

(様式 2)

議事録番号

提出 平成 26 年 11 月 28 日

## 会合議事録

研究会名：原子分解能ホログラフィー、顕微ナノ材料科学、表面界面・薄膜ナノ構造、  
理論研究会合同研究会

タイトル：新学術領域研究「3D活性サイト科学」・SPRING-8 SPRUC 研究会  
第一回公開ワークショップ -大型研究施設と「3D活性サイト科学」-

日 時：平成 26 年 11 月 21(金)、22 日(土)

場 所：CIVI 研修センター 新大阪東 6 階 E605 会議室

(大阪市東淀川区東中島 1 丁目 19 番 4 号 新大阪 NLC ビル)

出席者：(議事録記載者に下線)

計 88 名 (11 月 21 日 78 名、11 月 22 日 69 名参加)

川合眞紀(理化学研究所)、塚田捷(東北大学)、北野晴久(青山学院大学)、新井正敏(J-PARC Center)、小野倫也(筑波大学)、赤木和人(東北大学)、三木一司(物質・材料研究機構)、満留敬人(大阪大学)、平山博之(東京工業大学)、寺井智之(大阪大学)、大門寛(奈良先端科学技術大学院大学)、高橋敏男(東京大学)、福村知昭(東京大学)、野村琴広(首都大学東京)、山田容子(奈良先端科学技術大学院大学)、佐々木裕次(東京大学)、木下豊彦(JASRI)、林好一(東北大学)、若林裕助(大阪大学)、郷原一寿(北海道大学)、森川良忠(大阪大学)、小林伸彦(筑波大学)、鷹野優(大阪大学)、松下智裕(JASRI)、筒井一生(東京工業大学)、虻川匡司(東北大学)、有賀哲也(京都大学)、石北央(東京大学)、和泉正成(岡山大学)、磯崎勝弘(京都大学)、稲垣昭子(首都大学東京)、内富直隆(長岡技術科学大学)、浦元優太(大阪大学)、太田紘志(静岡大学)、大山研司(東北大)、金森仁美(大阪大学)、川崎聖治(東京大学)、川村朋晃(日亜化学工業)、久保泰(産業技術総合研究所)、久保園芳博(岡山大学)、窪田昌史(広島市立大学)、小島峻吾(東京大学)、後藤秀徳(岡山大学)、佐藤宗英(物質・材料研究機構)、佐藤竜馬(名古屋大学)、重田育照(筑波大学)、白方祥(愛媛大学)、白澤徹郎(東京大学)、鈴木耕太(東京工業大学)、清良輔(東京大学)、稲葉雅之(㈱コベルコ科研)、瀧澤俊幸(パナソニック㈱)、田口宗孝(奈良先端科学技術大学院大学)、巽修平(川崎重工業㈱)、筒井健二(日本原子力研究開発機構)、鳥井史郎(大阪大学)、中田彩子(物質・材料研究機構)、西谷卓也(大阪大学)、畑田真之介(大阪大学)、濱田幾太郎(物質・材料研究機構)、濱本雄治(大阪大学)、平川皓朗(大阪大学)、平野雅文(東京農工大学)、廣瀬靖(東京大学)、藤木勝将(大阪大学)、

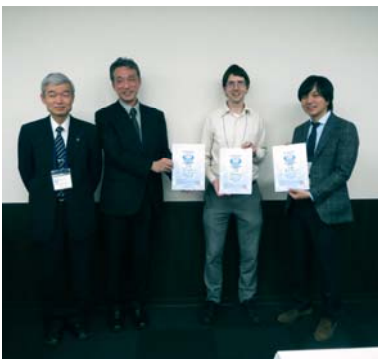
細川伸也（熊本大学）、前島尚行（奈良先端科学技術大学院大学）、増田卓也（物質・材料研究機構）、松岡佳史（大阪大学）、松下祐福（東京大学）、宮崎剛（物質・材料研究機構）、室隆桂之（JASRI）、本倉健（東京工業大学）、柳澤将（琉球大学）、山崎順（大阪大学）、山本篤史郎（宇都宮大学）、米澤康滋（近畿大学）、Krasienapibal Thantip S.（東京大学）、Lippmaa Mikk（東京大学）、Voegeli Wolfgang（東京学芸大学）、Fahdzi Muttaqien（大阪大学）、角嶋邦之（東京工業大学）、籠宮功（名古屋工業大学）、木崎栄年（大阪大学）、武田さくら（奈良先端科学技術大学院大学）、若林整（東京工業大学）、稲垣耕司（大阪大学）、田尻寛男（JASRI）（順不同）



ワークショップ講演の様子



全体集合写真



ポスター賞（大門賞）表彰式

プログラム :

11月21日(金)

13:00 大門 寛 (奈良先端科学技術大学院大学)

「領域の紹介と光電子・蛍光X線ホログラフィーの現状と将来」

13:40 郷原 一寿 (北海道大学)

「電子回折イメージングの展開」

14:00 若林 裕助 (大阪大学)

「CTR 散乱による有機半導体表面構造解析」

14:20 小野 倫也 (筑波大)

「計算科学手法によるデバイス界面の機能予測とデザイン」

15:00 休憩

15:20 赤木 和人 (東北大学)

「原子分解能ホログラフィー法の像再生理論とその周辺」

15:40 小林 伸彦 (筑波大学)

「有機半導体の伝導理論」

16:00 三木 一司 (物材機構研究機構)

「ビスマス原子細線の3Dイメージング:Si(001)表面構造からSi結晶中ドーパント源としての埋め込み構造まで」

16:20 佐々木 裕次 (東京大学)

「バイオロジーにおける3D活性サイト研究戦略」

16:40 満留 敬人 (大阪大学)

「担体と金属ナノ粒子の界面で起こる協奏的触媒作用」

17:00 休憩

17:15 ポスターセッション (～18:45)

18:45 懇親会～ポスター賞表彰式

11月22日(土)

9:00 木下 豊彦 (JASRI)

「3D活性サイト科学研究とSPring-8」

9:40 新井 正敏 (J-PARC)

「HIGH INTENSITY NEUTRON SCATTERING AND MATERIALS SCIENCE」

10:20 休憩

10:40 平山 博之(東京工業大学)

「埋もれた界面のイメージング:Ag薄膜/Si(111)界面と薄膜表面のリプル構造」

11:00 筒井 一生 (東京工業大学)

「デバイス材料における活性不純物と3Dイメージング」

11:20 寺井 智之 (大阪大学)

「ナノドメイン構造を示す Ti-Ni-Fe 形状記憶合金の局所構造解析」

11:40 総合討論

四研究会共同研究成果の展開に向けて

12:00 昼食

13:30 SPring-8 課題申請についての会議

15:00 (新学術領域総括班会議)

17:00 終了

議題：

1. SPring-8 を含む大型研究施設を利用した研究報告と意見交換
2. 四研究会共同研究成果の展開に向けた意見交換
3. SPring-8 課題申請についての意見交換

議事内容：

1. SPring-8 を含む大型研究施設を利用した研究報告と意見交換

・新学術領域研究「3D活性サイト科学」、SPRUC 原子分解能ホログラフィー研究会と顕微ナノ材料科学研究会・表面界面・薄膜ナノ構造研究会・理論研究会共催で公開ワークショップを11月21日、22日両日にわたり開催した。新学術領域研究「3D活性サイト科学」は、放射光・中性子線・電子線などの複数の量子ビームを用いたドーパント、表面・界面、ナノ構造体などの活性サイトの原子周りの3D原子配列イメージング技術を基盤としており、無機からバイオまでの幅広い材料・物質に対し、それらの機能を理論的アプローチも活用して解明することを目指している。ワークショップでは、基盤イメージング技術の紹介とその活用に関する議論、また、SPring-8、J-PARC、京などの大型施設の相互利用を志向した領域内外の研究者との討論を目的とした。

・大門寛先生の講演「領域の紹介と光電子・蛍光X線ホログラフィーの現状と将来」では、新学術領域研究「3D活性サイト科学」の紹介、同領域でのコア測定手法の中の二つである光電子ホログラフィーと蛍光X線ホログラフィーについて、解説および現況の報告があった。機能発現を支配する活性サイトは、ブロッホ波では表せない非周期構造をもつためX線回折といった通常の計測法では観測できない。この非周期構造を三次元の原子分解能で観察できる光電子・蛍光X線ホログラフィーといった日本発のホログラフィー技術を駆

使して無機・有機・バイオ活性サイトの特殊な局所構造と機能の関係を解明すべき時期である。SPring-8の利用は大前提。高温強磁性半導体である  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  の蛍光X線ホログラフイー局所構造解析による、サブオキサイド構造の起源解明の例などが示された。光電子ホログラフイーの解析法の進展として松下氏が開発した SPEA-MEM があり、1ショットの測定データのみで像再生が可能である。Bドープダイヤモンドの成長面による超電導転移温度差の起源解明や、1-4原子層程度の深さ分解光電子回折分光による原子層分解したナノ磁性の例が示された。元素選択的ホログラフイーからさらに進んでエネルギー高分解能化による価数選択ホログラフイーへの展開が見込める。光電子ホログラフイーではマイクロビームをつかったピンポイント計測も計画されている。

・郷原一寿先生の講演「電子回折イメージングの展開」では、ナノ構造体をターゲットとした回折イメージングが紹介された。事前情報 (Real, Atomicity, Given amplitude 等) を元に回折強度から実空間像を出す、電子線による diffractive imaging。基本は iterated function を使っていることになる。ホログラフイーの観点からは、光電子・蛍光X線・表面界面・電子線ホログラフイーの4手法で共通点がある。逆問題を非線形問題として解くことに対応。これを電子回折にこだわって進めている。電子回折イメージングでは、原子分解能の高分解能イメージングに加え電磁場イメージングもでき、SEM と diffractive imaging を組み合わせた seamless imaging などの展開も考えられる。DNA一巻きなどバイオ・生体試料の観察が一つの目標。試料担持する材料としてグラフェンに注文しており、良質なグラフェンを得るために CVD で自作している。将来的には 3D イメージングから時間軸を足した 4D へ向かう。リアルタイム計測は現状で可能だろう。時間分解計測は電子線では現状 10 nsec 程度が主流 (XFEL は psec, fsec)。

・若林裕助先生の講演「CTR 散乱による有機半導体表面構造解析」では、CTR 散乱の説明、何が見えるかの概説がなされた。有機半導体表面の深さ方向の電子密度分布を CTR 散乱でイメージングした例が示された。有機半導体はプリンタブル LSI の作製などで注目されているが、さらにはプリンタブル単結晶の報告もある。その内部の物理はあまりはっきりしておらず有機半導体単結晶をターゲットに研究を進めている。ルブレ単結晶では、表面に大きな変化はなくバルク同様分子が立った状態だが、テトラセン単結晶では表面一層のみ傾いている結果が得られた。表面回折ではこれまで解析が難しい印象がある、解析をもっと楽にできないか、うまい解析方法があればうれしいとのコメントがあった。また、解析方法とこれまでの差フーリエ変換との違いは何かという質問。高橋先生の CTR ホログラフイーの原理で、参照波と物体波というくくりで捉えれば CTR 散乱もホログラフイーである。参照波はこの場合バルク結晶からの散乱。電子回折の時にも指摘されたが、ホログラ

フィーの観点からの4手法の理論的統一などが新学術領域研究の目標の一つになるだろう、位相問題へのホログラフィーの観点からのアプローチになるとのコメント。

・小野倫也先生の講演「計算科学手法によるデバイス界面の機能予測とデザイン」では、High-performance 計算機の現状と実空間差分法による第一原理電気伝導特性計算プログラム (RSPACE) の紹介が行われた。現在1CPUの性能は飽和してきており、10万コア以上の並列タイプが主流。そのため、1960年代の密度汎関数法による計算から2000年代から並列計算に適した(sub-region化できる)実空間差分法(RSFD)へ計算法が移行してきている。RSFDでは平面波を使わないので周期的でない境界条件を設定可能であり、結晶界面の電子状態などの計算ができる。Si/SiO<sub>2</sub>のゲート酸化膜のリーク電流の計算例では、歪み解放でダングリングボンドを有する界面欠陥が生じ、それがリーク電流へ大きく影響するとが示された。実験による検証が重要。Geの酸化過程シミュレーションでは、GeO<sub>2</sub>は界面欠陥のかわりに4・6配位混晶の界面を形成する結果。GeO<sub>2</sub>/Ge界面はXAFSでは解析が無理、光電子ホログラフィーやCTR散乱で見えるのでは、とのコメント。

・赤木和人先生の講演「原子分解能ホログラフィー法の像再生理論とその周辺」では、光電子ホログラフィーの解析理論への取り組みについて紹介された。実験で得られた構造と第一原理計算の結果をつき合わせて検討するとき、両者では得られている情報の対称性が異なるので、それらを接続するのに困難があることをCo:TiO<sub>2</sub>で例示。もっと光電子ホログラフィーから情報を取り出せないだろうか、というのが動機。文科省の「数学協働プログラム」では、疎構造データから大局的構造を得る(スパースモデリング)、可視化など3D活性サイトとオーバーラップするプログラムがある。高次元データの説明変数が次元数よりも少ないスパースな状況での解析ではMRIやNMRなどの成功例がある。結晶でいえば実空間では原子のいる領域以外は電子密度がゼロのスパースな状況。L1正則化。ホログラフィー再生と数理学の逆問題理論との接点・共通点は思ったより多い、とのコメント。

・小林伸彦先生の講演「有機半導体の伝導理論」では、分子、固体の性質両方が寄与する有機半導体の伝導理論が紹介された。化学の分子が主役のマーカス理論(ホッピング伝導)と物理の並進対称性がメインのバンド理論(バンド伝導)、両方の統一的な理論が必要。グラフィート系の電気伝導特性の大規模計算の例では、電子系と格子系を両方考慮することによりホッピング伝導とバンド伝導の統一計算ができています。分子振動と分子間相互作用の例としてSPRING-8のTLS解析との比較例。赤木先生の逆問題に対応して順問題の理論であり、理論の実証のために実験結果を利用する立場。特に有機物質は、実材料が無機物

質に比べやわらかく理想的な状況とは違うので、精密な実験データでの検証が重要。電子回折イメージングとの関係では、グラフェン上の単分子構造決定を計算でどこまでできるか、との質問。物理吸着だと相互作用が小さく少し難しくなるが、現状でスタンダードな方法で解析可。

・三木一司先生の講演「ビスマス原子細線の3Dイメージング:Si(001)表面構造からSi結晶中ドーパント源としての埋め込み構造まで」では、機能材料として期待されている材料の一つとして一次元材料があるが、その例として自身が発見したビスマス細線の紹介があった。ビスマスは大きなスピン軌道相互作用をもちラッシュバ効果やトポロジカル絶縁体などを引き起こす主役となっているのでスピントロニクスに繋がる新奇な物性開拓が狙える。欠陥やキンクがなく1  $\mu\text{m}$  超の長い細線構造もとれる上、派生構造が多数存在する。また、酸化耐性もあり、バンドギャップは約1.2 eVである。派生構造は、表面上のビスマス細線、ビスマスを取り除いたシリコン細線、埋め込み細線、細線のビスマスをドーパントとして活性化したものなどがある。金属を配位させる追加構造の作製も進んでおりさまざまな機能化が見込める。表面上の原子細線に関しては、HAIKUモデルが理論計算より提出されているが、本当にこの構造をとっているのか3Dイメージング技法で確かめたい。TEMの観察は難しく、XAFSでも振動が弱くBi-Bi間の距離であっても今のところ決められない。3Dイメージングの1次元構造への適用例として測定技術の観点からも面白いのでは。

・佐々木裕次先生の講演「バイオロジーにおける3D活性サイト研究戦略」では、以下の研究戦略が示された。バイオロジー計測技術の動向として、一分子計測として競合する技術であるXFELによる一分子coherent diffractive imagingは見通しは暗い様子。ホログラフィーを世界で初めてバイオ系に適用したい。PSIIは大きなターゲット。バイオホログラフィーでは結晶は限界があるので配向膜への展開、Mnなど重金属だけでなくSなど軽元素が見えるところまで持っていきたい。サンプルダメージの低減を目指したヘモグロビンの結晶化、ヘモグロビン、シャペロニンの一分子計測のトライアル計測。沈先生がPSIIの構造解析行った際には、ダメージ後の構造を見ているのではないかという強い批判があった。ダメージの評価は重要。一分子計測でダメージ評価を行い、ホログラフィーで構造可視化するなどの手順が考えられる。ホログラフィーの価数選択性もメリット。アロストリック（中心に作用せず別のところに作用する）創薬は副作用がないことで注目されており、アロストリック系サンプルも注目。手法班の技術の相互利用による連携があるかもしれない、とのコメント。光電子ホログラフィーで行うには、試料をUHVに入れて測定できるようにする工夫が必要。

・満留敬人先生の講演「担体と金属ナノ粒子の界面で起こる協奏的触媒作用」では、担体金属ナノ粒子の触媒作用が紹介された。空気中の酸素を使い、かつ、従来よりも副生成物を出さないクリーンな反応である環境調和型のアルコール酸化反応は注目されている。ハイドロタルサイト (HT) 固定化金ナノ粒子の界面での触媒作用の例、従来の 20-400 倍の活性。エポキシドの高選択的還元反応を環境負荷の小さいアルコールを還元剤として実証した例、Ag/HT およびニトロ基のみに作用する Ag@CeO<sub>2</sub> のコアシェル型触媒を用いたニトロスチレンの還元例など。界面が重要だがサイズ効果はどうか、とのコメント。界面の面積比が大きいほど（粒子サイズが小さいほど）よい。光電子ホログラフィーが適用できるよう、プレート、キューブ、ワイヤ等結晶面の揃った粒子系の作製を行っている。表面プラズモンが見えないくらいの 1 nm 以下の金・銀ナノ粒子（クラスター）を作製できる。

・ポスターセッションでは、45 件のポスター発表があり、活発な議論が交わされた。3D 活性サイト科学総括班メンバおよび SPRUC 研究会代表による審査の結果、増田卓也氏（物質・材料研究機構）、松下祐福氏（東京大学大学院新領域創成科学研究科）、Voegeli Wolfgang 氏（東京学芸大学）の 3 名にポスター賞が与えられた。

・木下豊彦先生の講演「3D 活性サイト科学研究と SPring-8」では、3D 活性サイト計画研究班班長および SPring-8 課題選定に関わる JASRI 利用推進部室長としての二種の立場から講演があった。共用 BL である BL13XU, BL25SU, BL39UXU, および東大 BL の BL07LSU が 3D 活性サイト科学の主なビームライン。主に BL25SU を利用した光電子ホログラフィーでは、化学状態選別、マイクロビームによる微小領域計測、ダイナミクス研究を推進。超伝導ダイヤモンドのボロンサイトの決定を例に、3D 活性サイトの重要性を指摘。DIANA、RFA、DELMA などの装置・検出器の紹介。時間分解実験に向けての真空中 X 線チョッパの進捗状況の説明、SPring-8 申請の動向、初めて SPring-8 のビームタイムを申請する方を想定した UI ウェブサイトを実際に閲覧しながらの申請方法の説明があった。BL 担当者に相談するのが一番の近道だが、website に相談窓口があり活用できるとのこと。申請から成果公開までの流れの概要説明。水を内包した蛋白質の time-resolved 計測に期待しているとのコメント。真空との相性があり工夫が必要。時間分解は、秒から分オーダーでのリアルタイム観察を考えており、ポンププローブでは psec 領域。

・新井正敏先生の講演「HIGH INTENSITY NEUTRON SCATTERING AND MATERIALS SCIENCE」では、多岐にわたる J-PARC の成果が紹介された。パルス中性子源である J-PARC は最大出力 1 MW の世界規模の中性子強度を誇る。現状で 1000 ユーザ/年だが、1 MW 運転の暁には 2000 ユーザ/年を見込み、産業利用は 10%、海外からの利用が 15%。現



在 500 kW 出力に向けて進んでおり、10 の 17 乗毎秒の中性子が生成され、8 乗毎秒が試料に入射。主に 21 のユニークな装置群。小角・広角ワイドレンジ測定による SiO<sub>2</sub> ガラスの測定例、これまで考えられなかった 137 mg の少量サンプルでの非弾性散乱測定例、エネルギー分解イメージング。準弾性散乱スペクトルから DNA 機能発現における水和の役割解明例、中性子は水の観察に適す。SPRING-8 で培った技術を転用した極限環境下実験装置 (30GPa, 2000° アンビルセル)。時間分解非弾性散乱が大きく進展しており、ルーチンのさまざまな波数空間を指定した分解能での測定が可能で、理論の予測がない領域のスペクトル変化などもたやすく測定できるシステムが構築されている。サンプルダメージは？相互作用が小さいのでサンプルダメージはほとんどないと考えてよい。界面における中性子利用は？油水面、多層膜を評価する装置はあり 10 の-7 乗までの反射率は測定できる。CTR 散乱測定の可能性もあるのではないかな。

・平山博之先生の講演「埋もれた界面のイメージング：Ag 薄膜/Si(111)界面と薄膜表面のリップル構造」では、界面の変化を表面の STM/STS 観察で検知する手法の提案がなされた。表面回折 (CTR 散乱) による界面イメージングと STM/STS 観察での界面構造の検知を目指す。Ag/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B の electric-growth で表面に 3×3 のリップル構造。Ag/Si(111)-7x7 でも表面にリップル構造が現れることから界面構造の影響を受けているとみられる。Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B と Ag(111)1x1 の格子整合。界面 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の表面回折の preliminary な結果で界面 $\sqrt{3}$ のスポットが見えた。界面の点欠陥も観察できるのではないかな。リップルの膜厚依存性は？リップルの変化量は 0.003nm 程度と非常に小さいので、系統的な変化はまだよくわからない。どのような試料でもできるかな？ミキシングが起こらず界面が急峻であれば可能かな、例えば Pb, In など。

・筒井一生先生の講演「デバイス材料における活性不純物と 3D イメージング」では、集積回路における不純物の制御の重要性と 3D イメージングへの期待が述べられた。Si MOSFET の微細化で要求される Si への B の極浅ドーピングの例では、B が格子置換されれば電気的活性が得られるが、実際にはそうはなっていない不活性クラスターもあり、その生成過程を知ることによって活性を上げられるはずである。陽電子消滅法による B クラスター (不活性) の評価も行っており、活性・不活性 B を区別して 3D イメージングで見たい。層状物質の MoS<sub>2</sub> はフレキシブルデバイス応用に有望であり、CVD、マグネトロンスパッタリングなどで製作している。層状物質は導電性の制御が課題であり、例えば遷移金属ダイカルコゲナイトを用いたトランジスタはしきい値が大きく負にシフトしており、その起源に 3D イメージングで迫りたい。

・寺井智之先生の講演「ナノドメイン構造を示す Ti-Ni-Fe 形状記憶合金の局所構造解析」では、蛍光 X 線ホログラフィーによる局所構造解析の例として、マルテンサイト変態（無拡散変態）による形状記憶合金 Ti-Ni-Fe の非整合相の解析が示された。同系はドメインサイズが小さく、原子変位も小さいので他の方法では検出が難しい。Ni、Fe を中心とした局所構造の複数原子間距離、およびフォノン凍結によるとみられる格子の変調が見える。今後、変調の程度を調べるべく、イメージング結果と第一原理計算とを付き合わせ予定。B2 型 Ni と Fe のイメージが似ているように見える。Ni と Fe が入れ替わっていることはないのか？ 拡散するには低い温度(100K から 220K) なのでそれはない。他の測定法との対応で Fe のほうが 0.2Å だけ Ni より大きくイオン半径が違うので散漫散乱がでると思うが見えているか？ まだ見えていない。

## 2. 四研究会共同研究成果の展開に向けた意見交換

・新学術領域研究「3D 活性サイト科学」は四つの SPRUC 研究会が母体となっており、SPRUC 活動が有効に機能したのではないだろうか。SPRUC の研究会同士のコラボレーションは 3D 活性サイト科学の趣旨とも合致している。

・顕微ナノ材料科学研究会は主に PEEM を用いて、微小領域の解明を行うことが主な活動。PEEM, 光電子顕微鏡、赤外顕微鏡など。それらは原子分解能はないが 3D 活性サイトと密接に関係しておりぜひ活用してほしい。光電子顕微鏡のうち BL07SU に設置してあるものはホログラフィーができる。光電子分光とナノビームの組み合わせも SPring-8 サイトで利用可。微小領域の 3D 活性サイト研究を推進したい。原子分解能ホログラフィーは 3D 活性サイト科学を企画した研究会の一つであるので、3D 活性サイトの活動と同一視できるような分野。表面界面・薄膜ナノ構造研究会では、従来の表面界面の構造解析から飛び出して表面界面原子を 3D イメージングするところまでできれば、と考えている。中性子による CTR 散乱を使った界面研究も面白いかもしれない。中性子と X 線とは全く違う情報がでてくる。理論は大規模な界面のシミュレーションも可能。京で 100 万原子の計算もできるようにもなっているのでぜひ活用してほしい。

・(塚田先生) 充実したワークショップで、3D 活性サイトおよびホログラフィーの観点で捉えられる分野は物質系、現象系ともに幅広いという印象で発展性があると感じた。材料分野だけでもデバイス、有機・バイオ、触媒と広がりがある。対象系の広がりに伴って実験法の発展が必須で、特にホログラムから実像を出す逆問題への取り組みは重量だ。理論について印象的で、構造モデルから出発する順問題と実験から実像を出す逆問題のキャッチボールによって理解を深めるなど新しい進展が見込めるのではないかと、という印象。価

数選択性などは応用研究で有用で期待できる。

- ・(川合先生) 大門先生の3Dイメージングの研究がいろいろな分野へ波及して汎用性の高い研究へと進展しており、この20年のサイエンスの進歩が正常に行われたのかな、という印象。水を含む蛋白質の観察は、10 Torrくらいまでなら差動排気機構などを使えば超高真空でなくとも光電子で見える。応用サイドと手法開発者のダイレクトな対話が重要な時期に来ているのかもしれない。そのエッセンスが取り出せれば大きな飛躍が期待できる。

### 3. SPring-8 課題申請についての意見交換

- ・2015年度は5000から6000時間の運転時間で検討されているが、5年に一度の定期点検、クライストロンに入替え、変電設備の更新を実施する可能性があり、流動的。

- ・中距離構造をイメージングできる蛍光X線・光電子ホログラフイーの相乗利用による新たな研究領域を開拓すべく、BL13XU、BL25SU、BL39XUの硬X線・軟X線ビームラインを相補的に併用する長期利用課題を申請すべきだということに一致した。

- ・ポテンシャルユーザへの課題申請の呼びかけ。

\*公開ワークショップ要旨集を添付。

以上



文部科学省科研費 **新学術領域研究「3D 活性サイト科学」**  
**第1回公開ワークショップ**  
**SPring-8・SPRUC 研究会合同ワークショップ**  
- 大型研究施設と「3D活性サイト科学」-

11月21日(金)

**セッション1** (座長：林 好一)

13:00-13:40 「領域の紹介と光電子・蛍光X線ホログラフィーの現状と将来」 P1  
大門 寛(奈良先端科学技術大学院大学)

13:40-14:00 「電子回折イメージングの展開」 P2  
郷原 一寿(北海道大学)

14:00-14:20 「CTR 散乱による有機半導体表面構造解析」 P3  
若林 裕助(大阪大学)

14:20-15:00 「計算科学手法によるデバイス界面の機能予測とデザイン」 P4  
小野 倫也(筑波大学)

15:00-15:20 休憩

**セッション2** (座長：松下 智裕)

15:20-15:40 「原子分解能ホログラフィー法の像再生理論とその周辺」 P5  
赤木 和人(東北大学)

15:40-16:00 「有機半導体の伝導理論」 P6  
小林 伸彦(筑波大学)

16:00-16:20 「ビスマス原子細線の 3D イメージング:Si(001)表面構造から Si 結晶中ドーパント源としての埋め込み構造まで」 P7  
三木一司(物材機構研究機構)

16:20-16:40 「バイオロジーにおける 3D 活性サイト研究戦略」 P8  
佐々木 裕次(東京大学)

16:40-17:00 「担体と金属ナノ粒子の界面で起こる協奏的触媒作用」 P9  
満留 敬人(大阪大学)

17:00-17:15 休憩

**17:15-18:45 ポスターセッション** (座長：山田 容子)

18:45-21:00 懇親会～表彰式(司会：林 好一)

## 11月22日(土)

### セッション3 (座長 : 大山研司)

9:00-9:40 「3D活性サイト科学研究と SPring-8」 P10  
木下 豊彦(JASRI/JASRI/SPring-8)

9:40-10:20 「HIGH INTENSITY NEUTRON SCATTERING AND MATERIALS SCIENCE」 P11  
新井 正敏(J-PARC Center, JAEA)

10:20-10:40 休憩

### セッション4 (座長 : 福村 知昭)

10:40-11:00 「埋もれた界面のイメージング: Ag 薄膜/Si(111)界面と薄膜表面のリプル構造」 P12  
吉池雄作(東工大)、田尻寛男(JASRI)、中辻寛(東工大)、平山博之(東工大)

11:00-11:20 「デバイス材料における活性不純物と3D イメージング」 P13  
筒井 一生(東工大)、佐藤 新太郎・近藤 大雄(富士通研究所)、若林 整・角嶋 邦之・岩井 洋(東工大)、武田 さくら(奈良先端大)

11:20-11:40 「ナノドメイン構造を示す Ti-Ni-Fe 形状記憶合金の局所構造解析」 P14  
寺井 智之, 福田 隆, 掛下 知行(阪大)、林 好一(東北大)、八方 直久(広島市大)、細川 伸也(熊本大)

11:40-12:00 総合討論「四研究会共同研究成果の展開に向けて」  
司会 : 高橋 敏男

12:00-13:00 昼食

13:30-15:00 SPring-8 課題申請についての会議  
司会 : 木下 豊彦

15:00-17:00 (新学術領域総括班会議)  
司会 : 佐々木 裕次

17:00 終了

ポスターセッション (11月21日 17:15 - 18:45)

- 1 蛍光X線ホログラフィーを用いた LPSO 構造 Mg 合金における濃縮層の構造評価 P15  
林好一 (東北大)、萩原幸司・伊津野仁史 (阪大)、八方直久 (広島市大 広島市大)、細川伸也 (熊大)、鈴木基寛 (SPRING-8/JASRI)
- 2 蛍光 X 線ホログラフィーによる高温強磁性半導体アナターゼ型 Co:TiO<sub>2</sub> の三次元局所構造解析 P16  
八方直久 (広島市大)、林好一 (東北大)、福村知昭・井上伸・長谷川哲也 (東大)、細川伸也 (熊本大)
- 3 Study of magnetic domain structure in anatase (Ti,Co)O<sub>2</sub> thin film P17  
Thantip S. Krasienapibal<sup>1</sup>, Tomoteru Fukumura<sup>1,2,3</sup>, Tetsuya Hasegawa<sup>1,2,3</sup>  
University of Tokyo<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, KAST<sup>3</sup>
- 4 3DAP による強磁性半導体 ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn 薄膜の評価 P18  
内富直隆 (長岡技大)、井上寛明 (長岡技大)、豊田英之 (長岡技大)、内田博 (東芝ナノアリス)
- 5 S Bi<sub>2</sub>-正方格子を持つ層状酸化物 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi 薄膜の還元性固相エピタキシーと電子輸送特性 P19  
清良輔 (東大)、福村知昭、長谷川哲也 (東大、JST-CREST)
- 6 蛍光 X 線ホログラフィーによる Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 結晶の欠陥構造の検討 P20  
白方祥 (愛媛大)、八方直久 (広島市大)、林好一 (東北大・金研)、上村健二・細川伸也 (熊本大)、戎佳宏・尾崎徹 (広島工大)
- 7 遷移金属ドーピング SrTiO<sub>3</sub> の電子状態と光触媒活性 P21  
川崎聖治<sup>1</sup>, 赤木和人<sup>2</sup>, 原田慈久<sup>1</sup>, 松田巖<sup>1</sup>, 吉信淳<sup>1</sup>, 小森文夫<sup>1</sup>, 工藤昭彦<sup>3</sup>, Mikk Lippmaa Mikk<sup>1</sup>, <sup>1</sup>東大物性研, <sup>2</sup>東北大, <sup>3</sup>東理大
- 8 A-site displacive ferroelectricity in double perovskites P22  
R. Takahashi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, M. Lippmaa (U. Tokyo), I. Ohkubo (NIMS), K. Yamauchi, T. Oguchi (Osaka Univ.), Y. Cho (Tohoku Univ.)
- 9 Ti-20Nb 合金の β 安定化元素近傍局所原子構造 P23  
山本篤史郎 (宇都宮大)、林好一 (東北大)、八方直久 (広島市大)、細川伸也 (熊本大)
- 10 狭バンドギャップ強誘電体 SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜の強誘電性の起源 P24  
廣瀬靖、岡大地、神坂英幸、長谷川哲也 (東京大)、松井文彦 (奈良先端大)、林好一 (東北大)

11	銅酸化物高温超伝導体における L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱の理論的研究 <u>筒井健二</u> (原子力機構放射光)	P25
12	X 線 CTR 散乱法による Cu ドープトポロジカル絶縁体 B <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 薄膜の構造と電子輸送特性 <u>白澤徹郎</u> ・高橋敏男(東京大学物性研究所)	P26
13 S	光電子回折分光法を用いた AlN/SiC 界面の原子構造・電子状態観察とその改善 <u>前島尚行</u> ・松井文彦・堀田昌宏・松井公祐・大門寛(奈良先端大)、松下智裕(JASRI/SPring-8)	P27
14	第一原理計算を用いた HfO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si 界面の原子構造と酸素空孔による影響の解明 <u>松岡佳史</u> ・小嶋隆史(阪大院工)、小野倫也(筑波大計算科学)	P28
15 S	シンクロトロン放射 X 線を用いた固液界面その場観測 <u>増田卓也</u> (物質・材料研究機構)	P29
16	原子制御型ドット集積構造の電子集積 <u>佐藤宗英</u> (物材機構)、R. G. Gordon(Harvard 大)	P30
17	第一原理計算によるグラフェン担持 Pt クラスターの数値的研究 <u>濱本雄治</u> ・Fahdzi Muttaqien・稲垣耕司・森川良忠(大阪大)	P31
18	インジウムカチオンと 3 級アミンの固体表面における協同触媒作用 <u>本倉健</u> 、伊藤康洋、野田寛人、宮地輝光、馬場俊秀(東京工大)	P32
19 S	フッ酸/Si(111)固液界面での HF 分子解離吸着反応の経路探索 <u>金森仁美</u> ・平川皓朗・稲垣耕司・木崎栄年・森川良忠(阪大院工)	P33
20	Direct Access to Fluorene by Successive C-O/C-H Bond Activation of 2-Phenylbenzyl Ester <u>Masafumi Hirano</u> , Sosuke Kawazu, Nobuyuki Komine (Tokyo Univ. of A & T)	P34
21 S	Cu(111)面でのギ酸分解反応の第一原理計算 <u>鳥井史郎</u> ・Fahdzi Muttaqien・濱本雄治・稲垣耕司・森川良忠(阪大院工)	P35
22	イミド配位有機バナジウム錯体の合成と反応性 <u>野村琴広</u> 、畑上公平、Hou Xiaohua(首都大学東京)	P36

23 S	<p>硫黄修飾金担持ニッケルナノ粒子触媒 SANi の開発とそれを用いたクロスカップリング反応</p> <p><u>藤木勝将</u> (阪大院薬)、<u>星谷尚之</u> (京都薬科大)、<u>本間徹生</u> (JASRI/ Spring-8)、<u>藤岡弘道</u> (阪大院薬)、<u>谷口敬寿</u>・<u>周東智</u>・<u>齋藤望</u>・<u>佐藤美洋</u> (北大院薬)、<u>有澤光弘</u> (阪大院薬)</p>	P37
24	<p>自動車触媒 <math>\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3</math> に関する理論的研究</p> <p><u>西谷卓也</u> (阪大院工)、<u>田之雪</u> (河北師範大)、<u>木崎栄年</u>・<u>稲垣耕司</u>・<u>森川良忠</u> (阪大院工)</p>	P38
26	<p>Dissociative Adsorption of CO<sub>2</sub> on Copper Surfaces</p> <p><u>Fahdzi Muttaqien</u> (Osaka University), <u>Yuji Hamamoto</u> (Osaka University), <u>Kouji Inagaki</u> (Osaka University), and <u>Yoshitada Morikawa</u> (Osaka University)</p>	P39
27 S	<p>水溶液中での鈴木-宮浦クロスカップリング反応の律速段階の解明</p> <p><u>平川 皓朗</u> (阪大院工)、<u>浦元 優太</u> (阪大工)、<u>武田 篤哉</u> (阪大院工)、<u>三村大輔</u> (阪大院工)、<u>池田 隆司</u> (原子力機構量ビーム)、<u>柳澤 将</u> (琉球大理)、<u>稲垣 耕司</u> (阪大院工)、<u>森川 良忠</u> (阪大院工)</p>	P40
28	<p>原子分解能ホログラムの像再生の課題</p> <p><u>松下智裕</u> (JASRI/SPring-8)、<u>八方直久</u> (広島市立大)、<u>窪田昌史</u> (広島市立大)</p>	P41
29 S	<p>Time-Resolved X-Ray Reflectivity and Surface Diffraction</p> <p><u>Wolfgang Voegeli</u>, <u>Etsuo Arakawa</u> (Tokyo Gakugei Univ.), <u>Yohko F. Yano</u> (Kinki Univ.), <u>Tadashi Matsushita</u> (KEK-PF)</p>	P42
30	<p>オーダー(N) DFT 計算プログラム CONQUEST による大規模系の構造・電子状態計算</p> <p><u>中田彩子</u> (物材機構 物材機構)、<u>D. R. Bowler</u> (ロンドン大)、<u>宮崎剛</u> (物材機構)</p>	P43
31	<p>電子回折図形に基づくナノイメージング</p> <p><u>山崎 順</u> (阪大)</p>	P44
32	<p>蛍光 X 線ホログラフィーによる機能性物質の局所構造の研究</p> <p><u>細川伸也</u>、<u>上村健二</u>、<u>出口雄樹</u> (熊本大)、<u>八方直久</u> (広島市立大)、<u>林好一</u> (東北大)</p>	P45
33	<p>パルス中性子ホログラフィー法による軽元素局所構造観測</p> <p><u>大山研司</u>、<u>林好一</u> (東北大)、<u>細川伸也</u> (熊本大)、<u>八方直久</u> (広島市立大)、<u>原田正英</u>、<u>稲村泰弘</u> (J-PARC センター)、<u>南部光江</u>、<u>宍戸銃悦</u>、<u>湯蓋邦夫</u> (東北大)</p>	P46



34	SPring-8 硬X線ビームライン BL13XU における3D原子イメージングに向けた試み <u>田尻寛男</u> (JASRI/SPring-8)	P47
35	高精度ファン・デル・ワールス密度汎関数 <u>濱田幾太郎</u> (物質・材料研究機構)	P48
36 S	ペロブスカイト型酸化物単結晶表面におけるフタロシアニン極薄層の形成 <u>小島峻吾</u> (東大院理)・ <u>福村知昭</u> ・ <u>長谷川哲也</u> (東大院理・JST-CREST)	P49
37	生体高分子生化学的機能解析のための並列古典/量子力学連成分子動力学シミュレーションプログラムの開発 <u>米澤康滋</u> (近大先端研)、 <u>鷹野優</u> (阪大蛋白研)、 <u>中田一人</u> (NEC)、 <u>山中秀介</u> (阪大院理)、 <u>中村春木</u> (阪大蛋白研)	P50
38	ヘムタンパク質中のヘムの分子構造—電子構造—機能相関 <u>今田康博</u> ・ <u>中村春木</u> ・ <u>鷹野優</u> (阪大蛋白研)	P51
39	亜鉛フタロシアニンの分子間相互作用に由来する光吸収の長波長化に関する第一原理的研究 <u>柳澤 将</u> (琉球大理)	P52
40 S	X 線1分子追跡法によるナノ過飽和3D構造ネットワークの発見とその生体分子系への応用 <u>松下祐福</u> (東大院・新領域)、 <u>関口博史</u> (JASRI/SPring-8)、 <u>太田昇</u> (JASRI/SPring-8)、 <u>池崎圭吾</u> (東大院・新領域)、 <u>山添康介</u> (東大院・新領域)、 <u>後藤佑児</u> (阪大・蛋白研)、 <u>佐々木裕次</u> (東大院・新領域、JASRI/SPring-8)	P53
41	ペンタセンジケトンの光変換挙動 <u>山田容子</u> ・ <u>鈴木充朗</u> (奈良先端大)、 <u>増尾貞弘</u> (関西学院大)、 <u>三崎雅裕</u> ・ <u>石田謙司</u> (神戸大)	P54
42 S	光回復酵素の DNA 修復反応の理論的研究 <u>佐藤竜馬</u> (名大)、 <u>鬼頭-西岡宏任</u> (名大)、 <u>河津励</u> (横浜市大、東大)、 <u>由良敬</u> (お茶大)、 <u>安藤耕司</u> (京大)、 <u>倭剛久</u> (名大)	P55
43	第一原理計算によるキラルペリレン誘導体の電子的・光学的性質の解明 <u>畑田真之介</u> (阪大院工)、 <u>柳澤将</u> (琉球大理)、 <u>桑原裕司</u> ・ <u>森川良忠</u> (阪大院工)	P56
44 S	DSCs への応用における酸化チタン表面の PDTC 分子処理による分子吸着サイトの研究 <u>太田紘志</u> ・ <u>Buddy Ariyasinghe</u> ・ <u>下村勝</u> (静岡大院)	P57

—生体試料調製

久保泰(産総研)、関口博史(JASRI/SPring-8)、宮澤淳夫(兵庫県立大)、佐々木裕次(東大)

## 領域の紹介と光電子・蛍光X線ホログラフィーの現状と将来

大門 寛(奈良先端大)

結晶の中のドーパント原子がどのように配列しているかなどは X 線回折では見ることはできません。このような非周期構造の原子配列を直接 3 次元的に解明する手法として、「光電子ホログラフィー」、「蛍光 X 線ホログラフィー」、「CTR 散乱」、「中性子ホログラフィー」、「電子線回折イメージング」などがありますが、最近日本で実験的および理論的な解析法の開発が進み、原子像の再現精度が飛躍的に向上しました。本年度から始まった科研費の新学術領域「3D 活性サイト科学」は、これらを用いた「活性サイト」の周りの原子構造解明と、その結果としてもたらされる「局所的な物性科学」を開拓するものです。無機材料、有機材料、バイオ材料など非常に幅広い分野において、物性機能を発現する「活性サイト」を観測し、第一原理計算と絡めて機能発現機構を理解し、より高機能な物質を生成して、産業応用へとつなげていこうとしています。「3D 活性サイト科学」は、これまでの「結晶」の科学では扱えなかった「非結晶局所原子構造」を対象としてその物理を究明する「活性サイトの科学」を創成します。

講演では、「光電子ホログラフィー」と「蛍光X線ホログラフィー」を中心として、これまでの日本の放射光を用いた原子分解能ホログラフィーの歴史と最近の発展、および将来の期待について紹介します。

URL: <http://www.3d-activesite.jp/home>

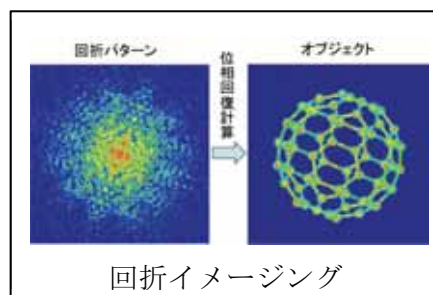
## 電子回折イメージングの展開

郷原一寿(北大)

回折イメージングとは、図に示すように、実験により得られた回折パターン(回折波の振幅)をもとに未知のオブジェクト(ターゲット物質)のイメージングを行う手法であり、結晶に限定することなく非結晶に対しても回折限界の分解能が得られることなどから、大きな広がりを見せている<sup>[1]-[3]</sup>。電子顕微鏡の分野においても、レンズレス低加速高分解能イメージング、電磁場イメージング、さらに3次元原子分解能イメージングなどの観点から活発に研究が行われている<sup>[4]-[10]</sup>。電子回折イメージングの展開について紹介する。

References:

- [1] J. Miao, *et al.*, *Nature*, **400**, 342-344, 1999
- [2] 西野吉則, 石川哲也, *放射光*, **19**(1), 3-14, 2006.
- [3] 郷原一寿 他, *計測と制御*, **50**(5), 313-337, 2011.
- [4] 郷原一寿, 上村 理, *顕微鏡*, **44**(1), 69-73, 2009.
- [5] 山崎 順, 田中信夫, *日本結晶学会誌*, **53**(5), 346-352, 2011.
- [6] 上村 理, 郷原一寿, *顕微鏡*, **48**(3), 183-189, 2013.
- [7] K. Kawahara, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **81**, 081404(R), 2010.
- [8] O. Kamimura, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 174103, 2011.
- [9] J. Yamasaki, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 234105, 2012.
- [10] S. Hattanda, *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. A*, **31**, 470-474, 2014.



## CTR 散乱による有機半導体表面構造解析

若林裕助(阪大)

有機半導体は有機ELディスプレイ等で既に実用化されているが、その内部の物理はあまりはつきりしていない部分が多々残されている。電子デバイスとしての利用を考えた際、性能が良いのは単結晶である。そのため、単結晶表面の物性をきちんと理解する事が求められる。その一方で、従来、有機物の表面付近の原子配列は実験的に調べることにすらされてこなかった。我々は最近、表面 X 線回折の一種である CTR 散乱測定と、ホログラフィの考えを取り入れた解析法の組み合わせで、非常に複雑な構造を持つ有機半導体の表面構造を観測することに成功した[1,2]。その測定手法と、得られた結果から、表面の局所的な物性がバルクとどう異なるか、最近の実験・理論的研究の進展を報告する。

References:

- [1] H.Morisaki, *et al.* Nature Commun. doi:10.1038/ncomms6400 (2014).
- [2] Y.Wakabayashi *et al.* Phys. Rev. Lett. **104**, 066103 (2010).

## 計算科学手法によるデバイス界面の機能予測とデザイン

小野倫也(筑波大学計算科学研究センター)

電子デバイスの微細化と高集積化が進むにつれ、ナノスケールの構造体の電気伝導に対する興味が高まってきている。ナノ構造の特徴的な伝導現象についての実験的証拠は、走査型トンネル顕微鏡やブレークジャンクション、リソグラフィーを用いてナノスケールの間隙を作成し、その間に挟まれた原子鎖や分子を流れる電流を測定することによって得られている。このようなナノ構造体は、新たな機能を持つデバイスへの応用が期待されている。そこで、本講演では我々が開発した実空間差分法に基づく第一原理電気伝導特性計算プログラム(RSPACE)[1]の紹介と、これを用いてデバイス界面の電気伝導特性の解析を行った結果を紹介する。

References: [1] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *First Principles Calculations in Real-Space Formalism, Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures* (Imperial College, London, 2005).

## 原子分解能ホログラフィー法の像再生理論とその周辺

赤木和人(東北大 AIMR)

本新学術領域研究のコア測定技術のひとつである原子分解能ホログラフィー法は、実環境での測定で得られた情報に基づいた原子構造モデリングを可能にする手法として、普段、表面界面やバルク中の不純物を理論計算で取り扱っている我々にとっても非常に魅力的である。しかし、蛍光X線ホログラフィー法と第一原理計算とを組み合わせた Co 添加 TiO<sub>2</sub>(ルチル)の原子構造の解明に取り組んでみて、手法が発展途上であることから来る少なからぬ困難も実感している。そこでこれを機会と捉え、原子分解能ホログラフィー法における像再生理論の第一人者である松下智裕氏(JASRI/SPring-8)にレクチャーを受けながら、手法開発に何らかの寄与をすべく取り組みを始めた。

折しも東北大 AIMR では、材料科学と数学との連携を目指した種々の試みが進められ、発表者も統計数理研究所を拠点とする「数学協働プログラム」の材料科学ワーキンググループで活動している。そこでの原子分解能ホログラフィー法の数理的側面への関心は意外と高く、去る 10 月 30 日に開いた勉強会では「3D 活性サイト科学」「数学協働プログラム」「東北大 AIMR」の有志による活発な質疑が行われ、現在、像再生手法の高度化を目的としたいくつかの課題への落とし込みを行っている。

本講演では、これらを踏まえて原子分解能ホログラフィー法およびその像再生理論の学際的な立ち位置を概観し、特にスパースモデリングや圧縮センシング、データマイニングといった統計数理分野の考え方を持ち込むことでどういった発展が期待できるのかについて、向こう2年程度の目標を意識しつつ述べる。

## 有機半導体の伝導理論

小林伸彦(筑波大)

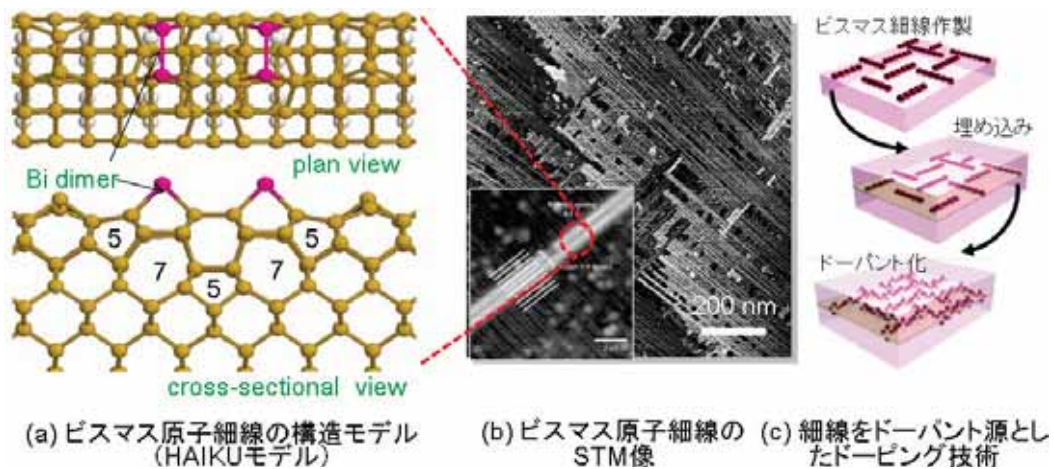
フレキシブルで軽量な有機半導体は、強い共有結合で結ばれた分子が弱いファンデルワールス結合で凝集した結晶からなり、近年、単結晶化と様々な新規分子合成による伝導機能の性能向上が著しく、塗布型プロセス製造法の発展による低コスト化も相まって、次世代電子デバイス材料として強く期待されている。この有機半導体のキャリア伝導特性の解析およびその制御には、個々の分子の性質とそれが集合した固体の性質に加え、欠陥、静的および動的乱れ、熱揺らぎ、基板・電極界面等の不規則性に由来する散乱活性サイトの解明と制御が重要になっている。そこで、原子レベルでの詳細な原子構造解析を行い、様々な散乱機構を取り入れた量子伝導理論を用いたキャリア伝導解析による理論研究が必要であり、そのために行ってきた計算理論開発とその応用について紹介する。



# ビスマス原子細線の3Dイメージング: Si(001)表面構造から Si 結晶中ドーパント源としての埋め込み構造まで

三木一司(物材機構)

Si(001)表面上には 600°C近傍で Bi 原子細線が形成され<sup>1,2</sup> (図 a,b)、Si 結晶中に埋め込み、熱処理によるドーパント化<sup>3</sup>が可能である(図 c)。これら一連の構造変化を 3D イメージングにより系統的に捉える研究を提案する。1)Miki et al. Surf. Sci. 421 397–418 (1999); 2) Owen et al. Phys. Rev. Lett. 88 226104 (2002); 3) Murata et al. Appl. Phys. Exp. 3 (2010) 061302 .



## バイオロジーにおける3D 活性サイト研究戦略

佐々木裕次(東京大大学院新領域創成科学研究科、Spring-8/JASRI)

今までバイオロジー分野に行ける放射光科学への貢献は、構造生物学に特化して進展してきた。成果としても方法論的にも構造結晶学への貢献は極めて大きいものがあった。しかし、現状の方法論の限界やバイオロジーの多様化に対応した新しい戦略が必要な時期に今まさに来ている。今年 2014 年のノーベル化学賞は「Super-Resolution」に授与された。内容的には「1 分子計測技術の進展」である。これら可視光領域の計測技術の躍進に比べ、高エネルギー領域の計測技術の進展はまだ発展途上にある。その起爆剤となるのが、「3D 活性サイト科学」創成に必要な新しい方法論であり、高エネルギープローブ(X線、電子線、及び中性子)を用いたホログラフィー技術や1分子計測の実用化である。また、それらに時分割計測を付加させることも極めて重要だ。これらの研究戦略を短期間で達成するためには、まず何をすべきかを整理し、技術の提案に留まることなく、新しい「3D 活性サイト科学」創成を目指す研究戦略を紹介する。

## 担体と金属ナノ粒子の界面で起こる協奏的触媒作用

満留 敬人(大阪大)

金属ナノ粒子と担体との界面では、両者による協奏触媒作用が発現し、高選択的な物質変換が起こる。[1] 例えば、ハイドロタルサイト(HT)上に固定した金属ナノ粒子は、金属と HT 上の塩基点が協奏的に基質を活性化し、温和な条件下で酸化反応、還元反応、C-N 結合形成反応などを極めて効率よく進行させ、目的生成物を高収率で与える。これらの開発した触媒系では従来必須であった有害な量論試剤を必要とせず、その触媒活性は既存の触媒を凌駕する。

さらに、ナノ粒子を担体で包み込むことでナノ粒子と担体との界面積を増大させ界面での協奏触媒作用を最大化したコア-シェル型ナノ粒子触媒を開発した。[2] 例えば、銀ナノ粒子をセリアで内包した触媒では、銀とセリアとの界面協奏作用が効果的に発現することで、既存の触媒では成し得ない高選択的分子変換を達成した。

References: [1] T. Mitsudome, *et al.* 有機合成化学協会誌 72 (2014) 268; *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 5545. [2] T. Mitsudome, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013), 1481; *Angew. Chem. Int. Ed.* 51(2012) 136.

## 3D活性サイト科学研究と SPring-8

木下豊彦 (JASRI/SPring-8)

本新学術領域研究「3D活性サイト科学」では、大型放射光施設 SPring-8[1]が、研究における大きな役割を果たすことが期待されている。具体的には、蛍光X線ホログラフィー、光電子ホログラフィー、表面・界面ホログラフィーの各手法班が複数のビームラインを用いた実験を計画している。SPring-8の多くのビームラインは広く共用に供されているので、手法班ばかりでなく、試料班、応用班、公募の方も含め、できるだけ多くの方にご利用いただき、良い成果を上げていただきたいと思います。本講演では SPring-8 の施設や関連ビームラインの情報[1]、利用制度や申請の概要やポイント[2]などについても紹介する。また、J-PARC や京との連携研究も推奨されているので、3つの大型施設を駆使するような研究も歓迎したい。

References:

[1] URL; <http://www.spring8.or.jp>

[2] URL; <http://user.spring8.or.jp>

# HIGH INTENSITY NEUTRON SCATTERING AND MATERIALS SCIENCE

**Masatoshi Arai (J-PARC Center, JAEA)**

Peak neutron intensity of J-PARC/MLF can exceed 100 times of that of ILL. A combination with a state-of-the-art instrument will give an opportunity to observe very weak but important phenomena related to a intrinsic function of a material. Atomic structure, its dynamics and induced electron states have a responsibility to create physical property of materials. Classical regular atomic arrangement gives well defined lattice dynamics and spin dynamic, which have been well studied by neutrons so far. If inhomogeneity was introduced in the material, atomic disorder is created, and its dynamics and electron states can be modified/smeared out in the reciprocal space, and are difficult to be observed and anticipated. However, high intensity neutron experiment using the cutting-edge instruments has made it possible to observe a 4-dimensional information in the momentum-energy space in a very wide reciprocal space. Analysis from these data can give a new paradigm to understand intrinsic dynamics of functional materials such as ionic conductor, super conductor etc. In the talk I will show a recent development of experimental method and data analysis in the reciprocal space and in the real space, and discuss futuristic trend of neutron scattering.

## 埋もれた界面のイメージング： Ag 薄膜/Si(111)界面と薄膜表面のリプル構造

吉池雄作(東工大)、田尻寛男(JASRI)、中辻寛(東工大)、  
平山博之(東工大)

金属薄膜/半導体基板の界面は、ショットキー障壁高さなどの物性を支配[1]する重要な活性サイトである。しかし金属薄膜を透して、薄膜下に埋もれた界面の3D(あるいは2D面内)構造を直接原子レベルで観測することは容易ではない。これに関して、本講演では原子レベルで急峻かつ合金反応の起こらない界面を持つことが期待される、Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板上に Ag 薄膜を成長した系を取り上げる。この系では、(i) Ag 薄膜下に薄膜成長前の基板表面が持っていた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  周期構造が保存されており、(ii) Ag 薄膜表面には Si(111) 基板の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  格子と Ag(111)1x1 格子の界面での格子整合に対応する 3x3 周期を持ったリプル構造が現われる。これらについて、STM[2]および SPring-8 での XRD を用いて得られた最近の研究結果を報告するとともに、埋もれた界面構造の STM/STS を用いた直接観察の可能性について議論する。

[1] H. Hirayama, *et al.* Phys. Rev. B66, 073301 (2002).

[2] Y. Yoshiike, *et al.* Appl. Phys. Lett. 104, 191605 (2014).

## デバイス材料における活性不純物と3Dイメージング

筒井一生(東工大)、佐藤信太郎・近藤大雄(富士通研究所)、  
若林整・角嶋邦之・岩井洋(東工大)、武田さくら(奈良先端大)

シリコンをはじめとした種々の半導体から最近注目を集めているナノカーボン、 $\text{MoS}_2$ 等の層状物質まで、それらのデバイス技術開発において不純物の制御は常に重要な課題である。

集積回路チップなどシリコンデバイス技術においては古くから使いこなされてきているかに見えるボロン(B)やヒ素(As)のドーピングも、最先端の微細化で要求される極浅高濃度のような極限的条件を実現するには不純物原子のクラスタリングなど原子レベルでの理解がまだ不十分である。一方、新しいデバイス用材料として研究が活発化している層状物質では、応用上必須である導電性の制御がこれからの課題である。そこにはやはり不純物が深く関与している可能性が大きい、その原子レベルでの理解に向けた研究は始まったばかりである。

本講演では、これらのいくつかのトピックスを紹介しながら、3Dイメージング技術の手法を活用した不純物活性サイトの構造解明の有用性と新しいデバイスプロセス技術開発につながる期待を論じる。

## ナノドメイン構造を示す Ti-Ni-Fe 形状記憶合金 の局所構造解析

寺井 智之, 福田 隆, 掛下 知行(阪大), 林 好一(東北大),  
八方 直久(広島市大), 細川 伸也(熊本大)

TiNi 合金は現在最も広く応用されている形状記憶合金である。この合金の Ni を Fe で置換した  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$  合金は Fe 合金量が  $x=6$  を超えると、B2 型構造のブラッグ反射位置からおよそ  $1/3\langle 110 \rangle^*$  ずれた非整合位置に散漫な衛星反射が現れ、ナノサイズの微小なドメインが多数形成される。この状態はストレーンガラスまたは非整合(IC)相と呼ばれており、理論および応用の観点からここ数年盛んに研究されているが、その原子変調構造は十分に明らかになっていない[1]。蛍光 X 線ホログラフィー法は特定の元素の原子位置から 0.1~2nm 程度の局所構造を知ることが出来るため、この種の局所構造の調査には適している。我々は  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Fe}_8$  合金単結晶を用いた Ni 原子および Fe 原子からの蛍光 X 線ホログラフィー測定より、IC 相の局所構造について以下の知見を得た。(i) Ni および Fe 原子の最近接の Ti 原子の原子変位が非常に大きい。(ii) Ni 原子周囲の第 2 および第 3 近接の原子と Ni 原子の原子間距離は、Fe 原子周囲の第 2 および第 3 近接の原子と Fe 原子の原子間距離よりも短い。(iii) 伝播ベクトルがおよそ  $1/3\langle 110 \rangle^*$ 、原子変位方向が  $\langle 110 \rangle$  の横波に対応した構造が存在する。

Reference: [1]Wen Hu, *et al.* Phys. Rev. B **80**, 060202(R) (2009).



## 蛍光X線ホログラフィーを用いた LPSO 構造 Mg 合金における濃縮層の構造評価

林好一(東北大)、萩原幸司・伊津野仁史(阪大)、八方直久(広島市大)、細川伸也(熊大)、鈴木基寛(SPring-8/JASRI)

Mg 中に Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> 等のクラスタを含有しつつ周期的に現れる Zn/Y 濃縮層をもつシンクロ型 LPSO 構造 (Synchronized long-period stacking ordered structure) 材料[1]が発見され、多くの材料科学者の興味を引きつけている。LPSO 構造材料は、その高い強度と延性、不燃性から、Mg 合金の飛躍的高機能化が期待されている。ここでは蛍光X線ホログラフィーを用い、Zn/Y 濃縮層からの Zn のホログラムの測定を行った。今回、用いた試料 Mg<sub>85</sub>Zn<sub>6</sub>Y<sub>9</sub> は、最大の結晶粒が幅 1mm 程度のサイズのものであった。そのため、20 × 20 μm<sup>2</sup> に集光した入射X線を用い、蛍光X線ホログラフィーの実験を行った。用いた入射X線エネルギーは、10.00 ~ 13.75 keV である。再生像からは、分裂状の原子像が観測されており、Zn/Y 濃縮層が大きく歪んでいることが示唆された。

[1] Y. Kawamura and M. Yamasaki, Mater. Trans. 48 (2007) 2986.

## 蛍光X線ホログラフィーによる 高温強磁性半導体アナターゼ型 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ の 三次元局所構造解析

八方直久(広島市大)、林好一(東北大)、  
福村知昭・井上伸・長谷川哲也(東大)、細川伸也(熊本大)

アナターゼ型 Co 添加  $\text{TiO}_2$  は、低キャリア濃度でも最高 600 K まで強磁性を示すことで、スピントロニクス材料として期待されている[1]。その起源はキャリア誘起であると考えられているが[1, 2]、従来の理論では 600 K という高いキュリー温度を容易に説明できない。この起源には、Co 周辺の局所的な構造ゆらぎが鍵を握っていると考えられ、特定元素周辺の局所的原子配列を三次元再生できる蛍光X線ホログラフィー(XFH)は極めて有効な手法である。そこで我々は、アナターゼ型  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  の Co 周辺の局所構造を明らかにするために、Co-K $\alpha$  XFH の測定を行った。その結果、Co は Ti と置換しているものと、置換していないものの少なくとも2種類以上があることが分かった。

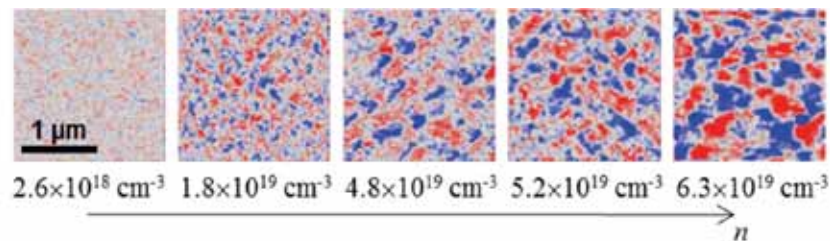
[1] Y. Yamada *et al.*, *Science* **332** (2011) 1065.

[2] H. Toyosaki *et al.*, *Nature Mater.* **3** (2004) 221.

**Study of magnetic domain structure in anatase (Ti,Co)O<sub>2</sub> thin film**  
 °**Thantip S. Krasienapibal<sup>1</sup>, Tomoteru Fukumura<sup>1,2,3</sup>, Tetsuya Hasegawa<sup>1,2,3</sup>**  
**University of Tokyo<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, KAST<sup>3</sup>**

(Ti,Co)O<sub>2</sub> is one of room temperature ferromagnetic oxide semiconductors, and its ferromagnetism can be controlled by both electrostatic and chemical electron dopings [1–2]. As well as macroscopic magnetism, microscopic magnetic domain structure is important to implement spintronic applications such as domain wall motion. In this study, we report the magnetic domain structure in anatase (Ti,Co)O<sub>2</sub> by magnetic force microscopy (MFM). The magnetic domain structure showed a systematic dependence on carrier density and Co content.

Anatase Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (001) epitaxial thin films ( $x = 0.01, 0.03, 0.05$  and  $0.10$ ) buffered with TiO<sub>2</sub> were grown on LaAlO<sub>3</sub> (001) substrates by pulsed laser deposition. At high carrier density, the size of magnetic domain was a monotonically increasing function of  $x$ . At fixed  $x = 0.10$ , the MFM signal showed good coincidence with bulk magnetization as seen in Figure.



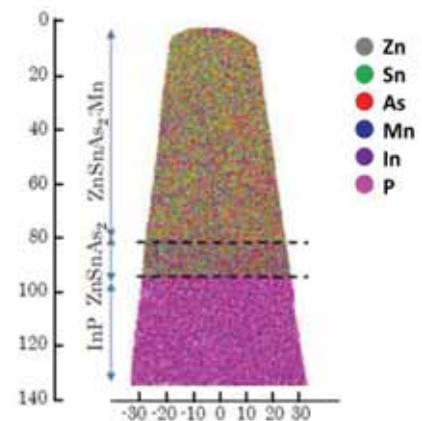
**Figure** Carrier dependence of magnetic domain structure in anatase (Ti,Co)O<sub>2</sub> thin films.

- References:** [1] Y. Yamada *et al.* Science **332** (2011) 1065.  
 [2] Y. Yamada *et al.* Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 242502.

## 3DAP による強磁性半導体 $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}$ 薄膜の評価

内富直隆(長岡技大)、井上寛明(長岡技大)、豊田英之(長岡技大)、  
内田博 (東芝ナノアナリシス)

InP 基板の上に分子線エピタキシー法で成長した  $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}$  薄膜は室温で強磁性を示す磁性半導体である[1]。磁性原子である Mn 原子周辺の局所構造を解析するために従来から蛍光 X 線ホログラフィ (XFH) による測定を進めている[2]。一方、このような 3D 原子配列イメージング技術を補完するために、3D アトムプローブ (3DAP 法) を用いて  $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}$  薄膜の評価を行い、室温強磁性の起源について検討を行った。試料の  $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}$  薄膜は強磁性転移温度が 338K で、室温で明瞭なヒステリシスを示した。また、高分解能 X 線回折による測定では第 2 相が検出されなかった。3DAP 測定のために  $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}/\text{ZnSnAs}_2/\text{InP}$  構造の針状試料を作成し、335 nm UV レーザを照射しながら 20K で測定を行った。図は、試料の測定結果で、Mn の存在による  $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}/\text{ZnSnAs}_2$  界面を確認することができる。Mn 原子のマッピングから原子分布の濃淡が観測され、スピノダル分解相を示している。これらの結果から、閃亜鉛鉱型 Mn-As のクラスターを含む Coherently clustered 強磁性半導体 (CCFMS) と考えられる。



[1] N.Uchitomi, *et al.* e-J. Surf. Sci. Nanotech. 9 (2011) 95.

[2] K.Hayashi, *et al.* Jpn. J. App. Phys. 50 (2011) 01BF05.

## Bi<sup>2-</sup> 正方格子を持つ層状酸化物 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi 薄膜の還元性固相エピタキシーと電子輸送特性

清良輔(東大)、福村知昭、長谷川哲也(東大、JST-CREST)

近年、Bi<sup>2-</sup> 正方格子を持つ一連の層状酸化物 R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi (R = 希土類、Y) の多結晶粉末が合成され、金属絶縁体転移が報告された[1]。R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi のイントリンシックな性質を調べるためには、単結晶やエピタキシャル薄膜の作製が望ましい。我々は、新たに開発した還元性固相エピタキシー法により Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功し[2]、電子輸送特性について評価したので報告する。

スパッタ法を用いて Bi、Y、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる多層膜構造を CaF<sub>2</sub> 基板上に堆積し、*in situ* で焼成した。作製した薄膜は Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi の単結晶成長を表す XRD パターンを示した。薄膜の電子輸送特性を評価したところ、磁気抵抗効果は印加磁場の方向  $\theta$  に沿って  $|\cos \theta|$  で変化した。すなわち、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi は Bi<sup>2-</sup> 単原子層に起因した二次元的な伝導特性を示す。

References: [1] H. Mizoguchi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 2394.  
[2] R. Sei *et al.*, Cryst. Growth Des. 14 (2014) 4227.

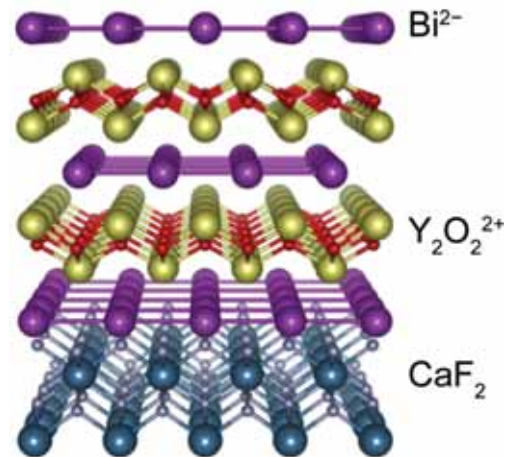


図 CaF<sub>2</sub> 基板上に成長した Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi エピタキシャル薄膜。



## 蛍光 X 線ホログラフィーによる $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 結晶の欠陥構造の検討

白方祥(愛媛大)、八方直久(広島市大)、林好一(東北大・金研)、  
上村健二・細川伸也(熊本大)、戎佳宏・尾崎徹(広島工大)

$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS)は正方晶系カルコナイト構造を持つ化合物  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_g=1.04$  eV)と  $\text{CuGaSe}_2$  ( $E_g=1.68$  eV)の混晶半導体である。CIGS は薄膜太陽電池で最高変換効率(20.9%)を有する。しかし、真性欠陥による伝導度制御やバンドエンジニアリングが行われており、欠陥構造の解明と欠陥制御が太陽電池特性の向上に必要である。

本研究では蛍光 X 線ホログラフィーを用いた  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  の欠陥構造の可視化を目的とする。CIGS 太陽電池では Mo/ソーダライムガラス上の多結晶 CIGS 薄膜を用いられる。しかし本測定

では単結晶試料が必要である為、CIGS バルク単結晶を横型電気炉を用いた融液徐冷法により作製した。図1に結晶の写真を示す。混晶組成  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}$  が 0.1~0.8 の単相でバンドに強い発光を示す良質の単結晶が得られた。 $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  結晶の  $\text{Ga-K}\alpha$ 線を用いホログラムを作成した。それに基づき原子像を再生し、 $c$  軸の  $1/8$  毎に面内における原子像を検討し、各原子の配列に関する初期的な知見を得た。現在行っている分子線エピタキシャル(MBE)法による高品質薄膜により、データの向上が期待される。

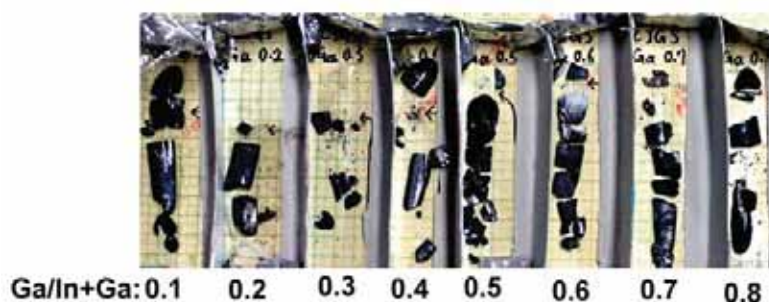


図1  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  単結晶 (実験の為に切断されている)

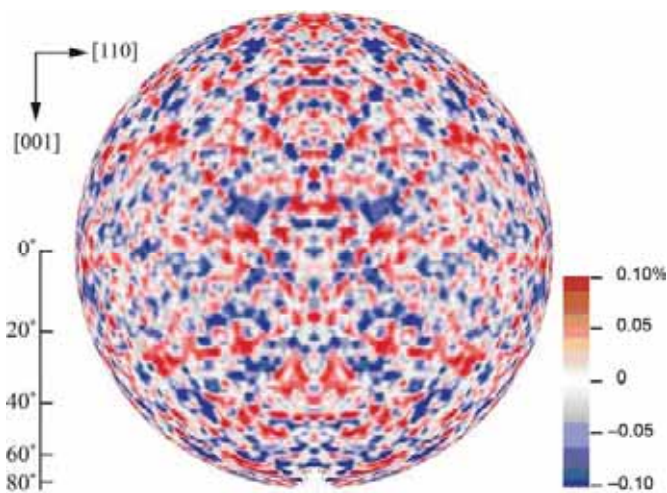


図2  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  の  $\text{Ga-K}\alpha$ 線によるホログラム

## 遷移金属ドーブ SrTiO<sub>3</sub> の電子状態と光触媒活性

川崎聖治<sup>1</sup>, 赤木和人<sup>2</sup>, 原田慈久<sup>1</sup>, 松田巖<sup>1</sup>, 吉信淳<sup>1</sup>, 小森文夫<sup>1</sup>,  
工藤昭彦<sup>3</sup>, Lippmaa Mikk<sup>1, 1</sup> 東大物性研,<sup>2</sup> 東北大,<sup>3</sup> 東理大

太陽光と水からのクリーンな水素製造を目指した高効率な光触媒の開発が望まれている。Rh などの遷移元素をドーピングした SrTiO<sub>3</sub> について比較的高い可視光応答性の光触媒活性が報告されており[1]、我々は M:SrTiO<sub>3</sub> (M = Rh, Ir)の光電気化学特性について研究してきた。これらの材料では、ドーパントの種類や価数によって活性が様々に変化し、例えば Rh<sup>4+</sup>:SrTiO<sub>3</sub> は不活性であるが、Rh<sup>3+</sup>:SrTiO<sub>3</sub> は高い活性を示す[1]。

本発表では、光触媒の電子構造に着目し、特にドーパントが形成する不純物準位の位置と光触媒活性の関連性を調べた結果を報告する。電子状態は、SPring-8 BL07LSU を用いた X 線吸収発光分光による実験と、第一原理計算 (HSE06)による電子状態計算により調べた。これらの結果をもとに光触媒活性と電子状態の関連を考察することで、価電子帯の上端に占有不純物準位が形成されるときに最も活性が良くなるという関係が明らかとなった[2,3]。

References: [1] R. Konta *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 8992. [2] S.Kawasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 24445. [3] S.Kawasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 20222.

## A-site displacive ferroelectricity in double perovskites

R. Takahashi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, M. Lippmaa (U. Tokyo)  
I. Ohkubo (NIMS), K. Yamauchi, T. Oguchi (Osaka Univ.), Y. Cho (Tohoku Univ.)

Most ferroelectric oxides are insulators in which a centrosymmetric crystal structure is broken by an offset of a  $d^0$  transition metal relative to the neighboring oxygen cage. Due to this, there are few ferroelectric materials that are also ferromagnetic. In this work we study a  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  double perovskites, in which the  $B$ -site Ni and Mn cations are ordered along the  $[111]$  crystal direction. Experiments show that epitaxially strained  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  thin films are both ferromagnetic and ferroelectric. Calculations indicate that the epitaxial stretching of the crystal is responsible for inducing an offset of the  $A$ -site La ions from the equilibrium position, leading to a non-centrosymmetric polar state. Double perovskites may thus offer a new way of constructing multiferroic oxide materials, but accurate experimental analysis of the  $A$ -site distortions in strained crystal or thin films is still lacking.



## Ti-20Nb 合金の $\beta$ 安定化元素近傍局所原子構造

山本篤史郎(宇都宮大), 林好一(東北大),  
八方直久(広島市大), 細川伸也(熊本大)

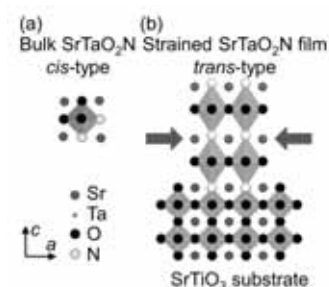
$\beta$  Ti 合金は生体用・構造用軽量高強度金属材料として研究が進んでおり, 眼鏡フレームだけでなく脳外科手術用器具や旅客機用着陸脚としても実用化が進んでいる材料である.  $\beta$  Ti 合金は弾性率が特に低く, よく「しなる」特徴は他の金属材料には見られない. 純 Ti は室温で六方最密構造の  $\alpha$  Ti であり, 機械的特性や加工性に乏しい. 実用的な体心立方構造の  $\beta$  Ti を室温で用いるためには, 純 Ti に Nb や Ta などの  $\beta$  安定化元素を 10~30at.% 固溶させて熱処理を行う. 熱処理によって  $\beta$  Ti 相が主相として得られる一方,  $\omega$  相と呼ばれる高密度のナノ析出物が生成する. この  $\omega$  相は  $\beta$  Ti 合金の機械的特性を劣化させるが,  $\omega$  相の析出なくして低弾性率を示す  $\beta$  Ti 相は安定化しない. よって,  $\beta$  安定化元素,  $\omega$  相析出,  $\beta$  相安定化は互いに密接な関係がある. 従来,  $\beta$  Ti 合金中に固溶し Ti 原子と同様に振る舞うと考えられている  $\beta$  安定化元素近傍の三次元局所原子構造を蛍光 X 線ホログラフィー法で解析したこれまでの結果について報告する.

## 狭バンドギャップ強誘電体 SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜の強誘電性の起源

廣瀬 靖、岡大地、神坂英幸、長谷川哲也(東京大)、松井文彦(奈良先端大)、林好一(東北大)

ペロブスカイト酸窒化物  $AB(O,N)_3$  は、無機顔料や光触媒材料として盛んに研究されているが、単結晶や高密度焼結体の作製が難しいため、電気物性は未開拓である。我々はパルスレーザー堆積法を用いたヘテロエピタキシーによって良質な単結晶薄膜を合成し、電気物性の研究を進めている。最近、バルク試料では常誘電性の SrTaO<sub>2</sub>N が SrTiO<sub>3</sub> 基板上的エピ膜では強誘電性を示すことを発見した[1]。強誘電性の起源としては、エピタキシャル応力による結晶中の O/N 配置の変化が有力な仮説である(右図)。しかし、薄膜試料では O/N 配置の強力な解析手法である中性子回折が適用できず、実験的な検証に至っていない。発表では、3D原子イメージング技術を用いた O/N 配列解析の可能性について議論する。

References: [1] D. Oka et al., Sci. Rep. 4, 4987 (2014).



SrTaO<sub>2</sub>N の O/N 配列の模式図。(a)常誘電性 cis 構造。(b)強誘電性 trans 構造。

## 銅酸化物高温超伝導体における L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱の理論的研究

筒井健二(原子力機構放射光)

銅酸化物高温超伝導物質に対する銅 L 吸収端共鳴非弾性X線散乱により、母物質のマグノン励起の観測やホールドーピング系超伝導物質での同様な励起の観測が報告され世界的に注目されている。さらに電子ドーピング系ではドーピングされたキャリアに起因した電荷励起の観測も報告されている。本研究では散乱スペクトルに対する大規模数値計算を行うことで、スペクトルの特徴を理論的に議論した。散乱過程の計算を行う上で、内殻 2p ホールのスピン・軌道相互作用は十分強いと仮定し、そのホールによるクーロンポテンシャルを取り入れた中間状態を数値的に取り扱った。中間状態の微細構造を無視する高速衝突近似のもとでは、散乱スペクトルは電荷やスピンの動的相関関数を用いて表せるが、それら相関関数との類似性・相違性を議論した。そして、キャリアの違いによるスペクトルの現れ方の違いを理論的に明らかにした。本研究は遠山貴己(東京理科大学), 森道康(原子力機構先端研)両氏との共同研究である。

## X線 CTR 散乱法による Cu ドープトポロジカル絶縁体 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜の構造と電子輸送特性

白澤徹郎・高橋敏男(東京大学物性研究所)

Cu をドープしたトポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は 4 K 以下で超伝導転移することが報告され[1]、トポロジカル超伝導の候補物質として注目されている。Cu が  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間にインターカレートして電子ドープすることが超伝導の原因とされているが、現在作られている結晶試料は高温で作製されたものであり、様々な副相(2.4 K で超伝導転移する  $\text{CuSe}_2$  を含む)が形成し、不均一性が大きいことが知られている。従って、インターカレーション構造と超伝導との関係は自明ではない。本研究では  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜に Cu を室温蒸着でドープすることで副相の生成を抑えた試料を作製し、原子スケール構造と電気輸送特性を調べた。

Crystal truncation rod(CTR) 散乱法を用いた構造解析の結果、室温ドーピングによって Cu のインターカレーション構造が形成していることが明らかになった。一方、電子輸送測定の結果、十分な電子ドープ量があり、かつ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の輸送特性が保持されていながら、超伝導転移は起こらなかった[2]。この結果は、単純な電子ドープによる超伝導転移モデルを否定している。

References: [1] Y. S. Hor *et al.* Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 057001.

[2] T. Shirasawa *et al.* Phys. Rev. B **89** (2014) 195311.

## 光電子回折分光法を用いた AlN/SiC 界面の 原子構造・電子状態観察とその改善

前島尚行・松井文彦・堀田昌宏・松井公祐・大門寛(奈良先端大)、  
松下智裕(JASRI/SPring-8)

光電子回折分光法は元素・サイト選択的に物質の原子構造と電子状態を明らかにできる手法である。本研究では分子線エピタキシー法を用いて 4H-SiC(11-20)上に AlN を作製した[1]試料の界面を本手法で観察を行った。実験は SPring-8BL25SU に設置してある表示型球面鏡分析器(DIANA)を用いて行った。基板からの Si 2p, C 1s と成長した膜からの Al 2p, N 1s のパターンを比較することで AlN がエピタキシャルに成長していることが分かった。しかし、角度分解光電子分光の解析から界面に化学シフトがある N 原子の存在を確認した。詳しい解析の結果、界面に SiN が成長していることを明らかにした。

この知見を利用して成長条件を調整して SiC 上に AlN を作製した。角度分解光電子分光の測定を行ったところ SiN のない急峻な界面を確認できた。光電子回折分光法により予期せず成長した界面構造を発見して、それを改善することができた。

References: [1] M.Horita, et al. Appl. Phys. Lett. 89, 112117 (2006).

## 第一原理計算を用いた $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面の 原子構造と酸素空孔による影響の解明

松岡佳史・小嶋隆史(阪大院工)、小野倫也(筑波大計算科学)

$\text{SiO}_2$  絶縁膜に代わる次世代ゲート絶縁膜として高誘電率材料の導入は急務であり、その中でも  $\text{HfO}_2$  は有望視されている。しかし、 $\text{HfO}_2$  絶縁膜を導入した場合、 $\text{Si}$  基板との界面に薄膜  $\text{SiO}_2$  中間層が形成され、 $\text{HfO}_2$  との界面構造がバンドオフセットに、強く影響を与える。また、 $\text{HfO}_2$  層中の酸素空孔が電荷トラップや閾値電圧の不安定性に寄与し、デバイスの性能を劣化させることが知られている。本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、数種の  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面構造の全エネルギーと電子構造を調べ、 $\text{SiO}_2$  薄膜層の結晶構造の違いや  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  界面構造の違いが界面原子構造の安定性に大きく寄与することを発見した。また、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面構造中の、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  界面付近の酸素空孔欠陥の形成エネルギーを求めたところ、酸素空孔は  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  界面に最も形成しやすいことが明らかになった。また、その欠陥準位は  $\text{Si}$  基板のバンドギャップ付近に現れるため、デバイスの性能や安定性に大きな影響を与えると予測される。

## シンクロトロン放射 X 線を用いた固液界面その場観測

増田卓也(物質・材料研究機構)

二次電池、燃料電池、光触媒といった主要なエネルギー変換デバイスにおいて、キープロセスは固液界面で起こっており、これらの性能向上には反応機構の理解が重要である。反応機構を正しく理解するためには反応が起こっている溶液中のその場で測定を行い、情報を得ることが必須であり、固液界面プロセスをその場で評価することが可能な新しい測定技術の開発が日々進められている。本発表では、燃料電池及び光電気化学的水素発生における多電子反应用電極触媒のその場観察に X 線吸収微細構造法(XAFS)<sup>[1], [2]</sup>及び crystal truncation rod 法(CTR)<sup>[3]</sup>を応用した例、従来真空でのみ測定を行うことが可能であった硬 X 線光電子分光(HAXPES)を固液界面反応観察に応用した例について報告する<sup>[4]</sup>。

References: [1] T. Masuda, et al., Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116, 10098–10102. [2] T. Masuda, et al., Advanced Materials, 2012, 24, 268–272. [3] T. Masuda, et al., Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117, 12168–12171. [4] T. Masuda, et al., Applied Physics Letters, 2013, 103, 111605.

## 原子制御型ドット集積構造の電子集積

佐藤宗英(物材機構)、R. G. Gordon(Harvard 大)

ドット構造の形成する量子化準位は材料・デバイスにエネルギー散逸を伴わない電子制御をもたらす。これまでに極低温下において量子ドットの単一準位への電子集積は実証されているが、室温駆動には量子化準位が室温の熱エネルギーを上回る様に、ドットサイズを 2 nm 以下とする必要がある。従って、原子制御する必要があるため最小構造ユニットである分子の利用が検討されたが、溶媒和の重要性が考慮されていなかった [1]。溶媒和によって局在化電荷を安定化させることでリチウムイオン電池などの電気化学デバイスは、分子やイオンの酸化還元電位に上手く電子を室温で貯蔵している。しかし、イオン輸送及び交換反応を伴うため、純粋な電子集積とは言えない。独自の原子制御型ドット堆積手法 [2] を進化させ、電解質溶液の代わりに原子層堆積酸化物で溶媒和することで、室温で純粋な電子集積に成功した。

References: [1] N. Satoh. Chem. Lett. **43** (2014) 629. [2] N. Satoh, et al. Nat. Nanotech. **3** (2008) 106 & Sci. Rep. **3**, (2013) 1959.



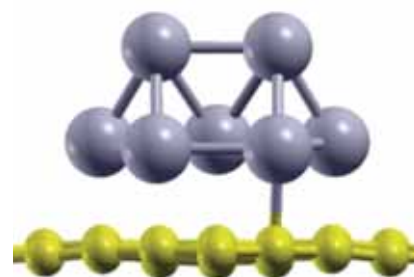
## 第一原理計算によるグラフェン担持 Pt クラスターの数値的研究

濱本雄治・Fahdzi Muttaqien・稲垣耕司・森川良忠(大阪大)

金属クラスターは表面に様々な活性サイトを有するため、特徴的な触媒特性を発現することが期待される。特に近年、グラフェンに担持した白金クラスターが、カーボンナノチューブやグラファイト表面に担持した場合に比べて高い触媒活性を有することが実験的に示された[1]が、強い基板依存性の原因は未だ解明されていない。

このようなグラフェン担持白金クラスターの触媒特性を理解するために、これまで理論的には第一原理計算を用いてグラフェン上における白金クラスター構造の安定性が議論されてきた[2-4]。一般化勾配近似(GGA)に基づく計算によると、クラスターサイズの増加と共に Pt 原子間の凝集エネルギーが支配的となり、球状に近い Pt クラスターがグラフェンに弱く吸着した構造が安定になることが示唆される[3]。一方で、一般に大きな分子が固体表面に吸着する際には、GGA では考慮されない非局所的な van der Waals (vdW)相互作用の影響が支配的となるため、Pt クラスターとグラフェンの相互作用においても vdW 相互作用が重要な役割を果たす可能性がある。

本研究では、vdW 相互作用を考慮した第一原理計算を用いて、グラフェンに担持した Pt クラスター構造の安定性を議論する。経験的パラメータに基づいて vdW 相互作用を導入する DFT-D2 を用いた計算によると、まず Pt<sub>4</sub> のクラスター構造間の相対的な安定性は vdW 相互作用を考慮しても変化しなかった。一方、Pt<sub>7</sub> クラスターについては、GGA の範囲では平面的なクラスターが垂直に吸着する構造が安定であるのに対し、vdW 相互作用を考慮すると三次元的なクラスター構造(図)の方が安定になることが分かった。



図：グラフェンに担持した Pt<sub>7</sub> クラスター

### References:

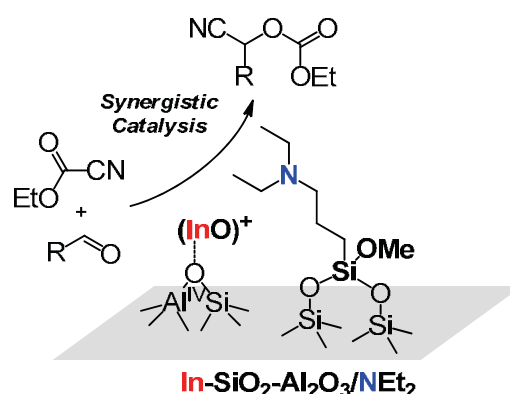
- [1] E.-J. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura and I. Honma, *Nano Lett.* **9**, 2255 (2009).
- [2] Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 382 (2006).
- [3] Okazaki-Maeda, Y. Morikawa, S. Tanaka and M. Kohyama, *Surf. Sci.* **604**, 114 (2010).
- [4] T. Park, Y. Tomita and T. Nakayama, *Surf. Sci.* **621**, 7 (2014)

## インジウムカチオンと3級アミンの 固体表面における協同触媒作用

本倉健、伊藤康洋、野田寛人、宮地輝光、馬場俊秀(東京工大)

インジウムカチオンと3級アミンを同一表面に併せもつ触媒を調製した( $\text{In-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NEt}_2$ , 下図)。担体としてシリカアルミナを用いた。シリカアルミナ表面に導入されたIn種は、 $(\text{InO})^+$ として存在していることが、XPS測定によってわかった。 $(\text{InO})^+$ の存在箇所とアミノ基の構造を $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , および $^{13}\text{C}$  MAS NMR測定によって明らかにした。この触媒は、3級アミンのみ、およびInのみを固定したシリカアルミナ触媒と比べ、アルデヒドのシアノ化反応に高い活性を示した[1]。 $(\text{InO})^+$ と3級アミンが協同的に働き、それぞれアルデヒドとシアノ化剤を活性化する反応機構が示唆される。

[1] K. Motokura, Y. Ito, H. Noda, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba, ChemPlusChem, 79 (2014) 1053.



## フッ酸/Si(111)固液界面での HF 分子解離吸着反応の経路探索

金森仁美・平川皓朗・稲垣耕司・木崎栄年・森川良忠（阪大院工）

Si 表面と HF 水溶液との界面ではエッチング現象が起こることが知られている[1]が、周囲の水溶媒の影響までを考慮に入れた固液界面での反応メカニズムの解明はされていない。本研究では Si(111)表面と 4%HF 水溶液との界面で起こる HF 分子解離吸着反応のメカニズムを、第一原理 Metadynamics 法[2]を用いて解明することを目的とする。

Si(111)表面を OH で終端化した 1 バイレイヤーの Si モデルを使用し、水溶媒の存在する系と、水溶媒の存在する系のそれぞれで計算を行った。Metadynamics 法における反応座標には HF 分子の F と表面 Si との距離と、H と別の表面 Si との距離の 2 つを用いた。その結果、水溶媒の存在する系でのみ解離吸着反応が起こり、F が Si に吸着した後に H が Si に吸着するという反応経路が分かった。解離吸着反応における活性化エネルギーは 0.12eV と見積もられ、反応における水溶媒の重要性が確認できた。

[1] W. J. I. DeBenedetti et al., J. Vac. Sci. Technol., **31** 5 050826 (2013).

[2] A.Laio et al., Proc. Natl. Acad. Sci., USA **99** 12562–12566 (2002).

## Direct Access to Fluorene by Successive C-O/C-H Bond Activation of 2-Phenylbenzyl Ester

Masafumi Hirano, Sosuke Kawazu, Nobuyuki Komine (Tokyo Univ. of A & T)

A C-H bond activation reaction so-called as Concerted Metalation-Deprotonation (CMD) or Internal Electrophilic Substitution (IES) mechanism is one of the current topics in catalysis. This reaction normally involves the oxidative addition of a carbon-halogen bond of organic halide, anion exchange reaction between halide and added carboxylate (or carbonate) base, the C-H bond cleavage of an aromatic compound as a proton, followed by the reductive elimination to give the product. If we can use esters for this reaction, we will make a more straightforward process. Recently, we have found a direct access to fluorine by successive C-O/C-H bond activation of 2-phenylbenzyl ester by a Pd catalyst [1].

Reference: [1] M. Hirano *et al.* *Organometallics*, **33** (2014) 1921.

## Cu(111)面でのギ酸分解反応の第一原理計算

鳥井史郎・Fahdzi Muttaqien・濱本雄治・  
稲垣耕司・森川良忠（阪大院工）

ギ酸(HCOOH)は Cu 表面上でフォルメート(HCOO)に分解され、フォルメートは二酸化炭素を原料としたメタノール合成の安定中間体として知られている。そのため、ギ酸分解はメタノール合成の素過程として活発に研究されてきた。しかし、ギ酸は Cu(111)面上において高温領域では吸着しないことが知られている。一方、最近の研究[1]では、ギ酸は 100K 程度で Cu(111)面上に鎖状の  $\alpha$ -polymer を形成して吸着し、温度を上昇させると  $\alpha$ -polymer の端からギ酸がフォルメートに分解することが報告されている。Cu(111)面上でのギ酸分解において、これまでの研究では  $\alpha$ -polymer 形成が与える影響は十分に考慮されていない。

そこで本研究では、第一原理計算を用いて、Cu(111)面上における  $\alpha$ -polymer 形成を考慮したギ酸の分解反応を調べる。van der Waals 相互作用の影響も考慮し、NEB 法により反応障壁を求める。これにより、 $\alpha$ -polymer 形成がギ酸分解の反応に及ぼす影響を明らかにし、実験と比較する。

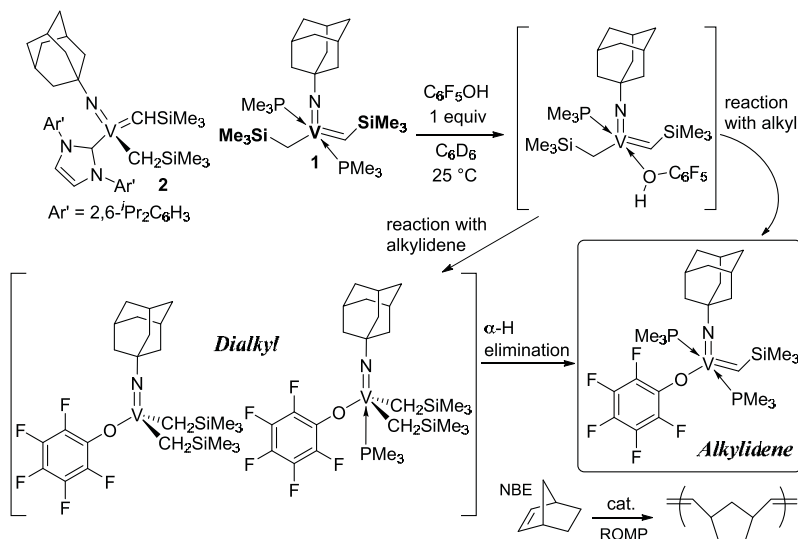
[1] Ashleigh E. Baber *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 12291 (2013).

## イミド配位有機バナジウム錯体の合成と反応性

野村琴広、畑上公平、Hou Xiaohua (首都大学東京)

各種イミド配位を有する有機バナジウム錯体と各種フェノールとの反応や触媒反応への利用について紹介する。別途合成・同定したイミド配位バナジウム

アルキル-アルキリデン錯体(1,2)と各種フェノールとの反応は、フェノールが配位した後に対応するアルキリデン錯体を与えた。また各種フェノキシアルキリデン錯体は環状オレフィン(NBE)の開環メタセシス重合(ROMP)に極めて高活性を示した。



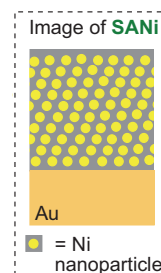
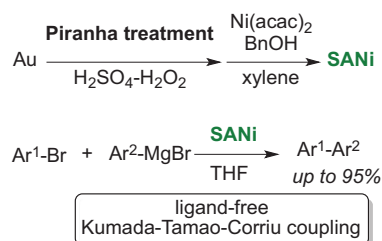
[1] K. Hatagami, K. Nomura, *Organometallics* in press (ASAP).

[2] X. Hou, K. Nomura et al. submitted for publication.

## 硫黄修飾金担持ニッケルナノ粒子触媒 SANi の開発と それを用いたクロスカップリング反応

藤木勝将(阪大院薬)、星谷尚之(京都薬科大)、  
本間徹生(JASRI/Spring-8)、藤岡弘道(阪大院薬)、谷口敬寿・  
周東智・齋藤望・佐藤美洋(北大院薬)、有澤光弘(阪大院薬)

金属ナノパーティクル (NPs)触媒はリガンドフリーで機能する触媒として近年注目されている。我々は、Pd クロスカップリングにリガンドフリーで使用でき、金属漏洩量が極めて少ない実用的な有機合成用 PdNPs 触媒 SAPd (Sulfur-modified Au-supported Pd) の開発に成功している[1]。本研究では、新たに硫黄修飾金担持 NiNPs 触媒 SANi の開発に成功し、XAFS 測定により、その NiNPs の構造解析を行った。SANi は、リガンドフリー熊田-玉尾-コリユーカップリングに繰り返し利用することができ、有機合成用 NiNPs 触媒として優れている。



本研究では、新たに硫黄修飾金担持 NiNPs 触媒 SANi の開発に成功し、XAFS 測定により、その NiNPs の構造解析を行った。SANi は、リガンドフリー熊田-玉尾-コリユーカップリングに繰り返し利用することができ、有機合成用 NiNPs 触媒として優れている。

References: [1] Arisawa, M., *et al.* J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 7270.

## 自動車触媒 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ に関する理論的研究

西谷卓也(阪大院工)、田之雪(河北師範大)、  
木崎栄年・稲垣耕司・森川良忠(阪大院工)

自動車の排気ガスを浄化するための触媒として、 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  ペロブスカイト型酸化物が大変注目されている。その触媒における貴金属 Pd の偏析、及び表面への析出過程を解明するため、密度汎関数理論とクラスター展開法を組み合わせ、 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  バルクモデルに関する研究を行った。

隣接する原子間相互作用のみを考慮した、対近似によるクラスター変分(CV)法を用い、Pd 濃度に対する自由エネルギーの変化を調査すると、Pd 原子の固溶傾向が確認された。一方、クラスター展開(CE)法によって算出した混合エネルギー曲線からは、Pd 原子の偏析傾向が確認され、先行研究<sup>[1]</sup>の結果とも定性的に一致した。CV 法と CE 法における相違は、CV 法では考慮していなかった多体のクラスター相互作用を、CE 法では考慮しているためであると考えられる。本発表では、これらの結果に加え、格子緩和等を考慮した場合についても議論していく。

References: [1] H. Kizaki et al., Chem. Phys. Letters, 2013, **579**, 85-89.



## Dissociative Adsorption of CO<sub>2</sub> on Copper Surfaces

Fahdzi Muttaqien (Osaka University), Yuji Hamamoto (Osaka University), Kouji Inagaki (Osaka University), and Yoshitada Morikawa (Osaka University)

Adsorption and reaction of CO<sub>2</sub> on solid surfaces are attracting growing interest because of their importance in industrial, energy and environmental management. Methanol synthesis and reverse water gas shift (RWGS) reaction are two well-known examples of chemical reaction that utilize the CO<sub>2</sub>. Previous experimental results showed that CO<sub>2</sub> prefers to dissociate on the stepped Cu(997) surface rather than on Cu(111) surface at 83 K[1]. However, the details of CO<sub>2</sub> adsorption and dissociation over copper surfaces have not been reported before and remain obscure.

By using state-of-the-art density functional theory (DFT), we studied the dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> to CO + O on the Cu(111), Cu(221), Cu(211), and Cu(11 5 9) surfaces[2]. The activation energy of CO<sub>2</sub> on the flat Cu(111) surface is 1.33 eV. Meanwhile, the activation energies on stepped and kinked surfaces are 1.06 eV, 0.67 eV, and 1.02 eV for Cu(221), Cu(211), and Cu(11 5 9) surfaces, respectively. We noticed that CO<sub>2</sub> bond angle deformation during the reaction gives significant effect to the activation energies. Even though the activation energy on the stepped Cu(211) surface is 0.66 eV lower than on the flat Cu(111) surface, we conclude that CO<sub>2</sub> does not dissociate on ideal clean flat, stepped or kinked Cu surfaces at low temperature.

We attributed the CO<sub>2</sub> dissociation on stepped Cu surfaces at low temperature to other factors such as effects of Cu adatoms, gas phase or condensed CO<sub>2</sub>, or gas phase impurities which must exist on “real” surfaces[3]. We found that Cu adatoms are able to

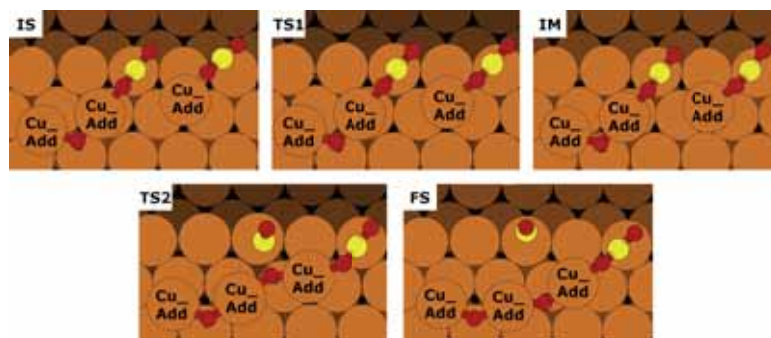


Fig. 1. Schematic of CO<sub>2</sub> dissociation during Cu-O-Cu chain formation.

reduce the CO<sub>2</sub> activation energy. The CO<sub>2</sub> activation energies on Cu(221) surface with one and two copper adatoms are 1.04 eV and 0.62 eV, respectively. Moreover, we suggest that the CO<sub>2</sub> dissociation may be followed by the Cu-O-Cu chain formation (Fig. 1). The CO<sub>2</sub> activation energy during the Cu-O-Cu chain formation is 0.46 eV.

References:

- [1] Koitaya, T.; Shiozawa, Y.; Mukai, K.; Yoshimoto, S.; Yoshinobu, J. personal communication.
- [2] Muttaqien, F.; Hamamoto, Y.; Inagaki, K.; Morikawa, Y. *J. Chem. Phys.* **141** (2014), 034702.
- [3] Giesen-Seibert, M.; Jentjens, R.; Poensgen, M.; Ibach, H. *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 3521.

## 水溶液中での鈴木－宮浦クロスカップリング反応の律速段階の解明

平川 皓朗(阪大院工)、浦元 優太(阪大工)、武田 篤哉(阪大院工)、  
三村大輔(阪大院工)、池田 隆司(原子力機構量子ビーム)、  
柳澤 将(琉球大理)、稲垣 耕司(阪大院工)、森川 良忠(阪大院工)

鈴木－宮浦クロスカップリング反応(鈴木反応)はアリル基同士の C-C 単結合を穏やかな条件で形成する有用な反応である[1]。鈴木反応は水溶媒中で Pd クラスターを用いる反応条件が最も効率的で環境に優しいことからより深い研究がなされているが、律速段階が明らかになってはいない。そこで今回我々は溶媒をあらわに取り入れたこれまでにない正確なモデルを用いた第一原理計算シミュレーションによりその反応機構を解明し、律速段階を特定することを目指した。鈴木反応は Pd クラスター表面の活性サイトで行われていると考えられているが、実験条件で用いられる Pd クラスターの形状は様々で不明な点も多い。そこで、まず最も基本的な Pd 単原子のモデルの律速段階を明らかにした後、段階的にクラスターのサイズを大きくしていき、クラスター形状による影響を検討することを試みる。

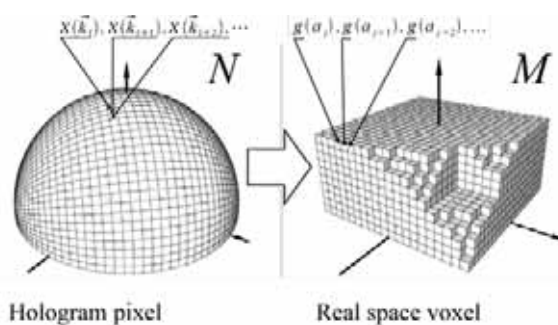
References: [1] N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem.Rev.* **95** (1995) 2457

## 原子分解能ホログラムの像再生の課題

松下智裕(JASRI/SPring-8)、

八方直久(広島市立大)、窪田昌史(広島市立大)

原子分解能ホログラフィーでは像再生理論[1]が鍵を握る。より少ないホログラム(情報量)から、正確な立体像を導きだすことができれば、測定時間が短縮化され、制約の多い測定が可能になる。大きな問題点は、ホログラムのサンプリング数 $N$ に対して、立体原子像のボリュームデータの総数 $M$ との関係が、 $M \gg N$ であり、求めたい情報量に対して、測定の情報量が少ない点にある。この像再生理論の現状と課題、今後の展望について報告する。



### References:

- [1] T. Matsushita and F. Matsui, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 195, 365 (2014).

## Time-Resolved X-Ray Reflectivity and Surface Diffraction

Wolfgang Voegeli, Etsuo Arakawa (Tokyo Gakugei Univ.),  
Yohko F. Yano (Kinki Univ.), Tadashi Matsushita (KEK-PF)

In the study of surfaces, interfaces or thin films, an important topic is how their structure changes, for example during chemical reactions, in catalysis or in growth processes. Conventional X-ray scattering methods, however, are too slow to follow most irreversible structure changes in real time.

We have developed a new instrument for time-resolved measurements of the specular X-ray reflectivity [1]. This instrument was recently extended to be able to measure part of the surface X-ray diffraction profile simultaneously with the reflectivity. Surface diffraction gives information about the structure on the scale of atoms, while X-ray reflectivity can determine the electron density perpendicular to the surface on the scale of nanometers or less. Using these methods together, a wide range of structural information can be obtained with a time resolution of seconds.

In this contribution, the new method and examples of its application to the investigation of thin-film growth at solid-liquid interfaces, UV light irradiation induced changes in organic Langmuir-Blodgett films, and polymer adsorption on liquid surfaces [2] will be presented.

[1] T. Matsushita *et al.*, J.Synchrotron Rad. 20, 80 (2013).

[2] Y. F. Yano *et al.*, J. Synchrotron Rad. 20, 980 (2013).

## オーダー(N) DFT 計算プログラム CONQUEST による 大規模系の構造・電子状態計算

中田彩子(物材機構)、D. R. Bowler(ロンドン大)、宮崎剛(物材機構)

表面・界面や生体分子などの複雑系の構造決定や電子状態の解明において、第一原理に基づく密度汎関数(DFT)計算は非常に有力なツールである。我々が開発してきた大規模第一原理 DFT 計算プログラム CONQUEST[1]では、電子密度を最適化してエネルギーや原子に働く力を計算することで、数千～数十万原子を含む系に関して構造探索や各部位の電子状態、安定性に関する議論が可能である。本発表では CONQUEST を用いた大規模系における応用計算例(図 1 など)及び最近導入された効率的な電子状態解析手法について報告する。

Reference: [1] <http://www.order-n.org/>

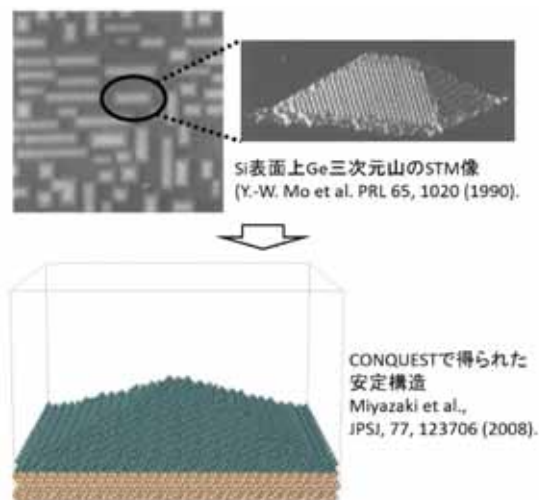


図 1. CONQUEST による Si 表面上の Ge 三次元島(約 23000 原子)の最適化構造

## 電子回折図形に基づくナノイメージング

山崎 順(阪大)

「電子回折顕微法」は、電子回折図形を基にナノスケールを観察する新しいイメージング法である。実空間における何らかの拘束条件に基づいて、回折強度において失われている位相情報を回復する。その結果実空間の複素波動場が再構成されるため、電磁場の可視化などに有益な位相像観察が可能となる[1]。またもう一つの特長として、対物レンズの結像特性の影響を受けない原子分解能結像が期待される[2,3]。講演では、3D 活性サイトおよびそれらが形成するナノ電磁場を計測できる可能性のある手法としての紹介を行う。

References:

- [1] J. Yamasaki, *et al.* Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 234105.
- [2] S. Morishita and J. Yamasaki, *et al.* Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 183193.
- [3] S. Morishita and J. Yamasaki, *et al.* AMTC Lett. **2** (2010) 116.

## 蛍光 X 線ホログラフィーによる機能性物質の局所構造の研究

細川伸也・上村健二・出口雄樹(熊本大)、八方直久(広島市大)、林好一(東北大)

最近の蛍光 X 線ホログラフィーによる機能性物質の局所構造の研究について、報告したい。これまでわれわれは、GeTe 相変化材料[1]、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$  トポロジカル絶縁体[2]、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  高温超伝導体、あるいは  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$  インバー合金[3]等の各元素のまわりの3D 原子イメージを再構築してきた。これまでに得られた結果を、既存の X 線回折や XAFS のデータと比較してみると、これまで得ることができなかった各元素ごとの原子位置のゆらぎやクラスター形成の様相が明らかになってきている。

[1] S. Hosokawa *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 印刷中.

[2] S. Hosokawa *et al.* J. Phys.: Conf. Ser. 502 (2014) 012024.

[3] S. Hosokawa *et al.* SPring-8 Exp. Report 2014B1187.



## パルス中性子ホログラフィー法による軽元素局所構造観測

大山研司、林好一(東北大)、細川伸也(熊本大)、八方直久(広島市大)、原田正英、稲村泰弘(J-PARC センター)、南部光江、宍戸統悦、湯蓋邦夫(東北大)

半導体に代表されるドーピング系材料のマクロな性質は、活性サイトである微量ドーパントに支配される事から、活性サイトの直接観測が機能性の機構解明の切り口となろう。現在、放射光を利用して活性サイト研究は急速に進展しているが、X線の特性としてボロンや水素などの軽元素の観測は困難であり、軽元素活性サイトはその重要性にもかかわらず理解が進んでいない。そこで我々は、軽元素に対し感度が高い中性子を利用し、かつ原理的に高精度が期待されるパルス(白色)中性子ホログラフィー法を実現することで、X線とは異なる活性サイト研究を目指している。すでに大強度陽子加速器施設 J-PARC の中性子源においてインバース法ホログラフィー法での初期実験を行った。試料は代表的シンチレーション結晶である Eu を 1%ドーピングした  $\text{CaF}_2$  単結晶である。この実験により世界で初めてパルス中性子でのホログラムが得られ、単色ホログラフィー実験よりはるかに高精度で Eu 周りの局所 3D 構造を可視化することに成功した。 $\text{CaF}_2$  中の Eu は 3 価であることが XAFS 実験で分かっており、電気的中性を維持するために  $\text{Eu}^{3+}$  近傍で過剰になっているはずの F の位置の確定が期待される。発表では実験結果とその意義を報告する。



## SPring-8 硬X線ビームライン BL13XU における 3D原子イメージングに向けた試み

田尻寛男 (JASRI/SPring-8)

硬X線放射光を用いた蛍光X線ホログラフィ・表面界面ホログラフィの拠点としてBL13XUを利活用するための開発・整備を進めている。実験・解析の両側面からアプローチしており、実験技法の観点からは、高精度計測を実現する高フラックス光学系およびビーム安定化システムを構築済みで、10 keV 領域では100  $\mu\text{m}$  サイズビームで  $10^{13}$  photons/s を超えるフラックスを安定供給できている。さらに、100  $\mu\text{m}$  サイズの微小試料に対しても、従来に比して三倍の高速でデータ取得が可能となる蛍光X線ホログラフィ装置を現在製作中である。解析手法の観点からは、「CTR(結晶裁断ロッド)散乱原子イメージングの普及に向けた自動解析手法の開発」に向け、CTR 散乱ホログラフィ[1]の原理を応用した解析プログラムの開発、および構造最適化プログラムの整備を推し進めている。構造最適化プログラムについては、既にいくつかのグループで利用されはじめた。

Reference: [1] Toshio Takahashi et al., Surf. Sci. **493** 36 (2001).

## 高精度ファン・デル・ワールス密度汎関数

濱田幾太郎(物質・材料研究機構)

局所密度近似(LDA)、一般化密度勾配近似(GGA)に基づく密度汎関数理論(DFT)は今日、物質科学の理論的研究において幅広く用いられている。DFTは共有結合、イオン結合、金属結合などを精度良く記述できる一方で、動的かつ非局所的な電子相関に由来する分散力を精度良く記述できないことも知られている。LangrethとLundqvistのグループによって開発されたファン・デル・ワールス密度汎関数(vdW-DF)[1]はDFTの枠内で分散力をできる手法として注目を集めている。これまでにDionらによって開発されたオリジナルのvdW-DFを高精度化するための研究が精力的に行われ、数多くのvdW-DFが提案されているが、それらの精度は系に依存する 경우가多く、幅広い物質群にvdW-DFを適用するためには更なる高精度化が求められる。本講演では著者により開発された新しいvdW-DF (rev-vdW-DF2)が小分子複合体から表面分子吸着系にわたる幅広い系に適用できることを示す[2]。

References: [1] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 246401. [2] I. Hamada, Phys. Rev. B 89 (2014) 121103(R).

## ペロブスカイト型酸化物単結晶表面における フタロシアニン極薄層の形成

小島峻吾(東大院理)・福村知昭・長谷川哲也(東大院理・JST-CREST)

【背景】有機-無機界面は有機エレクトロニクスで重要であるが、超伝導や強磁性などの物性を示す複酸化物であるペロブスカイト型酸化物と有機物との界面に関する研究例は少ない。本研究では、ペロブスカイト単結晶基板上へのフタロシアニン分子の極薄層の形成を試みたので報告する。

【結果】 $\text{LaAlO}_3$ (LAO)及び $\text{SrTiO}_3$ (STO)単結晶基板を鉄フタロシアニクロリド( $\text{FePcCl}$ )のピリジン溶液に浸漬させた。浸漬後の AFM 像を比べると、LAO 基板上では STO 基板上に比べて高い被覆率の  $\text{FePcCl}$  分子膜が観察された(図 1)。これは X 線光電子分光の N 1s ピーク強度の差にも対応している。これらの結果は酸化物と  $\text{FePcCl}$  分子の間の相互作用が酸化物の極性に依存することを示唆している。

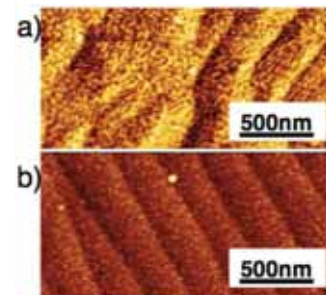


図 1. 浸漬後の LAO 基板(a)と STO 基板(b)の AFM 像.

## 生体高分子生化学的機能解析のための 並列古典/量子力学連成分子動力学 シミュレーションプログラムの開発

米澤康滋(近大先端研)、鷹野優(阪大蛋白研)、中田一人(NEC)、  
山中秀介(阪大院理)、中村春木(阪大蛋白研)

タンパク質・核酸などの生体高分子は、巨大かつ非一様なヘテロな分子であり、また構造が時間とともに揺らいでいるダイナミックな系である。その機能の発揮には活性サイトなどの局所部位の電子状態が重要な寄与をする。生体高分子の機能発現機構を理論計算によって明らかにするには、化学反応を含む活性サイトの高精度シミュレーションには量子力学計算(QM)を用い、生体高分子の全原子の動きのシミュレーションでは、経験的な力場(MM)を用いた古典分子動力学計算を用いる。我々はそのような量子力学と古典力学の並列連成計算のオリジナルなコード開発とその応用を推進し、Platypus (PLATform for dYnamics Protein Unified Simulation)の開発・高度化を行ってきた。Platypus-QM/MM(Quantum mechanics/Molecular mechanics)では経験的分子力場ユニット(Platypus-MM)と非経験的ユニット(Platypus-QM)を連成させてQM/MM分子動力学シミュレーションを実施する。本発表ではその並列性能と発光タンパク質 sirius への応用について報告する。

## ヘムタンパク質中のヘムの 分子構造—電子構造—機能相関

今田康博・中村春木・鷹野優(阪大蛋白研)

ヘムは鉄イオンとポルフィリンからなる補欠分子であり、電子伝達[1]、物質運搬、生化学反応触媒、シグナル伝達と非常に広範な生命現象を担っており、心疾患や脳内のコレステロール調整などにも関係する。その多機能性のため、ヘムタンパク質の機能解明に向けて実験・理論の双方から精力的に研究がなされている。「なぜヘムがこれほどまでに多様な機能を発現し、広範に用いられているのか」といったヘムの多様性の起源の解明を目指して、ヘムタンパク質中のヘムのポルフィリン環(特にポルフィリン環の歪み、ヘムポルフィリン環の置換基など)、軸配位子の性質がヘムの電子構造(電荷変化および酸化還元ポテンシャル)にどのように影響するかを明らかにすることを目的とした。タンパク質が与えるヘムポルフィリン環の歪みに関しては、ヘムの振動モードの線形結合により歪み方の異なるヘムのモデルを複数作り、電子状態計算を実施し、ヘムの酸化還元電位への影響を調べた。

Reference: [1] Y. Takano and H. Nakamura, J. Comput. Chem. **31** (2010) 954.

## 亜鉛フタロシアニンの分子間相互作用に由来する 光吸収の長波長化に関する第一原理的研究

柳澤 将(琉球大理)

亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の分子会合による光吸収への影響について、密度汎関数理論を用い、理論的に調べた。一般に、分子二量体で分子どうしの重なりが増すと、分子のフロンティア軌道間の相互作用で結合性・反結合性軌道に分裂する程度は増し、二量体での占有／非占有準位間のエネルギー差は小さくなる。しかし、光吸収の波長は長波長化ではなく、短波長化する事もある。このように一見矛盾するような現象の起源は、分子間の遷移双極子-遷移双極子相互作用で説明される。各分子の遷移双極子モーメントが同方向を向き、一方のモーメントの始点に他方のモーメントの終点が続いて並ぶと、吸収は長波長化するが、2つのモーメントが同方向を向いて横並びすると短波長化する[1]。この知見から、分子の最高占有・最低非占有軌道の空間分布に基づいて、分子の遷移双極子-遷移双極子相互作用を調整することで、単分子と比べて 130-140 nm もの長波長化の実証に成功した[2]。

参考文献 [1] M. Kasha, *Radiat. Res.* **20**, 55 (1963).

[2] S. Yanagisawa, T. Yasuda, K. Inagaki, Y. Morikawa, K. Manseki, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A* **117**, 11246 (2013).

## X線1分子追跡法によるナノ過飽和3D構造ネットワークの発見とその生体分子系への応用

松下祐福(東大院・新領域)、関口博史(JASRI/Spring-8)、太田昇(JASRI/Spring-8)、池崎圭吾(東大院・新領域)、山添康介(東大院・新領域)、後藤佑児(阪大・蛋白研)、佐々木裕次(東大院・新領域, JASRI/Spring-8)

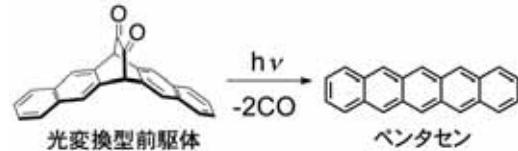
過飽和溶液物性は結晶のモルフォロジー制御やタンパク質の異常凝集、バイオミネラル化やドラッグデリバリーといった自然界の基礎現象理解から、創薬分野の発展に至るまで、極めて重要な現象として認知されている。

本研究では、ミクロな溶液物性を評価する新しい技術としてX線1分子追跡法(Diffracted X-ray Tracking)を応用することで、過飽和溶液中に分散する不均一な溶質群の振る舞いを25 $\mu$ 秒の時間分解能とミリラジアン(サブピコメートル)スケールの空間分解能で計測した(Spring-8, BL40XU)。さらに、本結果をX線小角散乱法(Spring-8, BL40B2)の結果と対比を行った。これより、マクロに計測された結果に加えて、ナノレベルの溶液物性における溶質分子間が不均一に集合した溶質ネットワークの存在を確認した。そして、そのネットワークサイズ分布状態やナノレベル粘性などの物理パラメータの算出を行い、過飽和溶液中の詳細な物理モデルを提案することに成功した。この全く新しいナノ過飽和ネットワーク原子(イオン)群は、タンパク質分子等の高分子系においてもその存在を確認しており、多様な溶液に共通のナノ特性と考えてよいかもしれない。

## ペンタセンジケトンの光変換挙動

山田容子・鈴木充朗(奈良先端大)、増尾貞弘(関西学院大)、  
三崎雅裕・石田謙司(神戸大)

ペンタセンジケトンは、優れた有機半  
導体であるペンタセンの可溶性前駆体  
であり、可視光を照射することで、溶液・  
薄膜・固体中で定量的にペンタセンへと  
変換できる[1]。我々はこれまでに、前駆



体の溶液塗布と光照射を利用して、ペンタセンの有機薄膜トランジスタや有機  
薄膜太陽電池を報告してきた。本発表では、顕微蛍光測定により観察したペ  
ンタセンの結晶中での光変換挙動と[2]、原子間力顕微鏡(AFM)により観察し  
た薄膜中でのペンタセンへの光変換挙動[3] から固体中での結晶成長  
に関して考察する。

References: [1] *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*, 2014, 18, 50-70; *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 6244-6251; [2] *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 13483-13488; [3] *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 986-983.



## 光回復酵素の DNA 修復反応の理論的研究

佐藤竜馬(名大)、鬼頭-西岡宏任(名大)、河津 励(横浜市大、東大)、由良 敬(お茶大)、安藤耕司(京大)、倭 剛久(名大)

DNA は紫外線により損傷することが知られている。紫外線損傷として主なものに隣り合ったピリミジン塩基の  $C_5=C_6$  に共有結合が形成したシクロブタン型ピリミジン2量体 (CPD)がある。光回復酵素は、光エネルギーを使った電子移動反応によりCPDを修復する酵素である。光回復酵素の電子移動に関して理論、実験ともに多くの研究が行われている[1,2,3,4]。しかし、電子の移動経路は現在においても未だ明確になっていない。

本研究では、巨大な蛋白質に第一原理電子状態計算を適応するために、フラグメント分子軌道 (FMO)法を利用して電子の移動経路を解析した。常行らの FMO-LCMO 法 [5]を利用すると、FMO 法から得られた結果から電子的相互作用項の計算や経路解析を実行することが可能となる。以上から、電子が Asn349 を主に経由して CPD へ移動していることがわかった。さらに、配置換相互作用法と一般化 Mulliken-Hush 法を利用して電子的相互作用を計算し FMO 法との比較も行った。

References: [1] D. Medvedev and A. A. Stuchebrukhov. *J. Theor. Biol.* **210** (2001) 237. [2] T. R. Prytkova, et al. *PNAS.* **104** (2007) 802. [3] Y. Miyazawa, et al. *Biophys. J.* **94** (2008) 2194. [4] Z. Liu, et al. *JACS.* **134** (2012) 8104. [5] S. Tsuneyuki, et al. *Chem. Phys. Lett.* **476** (2009) 104.

## 第一原理計算によるキラルペリレン誘導体の電子的・ 光学的性質の解明

畑田真之介(阪大院工)、柳澤将(琉球大理)、  
桑原裕司・森川良忠(阪大院工)

高いエナンチオマー性を要求する製薬合成等において、有機分子のキラリティーの選択的制御は非常に重要である。その評価方法として、円偏光二色性(Circular Dichroism; CD)計測があるが、これまでマクロスケールでの評価に限られており、単一分子レベルでの評価報告はほとんどない。近年、単分子発光計測システムが構築され、単分子レベルにおけるキラルペリレン誘導体(chiral-PTCDI)の光学活性評価が行われた。その結果、基板上に吸着した分子アセンブリの光学非対称性は、単分子に比べ極性が反転し、強度が100倍程度に増強していることが観察された。我々は、量子化学計算を用いて、キラルペリレン誘導体の単量体並びに二量体のCDスペクトルを計算した。二量体のCDスペクトルは単量体のスペクトルと比べ変化しており、反転が起きているような結果が得られた。この結果から、単分子から分子アセンブリへと高次構造を形成する際に新たな構造キラリティーが発現していると考えられる。

## DSCs への応用における酸化チタン表面の PDTC 分子処理による分子吸着サイトの研究

太田紘志・Buddy Ariyasinghe・下村勝(静岡大院)

[概要]我々の研究室は色素増感太陽電池(DSCs)の効率改善のために  $\text{TiO}_2$  光電極表面を硫黄化合物、特に PDTC(pyrrolidinedithiocarbamate)処理により効率改善を行っている。今回は処理による効率改善の原因解明を行った。

[実験]光電極は  $\text{TiO}_2$  ゾルをスプレー法により FTO ガラス基板上に成膜し、焼結を行った。硫黄化合物による処理は  $(\text{NH}_4)_2\text{PDTC} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}$  の溶液により光電極を処理し、I-V 測定・XPS・EPMA にて測定を行った。また、XPD による局所構造解析は  $\text{TiO}_2$  単結晶(rutile・anatase)を処理し、測定を行った。

[結果と考察]まず、I-V 測定をしたところ、PDTC 処理を行っていない光電極に比べ  $J_{\text{SC}}$  が上昇し効率が 10 % 弱上昇した。そのため、光電極表面の色素吸着量が増加したことが効率改善の原因と考え、EPMA による定量分析を行った。結果、PDTC 処理によって光電極上の色素吸着量が増加したことが判明した。この原因を探るべく XPS による状態分析を行った。

状態分析の結果、 $\text{TiO}_2$  表面に吸着した PDTC 分子の S 原子は表面酸素と結合し硫酸イオンに似たサイトを作り、周囲の  $\text{Ti}^{5+}$  サイトから電子を引き抜き、色素の吸着可能な Lewis 酸サイトを増加させたことが吸着量増加の原因であった。また、 $\text{TiO}_2$  表面に吸着した S 原子の結合サイトの調査として XPD による局所構造解析を行った。今回の実験では下地の  $\text{TiO}_2$  に関する回折像は得られたが、PDTC 処理により吸着させた S 原子は微量だったため回折像を得られなかった。

References: [1] X. Wang, J.C. Yu, P. Liu, W. Su, X. Fu, J. Photochem. And Photobiology A, chem 179, 2006, 339.

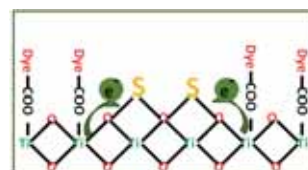


Fig. 1 Effect of PDTC treatment with dye adsorption

## 受容体やイオンチャネルの活性サイトにおける 3D-分子動態可視化に向けた挑戦——生体試料調製

久保泰(産総研)、関口博史(JASRI/SPring-8)、宮澤淳夫(兵庫県立大)、  
佐々木裕次(東大)

膜受容体やイオンチャネルは、リガンドの結合・解離や膜電位の変動により構造変化が惹起され、続く一連の細胞内シグナル伝達のトリガーとなる。そのため、生体の恒常性維持や高次機能発現において主要な役割を果たしているが、その分子動態についてはほとんど解明されていない。疾患との関連から創薬ターゲットとなっており、その分子動態を含めた 3D 活性サイト情報の取得が必須である。我々は機能タンパク質をコードする cDNA を人為的に改変し、任意の位置に変異やタグ配列を導入した遺伝子組換えタンパク質

を発現・精製して分子動態計測(*e.g.* DXT 法)に供する。これにより、タンパク質分子の配向やタグ導入位置を自由にデザインすることが可能になる。神経系アセチルコリン結合タンパク質(AChBP)や神経筋接合部位のニコチン性アセチルコリン受容体(nAChR)などでの試料調製及び測定例を紹介する[1]。

Ref.: [1] Sekiguchi, *et al.* Scientific Reports (2014) DOI: 10.1038/srep06384

