

SPring-8 学術成果集

夢の光を使ってサイエンスの謎に挑む



SPring-8 学術成果集の刊行にあたり

大型放射光施設 SPring-8 は、1997 年 10 月の供用開始から十数年を経過し、各種機器・装置の整備と高度化により世界最高レベルの先端研究基盤として成熟して、さまざまな分野において学術と産業の発展に貢献してきました。現在、稼働している BL 数は、共用 BL26 本、専用 BL19 本、理研 BL9 本、加速器診断 BL2 本の総計 56 本であり、さらに 1 本の BL が調整中です。これらの BL を利用して 15 年間に 8,043 編の研究論文が発表されました。最近では年間 800 編近い論文が発表されており、この数値は我が国から一年間に発表される総論文数（75,000 編）の 1% 強になります。また、これまでに発表された論文の被引用数の平均値は、1 編あたり 16 回と高い値を示しております。このように、SPring-8 の利用者の方々の学術研究のアウトプットは量と質ともに高く、多くの優れた論文が発表されています。

この冊子は、SPring-8 で行われた学術利用の研究課題の中から、ライフサイエンス、ソフトマター、構造物性、電子物性、高圧地球科学、環境・エネルギー、核物理の 7 分野それぞれにおける主な成果を選び、それらをまとめたものです。この冊子を作成するにあたり「学術」の香りを損なうことなく、専門分野以外の人にとっても「わかりやすく」成果を伝えることができるように、さまざまな努力が払われました。

SPring-8 のような大型研究施設は、その建設や運営管理に多額の国費が必要とされることから、それぞれの研究の意義や有効性について国民の理解を得ることが不可欠です。そのためには、国民の視点からしても SPring-8 の成果が十分に理解されるように、適切な説明をする必要があります。学術分野における SPring-8 の多大な貢献を広く国民のみなさまにご理解いただくために、この冊子が少しでもお役に立つことを願っています。また、本誌とともに刊行されている「SPring-8 産業利用成果」の冊子と合わせてご覧くださり、SPring-8 の意義や有用性をより深くご理解いただけるなら幸甚に存じます。

なお、本冊子をまとめるにあたりご尽力いただきました編集委員会委員や SPring-8 を利用されている研究者の方々をはじめ、本誌の制作に協力された多くの皆様にはあらためて深く感謝を申し上げます。

公益財団法人 高輝度光科学研究センター

理事長 土肥 義治



目次

SPring-8 とは	3
■ ライフサイエンス / 生命の謎を分子レベルで解明する	7
Topic 1 膜タンパク質の構造解析	9
Topic 2 高分子複合体の結晶構造解析	11
Topic 3 X線小角散乱法による時計タンパク質の実時間解析	13
Topic 4 細胞表面に存在するイオンの通り道の動きを1分子で観測	15
Topic 5 心筋収縮の X 線回折法による観察	17
Topic 6 ウサギ新生児のイメージング	19
■ ソフトマター / ポリマーと有機表面のナノ・メソ構造を見る	21
Topic 7 核形成直接観察とナノ配向結晶体 (NOC) ポリマーの創製	23
Topic 8 放射光 SAXS による超分子集合体の構造解析	25
Topic 9 すれすれ入射 X 線回折 (GIXD) によるナノ表面解析	27
Topic 10 3 成分ブロック共重合体からなる準結晶の実現	29
■ 構造物性 / 原子と分子の並び方から物質の機能を知る	31
Topic 11 フロンティア・カーボン材料の構造決定	33
Topic 12 ケージ構造をもつ $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の金属相への転移の解明	35
Topic 13 DVD 材料の高速光記録の構造解明	37
Topic 14 新規ナノクラスターの構造解明	39
Topic 15 極限環境下での新現象、新量子状態の発見	41
■ 電子物性 / 機能発現に関わる電子の動きを見る	43
Topic 16 高分解能バルク敏感光電子分光手法の開拓	45
Topic 17 硬 X 線光電子分光 (HAXPES)	47
Topic 18 電子のスピンと軌道の相関による電子様態の制御	49
Topic 19 超伝導発現と格子振動・電子励起との相関	51
Topic 20 原子核の共鳴を利用した超高分解能分光法の開発	53
■ 高圧地球科学 / 地球深部の物質の構造を探る	55
Topic 21 ポストペロフスカイト相の構造決定	57
Topic 22 マントル遷移層の化学組成解明	59
Topic 23 天王星・海王星の鉱物を合成	61
■ 環境・エネルギー / 人類生存の礎をマイクロに解明する	63
Topic 24 ナノ細孔材料へのガス分子吸着現象の解明	65
Topic 25 電池材料の研究	67
Topic 26 ごみ焼却でのダイオキシン発生のメカニズム	69
Topic 27 重金属高蓄積植物のメカニズムの研究	71
■ 核物理 / 高エネルギー光ビームで物質の究極を探る	73
Topic 28 クォーク 5 個からなる新しい粒子の発見	75

SPring-8 とは

「百聞は一見にしかず」という諺があります。この諺については、多くの人々が「確かにそうだ」と実感していることでしょう。このことは、我々人類が物事を認識する際に、いかに多くの情報を「目」から得ているかを端的に表しています。「目で見ると」ためには「光」が必要であり、我々は「光が当たることで物の姿を見ている」わけです。日常生活では自然光あるいは蛍光灯などでものを見ていますが、科学の世界でも「見る」ことはたいへん重要なのです。しかも、「どのような光」を使って「何を」「どのように見るか」がポイントになってきます。大型放射光施設 SPring-8 は自然現象を微視的に見るための巨大な「科学の目」と言えるでしょう。「微視的世界」と「巨大科学施設」とがどのように結びつき、「何をどのように見る」のかこれから述べていくことにします。



温度コントロールされている蓄積リング棟実験ホール。ここで様々な成果が生まれている。

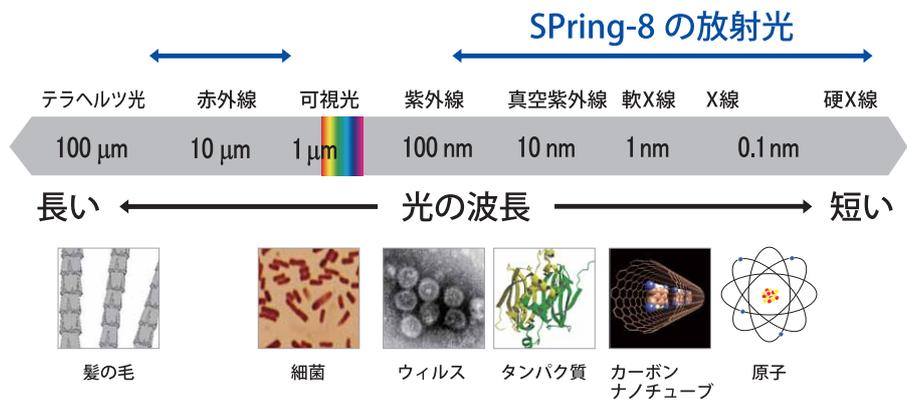


図 1. 明るい光をあてると細部まではっきりと見えます（可視光の例）。

● X線でものを見る

太陽光のような目に見える光(可視光)で観測される世界や、人が手で触れるような大きさの世界を支配する科学法則の多くはすでに解明され、人類の知的探究心はさらにマイクロな世界の現象究明へと向かっています。

SPring-8での研究対象は、原子・分子の世界であり、物質の電子状態などの性質を科学的に探究し、マイクロな世界の現象や諸構造を理解することです。その際、物質内部のマイクロな世界を照らし出すのに必要な光として、透過力の強いX線を用います。SPring-8は世界一強力なX線をつくり出しマイクロな世界を観測することのできる「巨大な顕微鏡」といえるでしょう。

光学顕微鏡で試料を観察したときに、倍率を50倍、100倍、200倍と上げていくと、顕微鏡の視野内が徐々に暗くなっていきます。これは、より微細な領域を観察しようとするにつれ、そこに当たっている光の量が減ってくるためです。原子・分子の世界を観測できるようにするためには、微細な領域をも十分明るく照らし出せる光、すなわち、「よく絞られた強いX線」が必要となります(図1)。そのために、SPring-8では電子蓄積リングと呼ばれる大型の加速器を建設し、「放射光」と呼ばれる「高指向性の強力なX線」を発生させ、利用しているのです。放射光はマイクロの世界を探求するのに大変有用な光です。

● 大きな装置でマイクロに挑む

兵庫県西部の播磨科学公園都市に建設されたSPring-8の敷地内には、一周が1436 mある巨大な銀色のドーナツ型の建物(東京ドームの3倍の直径をもつ)があり、この中に電子蓄積リングが設置されています。蓄積リングの中では、電子の塊(電子ビーム)がほぼ光速で周回しており、電子ビームを形成するそれぞれの電子が放射光(X線)を発生します。電子が円形の軌道上を周回するように軌道に沿って電磁石を設置し、電子軌道を曲げています。電子ビームがこの電磁石によって進行方向を変えられると、軌道接線方向に向かって、放射光と呼ばれる指向性の高い強力なX線が発生します。SPring-8では、加速器(蓄積リング)を用いて、「わざと電子ビームの軌道を曲げる」ことにより放射光を発生させ、それを利用しているわけです。

放射光には次のような優れた特徴があります。

- きわめて明るい
- 指向性が強く広がりにくい
- 赤外線からX線までの広い波長領域の光である
- 偏光している
- 短周期で明滅するパルス光である

これらの性質を利用して、多様な科学実験が行われます。

SPring-8のX線(放射光)には「エネルギーも輝度もきわめて高い」という優れた特性があります。このようなX線をつくるために、電子ビームエネルギーを80億電子ボルトに、また加速器の周長を1436 mにしているのです。電子ビームエネルギーが高いと、より透過力の強い高エネルギーX線(硬X線と呼ばれ、きわめて波長が短い)を発生できます。

加速器の周長が長いと、電子ビームを小さく絞り込むことができ、結果的に電子ビームから放射されるX線も細く絞り込まれることになります。絞り込まれたX線であるために、ミクロの微小領域であってもそこを明るく照らし出すことができるわけです。

ただ明るい(光子数が多い)だけでは十分ではなく、それが広がらずに絞り込まれていること、すなわち、「高輝度」であることが重要です。周長が長いと強力な放射光を発生させるために必要な光増強器(挿入光源)を電子ビーム軌道上に設置することができます(図2)。また、放射光の採光口も数多く設置できるため、高価な装置を有効に利用できるというメリットがあり、現在、SPring-8では最大62カ所での同時実験が可能です。

● 放射光で調べる

では、この放射光X線を使ってどのようにものを見ているのでしょうか。我々が景色を見るときには太陽光が風物に当たり、その反射光が目のレンズを通して網膜上に結像し、景色の像ができるわけです。X線で物質の微細構造等を見るには、X線をその物質に当て、出てくるX線と照射後の試料の状態を観測する必要があります。観測法は2つに大別されます。

ひとつは、試料に照射した後のX線を検出する方法です。透過力の強いX線は試料の物質内部に深く入り込み、物質を構成する原子・分子からさまざまな「作用」を受け、物質の物理的「情報」をもって試料から出てきます。たとえば、物質内部になんらかの構造体があれば、それによって起こるX線の回折や散乱の様子が「情報」となります(図3a)。

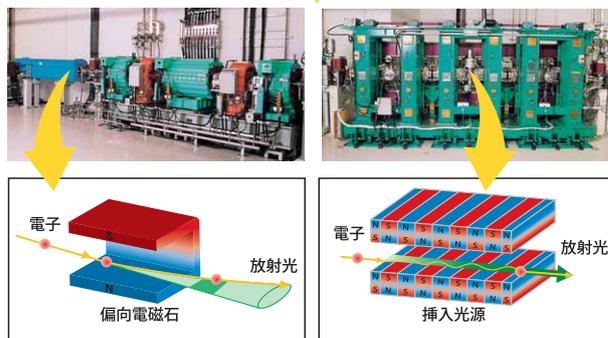


図2.蓄積リング棟内には、電子ビームを周回させる装置、偏向電磁石と挿入光源(光増強器)があり、それぞれが放射光を発生させます。

もうひとつは、X線を照射し試料を物理的に刺激し、試料がその後どうなるかを調べることです。X線のエネルギーを変えながら、物質によるX線エネルギーの吸収状態を見る、あるいは照射後に物質から二次的に放出される光や電子を調べるなどの方法があります(図3b)。具体的には以下のような手法です。

(1) X線回折・散乱法

X線は光の仲間なので「波」としての性質があることから、結晶状の物質に当たった場合、原子・分子の並び方の条件(ブラッグ条件)が整っているとX線が回折され(曲がり広がり)ます。この回折像を撮り、回折X線の位置と強度を解析することで結晶構造に関する情報が得られます。散乱角度の非常に小さい小角X線散乱(SAXS)では、結晶構造のみならず、1 nmから1 μmまでの大きさの微粒子の状態や試料の不均一構造を解析できます。

(2) イメージング

X線による物質の透視画像を撮影し、物質によるX線の吸収率の違いから内部構造の情報を得ます。放射光は平行性が高く、一般のレントゲン撮影に比べて格段に解像度のよい画像が得られます。指向性の強いX線をさらに光学的手法で絞り込み、マイクロビームさらにはナノビームをつくって微小物体のX線CT画像を得ることもできます。

(3) X線吸収微細構造解析法(XAFS)

X線を物質に照射するとX線の一部が物質に吸収されます。X線のエネルギーを変えながら物質による吸収率を測定すると、ある特徴的なエネルギーのときに吸収率が大きく変わることがあります。この変わり方が元素固有であるため、エネルギーを変えて吸収される様子を見ると、試料内の特定元素の電子状態や周辺の原子の配列状態がわかります。

(4) 光電子分光法

試料に真空紫外線や軟X線を照射すると電子(光電子)が放出されます。X線のエネルギーを自由に選び、放出された光電子のエネルギー分布や放出角度分布を測定することで、物質の表面や内部の電子状態や化学結合状態を調べることができます。

(5) 蛍光X線分析法

物質にX線を照射すると、物質に含まれる原子から蛍光X線が放出されます。蛍光X線のエネルギーは元素に特有なので、蛍光X線を分析することによって元素の種類と含有量がわかります。

● 巨大にして精密なSPring-8

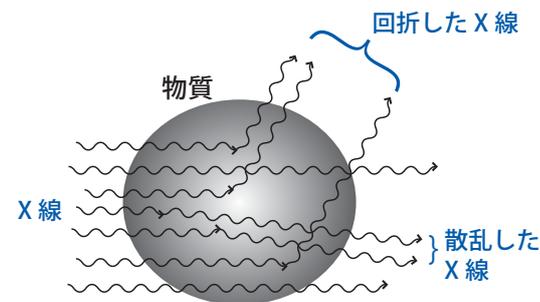
SPring-8のX線の品質は世界一といわれていますが、それは加速器をはじめとする諸装置の性能が優秀であり、SPring-8そのものが先端技術を結集した文字通り精密機械の集合体だからです。高輝度のX線を発生させるには、そのX線を生み出す高品質電子ビームが不可欠ですが、その点、SPring-8蓄積リングの電子ビームの品質は大変優れています。蓄積リングを光速で周回する電子ビームの大きさは進行方向に対して、縦6 μm(マイクロメートル=10⁻⁶ m)×横300 μm×長さ4 mm(標準偏差に基づく)の扁平なビームとなっており(ちなみに髪の毛の太さは100 μmです)、この領域内に80億電子ボルトのエネルギーのそろった100億個の電子が極限まで絞り込まれています。

電子ビームは断面が楕円形をした口径数cmのアルミニウム合金製のビームパイプ中を1秒間に20万回も周回しており、電子ビームが残留ガス等と衝突して散逸しないように、ビームパイプ内部は数十兆分の1気圧という人工衛星が周回する宇宙空間なみの超高真空中に保たれています。電子ビーム軌道を円形にし安定的に周回させるために設置される電磁石には、電子軌道を形成制御する偏向電磁石、軌道補正用の二極電磁石、電子を収束させる四極電磁石、エネルギー偏差を修正する六極電磁石があり、その総数は1500台余になります。重さ数十kg~数百kgの電磁石は磁場性能の製作誤差が0.01%以下に抑えられ、磁石の中心の設置誤差も10 μm以下の精度で円形に配置されています。

一周1436 mの周長を光速で周回する電子ビームの軌道位置は絶えずモニターされており、全周にわたって設置された約300台のビーム位置モニターは測定誤差1 μm以下で電子ビーム位置を測定することができます。この計測精度を用いると、1436 mの周長が1日に2回周期的に10 μm変動していることがわかります。この変動は、月が地球に及ぼす潮汐力による地表面の変形の結果なのですが、それさえも計測可能なのです。それは東京~大阪間の距離が5 mm伸縮するのを識別することにも相当します。

加速器の装置を収納する建物は日照等の影響で伸び縮みします。そこで、加速器本体を収納する筐体(機器を収納し防護する外箱)と建物を物理的に切り離しています。また、機器の変動要因やビーム安定化の阻害要因となる空調や

(a) X線の回折・散乱



(b) X線エネルギーの吸収

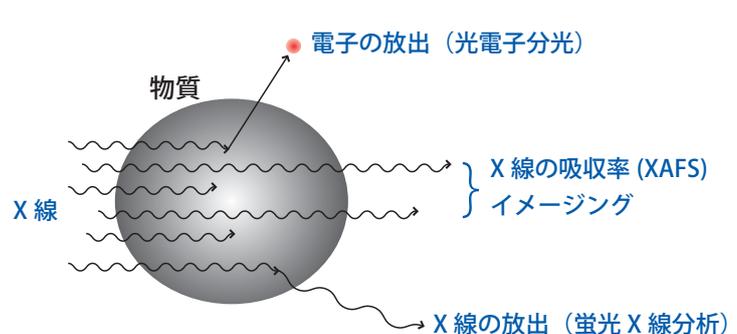


図3. X線を使って未知の物質を調べる

(a) X線は原子・分子と相互作用し回折・散乱する。その回折・散乱の情報が物質の構造を知る手がかりを与える。

(b) X線を物質に照射し、X線の吸収率や物質から放出されるX線や電子を調べることで物質内部の情報が得られる。

冷却水による温度変化、さらには諸々の振動の抑制除去対策もとられています。

このように精密かつ巨大なSPring-8の装置・設備群の建設地には、高度の安定性を確保する必要上、兵庫県西播磨の三原栗山と呼ばれる岩山が選ばれ、岩を削り露出させた巨大岩盤上に、世界に誇る一大研究施設が建設されました。

●特徴と工夫

SPring-8には電子ビームを徐々に加速し80億電子ボルトにするための入射用加速器があります。電子ビームはまず、長さ140 mの線型加速器で10億電子ボルトまで加速され、さらに周長400 mのブースターシンクロトロンで80億電子ボルトまで加速されたあと、蓄積リングに入射されます。蓄積リングの真空度がいかに高くても電子ビーム中の電子同士の散乱などで電子ビームは徐々に失われ時間とともにその強度は下がるので、その寿命は有限です。そうするとX線の輝度も低下するので、失われた電子ビームの分を補填して一定のX線強度が得られるような運転(トップアップ運転)をしています。ブースターシンクロトロンのエネルギーが蓄積リングと同一の80億電子ボルトであることもフルエネルギーの入射を可能にしています。もしこれが違っていると、電子ビームが減るたびに毎回蓄積リングのエネルギーを下げてビームを入射して

加速するか、一旦ビームを廃棄して新たにビームを入射して加速する必要があり、この間、実験が中断されてしまうこととなります。

SPring-8では軟X線(長波長)から硬X線(短波長)までの広い範囲で高輝度のX線を発生させています。このために電子ビーム軌道上に5 m長の挿入光源が設置されています。挿入光源内部には数cm幅の永久磁石が電子軌道に沿って上下に多数配列設置されており、その間を電子が通過すると多数回軌道変動を受け、強力な放射光を生み出すことができます。これがアンジュレータ(挿入光源)という装置です(図2)。SPring-8ではこの磁石列を超高真空中に設置することで磁石列間のギャップを数mmまで狭め、さらに強力なX線を発生させるという世界に誇る技術を開発し、世界中に大きな影響を与えました。蓄積リングには25 mの長い直線部分が4カ所あり、そこに挿入光源を複数台設置して強力なX線を発生させるなど、その他の放射光施設にない特徴もあります。

これまで述べてきたように、SPring-8には国産の高度な精密加工技術、電子制御技術、土木工学技術、計測測定技術、超高真空技術などの先端的な技術が結集されています。そこから生み出される数々の成果は広く学術分野から産業分野まで多岐にわたり、SPring-8は科学技術立国の礎と言えます(図4)。SPring-8で得られた成果のハイライトをこの冊子で紹介していきます。

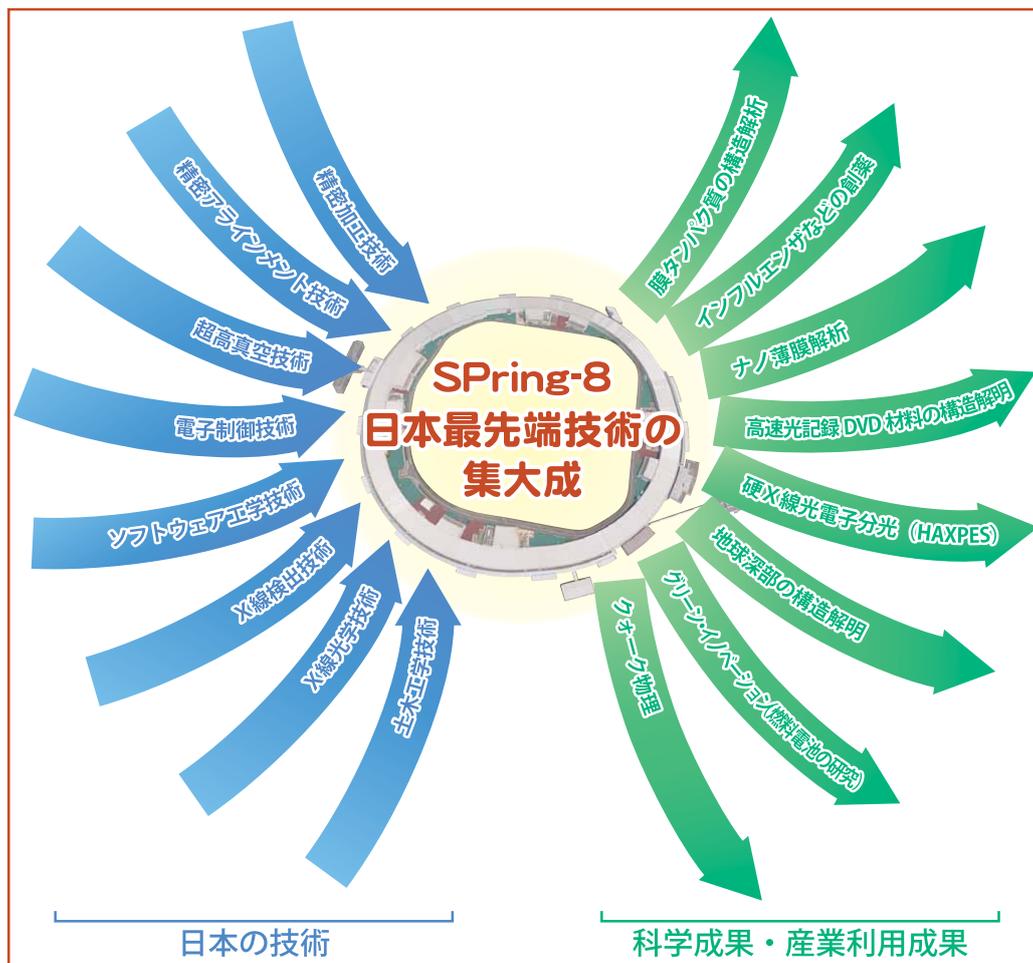


図 4. SPring-8を支える国産技術とその融合から生み出される研究成果

タンパク質構造解析における圧倒的な実力

ライフサイエンス(生命科学)研究は、生命現象のメカニズムを解明する基礎科学として重要であるとともに、その知識を応用することで医療の発展、食料・環境問題の解決につながり、生活の向上や経済の発展に大きく寄与する。

生体は、タンパク質やDNAなどの多種多様な分子が混在しながらも、階層性のある構造と、乱雑ではなく秩序あるふるまいをする、いわゆる複雑系であることに特徴がある。従って、生命を研究するとき、原子・分子から細胞内小器官や細胞、器官にいたるスケールの異なる階層にも着目し、それぞれのスケールに応じた測定手法を用意する必要がある。また生命が「生きている」その動的なふるまいを調べることも重要である。このように、個体レベルから分子レベルにいたるスケールはサブナノメートルからメートルオーダーの幅広い空間的視野を必要とする(図1)。SPring-8の放射光X線は、その電子との相互作用によって、生命を広い視野で高い精度の画像として描き出すのに特に有効である。

まず、分子のレベルに着目すると、生命の活動を担うタンパク質がある。タンパク質はその立体構造が個々のタンパク質特有の機能を発現する。この構造と機能を解明するのが構造生物学であり、この構造を精密に決定するもっとも有力な手法がX線結晶構造解析法である。タンパク質を結晶化し、X線を照射して回折像を得る(図2)。このデータをもとにして分子構造を解析する。

タンパク質は数千万種類あるともいわれているが、構成する基本構造は約1万種類程度しかないと考えられている。ヒトゲノム解読完了後、ポストゲノム時代の到来とともに2002年度に開始された国家プロジェクト「タンパク3000プロジェクト」は、戦略的に資源を投入してタンパク質の立体構造及びその機能を解析する研究基盤を整え、基本構造の3分の1にあたる約3000種の構造を解析することを目指した。これによって、世界に先駆けて成果を得て、その応用を視野に入れ、適切な権利化・技術移転を推進するのである。タンパク質は多くの疾患に関わっており、その構造及び機能を解析すれば、新薬開発も加速する。長期的視野に立って、研究成果を国民の健康増進、長寿に反映させることが本プロジェクトの目標だった。本プロジェクトは、2006年度に終了したが、SPring-8は、その中心的な役割を果たした。国際的なタンパク質データベース(PDB)に登録されたタンパク質構造データの80%以上はX線結晶構造解析法によるものであり、PDB登録データのうち、アジア地域においてはSPring-8で計測されたデータに基づくものが65%を占める。この数字は、タンパク質の構造解析におけるSPring-8の存在感を強く印象づける。

タンパク質の立体構造解析には、結晶化が不可欠だが、依然として結晶化そのものが難しく、構造決定に十分なサイズの結晶を得ることはさらに難度が高い。特に膜タンパク質やタンパク質複合体などの生命現象の理解や新薬開発に重要なタンパク質の多くは、この高難度タンパク質である。SPring-8の高輝度放射光X線を用いれば、小さな結晶からでも精密な構造情報を取得でき、高難度タンパク質であるロドプシン、カルシウムポンプ、ギャップ結合チャンネル、細菌べん毛タンパク質(フラジェリン)などの構造解明に貢献した。

現在、タンパク3000プロジェクトに引き続き、重要なタンパク質に的を絞って構造研究を行う「ターゲットタンパク研究プログラム」が実施されており、さらに小さな結晶サイズに対応して、マイクロビームと呼ばれる直径1マイクロメートル(10^{-6} m)ほどの細いX線ビームが使用できるビームラインの建設を進めている(2010年5月利用開始予定)。これによって、さらに高難度タンパク質の構造解析が促進されると期待されている。

分子1個から器官・臓器までを可視化する

一方、生命の「動き」に迫るためにはどうすればよいだろうか。タンパク質の結晶構造は静的なものだが、タンパク質の動きをいくつかの局面で止めることによって、機能の断面を描き出し、数多くの局面の構造をつなぎ合わせることでタンパク質分子の機能を明らかにできる。これによって、カルシウムポンプの動的な様相まで明らかになった。また、結晶解析だけで明らかにならない側面を他の手法との組み合わせで明らかにすることも可能である。電子線回折法との組み合わせはその代表的な方法であり、ギャップ結合チャンネルやバクテリアのべん毛の解析で威力を発揮した。

タンパク質の動きを観察するためには、そのふるまいを直接溶液中で観察することも重要である。X線溶液散乱法は、分子の解離会合や巨視的な構造変化をとらえるのに適した手法である。この利点を生かし、複雑なシステムからひとまとまりの分子団を切り取って溶液中に実現することで、複数

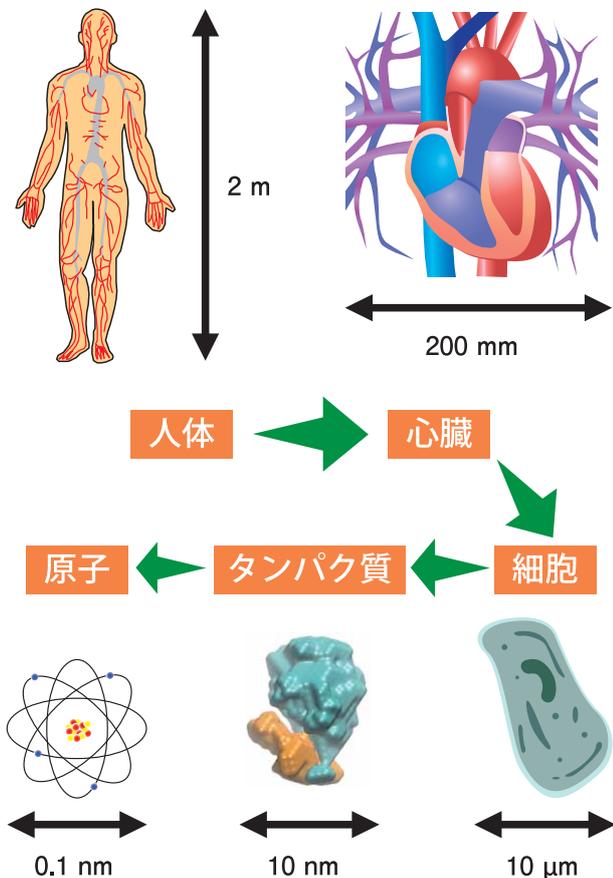


図 1. 生物とスケール

のタンパク質から構成されるバクテリアの時計システムを観察するのに成功した。

こうした手法は、複数の分子をまとめて取り扱うことでX線と電子の相互作用を増幅し、検出しやすい状態をつくる。この結果、高分解能の絵は描けるものの、個々の分子の様相を描くことは困難である。これを乗り越えるために、ラベルを分子につけ、1つの分子のふるまいを直接観察する方法も開発されている。タンパク質につけられた金の小さな結晶が出すX線回折のシグナルを追跡してその運動を見るという手法によって、カリウムチャンネルの運動をリアルタイムに描き出した。

一方、SPring-8の強力なX線は、生体内で、分子のふるまいを明らかにすることにも成功している。心臓の心筋収縮の実体であるミオシンというタンパク分子の働きを生体内で観察することはこれまで困難だった。しかしSPring-8において、生きたマウスの心臓にX線ビームを透過させ、ミオシンなどの筋収縮に関わるタンパク質からX線回折を記録することに成功した。この成果は心機能障害の診断に使用できる可能性もある。

さらに、細胞を飛び越え、器官・臓器レベルの観察には透過X線撮影法が欠かせない。屈折コントラスト法によるX線撮影、放射光X線CT法やX線マイクロビームを使ったマイクロCT法によるイメージングでは、病院などの通常のX線イメージングよりも解像度の高いデータが得られる。またX線が試料を通過したときの波面のゆがみ(位相差)を測定する位相差X線CT法では、ラットの脳の構造を鮮明にとらえることができる。生きた小動物の心臓や肺などの一定のリズムで大きく運動する臓器のX線撮影も、撮影タイミングを心拍や呼吸と同期させることにより可能である。ウサギ新生児をモデルとして、屈折コントラスト法というイメージング手法を用いて肺の中に空気が入っていく様子を観察した。このような高分解能の肺の観察が行えるのは世界でもSPring-8だけである。

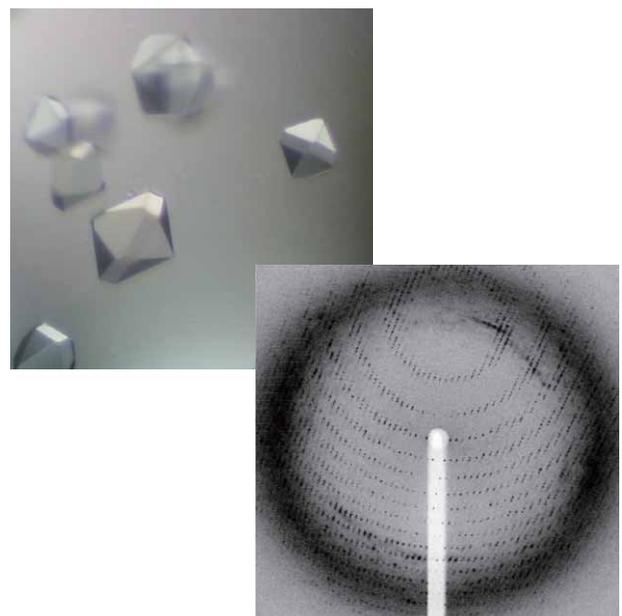


図 2. タンパク質結晶 (上)・回折像 (下)

生体膜におけるタンパク質のふるまいを探る

生命の基本単位である細胞は、リン脂質の二重膜である細胞膜で包まれている。さらに核、ミトコンドリアなど細胞内小器官もリン脂質膜で囲まれている。これらの膜には、タンパク質の3分の1を占めるさまざまな「膜タンパク」があり、多様な機能を発揮する。例えば、神経が興奮するとナトリウムを細胞内へ、カリウムを細胞外へ流入出させるのも膜タンパク質だ。細胞膜に埋まったこの扱いのやっかいな膜タンパクの構造と機能の謎解きは困難を極め、生物学の中心的なターゲットのひとつとなっている。SPring-8では、膜タンパクの構造の可視化が次々と実現し、医学や薬学の進歩を牽引している。

ロドプシンの構造の可視化に成功

網膜の視覚センサー分子、ロドプシンは視覚というもっとも情報の多い信号を受ける。このロドプシンは「Gタンパク質共役受容体(GPCR)」の一種でもある。GPCRは超高感度センサー膜タンパクとして幅広く活躍しており、視覚・嗅覚信号や免疫信号などのわずかな信号にきわめて敏感に反応し、多くの機能を連鎖的に作動させるスイッチの役割を担う。

理化学研究所(理研)播磨研究所の宮野雅司主任研究員とワシントン大学のバルチェフスキー教授の研究グループはウシ・ロドプシンの構造解析を続けてきた。「GPCRの8割はロドプシンタイプですが、ロドプシンは結晶化が困難な上、結晶の再現性が悪く、構造解析が進んでいませんでした」と宮野主任研究員は語る。

ロドプシンの結晶化は案の定困難を極めたが、ワシントン大学の岡田哲二研究員(現・学習院大学教授)は理研と名古屋大学の研究室における5年以上の地道な努力の結果その結晶化に成功した。この結晶が2000年初春にSPring-8に持ち込まれた。理研の山本雅貴研究員(現・基盤研究部長)を含む研究グループは、多波長異常分散(MAD)法に最適化した理研構造生物学IビームラインBL45XUで数十の結晶でX線回折実験を試みた。MAD法は原子の散乱を波長ごとにとらえる解析法で、水銀で標識したタンパクを用いれば、ただ1つの結晶からでも構造の解析ができる。

研究グループはデータの解析を進めると、ロドプシンおよびそれに結合したビタミンA誘導体レチナールの構造決定に成功した(図1)。ウシ・ロドプシンは7本の α ヘリックスをもつ。 α ヘリックスとは、アミノ酸がらせん状に結合したタンパク質の基本構造である。 α ヘリックスは細胞膜の内外を貫通する形で存在し、最後の1つは短く90度に曲がっていた。さらに視覚に疾患をもたらす突然変異の多くは α ヘリックス間を安定化させる水素結合部分のアミノ酸変異であることも判明した。

この研究成果は2000年8月に米科学誌『Science』に発表され、同誌の査読者からは「この分野における15年間の研究でもっとも重要な論文」との評価を受けた。現在開発されている医薬品のなんと半分はGPCRを標的としており、代表的なGPCRであるロドプシンの構造に関する一連の発見は医薬品開発の基盤となる知見とされ、論文の引用件数は世界でもトップレベルの2700件に達している。

宮野主任研究員と岡田教授は、この業績により2010年度

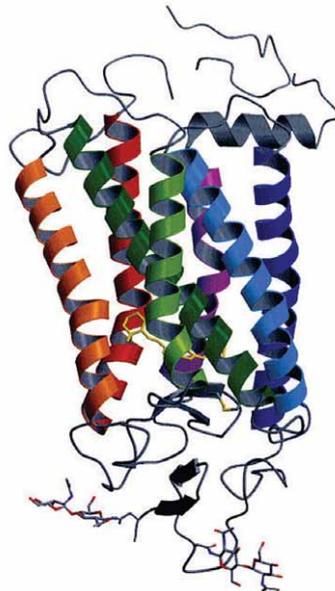


図1. ウシ・ロドプシン結晶構造の模式図

7つの α ヘリックスが細胞膜の内外を貫く構造や90度に曲がった短い α ヘリックスの存在などが確認された。黄色の分子がレチナールである。

文部科学大臣表彰(研究部門)を受賞した。

カルシウムポンプの構造を解明する

筋肉には筋小胞体という袋状のカルシウム貯蔵庫がある。小胞体からカルシウムが放出されると筋繊維は収縮し、カルシウムが小胞体に戻ると筋繊維は弛緩する。このカルシウムの移動の積み重ねが筋肉運動となる。ただし小胞体内部は外部の1万倍のカルシウム濃度であり、出すのはたやすいが、戻すのは濃度差に逆らう力仕事だ。小胞体においてカルシウムを汲み上げるポンプもまた膜タンパクである。このカルシウムポンプはアデノシン三リン酸(ATP)の分解によって得られるエネルギーにより駆動されている。

東京大学の豊島近教授の研究チームは、このカルシウムポンプの研究を続けてきた。「目標はカルシウムポンプの原子構造を解明することでした」と豊島教授は語る。研究グループはまず1996年に、カルシウムポンプタンパク質の結晶化に世界で初めて成功した。高性能電子顕微鏡でこの結晶の構造解析を進めたが、ヘリックスの存在が確認できる程度で、原子構造の解明は望むべくもなかった。

ちょうどそのころSPring-8が開設され、豊島教授は、X線回折による解析を試みることにした。1998年秋、構造生物学IビームラインBL41XUにカルシウムポンプの結晶が持ち

込まれた。X線の解析には、結晶に厚さが必要だが、当時得ていた結晶は数 μm と薄かった。「ただし初回の解析で一定の成果を上げ、厚さが増せば目的は達せるという感触は得ました」と豊島教授。その後、結晶を厚くする研究が続けられ、それとともにデータの質は高まっていった。

そして2000年6月、0.26 nm(ナノメートル= 10^{-9} m)の高分解能で回折データを集めることに成功し、カルシウム結合時と非結合時のポンプタンパク質の立体構造が解明された。世界初のカルシウムポンプの立体構造図は、英科学誌『Nature』の表紙を飾り、研究成果が詳報された。

続いて2002年8月、研究グループは、カルシウム運搬後のカルシウムポンプの構造を解明した。カルシウムポンプは10本の α ヘリックスとA、N、Pの3つの細胞質領域(ドメイン)で構成されているが、桶のように寄り集まった α ヘリックスの1本が、結合していたカルシウムを放出するためにピストンのように上下運動をし、カルシウムポンプ全体が大きく動くことがわかった。こんな手押しポンプのような動きは、世界中の科学者の誰も想像していなかった。

豊島教授たちは、2004年までに4段階のカルシウムポンプの構造を解明し(図2)、その詳細が『Nature』で計4回紹介された。類縁の膜タンパクであるナトリウムポンプの発見はノーベル賞に輝いたが、カルシウムポンプの研究成果も

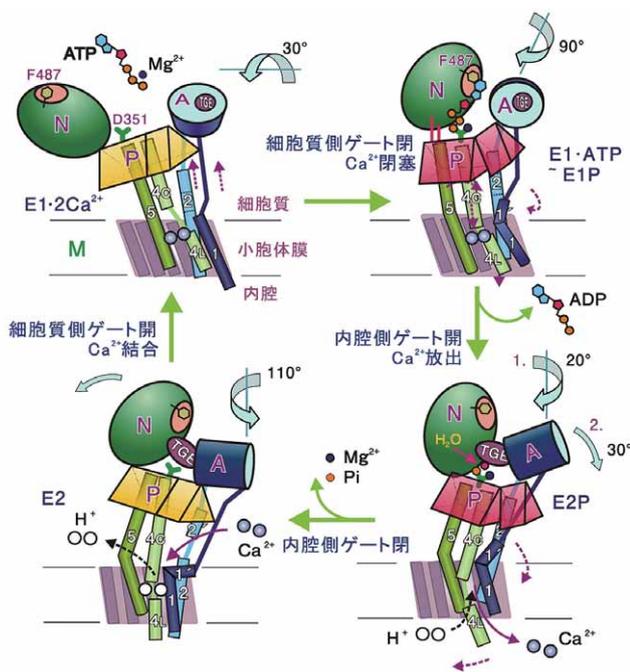


図 2. カルシウムポンプ機構の模式図

左下: カルシウムがない状態では3つのドメインは寄り集まっている。
 左上: カルシウムイオンがポンプタンパクに結合するとドメインは開く。
 右上: NドメインがPドメインに近付き、ATPがNドメインとPドメインを橋渡し、A・Nドメインも結合。またAドメインとM1ヘリックスがポンプの入り口をふさぐ。右下: Aドメインが回転し、M1ヘリックスの向きが変わり、M4ヘリックスの下半分(M4L)が向きを変え、内腔側のゲートが開く。またPドメインが傾斜し、M5ヘリックスが湾曲し、M3, M4ヘリックスがピストンのように下がって、カルシウムイオンを押し出す。

それに匹敵する。この一連の「カルシウムポンプ作動機構の解明」の業績によって、豊島教授は2009年度朝日賞を受賞した。

細胞間を連結するギャップ結合チャンネル

細胞は緻密な連携によって機能している。例えば心筋細胞どうしが歩調を合わせることで心臓は規則正しく拍動する。この連携の要となるギャップ結合チャンネルも膜タンパクである。なんとギャップ結合チャンネルは、2つの細胞を高架橋のように直接連結しているのだ。

2007年に京都大学のグループが、チャンネルの閉じた状態の構造を電子顕微鏡によって確認したが、開いた状態の構造をSPRing-8のX線結晶構造解析法で解明したのが兵庫県立大学の月原富武特任教授(大阪大学名誉教授)の研究グループだ。「ギャップ結合チャンネルは鼓に似た形をしており、分子の長軸に沿って約1.4 nmの空洞があり、小さな分子やイオンが透過できるようになっていたのです」と月原教授は語る。

閉じた状態ではチャンネル孔上部に構造体が見られ、これがチャンネルをブロックしていると推測されたが、開いた状態ではチャンネル孔上部に短い6つの α ヘリックスが漏斗状の構造をつくり、チャンネルをふさぐ存在はなかった(図3)。

研究の成果は2009年4月に『Nature』に掲載された。ギャップ結合チャンネルを構成するタンパク質は人間で20種類以上が見つかっており、類似した構造をもつ変異体が多く、多くの疾患の原因となっていると考えられ、構造解明によって有効な治療法が得られることが期待されている。

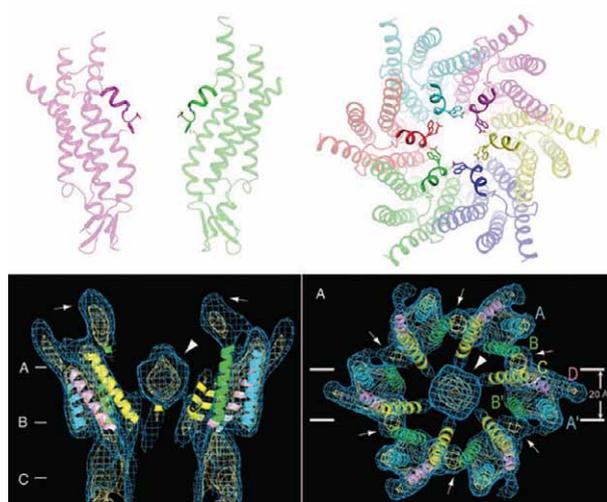


図 3. ギャップ結合チャンネルの開状態(上)と閉状態(下)との比較

開いた状態ではチャンネル孔の上部に短い6つの α ヘリックスからなる漏斗状の構造が確認され、チャンネルの透過経路にはこれを塞ぐようなものは見られなかった。(下図はA. Oshima et al., Proc. Natl. Acade. Sci. USA 2007 104(24), 10034-10039より引用)

タンパク分子にひそむ究極のスイッチ機構を解明する

サルモネラ菌、大腸菌などの細菌は、数本のべん毛という器官をプロペラのように回転させ移動している。根元に毎秒 200 ~ 400 回という高速回転をするモーターと軸受け、回転シャフトなどをもち、べん毛繊維をプロペラのように回転させ、1 秒間に体長の 20 倍もの距離を移動する。人間のサイズに換算すると、時速 100 km 以上のスピードである。まさにパワフルにして精巧なナノマシンなのだ。そして細菌の敏捷な方向転換を可能にしているのが、べん毛を構成するタンパク質分子内のスイッチ機構だ。SPring-8 において、ナノテクノロジーのヒントが詰まった究極の省エネルギー機関であるべん毛のスイッチ機構が世界で初めて解明された。

原子レベルのタンパク質構造解析

べん毛繊維は直径 20 nm (ナノメートル = 10^{-9} m)、長さ十数 μm で、素繊維と呼ばれる 11 本の細長い繊維が円筒状の束になってできている (図 1、図 3)。この素繊維を構成するのがフラジェリンという分子量約 5 万のタンパク質分子である。フラジェリン分子がすべて同じ大きさで形であれば、べん毛繊維は直線状の繊維にしかならず、べん毛モーターがいくら高速回転しても推進力は発生しないが、細菌はきわめて敏捷に方向転換を行い、自在な動きを見せる。これは、周期長が 5.19 nm と 5.27 nm とわずかに異なる素繊維がべん毛繊維を形成する 11 本のうちに混在することによって、べん毛が緩やかにねじれて左巻きらせん構造を形成しているからである。

細胞膜内で高速回転するべん毛モーターが急反転すると、べん毛繊維にねじれが加わり、何本かの素繊維構造が切り替わって、らせんが左巻きから右巻きに変換する。まっすぐ泳ぐとき束になっていたべん毛は、これによってほぐれ、推進力のアンバランスが生じることで運動方向を変えているのだ。わずか 0.08 nm というフラジェリン分子の周期差が敏捷な方向転換を可能にしているわけだ。

べん毛は、ナノマシン開発をめざす世界中の科学者が競って研究しており、べん毛繊維については、2 次構造の分布や配列様式などは明らかになっていたが、素繊維の高精度スイッチ機構の実態は不明だった。これを解明するには、原子レベルでの詳細な構造決定が必要だったが、その解析には誰も成功していなかった。

1996 年 8 月、この未踏の領域に足を踏み入れたのが、松下電器産業先端技術研究所の難波啓一リサーチディレクター (現・大阪大学教授) がリーダーを務める科学技術振興事業団・創造科学技術推進事業 (ERATO) 難波プロトニックナノマシンプロジェクトの研究チームだった。「私たちは、フラジェリン分子の立体構造解明をめざしましたが、フラジェリン分子の結晶試料の大きさはせいぜい数 μm で、一般の X 線装置でデータ収集できるようなしるものではありませんでした」と難波教授は当時を振り返る。

そこで研究チームは世界一の解析能力を誇る SPring-8 の高輝度 X 線に期待を寄せた。

ただしここにも難関があった。フラジェリン分子の立体構造解明には、分子が整然と並んだ結晶試料が必要だが、フラジェリン分子は重合して長い繊維状になりやすく、結晶化が困難

だった。そこで、サルモネラ菌のべん毛のフラジェリン分子から繊維形成と構造安定化に重要な領域を切り取り、繊維構造形成能力を失った分子量約 4 万のフラグメント (F41 と略記) を調製した。そして、これを用いて良質な結晶試料の作成を成功させたのである。

1998 年 2 月、研究チームはこの試料を SPring-8 に持ち込み、理研構造生物学ビームライン I BL45XU において多波長異常分散法 (MAD 法) による解析を開始した。MAD 法とは、タンパク質の結晶試料に X 線を照射したとき、特定の原子によって散乱される X 線の強度が、照射 X 線の波長に応じて異なるという現象を利用し、結晶構造を解析する方法である。「試料は厚さ数ミクロンの薄い板状だったため、データ収集は困難を極めました。結晶を凍結させる際に平板を保つよう工夫を重ね、0.2 nm の分解能でフラジェリン分子の構造を決定することができました」と難波教授。

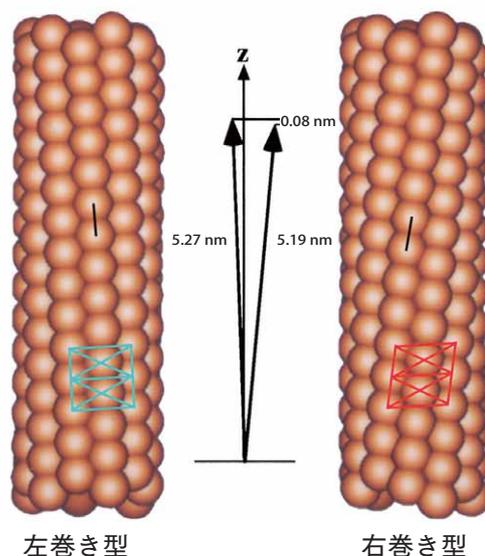


図 1. 11 本の素繊維からなるべん毛繊維の 2 状態
粒子状に示しているのがフラジェリン分子。素繊維の周期長は約 5.2 nm だが、右巻きらせんと左巻きらせんでは周期長が 0.08 nm 異なるために、曲がってねじれたらせん型プロペラを形成できる。

コンピュータ・シミュレーションでスイッチ作用を再現

F41は3つの領域D1、D2、D3からなり、D1領域は3本の長い α ヘリックスと1本の β ヘアピンで構成されていた。 α ヘリックスとはポリペプチド(タンパク質の基本構造)が右巻きらせんに折り畳まれた構造で、 β ヘアピンはポリペプチドがヘアピンのように鋭く折れ曲がった構造である。D2領域とD3領域のほとんどは β シートや β ヘアピンでできていた。そして驚いたことに、モノマーを結晶化したため結晶構造中に見えらるるとはまったく期待していなかったべん毛繊維の構造が、その向きを互い違いにしてシートをつくり、それが積み重なって結晶になっていたのである。

研究グループは、解析データをもとにして素繊維のスイッチ機構をさらに詳細に調べるため、フラジェリン分子のふるまいに関するコンピュータ・シミュレーションを行った。まずフラジェリン分子3個からなるモデル素繊維をコンピュータの中につくり、

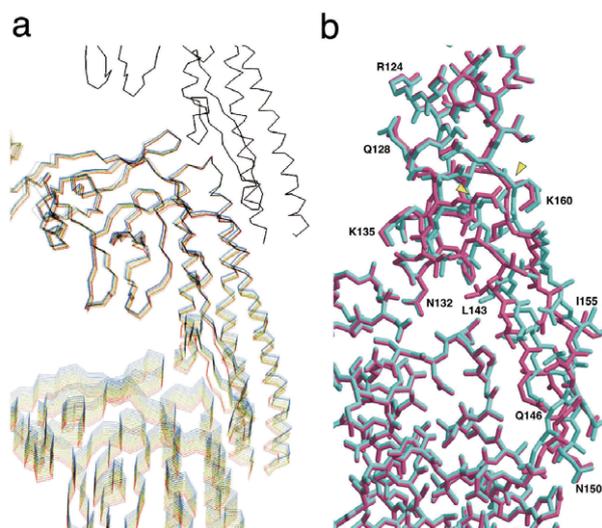


図 2. スイッチ作用のコンピュータ・シミュレーション

a図は、フラジェリン3分子からなる素繊維モデルによる、素繊維周期長の高精度スイッチを実現するフラジェリン構造変化のコンピュータ・シミュレーションの様子を示す。3分子の一番上を固定したまま一番下の分子を0.01 nmずつ下へずらして素繊維を引き延ばし、真ん中の分子に機械的なストレスを与えてその反応を見た。シミュレーション全体から0.05 nmごとの12ステップを青から赤へ虹色にして重ね書きしてある。表示したステップ9(引き延ばし距離0.45 nm)までは分子全体が徐々に引き延ばされるのみであるが、ステップ9からステップ10(引き延ばし距離0.5 nm)の間で β ヘアピン周辺に明確な構造変化が見える。

b図は、a図のシミュレーションで構造変化が観察された β ヘアピン周辺構造を拡大し、スイッチ前後で2つ重ね合わせて示したものの。スイッチ前がシアン、スイッチ後が濃いピンク。上のフラジェリン分子の β ヘアピン(中程右側から右下に伸びる構造で、N132からL143、Q146、N150、I155を経由してK160まで)のみが急激な構造変化を見せ、ここにスイッチ作用があることを示している。構造変化は、二つの構造が大きくずれていることからわかる。

最上部の分子を固定し、最下部の分子を0.01 nmずつ引き下げ、中央の分子に加わる張力による構造変化を観察した。当初、フラジェリン分子は徐々に伸びるだけだったが、ある程度引き下げた段階で、フラジェリン分子どうしが接触する部分にある β ヘアピンが、わずかに、しかし急激に構造変化した(図2)。「これは周期長を0.08 nm切り替えるスイッチが、このヘアピン付近の構造に存在することを示していたのです」と難波教授。SPring-8で解析されたフラジェリン分子の構造データが可能にした「0.08 nmのトリック」解明の瞬間だった。難波教授たちの研究グループは、フラジェリン分子というタンパク質の中に潜んでいる精巧な力学的スイッチを発見したのである。

「フラジェリン分子が特別なタンパク質であるということではありません。私たちの発見によって、立体構造をもつ無数のタンパク質が実現している精巧な動作機構の一例が実証されたのです」と難波教授は語る。

ナノテクノロジーの研究者たちはタンパク質の構造や機能の究明を続けている。それは、タンパク質がナノマシンとして機能し、ナノマシンの設計原理を秘めているからである。タンパク質のふるまいを原子スケールで探求していくことで、人工ナノマシンの手本となる驚くべき仕組みをタンパク質は私たちに教えてくれるということだ。

そのためには、ナノマシンとして機能するタンパク質の立体構造を解明し、柔軟かつ高精度なタンパク質ナノマシンの設計原理を知る必要がある。その原動力が、ナノスケールの世界に切り込むSPring-8の解析技術なのである。

タンパク分子に潜む超高精度スイッチ機構を解明したERATO難波プロトニックナノマシンプロジェクトの成果は、2001年3月発行の英科学誌『Nature』に掲載され、回転するべん毛繊維の立体構造図が同誌の表紙を飾った。

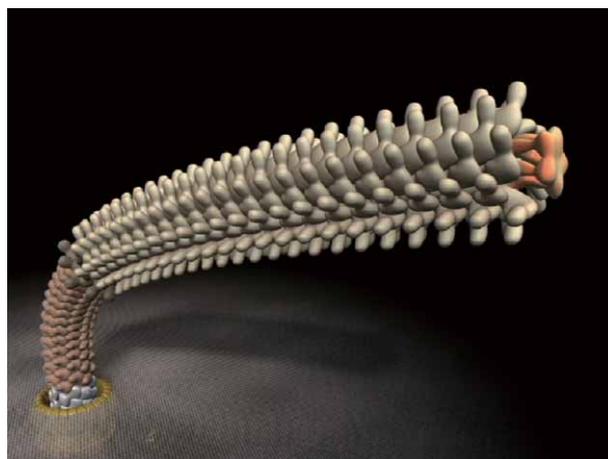


図 3. べん毛のCGイメージ

べん毛は、約30種類のタンパク質分子がそれぞれ数個から数万個自己集合して、リング状やらせん状の構造体を形成する。順序よく構築が進むその自己構築機構もナノマシン実現の貴重な手がかりとなる。

シアノバクテリアの「生体時計」が時を刻む機構を解明する

地球上の生命体の多くは精巧な生体時計を備えており、私たち人間も生体時計を貴重な指針として活動している。生物は、時計が刻む24時間周期の概日リズムを指針に、代謝や光合成といった重要な生命活動を繰り返しているのだ。この生体時計を担う分子は時計タンパク質と総称されるタンパク質群であり、多様な生物を用いてその研究が行われている。SPring-8の高輝度X線は、生体時計を備えたもっとも下等な生物シアノバクテリアを用いて、従来不可能とされてきた時計タンパク質が時々刻々変化する様の可視化を可能とした。この成果は生体時計と病気の間接関係をはじめ、生体時計の基礎研究に新しい境地を開くことになる。

「時計」の原理は 3 種のタンパク質の離合集散

シアノバクテリアで時計機能を担うのは「Kai(カイ)」と呼ばれるタンパク質である。Kaiタンパク質にはKaiA、KaiB、KaiCの3種があり、時計の振り子に相当するのがKaiC。その状態はKaiAやKaiBとの相互作用で変化する。

この相互作用においてはアデノシン三リン酸(ATP)が重要な役割を担う。ATPは生物がエネルギーを保存・活用するために不可欠な物質で「エネルギー通貨」とも称される。アデノシン二リン酸(ADP)がATPになることでエネルギーが蓄積され、逆にATPがADPになることでエネルギーを発生する。このときタンパク質によってはATP由来のリン酸が付加されるリン酸化という現象が起こる。

シアノバクテリアでは、KaiAがKaiCのリン酸化を促し、KaiBがKaiAの働きを抑制することでKaiCの脱リン酸化を促している。ATPをエネルギー源とし、リン酸化と脱リン酸化によってKaiCは「振動」しているのだ。たった3種のタンパク質が時を安定的に刻むというのは驚くべき生命現象である。

この驚異のメカニズムを解明するためには、Kaiタンパク質の構造を明らかにしなければならない。すでに個々の立体構造は判明しているが、結合した複合体構造は把握できていない。複合体は一定の結合状態を保っているのではなく、時々刻々大きさ・形を変化させるからだ。この離合集散は、静的な観察ではとらえることはできず、従来の構造生物学的手法には限界があった。

KaiAとKaiBの巧みなコンビネーション

2005年10月、SPring-8の理研構造生物学ビームライン(BL45XU)を使い、この難題に挑むプロジェクトを開始したのが科学技術振興機構(JST)の秋山修志さきがけ研究者(現・名古屋大学講師)、理化学研究所の前田雄一郎主任研究員(現・名古屋大学教授)たちの研究グループだった。

まずKaiA、KaiB、KaiCをATPと混合し、振動反応を開始させる。これが時刻0時の段階だ。3時間ごとに一定量の試料を反応溶液から抽出し、その一部で「ATPとの結合によってリン酸化されたKaiCの割合」を定量する。

そして残りの試料はBL45XUに持ち込み、72時間、X線小角散乱によって計測した。X線小角散乱とは、X線を照射して散乱するX線のうち、散乱角が小さいものを測定するこ

とにより構造情報を得る手法で、数nm(ナノメートル=10⁻⁹ m)レベルの構造解析が可能だ。散乱したX線はX線用カメラで画像化され、ここから散乱X線の強度・角度分布などを読み取り、それに合致する部品配置を調べる。

測定の結果、入射ビームと同方向に散乱されたX線の強度(原点散乱強度)は約24時間の周期で力強く振動していた。この結果は、Kaiタンパク質が溶液中で離合集散を繰り返していることを示すものだ。さらにKaiCのリン酸化状態も24時間周期で振動していることが確認された(図1)。「興味深いのは、KaiCのリン酸化状態が、試料の重量平均分子量の増減よりも1/4周期進んでいる点でした。この位相差の原因を突き止めるため、KaiAやKaiBを欠損した系について同様の実験を行いました」と秋山講師。

その結果、KaiCと相互作用を及ぼし合うタイミングがKaiAとKaiBでは大きく異なっていることが判明した。両者のふるまいは次のようなものだ。まず3つのKaiタンパク質を混合すると、KaiAは速やかにKaiCに結合し、性急にKaiCをリン酸化する。KaiBはリン酸化が終了した後にKaiCと結合し、ゆっくりと脱リン酸化し、やがてKaiCから離れる。このように俊敏に機能するKaiAとゆっくり機能するKaiBのコンビネーションが

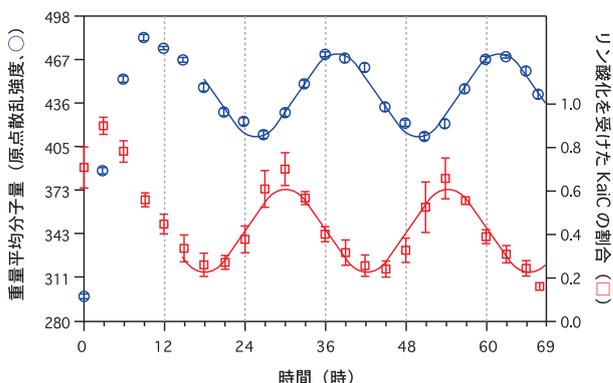


図 1. X線小角散乱を用いて計測した Kai タンパク質の離合集散過程

左軸には、前方に散乱されたX線の強度(原点散乱強度)から見積もった試料の重量平均分子量を、右軸には、同時刻に定量したリン酸化を受けたKaiCの割合(リン酸化状態)がプロットされる。リン酸化状態のほうが重量平均分子量よりも1/4周期進んでいる。

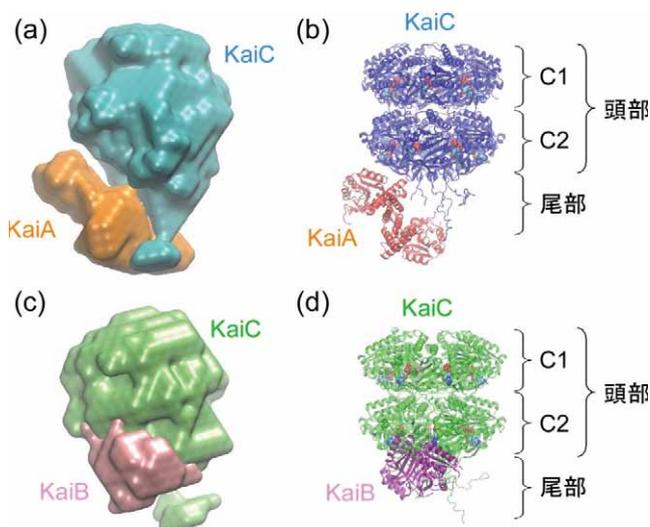


図 2. Kai タンパク質複合体のモデル構造

KaiAとKaiBは、KaiCのC2ドメインから尾部と相互作用を形成している。

位相差を生むのだ。

さらに研究グループは、X線小角散乱測定の情報をもとに離合集散の過程で発生するKaiA・C複合体やKaiB・C複合体の分子形状を調べ、その具体的な構造を解明した(図2)。KaiA・C複合体のサイズは15×15×11 nmだった。KaiCは全体積の80%を占め、球状の頭部と短い尾部から構成されており、頭部の中心には空洞が存在していた。

KaiCの頭部はさらにC1とC2と呼ばれるドメインに分割され、KaiAに相当する残り20%の電子密度はC2ドメインと尾部の近くに局在していることがわかった。一方、KaiB・C複合体は14×13×10 nmで、KaiA・Cよりやや小さい。KaiA・C同様にKaiCに特徴的な形状を確認することができ、全体の13%の体積を占めるKaiBはC2ドメインに作用していると判断できた。

X線小角散乱で調べたこれらの分子形状は、すでに他の研究グループによって発表されていた個々のKaiタンパク質の結晶構造と矛盾することなく、部品配置はスムーズに進んだ。そして秋山研究者たちは、シアノバクテリアの生体時計の結晶構造に関して、それまでに得てきた情報をもとに分析し、2008年3月に論文を発表した。

こうして研究グループは世界で初めて、離合集散するKaiタンパク質の動態を可視化できるレベルまで解析した。

「時計のペースメーカー」の正体

「可視化以上に重要な成果は、どの歯車が時を刻むためのペースメーカーになっているかが読み取れた点です」と秋山講師は語る。ではペースメーカーはどれなのか。

研究グループが目じたのは、リン酸化を受けるアミノ酸がKaiCのC2ドメインに局在しており、KaiAやKaiBとの相互

作用もC2ドメインと尾部で起こっている点だ。この事実、KaiCが自身のリン酸化状態に応じてC2ドメインから尾部の構造を変化させ、KaiAやKaiBを呼び寄せたり、突き放したりしてタイミングを制御していることを意味する(図3)。KaiAやKaiBに動かされているように見えるKaiCがペースメーカーだったのだ。

では、なぜKaiCは、そのように正確なペースを保つことができるのか。これを知るためには、KaiCの構造変化を溶液中で明らかにする必要がある。X線小角散乱法という武器を得た研究グループは、今後、KaiCがペースメーカーとしての機能を発現する機構を解明していくことになる。そしてやがて私たち人間の生体時計のメカニズムも解明されることが期待される。それが実現すれば、生体リズムの不調に由来する睡眠障害の画期的な治療法の確立も夢ではなくなる。

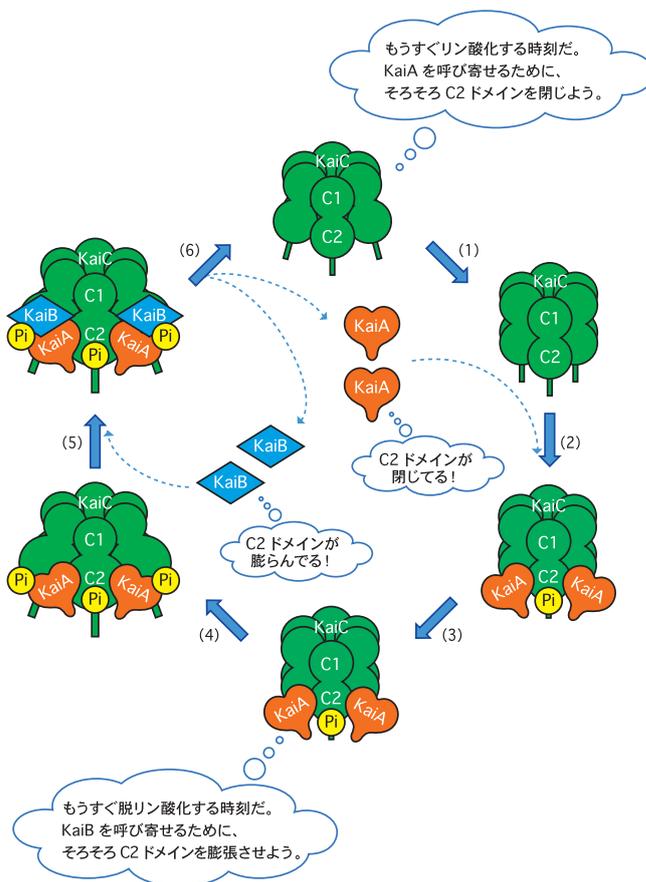


図 3. Kai タンパク質の離合集散モデル

KaiAはオレンジ色のハート、KaiBは青色のひし形、KaiCは緑色の樽、リン酸は"Pi"として模式的に表示されている。(1)KaiAを呼び寄せるため、KaiCはC2ドメインを構造変化。(2)KaiAがKaiCに結合。(3)KaiCがリン酸化される。(4)KaiBを呼び寄せるため、KaiCはさらにC2ドメインの構造を変化。(5)KaiBがKaiA・C複合体に結合。(6)KaiCが脱リン酸化され、KaiAやKaiBがKaiCから解離。

チャネル分子の微細にして ダイナミックな構造変化をとらえる

細胞には細胞膜を貫通し、特定のイオンを通すチャネル分子というタンパク質が多種類存在し、さまざまな刺激を受けてイオンを細胞内に導き入れたり、遮断したりしている。一つの細胞の細胞膜にあるチャネル分子の数は、多い例では、数十万個にも及ぶ。その一種であるカリウムチャネルは、カリウムイオンだけを選択的に通す分子で、バクテリアから私たちの細胞に至るまで広く存在する。乳児突然死症候群をはじめとするイオンチャネル異常による疾患の治療に貢献するため、世界中の科学者が日夜そのメカニズムの研究を続けているが、SPring-8における実験によって、そのチャネル開閉の詳細が初めて動的な映像として可視化され、世界の注目を集めた。

必要なのは静止画ではなく「ビデオ映像」

カリウムチャネル分子は、刺激を受け取ると、カリウムイオンだけを高速で取り入れたり、遮断したりする。ではカリウムチャネル分子は、どのようなシステムによってカリウムイオンの流れをスイッチしているのか。

ドイツの生物物理学者エルヴィン・ネーア博士と生理学者バート・ザックマン博士は、1分子のチャネルだけを隔離し、その電気的特性を観察する手法を確立し、1991年にノーベル医学生理学賞を受賞した。

一方、米国の神経生理学者ロドリック・マキノン博士は、カリウムチャネル分子の立体構造を明らかにし、2003年にノーベル化学賞を受賞したが、生体膜中のタンパク質分子(膜タンパク質)の立体構造の解明例は数えるほどしかない。

2001年10月、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業チーム型研究(CREST)の一環として、「X線1分子計測からのin-vivo蛋白質動的構造/機能解析」の研究がスタートした。JASRIの佐々木裕次主幹研究員(現・

東京大学教授)を代表とし、福井大学医学部の老木成稔教授、清水啓史助教らが参画する研究グループの重要なターゲットのひとつがカリウムチャネル分子の構造解明だった。カリウムチャネル分子の動きを実時間でとらえようという研究である。

1997年に佐々木主幹研究員は「X線1分子追跡法」という測定法を開発していた(2007年日本IBM科学賞を受賞)。まず1分子のカリウムチャネル分子に金ナノ結晶を結合させる。彼が開発した金ナノ結晶は、厚さ20 nm(ナノメートル=10⁻⁹ m)の層状の結晶だ。多くの回折点(X線の回折現象によって生じる斑点)が観測される通常の結晶と異なり、1つの結晶から1、2の回折点のみが観測される特長をもつ。これにX線ビームを当て、対象の分子運動を金結晶からの回折点の運動として計測する。計測学者である佐々木主幹研究員は、この技術の用途を模索してカリウムチャネルに行き着いた。「カリウムチャネルの静的な構造がわかっていながら、動的な仕組みはまったくわかっていませんでした。これを解明するインパクトはきわめて大きいと判断したのです」

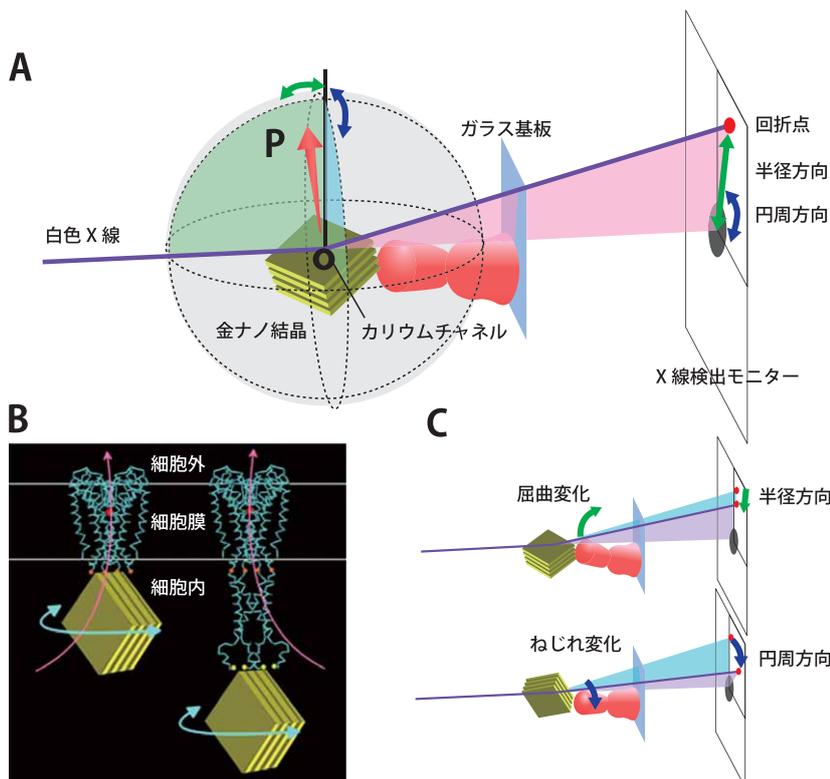


図 1. 測定の大まかな概要

A: ガラス基板に固定したチャネル分子に金ナノ結晶をつける。これにX線を照射すると、金ナノ結晶からの回折点がX線モニター上で観測される。矢印OPは金結晶のX線回折面の向き。B: カリウムチャネルの動きを2箇所(細胞膜と細胞内)で観測。細胞膜直下(左)と細胞内側先端(右)の2箇所(細胞膜と細胞内)で動きを観測した。赤色丸はチャネル阻害剤が結合する部位。橙色丸と黄色丸は金ナノ結晶との結合位置。C: チャネルの構造変化(屈曲変化、ねじれ変化)と回折点の動きの相関。チャネルが屈曲すると半径方向に、ねじれると円周方向に回折点が動く。

と佐々木教授は経緯を明かす。

利用したX線回折とは、基本的に回転運動をモニターできる現象であり、その検出精度は1ミリラジアン以下を実現できる。1ミリラジアンとは、試料から1 m離れるごとに回折点が1 mmずれる角度だ。この精度は他の可視光を用いた回折現象では達成できない。また、その運動を連続的に計測しなければならないので特殊な光源が必要となる。この測定に不可欠なのが、理研構造生物学IIビームライン (BL44B2、注：現在は理研物質科学ビームラインと改称され、単色X線のみ利用可)で得られる高輝度白色X線ビームだった。これは単色X線と異なり、多波長のX線を含むため白色X線と呼ばれ、広範囲の運動の情報を得ることができる。

カリウムチャンネルの開閉は「ねじれ運動」

実験は、図1の手順で進められた。チャンネルの開閉部位を観測するために、丸ごとの分子と細胞内領域を切り取った分子の2種類の試料が老木教授から提供された。まずカリウムチャンネル分子を細胞外側でガラス基板に固定し細胞内側に金ナノ結晶を結合する。そして高輝度白色X線をカリウムチャンネル分子に当てると金ナノ結晶からの回折点のみをX線計測モニター上で高精度に観測することができた。金ナノ結晶が動くとき回折点を示す輝点がモニター上で動く。金ナノ結晶はチャンネル分子に結合しているため、チャンネルの構造変化はX線計測装置で輝点の運動として観測できる。チャンネルの形の変化はX線計測装置で半径方向の運動として観測され、ねじれ変化は円周方向の運動として観測される。

カリウムチャンネル分子の中央にイオン透過路がある(図1B、図2C)。ではイオン透過路の開閉はカリウムチャンネル分子のどのような動きによって行われているのか。これを知ることが実験の目的である。

観測の結果、その答えは「ねじれ」であることが判明した(図2)。チャンネル分子が閉じた状態では、半径方向の運動のみが観測された。これはチャンネル分子がわずかに屈曲していることを表している。「ところが開閉を繰り返す条件で実験を行うと、チャンネル分子が大きくねじれていく運動が観測されたのです」と佐々木教授。さらに閉じるときには逆向きの構造変化が起こっていたのだ。チャンネル分子がねじれ変化を起こすことで、細胞内側の入口で分子中央の穴が絞られたり、広がったりしているのだ。世界で初めてチャンネル分子の開閉の秘密が明らかになった瞬間である。

また、このカリウムチャンネル分子には、細胞質領域に突き出た構造がある(図1B右図)。末端に金ナノ結晶を結合し、チャンネル分子の開閉状況を観測すると、ほぼ同様なねじれ変化が観測できた。ねじれは細胞質領域側の末端まで伝達されているのである。

さらに興味深いのは、チャンネルタンパク質分子が関与する疾患の治療薬「チャンネル阻害薬」の作用機序を明らかにした点だ。これらの薬物分子はイオンの通る穴の深部に

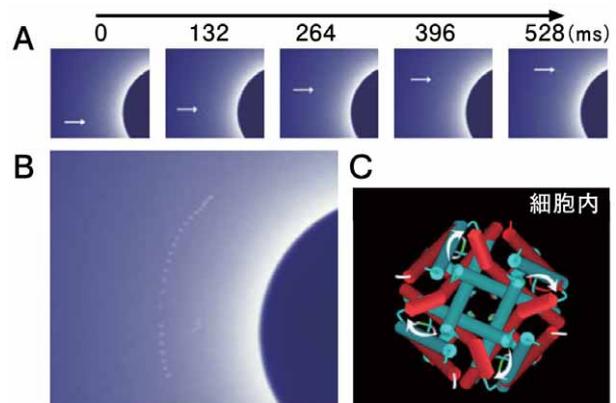


図 2. カリウムチャンネルのねじれ構造変化

A：回折点の動きを撮影した連続画像。実際の撮影は33ミリ秒間隔だが、抜粋して表示。B：回折点の軌跡。759ミリ秒間の画像を重ねた画像。右の青円が図1AのX線モニター中央黒丸に相当。回折点の回転運動はチャンネルのねじれを意味する。C：細胞内側から見た開閉に伴うチャンネルの構造変化。青(閉構造)から赤(モデル)へと変化することによって中央のイオン透過路が開く。

到達し、チャンネル分子の穴をふさいでイオンを遮断するが、チャンネル阻害薬の存在下でチャンネルの構造変化を見ると、なんとねじれが止まってしまった。チャンネル阻害薬はイオンの流れを遮断するだけでなく、チャンネル分子の構造を固定してしまうのである。これはチャンネル分子の構造変化が穴の付近で起こっていることを示す事実でもある。

この一連の研究成果は、2008年1月発行の米国科学雑誌『Cell』に掲載され、「チャンネル研究史において、1分子構造変化観測というきわめて大きな足跡を残した」と高い評価を受けた。

チャンネル分子の変化を マイクロ秒の速さでとらえる

チャンネル分子は生体を構成するあらゆる細胞に存在する。そしてイオンチャンネル異常は、若年者の運動中の心臓マヒ、睡眠中に原因不明で亡くなるポックリ病、乳児突然死症候群などの心臓チャンネル病をはじめとする多くの「チャンネル病」をもたらし、てんかんもイオンチャンネル異常が原因と考えられている。今回の研究成果によって、これらの患者において、イオンチャンネル分子のどこに異常があるかを、動きのレベルで明らかにできる可能性が大きくなった。分子の運動を考慮した新しい創薬コンセプトが得られれば、飛躍的な効果を発揮する治療薬の出現が期待できる。

「次の目標はイオンチャンネルの構造変化を1分子同時計測することです。すでにSPring-8ではマイクロ秒レベルで実時間追跡する技術が完成したので、同時計測の実現もそう遠い将来ではありません」と佐々木教授は今後の見込みを語る。なお、この課題は、SPring-8戦略的重点研究課題の指定を受け、2011年までの研究を継続中で、新しいCREST研究もすでに進行中である。

生きた動物の心臓の筋組織の変化を見る

先進国において心不全の死因に占める比率は年々増加しており、日本においても心不全患者数は増加している。心不全の治療法は年々進歩しているが、生命予後は決してよいとはいえず、中高年の生活の質、さらには医療経済にも大きく影響を与える重要な疾患とされている。近年、循環器疾患診断法はめざましい進歩をとげているが、拡張型心筋症をはじめ未だ病態が解明されていない疾患が数多く存在する。こうした中、2006年、SPring-8において、心臓の収縮の仕組みを生きた動物の心筋構成タンパク質レベルでの動態観察から調べることが可能となり、循環器疾患の診断法開発につながる事が期待されている。

ナノオーダー・レベルで心筋の動きを解析

心筋障害で問題となる病態は収縮能、弛緩・拡張能の低下であり、これらの病態に密接に関連するのは、心筋に多数存在するアクチンとミオシンという収縮をつかさどるタンパク質だ。この両者の相互作用によって心筋が収縮し、血液を送り出していることは知られている。

心筋や骨格筋は、筋肉、筋線維、筋原線維という階層構造である。筋原線維は長軸方向に横紋を示す規則正しい周期構造をもつので「横紋筋」と呼ばれる。そしてこの周期構造の単位を「サルコメア」という。サルコメアには、ミオシンでできた「ミオシン繊維」とアクチンでできた「アクチン繊維」が存在する(図1)。ミオシン繊維のある部分はA帯と呼ばれ、アクチン繊維のある部分はI帯と呼ばれる。これらの線維間に結合(クロスブリッジ)が形成されると、相互に滑り込む形でサルコメアの長さが短くなり、心筋細胞は収縮し、力を発生させる。その収縮力を決めるのは、線維間の結合の強さである。

心筋細胞のサルコメアのA帯の横断面を見ると、ミオシン繊維とアクチン繊維が六角格子構造を形成している(図1、図2a)。そしてミオシン繊維のつくる面を(1,0)格子面、ミオシン繊維とアクチン繊維のつくる面を(1,1)格子面と呼ぶ。ミオシンもアクチンも数nm(ナノメートル = 10^{-9} m)から数10 nmの大きさのタンパク分子であり、筋線維や格子構造もナノオーダーである。

心筋細胞の“伸び縮み”を担う筋原線維の動き

この微細な構造とその動きを把握し、心筋障害の病態説明の手がかりをつかむことを目指す研究を続けてきたのが、神戸大学大学院医学研究科の杜隆嗣助教、篠原正和研究員、兵庫県立淡路病院の横山光宏院長、JASRIの八木直人主席研究員たちの共同研究グループだった。

ナノオーダーの構造解析には電子顕微鏡が利用されてきた。電子顕微鏡では心筋組織を摘出し、化学固定して観察する。固定のために使う薬品によって、生体内とは異なる状態になる。そこでX線回折が試みられている。回折とは、X線などの電磁波が障害物の背後に回り込む現象で、結晶や筋線維のような周期性構造の場合には、回折したX線がその

構造に特有のパターン(回折像)を示す。ただし従来の心筋のX線回折による解析は、心臓を取り出すか、開胸して行われるが、いずれの場合も心臓の置かれる環境は急速に変化し、実態とかけ離れた状態になってしまう。

そこで研究グループは、SPring-8の高フラックスビームラインBL40XUにおける解析に挑戦した。BL40XUで利用できるX線は、他の単色光ビームラインの100倍以上の輝度と高い指向性(平行性)を特徴とし、生きた動物の動いている心筋細胞のタンパク質分子の動きが把握できる可能性があった。

心筋細胞のサルコメアの格子構造にX線を照射すると、回折によって、この六角格子を確認することができる。(1,0)

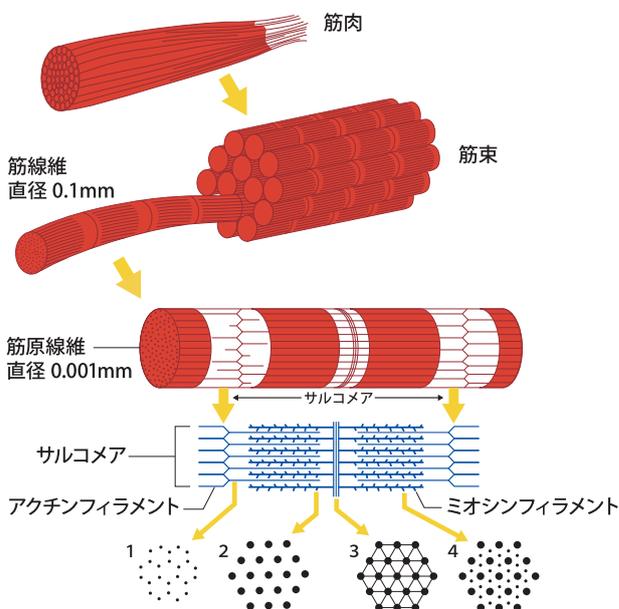


図 1. 筋肉の構造図

1本の筋細胞の中には、多数の筋原線維があり、ここに筋収縮の最小単位であるサルコメアが直列に並んでいる。このサルコメアの中に多数のアクチン分子とミオシン分子からなるフィラメント(微小線維)が六角格子をつくり、規則正しく並んでいる。

格子面によるものが「(1,0) 反射」、(1,1)面によるものが「(1,1)反射」と呼ばれる(図2)。反射は筋肉の長軸を地球の子午線とすると、これと直角の方向に出るために「赤道反射」と呼ばれる。この赤道反射は、サルコメア内でミオシン繊維とアクチン繊維が規則正しい配列をもつことを教えてくれる。

ミオシン繊維とアクチン繊維が交互に重なりあって、お互いに結合しては滑り込むことにより心筋細胞の伸び縮みが起こり、心臓全体として収縮が起こる。

この線維の動きをゴムひもにたとえると、伸びるときは、ゴムどうしの間隔は狭く、縮むときに間隔は広くなる。回折像の中心から赤道反射のスポットまでの距離はゴムひも間の距離に対応する。つまり、細胞の伸び縮みと筋原線維間の距離は相反するのだ。一方、(1,0)反射と(1,1)反射の強度の比が収縮に伴い変化する。これは収縮に際しアクチン繊維側にミオシン分子の頭部が結合することにより線維の質量がアクチン側へ移行することによる。強度の変化の度合いが大きいほど、より強く結合していることを示し、つまりより大きな力が発生していることを反映している。

「X線回折によって、線維と線維の間でどれだけ強力な力が発生したか、細胞がどれほどダイナミックに伸びたり縮んだりしたかを知ることができるのです」と杜助教。

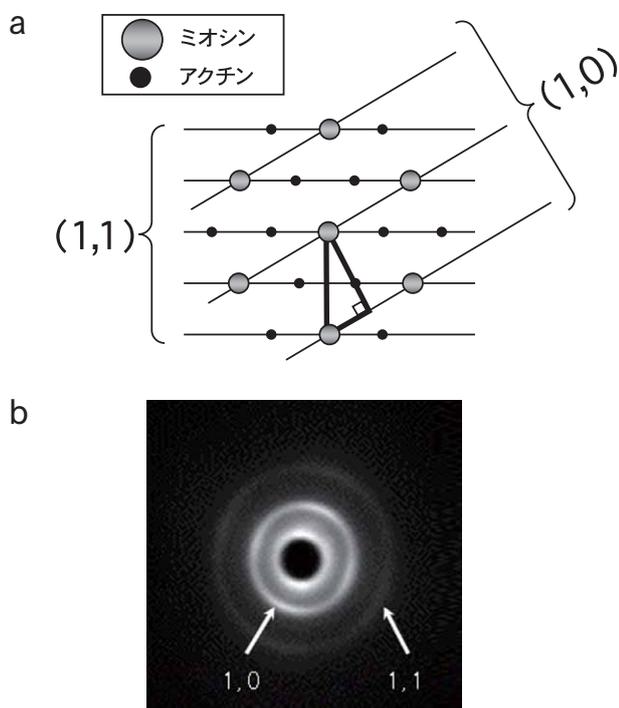


図 2. 心筋細胞のサルコメアの A 帯での横断面 (a) と心臓より得られた X 線回折像 (b)
 アクチン繊維とミオシン繊維は六角格子構造を形成する。規則正しい分子の配列にX線を入射すると回折現象を生じるが、心筋の回折像(b)では、(a)に示した(1,0)および(1,1)格子面由来の赤道反射が観察される。

明らかにされた生きた筋組織のふるまい

X線を麻酔下のマウスの心臓めがけて照射すると、期待通り心筋からのX線回折像がディスプレイに映し出された(図2b)。(1,0)格子間隔と(1,0)/(1,1)強度比を時間の経過とともに観察すると、収縮の際に、サルコメアの長さの短縮に反比例して、(1,0)格子間隔は大きくなっていった。また、収縮にともなってミオシン頭部がアクチン繊維とクロスブリッジを形成することで、質量がアクチン繊維側へ移動し、(1,1)反射が強くなっていった。つまり(1,0)/(1,1)比は小さくなるのである。一方、弛緩の際には(1,0)反射が(1,1)反射よりも強くなるという逆の現象が起こる。

興味深いのは、心筋が収縮する能力が低下した拡張型心筋症様の病変を呈するマウスの心筋の筋線維の解析結果だった。このX線回折像はぼやけていたのだ。これは筋線維の配列が、正常な筋線維と異なり不均一となっていることを意味する(図3)。心筋症における筋線維構造の異常が確認されたのは、世界で初めてのことであった。

「高輝度で高い指向性をもつX線による回折映像が、従来検知できなかった心筋の筋線維の分子レベルでの異常を見出す画期的な診断法となる可能性が高いことが判明しました。心臓の収縮能は保たれているにもかかわらず心不全を起こすといった症例に、しばしば遭遇します。近年、その機序に心臓の拡張能の低下が関与していることが示唆されていますが、その病態生理については十分に解明されていません。本手法は拡張性心不全をはじめ、いまだ不明な病態の解明に寄与することが期待され、従来の診断法では検知できない異常がいち早く、見出せるようになる可能性があります」と杜助教はSpring-8のX線回折への期待を語る。

本研究の成果は2006年3月に米国生物物理学会の機関誌である『Biophysical Journal』に掲載され、世界的な注目を集めた。

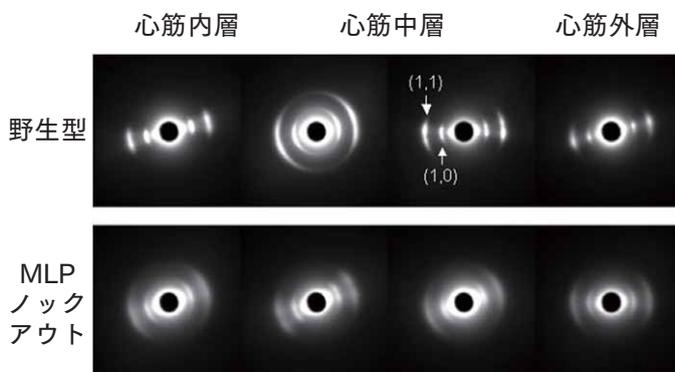


図 3. 健康な心臓と心筋症の心臓の X 線回折像
 健康マウス心臓からのX線回折像(上)に比べ、心筋症マウス心臓からのX線回折像(下)は不明瞭であり、筋線維の配列が不均一であることがわかる。

「赤ちゃんはどのようにして呼吸を始めるか」を解明する

哺乳動物の胎児は肺で酸素を交換する必要がなく、肺は「肺水」という液体で満たされており、生まれてくるときにも肺に空気は入っていない。新生児が正常な呼吸を開始するためには、生まれた直後にこの肺水を肺から取り除き、空気を入れなければならない。これがうまくいかないと新生児は呼吸ができず、命を落とすことになる。こうした事故を防ぐには、新生児が肺呼吸を開始するメカニズムを解明しなければならないが、実際に肺水と空気が置き換わる様子が観察できなかったため詳細は不明だった。しかし SPring-8 で、肺呼吸開始時の様子を観察することに成功し、肺に関する新しい発見が数多くなされ続けている。

X線の屈折を利用した画像解析法

胎児は、胎盤越しに母体の血液から酸素を取り込む形で呼吸を行っている。胎盤がフィルターの役割を果たし、ヘソの緒を通して酸素を取り込んでいる。出生の際に肺水で満たされた肺を空気で満たし、肺呼吸を開始する。多くの新生児がこれを難なくやっけてのけるが、けっして簡単な作業ではない。全分娩の約10%に、自力で呼吸を開始できない「新生児仮死」が発生し、蘇生術が必要とされる。

では新生児はいかにして肺に空気を導入し、肺呼吸を開始するのか。新生児が口から肺水を吐き出す量は少ない。では肺水はどのようにして処理されるのか。これまでは、肺呼吸開始以降、時間の経過とともに何らかの仕かけで徐々に肺水が減少し、空気と置き換わるのだらうと考えられてきたが、あくまでも推測にすぎなかった。2003年、この謎の解明をめざしたのは、オーストラリア、メルボルンのモナッシュ大学とJASRIの共同研究グループである。

SPring-8では「屈折コントラストイメージング法」がJASRIの研究者を中心に開発されてきた。これはX線が物質を透過した際に物質ごとのわずかな屈折率の違いにより物質の境界（輪郭）でX線が重ね合わさるという特性を活かし、輪郭の明暗が強調された密度分布画像を得る手法だ(図1)。被写体から10 m離れたところで0.1 mmのずれが発生するといった微細な偏向角だが、JASRIが開発した解像度の高い画像検出器を用いることで検出が可能となった。レントゲン写真などのように被写体におけるX線の吸収と透過の差を利用して従来のX線造影技術(吸収コントラストイメージング法)よりも解像度の高い画像が得られる。

わずかな屈折率の差によって画像を得るために不可欠なのはX線の平行性だ。平行性の高いX線ビームはSPring-8の得意技のひとつである。

さらに屈折コントラストイメージング法と吸収コントラストイメージング法には、X線のエネルギーにも違いがある。X線はエネルギーが高いほど透過性が大きくなり、吸収がされにくくなる。もし高エネルギーX線を照射した場合、軟らかい組織の吸収量の差が反映されなければ、十分なデータは得られないが、屈折率の差はデータとして有効である。一方、低エネルギーX線では硬い組織があれば、その前後の組織に関するデータは得られない。高エネルギーのX線の屈折波を測定するなら、何層にも重なった硬軟の組織の様子を観察することができる。

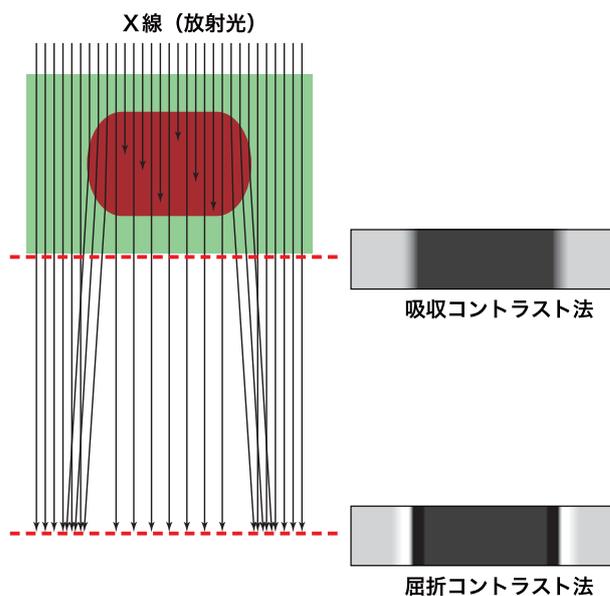


図1. 屈折コントラストイメージング法と吸収コントラストイメージング法

物体(茶色)にX線(矢印)が入射すると、物体によって一部のX線が吸収されるだけでなく、物体の表面でX線が屈折する。これによってX線の進行方向が変化する。物体の後ろでX線を記録すると、物体の直後では屈折の効果はまだ顕著ではなく、吸収の効果だけでコントラストがつく(吸収コントラストイメージング法)。これに対して物体から遠く離れた場所でX線を記録すると、屈折によってX線の方向が変わったことにより、場所によっては物体を通らなかったX線と曲がったX線が重なって、明るい部分が生じる。これによって画像は輪郭が強調され、コントラストの高い像が得られる(屈折コントラストイメージング法)。

空気が肺水を押し込めるという予想に反した現象

モナッシュ大学の研究チームは、SPring-8が10年にわたって蓄積してきたこの技術に着目して、ウサギ新生児の肺の観察に挑戦することになった。

全長220 mの医学・イメージングビームラインBL20B2で、X線ビームを発生させる装置である偏向電磁石から210 mのところへ検体を置き、その背後2 mの位置に検出器を置く。

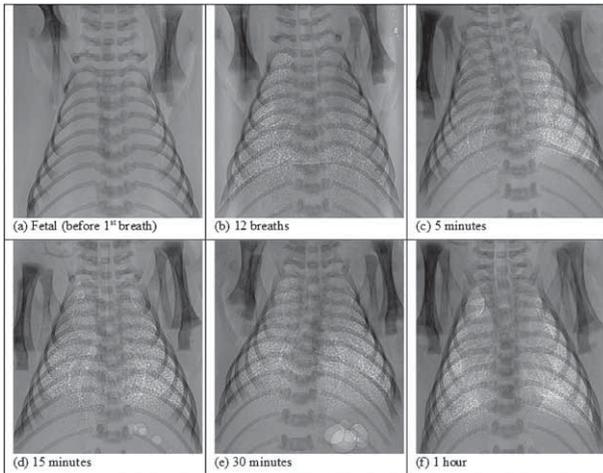


図 2. ウサギの新生児の胸部画像

aは呼吸前、b、c、d、e、fは呼吸後(数字は呼吸後の経過時間)。aは肺水で満たされ、空気の経路は構成されていない。他の画像では、気管や気管支が見え、時間の経過とともに末梢にも酸素が供給されていること示す「斑点」が見え、30分後、60分後には肺の輪郭や横隔膜の存在がクリアになっている。

出産のタイミングを調整するのは難しいので、帝王切開で胎児を取り出す方法がとられた。

ただし経時的変化を観察するには工夫が必要だ。新生児は、母親の体外に出た直後から呼吸を開始するからだ。しかし胎児は羊膜という薄い膜で全身が覆われており、これをはがしたときに肺呼吸を始める。そこで胎内から取り出し、羊膜をはがさず、すぐに37°Cに温めた水の容器に入れる。新生児を固定し、胸に平行にX線ビームが当たるように調整する。そして羊膜をはがし、すぐにX線を照射して観察を開始するのだ。

照射されたX線ビームは、微細な屈折をして背後の検出装置に至る。もちろん新生児の身体を透過したX線も検出装置に至る。0.8秒間隔で連続的に獲得したデータはコンピュータ処理され、ディスプレイ上に新生児の肺のリアルな映像を映し出した(図2)。はたして肺水はどのようにして空気と入れ替わるのか。そのウサギの新生児の肺の映像は予測に反した事態を示した。新生児が呼吸を行うと空気が肺に入り込み、そのまま肺を満たしたのだ。

「これは呼吸で入ってきた空気が、肺の中の液体を肺の内部に押し込んでいることを示していたのです。この予期しなかった現象は、吸気が肺の中の液体を除去するのに重要な役割を果たしていることを示しています」とJASRIの八木直人主席研究員は説明する。八木主席研究員は、屈折コントラストイメージング法の開発に携わってきたX線画像解析の専門家であり、モナッシュ大学との共同研究の中心人物である。

呼吸器の連携によって肺水は、肺の奥に追いやられ、息を吐き出すときでも、それが逆流することはなかった。肺胞などの末梢の器官の壁を通して組織に入り込み、おそらく

リンパ管や血管を通し、ある程度の時間をかけて処理されるのだろう。

研究グループは、哺乳類の新生児の肺への空気の導入過程を可視化し、誕生時の呼吸開始機構を解明することに世界で初めて成功したのだ。この研究成果は、米国と欧州の小児科学の公式学術誌『Pediatric Research(小児科学研究)』の2009年版に掲載された。

肺水を押し込める人工呼吸法が有効

出生後も肺水が肺に残留すれば、赤ちゃんは呼吸困難に陥ることになる。これを避けるために未熟児や呼吸障害のある新生児の場合には人工呼吸を施す必要がある。未熟児や新生児に対してもこれまで大人と同様の人工呼吸法が施されてきた。

しかしモナッシュ大学と八木主席研究員たちの研究によって、新生児は呼吸によって肺の奥に肺水を押し出していることが判明したことで、肺に肺水で満たされている未熟児の場合には、単に肺に空気を出し入れするだけではいけないということが判明し、今後の新生児に対する人工呼吸法は大きく変わることになる。人工呼吸によって空気で肺水を押し込む必要があるということだ。このような人工呼吸法はこれまでも一部の病院で試されていたが、この研究によってその有効性が立証され、現在オーストラリアや米国の病院で積極的に取り入れられるようになってきている。

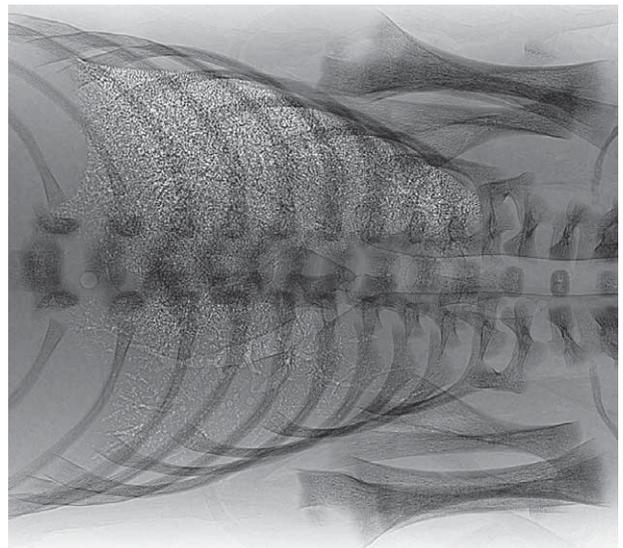


図 3. 空気導入中のウサギ新生児胸部の屈折コントラストX線画像

横向きに寝た状態では、この画像のように肺の上下で空気の入り方が不均一になることが多い。この肺では上半分には空気が多く入り、下半分は空気が主要な気管支にしか入っていない。

機能材料としてのポリマーの可能性

ポリマー(高分子)、プラスチック、液晶、ミセルなどの柔らかい物質はソフトマターと呼ばれる。炭素、水素、酸素、窒素原子などを中心に、多数の原子が共有結合でつながった分子でできた有機化合物である。

タンパク質、DNA、多糖類は高分子であり、天然に存在する絹、羊毛などの繊維、天然ゴムも高分子である。今日ではソフトマターは、宇宙材料から自動車用部品、日常のあらゆる生活用品、液晶テレビや携帯電話などの電子機器、バイオメディカル関係で活用され、印刷・接着・塗料などの幅広い分野ではフィルムとして使われている。

20世紀初頭、人類が初めてつくった合成高分子はフェノール樹脂だった。ポリマーは原子が線状に数百個から数万個ひも状につながった巨大分子であるという「高分子」の概念は、H. Staudinger(1953年ノーベル化学賞)が1926年に提唱し、学界に受け入れられたのは1930年である。Du Pont社の W. H. Carothersによる絹よりも強い繊維「ナイロン」の合成^{*}は1935年、日本の純国産第1号繊維である「ビニロン(ポリビニルアルコール)」が京都大学の桜田一郎らによって合成されたのが1939年だった。

ひも状の巨大分子であるポリマーは、加熱により柔らかくなり室温に戻すと加工された形態を保つ熱可塑性(plasticity, プラスチックの語源)を示し、実用材料としての大きな可能性をもつ。P. J. Flory(1974年ノーベル化学賞受賞)は、このポリマーの物性と分子構造との関係を明らかにし、その後、高分子の物理化学の研究が進んだ。またポリマーの合成化学も、ラジカル重合法、重縮合法のみならず、M. Szwarcが分子量のそろったポリマーをつくるリビング重合法(Topic 10の基礎)を開発し、K. ZieglerとG. Natta(1963年ノーベル化学賞受賞)がポリエチレン、ポリプロピレンの立体規則性重合法を確立して、高分子の重合法は一通り出そろい、高分子であることの一般性・普遍性を明らかにする高分子のサイエンスは、1970 - 80年代に一段落したと考えられた。合成高分子分野のノーベル賞のリストを図1に示す。

1980年ごろから高分子科学の対象は、力学物性を中心にした構造材料としてのポリマーの合成(重合)・構造・物性を中心とする研究に加えて、さまざまな機能材料としてのポリマーの可能性に対する挑戦が始まる。

本来は電気を通さない絶縁体であるポリマーが、分子構造の中に共役二重結合を連続して含む時には電気を通す導電体になることを初めて示し、そのフィルムの合成法を発見したのは白川英樹博士(2000年ノーベル化学賞受賞)であり、白川博士の先駆的研究が現在の携帯電話に使われている導電性フィルムへとつながり、有機薄膜トランジスター(TFT)(Topic 9)へと発展している。このほかにも、透明性、蛍光性、光変色、非線形光学効果、光応答性などの光機能ポリマーや有機EL、バイオポリマーや生医用高分子、ミセル系など、機能性ポリマーの研究が進んだ。それにつれて、分子のつながり方自体がナノスケールで変化して、さまざまな構造をもつポリマーが分子設計によって合成されるようになり、それらの分子構造や高次構造を決定する新しい分析手法の開発が待たれるようになった。

物づくりの強力な武器「放射光X線」

物質の構造決定の手法には顕微鏡観察と回折散乱測定がある^{*2}。1950～60年代におけるポリマーの高次構造決定の主な手法は、結晶性ポリマーについてはX線構造解析だった。80～90年代には顕微鏡観察の手法が進歩し、透過型や走査型の電子顕微鏡に加え、原子間力・光近接場・共焦点顕微鏡などの登場により、表面の観察技術はミクロからナノスケールへと著しく進歩した。しかし顕微鏡はあくまで試料の微小部分を見るもので、全体の把握はできない。また表面が中心で、物質内部の原子構造や高次構造、あるいは物質の早い動きは見えない。ここにX線や光の回折・散乱による構造研究の必要性がある。

可視光は波長が400 nm(ナノメートル = 10^{-9} m)以上だが、X線は波長が0.1 nm程度なので原子・分子のnmの結晶構造も見ることができ、小角X線散乱(SAXS)では1 nmから1 μ m(マイクロメートル = 10^{-6} m)までの広い範囲の結晶でない粒子や不均一構造も観測できるようになった。Topic7は高輝度の放射光X線を用いてポリエチレンのナノ結晶核形成過程を初めて直接観察した研究、Topic10は100 nmスケールの準結晶の発見をSAXS測定で証明したものである。薬物送達システムを実現するナノ粒子の正体はTopic 8で扱っている。また、SPring-8などの第3世代の放射光を使うと、光源の輝度が高く指向性がよいので、

全反射臨界角以内のすれすれ入射(GIXD)で試料表面数nmの範囲の結晶構造を検出したり(Topic 9)、マイクロビーム(MB)で10 μ m程度の微小領域の局所構造を明らかにすることも可能となる。ここにSPring-8放射光がソフトマター研究に必要な理由がある(図2)。

ビニロンのX線結晶構造写真(図3)は1950年代当時の最先端技術で、繊維束をまとめて数時間かけて測定したものである。京都大学化学研究所に保管されていた当時の極細単繊維(直径約15 μ m)を1本取り出し、2010年2月にSPring-8に竣工したフロンティアソフトマター開発産学連合体専用ビームライン(BL03XU)で新たに測定すると、図4のようなシャープな広角(WAXD)と小角(SAXS)の回折散乱パターンがわずか20秒で得られた。50年前には推定であった構造モデルの詳細が、まさに定量的に明らかになったのだ^{*3}。このように、個性化を目指すこれからのソフトマター科学と物づくりのサイエンスにとって、ナノ・メソ領域での構造を明らかにする放射光X線は、その個性の秘密を探る強力な武器である。SPring-8は新たな挑戦を待っている。

※1.井本 稔、ナイロンの発見、東京化学同人(1971)

※2.野瀬卓平・堀江一之・金谷利治編、若手研究者のための有機・高分子測定ラボガイド、講談社(2006)

※3.SPring-8ホームページ>プレスリリース>2010年2月4日
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2010/100202

1926 - 30 Staudinger	高分子概念の確立(1953)
1940 - 50 Flory	高分子物理化学の体系化(1974)
1953 - 55 Ziegler-Natta	配位触媒による重合(1963)
1970 - 80 de Gennes	高分子・液晶などの相転移理論(1991)
1964 - 70 Merrifield	固相ペプチド合成(1984)
1976 - 80 白川-MacDiarmid-Heeger	導電性プラスチック(2000)

図 1. 合成高分子分野のノーベル賞(受賞年)

はじめの4件が高分子の普遍性の研究であり、引き続き2件は機能性ポリマーに関係している。



図 2. ソフトマター研究における合成 \leftrightarrow 構造 \leftrightarrow 物性・機能の相関

新しい物性・機能の実現をめざす物づくりのサイエンスにおいて、新物質を合成したときにそのナノ・メソ構造を確定するのがSPring-8である。

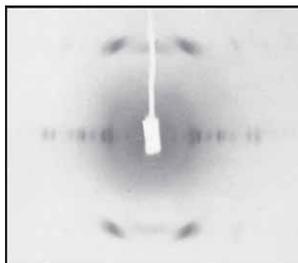


図 3. 1950年代に報告されたポリビニルアルコールの繊維写真(仁田勇監修「X線結晶学」、丸善、1959より引用)

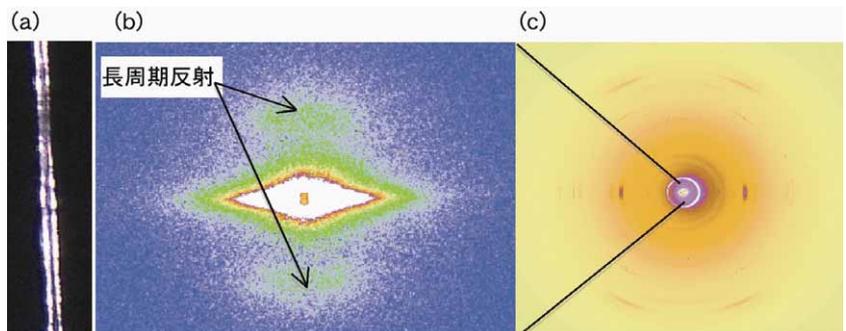


図 4. SPring-8のBL03XUで測定した直径15 μ mのビニロン単繊維1本 (a) からのSAXS (b) およびWAXD (c) パターン

超臨界伸長結晶化による鉄鋼より強いプラスチックの誕生

「なぜプラスチックは鉄鋼より弱いのか」という疑問をもつ人はいないだろう。それが常識だからである。しかし、広島大学の彦坂正道特任教授たちは、重量換算で鉄鋼よりもはるかに強靱な「ナノ配向結晶体 (NOC)」というプラスチックを開発した。しかも製造コストは普通のプラスチック並み。世界の素材産業の成り立ちを根底からひっくり返すようなこの快挙は、高分子の結晶化のメカニズムを解明する地道な努力の末に可能となった。そのためには高分子の結晶化の様子や内部構造をナノメートル (10^{-9} m) のオーダーで克明に解析できる SPring-8 の高輝度・高精度の X 線がきわめて重要な役割を果たしたのである。

高分子結晶化の謎を解明するという「暴挙」

「物質の結晶化においては初期段階にナノメートルサイズの核が発生し、これが大きな結晶体に成長する」。1930年代以来の定説である。液体を融点以下の温度(過冷却状態)にすると結晶、つまり固体になる。しかし核生成のメカニズムは謎だった。「結晶の赤ん坊」ナノ核があまりに微小かつ希少なため、その実在の検証を多くの科学者があきらめていた。

しかし彦坂教授はあきらめなかった。彼は、1987年に「高分子は長いひも状分子が絡み合いを解き、蛇のように滑りながら結晶格子上に配列していく」という「高分子滑り拡散理論」を提唱した。ポリエチレン、ポリプロピレンなどの結晶性高分子は長いひも状分子で構成されるが、等間隔で細かく折りたたまれ、板状構造となる(図1)。高分子学の泰斗、英国ブリストル大学のアンドリュー・ケラー教授が1957年に発表した「高分子折りたたみ鎖結晶」である。これに加え1964年に「高分子伸び切り鎖結晶」も確認された。高分子滑り拡散理論は、両者を統一的に説明する試みだった。この理論は世界的な物議を醸したが、ケラー教授の支援も助け、その後、広く認知される理論となった。

43歳でものにした偉業だが、彦坂教授本人が高分子結晶化初期の様子を確認できずにいた。「核生成から結晶化までをこの目で確かめたいと思ったのが1992年でした。周囲からは無謀だといわれましたが」と彦坂教授は語る。固体材料の主要な性質は結晶化初期に決定される。もしナノ核レベルで性状を制御できれば、これまでにない素材の開発も夢では

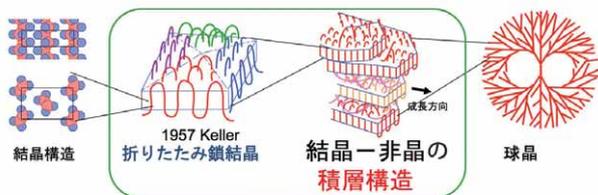


図 1. 従来の高分子結晶の折りたたみ構造と球晶

従来の一般的な高分子においては、高分子鎖が折りたたまれるようにして厚さ約10 nmの板状の折りたたみ鎖結晶となる。これがさらに非晶をサンドウィッチしたような積層構造を構成し、これが成長して、球晶というゴルフボール用のような100 μmサイズの「巨大結晶」を構成する。そのために、その結晶化率は50%に満たず、弱い固体にしかたれない。

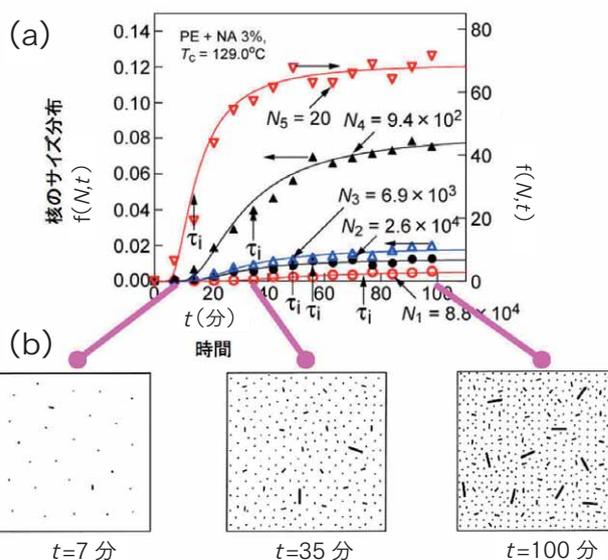


図 2. 核のサイズ分布の時間発展

(a)核のサイズ分布の時間発展。縦軸が核のサイズ分布 $f(N, t)$ 、横軸が時間 t 。核のサイズ (N) は高分子のくり返し単位数で示す。時間とともに、小さい核 ($N=20$) の数は初期に急速に増大し、大きい核は後からゆっくり増大するという核生成の実体が初めて明らかになった。
(b)融液から生成している核生成の実体図。初期に小さい核がたくさん生成し、後から大きい核がゆっくり出てくる。

ない。核生成の仕組み解明は、産業的にも大きな意味をもつのだ。

世界で初めて解明されたナノ核のふるまい

ナノサイズの核の観察で、唯一期待できるのは、X線を照射し、ナノ核による散乱をキャッチする小角X線散乱法 (SAXS) である。しかし従来の放射光ではX線散乱強度が弱く、有効データとノイズの識別は難しかった。そこで高輝度放射光をもつ SPring-8 に彦坂教授は期待をかけた。

2002年、彼は、SPring-8の構造生物学IIビームライン BL40B2でポリエチレン融液を過冷却し、ナノ核の発生を観察した。融液とは純物質のみが融けた状態の液体である。期待どおり従来よりはるかに明確なデータは得られた。ただし生成するナノ核の数密度があまりにも小さく、データは乏しすぎた。十分な密度のナノ核を発生させる工夫が必要だったのだ。

彼は、核剤 (NA) を利用することを考えた。核剤とは、

核形成を促進する結晶体である。核が核剤の粒子上に発生すれば容易に成長が開始できる。塵が雲の生成を促進するのと同様の仕組みだ。

ただし高分子融液は粘度が高く、核剤を均一に分布させるのは至難だ。核生成が均一でなければ、データの信頼性が低下する。この核剤均一分散の研究を買って出たのは、当時、広島大学4年生だった岡田聖香博士研究員である。結果的に溶媒と高分子、核剤の懸濁液を超音波で混合するという手法に至った。「2003年から1年以上かけ核生成量を1万倍以上増大させることに成功しました」と岡田研究員は苦勞を語る。

かくして高輝度X線が、核剤を均一分散したポリエチレン融液に照射された。すると1 nmレベルからの幅広いサイズの核生成が散乱強度の増大としてリアルタイムでとらえられた。世界で初めてナノ核生成の様が解明された瞬間である。

解析の結果、ナノ核は無数に発生し続けるが、ほとんどはすぐに消え去ることがわかった。生まれた核の百万個に1個しか生き残れないのだ。核のサイズ分布を観察すると、ナノ核の数は初期に急増し、大きい核は後からゆっくり増大することも判明した(図2)。この成果は、岡田研究員の博士論文となり、さらに2007年に学術論文誌『Polymer』に掲載され、世界的な反響を呼んだ。

高分子融液を潰すという妙案

結晶性高分子は長いひも状分子なので、融液中で毛糸玉のように互いに絡み合う部分が多い。折りたたみ鎖構造の薄い板は、互いに層構造をなし「球晶」というゴルフボールのような結晶体になる(図1)が、球晶内には結晶になれずに固化しただけの非晶が半分以上残ってしまう。この非晶率の高さが、プラスチックの低強度、低耐熱性などの原因とされる。

もし非晶率をほとんどゼロにできるならば、高分子の性状は大きく改良できる可能性が高いが、誰も成功していない。ここで彦坂教授は「伸張」というアイデアを思いついた。毛糸玉状態になったひもでも左右に引っ張れば、分子は直線状になる。結晶や分子がバラバラな方向ではなく、一定の方向にそろつて「配向」というが、ひも状分子を伸張し「配向融液」になれば容易に結晶化するので非晶率を大幅に小さくすることが可能かもしれない。

ただし液体を引っ張ることは不可能である。「そこで融液を潰してみることにしました」と彦坂教授と岡田研究員。左右に細長い溝の中に融液を入れ、瞬間的に高圧を加える。すると融液内には左右に広がる激流が生じ、急流にさらされて引き伸ばされる布のようにひも状分子が引き伸ばされ、高配向が実現するというのである。

そこで溝に入れた融液に1秒間で1000倍に伸長する力に相当する高圧をかける実験が行われた。伸長圧がもたらす融液の流れの速度は「伸長歪み速度」と名づけられた。

ここで興味深い現象が観察された。伸長歪み速度が一定以上になると同一温度でも結晶化が一気に百万倍速くなる

「臨界伸長歪み速度」が確認されたのだ。同じ物質とは思えない変貌だ。そのメカニズムを知るために彦坂教授たちは、BL40B2でポリプロピレン融液を、臨界伸長ひずみ速度以上で伸張し、結晶化させて作成した固体を観察した。すると融液中の高分子鎖が平行に並んだ完璧に近い配向融液になり、あらゆる場所で無数の核が、ミリ秒オーダーで生成してナノ結晶になり、90%が結晶化した固体が生成していることが発見されたのだ。「ナノ配向結晶体(nano oriented crystals, NOC)」の誕生である。

NOCは、紙のように軽いのに引っ張り破壊強度、つまり引っ張る力に耐える強度が同重量の鉄鋼のなんと2~5倍。しかも耐熱温度は通常のポリプロピレンより50°C以上高い176°Cで、高い透明性も示す。さらに製造コストは従来のプラスチックと大差なく、90%以上のリサイクルが見込まれるというおまけまでついていた。廉価な超高性能高分子材料なのである。

「X線回折法で調べると、100個以上の20~30 nmの結晶が長さ2 μmの強い結合(共有結合)をしている1本のひも状分子鎖により結びつけられていたのです」と彦坂教授。ナノ結晶は「ひも」でしっかり結わえられているから鉄よりも強いのである(図3)。

NOC創製は、学術論文誌『Polymer Journal』に詳報され、国内外で特許申請が行われた。NOCは、自動車鋼板を含むさまざまな製品で、金属、セラミックスに代替できる。省エネルギー、省資源を実現する潜在力を秘めており、現在、科学技術振興機構(JST)のプロジェクトとして幅広い実用化をめざしている。彦坂教授たちの高分子結晶化との40年の格闘の成果は、巨大な果実に育ったのである。

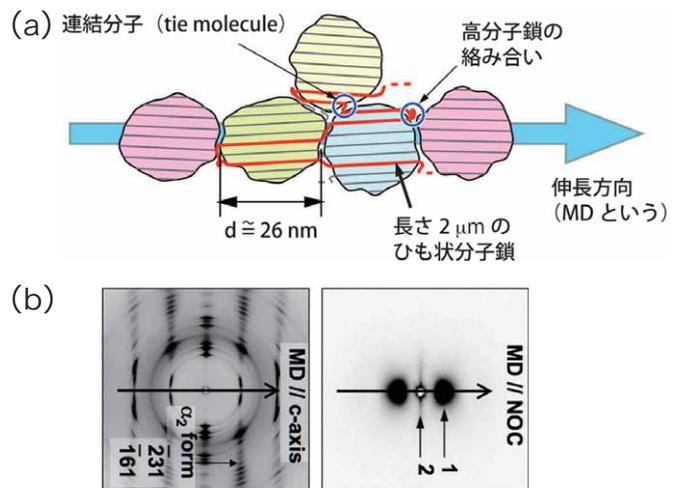


図3. ナノ配向結晶体 (NOC) の構造模式図

(a)ナノ配向結晶体(NOC)は、長さ2 μmのダイヤモンドと同等の強度のひも状分子が約100個のナノ結晶を連結した構造をとっている。その構造は「よろいモデル」と名づけられた。NOCはほぼ100%の結晶化度を示す。

(b)NOC生成の証拠となったX線回折像(左がWAXD、右がSAXS)。ナノ結晶の直径が26 nmであることがわかった。

「薬物送達システム」を実現するナノ粒子の正体を解明する

医薬品などの薬物を体内の効果を発揮させたい部位に的確に運ぶ技術は「薬物送達システム」あるいは「ドラッグデリバリーシステム (DDS)」と呼ばれる。薬物を生体内の標的部位へ時間的な制御をしながら送達する DDS は、医薬品の効果を高めるとともに副作用を低減し、安全な薬物治療システムを確立するために今もっとも注目されるテーマだ。この DDS も中心となるのはナノテクノロジーである。微量の薬剤を包み込み、毛細血管や細胞の微小な穴を通り抜けることができる超微細なカプセルとなるナノ粒子を使いこなさねばならないからだ。そのためにはナノ粒子の構造を十分に把握する必要がある、ナノ粒子を知るためにも SPring-8 の解析能力が活用された。

ナノ粒子の挙動を精密に解析する

DDS を高度に実現するためには、数十から数百 nm (ナノメートル = 10^{-9} m) のカプセルを開発し、ここに超微量の薬剤を内包し、細胞や毛細血管の微小な穴を通過させ、患部に到達させねばならない。次世代 DDS を実現するためのナノ粒子の多くの候補の中でも有望株と目されているのが高分子ミセルや脂質でつくるミセルである。

ではミセルとは何か。例えば、石鹸をはじめとする界面活性剤は裁縫に用いられる待ち針のような形状をしている。針先の部分は、油になじむ「親油基」、あるいは「疎水基」であり、針の頭の部分は水になじむので「親水基」である。このような形状の物質の集合体を水に溶かし、ある濃度以上にすると親水基が外に向き、疎水基が内に向いて会合する。会合とは、同種の分子が2個以上結合し、あたかも1つの分子のようなまとまりを見せる現象だ。このように疎水基と親水基をもつ物質が複数集まって、疎水基が内側を向き、親水基が外側を向いた構造をミセル構造という。疎水基と親水基を分子内に多数含む高分子がつくるミセル構造は、外殻(shell)が親水性連鎖、内核(core)が疎水性連鎖という二重構造を呈する。

ミセルは濃度などの調整を適切に行えば自律的に粒子を構成し、その内核に薬物を封入することができる。しかも粒径は10~100 nmで、毛細血管の壁をすり抜けることも可能だ。ナノDDS粒子に必要な機能である。

もちろん高分子ミセルなどのナノ粒子でDDSを実現するには、さまざまなハードルがある。例えば、患部のみに薬剤を送達する標的性や患部に達した薬剤の放出を精密に制御する制御性などを実現するのは至難の業である。こうしたハー

ドルを越えるには、ナノ粒子が溶液中でどのような内部構造を示すのか、さらに薬理効果との相関関係はどのようなものなのかなどを正確に把握する必要がある。

ナノDDS粒子の分子設計の技法を確立することを目指してきた北九州市立大学の櫻井和朗教授らの研究グループは「ナノ界面」に注目した。「高分子ミセルなどのナノ粒子の機能や構造は、ナノ界面上の外殻と内核の相互作用に支配されています。ナノDDS粒子開発には、粒子の内部構造、粒子内の親水・疎水界面における薬物の挙動と形態、生体膜との融合の様子を精密に解明する必要があります」と櫻井教授は語る。外殻と内核の境界部分がどのような状態なのかを調べなくては始まらないということだ。

高分子ミセルに内包された薬剤の状態を知る

そこで、ナノ界面をSPring-8の構造生物学IIビームラインBL40B2で調べることににより、ミセルの構造を解明するという企てが開始された。この課題は、2008年10月には科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)のプログラムに採択されている。

ナノサイズの生体分子やその集合体の実態を把握する唯一の計測法が「X線小角散乱(SAXS)」だ。X線を照射した場合、角度の小さい散乱は、試料の1 nm~1 μmサイズの構造の情報を示す。SAXSはこれらのサイズを検知し、形態を画像化する技術である。ただし得られるデータが微弱なため、有効な情報を得るには、測定濃度を生体内の濃度の100倍以上高くする必要があった。これでは測定された構造は試料の生体条件下での構造と大きく異なってしまう。

濃度をここまで高くせざるをえない最大の理由は、寄生

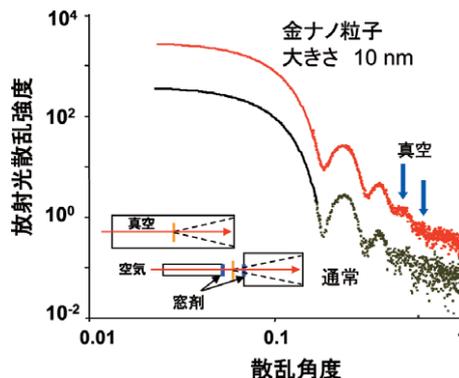
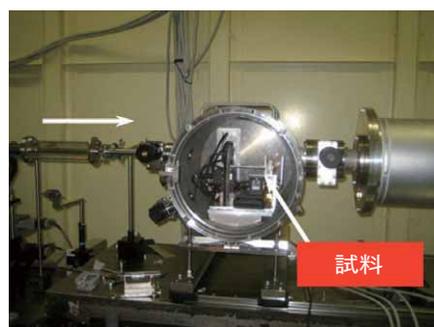


図1. 真空チャンバーの概略と外観、散乱の比較

左が真空チャンバー。溶液セルからの散乱を真空中で測定する装置。最大6サンプルまでを入れることができ、外部から自動制御で位置や透過光強度を測定することが可能である。その装置で測定した、金コロイド(10 nm)の溶液からの散乱。従来(通常)のセットアップと比較して、青い矢印のところでおよそ10倍ノイズが低減している。

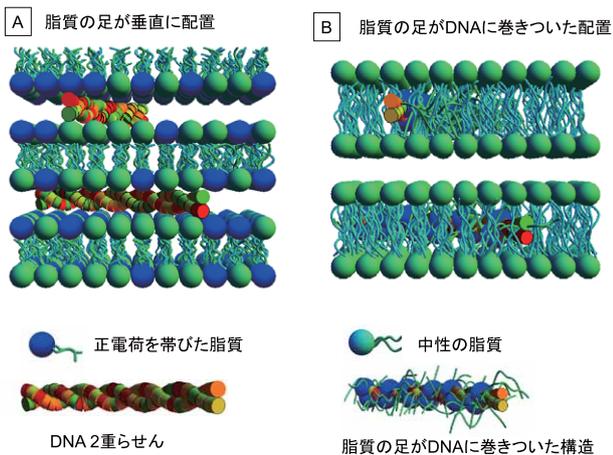


図 2. 脂質のミセルからなる遺伝子導入剤の DNA 取り込みの構造モデル

A：カチオン性脂質がつくる2分子膜の頭部にDNAが挟まれ、親水相に存在するモデル。主にSofinyaらが提唱。B：DNAに巻きついた脂質のアルキル鎖がDNAを疎水的にして、それが2分子膜の疎水相に取り込まれたモデル。Bloomfieldらが提唱。

散乱にある。寄生散乱は、X線照射によって試料の周辺の空気から発生する光学的な「雑音」である。「粒子の濃度を生体条件に合わせて極限まで低くした超希薄溶液からの測定を行うためには、寄生散乱を取り除く必要がありました」と櫻井教授は実験の経緯を説明する。そのために、水溶液試料をまず自作の密封セルに入れ、それを真空チャンパーに入れて測定する装置が開発された。これによって、寄生散乱などの雑音(ノイズ：N)に対する有効データ(シグナル：S)の比率(S/N比)を飛躍的に高めることに成功した(図1)。もちろんこれを可能にするには、BL40B2や理研構造生物学IビームラインBL45XUの高輝度X線が不可欠である。

研究グループが、まず試料としたのは、ポリエチレングリコール/ポリアスパラギン酸ブロック共重合体(PEG/PAA)に合成レチノイドのひとつであるLE540を内包したものである。レチノイド(レチノレン酸)は制癌作用など多様な生理活性をもつ物質として注目を集め、さまざまな合成レチノイドが研究されている。PEGを外殻とし、PAAを内核とする高分子ミセルでこれを包んだ試料である。「高分子ミセルは制癌剤のDDSとして臨床試験が進んでいますが、内核に内包された薬剤の状態を詳細に調べた例はないのです」と櫻井教授。そこで試料を超希薄状態で密封セルに入れて、真空チャンパー内に置き、SAXS解析が開始された。するとLE540の添加によって内核のアスパラギン酸の結晶構造が崩れアモルファス(非晶質)になることが判明した。通常の状態でのLE540添加では、この変化は起きないので、半径6 nmといった微小空間での現象であると推定された。この結果は最近、アメリカ化学会の学術誌『Langmuir』に発表された。

遺伝子導入剤の発現効率を左右する要因

さらに脂質のミセルからなる遺伝子導入剤を試料とした

解析も行われた。遺伝子導入剤とは、DNAを取り込み、患部の細胞の遺伝子にこれを導入し、治療を行う技術で、アレルギーをはじめ「体質」に起因する症状への治療効果が期待できる。この遺伝子導入剤もナノDDS粒子の活用分野である。

櫻井教授たちは、遺伝子導入剤の組成と遺伝子導入効率との関係をSAXSによって調べた。標的細胞にDNAが取り込まれる確率に遺伝子導入剤の組成がどのような影響を与えるかの解析である。カチオン性脂質であるベンジルアミン誘導体(BA)に中性脂質のDOPEとDLPCをさまざまな割合で混合し、溶解性と生体親和性を変化させながら遺伝子導入効率を調べた。その結果、導入効率が高い遺伝子導入剤(図3Aの組成)は、DNA添加前から六角柱型(6方晶シリンダー構造)であり、DNA添加後にはその構造の規則性が増していった。これに対してまったく導入効果のない遺伝子導入剤(図3Bの組成)は、DNA添加前には球状ミセルの形状であり、添加とともに6方晶シリンダー構造になるが、やがてラメラ構造に転移した。ラメラとは、親水相と疎水相が層状に重なった構造である。「導入効率の高い例でDNAは親水相に取り込まれ(図2A)、低い例でDNAは疎水相に取り込まれており(図2B)、この差が発現効率を決めているのだらうと私たちは考えました」と櫻井教授。このように遺伝子導入剤は中性脂質の存在の仕方で遺伝子の導入効率が大きく異なり、それはミセルの構造と関係している。「それまで不可能だったナノ粒子の可視化によって、ナノDDS実現に大きく近づくことができました」と櫻井教授は語る。

こうした一連の研究成果や、多糖を用いたDDSの研究によって櫻井教授は2008年度高分子学会三菱化学賞を受賞した。ナノDDS粒子の研究が、高分子科学分野での基礎技術であり、かつ産業に寄与する業績であることを高分子学会が賞したのである。

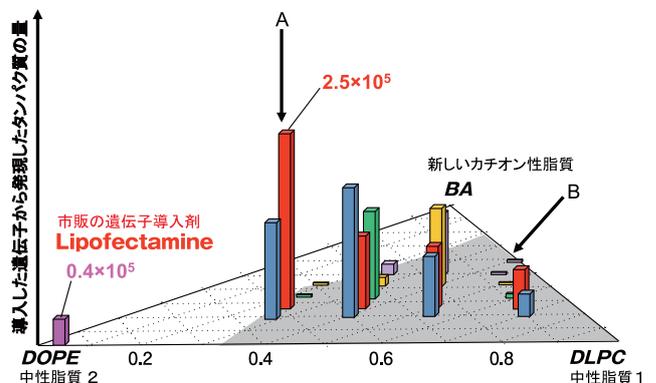


図 3. 遺伝子発現効率と組成の関係

三角相図で示した、脂質の混合組成と遺伝子発現効率(縦軸)の関係。平面座標でベンジルアミン誘導体(BA)と中性脂質のDLPC、DOPEの比率を示している。発現効率ももっとも高いAは、BA:DOPE:DLPC=1:2:1、発現のほとんど見られないBは、BA:DLPC=1:1という組成であり、図2のAとBに対応していると考えている。

有機薄膜・フィルムの表面をナノレベルで解明

有機分子、高分子の分野において、有機薄膜やポリマーフィルムなどの「表面」への関心が高まっている。有機薄膜トランジスター (TFT) に代表されるように、表面の構造がその機能を大きく左右する分野が拡大しているからだ。しかも数 nm (ナノメートル = 10^{-9} m) から数十 nm まで、その用途によって、注目すべき深度は多様であり、有機分子や高分子の表面構造の研究は、まだ 10 年余の歴史しかない。これらのナノ表面構造評価を可能にしたのは、SPring-8 の高輝度と高い平行性を誇る X 線によるすれすれ入射 X 線回折法 (GIXD) である。ここでは GIXD を活用した有機半導体薄膜の結晶構造形成のメカニズムの解明と、ポリマーフィルムの表面構造解明に関する成果を紹介する。

ナノ表面の結晶構造の評価法「GIXD」

X 線に対する物質の屈折率は 1 よりもわずかに小さいため、物質の平坦な表面すれすれに X 線を入射すると全反射を起こす。全反射を起こす角度の前後で、微妙に角度を変化させながら、反射と屈折、そして回折を測定することで、試料の 10 nm 以内の表面とそれより奥の内部の原子・分子レベルの構造を区別して把握するのが「すれすれ入射 X 線回折 (GIXD)」である。すれすれ入射は「微小角入射」とも呼ばれている。

X 線の照射による回折の観察は、試料の前処理を必要とせず、X 線照射による試料の損傷も少ないので、有機分子や高分子などの薄膜の構造評価に適しているが、有機分子や高分子の結晶は、X 線の散乱強度が弱いため、微弱な X 線の強度とその幅を検知するには通常の輝度の X 線では不可能であり、入射角度を微妙に制御するには平行性も求められる。そこで SPing-8 の高輝度・高平行性を誇る X 線が必要となる。

末端官能基による膜形成機構の変化

有機薄膜の構造を 1 分子レベルでとらえるという課題に挑んだのは、岩手大学の吉本則之准教授、仏マルセイユ・

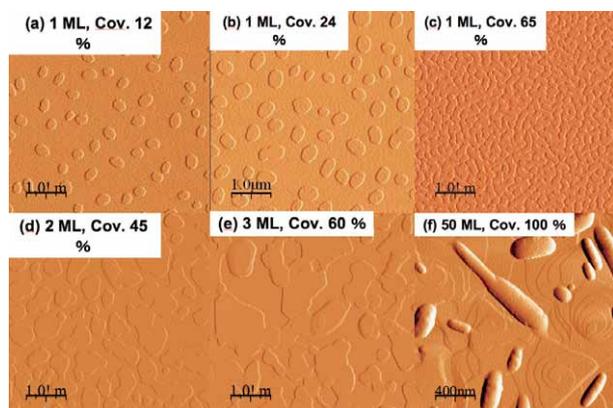


図1. ヘキシル基を末端にもつ DS-2T 蒸着膜の成長初期過程の AFM 像

(a) ~ (c) : 1 分子高さのアイランドが水平方向に拡がり、基板全面を覆う。(d) ~ (f) : 2 層目が形成されると成長の様式が 3 次元のなものに変化する。

ナノサイエンス学際センター (CINaM) の C. ビデロット・アッカマン博士、アルプス電気の浅部喜幸氏、JST 岩手などによる共同研究グループだった。

TFT など有機半導体を用いたデバイスは、低コスト、軽量、柔軟など多くの長所をもつが、分子配列にひび割れができる多結晶の発生などの欠陥が生じやすい。また結晶構造にばらつきがあり、導電率の不均一が生じやすい。こうした欠点によってデバイスとしての処理能力を示す電子やホールの「移動度」が高まらず、再現性にも難がある。

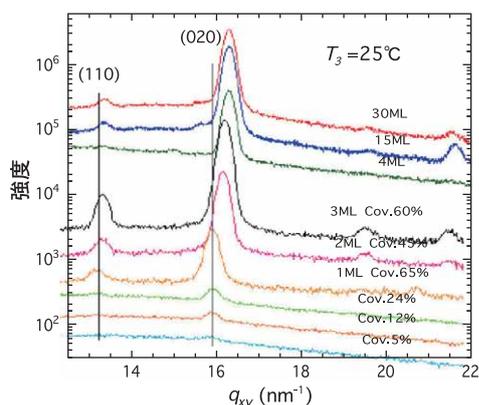
そうした課題を解決するには、結晶層の分子配列や薄膜の構造を知り、結晶成長のメカニズムも把握する必要がある。CINaM は 30 種にも及ぶ有機分子の誘導体を合成しており、その中のジスチリルオリゴチオフェン (DS-nT) とその誘導体を研究グループはターゲットにした。DS-nT は比較的高い移動度があり、長期安定性も備えている。

2006 年 11 月、表面界面構造解析ビームライン BL13XU (薄膜回折計の移動により 2007 年以降は産業利用 III ビームライン BL46XU) で GIXD 測定が開始された。

置換基のない DS-nT は 1 層目の分子集合体 (アイランド) が形成される間に 2 層目、3 層目も形成されるが、ヘキシル基 ($C_6H_{13}-$) という置換基をもつものは、1 層目が基板を覆うまで 2 層目が形成されず、2 層目の形成とともに 3 次元的な結晶成長に移行することが、図 1 の原子間力顕微鏡 (AFM) 像からわかる。1 層目は二次元的に広がるが、2 層目の形成段階では急速に立体化した。このようすを GIXD 測定すると、図 2 に示したように (020) のピークの位置から分子間距離は 2 層目から短くなったことがわかる。2 層目を構成する段階でアイランドは驚くべき躍動感を示したのである。これに対し、ヘキシル基をもたない試料では、1 層目と 2 層目以降とで形成メカニズムの差異はなかった。

末端官能基によって薄膜と基板との相互作用が異なり、膜形成の機構が変化することが分子レベルで初めて明らかになった。薄膜の 1 分子層目 (ML) から多分子層目以降への結晶構造の変化を、分子間距離を含めて正確に知ることが、SPing-8 における GIXD で初めて可能になったのだ。

一方、研究が進むうちに、結晶方位の異方性、つまり結晶構造のばらつきという有機結晶としてのネックは、逆手にとれることもわかってきた。「電磁氣的に多様な指向性をもつアイランドがあることは、そこに豊富な組み合わせのパリエーションがあるということです」と吉本准教授。



$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad d = \frac{2\pi}{q}$$

q : 散乱ベクトル
 λ : X線の波長
 θ : 散乱角
 d : 格子面間距離

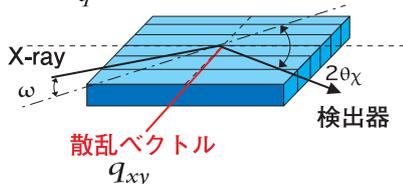


図 2. ヘキシル基を末端にもつ DS-2T 蒸着膜の成長初期過程の GIXD データ

1分子層目(ML)の分子間隔と2層目以降の分子間距離および構造が異なることを示している。図の横軸の q は散乱ベクトルの大きさと、図に示す式によって格子面間距離 d と関係づけられる量である。 q が大きいほど分子間の距離が狭いことを表し、たとえば1層目の(020)格子間隔は0.39 nm、2層目以降は0.38 nmに対応する。2層目以降では1層目比べて分子間の距離が縮んでいること示している。

その後、研究グループは、有機半導体超薄膜の成長初期の3次元結晶構造を解明し、望ましい電気特性を發揮する薄膜の分子構造も明らかにした。そして有機半導体分子が凝集し結晶が成長するメカニズムを明らかにするために、GIXDによる時間分割のその場観察実験に取り組んでいる。

高分子薄膜表面の問題点を探る

近年、電子・光学分野では有機分子や高分子を利用した薄膜化技術の高度化が進んでいる。薄膜は、そのほとんどが表面といっても過言ではなく、材料表面の構造や物性が、材料の機能特性に大きく反映される。ポリマーの表面領域の構造観察は、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)では報告されていたが、もっとも典型的なポリマーであるポリエチレンでは、試料調整の難しさから、これまで不可能とされてきた。

2002年、九州大学の梶山千里教授(現・日本学生支援機構理事長)、高原淳教授、佐々木園助手(現・JASRI 主幹研究員)、JASRIの坂田修身主幹研究員らの研究グループは、高輝度・高平行性を誇るSPRING-8のX線に期待を寄せ、ポリエチレンフィルム表面の高分子鎖の凝集構造をGIXDによって解明するという「不可能」への挑戦を開始した。

シリコン基板上で可能な限り凹凸がない状態に調整したポリエチレンの薄膜を用意し、基板上で融解した後、結晶化状態を制御するために72~122°Cの任意の温度で熱処理した。膜厚は約400 nmである。BL13XUにおいてX線

のGI入射角0.11°で薄膜表面領域(図3(a))、0.20°で内部(バルク)領域(図3(b))の回折強度のデータを取り、結晶構造を解析した。その結果、シャープな(幅の狭い)多数の回折ピークを得ることに成功した。SPRING-8のGIXD測定が研究グループの期待に応えたのである。

結晶内の分子の配列を示す結晶格子を調べると、バルクと比較した場合、表面領域の格子のサイズは小さいことがわかった。バルクに比べ表面領域で隣接分子間の間隔が小さく、結晶が密に詰め込まれていることを意味する。有機高分子固体には、結晶部分と非晶部分が混在し、結晶化度が低いことが強度の低い要因とされるが、解析によって、表面領域の結晶化度はバルクより12%低いことも判明した。

一方、表面領域の面内方向における結晶格子の秩序性を調べた結果、各格子の配置にばらつきが大きく、長距離秩序性にいたってはまったくない構造だった。表面領域では、熱放散、分子運動の自由度が大きいことなどの影響で、不安定な環境下での結晶化が推測できる。「表面の高分子鎖の凝集状態は時に薄膜材料そのものの物性・機能性を左右します」と佐々木主幹研究員は語る。彼女は、この実験で放射光の分析能力のすさまじさを目のあたりにし、高分子薄膜表面研究に必要な不可欠な光だと実感したという。

研究グループは、典型的な結晶性高分子であるポリエチレンの薄膜表面がバルクと異なる特異的な分子鎖凝集構造を有し、歪みやずれが大きいことをナノレベルで初めて明らかにし、その成果は2003年に学術論文誌『Macromolecules』に掲載された。佐々木主幹研究員たちは、温度、湿度、光、応力など種々の外場刺激に対して表面領域の高分子鎖がどのように構造を変えるのか、放射光を利用して高速時間分解計測で構造変化のその場観察を継続している。

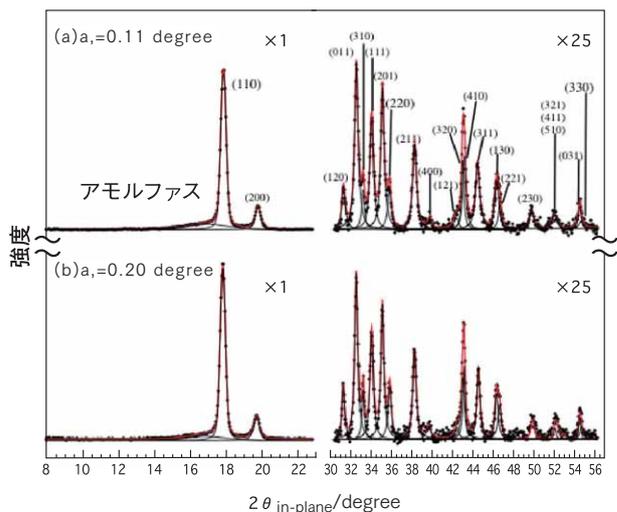


図 3. シリコン基板に製膜したポリエチレン薄膜の面内 GIXD パターン

ブラッグ反射のピーク位置と幅を使って解析した結果、薄膜の表面近傍(a)では内部(b)と比較して結晶を構成する原子の空間配置がより乱れた状態にあることがわかった。計測に用いた薄膜の膜厚は、約400 nmであった。

高分子で発見された「準結晶」という不思議な物質

結晶に似た構造ながら結晶と異なる性質をもつ準結晶は結晶学の枠組みを一変させた。これまで合金などで確認されていたが、日本の研究グループは高分子の中に準結晶を発見した。そのスケールは50～100 nm (ナノメートル = 10^{-9} m) と合金系の100倍以上の「巨大」なものだ。準結晶は通常物質とは逆の方向へ光を屈折させる(負の屈折率)のために、光波長より小さい物質の像が得られる「スーパーレンズ」の実現が期待されている。しかも高分子物質は、設計が容易なので、多様な成果の可能性を秘めている。ただし巨大といってもドメインサイズ(領域の大きさ)は5 μ m (マイクロメートル = 10^{-6} m)。構造解明にはSPring-8が不可欠だった。

「準結晶」を高分子で発見する

1982年、材料工学者である米国商務省標準基準局(当時・NBS、現・NIST)のダン・シェヒトマン教授は、実験中にアルミニウム・マンガン合金に通常の結晶とは異なる状態を確認した。結晶は「単位胞」と呼ばれる基本単位が規則正しく並んでおり、X線を照射すると波動であるX線の干渉によって、単位胞に基づいた回折点が現れる。ところが教授が発見した状態には単位胞はないけれども、一定の規則性をもち、回折点が見られた。しかも結晶にはありえない正20面体という構造だった。結晶ほどの規則的配列ではないが、一定の規則性、すなわち準周期性をもち、結晶学の定義からはずれる物質は後に「準結晶」と名づけられた。

この発見の後、準結晶には結晶にない特異な性質があることがわかり、合金以外の準結晶の存在も確認された。またシェヒトマン教授が発見した準結晶は0.5 nmという原子サイズだったが、10 nmというサイズのものも発見された。

ところが2007年4月、名古屋大学の松下裕秀教授、高野敦志准教授、林田研一博士課程学生(現・豊田中央研究所研究員)と京都大学の堂寺知成准教授(現・近畿大学教授)による共同研究グループは、この準結晶を複合高分子の中に発見するという世界初の快挙を成し遂げた。

高輝度X線が示した「準結晶」の可能性

この快挙の背景には、研究グループが開発した緻密な高分子合成の技術があった。

高分子とは、炭素、水素などが電子を共有する共有結合でつくる巨大分子で、その構成基本単位をモノマー(単量体)という。例えばポリエチレンのモノマーはエチレンである。このモノマーが結合することを重合といい、高分子は「重合体(ポリマー)」とも呼ばれる。ポリマーには、複数種のモノマーが重合したものも多く、これらは「共重合体」と呼ばれる。共重合体には数種のパターンがあるが、モノマーが複数個連続で結合してグループをつくり、例えば2種類のモノマーAとBに対して「—AAAAAABBBBBB—」といった連なりを見せるのが「ブロック共重合体」だ。このブロック共重合体が研究グループのターゲットである。

2種のモノマーによるブロック共重合体「二元ブロック共重合体」では、その連鎖が複数集まって、AとBの相を構成する。

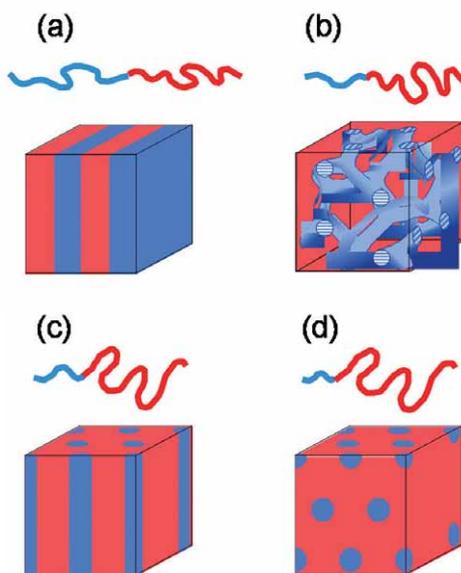


図1. AB 二元ブロック共重合体の組成変化に伴うミクロドメイン構造の転移模式図

(a)ラメラ構造 (b)ダブルジャイロイド(共連続)構造
(c)シリンダー分散構造 (d)球分散構造

その相構造は、AとBの長さの比に応じて図1のような種類がある。この相のサイズは数nmから数十nmであることから、「ナノ相分離」と呼ばれる。

これに対し、モノマー種を3つに増やすと違う世界が開ける。異なる成分どうしが相分離し、空間的な拘束力が強まるためシリンダー構造(図2c)をつくりやすい。さらにシリンダーの断面は正多角形の規則正しい連なりとなりやすい(図2d)。タイルを貼るように平面を同じ大きさの正多角形で埋める方法は、三・四・六・十二角形を使う12種類しかないことは数学者アルキメデスが研究し、天文学者ケプラーがまとめた。例えば正六角形だけでできたものは、その頂点に3つの正六角形が寄り添った(6.6.6)のタイルングである。高分子は、条件がそろえば、このような秩序正しい構造を自発的に構築する。これを「自己組織化」と呼ぶ。

3つの高分子成分を1点で結ぶという分子構築をおこなったブロック共重合体は、シリンダー状の相分離構造をつくりやすいことを今回の研究を開始する以前、研究グループは実験的に見出していた。「私たちは三元ブロック共重合体の

タイリング様式を調べるために、SPring-8を活用することにしたのです」と松下教授は当初の実験の目的を語る。

研究グループが利用したのは、高フラックスビームラインBL40XUに設置されたマイクロビーム小角X線散乱装置である。X線は物質に照射されると物質中の電子によって散乱する。散乱角が小さな散乱は、ナノサイズの構造に関する情報を伝えてくれる。ただし超高輝度で微小径のX線ビームでなければ得られない非常に小さな領域の情報だ。

実験は3成分の比率を変化させながら進められた。成分変化に応じ高分子は形状を変化させ、一連のタイリング構造を示した。ここで研究グループが目にしたのは正三角形と正方形による(3.3.4.3.4)タイリングだった。「X線回折で、従来は高分子系で見られない12個の特徴的な回折点が現れたのです。他の物質系でこの構造が出るとその近傍に準結晶が出現することが知られていました」と松下教授。高分子における準結晶発見の可能性が見えた瞬間だった。

そこで、(3.3.4.3.4)を示した試料の組成を少しずつ変えて実験を進めた。ところが準結晶は姿を現さない。「論理的には間違いはないはずなのに、いつになっても出会えない。スタッフを励ましながらかつたら試行錯誤を続けました」と松下教授は当時を振り返る。そして半年後、研究グループは、ついに準結晶構造に行きついたのだ(図3)。

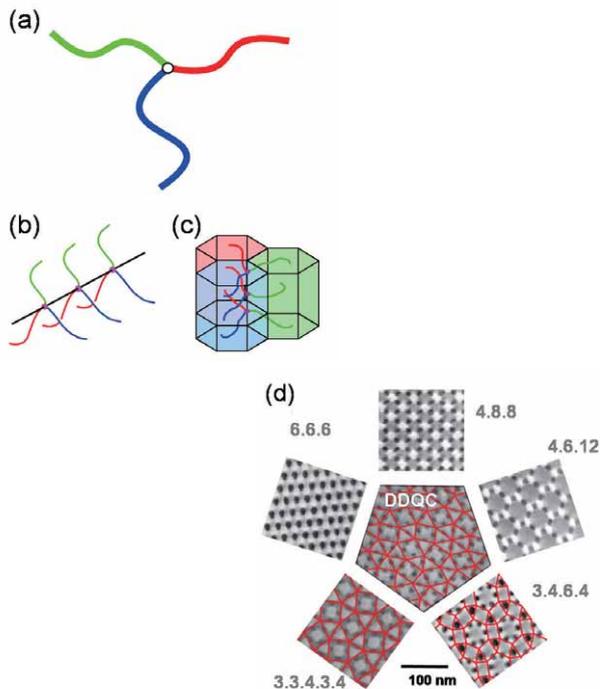


図 2. 星型共重合体の分子構造と自己組織化構造

(a)に示した分子は、緑、赤、青のブロック鎖どうしのどの組み合わせも仲が悪いために、込み合ってくると反発しあい、(b)のように結合点が線状に並ぶ(黒い線はイメージで実際に存在しない)。(c)は棒状集合構造への自己組織化。3つの六角柱が集まってできている線上にのみ結合点がある。(d)はタイリング構造断面。外側5種はアルキメデスタイリング、中央は12回対称準結晶タイリングである。

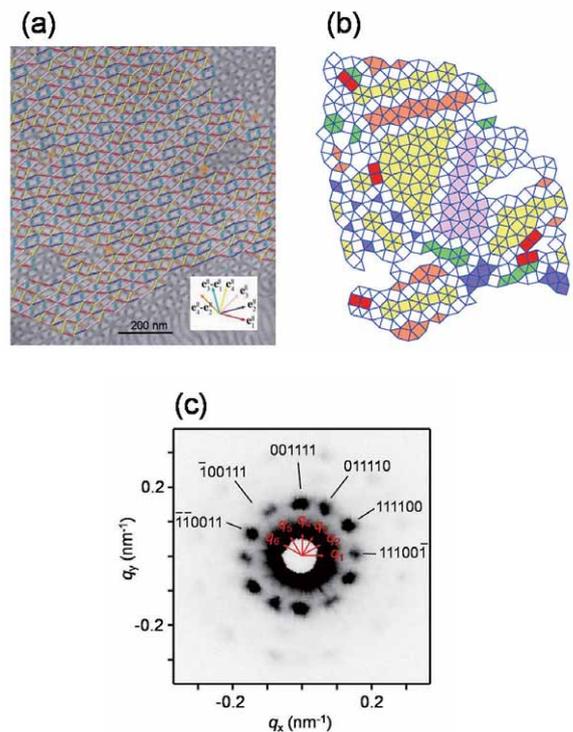


図 3. 星型共重合体の準結晶構造

試料を構成する3種類のブロック鎖の相対比は1:2.7:2.5である。(a)は広域透過型電子顕微鏡像。方向を区別して6種類の色で示したのは仮想準結晶タイリング。(b)は正三角形と正方形を用いて、(a)から転写した転写模式図、(c)はSPring-8で得られた12回対称準結晶構造からの12個の回折点。

自在に設計できるメタマテリアルの可能性

この成果の最大の意義は、準結晶が空間スケールの異なる物質間で共通に見られる普遍性が証明されたことにある。また準結晶はメタマテリアルになると予想されている。メタマテリアルとは、通常の物質とは逆の方向に光を屈折(負の屈折率)させる物質を指し、光がこの物質を通過すると「光の回り込み」現象が起こり、これまで見えた物質が見えなくなる現象が起こる。しかもそのタイルサイズは50~100 nmと従来の10倍のオーダーである。「分子設計法の工夫をすることで可視光領域のサイズが実現すれば、光の波長よりも小さなものの像を得ることができるスーパーレンズが生み出される可能性があり、ドラえもののふしぎ道具のひとつである透明マントのように被った者を透明にする合成繊維などの開発も夢ではありません」と松下教授。

これまで100 nm(メソスケール)サイズのタイリングを扱った研究はほとんどなく、多様な準結晶発見の可能性が示唆されただけに、この発見のインパクトは大きく、『Nature: Highlight』『Science: Editor's Choice』『Physical Review Letters: Focus』など数多くのメディアで紹介され、内外からの注目を浴びた。

精密構造解析によって可能になる 機能物性の本質的理解

この豊かな現代社会は、さまざまな物質や多様な機能をもつ基礎材料などに支えられている。深刻なエネルギー問題や環境問題に直面しているこの社会が持続可能な発展を遂げるには、物質のもつ機能のより効率的な利用や新機能の発見・創出が不可欠となる。物質の構造や機能を理解し、新しい物質のデザインを可能にする構造物性研究は、その種の社会的要請に応えるための学問領域にほかならない。世界でも3つしかない第三世代大型放射光施設の中でもSPring-8の構造物性研究は最高の精度と技術力を誇っており、広範かつ高度な材料科学分野への展開を図りながら、現在も国際間の構造物性研究を牽引している。

SPring-8が可能にした精密構造解析

各種建造物や装置・機器類の筐体(機器を収納し防護する外箱)には機械的強度や化学的安定性に優れた物質が用いられる。情報社会を支える電子部品には電子輸送特性に優れた金属や半導体が不可欠だ。エネルギーや環境問題に対する取り組みでは、特殊な反応を示す物質やその反応を促進する触媒など化学的活性度の高い物質が必要となる。社会的に重用なそれらの物質は、有機物、無機物にかかわらず、すべて周期表にある諸元素で構成されているから、原理的には、含まれる元素の種類や配列を特定することによりその物性を究明できる。物質の構造と物性の関係を探るこのような研究は「構造物性研究」と呼ばれ、高度な機能をもつ物質のデザインを促進するための中心的な学問分野となってきた。

X線や電子線の回折現象の発見を契機に急速発展した構造物性研究は、物性の理解や機能的材料のデザインには不可欠となった。だが、物性の違いを左右する構造的変化の微細度が構造物性研究の手法で決定できる精度レベル以下であるような場合には、なおも経験的要素や他の測定手法に基づく情報に頼ることが多かった。換言すれば、構造物性研究の歴史は物質の構造究明の精度を高める闘いの歴史でもあったのだ。初期の構造物性研究は、0.01 nm(ナノメートル=10⁻⁹ m)程度という比較的大きな原子の位置変化によって誘電分極が起こる強誘電体の研究など、限られた分野で力を発揮した。一方、今日の先端的な諸物性研究には極めて高精度な実験が要求されるので、黎明期の構造物性研究手法では対応不可能になってきていた。そして、そこに登場したのがほかならぬSPring-8なのである。

SPring-8の放射光は、高輝度、低エミッタンス(ビームのサイズも光の発散度も小さく指向性が強い)、エネルギー(波長)領域の広さなどの特長をもつ。ビームサイズ(光線束の径)と光の発散が極めて小さいこの高輝度放射光を用いた精密な実験により、極微量の試料から十分な強度のシグナル(情報)を検出測定することが可能になった。そして、その結果、高精度の回折像が得られるようになった。通常100 μm(マイクロメートル=10⁻⁶ m)程度のサイズの試料を用いる回折実験において、体積がその10億分の1にすぎない100 nm程度の強誘電体物質BaTiO₃から回折像を得ることに成功し

たのは、その好事例である(図1)。さらに、精密構造解析においては、スピントロニクス材料Fe(phen)₂(NCS)₂でのFe-Nの結合の異方性を0.001 nm以下の精度で検証し、光照射による電子スピン状態の多様性をも明らかにした。

精密構造解析の進歩は試料の微量化や解析精度の向上のみにとどまらない。従来の構造解析は回折データがもっとも威力を発揮する原子の位置の再現が中心で、物質構成元素の周期的な原子配列を探るのが限界だった。だが、新たな解析手法による高精度の回折データは、原子を構成する電子の空間分布可視化や、原子間の結合や物質の電気伝導性を司る電子の特性に関する情報取得を可能にした。また、電子の空間分布密度勾配の検証により、次世代圧電材料として期待されるPbTiO₃や分子貯蔵・分子輸送の機能を有するナノポーラス材料の電場の空間分布(電気的物理量の分布状態)可視化にも成功した(図2)。今、SPring-8での構造物性研究は、物質の構造とその性質の相互関係を直接に解明する段階にまで至っている。

SPring-8が切り拓く構造物性研究

資源の豊富な米国でさえ第三世代放射光施設を設置し、物性研究を全面支援しているほどだから、天然資源に乏しい日本が国際社会で生き抜くには、天然資源のより効率的な活用と優れた人工資源の開発が重要だ。なかでも高度

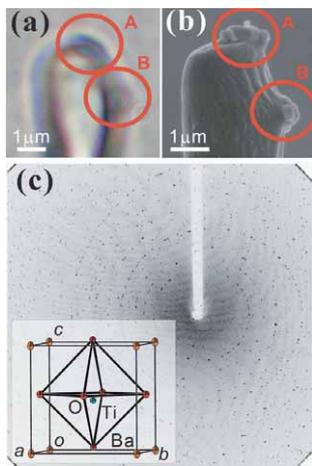


図 1. 500 nm 以下の BaTiO₃ 結晶粒からの X 線回折像
試料セット用のガラス棒に取り付けられた微小結晶粒 (A, B) の (a) 光学写真、および、(b) 走査型顕微鏡 (SEM) 写真。(c) 測定された回折像と解析結果の構造モデル。(出典: Figure 4 of Yasuda, Murayama, Fukuyama, Kim, Kimura, Toriumi, Tanaka, Moritomo, Kuroiwa, Kato, Tanaka and Takata (2009). J. Synchrotron Rad. Vol. 16. pp.352-357)

情報化社会を支える電子機器の高速動作に不可欠な材料・機器開発や、触媒反応や化学反応の反応過程解明が急務となっている。

物質の高度な機能を把握し活用するには、従来のような通常環境下での静的な構造物性研究のほかに、高温、高圧、強磁場などの特殊環境下でのダイナミックな物質構造の解明とその電子様態の把握が必要となる。SPring-8ではその放射光の優れた光源特性を最大限に活用し、局所的に形成される極限環境下での物質構造の研究をも可能にした。現在、地球内部のあらゆる環境条件を想定した圧力350万気圧、温度5000 K以上での回折実験が可能施設はSPring-8のみである(図3)。この実験環境は、地球環境を解明し把握するにとどまらず、新しい物質相の発見や新機能材料の研究開発を促進するものでもある。

SPring-8は、放射光の安定したパルス性能とその制御技術を最大限に活かし、物質構造の動的変化の過程解明にも成功した。高速・高密度の書き込み/読み出し可能なDVDにおいて、0.3 μsで起こる記録過程でのDVD材料のダイナミックな構造変化を明らかにしたのもその一例だ。その過程の解明には高速時間分割測定技術の開発なども大きく寄与した。

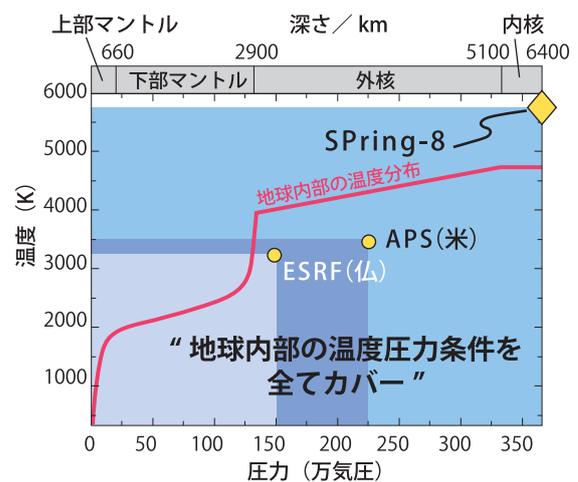


図 3. SPring-8 で実現された極限環境
地球の中心に相当する超高圧・超高温の状態 (364 万気圧、5500 度) を実験室内で実現することに、世界で初めて成功し、地球内部の温度圧力条件を網羅した実験環境を実現。

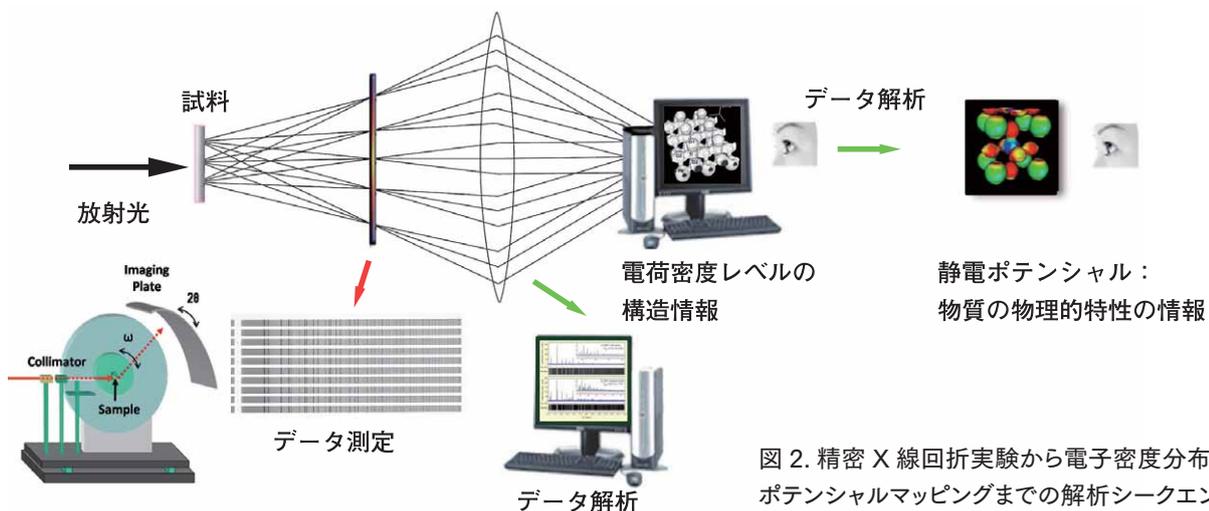


図 2. 精密 X 線回折実験から電子密度分布、静電ポテンシャルマッピングまでの解析シーケンス

ナノ世界の謎の多面体群～その素顔に迫る

炭素原子 60 個がサッカーボール状に結合したフラーレンや、六角形網目状に炭素原子が結合したグラフェンシートを細長い管状にまらめたカーボンナノチューブは、次世代ナノテクノロジーの花形素材として脚光を浴びている。また一方では、それら新素材の特性解明や応用技術確立を目指した基礎研究も進んでいる。だが相手はその素顔を容易には見せようとしぬ極微世界の名優たち——その真の姿を知るためには、100 万分の 1 mm 単位のナノ世界を明るく照らし出せるような、きわめて波長の短い高輝度 X 線が必要なのだ。世界一の性能を誇る大型放射光施設 SPring-8 はその意味でも時代の申し子といえよう。

期待の素材、フラーレンとナノチューブ

1985年にR.E.Smalley、H.W.Croto、R.F.Curlらによって発見されたフラーレン(C₆₀)はサッカーボールと同じ形をしていることでも評判を呼び、1996年、彼ら3人はノーベル化学賞に輝いた。五角形と六角形とが組み合わさった形状

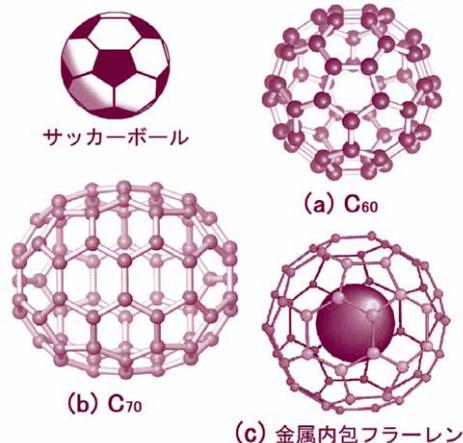


図 1A. C₆₀、C₇₀ 分子および金属内包フラーレンの分子モデル

(a)では1個の五角形を5個の六角形が取り巻いている。(b)は回転楕円体状のフラーレン。

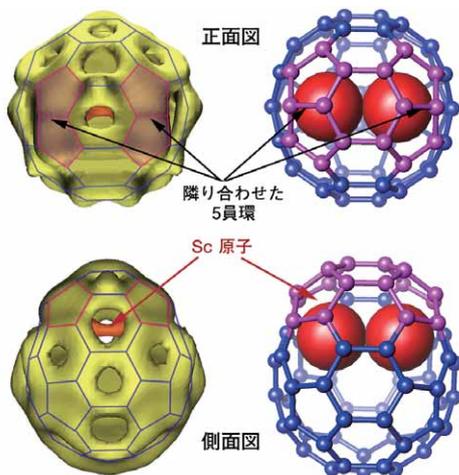


図1B. Sc₂@C₆₆の電子密度の様子とその構造モデル
これまでの常識を破るフラーレンの構造が明らかになった。

のこの分子は、五角形と六角形を並べ配したドームのデザインで名高い建築家、バックミンスター・フラーの名にちなんでフラーレンと命名されている。

その後、フラーレンには、回転楕円体形をしたC₇₀や金属原子を内包したものなど、さまざまな構造のものがあるらしいことが判明した(図1A)。ただ、金属内包フラーレンについては、フラーレン発見から10年を経ても、「分子中に金属が内包されているのは事実なのか?」という根本的な疑問が残されたままだった。

一方のカーボンナノチューブ(図2)は、1991年、NEC筑波研究所の飯島澄男研究員(現・名城大学教授)によって発見された。炭素のみで構成される管状物質で、その口径は髪の毛の1万分の1ほどだ(図2)。電気的にも物性的にも優れた特質をもつため、ナノテクノロジーの基幹物質として注目を集めている。すでに微小化の限界にあるシリコン素子に替わる次世代電子素材としても期待されるが、それを実現するには、精度の高い伝導性制御技術の確立が不可欠だ。

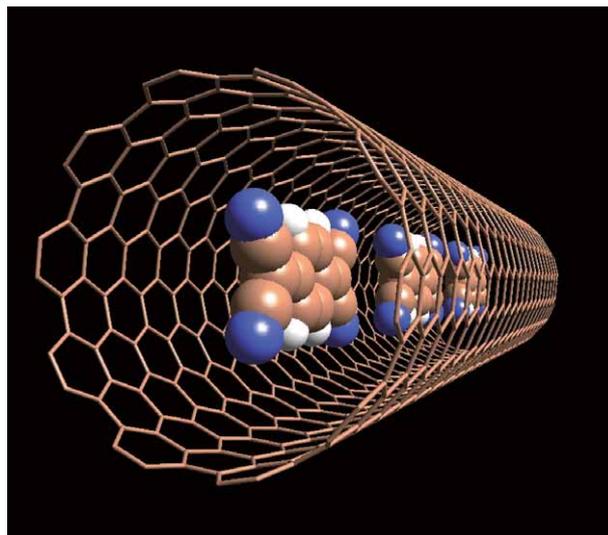


図 2. 有機分子を複数個挿入したカーボンナノチューブの構造模式図

各種フラーレンをはじめとする内部の有機分子から外側のチューブに電気を運ぶキャリア(電子)が供給され、その結果チューブは伝導体となる。フラーレンを詰め込んだものはその形状からピーポッド(さやえんどう)と呼ばれる。

次々に解明される金属内包フラーレンの素顔

1995年、名古屋大学の坂田誠教授や高田昌樹助教授(現・理化学研究所主任研究員)らは、放射光X線により、炭素原子82個からなるフラーレン(C_{82})が実際に金属原子イットリウム(Y)を内包する様子($Y@C_{82}$ と表記:「@」は「内包」を意味する記号)を直接観察することに成功し、その決定的な証拠データを世界に向けて公表した。またそれに続き、スカンジウム(Sc)やランタン(La)などの金属を内包する新たなフラーレン、 $Sc@C_{82}$ 、 $Sc_2@C_{84}$ 、 $Sc_3@C_{82}$ 、 $La@C_{82}$ 、 $La_2@C_{80}$ 、 $Sc_2@C_{66}$ の構造解明を成し遂げた。これらの研究には、SPring-8の粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2の粉末X線回折装置と、高田助教授らが開発したMEM/Rietveld法(構造未詳の物質の大まかな構造モデルから原子の詳細な配列を決定する画期的な構造解析法)が用いられ、絶大な威力を発揮した。波長の長い可視光線では観測不能な原子や分子でも、原子とほぼ同サイズの波長のX線なら観測できる。原子や分子を照射したX線の回折光を観測し、そのデータをコンピュータで変換すれば映像を再現できるのだ。

名古屋大学の篠原久典教授らは2000年に新しい金属内包フラーレン $Sc_2@C_{66}$ (Scを2個内包)を創り出した(図1B)。狙いは、安定に存在するフラーレン分子の形についての従来の学説を打ち破ることにあった。その学説とは「5角形と6角形(5員環と6員環という)の炭素原子結合環が複数個組み合わせ合わせたフラーレンには、2個以上の5角形同士が隣接した形態のものは存在しない。そのような5角形の配列では、原子を結びつける電子の数が余ってしまい、構造が不安定になる。よって、5角形は必ず5個の6角形に取り巻かれるかたちで存在する。」というものである。「孤立5員環則(“Isolated Pentagon Rule”の和訳で略称は“IPR”)」と呼ばれるこの学説を、 $Sc_2@C_{66}$ が期待通り破ったことを証明したのが、高田助教授らによる厳密な構造決定である。このフラーレンは2個の金属原子(Sc)を内包した部分が大きく変形し、2箇所でも5員環同士が隣接していたのである(図1B)。半導体や超伝導体のフラーレンなどの構造デザインにおける制約を取り払い、各種ナノテク素材開発の可能性を広げたこの大発見は、英科学誌『Nature』に発表され、新聞などでも大きく報道された。

ナノ集積回路開発への道を拓く

一方、「ナノチューブに有機分子を注入したらどんな未知の現象が起こるのかとわくわくしましたね」と語る東京大学の岩佐義宏教授(当時・東北大学教授)らのグループは、2003年、カーボンナノチューブ内に有機分子を挿入し、世界で初めてその電気伝導性を制御することに成功した。同教授らは、ナノチューブ内部にさまざまな種類の有機分子を挿入し、SPring-8の粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2の粉末X線回折装置によってその機能と構造を解析

した。その結果、挿入した有機分子からカーボンナノチューブへと電子の移動が起こることが確認され、挿入する分子の種類や数を変えることによりチューブの伝導体としての性質や電気伝導率を精度よく自由に制御できることが明らかになった。次世代IC素子の開発に弾みをつけるこの研究成果は、英科学誌『Nature Materials』の2003年10月号に掲載され、その構造模式図は同誌の表紙を飾ることになった(図2)。最近では、金属内包フラーレンを蛙の卵のようにナノチューブ内に詰めこんだ「ピーポッド(さやえんどう)」という新たなナノ構造体も生み出されており、挿入する金属内包フラーレンの種類を変え、多様な電気的特性をもつナノ回路を設計するのも夢ではなくなった。

岩佐義宏教授、高田昌樹主任研究員、イデアルスターの高林康弘主任研究員らは金属内包フラーレンの共同研究をさらに進めた。そして、セシウム元素(Cs)3個をドープ(注入)した新フラーレン($Cs_3@C_{60}$)は常圧下では絶縁体だが、加圧すると38K(分子性超伝導体では最高の超伝導転移温度)で超伝導体化することを発見し、2008年7月の『Nature Materials』に発表した。ただこの $Cs_3@C_{60}$ が高圧下でのみ超伝導化する理由は謎のままだった。

そこでSPring-8の高圧物性ビームラインを用いてその解明を進め、 $Cs_3@C_{60}$ は常圧下ではモット絶縁体状態(電子がフラーレン本体に拘束され動けない特異状態)にあるが、加圧すると電子の拘束が解かれて金属化し、高いTc(超伝導転移温度)で超伝導が発現することを立証した(図3)。その業績は2009年3月の『Science』オンライン版に掲載された。岩佐教授は「フラーレンの超伝導メカニズム解明が一段と進んだので、その知見をベースに高性能新電子素子の合成を促進したい」と今後の抱負を語っている。

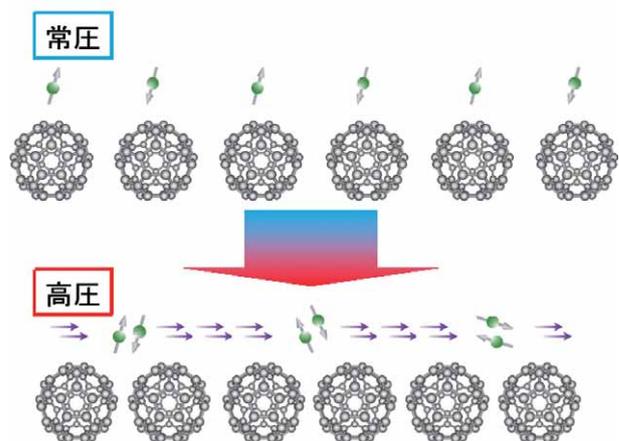


図3. 実験で明らかになった $Cs_3@C_{60}$ の電子状態の圧力変化

常圧では、隣り合う C_{60} の分子間の距離が比較的離れているため、電子が分子間を移動できず分子上に止まっている。この状態はモット絶縁体と呼ばれる。圧力を加えると C_{60} の分子間の距離が近くなり、電子が隣に飛び移れるようになる。それと同時に電子間に強い引力が働きペア化して超伝導に転移する。

セメントの素材が金属同様の伝導体に変貌!

電気的な性質からすると、この世の物質は伝導体と絶縁体に大別される。半導体のように双方の性質をもつものも存在していることから、その境界が判然としているわけではないが、セメント素材のような物質を絶縁体だと考えるのは常識だ。ところが、東京工業大学フロンティア創造共同研究センターの細野秀雄教授、大阪府立大学の久保田佳基准教授、理化学研究所の高田昌樹主任研究員らの研究グループは、そんなセメント素材を伝導体に変えることに成功し、その転移メカニズムを SPring-8 の放射光を用いて解明した。この成果により、ごく普通に存在する物質を素材にした新伝導体開発も夢ではなくなった。

絶縁体のセメント素材はほんとうに伝導体になるのか?

地殻の99%は、酸素、ケイ素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの8元素から構成されている。なお、それらの元素のうち酸素以外の7元素は、単独で存在するのではなく、酸素と結合した酸化物として存在している。ほとんどが軽金属酸化物であるそれら酸化物類は、ガラス、セメント、陶磁器などの原料として日常的に広く用いられているが、電気を通さないことは常識となっている。

だが、東京工業大学の細野秀雄教授らの研究グループは、絶縁体として知られる諸々の軽金属酸化物の結晶構造をnm(ナノメートル=10⁻⁹ m)レベルの精度で明らかにしてきた。そして、解明されたそれらのナノ構造を巧みに利用することにより、本来は絶縁体である軽金属酸化物類を半導体や金属(伝導体)に変える研究を進めてきた。

「ずっと以前から軽金属酸化物には注目していました。ガラスやセラミックスを長年研究しているとわかるんです、それ

には何かあるはずだなんて……。それで、軽金属酸化物と電子とを組み合わせてみる物性研究のアイデアが生まれたんです」と細野教授は語る。

カルシウムと酸素の化合物である石灰(CaO)と、アルミニウムと酸素の化合物である酸化アルミニウム(Al_2O_3)は、電気を流さない代表的な絶縁体として教科書などにも紹介されている。2003年、細野教授らは、それら2つの酸化物からできている $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下C12A7と表記)というセメントの構成物質のひとつを半導体に変えることに成功した。

だが、その物質(C12A7)を金属状態にまで変えることはできないままであった。シリコンなどの半導体は、電子をドーピング(注入)していくと、伝導性がどんどんと高まっていき、ドーピングされた電子の濃度がある一定の値を超えると金属状態に変わることがよく知られている。そのため、さらに一歩進んで、C12A7のような典型的な絶縁体を金属状態に変えることができるかどうかを研究することは、当然、興味深いテーマのひとつとなっていたが、これまでその結論は得られないままになっていた。

ついに絶縁体C12A7が金属状態に大変貌を遂げる!

C12A7はナノサイズのケージ(カゴ)がお互いに結びついて結晶をつくっており(図1)、その中に酸素イオン(O^{2-})が入っている。研究グループは、この酸素イオンが一定の自由度を保ちながらケージ内に入り、温度が700°C以上になるとケージの連なる結晶中をよく動き回ることに着目した。そして、この動きまわる酸素イオンだけをつかまえて安定した結合体をつくることはできるが、C12A7のケージ自体とは反応しない金属チタンと一緒にガラス管の中に封入し、1100°Cで加熱してみた。C12A7と反応する元素だとケージが壊れてしまうのでチタンは最適な元素である。すると、ケージ内の酸素イオンをほぼ100%チタンのもつ電子で置き換えることが可能になり、その結果、C12A7を絶縁体から半導体、さらには金属状態にまで自由に変えることに成功した(図2)。なお、C12A7が金属化したことは、次のような2点を確認することで立証された。

第一点は、温度低下に伴い電気抵抗が減少することである。半導体の場合は温度が下がると逆に抵抗は増大する。

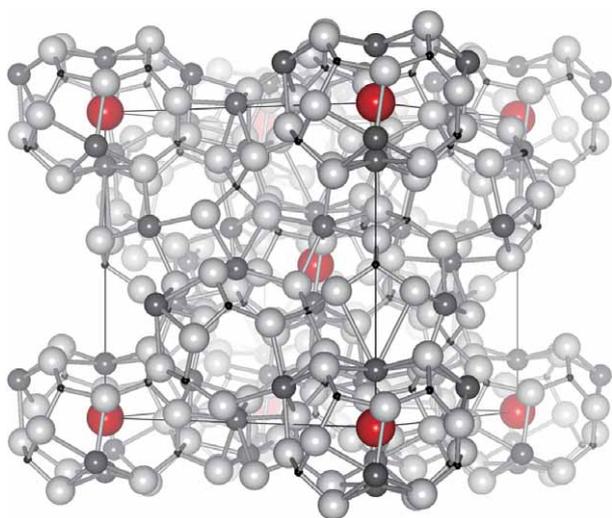


図1. C12A7 の結晶構造

ナノのカゴ(O^{2-} 入りと O^{2-} 入らずがある)から構成されており、立方体が単位格子(繰り返し構造の最小単位)である。単位格子内には12個のカゴがあり、そのうちの2個のみに酸素イオン(赤丸)が入っている。

第二点は、磁性をもつ不純物を少量加えると、電気抵抗が温度とともに単調には変化せず、ある温度で最低値をとる現象が観察されたことである。これは「近藤効果」と呼ばれ、磁性不純物と伝導を担う電子との相互作用に共通な特徴だ。

金属化したこのC12A7は、金属マンガンと同程度、黒鉛の2倍以上もの高い電気伝導率をもつ。シリコンなどの半導体が金属に変わるときは電子の数は増えるが、電子1個あたりの移動度(動きやすさ)は減少する。だが、一連の研究を通じ、C12A7の場合には逆に、金属化すると半導体の状態よりも電子移動度が数十倍も大きくなることが明らかになった(図3下左)。

そこで、その原因を調べるために、SPring-8の粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2の粉末X線回折装置と、理化学研究所の高田昌樹主任研究員らが開発したMEM/Rietveld法とを用いてC12A7の構造解析が行われた。MEM/Rietveld法は、構造未詳の物質の大まかな構造モデルから原子の詳細な配列を決定する画期的な構造解析法。電子密度イメージングと粉末回折パターンフィッティングとを組み合わせた手法である。

細野教授は、その結果について、「ナノサイズのケージ中に酸素イオンが入っている絶縁体の状態では、ケージの形が歪んでいます。でも、酸素イオンを電子で置き換え、酸素イオン数を減少させていくと、次第にその歪みがなくなっていき、ある濃度まで電子が増えると、いっきに全部のケージが歪みのない綺麗な形になるんです。すると電子の動きが急に自由になり、そのために半導体が金属に変わることがわかったんですよ(図3下右)。SPring-8の高輝度X線ビームを用いて測定した高精度の回折データのおかげで、絶縁体状態から金属状態への構造変化の詳細なメカニズムの解明に至ったわけです。この物質のユニークな点は、金属カリウムと同じくらい電子を放出しやすいのに化学的に安定なこと。この性質を利用した電子機器類の開発は遠くないと思いますよ」と述べている。

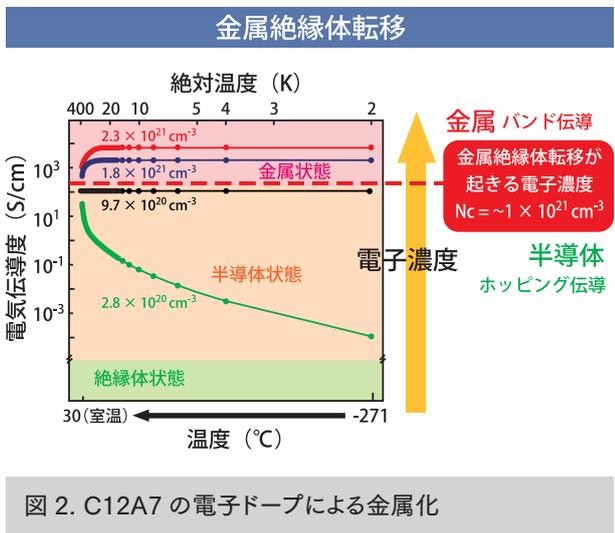


図 2. C12A7 の電子ドーブによる金属化

情報機器類の液晶ディスプレイ生産には、希少金属インジウムのような透明金属が不可欠だ。だが、この研究が進めば、ごく日常的な元素(細野教授はユビキタス元素と呼んでいる)を使ってそれら希少金属の代替が可能になるかもしれない。C12A7などには、厚さ100 nm程度の薄膜にすると可視光線の70%が透過可能になるという特性もある。これら一連の研究成果は2007年4月、米国化学会発行の科学誌『Nano Letters』に掲載された。

なお、細野教授らのグループは、このC12A7の金属化成功からわずか3ヶ月後には同じC12A7の超伝導体化にも成功し、さらにそれから間もなく、新たな鉄系高温超伝導体の発見に至っている。

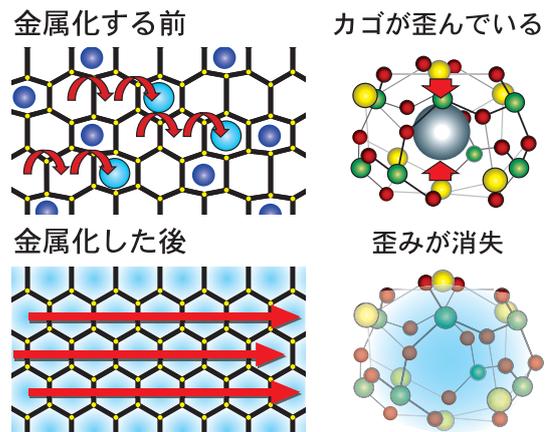
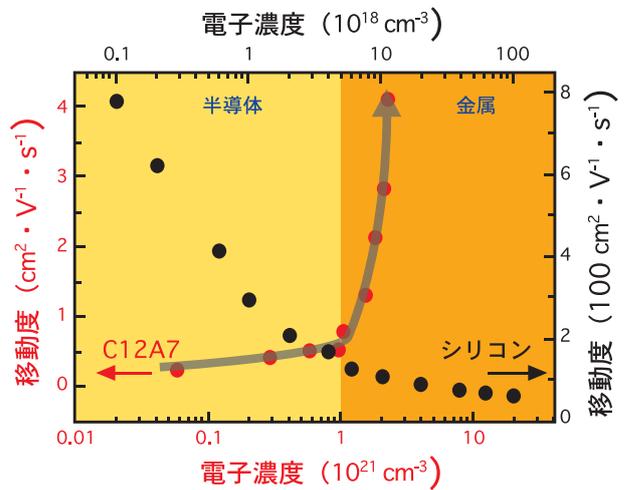


図 3. C12A7 の金属化の特異性とその起源

上: 通常の半導体と全く逆で、金属になると電子が急に動きやすくなる。

下: カゴの中の酸素イオンが電子に置き換わったときの変化。

ナノ秒の光記録の秘密は「結晶構造の超高速変化」

書き換え可能な光ディスク・DVD-RAM は、ビデオ、音楽、パソコン用データのレコーダーなどとしてごく日常的な存在となっている。だが意外なことに、なぜ高速で「書き込み－再現－消去－再書き込み」ができるのかは謎のままであった。強度の異なる光の照射に応じ、ディスク表面のメモリ用薄膜層を構成する物質の原子結合状態に「変化－復元」の反復が起きることはわかっていたが、その変容のプロセスは未解明だったのだ。ナノ秒（ 10^{-9} 秒）単位で起る原子結合の超高速変化の観測手段がなかったからだが、SPring-8の放射光を用いた研究により、近年、世界に先駆けその謎が解明された。

DVDの原理とそのメカニズムの謎

未使用DVD-RAM表面のメモリ用薄膜層には、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ （ゲルマニウム・アンチモン・テルライド）結晶のような、複数の金属原子の結合結晶が規則的に並んでいる。これにレーザー光を照射すると被照射部だけが一瞬液化し、さらに室温で急速冷却され、そこだけ原子の結合が不規則に歪み固まったアモルファス相に変化する。その状態の薄膜相に再び光を当てた場合、結晶部分とアモルファス部分とでは光の反射率が異なるのだ。そこで、結晶部分に「0」を、アモルファス部分に「1」を対応させれば、デジタル情報の「書き込み」とその「読み取り」が可能になる。旧データを消去し新データを書き込むには、読み取り用の光よりは強く、かつアモルファス相が融解せず再結晶化する程度の強さのレーザー光を照射してやればよい。これがDVD-RAMの原理なのだが、結晶とアモルファスどちらの構造も未解明であったし、レーザー光を照射すると、どんなプロセスを経て結晶とアモルファス両構造間の相変化・逆相変化が生じるのか、また、1ナノ秒もの超高速でそのような相変化が起こるのは何故なのかも依然謎のままだった。「まさかと思われるかもしれませんが、実際そうだったんですよ。だから、何とかしてその謎が解明できないものかと夢中になりましてね」と、理化学研究所の高田昌樹主任研究員は一連の研究の発端について語った。

強風で裏返りすぐ復元する雨傘とそっくり!

謎解明の口火を切ったのは産業技術総合研究所近接場光応用工学研究センターの富永淳二センター長、アレクサンダー・コロボフ主任研究員、ポール・フォンス研究員らのグループだ。2004年、同グループは、SPring-8などの放射光とXAFS（X線吸収微細構造：X-ray Absorption Fine Structure）という手法を併用し $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の結晶構造とそのアモルファス構造とを詳細に調べ、長年の懸案だったDVDへのデータの超高速記録と消去の原理解明に成功した。X線を対象物に照射すると、原子がX線を吸収して光電子を放出する。この光電子の波が隣接する原子で反射し干渉合うとX線吸収スペクトルに独特の振動が現れる。この振動を解析し、特定の原子に隣接する原子との距離や両者の相互作用の様態を観測する手法がXAFSだ。

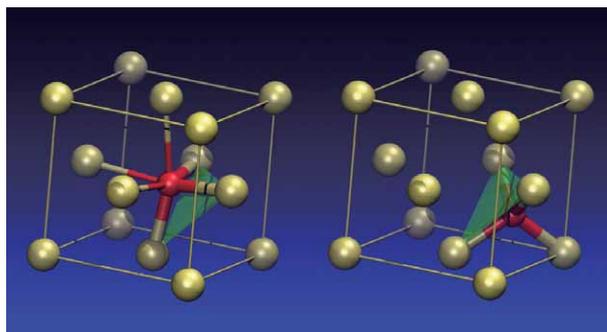


図 1. ゲルマニウム・アンチモン・テルライドの結晶⇄アモルファス転移のモデル

赤色のゲルマニウム原子が緑の面を境に行き来することで相変化が起こる。

研究の結果、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の結晶相からアモルファス相への様態変化は、強風のため一瞬裏返った雨傘が強風でまた瞬時に復元するのにも似た、原子間の可逆的な基本的結合関係が維持されたままの変化であることが判明した。かなめになるゲルマニウム原子が高速でシフトすることにより、瞬時に可逆的な相変化が起っていたのである(図1)。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のアモルファス相は、原子が無秩序に並ぶ本来の意味でのアモルファス相とは違っていただ。そのため、相転移に要するエネルギーも時間もきわめて少なく済むのである。この画期的な発見についての研究論文は、『Nature Materials』誌の2004年10月号に掲載された。

世界で初めて超高速相転移過程の直接観測に成功

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ が20ナノ秒もの相変化速度を持つ理由は解明されたが、超高速相転移における原子結合の詳細な様態変化の究明は未着手だった。そこで、高田主任研究員、パナソニックの山田昇研究員、JASRIの小原真司副主幹研究員らは「反応現象のX線ピンポイント構造計測」プロジェクトを立ち上げ、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と、100ナノ秒とより相変化速度の遅いGeTe（ゲルマニウム・テルライド）との結晶・液体・アモルファス各相の原子構造を厳密に比較し、構造の相違が相変化速度に及ぼす影響を検証した。

実験にはSPring-8の高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2と粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2が用いら

れ、回折データ解析の結果、画期的成果を挙げるに至った。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 GeTe のどちらも結晶相では4員環(4個の原子の正方形に結合した構造)が基本構造になっている。レーザー照射により、一瞬の液状化を経てアモルファス相になるが、その場合、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は4、6、8、10個の原子からなる偶数員環の結合体に、 GeTe のほうは3、5、7個の原子からなる奇数員環と原子4、6個の偶数員環との結合体になる。それらが再び結晶相に戻る場合、偶数員環のみからなる $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ はわずかな組み替えで4員環だけの構造に戻ることができる。だが奇数員環の多い GeTe が4員環のみの構造に戻るには複雑な結合の組み替えが必要だ(図2)。両者の相転移速度、特にアモルファス相から結晶相への転移速度の違いの原因を究明したこの成果は、2006年の「光メモリ・国際シンポジウム」で発表された。

2008年には、代表的な光ディスク素材である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ (銀・インジウム・アンチモン・テルリウム四元化合物)がアモルファス相から結晶相へと超高速転移する過程(データ消去の過程)がリアルタイムで観測された。世界初のこの快挙は、同プロジェクトチームに所属するJASRIの木村滋副主席研究員、理化学研究所の田中義人専任研究員らによるものだ。

SPring-8の放射光は40ピコ秒(ピコ= 10^{-12})周期のパルス光なので、アモルファスに照射するレーザー光のパルス周期をピコ秒精度で同調させれば、時分割X線回折光による相変化の観測ができる。そこでSPring-8の高フラックスビームラインBL40XUには、最速40ピコ秒ごとのX線回折データと光学反射率変化データを測定できるX線ピンポイント構造計測システムが設置された。その結果、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ではまず大きな結晶核ができ、それが増えて全体が結晶化するのに対し、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では、初

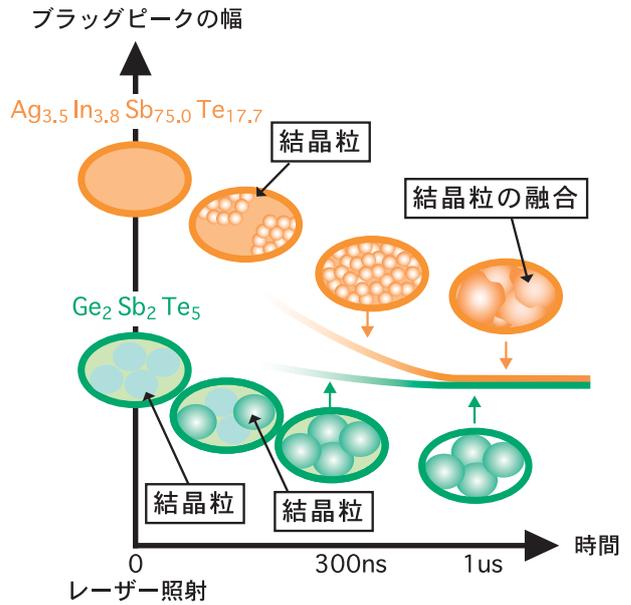


図 3. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 材料および $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ 材料のデータ消去過程における相変化モデル

めに多数の細かな結晶粒が生じ、それらが繋がってより大きな結晶粒になり、さらにそれらが融合し最終的な結晶構造になることが判明した(図3)。また、データの消去と両物質の相変化が同じナノレベルの時間スケールで起こることも確認され、両成果は2008年3月の『Applied Physics Express』誌オンライン版に掲載された。高田主任研究員は、「一連の研究を、フェムト秒(フェムト= 10^{-15})単位のパルス光を用いた『電子の直接観測の夢』実現へと繋がりたいですね」と語っている。

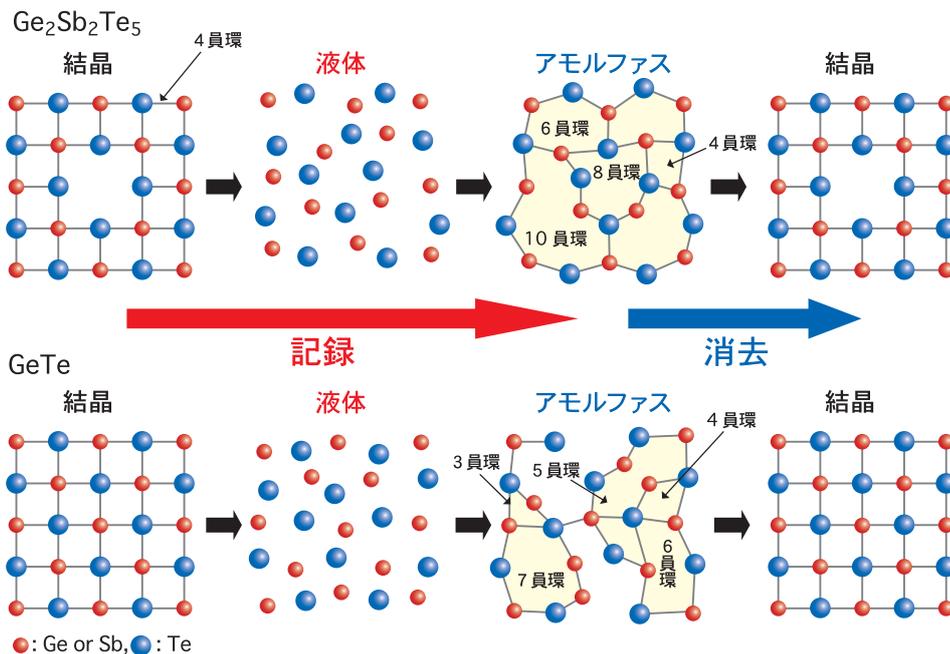


図 2. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および GeTe の相変化モデル

ナノ粒子化により大変貌する物質の特性

物質というものは細かな粒子にした場合でも、その本質的な特性は変わらないというのが一般的な認識である。特に金属塊や金属化合物の塊などは、それらを微粒子状にしてみてもその磁性や伝導性といった重要な特性には大きな変化はないものだとされてきた。ところが nm (ナノメートル = 10^{-9} m) サイズの超微粒子のレベルになると、バルク (塊状) の場合とはまるで違う予想外の性質を示すものがあることが判明した。集団行動しているときにはうかがい知ることができなかった個人の意外な一面が、単独自由行動に移った途端に表面化するようなものである。この新事実発見に寄与したのも SPring-8 の放射光なのだ。

金のナノ粒子に磁性があったとは!

金は自然界で最も安定した金属であり、酸化して錆びることもない。通常、金の融点は 1065°C だが、数 nm サイズの粒子になると融点は 700°C くらいまで降下する。化学的に不活性で触媒とは無縁と思われてきた金だが、数 nm サイズのクラスターにすると高い触媒活性を示すこともわかってきている。

サイズが微小化すると物質の性質が変わるこの種の現象は一般に「サイズ効果」と呼ばれるが、北陸先端科学技術大学院大学の山本良之助手 (現・秋田大学准教授) らが特に着目したのは、普段は反磁性の金のナノ微粒子状態における磁気的特性の変化だった。

「ナノサイズの微粒子には粒子同士で集合体をつくらうとする性質があるので、ナノ粒子個々をそのまま存在させることは難しいのです」と語る山本准教授らは、ナノ粒子の表面をさまざまな有機分子で被覆保護する技術を開発し、個々の微粒子が独立かつ安定した状態を維持し続けられるようにした。

そして次に、この手法を用いてさまざまなサイズの金ナノ

微粒子を各種有機分子で被覆安定化し (図 1)、高感度磁気センサー (SQUID) でそれらの磁気特性を調べてみた。

すると、極低温下においては、粒径 3 nm 以下のものになると、金ナノ粒子の場合でも強磁性を帯びるらしいという驚くべき事実が浮上した。

ただ、この高感度磁気センサーによる磁気測定にはひとつ問題があった。試料中の不純物や金ナノ微粒子を包む有機分子の磁気も同時に感知されるので、金ナノ粒子が真に強磁性を帯びていることの立証は難しかった。そのためには、被覆有機分子や不純物元素の影響を排除し、金微粒子のみの磁気的性質を厳密に検証する手法の開発が不可欠であった。

そこで、山本准教授らは SPring-8 の磁性材料ビームライン BL39XU において X 線磁気円二色性分光法 (XMCD、詳細は Topic15 を参照) を使い、ポリアリルアミン塩酸塩という一種の有機高分子で被覆した金ナノ微粒子 (粒径 1.9 nm) の磁性を、温度 2.6 K、外部磁場 10 テスラの条件下で測定した。この金ナノ粒子の磁性の XMCD による検証実験は、SPring-8 の高輝度 X 線と高精度分光器の併用によって初めて可能になった。

すべての元素には特定エネルギーの X 線のみをより多く吸収する性質がある。「吸収端」と呼ばれるその特定エネルギー値の大きさは元素の種類によって異なるので、XMCD 分光測定データと SQUID 測定データとの相関性を詳しく調べれば、金ナノ粒子に磁性があるかどうかを確認することができる (図 2)。そのような検証プロセスを経て確かに金ナノ粒子が磁気を帯びることが立証されたのだ。

「ナノ粒子の場合は含まれる金原子の数が少なくなるので、通常のに比べ、構成全原子数に対する表面部の原子数の割合が異常に高くなります。それが磁性化の原因だと考えられます」と山本准教授は話している。

金属ナノ粒子の磁性研究促進や、素材として理想的な貴金属合金磁性体ナノ粒子を用いた超高密度記録媒体の開発にもつながるこの研究成果は、2004 年 9 月の米物理学会速報誌『Physical Review Letters』に掲載された。

全固体電池開発を促す ナノ粒子電解質を発見!

電気化学反応を用いた機器類の性能は、電解質 (イオ

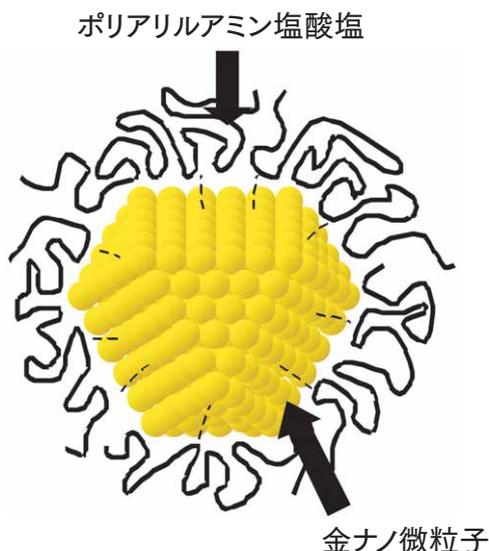


図 1. 高分子(ポリアリルアミン塩酸塩)被覆金ナノ微粒子の模式図

ン伝導体)によって左右される。鉛蓄電池の電解液(硫酸水溶液)に見るように、一般には液体物質が高いイオン伝導性をもつので、ボタン電池や乾電池などでも液体状態の電解質が用いられている。ただ、その場合には頑丈な金属製パッケージが必要であり、加熱や過充電による電池の異常膨張や爆発などの危険もある。安定性(不揮発性)、安全性(非爆発性)、薄膜加工などの製造加工の容易さといった観点からすると、固体の高イオン伝導性電解質の開発が望まれるのは当然だ。

そのため、固体でありながらも溶液並みのイオン伝導度をもつ「超イオン伝導体」のヨウ化銀(AgI)は、全固体型電池の電解質候補として注目されてきた。

だが、AgIの超イオン伝導性発現温度は147°C以上なので、常温でのAgIの利用は難しく、固体電解質の開発にたどりつくまでには、なお高い障壁があった。

だが、京都大学の北川宏教授(九州大学招聘教授兼任)らの研究グループは、あるとき、「ナノサイズの粒子にしたらうまくいくかもしれない」というひらめきに至った。北川教授らのグループはさっそくそのアイデアを実践に移した。

まず、硝酸銀(AgNO₃)、ヨウ化ナトリウム(NaI)、銀イオン伝導性有機ポリマー(PVP: poly-N-vinyl-2-pyrrolidone)の各水溶液を常温常圧下で混合・濾過・乾燥させAgIナノ粒子を合成する方法を開発、さらに、溶液の濃度や混合手順に工夫を加え、10~40 nmサイズの異なるナノ粒子をつくり分ける技術確立した。

そして、SPring-8粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2の高輝度X線回折測定装置を用い、理化学研究所の高田昌樹主任研究員らとともにAgIナノ粒子のサイズとイオン伝導性との関係を調べた。

その結果、粒子サイズの微小化にともなって超イオン伝導

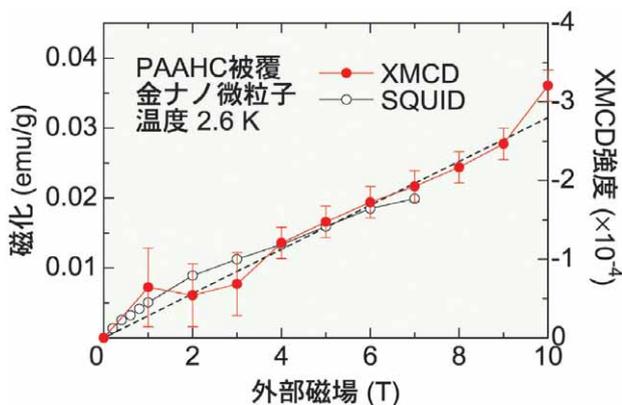


図2. 温度2.6 Kでのポリアリルアミン塩酸塩被覆金ナノ粒子のXMCD測定値グラフ

(赤丸)とSQUID測定値グラフ(白丸)には、金ナノ粒子が磁化したことを示す相関性が見られる。

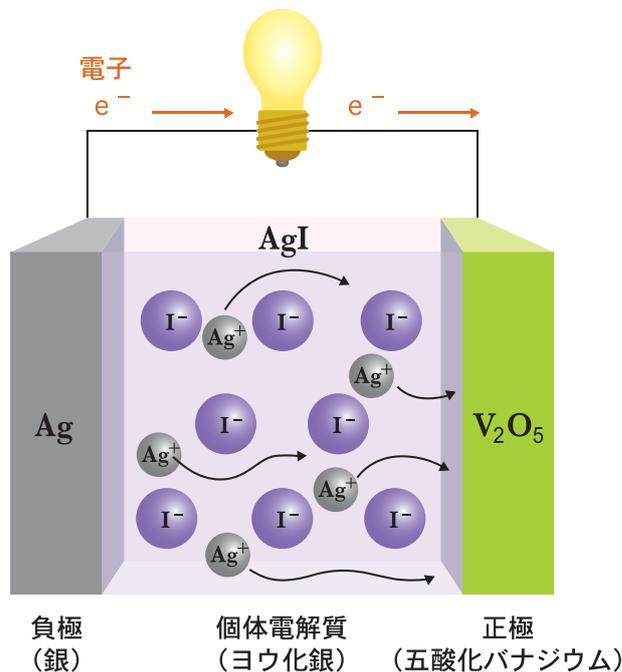


図3. 銀イオン固体電池の模式図

電極、電解質のすべてが安定した固体材料で構成されるこの理想的な全固体型電池は、液漏れの心配がなく漏電や変形も起きにくい。また、任意の形状への加工も容易だし、固体電解質中をAg⁺イオンが高速で移動するので、急速な充電・放電も可能である。

状態への転移開始温度がどんどん低下する事実を発見した。しかも10 nm程度の超微粒子の転移開始温度は通常のAgIのそれに比べて100°C以上も低い40°Cまで下がり、その室温近い低温になるまで超イオン伝導状態が維持されることも明らかになったのだ。

さらに、北川教授らが10 nmサイズの微粒子の温度変化に応じたイオン伝導度を測定してみると、通常状態へ移行後の4°Cという低温においても従来のAgIより10倍以上高いイオン伝導性を示すことが判明した。

しかも、このナノ粒子は大気中でも安定しており、繰り返し加熱しても高いイオン伝導性を保持し続けた。超イオン伝導体のナノスケールにおけるサイズと相転移温度の関係についての体系的な考察は過去になく、この業績により超イオン伝導体研究における新探究法が拓かれた。

「この研究は全固体型電池の開発を加速させるでしょう(図3)。無機固体電解質の製造には高温下での焼結が必要でしたが、この超イオン伝導体ナノ粒子は、常温常圧下での溶液混合・濾過・乾燥というごく簡便な方法で製造が可能なので、工業的にも利点が大きいです」と北川教授は話す。

この成果は、2009年5月17日、英科学誌『Nature Materials』のオンライン版に掲載された。

超高圧下や超強磁場下で思わぬ物性変容が!

日常的な空間と比較して極度に状況の異なる環境を極限環境という。超高温や超高圧下の環境も、超強磁場下の環境も極限環境のひとつにほかならない。極限環境下では通常の場合とまるで異なる現象が起こるから、物理化学の専門家たちにとって極限環境下での物性研究は大きな関心の的である。しかし、現実には極限環境を生み出すことも、またそのような環境下で高精度の実験を行なうことも至難の業である。ところが SPring-8 のビームラインには超高温、超高圧、超強磁場などを生み出す特殊装置が導入設置されたことで高輝度放射光を用いた極限環境下での先端的物性研究の実践が可能になったのだ。

同一組成の液体が高圧下では異なる様相に変貌!

生体を構成する重要元素のひとつリンの結晶には、さまざまな構造のものがある。たとえば、白リンはリン原子4個が正四面体状に結合した分子で構成されているが、黒リンの場合は原子が層状に並んでいる。白リンは44°Cで溶けるが、黒リンは高圧力の下で温度が600°C以上にならないと液化しない。また、溶けた白リンの分子構造は結晶の場合と同じく原子4個が正四面体状に結合したものになっていることが知られているが、熔融した黒リンの分子構造は未知のままだった。そこで日本原子力研究所(現・独立行政法人日本原子力研究開発機構)の片山芳則副主任研究員(現・高密度物質研究グループリーダー)らは、SPring-8の放射光と高温高圧発生装置を組み合わせたX線回折実験を行い、約1000°Cの熔融した黒リンにかかる圧力を徐々に高めていくとその構造がどのように変化するかを調べてみた(図1)。

その結果、ほぼ1万気圧ほどの圧力を境にして、それ以上とそれ以下では熔融黒リンのリン原子配列に大きな相違のあることが判明した。低圧の場合はリン原子4個からなる正四面体状の分子が乱雑に並び集まっているが、高圧になるとそのような分子の集合様態は解消され、互いに結合したリン原子のネットワークが長く伸びる、いわゆる重合体を形成することが確認された。また、加圧や減圧によって起こる可逆的なこの熔融リンの構造変化は、気圧変化幅が数百気圧というきわめて限られた範囲内で起こり、速いときには数分で変化が終わるばかりか、変化の途中では双方の構造が共存することも観察された。そのため、この変化は、「液体の一次相転移」と呼ばれる特異現象である可能性が高まった。

一次相転移とは、高温高圧下で黒鉛がダイヤモンドに変わるように、ある物質の相が急激な密度変化を伴い、突然別の相に変容することをいう。固体だけでなく液体にも相転移するものがあるとの報告はあったが、過去、実際にその変化の様子を観察した事例はなかった。この実験により、純液体(溶融体)においても温度や圧力の変化に応じて一次相転移が起こることが初確認され、その研究成果は2000年1月の英科学誌『Nature』に発表された。

次に、片山研究員らはX線透過像撮影法(人体のX線撮影にも類似した手法)とX線吸収測定法を用いて液体リン相転移のさらに詳細な研究を進めた。具体的には1000°C、

1万気圧の条件下でX線透過像のビデオ撮影を行い、液体中に球状の高圧相液滴が出現し徐々に成長する過程を観察すると同時に、X線吸収測定により、最終的に形成される高圧相液体の密度が60%も増加することを確認した。これらの実験により、液体リンは、液体として初めて、一次相転移を起こす物質であることが認められた。

世界初のこの成果は、米科学誌『Science』の2004年10月29日号で紹介された。

片山研究員は「この研究は、固体に比べて説明が遅れている液体の構造や相転移の研究に新たな道を切り開くものです。同一組成なのに水と油のように相分離を起こす液体が他にも見つければ、物質の抽出や運搬技術の開発につながる新たな流体力学が誕生するかもしれません」とその抱負を語っている。

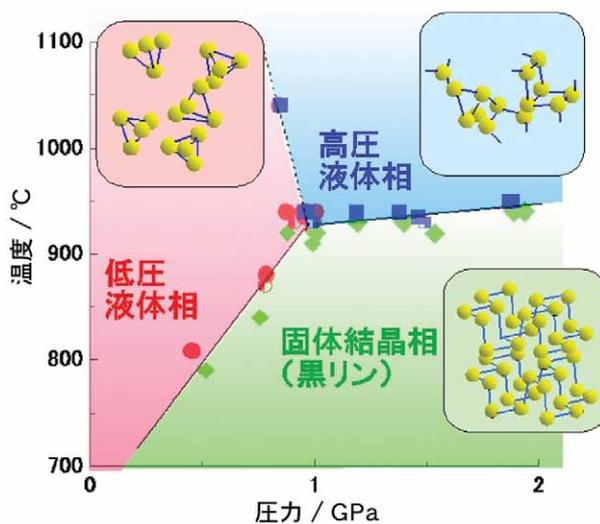


図 1. 温度と圧力に応じたリンの状態変化の概要図

液体の低圧相(低密度相)から高圧相(高密度相)への転移は、1 GPa(ギガパスカル=10⁹ Pa=約1万気圧)・900°C以上の高温という条件下(相境界)で起こる。低圧液体相ではリンの4原子からなる三角錐構造が、高圧液体相では切れ切れになったポリマー構造が主要な構成要素であると考えられる。相境界を境に突然リンの結合構造が変わる。

世界最強の超強磁場下で 特殊磁性体電子の観察に成功

一方、東北大学金属材料研究所の野尻浩之教授、東京大学物性研究所の松田康弘准教授らの共同研究グループは、元素ごとの磁性を調べるX線磁気円二色性(XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism)分光法と呼ばれる方法を用い、地磁気の磁場の約100万倍もある40テスラという従来の磁場強度世界記録を大幅に更新する超強磁場下において、ユロピウム磁性体($\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18})_2$)の電子の性質を調べることに成功した。

電磁波である光が空間を伝播する際に、直交する電場(電位差のある空間)と磁場(磁気の働く空間)双方における振動波成分の合成ベクトル端軌跡が、進行方向に対し垂直な平面上で円となるような光を特に円偏光という。円偏光は、回転方向の違いにより右円偏光(光子スピンの+1に対応)と左円偏光(光子スピンの-1に対応)とに分けられる。「X線磁気円二色性(XMCD)」とは、磁化した物質に円偏光させたX線を照射するときに、右円偏光と左円偏光とでX線の吸収度に差が生じる現象のことをいう。その吸収度の差の大きさは物質の磁化の大きさに比例するため、この現象を利用した分光法が磁性体の研究に用いられている。

物質に含まれるすべての元素には一定のエネルギーをもつX線のみを特に吸収する性質があるが、「吸収端」と呼ばれるその特定エネルギー値の大きさは元素の種類によって異なっている。したがって、XMCD分光測定を行うには、

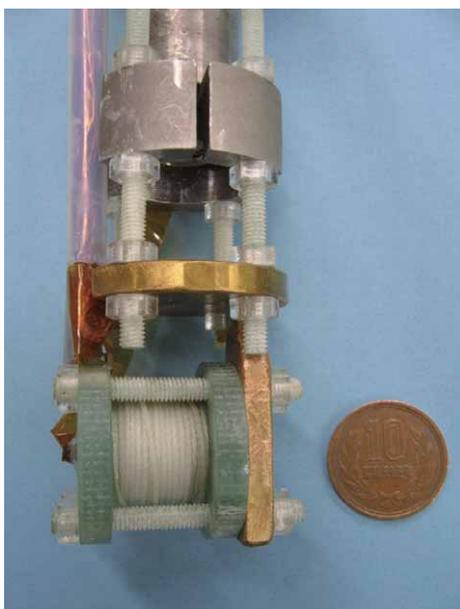


図 2. 強力な超電導ミニマグネット

冷凍機の差込器具先端に取り付けられ、実験中は測定試料とともにヘリウム温度まで冷却される。太さ0.7 mmのAgCu線を使用したソレノイドコイル製で、外側をガラス繊維で補強してある。フランジはFRP製。右側は10円硬貨。

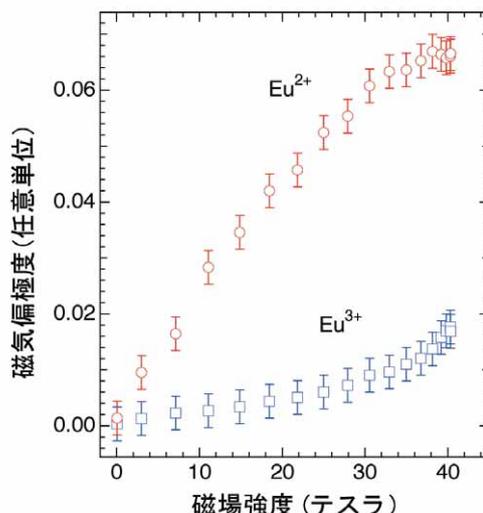


図 3. ユロピウム元素 (Eu) の磁気応答の磁場依存性

Euの異なる電子価数状態 (Eu^{2+} 、 Eu^{3+}) における磁気応答 (磁気偏極度) の磁場依存性。2つの電子状態における磁気応答が全く異なる。これまではこの2つを区別することは不可能だったが新たな手法でそれが可能になった。

観測したい元素の吸収端エネルギー値に照射するX線のエネルギーを同調させてやればよい。このXMCD分光法は元素の性質、なかでもその磁性的特性の起源となる電子の状態を詳細に調べるのに適している。

「従来、XMCD分光測定法は強磁性体の研究のみに用いられてきました。強磁性体以外の物質の研究に適した小型の超強力パルス磁場発生装置がなかったからです」と語る野尻教授らは、独自に開発した超小型パルス強磁場発生装置(図2)をSPring-8の高輝度X線と組み合わせる手法をとり、40テスラという驚異的な強磁場下でのユロピウム磁性体電子の初観測に成功した。ユロピウムは電子価数の異なる2つの電子状態が量子力学的に(位置も運動量も不確定の渾沌とした状態で)混じり合うことにより、急に強い磁性を示したり、突如磁性を失ったりする奇妙な性質を示す。この2つの超マイクロな現象を個々に選別し、その磁気観測をするのは至難の業だったが、SPring-8でのこの研究により、超強磁場下におけるそれら二様態の磁場応答がまったく異なることが明らかになった(図3)。

この事実は、開発された超強磁場XMCD分光法がさまざまな物質の特異な磁気特性の解明において強力な手法であることを物語っている。「この手法は、新型磁気メモリや磁気センサのための新しい磁気材料の効率的な設計・開発にも大きく貢献するはずですよ」と野尻教授は今後の展開に期待をかける。

なお、これらの研究業績は、2009年7月28日の米物理学学会誌『Physical Review Letters』のオンライン版に掲載され、また、松田准教授は第30回本多記念研究奨励賞を受賞した。

光電子分光で世界をリードするSPring-8

この世界に存在するすべての物質は各種の原子によって構成されており、原子の種類やその結合状態の違いなどによりさまざまな物性が生じてくる。そして、それらの物性を決定づけているのはほかならぬ電子である。伝導性や絶縁性にはじまる諸々の電気的性質、物質の色合い、光の反射吸収度、熱伝導性、磁性の有無などのような特性は、すべて電子の働きによって決まる。現代の我々の周辺には、そのような電子のもたらず物性を利用した製品が数多く存在している(図1)。近年、快適な暮らしにもつながる環境負荷の少ない省エネルギー型製品の開発が進んでいるが、その基礎となる新素材の創製には電子物性の解明が欠かせない。その電子物性研究のために用いられているのがさまざまな分光法なのだ。

物質に光を入射すると、物質内の電子と光とがエネルギーのやり取りに象徴されるような相互作用を起こし、その結果、光電子やオージェ電子が飛び出したり、光イオンが飛び出したり、新たな光が飛び出したりする。その際の入射光、出射光、放出される電子やイオンなどのエネルギー(波長)と、それらの現象が起こる確率を計測することにより物質内の電子状態を知ることができる。これを分光と呼び、得られる結果をスペクトルという(図2)。

さまざまな分光法のうち、もっとも直接的かつ詳細に物質内部の電子状態を調べることができる手法が光電子分光法である。光を物質に入射すると、物質内部に存在する電子がそのエネルギーを受け取り、空中に飛び出してくる現象(光電効果)が観測される。その光電子の運動エネルギーを計測するのがこの分光法の原理である。光電子のエネルギーは物質内部の電子が持つエネルギー状態を反映しているため、20世紀初頭から多くの研究者がその計測に挑戦してきた。だが、実際に信頼性のある光電子分光データが得られるようになったのは1960年頃のことである。初めてそれを達成したK.Siegbahnにはノーベル賞が授与されている。

1970年代からは放射光施設も建設されるようになり、電子状態の直接観察に有力な方法として光電子分光は広く用いられるようになってきた。1986年の高温超伝導体の発見を契機に分解能(電子状態を識別する能力)も一段と高まり、より精密な測定も可能になったため、データの精度も飛躍的に向上した。ただ、菅滋正大阪大学名誉教授の研究報告にもあるように、こうした高分解能の光電子分光は主に真空紫外線領域で行なわれており、その情報は固体内部の真の電子状態を反映したものとはなっていなかった。そのため、SPring-8の軟X線ビームラインで1 keV付近の高エネルギー領域での高分解能光電子分光が実施され、以後様相は一変した。固体表面と固体内部双方の真の電子状態を高い精度で計測できるようになったからである。その後、光電子のエネルギーばかりでなく、運動量分布も正確に測定できる技術が開発され、いっそう多くの情報が得られるようになってきた。現在でもこの種の実験ではSPring-8が世界の最先端を走っている。

新分光法の開発が電子物性の研究を加速

SPring-8では、より高いエネルギーの硬X線を使った高分

解能の光電子分光実験にも成功した。それはHAXPESと呼ばれる手法で、固体内部のさらに深い所の情報を得ることができる。軟X線を用いた光電子分光では、超高真空中に物質を設置しその表面を清浄に保たなければ電子状態の正確な情報を得ることができなかったが、HAXPESでは研究者が持ち込むサンプルの電子状態を容易に観測できるようになった。そのため産業界から計測要請のある各種サンプルにも十分対応できるようになり、その点でもSPring-8は大きく世界をリードしている。欧米では、研究者らが同様の実験装置開発に動き始めたところである。

電子物性の研究では光電子分光法以外の分光法の貢献も大きい。どのぐらいの量の入射光がサンプルに吸収されたかを光のエネルギーを変えながら測定する手法がある。これは吸収分光法と呼ばれ、光電子分光同様に多くの研究がなされている。光電子分光法に比べると測定対象も幅広く、各種触媒や電池関連物質などの研究開発にも応用されている。また、放射光の特徴のひとつ「偏光」を用いた磁性研究への応用も盛んである。

入射した光は吸収されるばかりでなく、電子とぶつかって放出される場合がある。この出射光を用いた分光法はX線散乱法、回折法、蛍光分析法などと呼ばれ、電子状態の研究にはやはり不可欠な手法となっている。SPring-8では

その放射光の高輝度特性を生かしこれまでにない高分解能の実験が可能になっており、各種の画期的な研究が展開されている。これらの成果は、新しい原理に基づくデバイス開発に必要なスピントロニクス材料や超伝導体の研究促進に貢献するものと期待される。

分光研究の分野では、光をマイクロメートルサイズ、あるいはナノメートルサイズに絞る「顕微分光」も進展している。光電子分光分野では、放出された電子を電子レンズで拡大する光電子顕微鏡の研究において20 nmもの空間分解能が達成され、ごく微量のサンプルの測定や、微小領域に特有な物理現象の解明などに威力を発揮し始めた(図3)。また、放射光をストロボフラッシュのように用い、ナノ秒、ピコ秒単位の超高速な電子の状態変化の様相を観測する研究も進んでいる。

これまで紹介してきた分光法は、物質内部の電子に光が直接作用して起こる現象を用い電子状態の情報を得る手法であるが、そのほかに原子核とγ線やX線との共鳴励起現象を用い原子核周辺の電子状態を調べる手法がある。メスbauer分光法はその代表的な手法で、超高エネルギーのX線の使用が可能なSPring-8では、共鳴励起によって分光測定できる核種が格段に増加した。なお、ここで取り上げた研究以外にも、SPring-8での分光研究を通じ、数々の優れた学術業績が誕生している。

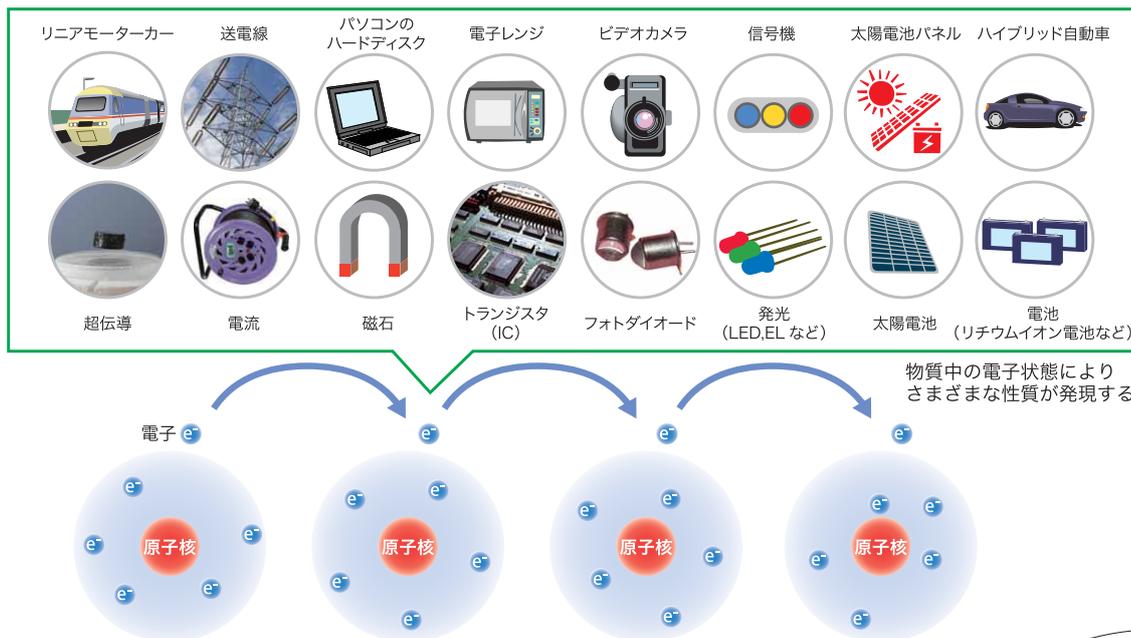


図 1. 電子状態による多様な物性

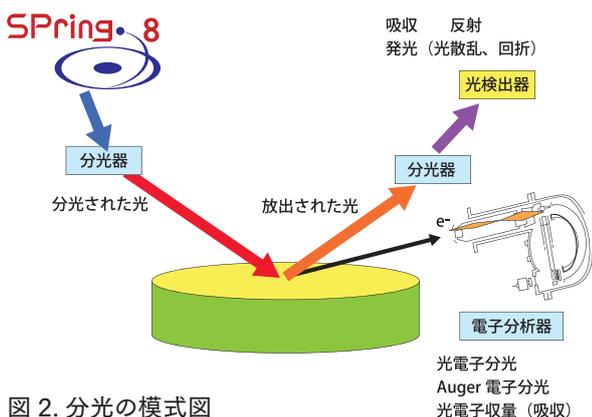


図 2. 分光の模式図

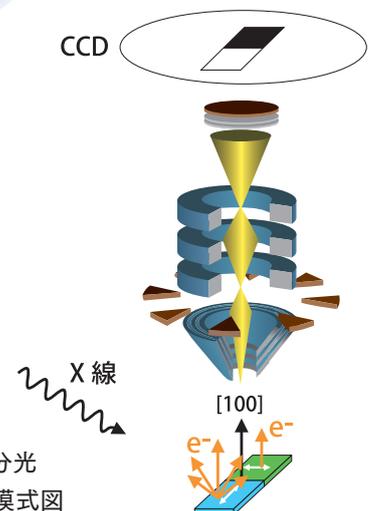


図 3. 微小領域顕微分光 (光電子顕微鏡) の模式図

強相関電子系物質の示す特異な物性の謎が次々に明らかに

固体に一定エネルギーの光を照射すると、そのエネルギーをもらった固体内の電子（光電子という）が外に飛び出す。光電効果と呼ばれるこの現象において生じる光電子のエネルギーを測定し、固体内の電子の状態を調べる方法を光電子分光という。日本の光電子分光研究の第一人者である大阪大学大学院基礎工学研究科の菅滋正教授（現・名誉教授）は、長年にわたるその優れた業績により、2008年度ヘルムホルツ・フンボルト研究賞を受賞した。この国際的な栄誉賞は、傑出した学術業績を挙げ、今後とも世界の最先端で活躍が期待される現役研究者らに授与される。SPring-8はその菅教授の受賞に決定的な役割を果たしたのである。

世界が認める菅滋正教授の大きな功績

菅滋正大阪大学教授はこれまでにドイツ研究協会のザイボルト賞、我が国の島津賞などを受賞してきたが、ヘルムホルツ・フンボルト研究賞は、ドイツのヘルツホルム協会とアレキサンダー・フォン・フンボルト財団とが設けた国際的栄誉賞で、日本人としては初めての快挙である。

「受賞対象となった主テーマは『バルク敏感光電子分光による固体物理学研究』というものでした。バルクとは固体状物質の内部のことなのです」と菅教授が語るように、電子間の相互作用の強い「強相関電子系物質」の内部（バルク）の電子状態を、光電子分光法を用い世界で初めて解明したのがその業績だ。菅教授は、東京大学物性研究所の助教授だった1976年当時から放射光を用いた光電子分光の研究に携わった。1989年に大阪大学教授に就任後は、文部省高エネルギー物理学研究所の客員教授を兼任し、我が国の放射光施設の発展と研究推進に尽力した。また、SPring-8の建設に際しては、諸外国に先駆け、「軟X線」を光源にした「バルク敏感光電子分光法」を開拓することを狙い、菅教授は分光系から実験系までの設計・建設・立ち上げに一貫して関わった。軟X線とは、通常のX線より低エネルギーの2 keV（キロ電子ボルト）以下、波長にすると0.6 nm（ナノメートル = 10^{-9} m）以上の軟らかいX線である。

1990年代半ばから始まったこの一連の作業には、菅教授が東大や阪大で育成した若手研究者・大学院生らが総力を挙げて参画した。特に「twin-helicalアンジュレータ」の採用は、軟X線分光の分野でSPring-8が世界をリードするきっかけとなった。twin-helicalアンジュレータとは、周期磁場を用いて電子ビームをらせん状にうねらせ円偏光放射光を発生させる装置である。このSPring-8の軟X線固体分光ビームラインBL25SUとそこに設置された高分解能光電子分光測定装置（図1）とは、今日に至るまで軟X線分光測定実験施設として世界最高レベルの性能を維持しており、当初の狙い通りに「バルク敏感光電子分光」という新分野の開拓に成功した。

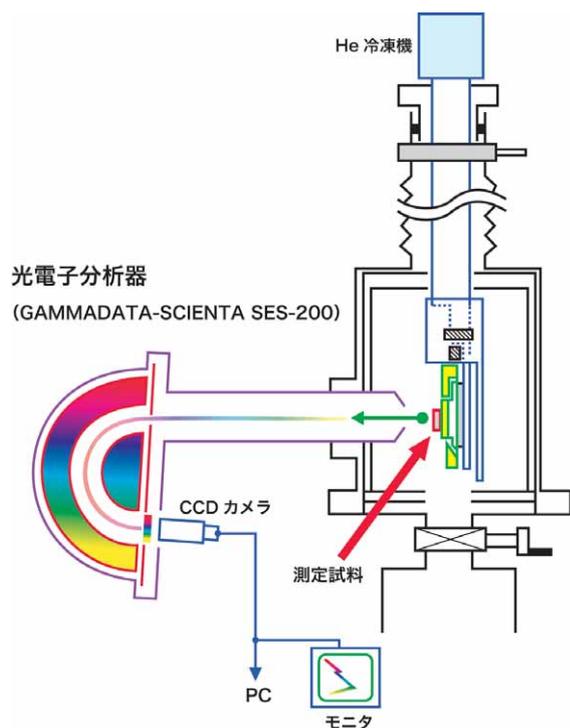


図 1. SPring-8 の BL25SU ビームラインに設置された高分解能光電子分光測定装置

この装置は、試料を設定し放射光（軟X線）を照射する測定槽、光電子の運動エネルギーを選別しその数を計測する光電子分析器などからなる。試料から飛び出した光電子は長円筒状の電子レンズ部（高エネルギーの光電子はここで減速される）を経て静電半球部に入る。おわん形の静電半球部の外円球部に低い電圧、内円球部には高い電圧をかけるとその間の空洞部には静電場が生じ、飛び込んだ光電子の軌道は曲げられる。電圧を調整することにより一定エネルギーをもつ光電子だけが空洞部を通り抜けられるようにし、出口の光電子検出器（CCDカメラ）でその数をカウントする。

固体内部の電子状態の観測に成功する

21世紀に入る直前、菅滋正教授や大阪大学の関山明助手（現・教授）らは、自らが開発設計した超高分解能軟X線分光器と高分解能光電子分光測定装置を用い、世界で初めて2種類の固体（ CeRu_2Si_2 及び CeRu_2 ）の真のバルク電子状態を解明してみせた（図2）。それまで全世界に普及していた装置の場合は、高エネルギー領域の光を用いると測定装置分解能が不十分になり、逆に、低エネルギー

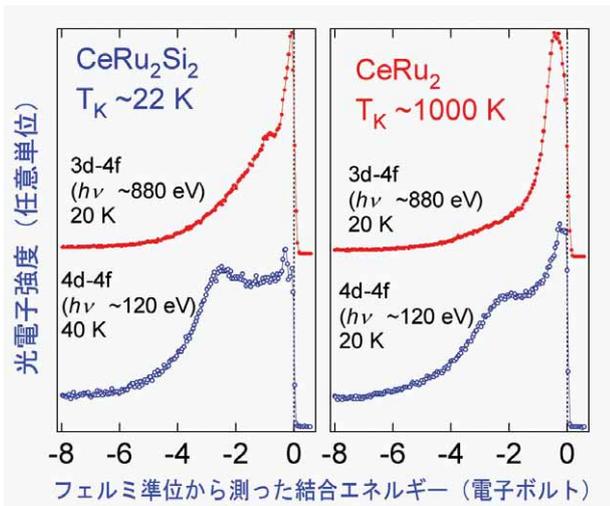


図 2. 強相関電子系の重い電子系 CeRu_2Si_2 及び値数揺動系 CeRu_2 の高分解能共鳴光電子スペクトル

上段(赤丸)：今回世界で初めて高分解能測定された Ce 3d-4f 共鳴スペクトルで、物質内部(バルク)の電子状態を強く反映している。下段(青丸)：従来の測定法による Ce 4d-4f 共鳴スペクトル。今回の研究でこれが主に物質表面の電子状態を反映していることが確認された。

領域の光を用いると分解能は十分だが固体の表面しか観測できないという難点があった。そのため、表面のそれとは様相の大きく異なる固体物質内部(バルク)の電子状態については、必要な情報がほとんど得られない状況だった。

一方、菅教授らが国内の技術力を総結集して開発した方法では、1 keV 付近のエネルギー領域でも、それまでのほぼ10倍もの分解能で固体内部の真の電子状態を測定することが可能になったのである(図3)。それまでの光電子分光の弱点をほぼ克服することに成功したこの方法は、新しい希土類化合物、超伝導体、さらには、新奇な物理的特性を示す種々の遷移金属化合物など、いわゆる強相関電子系物質の電子状態の研究に飛躍的な発展をもたらしている。

SPring-8は高輝度X線の光源として注目され相応の成果を上げてきたが、同施設は高輝度軟X線光源としても世界最強の能力を有することが証明されており、諸外国からの国際共同研究申し込みが引きも切らない。なお、本研究業績は2000年1月27日に英科学誌『Nature』に発表された。

さらに菅教授らは、2002年、従来の常識を覆す軟X線角度分解光電子分光にも世界で初めて成功した。これは光電子の放出角度からその運動量を測定する方法で、物質のバンド(固体内の電子存在領域)構造を直接3次元的に調べることができるようになった。また硬X線光電子分光(HAXPES)の重要性にもいち早く着目し、SPring-8の理研物理科学IIビームラインBL19LXUなどを用いた研究の開始以降、同分野でも世界をリードしている。

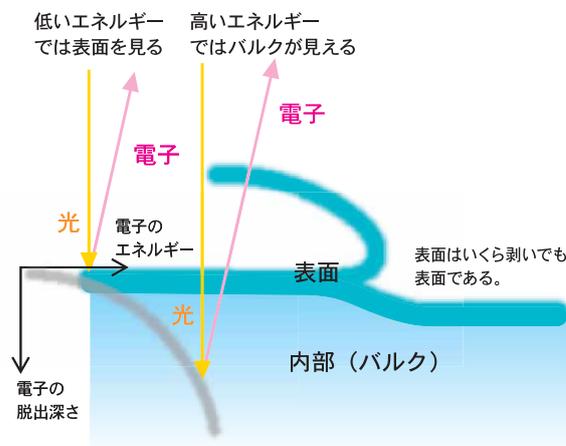


図 3. 放射光軟X線による物質内部の観測の様子とその原理

光電子顕微鏡の開発でも世界をリード

菅教授は光電子分光分野の研究に留まることなく、新しい計測手法の開拓や新学術領域の開拓にも情熱を注いできた。たとえば、マイクロサイズやナノサイズの磁性体の研究にとって不可欠な存在となっている光電子顕微鏡(PEEM)の開発などは、菅教授とドイツのKirschner教授との我が国における共同研究がその端緒となった。1998年から2000年にわたるその研究では、完全な円偏光をつくりだせるSPring-8の軟X線固体分光ビームライン BL25SUの優位性なども立証された。また、菅教授はナノサイズ磁性研究の切り札と考えられているスピン偏極走査トンネル顕微鏡(spinSTM)の開発にも関わり、大阪教育大学、マックス・プランク微細構造研究所、カールスルーエ大学などとの共同研究を通して大きな成果を上げている。SPring-8放射光PEEMと実験室でのspinSTMを組み合わせた研究は、ユビキタス社会への切り札とも考えられている。

強相関電子系物質やナノサイズ磁性体などの研究分野におけるドイツとの強力な連携プロジェクト推進の統括者として、菅教授にかかる期待はなお大きい。諸外国の放射光研究者などからは、常に若手研究者のプロジェクト参加を図り、次世代を担う世界的レベルの研究者育成に尽力してきた功績も高く評価されている。なお、ヘルムホルツ・フンボルト研究賞受賞者は菅教授のみで、その授賞式は同年6月24日にベルリンで催された(78ページの写真参照)。

菅教授は、「SPring-8の放射光による世界最先端の光電子分光研究が評価されうれしかぎりです。今後ともSPring-8が世界をリードし、世界中から集まる若手研究者と国内研究者との学術文化交流の場、さらには相互理解の場となって、国際的な科学の発展や平和の促進に貢献することを願ってやみません」と、その受賞の喜びと今後の抱負を語っている。

ノーベル賞学者モットを悩ませた謎に挑む

電流を通さない物質は絶縁体と呼ばれる。通常の絶縁体はバンド絶縁体と呼ばれるもので、もともと自由に動ける電子をもっていないので電気は流れない。ところが酸化ニッケルのように、物理学的常識からすると自由電子をもつ伝導体であるにもかかわらず、なぜか絶縁体としての特性を示すものがある。1977年にノーベル物理学賞を受賞したネヴィル・フランシス・モット (Nevill Francis Mott) もその謎に注目し、新たな概念でそのメカニズムの解釈を試みたことから、それらは「モット絶縁体」と呼ばれている。その謎は完全解明されないままになっていたが、最近、SPring-8での研究により、ついにその謎が解き明かされた。

バンド理論が当てはまらないのはなぜなのか？

電気的特性をはじめとし、固体のもつさまざまな性質はその固体の中を動き回る多数の電子のふるまいによって決まる。電子にはエネルギーの低いものからエネルギーの高いものまでいろいろある。バンドと呼ばれる電子の受け入れ領域にそれら電子をエネルギーの低いものから順次詰め込んでいく。すると物理学者フェルミの名にちなんで「フェルミ海」と呼ばれる電子がぎっしり詰まった状態、すなわち「電子の海」ができあがる。

このフェルミ海ではエネルギーの低い電子ほど海の底のほうに、またエネルギーの高い電子ほど海面近くに存在することになる。通常、海は深海部ほど海水の動きは小さく、表層部ほど動きが激しいが、電子からなるフェルミ海もそれと似た状況にある。個々の固体の性質は海面近くにあるごく少数の電子によって決まると考えられるので、ある固体の性質を調べるにはフェルミ海表層にある電子の特徴や様態を熟知することが必要だ。

固体の結晶中にある諸電子の様態を記述し把握するに

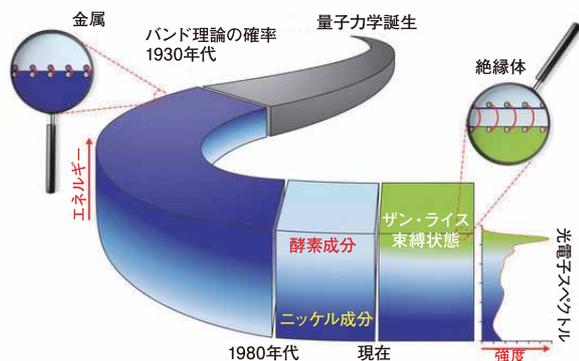


図 1. 酸化ニッケルの電子状態の歴史

金属でありながら絶縁体である酸化ニッケルの謎に挑んだ多くの物理学者たちは、フェルミ海表層面近くの電子群は過度に凝集して自由に動けなくなっており、そのため絶縁体になると考えた。だが1980年代にその解釈は一変し、海面近くの電子は酸素の電子であると解釈されるようになり、最近までそれが通説となっていた。

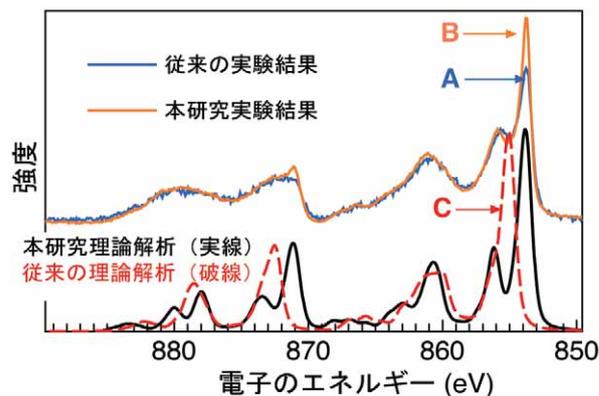


図 2. 酸化ニッケルの硬 X 線内殻光電子分光

従来の理論解析(赤色破線)ではピークCは単独のピークであったのに対して、本研究の理論解析(黒色実線)ではピークCが2つに分裂し、実験結果とも合致することが立証された。また、従来までの実験結果(青線)と比べてピークAの強度がピークBまで増大し、強度の点においても実験結果と理論解析がほぼ一致した。

は、1930年ごろに確立された「バンド理論」という固体物理学の基礎理論が用いられる。それは、同じ原子配列の規則的な繰り返し構造をもつ物質の電子の状態を量子力学に基づき記述する理論で、物理現象の解明に多大な貢献を重ねてきた。

だが困ったことに、バンド理論に基づく酸化ニッケルは金属であるはずなのに、現実には電流を通さぬ絶縁体であるという奇妙な問題が浮上した。物理学の巨匠N.F.モットはその謎の解明に挑み、酸化ニッケルの電子の海の表層近くにある電子群は、過度に詰まった状態に陥り自由な動きがとれなくなっている(図1の青色部)と結論づけた。大通りを埋め尽くす物見高い群衆のゆえに互いに個人的な動きがとれなくなってしまう異常事態にも似た図式を描いてみたわけである。

1980年代前半に入るとさらにその解釈は一変し、より異なる見解がとられるようになった。フェルミ海の表層部の電子は実は酸素の電子であって(図1の水色部)、ニッケルの電子は海面よりずっと深いところに位置していることが判明、それが絶縁体となる要因だと考えられるようになったのだ。ただ、この新解釈の登場によりすべての問題が解決したわ

けではなかった。

「この理論の問題点は、酸化ニッケルの硬X線内殻光電子分光法による実験データ・グラフ(図2の青線)と、理論解析データ・グラフ(図2の赤色破線)の表す両光電子スペクトル曲線のピーク位置が一致せず、しかも後者は1ピークになっていることでした(図2のAとCのピークの位置がずれ、Cは1ピークになっている)。また、軟X線価電子帯光電子分光法によりX線エネルギーに対する光電子エネルギースペクトルの依存度を調べてみても、実験結果(図3の橙色グラフ)と従来の理論解析結果(図3の赤色破線グラフ)との間の相関性は低く、その点でも従来の理論は不完全なものでした」と理化学研究所放射光科学総合研究センター量子秩序研究グループ励起秩序研究チームの辛チームリーダー(東京大学物性研究所教授兼任)は語る。

SPring-8硬X線の威力でその謎を解く!

そこで同センターの石川哲也センター長や辛チームリーダー、田口宗孝研究員らは、「硬X線内殻光電子分光法」と「軟X線価電子帯光電子分光法」という2つの手法を用いて酸化ニッケルのフェルミ海の水面近くにある電子の特徴・性質を調べることにした。硬X線内殻光電子分光法とは、硬X線(3 keV~100 keVものエネルギーの高いX線)を使ってフェルミ海の底にある電子を個々に取り出したとき、その穴を海面近くの電子がどのようにして埋め合わせるかを観測し、それによって海面近くの電子の性質を調べる手法である。一方、軟X線価電子帯光電子分光法は、軟X線(100 eV~3000 eVくらいのエネルギーをもつX線)を用いてフェルミ海の表層部の電子を直接取り出し、その特徴や性質を調べる方法である。なお、X線を使って取り出されたそれらの電子は光電子と呼ばれている。

研究チームが今回用いた硬X線内殻光電子分光法は、SPring-8の理研物理科学IビームラインBL29XUを用いることにより初めて可能になった。従来の内殻光電子分光では、X線のエネルギーが小さいため固体表面の電子しか調べられなかったが、硬X線を用いることにより初めて固体内部の電子の性質を調べることが可能になった。その結果、酸化ニッケルの内部には、ニッケルと酸素とが複雑に絡み合って生じる「ザン・ライス束縛状態」という特異な電子状態が存在することが判明した。本来、それは銅酸化物高温超伝導体のメカニズムを説明するために、1988年、スイス連邦工科大学のフー・チュン・ザン(Fu-Chun Zhang、現・香港大学)とトーマス・モーリス・ライス(Thomas Maurice Rice)が理論的に導き出した概念である。

今回の実験により、そのような特異状況下の電子に起因するエネルギー成分が格段に増加し、そのために従来よりもピーク強度が大きくなることが検証された(図2のB点)。さらにまた、理研物理科学IIIビームラインBL17SUの軟X線価電子帯光電子分光装置を用い、異なるエネルギーのX線に応じたフェルミ海表層部の電子の様子とそのエネルギー

ピークの様態が調べられた。その結果、ザン・ライス束縛状態に起因する電子成分を考慮した新理論解析値と実験データ値をもとにした2曲線の増減様態はほぼ一致した(図3の黒色実線と橙色実線)。

辛チームリーダー、田口研究員らはこれら2つの異なる実験結果を矛盾なく説明する理論解析を行い、酸化ニッケルの伝導機構の担い手はザン・ライス束縛状態下の電子であること(図1の緑色の部分)を発見した。また、従来、伝導の担い手と考えられてきた酸素の電子は海面よりも深いところにあり、ニッケルの電子はさらに深いところに存在することも判明した。電子のザン・ライス束縛状態は銅酸化物高温超伝導体において重要な役割を果たしていることで知られるが、その特異な状態は銅酸化物高温超伝導体に限定されるものではなく、電荷移動型絶縁体一般にも存在する可能性のあることが示された。

「新たなデバイスの開発には、その素材の電子状態を正確に理解することが先決です。それゆえ、酸化ニッケルの絶縁性がニッケルと酸素の複雑な絡み合いに起因するというこの新発見は、各種の遷移金属酸化物を次世代エレクトロニクス材料や熱電材料に用いる際の重要な指針になるでしょう」と辛チームリーダーは語っている。これら一連の研究成果は2008年5月の米物理学会速報誌『Physical Review Letters』に掲載された。

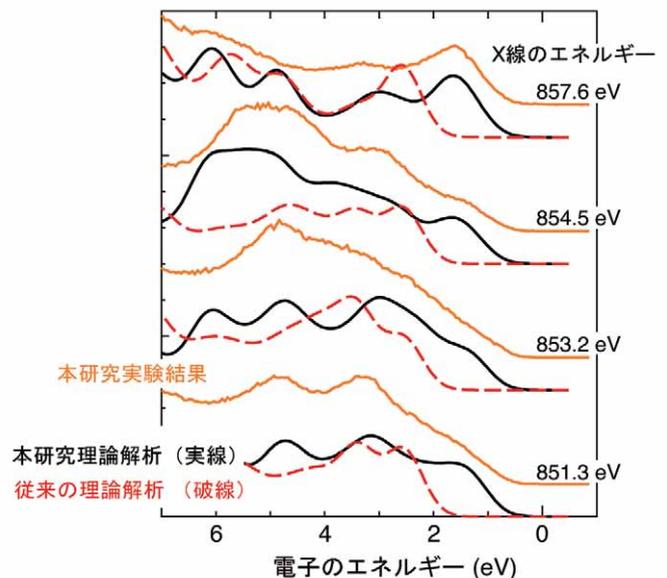


図3. 酸化ニッケルの軟X線価電子帯光電子分光

硬X線に比べてエネルギーの低い軟X線を利用し、フェルミ海の海面近くにある電子を直接観測した。実験ではさまざまなエネルギーの軟X線を用いて光電子スペクトルのエネルギー依存性を調べた。従来の理論解析の結果と異なり、ザン・ライス束縛状態の成分も考慮した新理論解析の結果は、低エネルギー領域(0 eV~約4 eVまでの電子のエネルギー範囲)の実験スペクトルの形状がX線のエネルギーによって変化していく様子とほぼ一致している。

最外殻電子の奇妙な様態に新技術開発の鍵が!

物質の性質を決めるのは電子の様態だと言われているが、その様態を知るのは思いのほか難しい。中でも高温超伝導体や強磁性体、さらには絶縁体の性質をも示す遷移元素の酸化物の特性を解明するには、当該物質内原子の最外殻電子（いちばん外側の電子）の様態を的確に把握する必要がある。だが、従来、それを調べる方法には限界があったため、得られる情報は不十分なものであった。そこで、東京大学の高木英典教授、東北大学の有馬孝尚教授らの研究チームは SPring-8 の高輝度放射光 X 線を用いて最外殻電子の様相を調べることにした。その結果、「スピントロニクス」に新展開をもたらす素材を発見、その特性の解明にも成功した。

電子のスピンと軌道運動の向きには強い相関性が

自らも自転しながら中心に位置する原子核を周回するというのが、極度に単純化された電子の運動イメージで、前者はスピン、後者は軌道運動と呼ばれている。各電子はいずれも小さな磁石の機能を備える。孤立した原子に属する電子の場合、スピンを自転、軌道運動を公転に見立てると、両者の回転運動の方向には相関性があることが知られている。一方、原子の密集する固体においては、原子の最外殻電子は隣の原子の影響を受ける。そのため、原子核を中心にして左右逆向きの軌道運動がほぼ同確率で出現して双方が相殺し合い、結果的に電子の軌道運動はほとんど影を潜めてしまう。1986年に高温超伝導体が発見されて以降、3d遷移元素(チタン、マンガン、鉄、銅)酸化物は高温超伝導体として注目を集めている。軌道運動をしなくなり、隣の原子に飛び移るかどうかがぎりぎりの状態におかれている遷移元素の最外殻電子の機能が、3d遷移元素酸化物がもつ超伝導機能や超巨大磁気抵抗などに関係している。

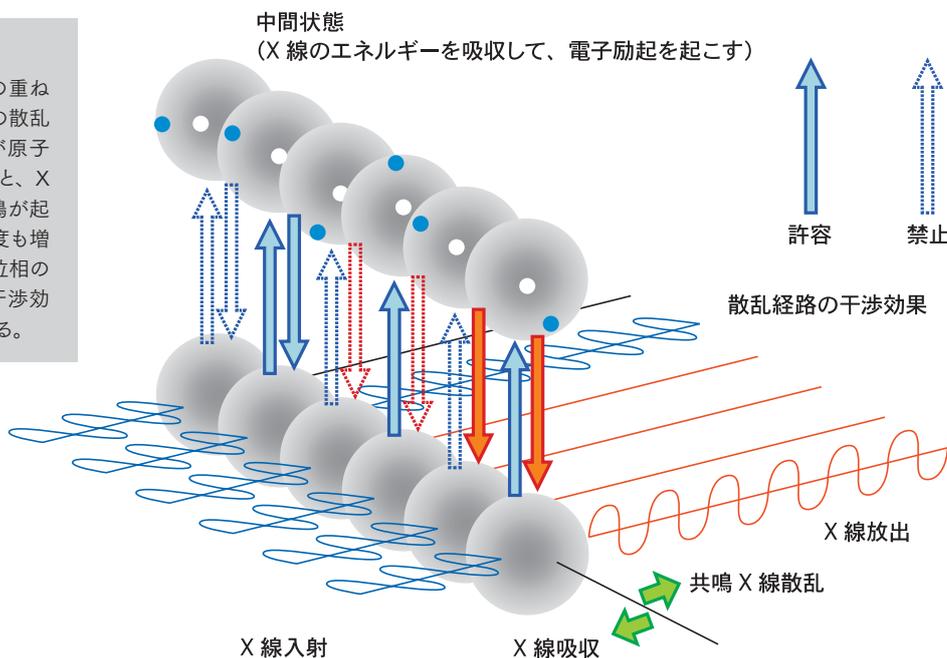
元素周期表の3d遷移元素の下には4d遷移元素と呼ばれる元素群が、さらにその下には5d遷移元素と呼ばれる元素

群がある。従来は、4d、5dと原子番号が大きくなる元素の原子の場合ほど最外殻の電子が隣の原子に飛び移りやすくなり、3d遷移元素の酸化物に見られるような機能は失われると考えられていた。だが、最近、その常識的見解に反する事例の存在が明らかになった。例えばSr₂IrO₄は絶縁体であるが、分子中のイリジウム(Ir)を周期表でその真上に位置するロジウム(Rh)やコバルト(Co)と置き換えた物質は、同じ結晶構造をもつがいずれも金属(伝導体)となる。一番電子が動きやすいはずの5d遷移元素のひとつイリジウム(Ir)の酸化物Sr₂IrO₄がなぜ絶縁体となるのかは謎のままであった。

「そこで私たちは、『軌道回転運動の復活』という考え方により、この謎のメカニズムを説明しようとしてきました。電子のスピンの回転方向と軌道運動の方向との相互作用は、原子番号が大きく重い元素ほど強いのです。イリジウム酸化物などでは隣の元素の影響力を凌ぐほどスピン-軌道相互作用が大きくなり、電子の軌道運動が復活している可能性が高いのです。それによって、伝導性が失われるほどに隣の原子への電子移動が抑えられているとすれば、Sr₂IrO₄が絶縁体となるのも説明がつかます。ただ、最外殻電子の軌道運動が復活しているかどうかを、磁性を用いる従来の

図 1. 共鳴X線回折の概念図

回折は個々の原子からのX線散乱の重ね合わせによって生じる。個々の原子の散乱において、入射X線のエネルギーが原子内の電子励起のエネルギーに等しいと、X線エネルギーの吸収・放出との共鳴が起き、X線散乱が増強され、回折強度も増大する。共鳴の際、電子の波動に位相の違い(時間的ずれ)が存在すると、干渉効果によって共鳴の打ち消しも起こりうる。



手法で検証するのはとても困難でした。Sr₂IrO₄の磁性はきわめて微弱だからです」と高木教授は語る。

最外殻電子のスピンと軌道運動には奇妙な相関性が!

そこで研究チームは、問題のIr酸化物(Sr₂IrO₄)の伝導性や磁性を左右する電子の軌道運動を調べるため、SPring-8の放射光X線回折を用いてみようと考えた。研究チームがまず取り組んだのは、この絶縁体酸化物中のスピン配列(電子の磁性構造)の決定である。スピンの配列決定には中性子を用いるのが一般的だが、Ir原子には中性子を吸収する性質があるのでこの方法は使えない。また、一方、X線回折法のみでスピン配列を決定するのは至難の業で、過去に成功事例は皆無だった。

だが、今回、高木教授らのチームは、SPring-8において、Irの電子スピンによるX線の回折信号を増幅できるような波長を選んで実験を行い、スピンの配列を決定することに成功した。X線回折法は、中性子を用いる場合に比べ試料が小さくてすむという利点があるので、従来の手法の難点を補うこともできるようになった。そのため、今後、スピン配列の決定ではSPring-8放射光の活躍の場が広がるものと期待されている。

5d遷移元素ではスピン-軌道相互作用が強いので、軌道運動が右回りであるIrの電子と左回りであるIrの電子の配列は、スピンの配列と同じパターンをとる。そのため研究チームは、スピンと軌道運動とが同周期をもつ場合、スピンによって回折されるX線の波と軌道周回により回折されるX線

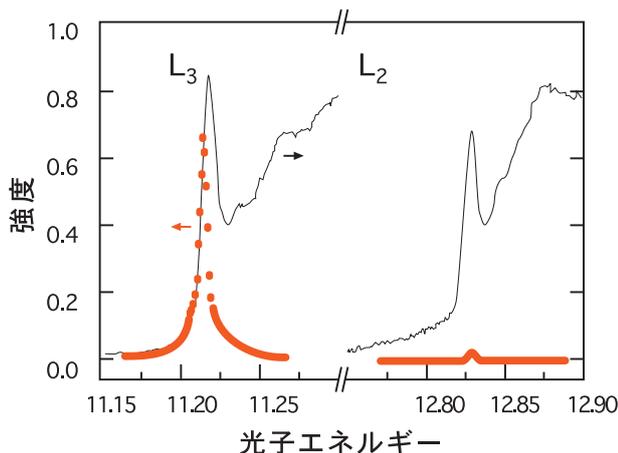


図2. Sr₂IrO₄の磁気X線回折強度(赤)とX線吸収強度(黒実線)のエネルギー依存性

X線吸収の立ち上がり部が電子遷移に対応し、そこで回折強度の共鳴増大が起きている。L₃端(2P_{3/2} → 5d)では見事な増大が起きるのに対し、L₂端(2P_{1/2} → 5d)ではほとんど増大が起らない。横軸の単位(keV)はX線の波長を光子エネルギーで表す。波長との間には、ほぼ、波長(ナノメートル)×光子エネルギー(keV)=1.24の関係がある。



図3. 今回明らかになったIrの最外殻電子の状態を模式的に描いたもの。

2/3程度の確率で電子は自転と同じ向きで軌道回転している。一方、残り1/3の確率で自転の向きが反転し、それにより軌道回転が止まる。なお、この隣のIr原子ではスピンも軌道回転運動もすべて逆の状態になっている。

の波とが、その波長に応じて強め合ったり弱め合ったりすることに気づいた(図1)。きわめて強力なエネルギー(波長)も変換可能なSPring-8の放射光X線による実験の結果、L₃端と呼ばれる波長では極度の共鳴増大が観測されるのに対し、L₂端と呼ばれる波長ではほとんど共鳴が観測されないことが明らかになった(図2)。

この観測結果には共鳴の際の電子軌道運動波の干渉効果が反映されている。より詳細な理論解析の結果から、Irの最外殻の電子は、スピンの回転方向と軌道周回方向が一致した状態を約3分の2の確率で取り、約3分の1の確率でスピンが反転して軌道周回が止まっている状態(図3)にあることが判明した。孤立原子には見られないこのスピンと軌道との奇妙な相関性はSr₂IrO₄の最外殻電子に特有なもので、そのために隣への電子の移行が抑制され、Sr₂IrO₄が絶縁体になっているのだと結論するに至った。従来、物質科学での物性研究の舞台は、原子番号の小さいマンガン、鉄、銅などの酸化物(3d遷移金属酸化物)であった。しかし近年、この研究に見られるように、3d遷移金属酸化物などは桁違いに強い電子スピン-軌道相互作用をもつ5d遷移金属酸化物の特異な物性や機能が脚光を浴びようになってきた。

高木教授は、「共鳴現象を用いてスピン-軌道相互作用の直接観測に成功したことは大きいです。今後は、理論的な物性研究と高度な計測技術とのコラボレーションが加速していくことでしょう」と話す。「電荷」の代わりに「スピン」を操るスピントロニクス素子が誕生すれば、画期的な省エネルギーデバイス開発も夢ではない。まだ試行段階にある電子のスピン操作の実現にはスピンと軌道運動の相互作用の完全解明が不可欠だ。スピンと軌道運動の相関度が高いほど、スピン情報の電氣的・光学的操作は容易になるので、5d遷移金属元素酸化物には画期的な手法によるスピン操作実現の可能性が秘められている。

なお、この研究業績は、2009年3月5日発行の米科学誌『Science』に掲載された。さらに高木教授は、本業績などにより、2010年度文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)を受賞した。

室温超伝導体開発を夢見て - Back to the Basic

超伝導とは伝導体の電気抵抗がゼロになる現象だ。研究者の誰もが夢見る室温超伝導体の開発に成功すれば、一大エネルギー革命の時代が到来する。超伝導送電システムを用いれば送電ロスほとんどない電力ネットワークの構築が可能だし、超伝導リングに電流そのものを蓄積保存することもできる。超伝導素子利用のスパコンなら消費電力は激減するし、発熱が防げるから小型化も進む。超高速・省エネルギー型リニアモーターカーの登場も期待される。そのため、SPring-8では、放射光による超伝導の基礎研究が進んでいる。超伝導発現のメカニズムにはなお謎が多いのだが、その解明にSPring-8が果たしている役割は大きい。

X線非弾性散乱法により超伝導発現の謎に挑む

超伝導とは、本来反発し合う電子どうしが引き合いペア化する結果、電気抵抗がゼロとなる特異現象のことである。1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体の電子ペア化のメカニズムは未解明だが、それについては、超伝導体を構成する原子間の格子振動が主因だとするBCS理論、秩序化したスピンや電荷の励起運動(揺らぎ)が要因だとする説、それら両者が絡み合っているとする説などがある。今のところ、もっとも高温で超伝導体になる銅酸化物の場合でも超伝導移転温度(以下 T_c と表記)は150 K (-123°C)程度ときわめて低い。そのため当面の室温超伝導体開発アプローチとしては、まず超伝導発現メカニズムを解明し、その結果から設計指針を得て T_c の高い素材合成を目指すのが最善だと考えられている。

そんな中、超伝導体の格子振動や電荷励起の様態解明のため貢献したのが、数ミリ電子ボルトという世界最高のエネルギー分解能を誇るSPring-8高分解能非弾性散乱ビームラインBL35XUと、それによるX線非弾性散乱実験だった。X線非弾性散乱実験とは、試料物質に入射するX線のエネルギーと試料から散乱されるX線エネルギーとのごく微小な差を測定し、物質内に存在する原子や電子の励起状態を観測する実験で、高輝度X線光源が必要となる。

検証された格子振動と超伝導発現の相関性

理化学研究所のアルフレッド・Q・R・バロン准主任研究員や内山裕士研究員らは、自ら開発に関与したX線非弾性散乱法によって新高温超伝導体の MgB_2 の格子振動の分散関係(振動の方向・その運動量・振動エネルギーの3要素間の関係)を解析し、 MgB_2 は従来型の超伝導体であり、その格子振動が超伝導発現に深く関係していることを突きとめた。また、銅酸化物高温超伝導体 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ の格子振動を測定し、その格子振動のエネルギーのソフト化(低下現象)を観測した。これらの成果は2004年の米物理学会速報誌『Physical Review Letters』誌に掲載された。

一方、日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門の水木純一郎副部門長、M.Hoesh、福田竜生、石井賢司、脇本秀一各研究員らのグループも高分解能非弾性散乱ビームラ

インBL35XUによる超伝導メカニズムの解明を進めてきた。グループの福田研究員らは、新発見の高温超伝導体である鉄砒素化合物($LaFeAsO_{1-x}F_x$ 及び $PrFeAsO_{1-y}$)の解析実験を行い、鉄原子と砒素原子の動きを伴う格子振動のエネルギーが理論予測値よりもソフト化(低下)しているのを発見。その概要は2008年に日本物理学会学術雑誌『Journal of the Physical Society of Japan』に掲載された。

水木グループの研究では、宝飾品のダイヤモンドも重要な役割を果たした。意外なことだが、良質な絶縁体であるダイヤモンドは高濃度のホウ素をドーブ(注入)すると超伝導体になる。2004年、ロシアの研究者によってこの事実が発見されると、ホウ素ドーブダイヤは超伝導のメカニズム解明と T_c を上げるための研究素材として注目されるようになった。この超伝導ダイヤモンドの格子振動をX線非弾性散乱法で調べるには、実験に適した単結晶試料が必要だったが、早稲田大学の川原田洋教授らが気相合成法(水素やメタンからダイヤを合成する手法)を用い、厚さ100 μm の理想的な単結晶試料作成に成功し、物質材料研究機構の高野グループによりその T_c が4.2 Kであることも確認された。

格子振動には、結晶中の原子が相互に近づいたり遠ざかったりする振動モード、専門的には「縦波光学格子振動(LO-モード)」と呼ばれるモードがある(図1)。研究チームは、超伝導ダイヤモンドと非超伝導ダイヤモンドのLO-モードを比較検証し、超伝導ダイヤモンドのLO-モードエネルギーが異常にソフト化していることを発見し、この格子振動が電子ペ

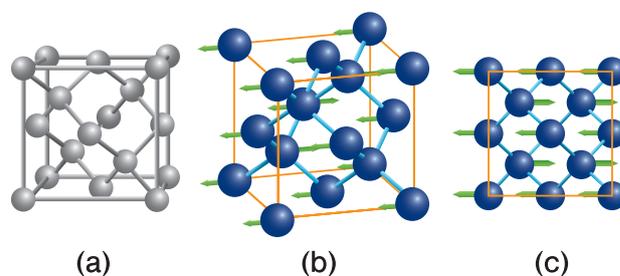


図 1. ダイヤモンド結晶構造と LO-モードの模式図

(a)はダイヤモンド結晶構造、(b)はLO-モードの様子を表す3次元図、(c)はそれを上から見た平面図。立方体の頂点にある8個の原子および立方体各面の中央に位置する6個の原子と、それ以外の原子とは逆方向に動いている。この振動エネルギーが異常に弱まるのを格子振動のソフト化という。

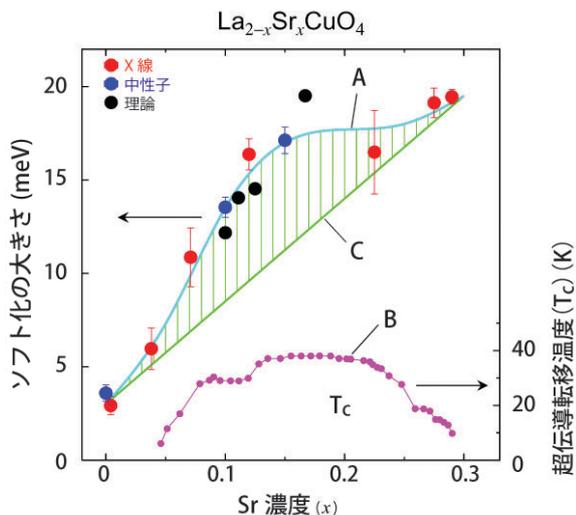


図 2. Sr 濃度と格子振動のソフト化、超伝導移転温度の関係

格子振動のソフト化(振動エネルギーの減少度)の大きさとSr濃度との関係を示すグラフ(A: 青)と超伝導移転温度(Tc)とSr濃度との関係を示すグラフ(B: 紫)。Aの増加・減少につれてBも増加・減少していることがわかる。また、Aは予想された比例グラフ(C: 緑)にはなっていない。

アに重要な働きをしていることを突き止めた。これら一連の研究成果は米物理学会誌『Physical Review』の2007年版に掲載された。

他の高温超伝導体からの格子振動研究も進展した。超伝導物質であるランタン・ストロンチウム銅酸化物(La_{2-x}Sr_xCuO₄)のSr(ストロンチウム)濃度(X)とTcとの関係を示すグラフは、X=0.15付近で最大値をとる。この物質はX<0.04なら絶縁体で、0.04≤X≤0.3の範囲なら超伝導体(X値が増すとTcは漸増しピークを過ぎると漸減する)、0.3<Xになると超伝導性を失う。そこで東北大学金属材料

研究所の山田和芳教授は、一端から他端にかけてSr濃度が一定割合で漸増する特殊な棒状La_{2-x}Sr_xCuO₄単結晶を精製した。

水木副部門長が、「この試料ひとつを用いるだけで格子振動のSr濃度依存度が系統的に調べられるようになり、実験誤差も少なくなりました」と語るように、以後、研究は加速した。実験の結果、格子振動のソフト化はSr濃度の増加に比例する(グラフは直線)との予測とは異なって予想以上にソフト化が進み、しかも「Sr濃度とソフト化度の関係」と「Sr濃度と超伝導移転温度の関係」を表す両曲線の増減様態に明白な相関性のあることが立証された(図2)。銅と酸素間の縦波伸縮格子振動モードが超伝導発現のメカニズムと密接な関係にあることを示すこの研究は、『Physical Review』誌の2005年版に掲載された。

電子励起の面からも進むメカニズム解明

また石井賢司研究員らは、JAEA量子ダイナミクスビームラインBL11XUで共鳴非弾性X線散乱実験を行い、銅酸化物超伝導物質YBa₂Cu₃O_{7-δ}やNd_{2-x}Ce_xCuO₄の電子励起状態の直接観測に成功、電子どうしが強く相互作用しながら電荷を運ぶ異常金属状態が超伝導の一要因であり、その実験データが東北大学グループの電子相関理論に基づく計算値と一致することを確認した。さらに脇本秀一研究員らも共鳴非弾性X線散乱法により、銅酸化物高温超伝導体やその関連物質のニッケル酸化物中で強い相互作用をもつ電子群が集団励起する現象を世界で初めて観測した(図3)。2005年と2009年の『Physical Review Letters』にその研究成果が3報も掲載された。「それら特異な電子の実体や電子ペア化メカニズムの完全解明はまだですが、いずれ室温超伝導体開発への道が開けるものと期待しています」と水木副部門長はその抱負を語っている。

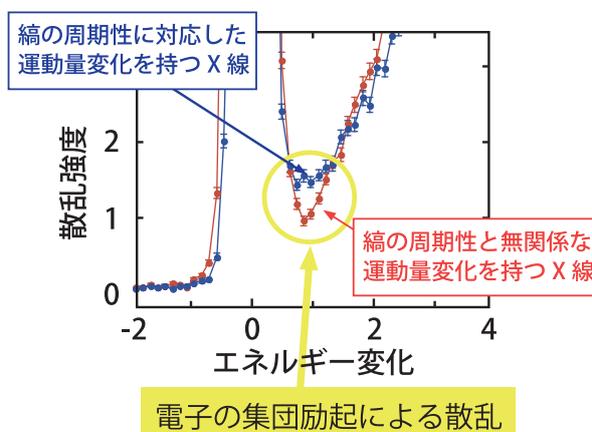
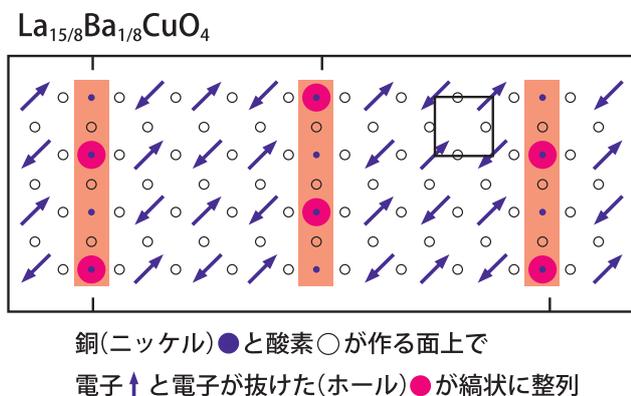


図 3. 共鳴非弾性 X 線散乱スペクトルと共鳴非弾性 X 線散乱スペクトル

縞状に整列した電子の周期構造に対応する運動量変化で測定した共鳴非弾性X線散乱スペクトル(青のデータ)と電子の周期構造と無関係な運動量変化で測定した共鳴非弾性X線散乱スペクトル(赤のデータ)の比較。電子の周期構造に対応する運動量で測定したデータに電子の集団励起に起因する信号が観測された。

物性の本質に迫る驚異の新分光計測技術開発

この世界にあるさまざまな物質の性質は、それらを構成する諸元素の機能や組み合わせいかんによって決まる。さらに、各元素の諸々の機能や特性は、それを構成する原子や電子の様態によって決まる。メスバウアー分光法は物質の基本である原子や電子の詳細な様態を検証・把握するのに不可欠な技術だが、計測メカニズムに起因する制約のゆえに、これまで高エネルギー領域での分光測定は難しかった。そんななか、京都大学の瀬戸誠教授らは研究試料に SPring-8 の高輝度放射光を照射してメスバウアー分光測定を行う最新技術を開発した、その結果、ほぼすべての希土類元素をはじめ、多くの元素の精密な分光分析が可能になった。

原子・電子を探るメスバウアー分光法の課題

メスバウアー分光法は、物質中の元素のもつ原子価、電子構造、磁性などの様態を調べる方法で、照射される特定エネルギーのガンマ（ γ ）線に元素の原子核が共鳴励起し、 γ 線のエネルギーを吸収する現象を利用している。そのため、 γ 線の主線源としては、従来、分析したい元素の放射性同位体が用いられてきた。なかでも鉄（Fe）のメスバウアー分光は、物理化学分野だけでなく生物学や地球科学の分野においても多用されてきた。2004年には、火星探査機が採取した試料をメスバウアー分光法によって分析し、かつて火星には水が存在していたことなども明らかに

された。だが、Feをはじめとするごく一部の元素を除けば、各元素の測定に応じて放射性同位体の線源を用意するのが困難なうえに、きわめて寿命の短い放射性同位体線源を使用せざるをえないような元素の分析は至難であった。

「その難題をクリアする有力な手段として、大強度の放射光を利用するアイデアが浮上してはいたんです。でも、その実現にはなお課題がありました。30 keV 以上の高エネルギー領域でのメスバウアー分光測定には、その大強度放射光に耐えられるような高速かつ高精度の新たな検出器が必要でした。高い励起エネルギーを要する種類の原子核の測定にはまだまだ制約があったんです」と京都大学の瀬戸誠教授は語る。

原子核の共鳴励起現象を用いて特定原子の核周辺の電子構造や磁性の測定を行うには、超微細相互作用という電子系と原子核系間の相互作用を利用する。これは、原子核のエネルギー準位（量子力学的に見た場合のエネルギーレベルの離散的な大小関係）が原子核周辺の局所的な電子構造や磁性の影響を受けて異なるエネルギー準位に転移したり、縮退（量子力学の用語で、2つ以上の異なる物理的状態が同一のエネルギー準位をとって存在している状態）が解けて分裂したりする様子を厳密に測定することで、電子系には攪乱を与えずに、その電子構造や磁性についての情報を得る技術である。

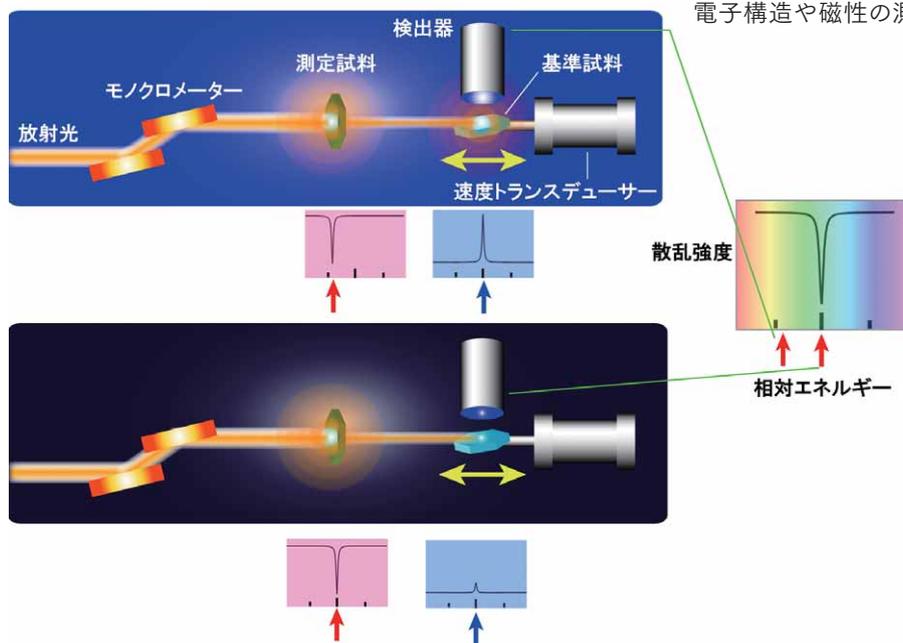


図 1. 放射光メスバウアー吸収スペクトル測定方法

測定試料に放射光を照射し、その測定試料を透過してきた放射光を基準試料に照射する。そして基準物質内で核共鳴励起を起こした場合に散乱される蛍光X線等を検出する。吸収スペクトルを測定するには、基準試料側のエネルギーを変化させながら蛍光X線の散乱強度を測定する。エネルギーを変化させるには、速度トランスデューサーという装置で基準試料を動かす際に起こるドップラー効果を利用する。測定試料と基準試料のエネルギーが異なるときは(上図)、基準試料で核共鳴励起を起

すエネルギーの放射光は測定試料で吸収されないで、基準試料側で核共鳴励起が起こる。しかし測定試料と基準試料のエネルギーが等しいときは(下図)、核共鳴を起こすエネルギーの放射光は測定試料側で吸収されるので基準試料側では核共鳴励起が起こりにくくなる。そのため、散乱強度を示す精密なデータにおいては、両者のエネルギーが等しいところで吸収溝(ディップ)が観測される。逆にこの吸収溝が起こる位置がわかれば未知の測定試料のエネルギー状態を知ることが可能になる。

超高精度の分光測定実現に 必要だった発想の転換

ただ、従来の放射光メスbauer分光法では、核共鳴前方散乱法が用いられていた。これは、原子核のエネルギー準位間の相互干渉によるうなり（量子ビート）を測定する手法である。具体的には、パルス放射光によって原子核を共鳴励起させたときに、多数の異なる準位が干渉し合うことによって前方へと散乱される γ 線の強度を時間尺度で測定し、励起準位の状態を調べるものだ。だが、この手法で高エネルギーの放射光を用いるのは難しい。高エネルギーの γ 線を放射したり吸収したりする際には一種の反動が起こって原子核が跳ね飛ばされるので（反跳と呼ばれる）、そのぶん γ 線のエネルギーが本来の値より小さくなり、メスbauer効果が起こりにくってしまうのだ。そこで、高エネルギー放射光によるメスbauer分光測定実現のために、瀬戸教授らのチームは発想を転換することにした。

励起状態にある原子核がエネルギーの低い準位に落ちるときに、 γ 線の代わりに核のまわりの軌道電子を放出する現象を内部転換といい、その際に放出される電子のことを内部転換電子という。また元素に固有な一定値のエネルギー強度以上のX線を照射した場合、構成原子の内殻電子（内側の軌道の電子）が励起されて生じる空孔に外殻電子（外側の軌道の電子）が遷移する。このエネルギー値を「吸収端」という。外殻電子のエネルギー準位は内殻電子のエネルギー準位より高いから、遷移の際に双方のエネルギー準位の差に相当するエネルギー分のX線が放出される。このX線を蛍光X線と呼ぶ。研究チームは、その内部転換電子と蛍光X線とを検出測定することで高精度の分光測定を実現しようと考えた。

高輝度放射光による メスbauer分光ついに成功!

内部転換電子や蛍光X線から分光測定データは得られるものの、それだけでは測定精度も効率も悪い。そこで研究チームは、分光測定したい物質（測定試料）とその状態が十分解明されている基準物質（基準試料）とを併用し、それら両者の原子核エネルギー差を測定することにより、測定試料の特性に関するデータを得る方法を開発した（図1及びその解説参照）。この手法を用いると、高いエネルギー準位をもつ原子核の場合でも十分測定可能である。この手法でまさしくメスbauer分光が行われることを確認するため、SPring-8のJAEA量子ダイナミクスビームラインBL11XUにおいて、詳しいデータが既知のFe酸化物、ヘマタイト（ α - Fe_2O_3 ）の測定が行われた。その結果、検証実験で得られたスペクトルは、放射性同位体線源による既知のスペクトルと一致することが確認された（図2）。また、ゲルマニウム（Ge）の同位体で高い励起エネルギーをもち、励起エネルギー準位が短命な ^{73}Ge （第3励起状態68.752 keV）は、適切な放射性同位体線源が存在しない

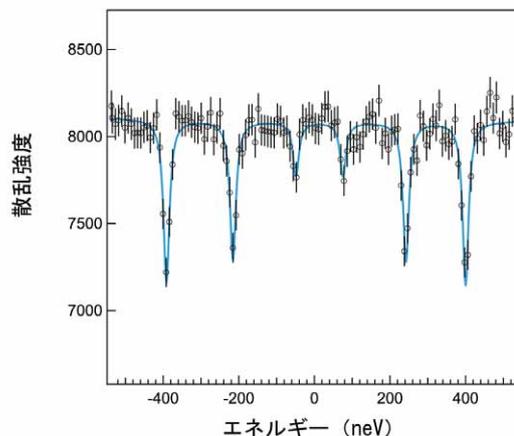


図2. ^{57}Fe 放射光メスbauer吸収スペクトル

測定試料にはFe酸化物（ α - Fe_2O_3 ）を用い、基準試料としてはパラジウム（Pd）金属に2%のFe原子をドーブ（添加）したものをを用いた。

ため従来測定は至難であったが、SPring-8の核共鳴散乱ビームラインBL09XUを用いた放射光メスbauer分光により、その吸収スペクトルを測定することに成功した（図3）。そして、この成果により、ほぼすべての希土類をはじめとする諸元素にメスbauer分光測定を適用することが可能になった。

「既存の手法では制約のあった微小試料測定、イメージング測定、複合極限環境下測定なども容易になりました。従来も測定可能だったエネルギー領域のスペクトルにも適用できるので、既存の大量データを活かし、より複雑なスペクトル分析を行う道も開けます。励起状態のエネルギー幅がneV（ 10^{-9} eV）程度ときわめて狭い原子核励起や、準弾性散乱（エネルギーの散乱体が運動し、時間変移する場合の散乱現象）の分光測定をneV単位の分解能で行うことも可能になりました」と瀬戸教授は話す。

この研究は、磁性材料科学や地球の内部構造を調べる地球科学分野の研究をも促進させるものと期待され、その一連の成果は2009年5月29日号の米物理学会誌『Physical Review Letters』に掲載された。

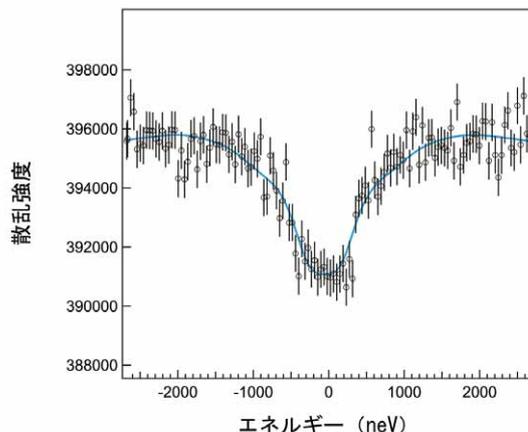


図3. ^{73}Ge 放射光メスbauer吸収スペクトル

測定試料にはゲルマニウム酸リチウム（ Li_2GeO_3 ）を用い、基準試料としてはGe酸化物（ GeO_2 ）を用いた。

高温高圧下の岩石を“光の眼”で観察する

我々の住んでいる地球は地表から中心部に向かって層構造になっている(図1)。これらは密度などが大きく違うため、地震波の伝播を解析することで深さや厚みなどの情報を知ることができるが、これらの構造や性質を知るには構成している岩石(鉱物)を調べることが必要だ。しかし地球の半径は6400 kmに対し我々が掘削(ボーリング)できるのは10 km程度に限られている。このため地球内部物質を探索するには、地球内部環境を人工的に再現した高温高圧実験が大変有効な手段となる。

高温高圧実験では実験試料を加熱用ヒーター、圧力媒体などで覆った高圧セル内に封入して圧縮するため、中の様子を直接見ることはできない。しかし放射光という“光の眼”を使えば試料の様子を直に観察することが可能になる。放射光の強力なX線はこれらの物質を透過するので、試料からの回折X線を取り出して解析すると、結晶構造や体積変化(密度、圧縮率など)の情報が得られる。また標準物質と一緒に使えば、試料の圧力値も同時に決定できる。すなわち、圧力、温度をコントロールしてX線回折実験を行えば、目的の深度で試料の状態変化を観察することができる。このような高温高圧X線回折実験は、1980年代につくばのフotonファクトリーで最初に行われ、その後世界中で展開されるようになった。

高圧実験の場合、基本的に発生圧力の上昇とともに試料サイズを小さくする必要があり、マントル遷移層付近の深さ700 kmに相当する25 GPa(ギガパスカル=10⁹ Pa=約1万気圧)では1 mm³程度となり、下部マントル最下層に相当する100 GPa以上の高圧を発生させようとするれば、試料サイズは50 μm³以下になる。また地球内部は深くなるほど温度も上がり、マントル遷移層付近では1500°C、下部マントル最下層では2000°C以上に達する。また、この状態を長い時間保持することはきわめて難しいことから、X線回折実験は困難だった。

しかしSPring-8をはじめとする高い輝度とエネルギーが利用できる第3世代放射光の登場は事情を一変した。長い測定時間が必要だった微小試料の実験も短時間でできるようになったのだ。

SPring-8で相次ぐ世界初の発見

SPring-8では世界に先駆けて高温高圧実験環境の整備を行い、マントル遷移層(深さ660 km)に相当する24 GPa、1600°Cにおいて、マントルの主要鉱物であるかんらん石がスピネル構造からペロフスカイト構造へ転移する様子を観察することに成功した。この快挙はSPring-8利用の最初の成果となり、1997年の『Science』に報告され世界中の話題を集めた。その後、地球深部を目指して、高圧装置やレーザー光による高温加熱技術の開発が世界中で精力的に進められた。SPring-8では50 μm³以下の微小試料サイズに照射するための高強度ビームの開発も進められ、KBミラー、屈折レンズなどのX線集光系を使ってさらに1桁以上強力なX線発生技術の開発が行われた。このような高温高圧発生技術と放射光技術開発によって、下部マントル最下部、さらには核の領域までの探索が可能になった。

そして東京工業大学、海洋研究開発機構、JASRIの研究グループは、ダイヤモンドアンビル装置とレーザー加熱装置を使って、下部マントルと外核の間にあるD''(ディーダブルプライム)層の環境を再現することに成功した。このD''層は地震波の伝搬速度が急激に下がったり方向によって大きく変わったりするなど大変特異な性質をもつことから謎の層として知られていた。研究グループは、D''層付近の125 GPa、2200°C以上でX線回折実験を行い、MgSiO₃ペロフスカイト相が新しい高压相(ポストペロフスカイト相)に転移することを発見した。ポストペロフスカイト相発見のニュースは世界中の地球科学者に大きな衝撃を与え、これまで謎であった地震波速度の不連続性や異方性を矛盾なく説明した。この快挙は2004年の米科学誌『Science』や英科学誌『Nature』で直ちに紹介され、地球科学史上に残る世紀の大発見となった。研究グループはさらに高温高压技術開発を進め、前人未到の300 GPa、2000°Cの環境下で石英(水晶)の実験にも成功している。ここでは、石英(水晶)が270 GPa以上でサイコロ状のパイライト型の新鉱物に変化することを実験で初めて実証し、天王星や海王星の中心核となりうる有力候補として注目を集めている。

高温高压実験技術と放射光技術の開発は、X線回折実験を使った結晶構造の研究だけでなく粘性や密度、弾性波速度などの物性研究においても展開されている。マグマの粘性や密度測定の実験は、深さ数百kmに滞留するマグマの上昇や移動速度、またその発生メカニズムだけでなく、

現在の地球が誕生した成因を探る手がかりとなる。また、弾性波速度測定は実際の地震波速度と直接比較することによって物質を特定することができる。愛媛大学とJASRIの研究グループは、弾性波を使った地震波速度測定の技術開発を進め、深さ660 kmのマントル遷移層の実験に成功した。近年、地震波解析技術の進展には目覚ましいものがあり、世界中に設置された地震計のデータを集めて大型計算機で解析する地震波トモグラフィーと呼ばれる画像解析法が盛んに行われている。

地震波トモグラフィーから日本列島直下の沈み込むプレートがマントル遷移層付近に横たわっている様子は明らかになっているが、マントル遷移相やプレート物質個々の地震波速度がわからないため、地震波の解析では具体的な岩石(鉱物)を特定することはできない。研究グループは弾性波速度を測定し、マントル遷移層はかんらん石が大部分で、深さ660 kmのマントル遷移層最下部にはプレートの主要物質であるハルツバージャイトというかんらん岩が滞留していることを突き止めた。ハルツバージャイトは密度が低いため、深さ660 km付近で停滞するという結果は地震波トモグラフィーの結果と一致し、2008年『Nature』で紹介されている。

このほかにも高温高压実験技術と放射光技術の融合による高压地球科学研究は着実に進歩している。SPring-8を中心とした技術開発は、今後も高压地球科学研究において世界をリードする成果に結びついていくだろう。

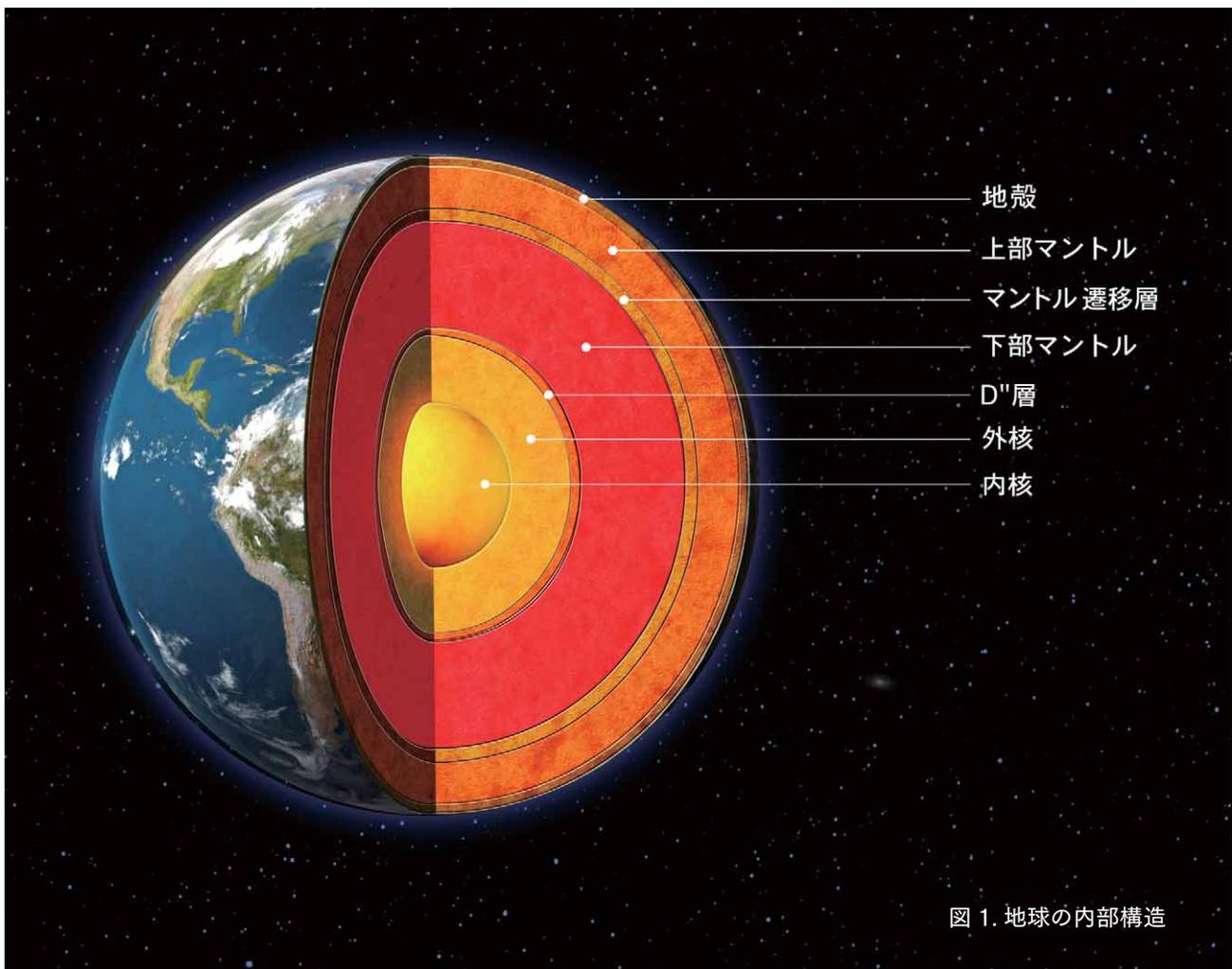


図 1. 地球の内部構造

地球深部の条件を再現し、地球の構造を解明する

地球深部の構造は、地震波の測定によって推測したり、地表に地球深部と同様の環境をつくって、実験を重ねていくことでしか知ることはできない。しかし地下 2900 km にあるマントルと外核の境界層は、125 万気圧 2200°C 以上という想像を絶する高温高压環境であり、その再現はきわめて困難であった。ところが SPring-8 の高压構造物性ビームラインがこれを可能にし、それによって地球深部にこれまで知られていなかった未知の鉱物が存在していることがわかった。この快挙は、地球深部の構造を理解するための貴重な発見であり、さらに火山活動を把握するための研究を大きく進展させる業績として世界的な注目を集めている。

超高压高温環境が拒む「D」層の謎

半径約 6400 km の地球において、表面を覆わずか数十 km の地殻の下は 2900 km に及ぶマントルがある。マントルは地球の体積の 83% を占める岩石圏である。その下に液体の鉄を主成分とする外核があり、地球中心部は固体の鉄を主成分とする内核である。

そしてマントルは、上から順に、上部マントル、遷移層、下部マントル、D'' (ディーダブルプライム) 層という層構造をなしている(図1)。

こうした地球深部の情報は内部からの地震波から得るデータを解析することで得られる。地球内部の主要鉱物の物理化学的性質を解明するための研究も進められてきたが、直接観察できるわけではないので、地表において、地球深部と同様の環境をつくって実験を重ねていくしかない。ただしそれもけっして容易ではない。地球深部は高温高压の環境下にあることがその主要な障害である。特にマントル最下層の D'' 層は、なんと 125 万気圧 2200°C 以上に達し、そのような超高压高温状態を人工的に作り出すこと自体が技術的に困難だった。

に困難だった。

D'' 層の主要鉱物はとりあえずマグネシウムとケイ酸の化合物である「MgSiO₃ペロフスカイト相」とされていたが、その検証はなされていなかった。そもそも D'' 層で観測される地震波速度にはばらつきが大きく、振動方向によって速度が異なる「振動方向異方性」が顕著なのだ。ペロフスカイトが均一に分布しているとは考えにくい。それまでの情報から下部マントルの大半が MgSiO₃ という組成の鉱物で占められていることは確かだと考えられるが、それでは、D'' 層から届く地震波速度の不連続性や異方性を説明することはできなかった。

東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻の廣瀬敬助教授(現・教授)は 2000 年から SPring-8 と共同で、この「D'' 層の謎」に迫る研究を本格的にスタートしていた。

地球深部に眠る鉱物の発見

この研究の最大の課題は D'' 層の高温高压環境を地表で再現することにあつたのはいうまでもない。「しかしそれを可

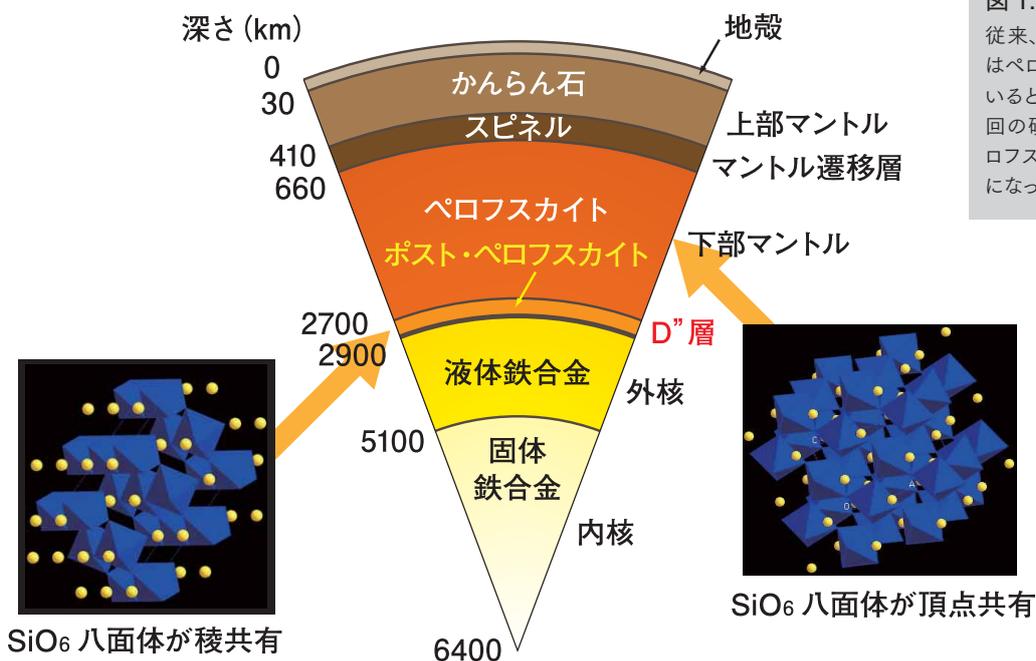


図 1. 地球内部の層構造
従来、下部マントルと D'' 層はペロフスカイトで構成されていると考えられていたが、今回の研究で D'' 層のポストペロフスカイトの存在が明らかになった。

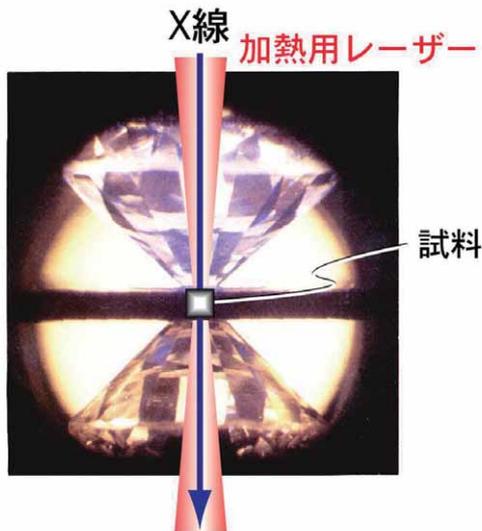


図 2. 超高压高温下におけるX線による結晶構造解析
試料は前後から圧縮され、レーザー光で加熱されながら、高輝度X線によって解析が進められた。

能にするには、必要な技術をひとつずつ開発していかなければならず、手間のかかる作業でした」と廣瀬教授は当時を振り返る。

研究グループは、まず2つのブリリアントカットされたダイヤモンドを用意した。そしてダイヤモンドの先端どうしを向き合わせて、その間に試料である MgSiO_3 を置く。これを左右から挟んで加圧し、さらにレーザー光を用いて試料を加熱する。これが「レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル高压発生装置」である。これでそれまで世界の科学者が実現したくともきわめて困難だった125万気圧2200°C以上を再現することが可能となるのだ。

研究グループは、このレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル高压発生装置をSPring-8の高压構造物性ビームラインBL10XUにセットし、加圧と加熱の度を増しながら、 MgSiO_3 の結晶にX線を当て、散乱や回折の強度分布を測定していく。BL10XUは従来のX線発生装置から得られるX線の1億倍の輝度をもったX線を発生させることができる。この高輝度のX線がレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルに挟まれた極微量の試料からもたらす情報で、結晶の構造や物性を探っていくのである。

圧力を加え、加熱する間に結晶からX線を介して飛び出してくる情報は、地球内部で MgSiO_3 が同一組成を保ったまま別の構造に変化する様、つまり「相転移」のようすを教えてくれる。そして核・マントル境界のD”層の125万気圧2200°C以上の環境がBL10XUに再現されたのだ。ここで得た情報をもとにした MgSiO_3 の構造は、ペロフスカイトとはまったく異なるものだった。研究グループは、この物質に「 MgSiO_3 ポストペロフスカイト」という名前を付けた。2002年12月、地球深部に眠る物質が発見された瞬間である。

この快挙は2004年5月の『Science』誌で詳報され、その表紙を MgSiO_3 ポストペロフスカイトの結晶構造が飾った。

地震波の不連続性・異方性も矛盾なく説明

ただし研究グループには、仕事が残っていた。「 MgSiO_3 ポストペロフスカイト相」の弾性テンソルを知ることである。弾性テンソルとは鉱物を歪ませたときに生じる応力の大きさを表す比例定数で、鉱物の硬さを表し地震波速度を決めるための数値だ。これを超高压下で測定することは現在の技術では不可能だ。そこで理化学研究所の戒崎計算宇宙物理研究室の飯高敏晃先任研究者らは、SPring-8での実験成果をもとに、スーパーコンピュータで大規模第一原理電子状態計算と呼ばれる計算を行い、ペロフスカイトとポストペロフスカイトの弾性テンソルを求めた。そしてその結果、ポストペロフスカイトの存在を前提にすれば、核・マントル境界における地震波速度の不連続性・異方性などを矛盾なく説明できることが明らかになったのだ。この結果は、D”層下部にポストペロフスカイトが存在することの証拠でもあった。

この研究成果は、英科学誌『Nature』の2004年7月22日号に掲載された。研究グループの成果は、英米2大科学誌で主役の座を得るといふ快挙も成し遂げたのである。ポストペロフスカイトの存在を知ったことで、マントル対流の境界層であるD”層の地震波構造モデルは精密化された。これによってマントル対流の実態、特にマントルの底からの上昇流(ホットプルーム)の発生メカニズムが解明されれば、地球深部の熱が地表へ輸送されることで起る大規模な火山活動のメカニズムや、それによってもたらされる地球の環境変動の把握も可能となった。

D”層とポストペロフスカイトに関する研究の一連の成果は、地球科学の進展に大きく寄与し、廣瀬教授は2007年日本IBM科学賞を受賞した。

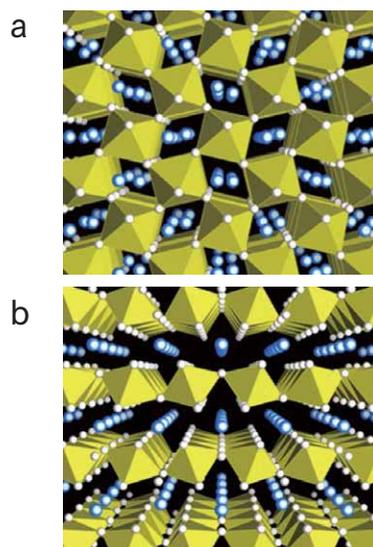


図 3. MgSiO_3 ペロフスカイト (a) と MgSiO_3 ポストペロフスカイト (b) の単位格子の構造

水色の球は Mg^{2+} イオンを表し、八面体は中心にシリコン原子、各頂点に酸素原子があることを示す。ペロフスカイトとポストペロフスカイトの構造の違いが視覚化されている。

マントル深部の地震波速度を実験室で測定する

半径約 6400 km の地球の地殻の下は 2900 km に及び岩石圏であるマントル層で、深さ 410 km と 660 km には、地震波の伝わる速度や密度が急激に上昇する「地震学的不連続面」が存在する。この 2 つの不連続面に挟まれたマントル遷移層の主要鉱物が何かについては、論争が続いている。これに決着をつけるためには、遷移層と同様の高温高压を実験室で実現し、地震波（弾性波）の速度を測定し、実際に測定されている地震波速度との対比を行う必要がある。SPring-8 の大型超高压装置は、地球深部と同様の環境をつくることに成功し、遷移層の主要鉱物を確定し、さらに遷移層下部の構造を探る貴重な手がかりを獲得した。

「かんらん石か？ ざくろ石か？」という議論

地球の体積の83%を占めるマントル層は、2つの地震学的不連続面で、上部マントル、マントル遷移層、下部マントルに区分される(図3)。上部マントルの主要鉱物はマグネシウムや鉄のケイ酸塩鉱物であるかんらん石(ペリドットとして知られる宝石の一種)というのが定説となっているが、マントル遷移層の主要鉱物に関しては諸説がある。主要なもの「マントル遷移層もかんらん石が主要鉱物である」「マントル遷移層の主要鉱物はざくろ石」という2説である。ざくろ石とは、カルシウム、マグネシウム、鉄など多様な原子が化合した鉱物で、宝石として知られるガーネットのことである。特に高压下でできる特殊なざくろ石は、「メージャライト」と呼ばれる。両説をめぐり20年以上議論がなされてきたが決着はついていなかった。

地球内部の状況を知るための手がかりは、地表で測定できるP波、S波などの地震波で、深度に応じた地震波伝播速度が高精度で決定されている。地震波によって得たデータで地球内部を構成する鉱物の候補を想定し、それらの物質の地震波速度(弾性波速度)を測定すれば、いずれの候補が適当かは判断できる。しかしマントル遷移層が20万気圧の環境のため、地上での実験が難しく、「かんらん石か、ざくろ石か」の裁定にはまだ誰も成功していなかった。

マントル遷移層の主要鉱物はいかんらん石

2005年4月、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター(GRC)の入船徹男教授、肥後祐司研究員(現・JASRI研究員)、井上徹准教授、河野養生研究員、大藤弘明助教とJASRIの舟越賢一副主幹研究員らの共同研究グループが、論争に決着をつける研究に着手した。

ここで重要なのは、マントル遷移層と同様の環境を地上で再現することである。炭素が約5万気圧でダイヤモンドになるように、同じ組成の物質でも高压下で異なった性質を示すようになる「高压相」の例は多い。かんらん石の高压相がリングウッドイトであり、ざくろ石の高压相がメージャライトだ。入船教授らは、SPring-8の高温高压ビームラインBL04B1で、20万気圧を超える圧力下でのX線その場観察を可能にし、1998年に最初の研究成果を米科学誌『Science』に発表した。

しかし、マントルの物質を解明するためには、高压高温を実現した上で地震波速度を測定する必要がある。このような地震波速度の測定技術は、ニューヨーク州立大学(SUNY)が先行していたが、測定できる限界は10万気圧程度だった。入船教授らは、SUNYの技術に独自の圧力発生技術を組み合わせ、より高い圧力下での測定を可能にした。「まず高温高压下におかれた2 mm程度の試料に地震波と

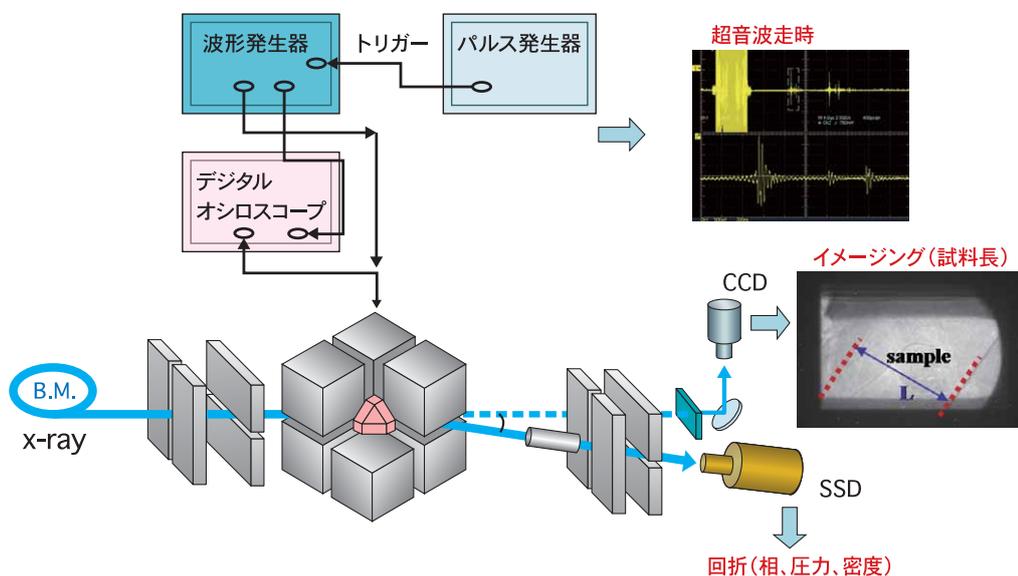


図1. 高温高压ビームライン BL04B1 を中心とした測定システム
 高压を加え、ヒーターを用いて加熱した小さな試料に超音波を照射し、地震波(弾性波)の伝わる速度を計測し、同時に高輝度X線を照射して試料の長さの変化を測定した。

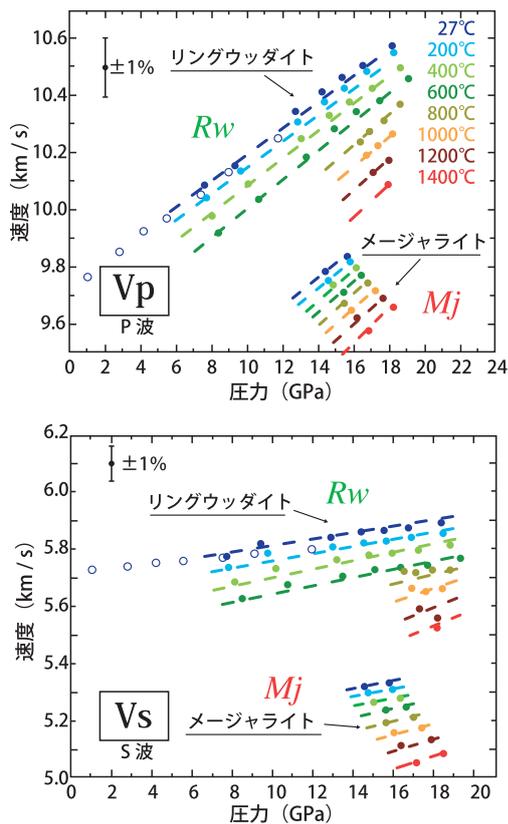


図2. リングウッドイトかんらん石 (Rw) とメージャライトざくろ石 (Mj) の弾性波速度の圧力と温度による変化
弾性波速度は圧力とともに増加し、温度とともに増加するが、メージャライトの速度はリングウッドイトに対して小さい。

同じ性質をもつ超音波を当て、試料を通過する時間を測定し、同時にSPring-8の超高輝度X線を照射し、試料の長さを精密に測定しました」と入船教授は手順を語る(図1)。

こうして研究グループは、マントル遷移層の条件に対応する約20万気圧までの圧力、1400°Cの温度下で、リングウッドイトとメージャライトの内部で地震波が伝わる速度を決定することに世界で初めて成功した(図2)。

この実験の結果を解析し、地震学的に得られている地震波速度データと対比したところ、マントル遷移層の主要鉱物も上部マントル同様かんらん石という結論に至り、米国のグループなどが主張する「ざくろ石説」は否定された。

ただし疑問は残った。マントル遷移層下部からの地震波の性状は、ざくろ石モデルはもちろん、かんらん石モデルでもうまく説明できないことが判明したのだ。

研究グループは、SPring-8の実験で得たデータを検討した結果、660 km不連続面直上の遷移層下部の地震波速度をもっともよく説明できるのは、「ハルツバージャイト」であるという結果を出した。ハルツバージャイトは斜方輝石かんらん岩とも呼ばれるかんらん岩の一種である。

「プレートの墓場」が存在する可能性

660 km不連続面直上のマントル遷移層下部の主要鉱物がハルツバージャイトであるという知見は、主要鉱物の同定

という成果のみにとどまらない大きな意味をもつ。「プレートの墓場」が確認された可能性を示唆しているのである。

ハルツバージャイトは沈み込んだプレートの主要物質であることがわかっている。また日本列島直下のようにプレートが沈み込む領域の660 km付近に「スタグナントスラブ」というプレートがたまっていることが確認されている。このプレートはある大きさになると、下部マントルに崩落すると考えられており、「遷移層下部の主要鉱物はハルツバージャイト」という見解によって、スタグナントスラブが地球全域の数十kmから100 km程度に層となって存在する可能性が出てきた。これが沈み込んだプレートが横たわる領域、つまりプレートの墓場である(図3)。

660 kmに達したプレートがトイレの水を流すように下部マントルに崩落し、地表に大きな変動を及ぼす「フラッシング」というモデルが提唱されている。また崩落した冷たいプレートの塊に対応する量の熱い物質が、マントルと核の境界から崩落に同期して上昇してくる「巨大ホットブルーム」モデルも提唱されている。しかし「プレートの墓場」が広範に存在するならば、多くのプレートは660 km付近の領域にとどまることになる。すなわち「日本沈没」に象徴されるような急激なプレートの崩落による地殻大変動は起こらないことになる。この一連の成果は、2008年2月、英科学誌『Nature』で紹介され、世界の注目を集めた。

現在、研究グループは、プレートのもうひとつの構成物質である「海洋地殻物質」の地震波速度の測定を行うとともに、より深い下部マントルの物質の解明を目指し、25万気圧を超える圧力下での地震波速度測定技術の開発も行っている。プレートの墓場の存在やフラッシングの可能性について、結論を得るための研究も予定している。

こうした測定によるデータが蓄積されれば、謎だらけの地球深部の構造やダイナミクス、また地球の進化や生成過程が少しずつ、しかし着実に解明されていくことになる。

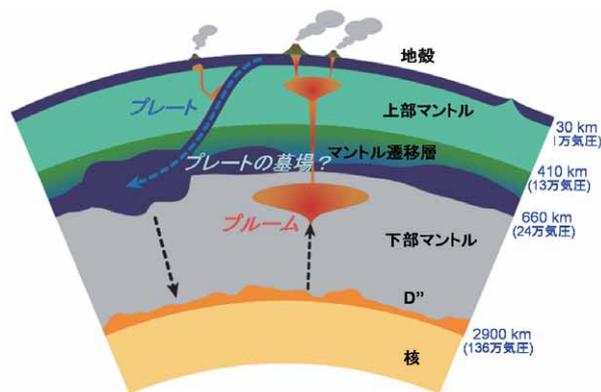


図3. マントルの構造とプレートの運動

今回の研究により、マントル遷移層が上部マントルと同じかんらん石を中心とした物質でできていることを明らかになるとともに、その下部に「プレートの墓場」の存在が示唆された。

巨大氷惑星の核に潜む主要鉱物を発見

天王星、海王星などは「氷惑星」と呼ばれ、惑星を形づくる主構成要素は氷である。ただし氷惑星の中心にも岩石や金属で構成される核がある。その組成は地球を構成する固体部分と類似していると考えられているが、観測から求められているのは惑星全体の平均密度だけであり、その実体はまったくわかっていない。ところが SPring-8 の高圧構造物性ビームラインが 300 万気圧という超高压を実現したことによって、二酸化ケイ素の構造の変化の観察が可能となり、巨大氷惑星の核を構成する可能性がある新鉱物が発見された。この発見は、巨大氷惑星の深部を推測するための貴重な鍵を提供してくれた。

300万気圧下でシリカの相転移を解析する

水星、金星、火星などの惑星は「地球型惑星」といわれ、鉄などの金属からなる核の外側に各種鉱物で構成されるマントルがあり、地殻と呼ばれる薄い岩石層で覆われている。これに対して天王星、海王星などのマントルは、水を主成分とする氷で構成されており、「氷惑星」と呼ばれる。ただし、惑星の中心部には、地球型惑星のマントルや地殻と同様の固体成分からなる核があり、その密度は地球などの固体成分よりはるかに高いと考えられている。

地球型惑星のマントルや地殻、木星型惑星(ガス惑星)の核は、さまざまな鉱物で構成されているが、氷惑星の核の主成分は二酸化ケイ素(SiO_2)であると考えられている。 SiO_2 はケイ素(シリコン)の酸化物だ。 SiO_2 は太陽系を構成する重要な成分のひとつであり、ケイ素は宇宙で7番目に多い元素とされる。

SiO_2 は、一般に「シリカ」と呼ばれ、通常的环境下では石英と呼ばれる結晶の状態にある。石英の中でも無色透明なものが、宝石として珍重される水晶である。

このシリカを高温・高圧下に置くと、 SiO_2 という組成は変わらないまま、構造状態(相)が変化する。これを「相転移」という。炭素でできた黒鉛が、5万気圧という高圧下でダイヤモンドに変化するのも相転移である。

世界最高の高温高圧環境を誇る SPring-8 の高圧構造物性ビームライン BL10XU は、2005 年春にさらにその性能をアップさせた。それまで 2200°C で 220 万気圧だった圧力を 2000°C で 300 万気圧に高めたのだ。

この新生 BL10XU を使って、シリカが超高温高圧環境下で、どのような相転移を見せるかの実験を開始したのが、海洋研究開発機構地球内部変動研究センター(IFREE)の研究員も兼務する東京工業大学大学院理工学研究科の廣瀬敬助教授(現・教授)と JASRI の共同研究グループだった。

ごく微量の試料から情報を引き出す高輝度X線

これに先立つ 2004 年、廣瀬教授(当時・助教授)率いる東京工業大学大学院理工学研究科と IFREE の共同研究グループは、地球の下部マントルと外核との境界領域(深さ 2700~2900 km)である D''(ディーダブルプライム)層の主

要鉱物「 MgSiO_3 ポストペロフスカイト」を発見している(詳細は Topic 21 参照)。この成果は、SPring-8 の BL10XU で 125 万気圧 2200°C 以上の環境をつくったことで得たものである。

「宇宙、そして太陽系に広く存在するシリカの相転移を探ることは、地球以外の惑星、特に氷惑星の深部構造を知るための貴重な手がかりになると考えたのです」と廣瀬教授は、シリカの超高温高圧環境下での相転移観察実験の目的を語る。

これらの研究のために開発されたのがレーザー加熱型

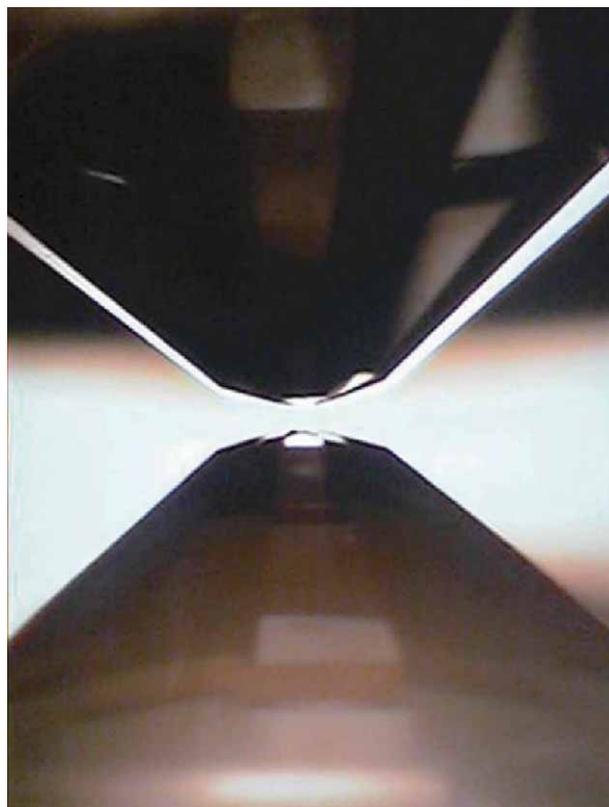


図 1. レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置での試料の加圧

ブリリアントカットされた宝石用の2つのダイヤモンドの先端に実験試料を挟んで加圧し、レーザー光を用いて加熱する。その幅はわずか $5\ \mu\text{m}$ である

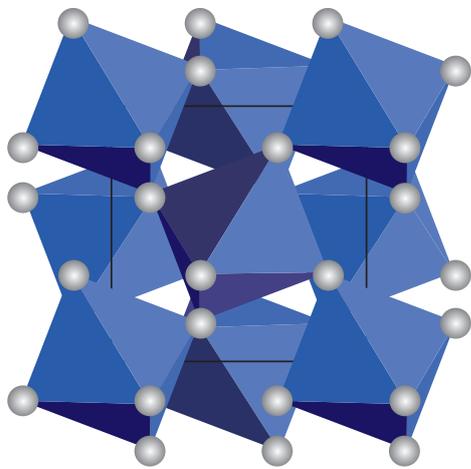


図 2. 二酸化ケイ素のパイライト型の結晶構造
白丸が酸素、青の八面体の中心にケイ素がある。

ダイヤモンドアンビル装置(図1)である。研究グループは、まず2つのダイヤモンドを用意し、このダイヤモンドの先端どうしを向き合わせて、その間に試料であるシリカ結晶を置いた。そしてダイヤモンドを左右から挟んで加圧し、さらにレーザー光を用いて加熱する。この装置によって、300万気圧2000°Cが実現するのだ。

ただしこのすさまじい性能の装置にもネックはある。200万気圧以上の超高压を実現するためには、両ダイヤモンドのつくる間隙の幅は10 μm(マイクロメートル=10⁻⁶ m)が限界であり、試料のサイズはさらにその半分程度でなければならない。この微量の試料にX線を当て、散乱や回折の強度分布を測定するのだが、得られる情報がごくわずかであることは容易に想像できる。

「従来の発生装置から得られるX線の1億倍の輝度をもつSPring-8のBL10XUの高輝度放射光によって、やっと有効なデータを得ることができるようになったのです」と廣瀬教授は語る。

天王星や海王星の核の主成分である可能性

研究グループは、シリカに圧力を加えながら、X線の回折の様子を観察した。すると圧力が270万気圧を超えたところで、六角柱状の結晶の構造の変化が原子配列から確認された。その変化した後の形状はサイコロ状である可能性が高いと推測されている。

「私たちは、これをパイライト型の新鉱物であると判断しました」と廣瀬教授。パイライトとは二硫化鉄(FeS₂)のことである。この物質の鉱物名は黄鉄鉱といい、結晶は金色のサイコロ状である。そのためにサイコロ状の結晶はパイライト型

と呼ばれる。超高压高温下でシリカは人類にとって未知の鉱物に変化したのだ。

さらに興味深いのは、この新鉱物の密度が、これまで知られていたシリカ鉱物よりはるかに大きい点だった。常温常圧の石英の結晶のなんと2倍以上の密度をもっていたのである。270万気圧以上という高压がこの高密度を実現したわけである。この高密度によってパイライト型シリカは、金属であることが予測されていたが、実際は金属にはなっていなかった。

実は、パイライト型シリカの存在は日本の研究グループなどによって1980年代に理論的に予測されていたが、超高压が実現しなかったために実証できずにいた。新鉱物に相転移した270万気圧は、地球では、液体の鉄を主成分とする外核の圧力に相当するが、地球の外核は鉄が主成分なので、地球にこの新鉱物が存在する可能性はないのだ。

「しかし氷惑星である天王星・海王星の核はこのパイライト型シリカで形成されている可能性があります」と廣瀬教授は予測する。現在の技術では、実際の観測は不可能な巨大氷惑星の核の謎を解く重大なヒントをこの研究成果は提供してくれたということである。

この研究成果は、2005年8月に米科学誌『Science』で詳報され、世界の惑星科学者たちの注目を集めた。



図 3. 石英の結晶とパイライトの結晶

石英(水晶)の結晶は六角柱状だが、パイライトの結晶はサイコロ状である。

高輝度、高平行性、波長可変性が不可能を可能に

現在の我々は、何らかのエネルギーを消費するものに囲まれており、エネルギーの消費活動にともない、地球環境への影響についても考え、さらに実際に行動する必要性に迫られている。材料科学の分野では石油に代わる新たなエネルギー貯蔵システムの開発や有毒物質の解毒など生活と直結した課題が多い。

しかし一足跳びに開発や解毒が達成されるわけではなく、まずは身の回りに起こっている、あるいは起ころうとしている現象を理解することが求められる。

たとえば乾電池の場合、マンガン乾電池から容量増を実現するためアルカリ乾電池となり、1次電池(1回しか使えない)から2次電池(充電することで繰り返し利用可)が必要とされたことからリチウムイオン2次電池が生まれるに至った。次世代においては、現状の問題を解決することをめざし、全固体化電池やポリマーの利用による形状可変な電池が新たな2次電池として利用できるようになっていくと予測されるであろう。

これらの背景にはその時々で的確にニーズに応えてきたシーズがある。その一つに放射光(あるいは広義にはX線といっていかもしれないが)を用いた材料研究が挙げられる。

材料研究とは、材料そのものの構造や構成元素について知ることである。これがわかると我々が普段利用している化学反応のメカニズムに迫ることができる。放射光は、「この材料は何か」「これはどうして起こるのか」「ではどうしたらいいか」という疑問に対して一つの答えを与えてくれる手段である。図1は放射光と物質の相互作用の一例を示したものであるが見ての通り、物質への放射光照射により新たなものを生み出すものではなく、物質の状態を探るためのものとなっている。放射光での実験手法を材料研究での立場と結びつけると、「結晶構造解析」は材料の構造を解明する、「X線吸収微細構造」は材料に含まれる元素の化学状態や局所構造を解明する、「蛍光X線分析」は材料を構成する元素やその量を解明する、といったものである。もちろんこれらの解析手法は放射光のみならず実験室光源においても古くから用いられているが、SPRING-8の放射光のいくつかの特性のうち、高い輝度、波長可変性、パルス性、高い平行性といったものを利用して。本項の研究例に則して具体例を挙げると、測定時間の大幅な短縮(日オーダーから数分へ)、適切な波長(エネルギー)選択、ミリ秒オーダーでの時間分解計測、サブミクロンオーダーの2次元分析であり、現在の諸技術の進歩をもってしても実験室系では不可能な測定環境を実現している。

ナノビーム技術の限界への挑戦

ナノポーラス材料、電池材料、ダイオキシン発生メカニズム、重金属汚染土壌の浄化メカニズムなどのような研究分野に対して、今後必要不可欠となっていく放射光の基盤技術がナノビーム集光である。研究例のほとんどはいわゆるバルクビームを用いたもので、照射面積から見れば平均的な情報ということになる。近年の研究では材料の性質を決める反応場が極微細な領域であることが明らかになっており、より正確に事象を理解するために上述の実験手法とナノビーム技術

を組み合わせた研究がキーとなっていくことが予想される。X線領域での集光光学素子の進歩は、放射光の歴史とともに歩んできたといえる。集光素子の種類としてはいくつかあるが、材料研究すなわち前項で述べたような実験手法に適したものは全反射ミラーによるものと、フレネル回折を利用したものの2種類となる。素子そのものは1950年代から使われているが、マイクロビームと呼べるものになるのは第2世代放射光施設が登場する1990年代以降である。KEKのPF(フォトンファクトリー)に代表されるような第2世代の放射光源を用いて、2枚の全反射ミラーを組み合わせるシステムで1 μm (8.5 keV)、フレネルゾーンプレートと呼ばれる回折型のもので0.5 μm (8.54 keV)といった実績がある。ところが集光サイズ、つまり空間分解能と集光したX線の明るさは相反する関係をもつため、第2世代の光源ではマイクロビームを達成しても応用研究に耐えうる明るさを満たすことは困難であった。SPring-8のような第3世代光源とともに、ビームサイズはnm(ナノメートル=10⁻⁹ m)のオーダーとなり、かつ明るい集光ビームが得られるようになった。代表的なビームサイズは全反射ミラー型で30 nm (15 keV)、フレネルゾーンプレートの場合で31 nm (8 keV)である。図2は、これらの集光ビームサイズの変遷をまとめたものである。XFEL(X線自由電子レーザー)のような新しい光源の登場と

ともにナノビームの限界への挑戦が始まると思われるし、それによって材料研究への新たな試みも生まれることであろう。

SPring-8での集光素子開発はこのような極限集光への挑戦ともうひとつ、ここでしか成しえていないこととして、高エネルギーX線領域での集光技術開発がある。全反射ミラー型では0.4 μm (80 keV)、フレネルゾーンプレートの場合で0.5 μm (100 keV)という結果が得られている。高エネルギーX線領域でのマイクロビームは、最近着目されている重金属元素(カドミウム、ウラン、アンチモン、ヨウ素など)を効率よく検出することができるため、材料研究の立場からも関心が高まっている。研究例では走査型顕微鏡によるカドミウム蓄積植物の分析として応用が開始されたところである。

以上のようにたった10年前までは夢物語と思えたビームサイズも光源となるSPring-8の登場で現実のものとなった。最近の研究や技術の進歩スピードを思えば、ナノビームを用いた材料研究が盛んになる日はすぐそこであろう。たとえば直径数百ナノメートルの1粒の触媒粒子の表層数十ナノメートルの化学状態の解明や細胞内の器官(小胞体やミトコンドリアなど)内の金属元素の分布などが直近の目標として達成されるであろう。この学術成果集の研究例が礎となり、新たな材料研究へと発展していくことが期待される

物質中の元素の種類・量がわかる

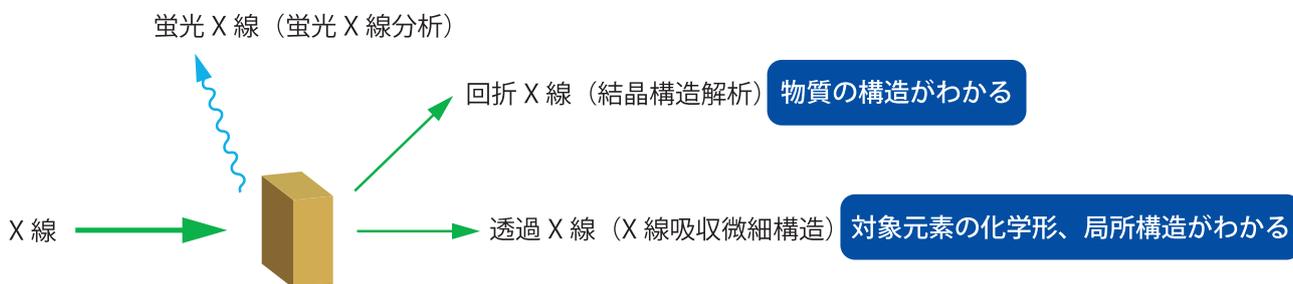


図 1. X線と物質の相互作用

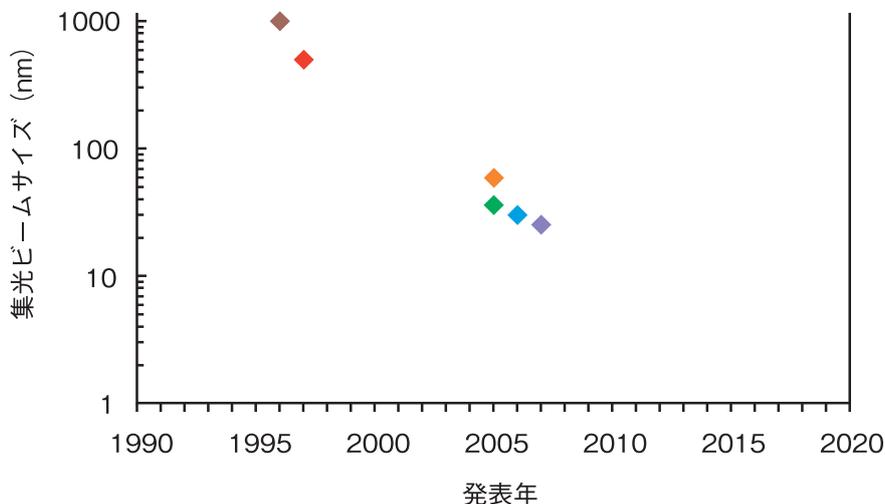


図 2. 集光ビームサイズの変遷

ガスを旺盛に吸着する 多孔性配位高分子の秘密を探る

活性炭が脱臭や水質浄化に活用されるのは、その表面に多数の微細な穴（細孔）をもち、有機物などを吸着するからだ。こうした細孔をもつ物質はナノ細孔材料と総称される。中でも近年注目を集めるのが金属イオンと有機分子によって合成される多孔性配位高分子である。多孔性配位高分子は、水素をはじめ、多様なガスを高密度で吸蔵でき、しかもさまざまな機能をデザインできるという長所をもっている。多孔性配位高分子のナノ細孔がガスを吸着するメカニズムは、世界に先駆けて SPring-8 で次々と解明されている。その快挙を水素吸蔵合金に関する研究成果とともに紹介しよう。

意図した機能をもつ ナノ細孔材料をデザインする

2002年2月、北川進教授率いる京都大学グループは、名古屋大学の高田昌樹助教授（現・理化学研究所主任研究員）、大阪大学の小林達夫教授、名古屋大学の坂田誠教授（現・名誉教授）らと共同で、開発済みだったナノ細孔材料に酸素を整然と吸着させる研究を開始した。このナノ細孔材料は、銅やコバルトなどの金属イオンと有機分子が結合した多孔性配位高分子で、室温で多様な気体を吸蔵できる。しかも数gでバスケットボールコートからサッカーグラウンドまでの表面積をもつのだ。「ナノ細孔材料によって気体を自在に集積できることを示したかったのです」と北川教授は目的を語る。

実験に使われたのは、 $0.4 \times 0.6 \text{ nm}$ （ナノメートル = 10^{-9} m ）の細孔をもち、酸素を吸着する CPL-1 という銅配位高分子である。試料粉末をマイナス 183°C に冷却し、粉末結晶構造解析ビームライン BL02B2 で放射光回折を行うと、酸素分子の吸着による回折パターンが観測された。獲得したデータを名大グループの考案した情報処理法で解析したところ、細孔には固体に近い凝集状態で整然と酸素分子が並んでいることが確認された。また酸素分子は細孔方向と平行に2列に並ぶはしご構造をとり、最も近接した分子間距離は約 0.32 nm であることも判明した（図1）。こうした

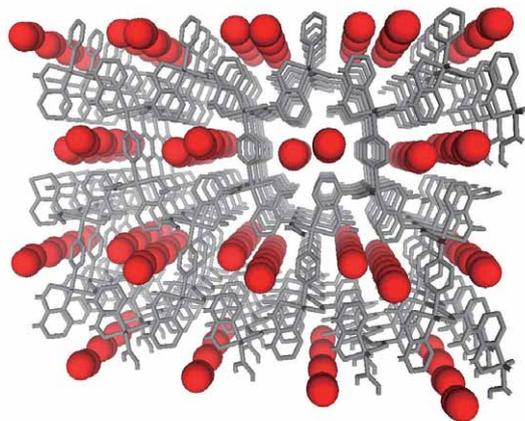


図1. 銅配位高分子 CPL-1 の構造モデル

CPL-1のつくる細孔に酸素分子(赤い球で示されている)が規則正しく並んでいる。

多くの新事実は2002年12月に米科学雑誌『Science』に紹介された。

燃料電池で期待される高い水素吸蔵能

合成が容易で自在にデザインできる多孔性配位高分子に水素が吸蔵できれば、燃料電池にも活用できる。2003年4月、北川進教授は、大阪女子大学の久保田佳基講師（現・大阪府立大学准教授）、JASRIの高田昌樹主席研究員（現・理化学研究所主任研究員）らと共同で、先に酸素吸着実験でも用いた CPL-1 に水素を細孔内に吸着させ、その水素分子の直接観測を試みた。一般に電子が1個しかない水素原子をX線で観測することは至難とされてきた。「ナノ細孔材料の合成を進めるために水素分子の振る舞いを知る必要があったのです」と北川教授。

試料は、高い角度分解能をもつ粉末結晶構造解析ビームライン BL02B2 に持ち込まれ、粉末X線回折実験が実施されたが、ここで得たデータも十分ではなかった。そこで高田主席研究員らは、希少なデータから電子密度を解析する新たな技術を開発した。

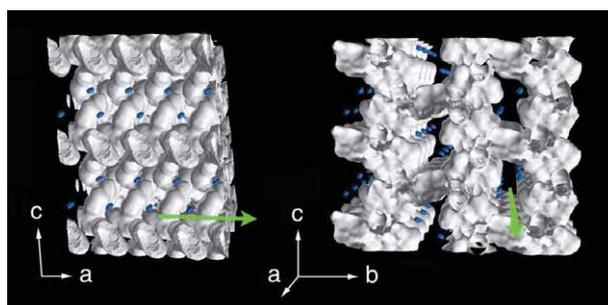


図2. 水素分子を吸着した多孔性配位高分子の電子密度分布

青い粒が水素。水素分子は細孔の中央ではなく、少し細孔壁に寄った位置に、しかし、配位高分子とは独立して規則的に配列していることがわかる。

Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Ryotaro Matsuda, Ryo Kitaura, Susumu Kitagawa, Kenichi Kato, Makoto Sakata, Tatsuo C. Kobayashi: Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed onto a Microporous Coordination Polymer; *Angewandte Chemie International Edition*; 2004, Vol. 44, page 922. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

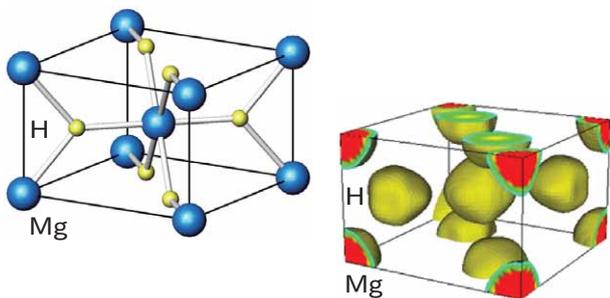


図 3. MgH₂ の結晶構造と等電子密度面

MgH₂の結晶構造(ルチル型構造)と電子密度 $\rho = 0.3e/(0.1 \text{ nm})^3$ で囲まれる面を描いた。マグネシウムは陽イオン、水素は陰イオンになり、イオン結合をしている。

こうしてディスプレイに映し出された電子密度分布図(図2)は、多孔性配位高分子の銅原子に結合した酸素原子の近くに水素分子が存在することを示した。しかも細孔壁面には凹凸があり、水素分子はくぼみにはまるように存在し、出入りが容易な状態だった。細孔と分子のサイズが合えば理想的な貯蔵法になることが確認されたのだ。この成果は独化学会誌『Angewandte Chemie(応用化学)』国際版に掲載され、ナノ細孔材料のイメージが表紙を飾った。

一方、水素貯蔵材料としてもっとも期待されるのは水素吸蔵合金である。2001年5月、豊田中央研究所の則竹達夫主任研究員、坂田誠名古屋大学名誉教授らは、水素化マグネシウムMgH₂という水素貯蔵合金の電子密度分布の解析を試みた。当時の水素吸蔵合金の水素貯蔵量は2重量%程度であり、軽量で水素密度の高い合金の開発が求められていた。マグネシウムは、7.6重量%という水素貯蔵能をもち、軽量だ。ただしMgH₂は300°C以上に加熱しないと水素は放出されない欠点をもっている。「これを克服するには基礎に立ち返り、MgH₂で結合を担う電子の分布を調べる必要があったのです」と則竹主任研究員は当時を振り返る。

MgH₂粉末をBL02B2に持ち込み、高輝度X線を当てると水素の電子密度分布がしだいに明らかになっていく(図3)。

ここで注目すべきなのは電子数だ。MgH₂のマグネシウム領域は半径0.09 nmの球状で、電子数は1.91個少ない陽イオン、水素領域は半径0.1 nmの球状で電子が0.26個多い陰イオンになっていた。つまり両者はイオン結合をしているのだ。また結晶内全体に広がる電子密度は非常に低く、金属結合は存在せず、マグネシウムと水素の電子が重なり合う共有結合がわずかに存在することも判明した。「水素を吸蔵すると水素原子は自由電子を引きつけて陰イオンとなり、マグネシウムは水素とイオン結合し安定な状態になるのです」と則竹主任研究員。研究成果は、2002年9月、学術論文誌『Applied Physics Letters』に掲載された。

アセチレンガスの吸蔵状態を解明

2006年、京都大学の北川進教授のグループは、ナノ細孔材料がアセチレンを吸着する過程の観測をBL02B2を使っ

て試みた。

アセチレンはナノ細孔と非常に強い相互作用をもち、細孔内に高密度で納まる一方で、吸着過程はいくつかの状態変化をとまることが北川グループの2005年のBL02B2での研究によって明らかにされ、英科学誌『Nature』に報告されていた。「反応性の高いガスの吸着材料として多孔性配位高分子を活用するためには、ガス分子導入以降の状態をさらに解明する必要があります」と北川教授は語る。

研究グループはBL02B2において、まず銅配位高分子粉末をガラスキャピラリー(極細ガラス管)に充填し、そこにアセチレンガスを導入した。圧力と温度を制御しながら、粉末回折データを測定。この際、すべての回折データを同時に二次元検出器で測定できるカメラ半径287 mmの大型デバイセラーカメラが活用された。

その結果、アセチレン分子は、飽和状態では細孔壁の酸素原子と水素結合し、高密度で吸着していることがわかった。また中間状態から飽和状態への構造変化は小さく、アセチレン分子と細孔壁との結合は飽和状態よりかなり弱いこともわかった(図4)。そして吸着後、結晶格子は中間状態でいったん膨張し、その後、細孔の方向にスライドして変形し、飽和状態に達して収縮しており、アセチレン分子の形状と細孔壁との相互作用によって柔軟に構造を変化させながら取り込まれることが明らかになった。この成果は2006年7月『Angewandte Chemie』国際版に掲載された。

ナノ細孔材料は、天然ガスの低圧安定吸蔵や温暖化ガスの吸着、有害物質の分離などへの応用、さらに超伝導材料や磁性材料開発の可能性も高く、今後の成果が予測される。

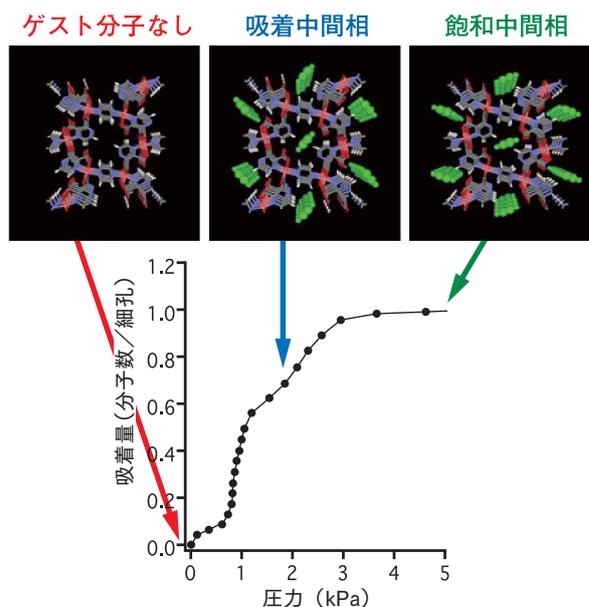


図 4. 吸着等温線とそれぞれの吸着量に対応する結晶構造

ナノ細孔の方向から見たもので、緑色で描いた分子がアセチレン分子。アセチレン分子とその両側の酸素原子との間に化学結合はほとんど見られない。

太陽電池、燃料電池を「ナノレベル」で進化させる

石油をはじめとした化石燃料は有限の資源であり、これに依存したライフスタイルを永続することはできない。また大気汚染物質や二酸化炭素の排出量の増大によって環境問題を深刻化させることが懸念されている。この観点から、代替エネルギーとしての太陽光、風力、潮力などへの注目が集まり、燃料電池の開発も各国が精力的に進めている。SPring-8の高度な分析能力は、こうしたさまざまな代替エネルギー開発の根幹をなす研究でも数多くの成果をものにしていく。ここでは、太陽電池の新素材の開発、燃料電池の原子・電子レベルでのメカニズム解明に関するナノレベルの研究実績を紹介しよう。

液晶の性質をもつ有機半導体の設計

太陽電池は理想的な発電システムだが、製造コストの高さとエネルギー変換効率の低さというネックがある。こうした課題を克服できる素材として、期待されているのが有機半導体である。作製プロセスが複雑であり、製造コストが高くついでしまうシリコン系半導体と比較して、有機半導体は軽く、加工成形性に富み、製造コストを低減できる可能性も高い。しかし、高い電荷輸送能をもつ材料が現状では少ないというのが問題点であった。

東京大学の相田卓三教授の研究グループが、有機半導体の有力候補として目をつけたのが「縮環ポルフィリン銅錯体」である。この有機分子は葉緑素と類似した性質をもつ。すなわち、光をたくさん吸収し、光から電気を発生することができる。

有機半導体の候補となる導電性高分子の多くは2重結合と単結合が交互に並んだ構造になっている。この構造をπ共役(パイきょうやく)と呼ぶ。これによって電子の連携がスムーズになり、導電性を発揮する。縮環ポルフィリン銅錯体は、このパイ共役系のサイズが大きい。これは電子輸送能の高さにも関連する。

ただし固体結晶の有機半導体材料は“硬い”ために、大面積の薄膜化などの加工成形性が低い。一方、液晶のような“柔らかい”材料では、加工性には優れているものの電子輸送能が劣る。したがって、加工形成性と高い電子輸送能を兼ね備えた有機半導体材料の開発が望まれていた。「私たちは、せっけんからヒントを得ました。せっけんは、親水部と疎水部があることで、自発的に高い秩序構造を形成しているのです」と相田教授。水に溶けやすい親水性と溶けにくい疎水性を備えることで、有機物でありながら液晶状態が保てるのではと期待したのである。

そこで、2006年4月、縮環ポルフィリン銅錯体分子の周辺部の一方に親水性側鎖、他方に疎水性側鎖を導入し、「両親媒性」という性質をもつ分子を設計した。そしてこれを120°Cに加熱してから室温までゆっくり冷却した。すると分子は、自発的にカラム状(筒状)に集積し、液晶状態を示したのだ。しかも電子輸送能を調べてみると、室温液晶材料として従来の最高値の10倍の速度が確認された。

ではなぜ高い電子輸送能と液晶性を兼ね備えているのか。相田教授は分子の配列構造に鍵があると考え、理化

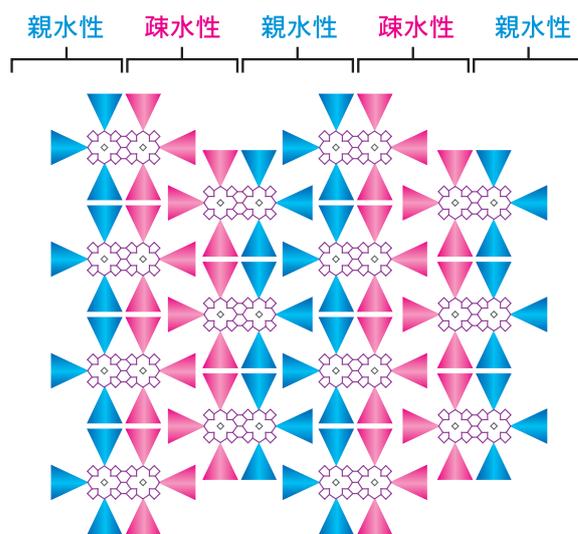


図1. 両親媒性分子の2次元分子配列構造の模式図

紙面垂直方向にできているカラム(筒状構造)の断面。縮環ポルフィリン(紫)に対し、親水性側鎖(青い三角)と疎水性側鎖(赤い三角)による両親媒性を付与することで高い電子輸送性を示す構造が実現されている。

学研究所放射光科学総合研究センターの高田昌樹主任研究員、JASRIの佐々木園主幹研究員らに相談し、ここでSPring-8の「2次元小角散乱測定」が活用されることとなった。これは試料物質にX線を照射し、小さな角度で散乱されるX線の情報から物質のナノレベルの構造を可視化する手法である。この測定の結果、期待通り、親水性の相と疎水性の相が3~4 nm(ナノメートル=10⁻⁹ m)間隔で分離していることが明らかになった(図1)。両親媒性によって縮環ポルフィリン銅錯体をカラム状に集積させたことで高い電子輸送能を実現できたのである。

2008年10月、この研究成果は、化学分野の世界最高峰の雑誌とされる米国化学会誌『Journal of the American Chemical Society』で、世界初の快挙として詳報された。

燃料電池のメカニズムを原子レベルで解明

水素を供給すれば電気エネルギーを生み、排出されるの

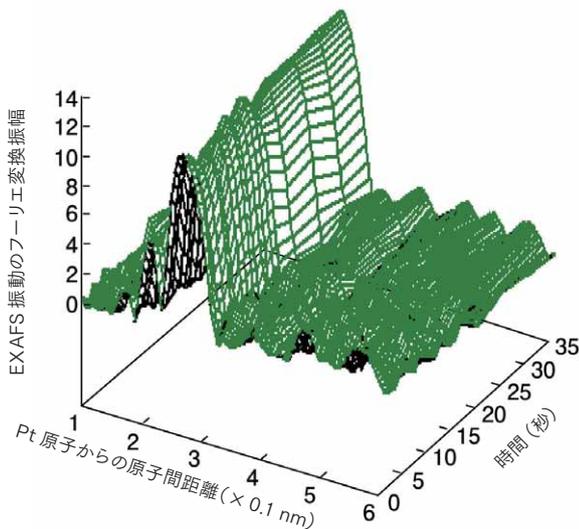


図 2. 燃料電池の電位変化過程におけるPt触媒の構造変化

Ptの吸収端の1つ(L_{III}端)における1秒ごとのPt触媒の構造変化の様子を示している。電池がつき始めて、時間の経過とともに白金に酸素が結合していることがこのデータから判明した。SPRing-8と共同で開発したX線吸収微細構造法(TG-QXAFS)によって測定。

は水のみという燃料電池を搭載した燃料電池車の実用化が望まれている。しかし燃料電池に課題は多い。例えば、陽極(カソード)起電力の改善や白金(Pt)の溶出による触媒劣化の解消。そして実用化を妨げる最大の課題は、高価な白金を大量に使用することによる高価格である。

この問題の解決を目指し2005年4月、東京大学の岩澤康裕教授、唯美津木助手(現・分子科学研究所准教授)、トヨタ自動車、豊田中央研究所、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設、鳥取大学などの共同研究チームが誕生した。

「燃料電池において白金より優れた触媒はまだないのですが、高価でもっとも耐久性のある白金触媒でさえも使用とともに劣化が進行するため、触媒自体のさらなる開発が必要です。そこで私たちは、燃料電池作動時に触媒表面で起こっている電気化学的反応の原子サイズでの解明を目指しました」と唯准教授。

このサイズの構造分析のためには、X線吸収微細構造

(XAFS)という観察手法がある。原子にX線を照射すると、X線を吸収し、電子(光電子)を発する。この光電子の波が隣接する原子に散乱され、干渉し合うことで、X線吸収スペクトルにEXAFS(広域XAFS)振動と呼ばれる独特の振動が探知される。この振動を解析すると、Pt-PtやPt-O結合の距離や数を知ることができる。ただし一般的なXAFSでは、1点1点エネルギーを変えて測定するため、1つの測定に10分ほどかかり、触媒反応のような速い時間における変化は追跡できない。

そこでDXAFS(エネルギー分散型XAFS)とQXAFS(クイックXAFS)という測定技術が開発された。DXAFSとは、多様な波長のX線を含んだ放射光を1つの焦点に集め、その焦点に試料を置いて一挙にスペクトルを測定する。またQXAFSは、多様な波長のX線を分光する分光器を高速で動かすことにより、速い測定を可能にするものである。

この研究グループは、QXAFSをさらに発展させた新しい測定手法も開発し、高輝度のX線を照射することに加え、微小な動的変化をとらえる技術を駆使した結果、1秒ごとの時間分解能で燃料電池触媒の変化を観察することに成功した。

その結果、燃料電池作動条件下におけるカソード白金ナノ触媒の酸化還元挙動を世界で初めてとらえ、電池作動時の電圧変化によって引き起こされるカソード触媒表面の反応メカニズムが明らかになった(図2)。特に重要な発見は、開回路電圧よりも電池セルの電圧が増加すると、白金触媒内部に酸素が潜り込み始め、触媒の溶出を引き起こす様子が観察されたことである(図3)。この酸素の潜り込みこそが白金触媒劣化の主因と考えられる。

「放射光を使って実際に観たことで、燃料電池が作動する仕組みが初めて解明され、実用化に向けた電極触媒劣化への対策の指針が得られました」と唯准教授は成果を語る。

研究内容は、2007年5月、化学分野における世界最高峰の化学雑誌であるドイツ化学会誌『Angewandte Chemie』国際版に掲載された。そしてこの成果は、燃料電池における白金の大幅低減化、代替材料開発の指針として、世界の科学技術者に活用されている。

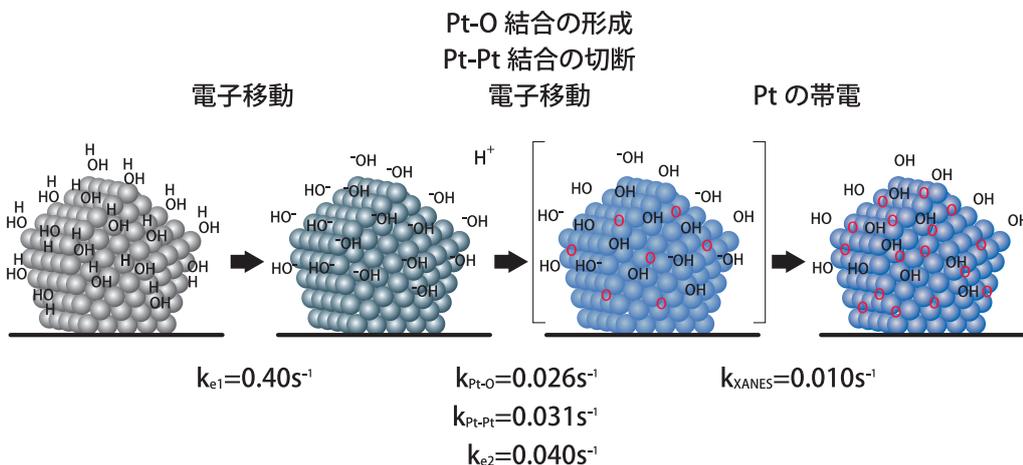


図 3. 白金触媒の溶出と劣化のメカニズム

開回路電圧よりも電圧が増加すると、白金触媒の内部に酸素が潜り込み始め、白金触媒が溶出する引き金になり、これが電池劣化の原因となる。

「完全燃焼しても生成される理由」を解明

強い毒性をもつ物質の多いダイオキシン類は、金属精錬の燃焼工程、紙などの塩素漂白工程など、さまざまな場で発生しているが、ごみ焼却炉の燃焼工程における不完全燃焼が最大の発生源とされる。そのため近年、ごみ焼却炉では、800℃以上の高温で完全燃焼を図り、急速冷却し、排ガス中のダイオキシンを活性炭で吸着するといった処理が施されるようになり、ダイオキシンの排出量は減少している。ただしこうした処理にもかかわらず、なおダイオキシンは発生している。そのメカニズムが、SPring-8における分析によって世界で初めて解明され、ダイオキシンをシャットアウトするための貴重な研究成果と注目されている。

ダイオキシン発生での銅化合物の役割

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(PCDD)とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)をダイオキシン類と呼ぶが、PCDDは75、PCDFは135の種類がある。つまりダイオキシンとは、210種類の化学物質の総称である。酸素をはさんだ2個のベンゼン環に1個から9個の塩素が結合している構造が共通している。骨格の構造と塩素が結合している部位と数によって毒性が異なる。

ごみ焼却炉において、ダイオキシンの排出抑制策がさまざま模索され、近年では、完全燃焼と炉内温度の管理が実践されている。にもかかわらず、ごみ焼却炉で排ガスが冷却される過程でダイオキシンは再合成されている。

排ガスには、「飛灰」と呼ばれる煤塵が含まれており、これが冷却されていく過程で再合成が始まり、300~400℃で最大量になり、200℃を下回ると終息する。そしてこの排ガス中での反応には触媒が存在する。ごみに含まれる銅線や基板、顔料などに含まれる銅が銅化合物をつくり、これが触媒の役割を果たし、再合成に寄与していることが、数々の実験で確かめられているのだ。しかし、その触媒作用の実際の反応については、これまで明らかにされていない。

「私たちは、ダイオキシン生成において銅化合物がどのような作用をもたらすのかを詳細に解明したいと考えたのです」と語るのは、京都大学大学院工学研究科で都市環境工学を専攻する高岡昌輝准教授。彼は、ごみ焼却炉の冷却過程で生じるダイオキシンの再合成を防止して、排出量を減らす研究を続けてきたが、この研究には再合成のメカニズムの詳細を知る必要があった。飛灰冷却の過程で本当に銅化合物がダイオキシンの合成に寄与しているのか、どのような銅化合物がどのようなメカニズムで再合成を促進しているのか、を解明するというのである。

秘密解明の切り札「XAFS」

その謎を解く切り札として期待されたのが、SPring-8のXAFSビームラインBL01B1だった。XAFS(ザフス)は、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)の略称である。試料にX線を照射しながら、エネルギーを連続的に変化させ、物質により吸収されるX線量を測定する。するとエネルギー吸収量が急激に増加する「吸収端」と呼

ばれるエネルギー領域が観察される。吸収端は元素ごとに異なり、吸収端の周りでは、吸収スペクトルに微細な変動が観察される。この吸収量の変化の様子を「吸収スペクトル」と呼ぶ。吸収スペクトルは物質の原子構造を反映している。これがXAFSである。

XAFSの解析は、吸収端の極近傍の領域と、吸収端より上で少し離れた領域の2つに分けて行われる。前者の領域の微細構造をXANES、後者の領域の微細構造をEXAFSと呼ぶ。XANESは電子状態に敏感なため、X線吸収原子の価数や結合している原子の元素種とその割合がわかる。EXAFSはX線吸収原子から発生した光電子の波と周りの原子で散乱された光電子の波が、強めあったり打ち消しあったりすることで現れるため、X線吸収原子から周りの原子までの距離やその個数(配位数)を知ることができる。

2000年10月から高岡准教授らのグループは、焼却炉から採った飛灰中の銅の分析をSPring-8で始めた。大学内で温度やガスの状態を実際の焼却炉内とほぼ同じ環境にして得た飛灰をSPring-8に持ち込んで分析を試みたが、満足できる結果は得られなかった。そこで2003年10月から飛灰の実物をガラス容器に入れ、温度やガスの状態を実際の焼却炉内と同様にして直接その場での観察が開始された(図1)。

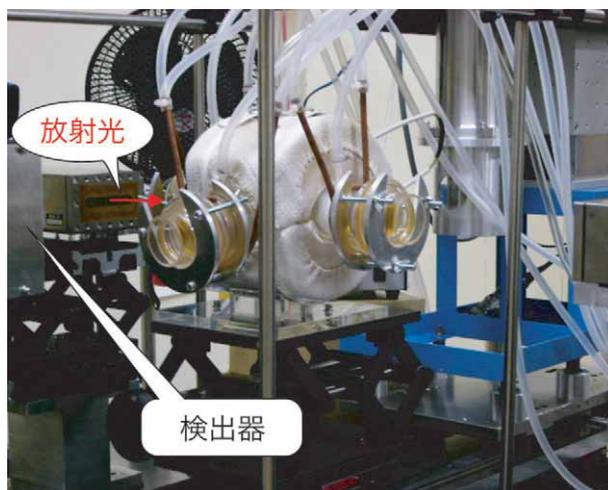


図 1. SPring-8 のビームラインでの実験

白い容器に飛灰を入れ、放射光を照射。容器中は焼却炉と同じ温度に加熱して測定を行う。

重金属汚染土壌を浄化する植物の秘密を探る

ある種の植物は、生長の過程で環境から重金属を取り込み、体内に高濃度に蓄積する。生育土壌の300倍の濃度の重金属を濃集する例も報告されている。この蓄積作用を活用して重金属で汚染された土壌を浄化するファイトレメディエーション（植物を用いる環境修復）が近年注目を集めている。この特殊な現象を実用的な環境浄化技術とするためには、植物の体内での重金属のふるまいを知る必要がある。そのためには重金属元素の細胞レベルでの分布や化学形態の解明を行わねばならないが、SPring-8の高エネルギーX線マイクロビームがこれを可能にした。その世界初の研究成果を紹介しよう。

生きたままの植物の含有元素を測定

重金属元素を取り込んだ植物を刈り取ることで、土壌から有害な重金属元素を除去するのがファイトレメディエーションだ。従来の重金属汚染土壌の浄化法と比較すると省エネルギーかつ安価で、環境にもやさしい。ヒ素、鉛、カドミウム、クロム、放射性元素などで汚染された土壌は世界各地で問題となっており、ファイトレメディエーションの潜在的な需要は大きい。

ただし重金属の超蓄積性を示す植物は、全植物のごく一部にすぎない。例えば、2001年にイノモトソウ科のモエジマシダにヒ素の超集積性が認められたが、これは、陸上植物としては、初めて報告されたヒ素超集積性植物であった。その後、日本でもアブラナ科のハクサンハタザオに亜鉛やカドミウムの超集積性が見出された。重金属高集積植物のファイトレメディエーションへの応用はまだ端緒についたばかりである。

さまざまな重金属高集積性植物を見つけ出し、これらを土壌浄化に活用するには、重金属をどこにどのように蓄積するのか、なぜ一般の植物よりも高濃度に蓄積できるのかなど多くの疑問を解決する必要がある。

2003年4月、この疑問への答えを、X線による画像化の手法で得る研究を開始したのが、中井泉教授、保倉明子助教（現・東京電機大学准教授）ら東京理科大学理学部の研究グループだった。数多くの植物の重金属高集積性を調べていた同グループは、日本でモエジマシダによる土壌浄化の事業化をスタートしていた建設会社株式会社フジタの北島信行博士との出会いからモエジマシダにターゲットを絞った。ヒ素高集積性の解明を目指したが、 $1\mu\text{m}$ （マイクロメートル $=10^{-6}\text{m}$ ）の分解能での解析が必要だった。「細胞レベルの元素分析と化学形態分析ができるのは、X線マイクロビームと蛍光X線を組み合わせたSPring-8の分光分析ビームラインBL37XUしかありませんでした」と中井教授は語る。

葉に至るまでのヒ素の変遷を解明

X線を試料に照射すると試料構成元素の内殻の電子が励起・放出され、生じた空孔に外側の電子が移る（遷移）と、この2つの電子のエネルギー準位の差に応じた蛍光X線が発生する。この蛍光X線のエネルギーは元素に固有であるため、得られたスペクトル（波長ごとの強度の分布）から構成元素を

知ることができ、蛍光X線強度から、元素濃度を求めることができる。この分析法を蛍光X線分析（XRF）という。ただし放射光を使わないXRFでは、X線の平行性が悪いので $10\mu\text{m}$ の空間分解能の分析が限界で、植物組織内の複雑な元素の足どりを細胞レベルでつかむのは難しい。そこで放射光の高い輝度と平行性をいかしてX線をマイクロビーム化し、含有元素の二次元分布を測定するのが放射光マイクロビーム蛍光X線分析（SR- μ -XRF）である。

SR- μ -XRFは生きたままの植物や生鮮組織の測定が可能だが、植物の組織・細胞レベルで元素分布を明らかにするためには、測定中に乾燥などによる組織の収縮・変形や含有元素の移動・流出のない試料調製を行うための工夫が必要である。中井教授たちは植物学の専門家の協力を得て、植物の栽培と試料作成のノウハウを蓄積していった。例えば、細胞レベルの構造を保持するには、試料を急速凍結し、細胞内での氷晶生成を抑えることで、細胞レベルでの試料形状を保つという手法をとる。この凍結法を用いることで、生きた状態に近い試料のXRFイメージングを可能にし、元素分布と植物組織構造の解剖学的な位置関係の測定が期待できるようになった。

また試料の厚みもきわめて重要である。 $150\mu\text{m}$ 程度の切片では植物細胞が数個重なってしまい、1つの細胞の分布を

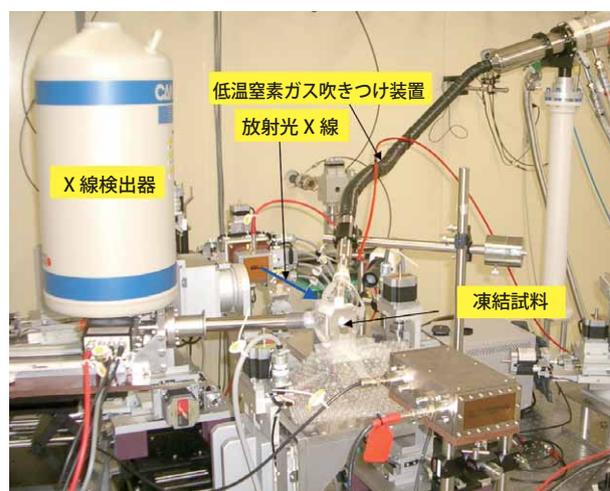


図1. XRF測定風景

生きた状態に近いモエジマシダの凍結切片の分析もBL37XUで可能になった。

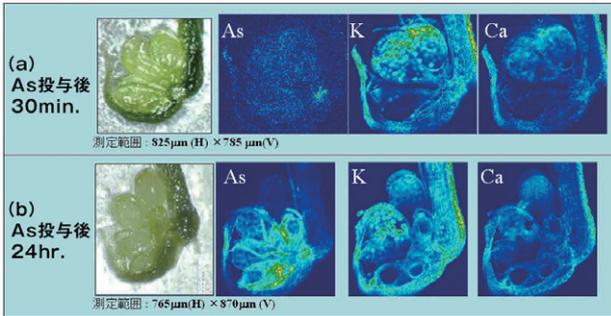


図 2. モエジマシダの葉（羽片）の辺縁部におけるヒ素、カリウム、カルシウムの XRF 二次元イメージング

(a)ヒ素投与後30分の各元素の分布。30分でモエジマの羽片の孢子囊の基部までヒ素は到達する。
 (b)ヒ素投与後24時間の各元素の分布。ヒ素は孢子囊の基部に濃集するが、孢子の中に入ることは抑制されている様子が観察される。

知ることができない。研究グループは、手法を工夫し、厚さ10~20 μmの凍結切片の作成に成功した。

こうした入念な準備の末、SPring-8での計測が開始された(図1)。モエジマシダは、株式会社フジタの北島氏と理化学研究所の阿部知子博士の協力のもとに栽培を行い、最適な生育条件の試料を分析に供給できた。モエジマシダをヒ素水溶液に移し、一定時間経過した後、葉から凍結切片を作成する。そしてこの試料に約2 μm角のマイクロビームを使い、3 μm間隔で0.3秒ごとの走査を行う。すると時間とともにヒ素の分布が広がる様子が可視化された(図2)。

なんとヒ素は投与から30分後には「ヒ素収納庫」の役割を担う葉の周縁部に到達していた。驚くべき迅速さである。この部位でヒ素は通導組織にまず集積し、側糸と偽包膜に優先的に分配されることもわかった。

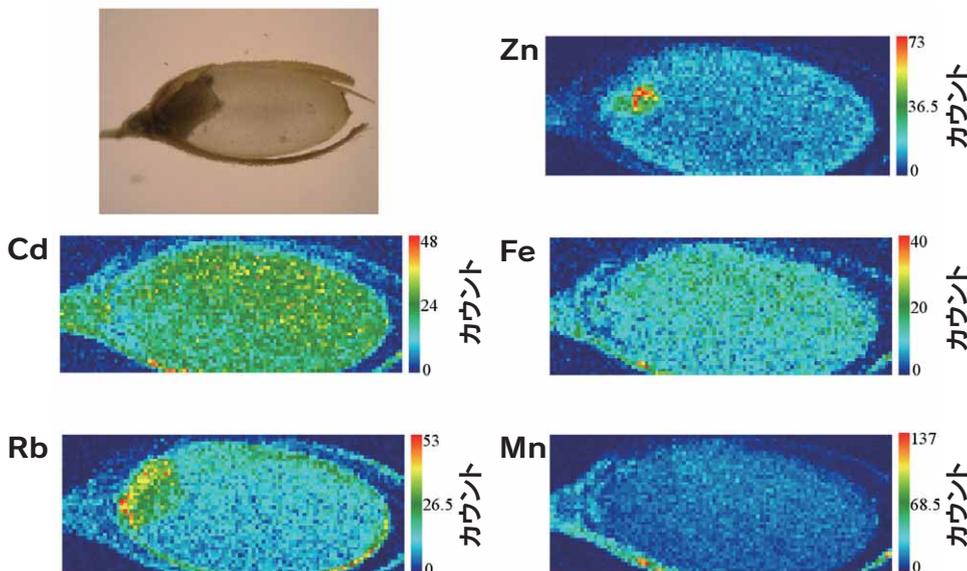


図 3. 1 ppm の Cd を添加して栽培した玄米における各元素の分布
 必須元素の亜鉛は胚に濃集しているが、カドミウムは白米として食べている胚乳に均一に分布していることがわかった。

米に含まれるカドミウムも高感度に分析

研究グループは、カドミウムを蓄積するハクサンハタザオ、ヘビノネゴザなどさまざまな植物も研究している。ヒ素などと比べ原子番号の大きいカドミウムの内殻の電子を励起するには、SPring-8の高エネルギー放射光が不可欠である。JASRIの寺田靖子主幹研究員のグループは、BL37XUにおいて、1 μmの高エネルギーX線ビームによるSR-XRF分析を世界で初めて実現し、カドミウムの細胞レベルの分析ができる世界唯一の実験ステーションとなっている。

ハクサンハタザオの葉について、カドミウムや共存する元素の分布も調べると、カドミウムは、亜鉛やマンガンとともにトライコームに蓄積されていた。トライコームとは葉の表面に点在する毛状突起組織で、直径20 μm程度の微細な細胞からなる。X線マイクロビームで分析したところ、その節においてカドミウムが濃集していることが明らかになった。さらにX線吸収スペクトルによりトライコーム細胞内に蓄積されたカドミウムの化学形態を調べたところ、酸素あるいは窒素と結合していることがわかった。

一方、研究グループは、イネに含まれるカドミウムの二次元分析も試みた。玄米のカドミウム含有量は法規制対象だが、植物中の微量カドミウムの分析はきわめて手間のかかる難しい分析とされる。しかし高エネルギーSR-XRFをおこなうことで玄米内のカドミウムの分布を容易に調べることができる。その結果、カドミウムを1 ppm添加して栽培したイネの玄米において、カドミウムは可食部の白米(胚乳)に均一に分布していて、精米しても取り除けないことが明らかになったのである(図3)。

こうして同グループは、植物中のヒ素やカドミウムの蓄積部位と化学形態を世界で初めて細胞レベルで解明した。中井教授は「高エネルギーSR-XRFは植物中の重金属元素の分析に大変威力を発揮します。放射光によって今後も重金属超蓄積植物の仕組みを明らかにしていきます」と意欲を語る。

世界最短波長のレーザー電子光ビームでクォークに迫る

SPring-8ではクォーク核物理研究も行われている。クォークは陽子や中性子のような重い質量をもった粒子、すなわちハドロンを構成する素粒子だが、クォークがハドロン内にどのように閉じ込められているか、どのような閉じ込め形態が可能か、さらには、本来は軽いクォークが閉じ込めの際にどのようなメカニズムで質量を獲得するかは、まだ明らかになっていない。これらの謎を解明することを目指すクォーク核物理研究において、レーザー電子光ビームと呼ばれるまったく新しい方法で生成された光ビームの有効性が明らかになってきた。

レーザー電子光とは、「レーザー・逆コンプトン光」とも呼ばれ、レーザー光線が電子ビームによって跳ね返された結果得られる高エネルギー光ビームである。

大阪大学核物理研究センターを中心とするLEPS(Laser-Electron Photon at SPring-8)グループは、SPring-8の8 GeV蓄積電子ビームに、波長350 nm (ナノメートル= 10^{-9} m)で3.5 eVの紫外レーザー光を正面衝突させることによって、最高エネルギーが2.4 GeVのレーザー電子光ビームを生成し、原子核実験を行っている。

光のエネルギーと波長は反比例するので、エネルギーが3.5 eVから2.4 GeVと7億倍に増幅される際に波長は7億分の1の0.5 fm(フェムトメートル= 10^{-15} m)に短縮される。レーザー電子光ビームの生成には、大強度でかつ軌道の安定した高エネルギー電子ビームと大強度のレーザーと、その2つを精度よく衝突させる技術が不可欠だ。LEPSで得られるレーザー電子光ビームは世界最高エネルギー(世界最短波長)を誇っているのだ。

0.5 fmは、非常に短い波長だが、それでも核子、つまり原子核を構成する陽子や中性子と同程度の大きさである。従って日常的な意味で2.4 GeVのレーザー電子光で核子やその中のクォークを直接見ることはできない。レーザー電子光で、クォークの世界を探るとき、重要になるのは光の一面である「波」としての性質ではなく、純粋なエネルギーの塊である「粒子(光子)」としての性質だ。

LEPS施設では、毎秒 10^6 個以上の光子が生成され、水素や原子核の標的に照射されている。エネルギーの塊である光子は、原子核内でさまざまな種類の電荷を帯びた粒子・反粒子の対に姿を変え、光核反応を起こす。クォークには、アップクォーク、ダウンクォーク、ストレンジクォーク、チャームクォーク、ボトムクォーク、トップクォークの6種類があり、陽子や中性子はアップクォークとダウンクォークでできている。2.4 GeVの光子を使うと陽子や中性子を構成するアップクォークとダウンクォークよりずっと重いストレンジクォークと反ストレンジクォークの対を生成することができる。

ストレンジクォークを含む複数のクォークからなる複合粒子はハドロンと呼ばれる。このハドロンは、 10^{-20} 秒以下といった驚くべき短寿命で、すぐに崩壊してしまうので、それ自体を確認することは困難である。しかしそのような短寿命のハドロンの生成と崩壊の様子を調べることによって、クォーク閉じ込めの機構が明らかになっていくものと期待されている。

常識を覆し、不可能を可能にする

こうした期待を背景として、LEPSで世界に先駆けて発見されたのが、1個の反ストレンジクォークと4個の通常のクォークで構成されるペンタクォーク粒子である。

少し専門的になるが、レーザー電子光には、

- (1)直線及び円偏光したレーザー光を用いることにより、簡単にスピンの偏極した高エネルギー光ビームを得ることができる。
- (2)原子核・素粒子実験にとってバックグラウンドの源となる低エネルギー(~100 MeV以下)の成分が光ビーム中にきわめて少ない。
- (3)光ビームの指向性がよく、コンパクトな検出器系が使用できる。

という3つの優れた特徴がある。中でも高いスピン偏極度は、従来の電子ビームの制動放射による光ビーム生成では達成できなかったことである。

ハドロンの世界では、力のやりとりは粒子の交換によってなされるが、通常は同時にいろいろな粒子の交換が可能であり、このことが実験データの解析を複雑なものにしている。

しかし、光子の偏極方向と、ハドロン生成の際に放出されたメソン(中間子)の角度相関を見ることによって、交換された粒子についてある程度わかるようになるのだ。クォークはハドロンから自由に単独で取り出すことはできないので、ハドロン構造を研究する上で、どのような反応で生成されやすいかを調べられるということは、大きな利点といえる。解析を難しくしている特性を、有力な手がかりとして活用できるようになったのだ。LEPSにおける研究によって、これまで常識とされていたことが次々と覆されているのである。

レーザー電子光ビームの強度は、入射するレーザー強度に比例する。LEPSでのレーザー電子光ビーム強度も、蓄積電子ビームを随時補填するトップアップ運転、レーザー発振器そのものの改良、レーザーを2本同時に入射するパラレル入射の導入などで、この10年間で数倍にまで強化された。今後は、さらに短波長のレーザーを導入することにより、より高いエネルギーのレーザー電子光ビームを生成することを目指している。

これらがクォークの謎を解き明かしていくためのさらに強力な武器となるのである。

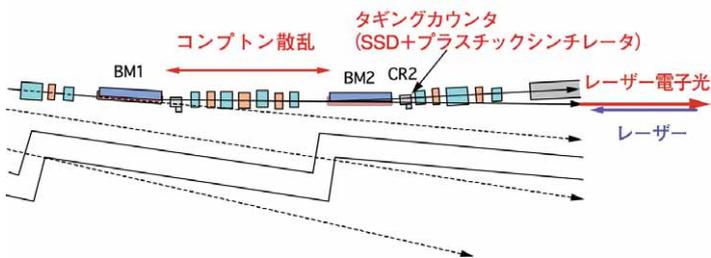


図 1. 蓄積電子ビームとレーザーを衝突させる部分の構造図

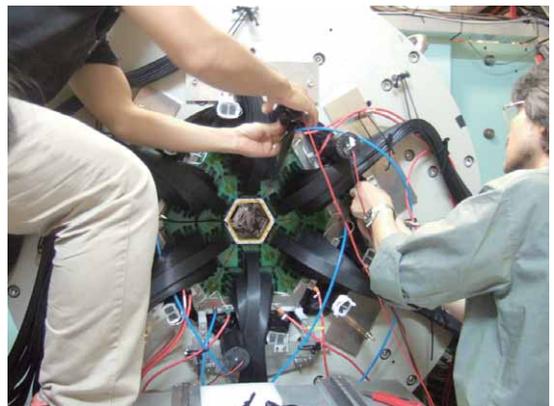


図 2. 荷電粒子検出器とその調整の様子

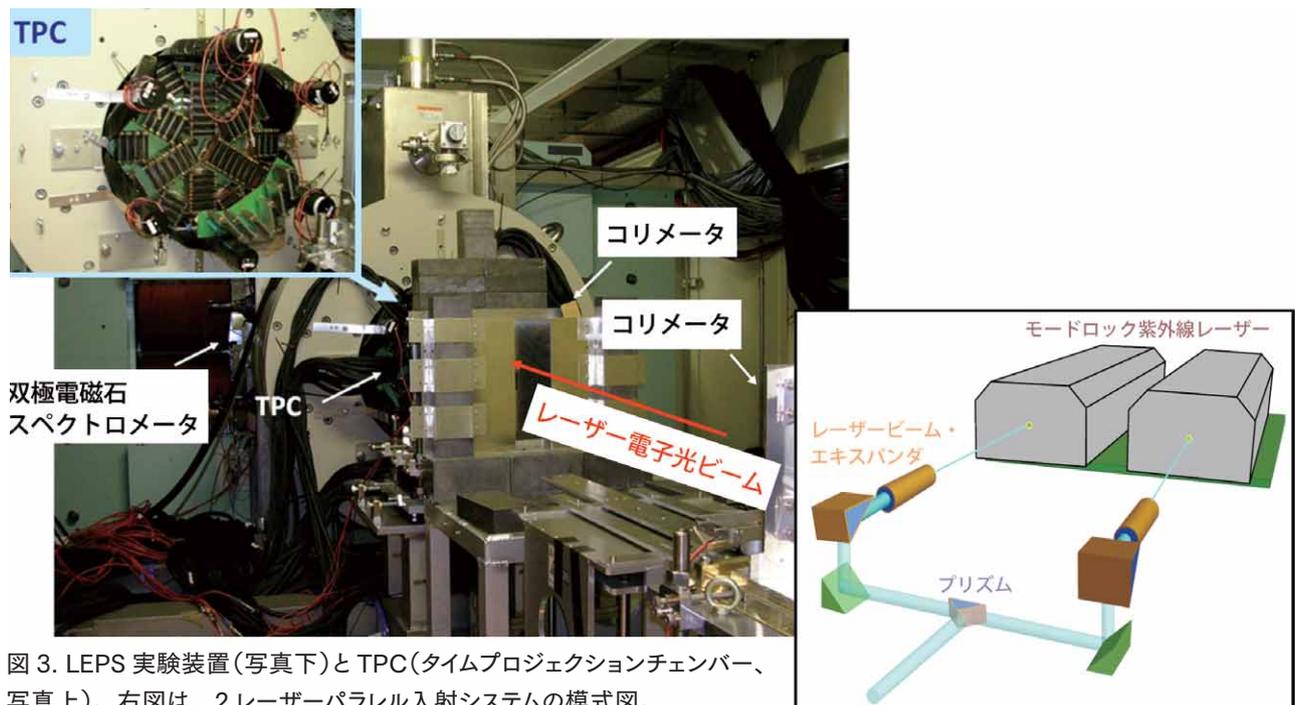


図 3. LEPS 実験装置(写真下)と TPC(タイムプロジェクションチェンバー、写真上)。右図は、2 レーザーパラレル入射システムの模式図。

核物理学 30 年来の夢 「5 クォーク粒子の発見」

それ以上分割できない究極の素粒子であるクォーク。陽子や中性子は、3つのクォークからできている。ところが4つ以上のクォークからできた粒子は、理論的にはありうるが、その存在を確認できないまま 21 世紀に突入した。なにしろクォークは、 10^{-18} m という超微細さに加え、単独では存在しえないという特性のため、きわめて扱いにくい。ところが、2003 年、SPring-8 の高エネルギー光ビームによって、なんと 5 個のクォークからなる粒子が発見された。世界の物理学者の数十年来の夢が果たされたのである。それはハプニングともいえる出来事ではあったが、科学者の高度な仮説設定能力と高輝度ビームのパワーの賜でもあった。

ロシア人物理学者の予言

クォークには、アップ(u)、ダウン(d)、ストレンジ(s)、チャーム(c)、ボトム(b)、トップ(t)の6種類がある。ただし地球上で安定なのはuクォークとdクォークのみ。しかも実験で観測されるのは複数のクォークからなる複合粒子「ハドロン」のみだ。クォークどうしを強く結びつける力は、電磁気的な力とは異なる。その力には3種類あり、便宜的に「赤」「青」「緑」と光の3原色にちなんだ名前がつけられ、これらを「色電荷」と呼ぶ。3色のクォークには、補色関係の色電荷をもつ反クォークも存在する。

「自然界には白色のハドロンしか存在しない」という法則があり、従来、2種類のハドロンしか確認されていない。赤、青、緑の3個のクォークからなるバリオンとクォーク・反クォーク対のメソン(中間子)である。バリオンは3原色の混合によって「白」になり、メソンは色と補色の混合によって「白」になる。例えば陽子は2つのuクォークと1つのdクォークからなり、中性子は1つのuクォークと2つのdクォークからなる。

クォークの基礎理論である量子色力学(QCD)によれば、4つのクォーク(2つのメソン)や5つのクォーク(メソン+バリ

オン)も存在してよいはずだが、世界の物理学者の30年以上の探索でも確認することができなかった。

その「果たせぬ夢」に先鞭をつけたのが大阪大学核物理研究センターの中野貴志教授を代表とし、日本原子力研究所(現・日本原子力研究開発機構)、JASRI、国内外19の大学・研究所からなるレーザー電子光研究グループ(LEPS)である。

その端緒は2000年2月に開かれた。オーストラリアのアデレードの国際会議に出席した中野教授は、ロシアの理論物理学者ペトロフ・ジャコノフ博士と昼食をとともにした。ジャコノフ博士は、 Θ^+ (シータプラス)という2個ずつのuクォークとdクォーク、1個の反sクォークからなる5クォーク粒子、つまり(uudds)が1530 MeV(1 eV=1.783×10⁻³⁶ kg)の質量をもち、その崩壊幅(質量のふらつき)が15 MeV以下であると予言した。崩壊幅が狭いほど単位時間に崩壊が起こる確率が小さい。この昼食の席で博士は「SPring-8のレーザー電子光ビーム施設で Θ^+ 粒子を探すべきだ」と中野教授に勧めた。博士は、SPring-8の建設がほぼ終わっていることを知っていたのだ。

2000年12月、中野教授たちはSPring-8のレーザー電子

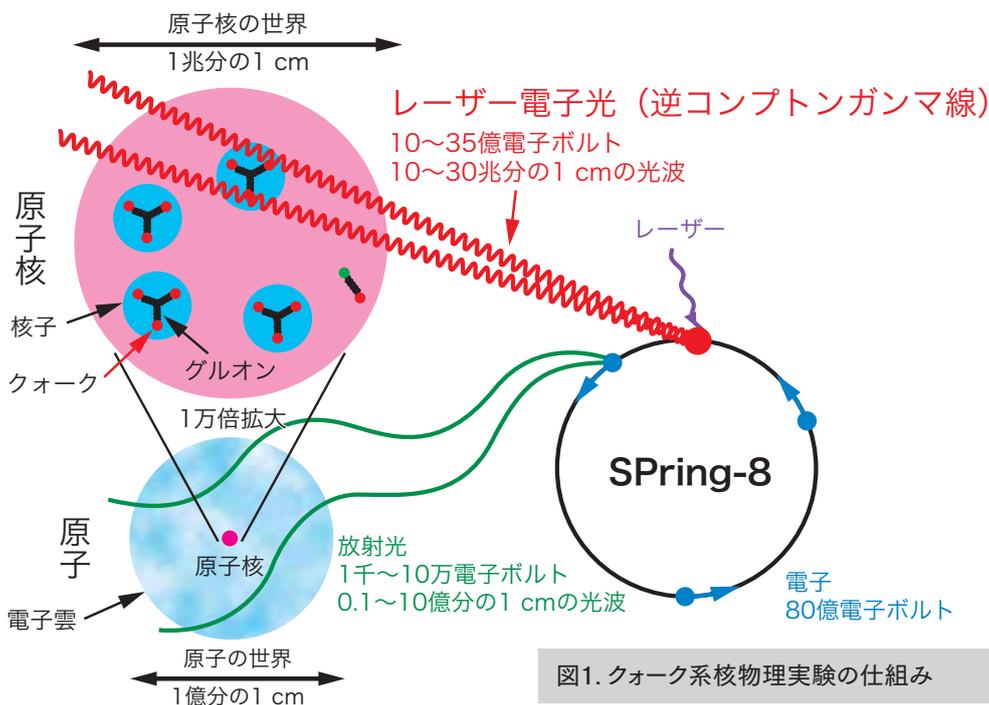


図1. クォーク系核物理実験の仕組み

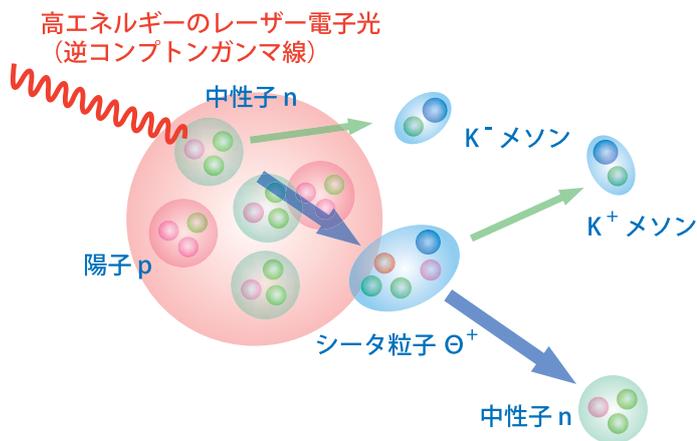


図 2. LEPS での θ^+ 生成反応の模式図

光ビーム施設での実験を開始したが、この実験の本来の目的は、高エネルギーの光子を水素の陽子に衝突させ ϕ (ファイ) メソンを生成させることだった。

メソンには、 ϕ 、 π 、 K 、 ρ 、 B などさまざまなものがあるが、粒子と粒子の衝突で生まれ、一瞬の後に他の粒子に崩壊する。 ϕ メソンは 10^{-22} 秒で崩壊し、 K^+K^- メソン対になる。 K メソンは寿命が比較的長い (10^{-8} 秒) ので、 K^+K^- メソン対検出によって ϕ メソンの存在を確認するのだ。

ついに発見された「5クォーク粒子」

レーザー光を 8 GeV の高エネルギー電子ビームに正面衝突させることにより得られる高エネルギーのレーザー電子光 (逆コンプトンガンマ線) を水素の陽子に衝突させることで、実験が開始された (図1)。

「ただし、この実験には裏の目的もありました」と中野教授は語る。「水素標的の背後にはプラスチック製のシンチレータが設置されており、ここに含まれる炭素がガンマ線の標的となれば、5クォーク粒子に関するデータも得られるのではという期待があったのです」。

シンチレータとは、放射線などの粒子が当たると光を発生する物質で、粒子のエネルギーを知るための測定システムの入り口となる検出器である。プラスチック中の炭素に含まれる中性子 (n) にガンマ線 (γ) が当たると、



という反応が起こり、5クォークで構成される θ^+ 粒子が発生し、その結果として K^+K^- メソン対が検出されることを中野教授は期待したのだ (図2)。検出器の K^+K^- メソン対への検出感度が非常に高かったからである。

ただし炭素中の中性子は運動している。その効果を打ち消す工夫をしなければならなかった。実験の末に得たデータを解析してみると、 K^+n 系の不変質量分布のグラフ上には、 θ^+ 粒子生成の痕跡が観察された。

「その結果、1540 MeV のところに鋭いピークが確認されました」と中野教授。しかもピークの幅は 25 MeV より狭かつ

た。ジャコフ博士の予言のとおり結果である。

「5クォーク粒子発見」の確証を求めて

2003年7月、「 θ^+ 発見」の報が米物理学会速報誌『Physical Review Letter』に発表されるやいなや、各国で検証が開始された。まずロシアのITEP研究所が1986年の実験結果の再解析を行い、米国のジェファーソン研究所は、1999年の実験の再解析を行った。さらにドイツのELSA研究所も過去のデータを解析し、3者がLEPSグループと同様の数値を確認した。4つの独立した実験が、ほぼ同じ質量のピークを偶然観測する確率はさきわめて低いので、 θ^+ の存在はほぼ確立したと考えられた。しかしその後「 θ^+ は確認できなかった」という報告も数多く出た。「 θ^+ の発生量はごく微量なので、どこでも容易に確認できるものではありません」と中野教授は指摘する。研究グループは、 θ^+ 粒子をメインターゲットした再実験を行った。中性子を含む重水素をガンマ線の標的として、さらに精度の高い実験をSPRING-8で重ね、その成果は、2009年2月、『Physical Review C』に発表された (図3)。

さらに2010年、SPRING-8には、ビーム強度、エネルギーともに世界最高のレーザー電子光ビームラインと高分解能スペクトロメーターを備えた施設の建設が始まろうとしている。ここで「5クォーク粒子発見」のより確かな証拠が得られるための実験が開始されるのである。

中野教授は、5クォーク粒子発見により、2003年度仁科記念賞を受賞した。

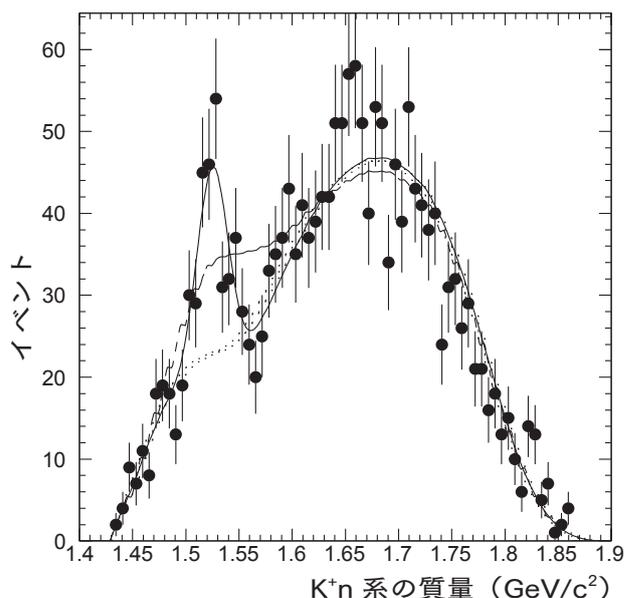


図 3. 重陽子を標的として行った再実験で得られた K^+n の不変質量分布
質量 1530 MeV 付近に θ^+ 生成に対応するピークが見える。

主な受賞一覧

SPring-8を利用した研究により多くの受賞者を輩出しています。以下に主な受賞者を掲示します。

朝日賞

2009 カルシウムポンプ作動機構の解明
豊島近(東京大学・教授)

仁科記念賞

2003 大型放射光施設「SPring-8」を使って、クォーク5個から構成される新しい粒子(新バリオン)を発見
中野貴志(大阪大学・教授)

日本IBM科学賞

2007 X線1分子追跡法の考案とその融合領域への応用
佐々木裕次(JASRI・主幹研究員)
ポストペロフスカイト相の発見と地球コア・マントル境界域の研究
廣瀬敬(東京工業大学・教授)

島津賞

2006 高精度高分解能放射光分光法の開発と応用
菅滋正(大阪大学・教授)

警察庁長官賞詞

2009 高エネルギー放射光蛍光X線分析の科学捜査への応用
西脇芳典(兵庫県警察本部・科学捜査研究所)

オイゲン・イルゼ・ザイボルト賞

2003 半導体、磁性体、超伝導体、磁性体ナノテク分野での日独共同研究およびSPring-8を用いた光電子分光研究などの一連の成果
菅滋正(大阪大学・教授)

フンボルト研究賞

2007 地球の内部物性や構成物質に関する研究および超高硬度ナノダイヤモンド(HIME-DIA)の合成
入船徹男(愛媛大学・教授)
2008 マイクロ孔を有する多孔性金属錯体の合成、およびその機能発現に関する研究
北川進(京都大学・教授)

ヘルムホルツ・フンボルト研究賞

2008 バルク敏感光電子分光による固体物理学研究
菅滋正(大阪大学・教授)

科学技術分野の文部科学大臣表彰

科学技術賞(研究部門)

2005 広エネルギー電子による高分解能光電子分光装置の研究
菅滋正(大阪大学・教授) 今田真(大阪大学・助教授) 関山明(大阪大学・助手)
真空封止短周期アンジュレータの研究
北村英男(理化学研究所・主任研究員)
2006 チトクロム酸化酵素のX線結晶構造の研究
吉川信也(兵庫県立大学・教授) 村本和優(兵庫県立大学・助教授) 伊藤恭子(兵庫県立大学・助手)
2008 情報理論に基づく電子密度及び核密度分布の可視化方法の研究
坂田誠(名古屋大学・名誉教授)
高輝度赤外放射光の開発と物質科学への利用研究
難波孝夫(神戸大学・教授) 木村真一(分子科学研究所・准教授)
円偏光放射光を利用した立体原子写真法の研究
大門寛(奈良先端科学技術大学院大学・教授) 松井文彦(奈良先端科学技術大学院大学・助教)
松下智裕(JASRI・主幹研究員) 郭方准(JASRI)

- 2009 中性子・放射光X線散乱による構造物性の研究
藤井保彦(日本原子力研究開発機構・部門長)
- 不均質核生成による高強度溶接鋼管溶接メタラジの研究
小溝裕一(大阪大学・教授)

科学技術賞(開発部門)

- 2006 科学捜査技術における超高感度分析法の開発
鈴木真一(科学警察研究所・室長) 鈴木康弘(滋賀県警察本部・科学捜査研究所・所長)
笠松正昭(科学警察研究所)
- 2007 「大型放射光X線光学系の開発」への貢献
石川哲也(理化学研究所・放射光科学総合研究センター長)
- 2007 レーザーを使用した原子炉の検査保全補修技術の開発
佐野雄二(東芝) 向井成彦(東芝) 落合誠(東芝) 牧野吉延(東芝) 依田正樹(東芝)

若手科学者賞

- 2009 生体膜二次輸送体蛋白質の作動機構の研究
山下敦子(理化学研究所)

日本結晶学会賞 西川賞

- 2005 回折物理学と放射光科学の推進
菊田惺志(東京大学・名誉教授)

このほかに、以下に示す賞についても受賞者を輩出している。

日本物理学会賞、日本化学会賞、高分子学会賞、日本金属学会賞、日本放射光学会賞、日本高圧力学会賞、日本結晶学会賞、加速器学会奨励賞、日本植物分類学会賞、日本セラミックス協会技術奨励賞、国際高圧力科学技術協会Jamieson賞、ひょうごSPring-8賞 など。

受賞に関する詳細な情報は、SPring-8 ホームページに掲載されている。

SPring-8 ホームページ：<http://www.spring8.or.jp/>



朝日賞 贈呈式



ヘルムホルツ・フンボルト研究賞 受賞式

「夢の光」を生産する工場

この度 SPring-8 のことをより良く知ってもらうために「夢の光を使ってサイエンスの謎に挑む」と題した SPring-8 学術成果集を発売することになりました。このような学術成果集の発売は、平成9年(1997年)10月に SPring-8 の供用を開始してから初めてのことです。しばしば、「SPring-8 って何ですか? 一言で説明して下さい」と訊ねられることがあります。なかなかの難問です。その理由は、次のページにも使っているビームラインマップをご覧いただければ、直観的におわかり頂けると思います。57本ものビームラインが、それぞれの目的に合わせて、すべて異なっています。同じ物を大量に効率よくつくる工場と違って、各ビームラインは個性を持っています。

そこで、上記の質問に答える前に別の質問を考えてみましょう。各ビームラインで研究している研究者に対して「あなたは、SPring-8 で何をしているのですか?」と質問したとします。この質問は、個々の研究者にとって返答するのが極めて容易です。ある研究者に聞けば「私は、SPring-8 で生命現象を司るたんぱく質の構造を調べています」と答えるでしょう。別の研究者に聞けば「私は、SPring-8 で地球の内部構造を調べています」というかも知れません。その他、半導体の微細構造を調べている人や自動車の触媒のことを調べている人など、いろいろな研究者が SPring-8 を使っています。

このように説明すると、ますます先程の質問をしたくなることでしょう、「SPring-8 って何ですか?」と。少し正確さを欠くことになるかも知れませんが、SPring-8 のことを知ってもらうために私なりに答えてみることにします。SPring-8 とは、巨大な顕微鏡だと言えるでしょう。顕微鏡ですから、基本的には物質を「見る」ことに使います。物質を「見る」のに、SPring-8 という巨大な顕微鏡は、広い意味での光、すなわち、電磁波を使用しています。この光は加速器から放射される光で、放射光と呼ばれています。赤外線からX線までの放射光が用いられますが、可視光だけは、レーザーというきわめて質の良い光があるので使用されません。放射光、特に世界最大の放射光源 SPring-8 の光は、とても明るく指向性も高く、物質を「見る」のにきわめて優れた光なので、時として「夢の光」と呼ばれます。たとえば、大学や研究所に設置されている実験室系のX線源では暗くて全く見えない分子構造が、SPring-8 の放射光X線では鮮明に見えたりすることは、研究者の間では良く知られています。

本書のタイトルを「夢の光を使ってサイエンスの謎に挑む」としたことが、理解していただけでしょうか。SPring-8 は、「夢の光」を生産する工場です。その光でサイエンスの謎を照らし、色々な謎を解明して来ました。本書はその主な成果をまとめたものです。成果を上げた分野が極めて多岐にわたるので、便宜的にライフサイエンスなど7つの分野に分けることにしました。この7分野以外に、SPring-8 は2割程度産業利用にも供されています。産業利用の成果に関しては、「SPring-8 産業利用成果」パンフレットとして既に刊行されています。もちろん SPring-8 のホームページからも閲覧が可能になっています。SPring-8 を山にたとえると、7つの分野と産業利用を合わせた八つの峰をもつ、言わば八ヶ岳と言えるでしょうか。富士山よりも分かりにくい山ですが、魅力的な山です。多岐の分野に渡るため、研究者でも全部の峰を登攀することは、とても難しいと思います。まずは、ご自身の興味の持てる峰を、登攀してみてください。その折に本書が、道案内に役に立つことを願っています。

SPring-8 学術成果集編纂委員会委員長
坂田 誠



BL : ビームライン
 B1, B2 : 偏向電磁石
 XU : X線アンジュレータ
 SU : 軟X線アンジュレータ
 W : ウィグラー

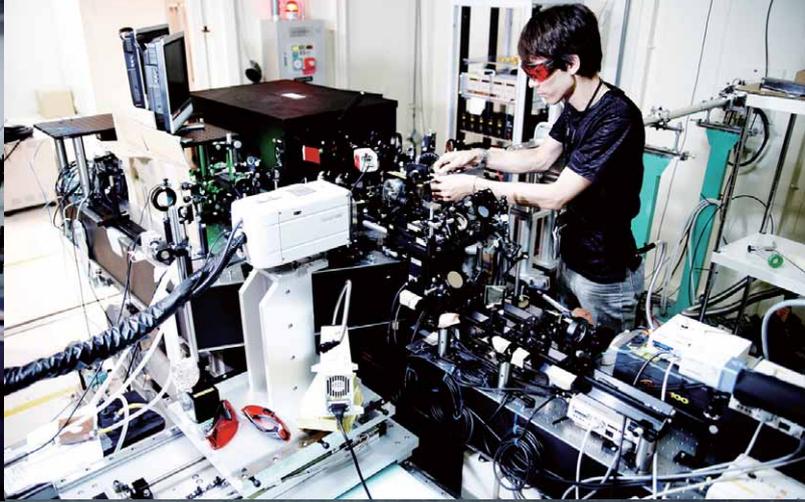
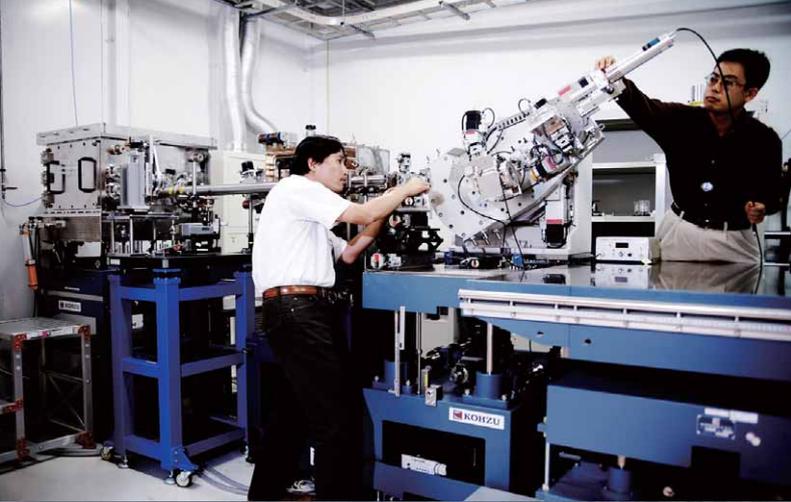
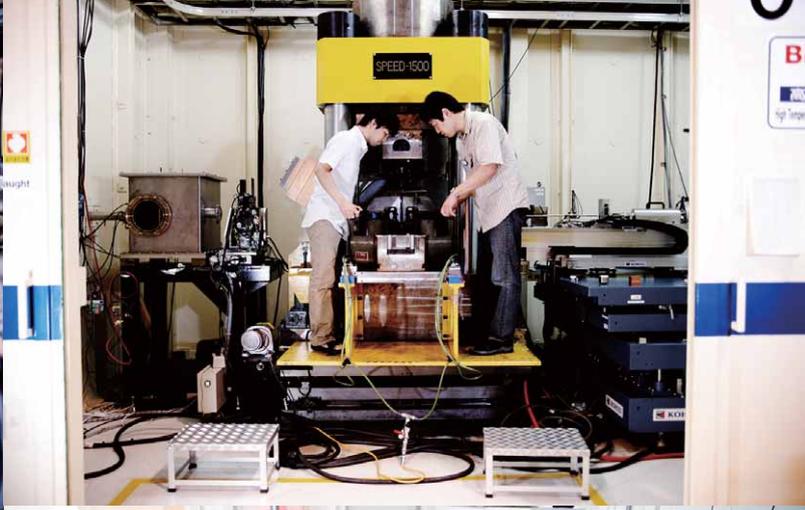
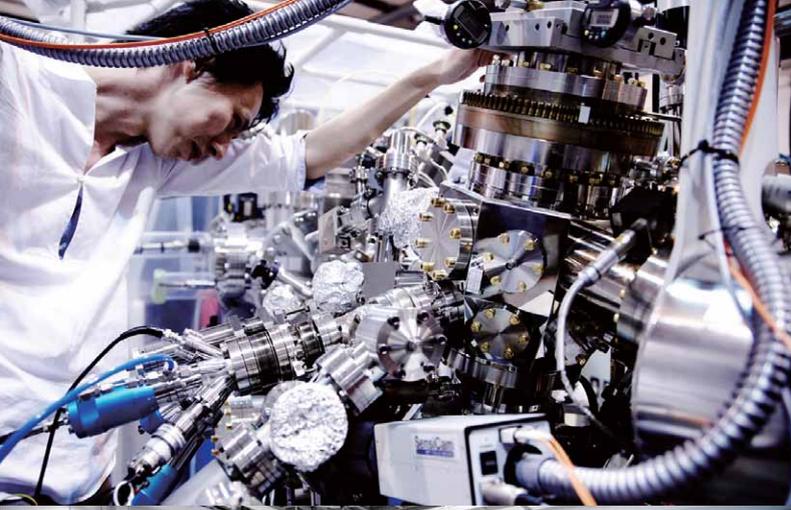
IR : 赤外光
 LEP : レーザー電子光
 LXU : 長尺X線アンジュレータ
 LSU : 長尺軟X線アンジュレータ
 SS : 直線部

★ : 共用ビームライン
 ● : 専用ビームライン
 ◆ : 理研ビームライン
 ■ : 加速器診断

NSRRC : National Synchrotron Radiation Research Center
 (財団法人国家同步輻射研究中心、台湾)

(注) ☆、○、◇、□ : 計画・調整、建設中

区分	ビームライン				合計
	共用	専用	理研	加速器診断	
稼働中	26	19	9	2	56
計画・調整 建設中	0	0	1	0	1
合計	26	19	10	2	57



SPring-8 学術成果集 夢の光を使ってサイエンスの謎に挑む

編纂委員会

- 委員長 坂田 誠 (名古屋大学 名誉教授)
委員 岩田 想 (京都大学 教授)
委員 尾嶋 正治 (東京大学 教授)
委員 菊田 惺志 (東京大学 名誉教授)
委員 後藤 俊治 (JASRI 光源・光学系部門 部門長)
委員 下村 理 (高エネルギー加速器研究機構 理事)
委員 鈴木 謙爾 (東北大学 名誉教授)
委員 高田 昌樹 (理化学研究所 主任研究員)
委員 福山 秀敏 (東京理科大学 教授)
委員 堀江 一之 (東京大学 名誉教授)
委員 松下 正 (高エネルギー加速器研究機構 名誉教授)
委員 水木純一郎 (日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 副部門長)
委員 八木 直人 (JASRI 利用研究促進部門 副部門長)

(50 音順)

- 事務局 大野 英雄 (JASRI 専務理事)
鈴木 昌世、福浦 和広、津田 綾女、藤川 千鶴 (JASRI 研究調整部)
木村 豊秋、尾崎 隆吉 (JASRI 広報室)

編集 JASRI 研究調整部、JASRI 広報室

制作 本田 成親、恵志 泰成、植田 哲朗、株式会社シャイカンパニー

写真 吉岡 悟

発行所 独立行政法人理化学研究所 (RIKEN)
登録施設利用促進機関 公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

© RIKEN & JASRI 無断転載を禁ず 2014.1 4 刷



独立行政法人理化学研究所 (RIKEN)
RIKEN

〒 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
【総務課】 Tel 0791-58-0808 Fax 0791-58-0800
<http://www.harima.riken.jp>

登録施設利用促進機関
公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)
Japan Synchrotron Radiation Research Institute

〒 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
【広報室】 Tel 0791-58-2785 Fax 0791-58-2786
<http://www.spring8.or.jp>