



2012

PHOTON FACTORY ACTIVITY REPORT

PART B : Users' Report #30

Photon Factory Activity Report 2012

PART B

Users' Report

Contents

Atomic and Molecular Science

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
1	Time-of-Flight Measurement of Metastable Atomic Hydrogen Produced in Photoexcitation of H₂ for Investigating the Formation and Decay of the Doubly Excited States	KUMAGAI Yoshiaki	2010G083	BL-20A
2	A High-Resolution 2p→3d Photoexcitation Spectrum of Atomic Mn	KAWAJIRI Ken	2010G541	BL-2C
3	VUV Absorption Spectroscopy from Vibrationally-Excited Molecules (Japanese)	HOSHINO Masamitsu	2011G091	BL-20A
4	Training of Synchrotron Radiation Science for Graduate Students at BL-20A (Japanese)	KOUCHI Noriyuki	2012R-18, 2012R-19, 2012R-20	BL-20A
5	Enhancement of Spontaneous Emission from the Entangled Pair of Excited Atoms Produced by the Photo Dissociation (Japanese)	HOSAKA Kouichi	2012G045	BL-20A, BL-28B
6	Cold Electron Collision of He and Ne	KITAJIMA Masashi	2012G516	BL-20A

Chemistry

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
7	Thermally-Induced Structural Change in Block Copolymer Thin Films	TORIKAI Naoya	2007G204	BL-15A
8	XAFS Study of Thermal Effect on Hydration Structures of Inorganic Ions in Ion-Exchange Resins	SHIBUKAWA Masami	2008G092, 2010G104	BL-9C, BL-12C, AR-NW10A
9	XAFS Characterization of Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane	ISHIGURO Nozomu	2008G188, 2011G176	BL-9C
10	Synthesis of Self-Assembled Complexes Encapsulating a Whole Protein (Japanese)	SATO Sota	2009G502, 2011G522	AR-NE3A, BL-17A
11	XAFS Characterization of Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from A Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO₂ for Selective Alcohol Oxidation	MURATSUGU Satoshi	2010G020, 2011G177	AR-NW10A
12	XAFS Characterization of Molecularly Imprinted Pd-Complex Catalysts for Suzuki Cross Coupling Reaction	MURATSUGU Satoshi	2010G020, 2011G177	AR-NW10A
13	Crystal Surface Mediated Structure Transformation of a Kinetic Framework Composed of Multi-Interactive ligand TPHAP and Co(II)	YAKIYAMA Yumi	2010G039	AR-NW2A
14	XAFS Analysis for Au Nanoparticles Supported on MgO	LAYEK Keya	2010G109	BL-9C
15	Quantitative Analysis of Tungsten Content in Single Fluid Inclusion by SXRF (Japanese)	HAYASHI Ken-ichiro	2010G513	BL-4A
16	Solvent-Dependent Molecular Structure of I₃⁻ Ion Measured by Ultrafast X-Ray Solution Scattering	KIM Hwan Kyung	2010G553	AR-NW14A
17	Operand XAFS Analysis of Ru Catalyst for Hydrolytic Disproportionation of Cellobiose (Japanese)	KOBAYASHI Hirokazu	2010G591	AR-NW10A
18	Measurement of XANES Spectra of 6 and 4 Coordinate Silicon Compounds and Their DV-X_α Electronic State Calculation (Japanese)	YOKOYAMA Takushi	2010P006	BL-11B
19	Microwave-Assisted Synthesis of CoO and NiO Nanoparticles	HARADA Masafumi	2011G005	BL-9C
20	Gelation of Xyloglucan by Addition of Small Molecules (Japanese)	YUGUCHI Yoshiaki	2011G006	BL-10C
21	Electron Diffusion Rates in the Cationic Layers and to the Interlayer Sites of Zinc—Copper—Gallium Layered Double Hydroxide Photocatalysts	AHMED Naveed	2011G033, 2011A1977(SPring-8)	BL-7C, BL-9C, BL01B1(SPring-8)
22	Anisotropic Effects of ZnO on Electron Transfer to Copper Sites during Preferential Photooxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen	YOSHIDA Yusuke	2011G083	BL-9C
23	Local Structural Analysis of Uranyl Ions in Alkali Chlorides by the Synchrotron XAFS Measurement (Japanese)	NAGAI Takayuki	2011G111	BL-27B
24	Effect of Bi-Ion Species on Local Conformation of Poly(L-Glutamic Acid)	SHIMIZU Shigeru	2011G114	BL-10C
25	Study of Electrochemical Reaction Mechanism of Polyoxometalates and Lithium Ion as a Cathode Material of Lithium Battery (Japanese)	SONOYAMA Noriyuki	2011G164	BL-7C
26	XAFS Characterization of Surface-Functionalized Mn Catalysts for Alkene Epoxidation	MURATSUGU Satoshi	2011G176	BL-9C, BL-12C
27	XAFS Characterization of K-AluC-Supported Ru Cluster Catalysts for Selective Nitrile Hydrogenation	WANG Fei	2011G177	AR-NW10A

28	Investigation on Oxygen Reduction Reaction Activity of Multi-Copper Complex Deposited on Electrodes by XAFS	YAGI Ichizo	2011G200	BL-9A, BL-12C
29	Speciation Study of Zinc in Japanese Geochemical Reference Materials	OHTA Atsuyuki	2011G250	BL-12C
30	Improvement of Speciation of Chromium by X-Ray Absorption Fine Structure and Estimation of the Reduction of Hexavalent Chromium in Soil	HORI Mayumi	2011G251	BL-9A, BL-9C, BL-12C
31	Aggregation Behavior of Surfactants in Ionic Liquids	HARADA Masafumi	2011G508	BL-6A, BL-15A
32	Coordination Structures of Transition-Metal Ions in Ionic Liquids	IIDA Masayasu	2011G510	BL-7C, BL-9C
33	EXAFS Analyses of Photofuel Cell Catalysts Free from Platinum	OGURA Yuta	2011G523	BL-7C, BL-9C, AR-NW10A
34	Redox Mechanism of Supported Palladium Catalyst (Japanese)	KATAYAMA Misaki	2011G531	BL-9A, BL-12C, AR-NW2A, AR-NW10A
35	PXRD Structure Analysis of Tunnel Water Dehydration of Cephalosporin Antibiotic Hydrate Crystal (Japanese)	UEKUSA Hidehiro	2011G551	BL-4B2
36	Design of a Visible-Light-Responsive Metal–Organic Framework Photocatalyst Containing Pt Complexes as Light Harvesting Units	HORIUCHI Yu	2011G556	BL-7C
37	Structure of Supported Tantalum and Molybdenum Halide Clusters (Japanese)	KAMIGUCHI Satoshi	2011G559	BL-12C, AR-NW10A
38	Kinetic Assembly of a Thermally Stable Porous Coordination Network Based on Labile CuI Units and the Visualization of I₂ Sorption	KITAGAWA Hakuba	2012G017	AR-NW2A
39	The Diversity of Zn(II) Coordination Networks Composed of Multi-Interactive Ligand TPHAP⁺ via Weak Intermolecular Interaction	KOJIMA Tatsuhiro	2012G017	AR-NW2A
40	Analysis of Cathode Reaction for Lithium Ion Battery by Means of Imaging XAFS Technique (Japanese)	KATAYAMA Misaki	2012G020	AR-NW2A
41	Confined Aqueous Ca Solution in Solid Nanospace of Carbon	KUSUDO Tomoko	2012G022	BL-7C
42	Crystal Structure Determination and Small Angle X-Ray Scattering of A Novel Very Large Polyoxometalate	SAITO Masaki	2012G029, 2012G604	AR-NW2A, BL-10C
43	Structural Determination of a One-Dimensional Cyanide-Bridged Fe-Co Complex (Japanese)	IIJIMA Fumichika	2012G036	BL-8A
44	EXAFS Analysis of DNA-protected Platinum Nanoparticles Prepared by Chemical Reduction with Sodium Borohidride	EINAGA Hisahiro	2012G069	BL-7C, AR-NW10A
45	X-Ray Imaging Observation of Cesium at Heating Process	OKAMOTO Yoshihiro	2012G084	AR-NW10A
46	Chemical Analysis of Several Elements by using Imaging XAFS Technique (Japanese)	OKAMOTO Yoshihiro	2012G085	AR-NW10A
47	Chemical Analysis of Cesium in Flying Ash from Incineration Process (Japanese)	OKAMOTO Yoshihiro	2012G086	BL-27B
48	Electronic and Local Structures of Li(Mn,Ni,Co,Li)O_{2.5} during Electrochemical Charge and Discharge Processes	IDEMOTO Yasushi	2012G100	BL-7C
49	Hierarchical Structure and Gelation Process of Crystalline Gels and Surfactant Gels (Japanese)	TAKENO Hiroyuki	2012G121	BL-6A
50	EXAFS on Thorium Compounds in Molten Fluoride Mixtures	MATSUURA Haruaki	2012G150	BL-27B
51	Fluoride Addition Effect on the EXAFS of Neodymium Cation in Molten LiCl - KCl	FUJITA Kazuhiro	2012G150	BL-27B
52	Hybrids Composed of Block Copolymers and Semiconductor Nanoparticles via Hydrogen Bonding	NORO Atsushi	2012G176	BL-15A, BL-6A
53	Cyano-Bridged Polyoxometalate Networks (Japanese)	COMPAIN Jean-Daniel	2012G187	AR-NW2A
54	Temperature Dependence of XRD for Hybrid Chiral Metal Complexes and its Applications as Energy Materials (in 2012)	AKITSU Takashiro	2012G552	BL-8B
55	Change of Structures of Pt Species in Silica-Coated Pt Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (Japanese)	TAKENAKA Sakae	2012G593	BL-12C
56	A Study on Structural Stability in P2- and O3-Na₂[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ as Positive Electrode Materials for Sodium-Ion Rechargeable Batteries	KUBOTA Kei	2012G594	BL-9C
57	Structural Studies of a Light-Responsive Organogel and the Sol-Gel Transition (Japanese)	TAKENO Hiroyuki	2012G630	BL-10C
58	Direct Observation of Au-Au Interaction in the Au Complex with Reversible Mechanochromic Luminescence Properties	ASAKURA Kiyotaka	2012G644	NW-10A, BL-12C
59	Elongated Pd-Pd Bond Length in Pd Nanoparticle	ASAKURA Kiyotaka	2012G644	AR-NW10A, BL-12C
60	Hydrodeoxygenation of Ni₂P/USY Catalysts (Japanese)	TAKAGAKI Atsushi	2012G655	BL-9C
61	XAFS Study of Indium Oxide Modified by Addition of Scandium	HIRAKAWA Shota	2012G701	AR-NW10A
62	To Reveal the Mechanism on Macroscopic Motion of Molecular Assembly (Japanese)	KAGEYAMA Yoshiyuki	2012G747	BL-4A
63	XAFS Study on Local Structure of Supported Catalysts Prepared by Arc-Plasma Deposition	HINOKUMA Satoshi	2012G749	AR-NW10A
64	Discrimination of Single Polyester Fibers for Forensic Examination using Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry (Japanese)	NISHIWAKI Yoshinori	2012P104	BL-4A
65	Local Structural Analysis of Cation-Exchange Coordination Polymer by XAFS (Japanese)	TASAKI-HANDA Yuiko	2012P108	BL-9C
66	In-situ EXAFS Study on Spent NiCoMo HDS Catalyst during Regeneration	IWANAMI Yoshimu	2012C201	AR-NW10A

67	In situ and Simultaneous Observation of Palladium Redox and Oxygen Storage/Release Reactions in Pd/Sr-Fe-O Perovskite Catalysts using Dispersive XAFS	KIMURA Masao	2012C202	AR-NW2A, AR-NW10A
----	---	--------------	----------	----------------------

Surface and Interface

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
68	Orientation of Silicon Phthalocyanine Thin Films Revealed using Polarized X-Ray Absorption Spectroscopy	SEKIGUCHI Tetsuhiro	2008G712	BL-27A
69	Interaction of Acridine Orange Base with the ZnO Surfaces	OZAWA Kenichi	2009S2-007	BL-3B, BL-13A
70	Structure, Electronic States and Charge-Transfer Dynamics of Organic Molecule on Electrodes Systems (Japanese)	YOSHINOBU Jun	2009S2-007	BL-13A
71	Effect of the Structural Strain on the Magnetism of Fe Layer in Alternately Layered FeNi Thin Films (Japanese)	SAKAMAKI Masako	2010S2-001	BL-7A, BL-16A
72	Magnetic Anisotropy at the Interface between Ferromagnetic Ni and Antiferromagnetic FeMn (Japanese)	AMEMIYA Kenta	2010S2-001	BL-7A, BL-16A
73	Segregation of Nitrogen in SiON Layer on Si Measured by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy	WADA Makoto	2010G586, 2012G685	BL-3B
74	Electronic States of SrVO₃ Ultrathin Films Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (Japanese)	YOSHIMATSU Kohei	2011S2-003	BL-28A
75	Change in the Surface Electronic Structure Induced by P Segregation (Japanese)	EDAMOTO Kazuyuki	2011G017, 2013G010	BL-3B
76	Spin-Polarized Surface States Localized in Subsurface Layers of Pb/Ge(111)	YAJI Koichiro	2011G085	BL-18A, BL-19A
77	In situ Monitoring of Structures at Pt(111)/Perchloric Acid Electrolyte Interface by Surface X-Ray Scattering	KONDO Toshihiro	2011G089, 2012G506	BL-3A
78	Study of Local Valence Electronic States of Ultrathin High Dielectric Films on Si Clean Surface Using Coincidence Spectroscopy (Japanese)	KAKIUCHI Takuhiro	2011G099	BL-11D
79	Development of Reflectional DXAFS Method Based on Kramers-Kronig Relation	ABE Hitoshi	2011G116	BL-9C, AR-NW2A
80	Electronic Structure of the Pb-Covered Bilayer Ge Film on Si(111)	HATTA Shinichiro	2011G576	BL-19A
81	XAFS Study on Various Metal Catalysts for Hydrogen Evolution and CO₂ Reduction Reactions Incorporated with Organic Molecular Layer on Si(111) Surface	MASUDA Takuya	2011G594, 2011G184	BL-9A, AR-NW10A
82	Separation of C K-NEXAFS Spectra for N-Alkane Monolayer and Monolayer Graphene (Japanese)	ENDO Osamu	2011G621	BL-7A
83	XAFS Analysis of Copper Hexacyanoferrate with Adsorbed Cs (Japanese)	BANDO K. Kyoko	2011G624	BL-7C, AR-NW10A
84	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Studies of Defected Hexagonal Boron Nitride Monolayer on Ni(111)	OHTOMO Manabu	2011G636	BL-7A
85	S-K XANES Study on Adsorption of Nafion on Pt(111) and Glassy Carbon	KONDOH Hiroshi	2011G656	BL-11B
86	Band-Gap Opening of Graphene Nanoribbons on Vicinal SiC Substrates	NAKATSUJI Kan	2011G677	BL-13A
87	Angle-Resolved Photoemission Study of Topological Crystalline Insulator Pb_{1-x}Sn_xTe	TANAKA Yusuke	2012S2-001	BL-28A
88	Edge State in Graphite Induced by Surface Defects	KUDO Yasuhiko	2012G004	BL-7A
89	Hydration Structure around a Zinc Ion Restricted in Cylindrical Carbon Nanospace	NISHI Masayasu	2012G023	AR-NW10A
90	Structure at Calcite/Salt Solution Interfaces	SAKUMA Hiroshi	2012G047	BL-4C
91	In Situ XAFS Observation of Platinum Nanoparticle Thin Layer Formed on HOPG Surface: A New Approach to the Carbon Electrode/Electrolyte Interface	UEHARA Hiromitsu	2012G094	AR-NW2A, BL-12C, BL-9A
92	Introduction of qPlus Sensor Type Cantilever for XANAM Measurements	SUZUKI Shushi	2012G099	BL-7C
93	XAFS Analysis of Fe Clusters Treated with Nitrogen (Japanese)	BANDO K. Kyoko	2012G143	BL-9C
94	Miscibility and Distribution of Counterions of Different Valences in Surfactant Adsorbed Films	IMAI Yosuke	2012G518	BL-7C
95	Electronic Structures of Silicon Monoxide Film Probed by XPS and NEXAFS	BABA Yuji	2012G553	BL-27A
96	Orientation of Silicon Monoxide Adsorbed on Highly Oriented Pyrolytic Graphite	BABA Yuji	2012G553	BL-27A
97	Total Reflection Positron Diffraction from Topmost Layer of Crystal Surface	FUKAYA Yuki	2012G653	SPF-A3
98	Structure of Photodeposited Pt Complexes Formed on a TiO₂(110) Surface	TAKAKUSAGI Satoru	2012G662	BL-9A
99	Correlation between Photoelectrode Activity and Transfer of Photoexcited Holes from Photoelectrode to Manganese Oxide Co-Catalyst (Japanese)	YOMOGIDA Takumi	2012G752, 2010G677	BL-12C
100	Electronic Structure of C₆₀/Pentacene Single Crystal pn-Heterojunction (Japanese)	YAMAMOTO Masayuki	2013G161	BL-13A

Materials Science

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
101	Soft X-Ray Photoemission Study of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Thin Films	ISHIGAMI Keisuke	2007G597, 2009G579	BL-2C
102	Crystal Structure of New Organic Ferroelectrics with Benzimidazole Skeleton (Japanese)	KOBAYASHI Kensuke	2009S2-003, 2011G643, 2012G115	BL-8A, BL-8B
103	Annealing Effect on the Crystal Structure and Electronic Property of $\text{SrFe}_{1-x}\text{As}_x\text{P}_{1-3x/2}$	KOBAYASHI Tatsuya	2009S2-008, 2012S2-005	BL-8A
104	Resonant Soft X-Ray Scattering Study of Charge-Ordered State in Organic Conductor (Japanese)	KOBAYASHI Kensuke	2009S2-008, 2010S2-004, 2012S2-005	BL-11B
105	Study on the Electronic State in Charge Transfer Complex TTF-CA with Ferroelectricity (Japanese)	TAKAHASHI Yukari	2009S2-008, 2012S2-005	BL-11A, BL-11B, BL-16A
106	Magnetic and Orbital Anisotropy of Ferromagnetic $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ Thin Films Studied by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular and Linear Dichroism	SHIBATA Goro	2010S2-001, 2012G667	BL-16A
107	Crystallization Behavior of Poly(ϵ-Caprolactone) Blocks Confined in Crystalline Lamellar Morphology of Poly(ϵ-Caprolactone)-<i>block</i>-Polyethylene Copolymers	SAKURAI Takuya	2010G014	BL-10C
108	Rigid Cyclic Polymers in Solution: Cyclic Amylose Tris(Phenylcarbamate) and Cyclic Amylose Tris(<i>n</i>-butylcarbamate) (Japanese)	TERAO Ken	2010G080, 2011G557	BL-10C
109	Oxygen Vacancies in a $(\text{TiCo})\text{O}_2$ Ferromagnet Revealed from EXAFS	NAKAI Ikuo	2010G099, 2012G032	BL-9A, BL-9C, BL-12C
110	Ce Valence State in the Ce-Doped $\text{Sr}_3\text{YB}_2\text{O}_9$ for Scintillator Application	SIMURA Rayko	2010G117	BL-12C
111	Order Parameter and Spin Moment of Fe_3Pt Studied by White X-Ray Magnetic Diffraction	HIIRAGI Kenta	2010G147, 2012G186	BL-3C
112	X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study of SrRuO_3 Thin Films Grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ Substrates	ISHIGAMI Keisuke	2010G187, 2011A3840(SPring-8)	BL-16A, BL23SU(SPring-8)
113	Cobalt Hexacyanoferrate as Cathode Material for Na^+ Secondary Battery	TAKACHI Masamitsu	2010G502	BL-7C
114	Electrochemical Lithium Intercalation into $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10}$	SHIMONO Takahiro	2010G502,2011G501	BL-7C, BL-8A
115	Structural Properties of the Organic Conductor $(\text{DMEDO-TTF})_2\text{TaF}_6$	KAWAMOTO Tadashi	2010G529	BL-8A
116	In-situ Fluorescence EXAFS Analysis of Pt/SnO_2 Catalyst for Micro Gas Sensor	MURATA Naoyoshi	2010G592	BL-12C, AR-NW10A
117	EXAFS Study of the Local Structure of Bismuth Film Deposited at Liquid Nitrogen Temperature	WATANABE Taku	2010G612	BL-12C
118	Electronic Structure of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene)	IKEURA-SEKIGUCHI Hiromi	2010G653	BL-27A
119	Resonant Soft X-Ray Diffraction Study of $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Thin Films	WADATI Hiroki	2010G678	BL-16A
120	X-Ray Raman Scattering Study of Structural Phase Transition of Ferroelectric BaTiO_3	OURA Ryusuke	2010G697, 2012G738	BL-7C, BL-15B1
121	Electronic Structure of the Cathode Material $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ for Lithium-Ion Battery Studied by Resonant Photoemission Spectroscopy	HORIBA Koji	2011S2-003	BL-2C
122	Suppression of Charge Disproportionation in PrNiO_3 Thin Films (Japanese)	SAKAI Enju	2011S2-003	BL-2C
123	Relationship between the Catalytic Activity for the Oxidative Dehydrogenation on Te-Pd/SiO_2 and the Te-Properties Estimated Using Fluorescent XAFS for Te-K Edge	SUGIYAMA Shigeru	2011G007	AR-NW10A
124	Multiple Diffraction Study Using Four-Circle Diffractometer at BL-14A	SAKAKURA Terutoshi	2011G022	BL-14A
125	Powder Diffraction Structure Analysis of Humidity and Temperature Dependent Structure Transition of Amino Acids and Oligopeptides (Japanese)	KIYOTANI Tamiko	2011G060	BL-4B2
126	Magnetic Structures of Layered Perovskite $\text{SrIrO}_3/\text{SrTiO}_3$ Superlattice Thin Films Studied by Resonant X-Ray Diffraction	YAMAMURA Shugen	2011G062	BL-3A
127	Anisotropic Molecular Orientation of Poly(tetrafluoroethylene): PTFE Thin Film on Microstructured Substrate (Japanese)	OKUDAIRA Koji	2011G072	BL-13A
128	Digital Topography with an X-Ray CCD Camera for Characterizing Perfection in Protein Crystals (Japanese)	TSUKASHIMA Shiro	2011G073	BL-15B1, BL-15C
129	ARPES Studies on Collapsed Tetragonal Phase Transition of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ph}_x)\text{As}_2$	TSUBOTA Koji	2011G086	BL-28A
130	An In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Study of $\text{TiO}_2(\text{B})$ Electrode upon Lithium Insertion	KAWASAKI Shinji	2011G095	BL-18C
131	A Comparative XANES Study for Layered Titanate Nanosheets with and without Lamellar Mesostructure	NAKAGAWA Keizo	2011G110	BL-7C
132	Electronic States of $\text{SrRu}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ Thin Films Studied by X-Ray Photoemission and Absorption Spectroscopies	KURITA Kaori	2011G113, 2011S2-003	BL-2C

133	Guest Exchange Behavior of Syndiotactic Polystyrene with Crown Ethers	KANEKO Fumitoshi	2011G123	BL-6A, BL-9C
134	Electronic Structure of Ca 3d Levels of Superconducting CaC₂ using Soft X-Rays Absorption and Emission Spectroscopy	NAKAMURA Atsushi	2011G126	BL-2C, BL-19B
135	The Effects of Al₂O₃ Coating on the Performance of Layered Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ Materials for Lithium-Ion Rechargeable Battery	KOBAYASHI Hironori	2011G151	BL-7C
136	Electronic Structures of the Pentacene Single Crystal in the Valence Region (Japanese)	NAKAYAMA Yasuo	2011G161	BL-13A
137	Soft X-Ray ARPES of Superconducting Diamond Films with Systematically Controlled Carrier Concentration (Japanese)	MURAOKA Yuji	2011G162	BL-2C
138	Crystal Structure Analysis of Ion Conducting Metal Oxides at High Temperatures using the High-Resolution X-Ray Powder Diffraction Data (Japanese)	UEDA Koshiro	2011G185	BL-4B2
139	ARPES Study of Rutile-Type Transition Metal Oxides (Japanese)	MURAOKA Yuji	2011G186	BL-28A
140	Local Structure Analysis of Piezoelectric Li Substituted (Na, K)NbO₃ (Japanese)	NISHI Tomohiro	2011G246	BL-9C, BL-12C
141	Threading Screw Dislocation Conversion during Solution Growth of 4H-SiC (Japanese)	HARADA Shunta	2011G247	BL-15C
142	Assemblies and Functionalization of Luminescent Metal Complexes (Japanese)	KOBAYASHI Atsushi	2011G505	BL-8B, AR-NW2A
143	Pressure Effects on Hollow Iron Oxide Nanoparticles	MITO Masaki	2011G511	BL-8B
144	Cooperative Role of Water on the Self-Assembly of Lipids and Surfactants (Japanese)	HISHIDA Mafumi	2011G516	BL-6A
145	NEXAFS and XPS Study on Carbon Nanotube Formation Process by Surface Decomposition of SiC	MARUYAMA Takahiro	2011G539	BL-7A
146	Technical Research for High Quality X-Ray Diffraction Measurement Using Open-Flow Cryostat at BL14A	SAKAKURA Terutoshi	2011G549	BL-14A
147	Novel Frustrated Smectic C Phase in Amphiphilic Liquid Crystal with Hydroxyl End Group ~ Analysis using μBeam X-Ray Diffraction ~ (Japanese)	TAKANISHI Yoichi	2011G581	BL-4A
148	In-situ XAFS Study of Ag Clusters in Ag-type Zeolite-A	NAKAMURA Atsushi	2011G586	AR-NW10A
149	Polarized XAFS Study of Al K-Edge for <i>m</i>-Plane AlGa_n Films	MIYANAGA Takafumi	2011G587	BL-11A
150	Re-Entrant Lamellar/Onion Transition with Varying Shear Rate in a Nonionic Surfactant (C₁₄E₄)/Water System	OKAMOTO Yasutaka	2011G589	BL-6A
151	Photo-Induced Phase Transition in Multiferroic Manganites (Japanese)	YAMASAKI Yuichi	2011G597, 2012S2-005	BL-3A
152	Electronic Properties of N-Doped Anatase TiO₂ Films	EMORI Masato	2011G599	BL-3B, BL-13A
153	Correlation of Mechanical Properties and Changes in Nanostructures During Uniaxial Stretching of A Sphere-Forming Triblock Copolymer Film (Japanese)	ISHII Yasuha	2011G612	BL-9C, BL-10C
154	Structural Analysis of a Poly(Oxyethylene) Crystal in Poly(D, L-lactide) / Poly(Oxyethylene) Blends and its Melting Behavior	TIEN Nguyen-Dung	2011G613	BL-6A, BL-9C
155	Annealing of Amorphous MgSiO₃ as an Analogue of Cosmic Dust: Relationship between the Structural Modification and Crystallization of the Hydrrous Silicate (Japanese)	MATSUNO Junya	2011G618	BL-11A, BL-11B
156	Research on Depletion-Effect-Driven Formation of Micro-Segregated Smectic Liquid Crystalline Phases (Japanese)	OKOSHI Kento	2011G633	BL-10C
157	Magnetic Origin of Magneto-Dielectric Ba(Co_{0.85}Mn_{0.15})O_{3δ}	MATSUI Toshiyuki	2011G638	BL-27A
158	Electron Density Analysis of Ferroelectric Bismuth Ferrite (BiFeO₃) using the High Resolution X-Ray Powder Diffraction Data (Japanese)	FUJII Kotaro	2011G640	BL-4B2
159	Magnetic and Electronic Structures of Two Kinds of Transition-Metal Co-Doped SnO₂	OKABAYASHI Jun	2011G657	BL-7A
160	Electronic Structures of LaCo_{1-x}Rh_xO₃ Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy (Japanese)	SUDAYAMA Takaaki	2011G690, 2009S2-008	BL-4C, BL-11B, BL-16A
161	Uniaxial Pressure Effects on Magnetic and Crystal Structural Phase Transitions in a Frustrated Magnet CuFe_{1-x}Ga_xO₂ (x=0.035)	NAKAJIMA Taro	2012R-58	BL-3A
162	Evaluation of Silicon Crystals for the Determination of Avogadro Constant (Japanese)	WASEDA Atsushi	2012S2-004	BL-3C
163	Carrier Doping Effect on Spin and Orbital Order in One-Dimensional CaV₂O₄ (Japanese)	TOKUHISA Taichi	2012S2-005	BL-8A
164	O 1s and Cr 2p XAS Study of Electronic Structures of Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ (Japanese)	OKAMOTO Jun	2012S2-005	BL-11A
165	Resonant Soft X-Ray Diffraction in Pyrochlore Niobates (Japanese)	TORIGOE Shuhei	2012S2-005	BL-4C, BL-11B
166	Spatial Correlation of Totally Symmetric Multipole Ordering Structure on the Reentrant Metal-Nonmetal Transition in Pr_{0.85}Ce_{0.15}RuP₁₂ (Japanese)	IWASA Kazuaki	2012S2-005	BL-3A, BL-4C
167	Spin-Orbital Superstructure in Strained Ferrimagnetic Perovskite Cobalt Oxide	FUJIOKA Jun	2012S2-005	BL-3A
168	Structural Analyses of URu₂Si₂ by Synchrotron Radiation Single-Crystal X-Ray Diffraction (Japanese)	TABATA Chihiro	2012S2-005	BL-8B
169	X-Ray Topographic Study of Single Crystalline Diamond Wafers and Epitaxial Films (Japanese)	KATO Yukako	2012G007	BL-15C

170	Anisotropic Thermal Expansion and Cooperative Invar/Anti-Invar Effects in MnNi Alloy	YOKOYAMA Toshihiko	2012G008	BL-9C
171	The Jahn-Teller-Effect on the Spinel Structure at High Pressure (Japanese)	KYONO Atsushi	2012G024	BL-10A
172	In Situ Seamless Magnetic Measurements for Solid-State Electrochemical Processes in Prussian Blue Analogues	YOSHIKAWA Hirofumi	2012G027	BL-9C
173	Gel Structures in a Nonionic Surfactant Solution - Coexistence of Vesicle and Network Structures of Bilayers - (Japanese)	KAWABATA Youhei	2012G034	BL-6A
174	Structural Phase Transition in RAI_3C_3 and Manipulation of Structural Domains by Magnetic Fields (Japanese)	MATSUMURA Takeshi	2012G035	BL-8B, BL-3A
175	Crystalline Morphology Formed in Binary Blends of Crystalline-Crystalline Diblock Copolymers and Crystalline Homopolymers	GONDO Satoru	2012G041	BL-10C
176	Effects of Phytanyl Chains on the Gel-Like Bilayers in a Sugar Surfactant Solutions below the Krafft Temperature (Japanese)	KAWABATA Youhei	2012G053	BL-6A
177	Development of Twist Structure during Dry Spinning of Carbon Nanotubes	SHIOYA Masatoshi	2012G066	BL-6A
178	Doping Dependence of Electron Correlation in $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ Studied by Angle-Resolved and Resonance Photoemission Spectroscopy	AMBOLODE Cristobal Leo	2012G075, 2012S2-001	BL-28A
179	Suppression of the Antiferromagnetic Pseudogap in the Electron-Doped High-Temperature Superconductor $\text{Pr}_{1-3x}\text{La}_{1-7}\text{CeCuO}_{4+\delta}$	HORIO Masafumi	2012G075, 2012S2-001	BL-28A
180	Reduction of Au Ions in Aqueous Solution by Irradiation of Undulator White X-Ray (Japanese)	NAKAGAWA Takashi	2012G077	AR-NW2A
181	XAFS Study on PtCo/C Catalyst Synthesized by Electron-Beam Irradiation	OHKUBO Yuji	2012G078	AR-NW10A
182	Study on the Ion-Irradiation Induced Ferromagnetism in CeO_2 by Means of SQUID Magnetometer and Synchrotron Radiation X-Ray Spectroscopy	IWASE Akihiro	2012G081	BL-27A, BL-27B
183	Electronic Properties of SrFe_2As_2 Studied by ^{57}Fe Nuclear Resonant Forward Scattering (Japanese)	IKEDA Shugo	2012G082	AR-NE1A
184	Analysis on Chemical State of Ag on Textile Fabrics Synthesized by Radiochemical Process (Japanese)	SEINO Satoshi	2012G088	AR-NW10A
185	Transition Metal Ion Doping Effect on NiO Magnetic Nanoparticles and Local Structure Analysis by XAFS Measurements (Japanese)	KUROKAWA Akinobu	2012G092	BL-9C
186	Size Regulation of Supported Ni Nanocluster Catalyst by Using Alcoholate as Bifunctional Reagent	ICHIKUNI Nobuyuki	2012G101	BL-9C
187	XAFS Analyses for Rare-Earth-Free Phosphors Based on Vanadate Compounds (Japanese)	MATSUSHIMA Yuta	2012G102	BL-9A, BL-9C
188	Photoluminescence and Local Structure Analysis of Sm-Doped TiO_2 Thin Films (Japanese)	ZHAO Xinwei	2012G114	BL-27B
189	A Trial Measurements of SAXS Intensity at the K Absorption Edge of Aluminum (Japanese)	OKUDA Hiroshi	2012G117	BL-11A
190	Development of Long-Period Stacking Ordered Microstructures in $\text{Mg}_{35}\text{Y}_2\text{Zn}_8$ Polycrystalline Alloys during Annealing Examined by Small-Angle Diffraction/Scattering Measurements (Japanese)	OKUDA Hiroshi	2012G118	BL-6A
191	XAFS Analysis of Cu-Ti Alloys after Thermal and Chemical Treatment	NOZAKI Ai	2012G126, 2011G182	BL-7C
192	Measurement of Orbital Moment in Cobalt-Ferrite Thin Films with Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy (Japanese)	YANAGIHARA Hideto	2012G128	BL-16A
193	Structural Phase Transitions in Spinel Compound $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{V}_2\text{O}_4$	ISHIBASHI Hiroki	2012G140	BL-8B, BL-4B2
194	Angle-Resolved Photoemission Study of a Delafossite Oxide CuCrO_2	KONISHI Kouta	2012G146, 2010G655, 2009S2-005, 12-A-33(HISOR)	BL-28A, BL-1(HISOR)
195	Soft X-Ray Photoemission Spectroscopy of $\alpha\text{-YbAl}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}\text{B}_4$ (Japanese)	OKAWA Mario	2012G146	BL-2C, BL-28A
196	Structure Observation of Planar Lamellar to Vesicle Transformation in Diluted Fabric Softener Model Liquids (Japanese)	KAWABATA Youhei	2012G164	BL-6A
197	Analysis of Self-Assembled Structure of Synthetic Polypeptide Hydrogel	YAMAMOTO Katsuhiko	2012G178	BL-6A, BL-9C, BL-15A
198	Yb-L_{III} Edge XANES Studies on Valence Fluctuation in $\text{YbIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Cu}_4$ ($x=0-1.0$)	HIRAOKA Koichi	2012G181	BL-9C
199	Local Structure of Mixed Metal Nb Based Oxynitrides $(\text{Nb}_x\text{A})_2(\text{O}_x\text{N}_{2-x})_2$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ni}$)	MASUBUCHI Yuji	2012G574	BL-9C, AR-NW10A
200	Luminescence Efficiency of Sm^{3+} Doped Glass Phosphor - Influences of Local Structure around-Sm^{3+} (Japanese)	FUCHI Shingo	2012G600	BL-9A
201	Study on Magnetic Properties and Electronic Structures of Diluted Magnetic Semiconductor Multilayers	YASUMOTO Masato	2012G605	BL-12C
202	Si 2p Core Levels — A Fingerprint of the π Electrons in Epitaxial Silicene	FRIEDLEIN Rainer	2012G610	BL-13A
203	Superconducting Gaps in Overdoped $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$	MALAEB Walid	2012G611	BL-28A
204	Chemical State of Copper in Pt-Cu Catalysts Synthesized by Radiolytic Process during Preferential CO Oxidation	KUGAI Junichiro	2012G623	BL-12C

205	Formation of 13-Atom Cu Cluster Revealed by XANES	OYANAGI Hiroyuki	2012G623	AR-NW2A
206	Self-Assembly of Gold Nanoparticle Grafted with Two Immiscible Polymers	KAWAGUCHI Daisuke	2012G628	BL-6A, BL-10C
207	Simultaneous Measurement of Photoreorientation Motions for Liquid Crystalline and Microphase Separated Structures in a Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Film by Grazing Incidence X-Ray Small- and Medium Angle Scattering (Japanese)	SANO Masami	2012G629	BL-6A
208	Electric Field Induced Chiral Smectic Sub-Phase Observed by Resonant X-Ray Scattering	IIDA Atsuo	2012G635	BL-4A
209	Development of a Simple Method of Monochromatic X-Ray Magnetic Diffraction for Magnetic Multilayer Films	SHIMOYAMA Hidefumi	2012G643	BL-3C
210	XAFS Analysis of CGSe Photocatalysts for H₂ Evolution under Visible Light Irradiation (Japanese)	HISATOMI Takashi	2012G650	BL-7C
211	XAFS Analysis of Lithium-Ion Battery Materials with Tunnel-Type Structure	KATAOKA Kunimitsu	2012G651	BL-9C
212	Analysis of Local Structure of Ti-Ni-Fe Shape Memory Alloys by X-Ray Fluorescence Holography with Uniaxial Stress Cell (Japanese)	TERAI Tomoyuki	2012G661	BL-6C
213	X-Ray Magnetic Circular Dichroism of Co-Doped Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ Thin Films (Japanese)	YOSHIMATSU Kohei	2012G667	BL-16A
214	Preparation of Contaminant-Free Copper Sulfide Surfaces for Adsorption Study of 2-methyl-2-butene	OZAWA Kenichi	2012G670	BL-3B
215	Direct Observation of Orbitally Ordered Ti-3d' Electrons in YTiO₃	SAKAKURA Terutoshi	2012G692	BL-14A
216	The Temperature Dependence of Lattice Parameter in BaIr_{1-x}Ru_xO₃ (Japanese)	ITO Shun	2012G718	BL-8A
217	Study on Reaction Process of CoO₂/LaTiO₂N Photoanodes for Water Splitting by XAFS (Japanese)	HISATOMI Takashi	2012G719	BL-12C
218	2-Dimensional Electronic Structure at Sub-Surface Region in Polar Semiconductor BiTeI (Japanese)	SAKANO Masato	2012G730	BL-28A
219	Thermoresponsive Structural Change in Porous PEG/PNIPAm Binary Gels	SATO Nobuhiro	2012G735	BL-10C
220	Local Structure Analysis of Co in Co-Oxide Nanogranular Films	OBA Yojiro	2012G744	BL-9C
221	Electronic Structure of Zn-Substituted BaFe₂As₂ Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy	IDETA Shinichiro	2012G751, 2012G075, 2012S2-001	BL-28A
222	Temperature Change of the Charge and Orbital Ordered State in A-Site Ordered Perovskite Manganite TbBaMn₃O₆ (Japanese)	SAGAYAMA Hajime	2012G764	BL-8B
223	Electronic Structure of K_{1.08}Ni_{1.2}Se_{1.92} Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy	FAN Qin	2012G771	BL-28A
224	Evaluation of Micro-Structure of Conducting Polymers with Liquid Crystal Order by Synchrotron XRD (Japanese)	GOTO Hiromasa	2012P001	BL-8B
225	In situ Observation of Sintering in CaO-Fe₂O₃ System at High Temperatures	KIMURA Masao	2012C202	BL-6C
226	Local Structural Analysis of Fe and Mn in Steel-Making Slag	MURAO Reiko	2012C202	BL-9A
227	In-situ Small Angle X-Ray Scattering Study of Order-Disorder Transition of Semi-Fluorinated Block Copolymer in Supercritical Carbon Dioxide	YOKOYAMA Hideaki	2013G113	BL-6A
228	Structural Study of Organic Salts Effect on the Trimeric Surfactant Aggregates	KUSANO Takumi	2013P007	BL-10C

Crystallography

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
229	Crystal Structure of <i>Sus scrofa</i> Quinolate Phosphoribosyltransferase in Complex with Nicotinate Mononucleotide	EOM Hyun Soo	2003G108, 2012G061	BL-18B
230	Crystal Structure Analyses of Haloalkane Dehalogenase LinB from <i>Sphingobium</i> sp. M1205	OKAI Masahiko	2009G122	BL-5A, AR-NW12A
231	Interactive Crystallization Behavior of Double Crystalline Block Copolymers with Close Crystallizable Temperatures	HUANG Liang	2010G014	BL-10C
232	Crystallographic Analysis of Haloalkane Dehalogenase DatA from <i>Agrobacterium tumefaciens</i> C58	MASE Tomoko	2010G082	AR-NE3A
233	Crystallographic and NMR Evidence for Flexibility in Oligosaccharyltransferases and its Catalytic Significance	NYIRENDA James	2011G020	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A
234	Crystal Structure Analysis of ADP-Ribosylating Enzyme and Substrate Protein Complex	TSUGE Hideaki	2011G025	BL-5A, AR-NW12A
235	Crystallography of Innate Immune TLR8 Receptor Recognizing Viral RNA (Japanese)	OHTO Umeharu	2011G087, 2011G148	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A
236	Structural Analyses of the Proteins that Generate Membrane Protrusion (Japanese)	ITOH Yuzuru	2011G092	BL-5A, BL-17A, AR-NE3A, AR-NW12A

237	Crystal Structure of Top1 N-Terminal Domain from <i>Saccharomyces cerevisia</i> (Japanese)	MATSUMURA Hiroyoshi	2011G097	BL-1A, BL-17A
238	Crystallization and Preliminary X-Ray Analysis of L-Serine 3-Dehydrogenase Complexed with NAD(P)⁺ from <i>Pyrobaculum calidifontis</i>	YONEDA Kazunari	2011G502, 2013G003	AR-NE3A
239	X-Ray Crystallography of Yam Storage Protein Dioscorin (Japanese)	XUE You-Lin	2011G605	AR-NW12A
240	Colloidal Crystallization, Crystallization and Structure Analysis of Highly Concentrated Lysozyme Molecules in Very Dilute Electrolyte Solution (Japanese)	SUZUKI Yoshihisa	2011G606	BL-5A
241	X-Ray Diffraction Analysis of Micrometeorites Recovered from Antarctica	TAZAWA Ken	2011G691	BL-3A
242	Development of X-Ray Molecular Orbital Analysis with Highly Accurate Synchrotron Radiation	TANAKA Kiyooki	2011G695	BL-14A
243	The Effects of Pressure on the δ-AlOOH and Post-Transition Phase up to 14 GPa	KURIBAYASHI Takahiro	2012G056	BL-10A
244	Single Crystal X-Ray Diffraction Experiments of a Silica Clathrate Mineral Chibaite	MOMMA Koichi	2012G112	BL-10A
245	Refinements of the Crystal Structure of Li-Bearing Tetra-Silicic Fluoro Micas	MIYAWAKI Ritsuro	2012G130	BL-10A
246	Crystal Structures of Swelling Minerals	NAGASE Toshiro	2012G182	BL-10A
247	Structural Study for the Peroxisomal Membrane Protein Targeting Mechanism (Japanese)	NIWA Hajime	2012G577	AR-NW12A
248	Detailed Structural Analysis of Low-Crystallinity and Small Size Clinozoisite (Japanese)	NAGASHIMA Mariko	2012G592	BL-10A
249	Interference Fringes of Multiple Bragg-Bragg Mode from Very Weakly Bent Crystal	JONGSUKSWAT Sukswat	2012G606	BL-15C

High Pressure Science

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
250	High Pressure Phase Transition in Room Temperature Ionic Liquids	ABE Hiroshi	2010G546, 2013G017	BL-18C
251	H₂O-Salt Systems under High Pressure and Low Temperature (Japanese)	KAGI Hiroyuki	2010G609	BL-18C
252	Local Structural Change in NaAlSi₃O₈ Glass with Pressure (Japanese)	YAMADA Akihiro	2011G065	AR-NE5C
253	Influence of a Type III Antifreeze Protein on Ice under Pressure (Japanese)	SAKASHITA Mami	2011G082	BL-18C
254	New Silicide Search at High Pressures and High Temperatures (Japanese)	IMAI Motoharu	2011G094	AR-NE5C
255	In Situ X-Ray Observation of Synthesis Process for Skutterudite Compound Mm₂Co₃Sb₁₂ (Mm = mischmetal) under High-Temperature and High-Pressure (Japanese)	SEKINE Chihiro	2011G139	AR-NE5C
256	Structural Analysis of Diamond-Like Carbon under High Pressure and High Temperature by Synchrotron X-Ray Diffraction (Japanese)	HIRAYAMA Tomoko	2011G245	AR-NE5C
257	Structural Phase Transition in Fe₇SiO₄	ONO Shigeaki	2011G503	AR-NE7A
258	Postperovskite Transition in NaTlF₃ under High Pressure (Japanese)	YUSA Hitoshi	2011G545	AR-NE1A
259	X-Ray Diffraction Study of RRu₂Al₁₀ (R=La, Ce, Yb, Lu) under High Pressure	KAWAMURA Yukihiko	2011G555	BL-18C
260	High-Pressure/High-Temperature Behavior of NaBH₄·2H₂O (Japanese)	NAKANO Satoshi	2011G584	BL-18C, AR-NE1A
261	Phase Transition and Rattling Vibration of Type I and VIII Si Clathrates under High Pressure (Japanese)	KUME Tetsuji	2011G620	BL-18C
262	X-Ray Diffraction Study on Structure of Liquid Fe-C under Pressure	URAKAWA Satoru	2011G652	AR-NE5C
263	Pressure Dependence of the Viscosity of Lunar Magma	SUZUKI Akio	2012G031	AR-NE7A
264	Structural Variation of Ca(OD)₂ at High Pressure and High Temperature (Japanese)	NAGAI Takaya	2012G049	AR-NE5C
265	Perovskite Phase Relation in the MgSiO₃- MnSiO₃-CaSiO₃ System (Japanese)	LI Lin	2012G050	AR-NE1A
266	Grain-Size Sensitive Creeps of Forsterite at High-Pressure (Japanese)	NISHIHARA Yu	2012G133	AR-NE7A
267	Transformation to a Tetragonal Structure of Filled Ice Ic Hydrogen Hydrate under Low Temperature and High Pressure	HIRAI Hisako	2012G509	BL-18C
268	High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of Mg₂Si (Japanese)	MORI Yoshihisa	2012G566	AR-NE5C
269	Plastic Deformation of Ice VII at High Pressure	KUBO Tomoaki	2012G659	AR-NE7A

Biological Science

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
270	Structure of Full-Length Class I Chitinase from Rice Revealed by X-Ray Crystallography and Small-Angle X-Ray Scattering	KEZUKA Yuichiro	2006G204, 2007G595	BL-10C, BL-15A
271	X-Ray Crystallographic Study of the Proteins Involved in the Utilization of γ-Aminobutyrate in <i>Bacillus subtilis</i> (Japanese)	GOTO Masaru	2007G551, 2009G557, 2011G571	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A
272	Structure of Highly Active T107A Mutant of Cytochrome P450 Vdh in Complex with Vitamin D₃	YASUTAKE Yoshiaki	2007G650, 2011G129	BL-5A
273	Direct Observation of Cooperative Protein Structural Dynamics of Homodimeric Hemoglobin with Pump-Probe X-Ray Solution Scattering (Japanese)	ADACHI Shin-ichi	2009S2-001	AR-NW14A
274	Crystal Structure Metallo-β-Lactamase (KHM-1) from <i>Citrobacter freundii</i> (Japanese)	YAMAGUCHI Yoshihiro	2009G058, 2011G134	BL-5A, AR-NE3A, AR-NW12A
275	Crystal Structures of βC-S Lyase from <i>Streptococcus anginosus</i> in Complex with its Reaction Intermediates	KEZUKA Yuichiro	2009G088	BL-5A, AR-NW12A, AR-NE3A
276	Structure of Unliganded CRM1 Reveals the Mechanism of Autoinhibition	SAITO Natsumi	2009G136, 2011G585	BL-5A, BL-17A
277	Labor Saving Protein Structural Analyses Based on Robotics and Remote-Control (Japanese)	HIRAKI Masahiko	2009G181	BL-5A, BL-17A
278	Structure of L-Rhamnose Isomerase in Complex with L-Rhamnopyranose Demonstrates the Sugar-Ring Opening Mechanism	YOSHIDA Hiromi	2009G512, 2011G504, 2011A1873(SPring-8)	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A, BL26B1(SPring-8)
279	Crystal Structure of <i>Microbacterium saccharophilum</i> β-Fructofuranosidase	TONOZUKA Takashi	2010G001	AR-NW12A
280	Crystal Structures of the HypCD and HypCDE Complexes	WATANABE Satoshi	2010G126	BL-17A, AR-NW12A
281	Crystal Structure of Plant Atg7-Atg3 Complex	MATOBA Kazuaki	2010G521, 2012G119	BL-17A, AR-NE3A
282	High-Resolution Structures of <i>Neotermes koshunensis</i> β-Glucosidase Mutants Provide Insights into the Catalytic Mechanism and the Synthesis of Glucoconjugates	JENG Wen-Yih	2008G089/2010G523	BL-5A
283	Processes of Oxidation and Ca Accumulation in Human Hair Observed by X-Ray Contact Spectromicroscopy and X-Ray Fluorescence Mapping	ITO Atsushi	2010G542	BL-11B, BL-4A
284	Cooperative Protein Structural Dynamics of Homodimeric Hemoglobin	KIM Hwan Kyung	2010G554	AR-NW14A
285	Crystal Structures of the Bacterial and Protozoal A Sites in Complex with 6'-Hydroxysisomicin	KONDO Jiro	2010G585	AR-NW12A
286	Crystal Structures of the Bacterial A Site in Complex with Sisomicin	KONDO Jiro	2010G585	AR-NW12A
287	Recognition Model of a Uracil Residue in DNA by AP Endonuclease from <i>Methanothermobacter thermautotrophicus</i>	TABATA Naoki	2010G596	BL-5A, AR-NW12A
288	Crystal Structure Analysis of CagA Derived from <i>Helicobacter pylori</i> (Japanese)	SENDA Miki	2010G616	AR-NE3A, AR-NW12A, BL-5A, BL-17A
289	Crystal Structure of Streptococcal Dextranase (Japanese)	SUZUKI Nobuhiro	2010G691, 2012G529	BL-5A, BL-17A
290	Insight into Thermostability of a UDP-Glucose Dehydrogenase from the Hyperthermophilic Archaeon <i>Pyrobaculum islandicum</i>	SAKURABA Haruhiko	2011G002, 2011G502	BL-5A
291	Crystal Structure Analysis of Trypanosome Alternative Oxidase (TAO): A Drug Target for the African Trypanosomiasis (Japanese)	SHIBA Tomoo	2011G008	BL-1A, BL-5A, BL-17A
292	Crystal Structure Analysis of NADPH-Dependent Acetoacetyl-CoA Reductase	IKEDA Koji	2011G012	BL-1A, BL-5A
293	Structural Study of an Enzyme Catalyzing L-Glucose (Japanese)	FUKANO Kazuhiro	2011G023	BL-1A, BL-5A
294	Structural Basis for Peptide Ligand Recognition by SorLA Vps10p Domain	KITAGO Yu	2011G027	BL-17A
295	Analysis of Polypeptide Chain Conformation in 8M Urea by SAXS Technique	TIMCHENKO A. Alexander	2011G053	BL-6A
296	Crystallography of β-Glucosidases Suitable for Biomass Degradation (Japanese)	FUSHINOBU Shinya	2011G080	BL-1A, BL-5A, BL-17A, AR-NE3A, AR-NW12A
297	Characterization of a Large Glycoprotein Proteoglycan by SAXS	WATANABE Yasushi	2011G098	BL-10C
298	Reduction of Selenite by Biofilm of <i>Shewanella putrefaciens</i>	SUZUKI Yoshinori	2011G102	BL-12C
299	Ethanol-Induced Gelation of Bovine Serum Albumin (Japanese)	MAKI Yasuyuki	2011G118	BL-6A, BL-10C
300	In situ SAXS Measurements of Structural Modifications of Lipidic Mesophases in Bacteriorhodopsin Crystallization in meso	KUREMATSU Madoka	2011G131	BL-4A
301	Structural Study of Lysosomal Storage Disease-Related Proteins (Japanese)	MAITA Nobuo	2011G135	BL-17A, AR-NW12A
302	Interaction between Lipid-Raft Model Membrane LUV and Amyloid Beta Protein	HIRAI Mitsuhiro	2011G160	BL-10C
303	Phase Behavior and Structural Change of Phospholipid Bilayer Containing Oxysterol (Japanese)	HOSHINO Tatsuya	2011G199	BL-6A, BL-15A, BL-9C

304	Structures of Staphylococcus aureus Peptide Deformylase in Complex with Two Classes of New Inhibitors	LEE Jae Sang	2011G237	BL-5A
305	Crystal Structure Analysis of Dihydrouridine Synthase C from <i>Escherichia coli</i>	CHEN Minghao	2011G252	BL-5A
306	Structural Basis for Substrate Recognition and Catalysis by Peptidyl-tRNA Hydrolase (Japanese)	ITO Kosuke	2011G253	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A
307	Structural Studies on the Light-Harvesting and Electron Transport Protein Complexes from Thermophilic Photosynthetic Bacteria	YU Long-Jiang	2011G514	BL-1A, BL-17A, AR-NE3A, AR-NW12A
308	Crystallographic Analysis of the Bacterial Intramembrane Protease (Japanese)	NOGI Terukazu	2011G515	BL-17A
309	Structural Biology of Peptidylarginine Deiminases and their Substrate S100A3 Protein in Human Hair Cuticle	UNNO Masaki	2011G518	BL-1A, BL-5A, BL-17A, AR-NE3A, AR-NW12A
310	Efforts for Visualization of Hydrogen Atoms in Ferredoxin-Dependent Bilin Reductase PcyA from Cyanobacteria (Japanese)	UNNO Masaki	2011G519	BL-1A, BL-5A, BL-17A, AR-NE3A, AR-NW12A
311	Crystal Structures of Enzymes and Transporters Involved in Amino Acid Metabolism	TOMITA Takeo	2011G524	AR-NW12A, AR-NE3A, BL-5A
312	Crystal Structures of the Enzymes Involved in Novel Lysine Biosynthetic Pathway Using Amino Acid Carrier Protein	TOMITA Takeo	2011G525	AR-NW12A, AR-NE3A, BL-5A
313	Structural Study of an Enzyme of Menaquinone Synthesis in Bacteria (Japanese)	FUKUOKA Daisuke	2011G529	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A
314	Elucidation of the Oligomerization Mechanism of Hemolytic Lectin (Japanese)	GODA Shuichiro	2011G535	BL-10C
315	Insight into Structural Diversity of Influenza Virus Hemagglutinin	CHO Joon Ki	2011G542, 2010G705, 2011G234	BL-17A, BL-1A
316	ATP Dependent Remodeling of Minisarcomere Structure in Vertebrate Smooth Muscle (Japanese)	WATANABE Masaru	2011G569	BL-6A
317	Dose-Dependent Chromosomal Damage via Bystander Effect in Normal Human Fibroblasts Induced by Monochromatic X-Ray Microbeams	SUZUKI Masao	2011G572	BL-27B
318	X-Ray Crystallographic Analysis of the LEF1-Runx1-CBFβ -DNA Complex Assembled on the Enhancer of T Cell Receptor α Chain Gene	SHIINA Masaaki	2011G600	BL-1A, BL-5A, BL-17A
319	Stability of Sarcomere Structure of Striated Muscle and its Disuse Degeneration (Japanese)	TAKEMORI Shigeru	2011G602	BL-6A
320	Time-Resolved Crystal Structure Analysis of Restriction Endonuclease <i>HindIII</i> (Japanese)	KAWAMURA Takashi	2011G628	BL-5A, BL-17A, AR-NE3A, AR-NW12A
321	Structural Analysis of Histone Chaperone TAF-β Complexed with Histone H3-H4 (Japanese)	AKAI Yusuke	2011G648	AR-NE3A, AR-NW12A
322	Structural Analysis of Restriction-Modification Methyltransferase <i>M. HindIII</i> (Japanese)	KAWAMURA Takashi	2011G660	BL-17A, AR-NW12A
323	Structural Analysis of Cytoskeletal Proteins in <i>Bacillus cereus</i> (Japanese)	HAYASHI Ikuko	2011G669	AR-NW12A
324	Crystal Structure of the Tomato Mosaic Virus Resistance Protein Tm-1 (Japanese)	KATOH Etsuko	2011P005, 2011A2031(SPring-8)	BL-17A, BL-5A, BL38B1(SPring-8)
325	Crystal Structure of an Uncharacterized GH131 Protein from a Basidiomycete (Japanese)	MIYAZAKI Takatsugu	2012G006	AR-NW12A
326	Preliminary Crystallographic Studies on the Large-Conductance Mechanosensitive Channel in Different Conformational States	LI Jie	2012G009	BL-1A, BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A
327	Mechanism of Diterpene Cyclization in Cyclooctatene Biosynthesis	TOMITA Takeo	2012G019	AR-NW12A, AR-NE3A, BL-5A
328	Crystal Structure Analysis of the Quorumone-Receptor Complex that Controls the Expression of Virulence Factor in the Pathogen <i>Enterococcus faecalis</i> (Japanese)	NAGATA Koji	2012G103	AR-NE3A
329	Comparative Structural Analysis of Stereospecific 2-Hydroxyacid Dehydrogenases (Japanese)	MIYANAGA Akimasa	2012G108	AR-NW12A
330	Anatomical and Pathological Anatomical and Pathological Analyses of Human Embryos using Phase-Contrast X-Ray Imaging	YAMADA Shigehito	2012G138	BL-14C
331	Structural Study of the DNA Replication Initiation Complex Composed of ColE2-Rep	ITOU Hiroshi	2012G155	BL-17A, AR-NE3A
332	Identification of the Carbohydrate-Binding Sites Found for Pancreatic Enzymes (Japanese)	WADA Arisa	2012G163	BL-5A
333	Structural Basis for the Recognition of Histo-Blood Group Antigens by Genogroup I Norovirus (Japanese)	KUBOTA Tomomi	2012G188	BL-5A, AR-NW12A, AR-NE3A
334	Crystal Structure Analysis of Staphylococcal α-Hemolysin H35A Monomer	SUGAWARA Takaki	2012G515	BL-5A
335	Crystal Structure of Atg10 from <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	HONG Beom Seung	2012G544	AR-NW12A

336	X-Ray Structure of a Protease-Resistant Mutant Form of Human Galectin-8 with Two Carbohydrate Recognition Domains	YOSHIDA Hiromi	2012G550	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A
337	Functional and Structural Analyses of Histone Variants in Nucleosomes (Japanese)	KURUMIZAKA Hitoshi	2012G569	BL-1A, BL-17A
338	Preliminary Crystallographic Analysis of D-threo-3-Hydroxyaspartate Dehydratase Isolated from <i>Delftia</i> sp. HT23	MATSUMOTO Yu	2012G576	AR-NW12A
339	Structure of a Membrane-Bound Stomatin-Specific Protease in Complex with a Substrate Peptide	YOKOYAMA Hideshi	2012G584, 2010G530, 2011A1893(SPring-8)	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A, BL26B1(SPring-8)
340	Visualization of Cell Cycle Modification by Synchrotron X-Ray-Microbeam Exposure in Single HeLa Cells using Fluorescent Ubiquitination-Based Cell Cycle Indicator	NARITA Ayumi	2012G599	BL-27B
341	High-Pressure Protein Crystallography Reveals a Pressure-Adaptation Mechanism of 3-Isopropylmalate Dehydrogenase from Deep-Sea Bacteria (Japanese)	NAGAE Takayuki	2012G648	AR-NW12A
342	Crystal Structures of the Pen β-Lactamases of <i>Burkholderia cepacia</i> (Bc) and <i>Burkholderia pseudomallei</i> (Bp)	NUKAGA Michiyoshi	2012G658	AR-NE3A
343	Structural Basis for Cell-Cycle-Dependent Nuclear Import Mediated by Kap121p	KOBAYASHI Junya	2012G664	BL-5A, BL-17A
344	Discovery of the Cesium and Strontium Binding Sites on β-Lactamase from a Moderate Halophile <i>Chromohalobacter</i> sp.560	ARAI Shigeki	2012G672	BL-5A, BL-17A, AR-NW12A
345	Structural Study of PRMT Family (Japanese)	TOMA-FUKAI Sachiko	2012G681	BL-1A, BL-5A, BL-17A
346	Structural Analysis of Oxygen Evolving Complex in Photosystem II Based on X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (Japanese)	UMENA Yasufumi	2012G739	BL-9A
347	Death-Associated Protein Kinase and ATP Analogues Complex Crystallization Phase Diagram for Neutron Crystallography	YAMAGUCHI Atsushi	2012G766	AR-NE3A
348	Structural Analysis of Mammalian Egg Coat Glycoproteins by Small Angle X-Ray Scattering (Japanese)	SUZUKI Nanao	2012P005	BL-10C
349	Crystal Structure of Dengue-3 Envelope Protein Domain III Suggests Possible Molecular Mechanisms for Serospecificity	KURODA Yutaka	2013G133	BL-5A, BL-17A
350	X-Ray Crystal Structure Determination of SMP30 for its Physiological Function Analysis (Japanese)	HARADA Ayaka	2013G149	BL-17A, BL-5A, AR-NE3A
351	X-Ray Structure Analysis of Flavodoxin from <i>Desulfovibrio vulgaris</i> (Miyazaki F) (Japanese)	TAKAGI Rikako	2013G155	BL-5A

Medical Applications

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
352	Comparison of the Image Contrast of the Monochromatic X-Ray and the Diagnostic X-Ray	KIMURA Chisato	2009P104	BL-14C
353	Evaluation of the Quality of the Material of the Phantom for the DEI Methods (Japanese)	OKAMOTO Hiroyuki	2012G134	BL-14B
354	Measurement of the Micromorphology and Density of Human Mandibular Cortical Bone using Phase-Contrast X-Ray Imaging (Japanese)	NAKANO Haruhisa	2012G549	BL-14C
355	Development of X-Ray DEI System using a Channel-Cut Silicon Crystal for Phase-Contrast Imaging	WU Yanlin	2012G695	BL-14C, AR-NE7A
356	Evaluation of Pulmonary Microcirculation in Rat Pulmonary Emphysema Model using Synchrotron Radiation Angiography	MATSUSHITA Shonosuke	2012G699	BL-14C, AR-NE7A

Applied Science

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
357	Phosphorus K-Edge XANES Speciation in Soils Formed on Serpentine Landscapes	HASHIMOTO Yohey	2011G014	BL-11B
358	Chemical States of Chromium in Ash and Dust from Crematory in Japan (Japanese)	SHIOTA Kenji	2011G174	BL-9A
359	Preliminary Report on Bonding State of Carbon in Organochlorine Compounds by Using Peak Position of C K-Edge NEXAFS	FUJIMORI Takashi	2012G021	BL-11A
360	Structure of Li/Pd/Cu Trilaminar Layer for Neutron Production Target of BNCT	ISHIYAMA Shintaro	2012G175	BL-27A
361	Synthesis of Lithium Nitride for Neutron Production Target of BNCT by In-Situ Lithium Deposition and Ion Implantation	ISHIYAMA Shintaro	2012G175	BL-27A

Instrumentation and Technique

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
362	Analysis of Side Band Structure in Spectral Reflectance of VUV Multilayers for Precise Determination of Period Thickness	HATANO Tadashi	2003G180, 2005G120	BL-12A
363	Multilayer Reflectance Loss after Ion Milling	SAKAI Yu	2007G646	BL-12A
364	Attempts to Improve the Sensitivity and the Energy Resolution of an Analyzer for Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy and Electron Ion Coincidence Spectroscopy	ARAE Sadanori	2009G222, 2011G013	BL-11D
365	Evaluation of Absorption Factor for Capillary Specimens in Powder Diffractometry	IDA Takashi	2011G015	BL-4B2
366	Applications of X-Ray Magnifier to Analyzer-Based Phase-Contrast Imaging	HIRANO Keiichi	2011G032	BL-14B, BL-15C
367	Stroboscopic X-Ray Phase Imaging (Japanese)	MOMOSE Atsushi	2011G037	BL-14C
368	Ground Calibration of X-Ray Polarimeter Aboard the Micro-Satellite TSUBAME (Japanese)	YATSU Yoichi	2011G106	BL-14A
369	X-Ray Application of Next-Generation Image Sensors using SOI Technology	MIYOSHI Toshinobu	2011G658	BL-14A, BL-14B, BL-14C1, AR-NW12A
370	Development of Soft X-Ray Spectrometer using Superconducting Detector (Japanese)	SHIKI Shigetomo	2011G678	BL-11A, BL-16A
371	Degree of Polarization of Soft X-Rays at BL-16A Analyzed by Soft-X-Ray Ellipsometer (Japanese)	OKAMOTO Jun	2012PF-04	BL-16A
372	Construction of a Soft X-Ray Magnetic Dichroism Measuring System with a Pulsed-Magnetic Field (Japanese)	OKAMOTO Jun	2012PF-18, 2012PF-26	BL-11A
373	Development of X-Ray Polarization Analyzer using Multiple Diffraction	HIRANO Keiichi	2012G046	BL-14B, BL-15C
374	Measurement of the X-Ray Transmission and Reflectivity of a Beam Splitter for an Astronomical X-Ray Interferometer (Japanese)	KITAMOTO Shunji	2012G058	BL-11A
375	Factors on Blurred Image Correction for Soft X-Ray Projection Microscopy	SHIINA Tatsuo	2012G120	BL-11A
376	Performance Test of a New Radiometer Operated at Room Temperature (Japanese)	TANAKA Takahiro	2012G564	BL-11B
377	Nano-Scale Elemental Analysis by Synchrotron-Radiation STM (Japanese)	HASEGAWA Yukio	2012G568	BL-13A
378	Quantitative Phase Tomography by using an X-Ray Microscope with a Foucault Knife-Edge Scanning Filter	WATANABE Norio	2012G698	BL-3C
379	Development of the X-Ray Imaging Polarimeter for the Small Satellite (Japanese)	HAYASHIDA Kiyoshi	2012G733	BL-14A

Other

No.	Title	First Author	Proposal No.	Beamline
380	Valence State of Am in $(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}$ (Japanese)	NAKADA Masami	2010G196	BL-27B
381	Inhibition of Arsenic Absorption by Iron Plaque on Rice Roots (Japanese)	YAMAGUCHI Noriko	2011G016	BL-4A
382	Accumulation Mechanism of Molybdenum and Tungsten on Ferromanganese Oxides Studied by Structural Analysis of Surface Complexes (Japanese)	KASHIWABARA Teruhiko	2011G635	BL-12C, BL-4A, BL-9A
383	Seasonal Changes in Iron Species and Soluble Iron Concentration in the Atmosphere in the Northwest Pacific Region Based on the Analysis of Aerosols Collected in Tsukuba, Japan	TAKAHASHI Yoshio	2011G644, 2012G111	BL-12C, BL-9A, BL-4A
384	Performance Evaluation of Real-Time Dosimeter for Interventional Radiology (Japanese)	NISHIKIDO Fumihiko	2011G686	BL-14A
385	Anisotropic Electronic Structure of $Ba(Fe_{0.96}Ru_{0.04})As_2$ in the Magnetostructurally Ordered Phase	LIU Liang	2012G075, 2012S2-001	BL-28A
386	X-Ray Crystal Structure Analysis of Type III Polyketide Synthase	OTAKI Shouta	2012G510	BL-17A
387	XAFS Investigation for Morphology of Mo and As in Copper Smelting Slag by Reheat and Slow Cooling Process with Pyrite Addition (Japanese)	TOKORO Chiharu	2012G656	BL-12C, AR-NW10A

Time-of-flight measurement of metastable atomic hydrogen produced in photoexcitation of H₂ for investigating the formation and decay of the doubly excited states

Yoshiaki Kumagai^{*}, Takeshi Odagiri^{†1}, Takehiko Tanabe^{*,2}, Motoyoshi Nakano^{*,3}, Yuuko Nakanishi^{*}, Ryouko Kougo^{*}, Isao H Suzuki[‡], Kouich Hosaka^{*}, Masashi Kitajima^{*}, and Noriyuki Kouchi^{*}

^{*} Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
[†] Department of Materials and Life Science, Sophia University
[‡] KEK-PF and AIST

1 Introduction

The wavefunctions of doubly excited states of molecules are not simply described by the Born-Oppenheimer product due to the configuration mixing with the ionization continuum. Thus the formation and decay of them is an interesting and important subject in fundamental sciences. It has been shown that the doubly excited states are well observed in cross sections for the formation of neutral fragments in photoexcitation of molecules. In the present study, time-of-flight (TOF) of the neutral fragments produced in photodissociation of H₂ was measured for studying the dynamics of the doubly excited states in more detail. Measuring the TOF of the neutral fragments would be of great service in disentangling the cross section curve in which close lying doubly excited states contribute.

2 Experiments

The measurements were carried out by using the pulsed synchrotron radiation (SR) obtained from the single bunch operation of the storage ring. Figure 1(a) shows the scheme of the experiments. The metastable atomic hydrogen in the 2s state, H(2s), fling through the flight tube with the length of approximately 100 mm were detected by a microchannel plate (MCP). It can detect not only the H(2s) atoms but also other particles such as electrons, ions and photons produced in photoexcitation of H₂ as the backgrounds. The electrons and ions were eliminated by applying a magnetic field inside the flight tube. The signals due to the photons can be distinguished from the H(2s) signals in the time domain (see figure 2). The flight times of the H(2s) atoms are expected to be several micro seconds which are much longer than the recurrence time of the pulsed SR, 624 ns. Hence, to avoid overlapping of the TOF spectra a pulsed quenching electric field was applied at the entrance of the flight tube in order to quench out the H(2s) atoms produced by the other pulsed SR (see the timing chart of figure 1(b)). The 2s state of atomic hydrogen mixes with the 2p state by the stark effect due to the electric field and the atom decays to the ground state by emitting a Lyman- α photons.

3 Results and Discussion

The TOF spectra of the H(2s) atoms measured at incident photon energies of 33.5 and 34.0 eV are shown in figure 2. A spike structure due to the photons produced in photoexcitation of H₂ was observed in every 624 ns in the TOF spectra. On the other hand, the peaks around approximately 3.5 μ s in figures 2(a) and 2(b) are attributed to the H(2s) atoms, which are the first success of measuring TOF of the neutral atoms by means of the SR.

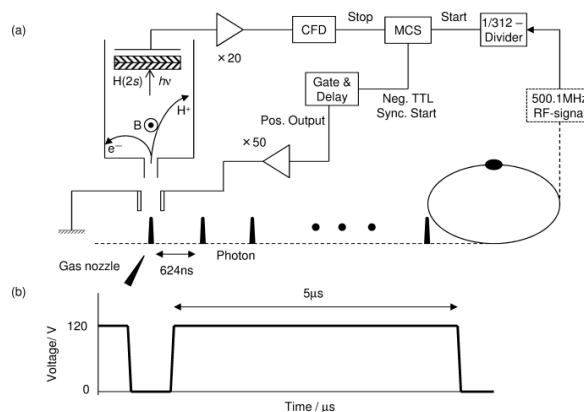


Figure 1. The scheme of the time-of-flight measurement (a) and the timing chart of the pulsed quenching electric field (b).

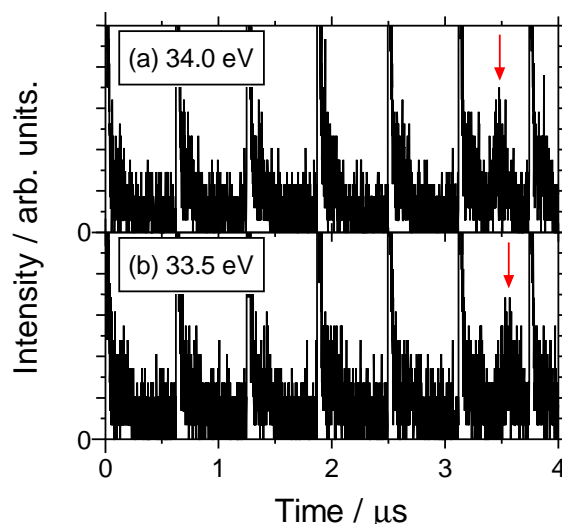


Figure 2. The time-of-flight spectra of the H(2s) atoms produced in photodissociation of H₂ at incident photon energies of 34.0 eV (a) and 33.5 eV (b).

¹ E-mail: odagiri.t@sophia.ac.jp

² Present address: AIST

³ Present address: JAEA

A High-Resolution 2p→3d Photoexcitation Spectrum of Atomic Mn

Ken KAWAJIRI¹, Satoshi KOSUGI¹, Norihiro SUZUKI¹, Minato KENMOTSU¹, Tatsuro NAGOSHI¹
Tapan NANDI², Emma SOKELL³, Tetsuo NAGATA^{4,*}, Yoshiro AZUMA¹, Fumihiko KOIKE¹

¹Dept. of Materials and Life Science, Sophia University, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

²Inter-University Accelerator Center, Delhi, India

³University College Dublin, Ireland

⁴Physics Department, Tokyo Metropolitan University, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

1 Introduction

The 2p→3d photoexcitation of free 3d transition metal atoms from Sc to Cu has received much interest not only for recognizing electron correlation in atoms but also for understanding solid-state effects in various kinds of materials including these atoms. Photoabsorption and photoelectron studies reported up to 2006 have been reviewed by Martins *et al* [1]. However, charge separated photoion-yield study has been reported only for Sc atom. In the present study, photoabsorption spectrum of free Mn atoms in the same spectral region was measured using total photoion-yield method with an energy resolution higher than in the previous measurement [2]. In addition, the ion time-of-flight (TOF) spectrum was measured in list mode, which allows to make three-dimensional plot of the TOF spectrum. By analyzing these spectra, we can consider the decay processes from the 2p→3d excited states to final production of multiply-charged ions.

2 Experiment

Our experiment was carried out at the undulator beamline BL-2C [3] in Photon Factory. An ion TOF spectrometer combined with a metallic oven of electron bombardment type was used. The monochromatized synchrotron radiation beam intersects the Mn-atom beam from the oven at right angles. Mn ions produced in the interaction section were pushed into the TOF tube with periodic positive pulses and measured by a multichannel plate and a subsequent electronics. With this apparatus, three types of measurement can be made: total photoion yield spectrum, TOF mass spectrum at a given photon energy, and TOF spectrum in the list mode.

3 Results and Discussion

The present total photoion-yield spectrum shown in Fig.1, which is almost the same as the photoabsorption spectrum, is compared with the spectrum calculated tentatively using GRASP92 and REOS codes. Further calculations are under way to obtain more satisfactory agreement. Figure 2 shows TOF spectrum measured in the list mode. From this spectrum, charge-separated photoion-yield spectra and charge state distribution were obtained as a function of photon energy. It was found that from M^+ to Mn^{6+} ions are formed from the 2p→3d excited states. Auger cascade processes from these excited states to final ion production are under consideration by referring to an energy-level diagram calculated using GRASP92 code.

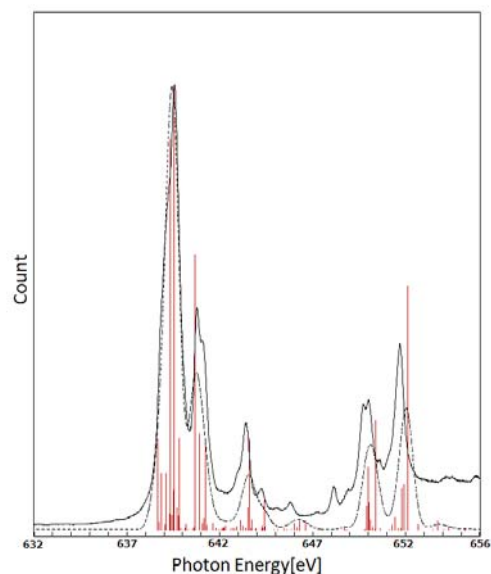


Figure 1. Total photoion-yield spectrum. Also shown is a tentative theoretical spectrum (dotted curve) convoluted from oscillator strengths (red vertical lines) calculated using GRASP92 and REOS codes.

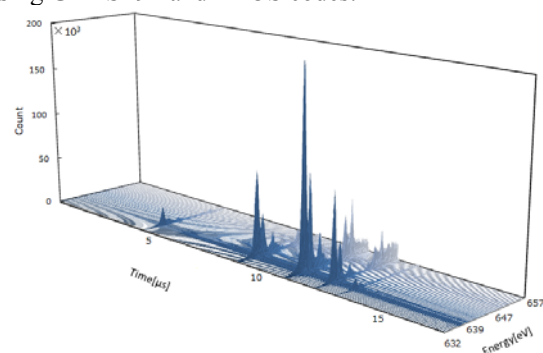


Figure 2. Ion TOF spectrum measured in the list mode. From Mn^+ ion (at 4.6 μs) to Mn^{6+} ions (at 13.7 μs) are observed, with Mn^{3+} ions being strongest.

References

- [1] M.Martin *et al.*, J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. **39** (2006) R79-R125.
- [2] U.Arps *et al.*, J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. **25** (1992) 3747-3755.
- [3] M.Watanabe *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. **A467-468** (2001) 512.

* sp8v6489@woody.ocn.ne.jp

変角振動励起分子からの真空紫外吸収断面積測定のための装置開発 VUV absorption spectroscopy from vibrationally-excited molecules

星野正光^{1,*}, 柴崎公一郎¹, 石島洋平¹, 菅惇史¹, 加藤英俊¹,
小田切丈¹, 重村圭亮², 北島昌史², 田中大¹, 伊藤健二³

¹上智大理工, 〒102-8554 千代田区紀尾井町 7-1

²東工大院理工, 〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1

³放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Masamitsu Hoshino^{1,*}, Koichiro Shibasaki¹, Yohei Ishijima¹, Atsushi Suga¹, Hidetoshi Kato¹,
Takeshi Odagiri¹, Keisuke Shigemura², Masashi Kitajima², Hiroshi Tanaka¹ and Kenji Ito³

¹Department of Physics, Sophia University, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

²Department of Chemistry, Tokyo Inst. Tech., Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

³Photon Factory, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

一般に分子の全波動関数を考える際、原子核と電子の運動は独立して扱う Born-Oppenheimer 近似が良い近似として扱われるが、厳密には振電相互作用により電子状態と分子振動は結合する。振電相互作用の一例として、縮退した電子状態を持つ分子が対称性を低下させて縮退を解くことにより安定になるという Jahn-Teller 効果や Renner-Teller 効果が挙げられる。このような対称性が崩れた分子の光吸収スペクトルを超高分解能で測定することで、強い振電相互作用による吸収断面積の変化や、光学的禁制状態への吸収など選択則に関する励起ダイナミクスに新たな知見が得られることが期待される。本研究グループではこれまでも CO₂ 分子をはじめとする直線三原子分子を抵抗加熱により強制的に対称性の崩れた変角振動励起した分子を生成し、軟 X 線照射による内殻励起過程に関する研究[1]や電子衝撃による形状共鳴の観測[2]を行ってきた経緯がある。そこで本研究では、様々な直線三原子分子を抵抗加熱により変角振動励起させ、対称性の崩れた変角振動励起分子の真空紫外光吸収断面積の精密測定を目的とした。

2 実験

実験は BL-20A において行われた。図 1 に本研究において新たに開発された分子加熱用光吸収セルの模式図を示した。光吸収セルは、出入口のアパチャー径 3φ、有効長 220 mm である。周囲にシース線ヒーターが 2 重に巻き付けられており、熱電対を用いて光吸収セルの温度を常時モニターすることで温度制御が可能となっている。また、セラミックボールを用いて本体との熱絶縁を十分に確保し、さらに外周には水冷用の銅管を巻きつけて、輻射による外部への熱の影響を防ぐよう設計されている。標的ガスの数密度はガスセルに直接接続されたパラトロンによりモニターされている。光吸収断面積は、ガスセ

ル内の標的気体の有無による光量を光電子増倍管により測定し、Lambert-Beer の式に基づき、吸収セルの長さと同標的ガスの数密度から算出される。

例えば、代表的な直線三原子分子である CO₂ は、ボルツマン分布において、室温下 (300 K) で約 92%、800 K では約 47% が振動基底状態にあり、それ以外振動励起状態になる。振動状態 $v=1$ の変角振動を考えると、その割合は室温と 800 K でそれぞれ 7.5%、28% と見積もられる。そのため、高温における光吸収断面積は、変角振動励起分子の割合が多くなっていることから、室温または低温におけるものとは大きく異なることが予想される。本課題において実験装置の開発及び加熱テストが終了したので、今後、実際に BL-20A にて直線三原子分子の真空紫外線分光実験を開始する予定である。

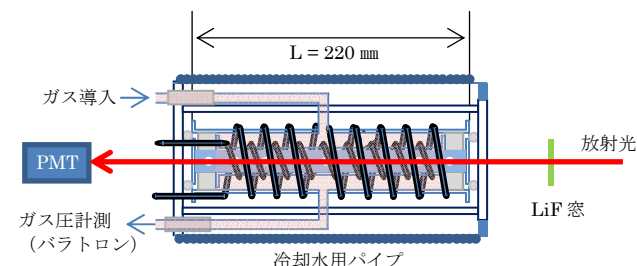


図 1: 本課題で開発された分子加熱用光吸収セル

3 まとめ

本研究において新たに抵抗加熱を用いた分子加熱用ガスセルを開発し、BL-20A において加熱により変角振動励起状態にある直線三原子分子の真空紫外分光実験を計画し、実験装置の開発及び加熱テストを行った。

参考文献

- [1] T. Tanaka *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 23002 (2005).
[2] H. Kato *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **465**, 31 (2008).

* masami-h@sophia.ac.jp

BL20A における大学院生のための新しい実習 Training of Synchrotron Radiation Science for Graduate Students at BL20A

河内宣之^{1,*}, 穂坂綱一¹, 北島昌史¹, 伊藤健二²

¹東京工業大学理工学研究科化学専攻, 〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1-W4-4

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

¹Chem. Depart., Tokyo Tech., O-okayama 2-12-1-W4-4, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

東京工業大学化学専攻と放射光科学研究施設は、放射光科学の教育研究推進についての合意書および付随する覚書を 2009 年 4 月に交わした。その下で BL20A に大学院教育を実施する目的で、大学等運営ステーションが設けられた。我々は、このような枠組みを出発点として、2011 年度から本学化学専攻および物質科学専攻(理系)の大学院生(主として M1)を対象とする実習「放射光科学実習」を発足させた。本実習は後学期に開講される。その内容と今年度(2012 年度)の実績を紹介する。

2 実習内容

本実習のコンセプトは、**‘放射光を使いこなせる人材を養成するためには、蛇口をひねれば出てくる水を使うような実習ではなく、ユーザーには見えない光源加速器の存在を意識できる実習が望まれる’**である。そのために放射光パルスと同期した時間分解光子計数を実習の根幹に置く。PF リングからのパルス放射光(幅 ~ 200 ps、繰り返し周期 2 ns)により、 H_2 から $H(2p)$ 原子を瞬間的に解離生成させる。放射光パルスと同期させて $H(2p)$ 原子が放出する Lyman- α 光子を時間分解計数する。得られた時間相関スペクトルから放射光パルスの時間構造を実感し、さらにその解析から $H(2p)$ 原子の寿命(理論値 1.6 ns)を求めることを課題とした。以下に実習に用いた装置の概略を示す。実習は、1 泊 2 日の日程で実施した。

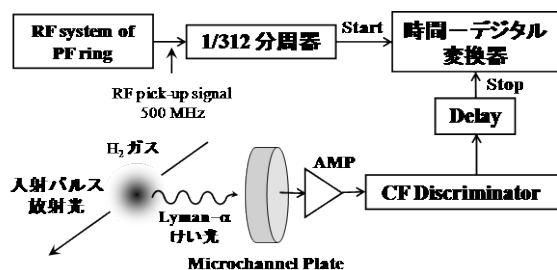


図 1 実習装置の概略

3 実績

14 名の参加希望者があったので、安全を考慮して 3 回に分けて実施した。14 名のうち、物理化学の研究室に所属の学生が 6 名、有機化学の研究室に所属の学生が 5 名、無機・分析化学の研究室に所属の学生が 3 名であった。化学の幅広い分野から支持を受けていることが分かる。また昨年度の参加者は、9 名であったので、本実習の人気の高まっていることが分かる。

実習生の一人が報告した時間相関スペクトルを図 2 に示す。これにより放射光パルスの時間構造を全員が実感したようである。まさに、‘百聞は一見に如かず’であった。得られた時間相関スペクトルを各自が解析して、 $H(2p)$ 原子の寿命を求めることが課題であるが、全員が理論値である 1.6 ns に近い値を得た。放射光パルスとの同期をとる計測により、光源加速器の存在を意識できる実習を実現した。

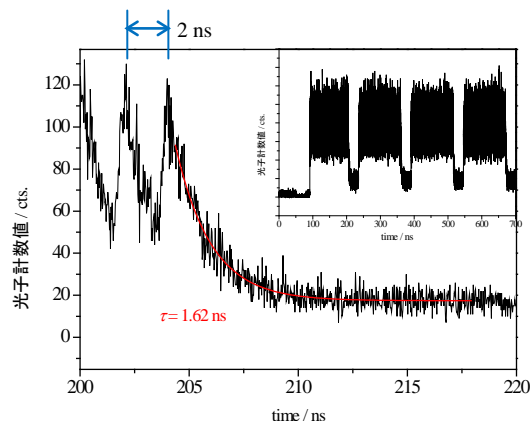


図 2 Lyman- α 光子の時間相関スペクトル

謝辞

本実習は、大学等連携支援事業に採択され、資金援助を受けた。記して感謝する。

* nkouchi@chem.titech.ac.jp

分子光解離で生成した”もつれ”励起原子対からの蛍光放出促進機構の解明 Enhancement of spontaneous emission from the entangled pair of excited atoms produced by the photo dissociation

穂坂 綱一^{1,*}, 仲西 祐子¹, 向後 陵子¹, 椎野 健一¹, 熊谷 嘉晃¹, 中野 元善¹, 鈴木 功²,
小田切 丈³, 北島 昌史¹, 河内 宣之¹

¹ 東工大院理工, 〒152-8550 目黒区大岡山 2-12-1

² KEK-PF, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³ 上智大物質生命理工, 〒102-8554 千代田区紀尾井町 7-1

Kouichi Hosaka^{1,*}, Yuko Nakanishi¹, Ryouko Kougo¹, Kenichi Shiino¹, Yoshiaki Kumagai¹,
Motoyoshi Nakano¹, Isao H Suzuki², Takeshi Odagiri³, Masashi Kitajima¹ and Noriyuki Kouchi¹

¹ Department of Chemistry, Tokyo Inst. Tech., Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³ Department of Materials and Life Sciences, Sophia Univ., Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

1 はじめに

水素分子を2電子励起状態に光励起すると、解離性のポテンシャルを経由して、励起水素原子2つに分かれる[1]。解離過程での摂動を無視すると、核間距離 ∞ でも励起原子対は、励起直後の分子と同じ対称性を持ち、波動関数は“局所的”な原子波動関数の積では表せなくなると予想される[2]。複数の部分系が非局所的な相関をもつ“もつれ”状態は、量子力学特有の状態として近年盛んに研究が行われているが、光解離で生成する原子対が、予測通りに“もつれ”しているかどうかは未だ明らかでは無い。

我々は $^1\Pi_u^+$ 状態経由で生成する2原子が共に2p状態の励起原子対に着目し研究を行ってきた[3,4]。2p原子は1.6nsの寿命で自然放出するため、核間距離100 μm におけるH(2p)原子対の”もつれ”の情報をLy- α 光子対の放出角度・時間相関として抽出できる。Ref.3.4では分子数密度を変えた実験に基づき、周囲の分子との衝突による”もつれ”の喪失と蛍光時定数の変化を議論した。しかし、その後の検討により、宇宙線ミュオンの影響を考慮すると、現在の実験条件の範囲内では、Ly- α 光子対の放出角度・時間相関に水素ガス圧依存性は無い事が明らかになった[5]。

実測したLy- α 光子対の角度相関関数(Angular correlation function: ACF)は、“もつれ”を考慮した理論予測[2,6]と傾向は一致するが、完全には一致していない。この不一致の原因を解明するため、光子検出器2台を独立に回転でき、更にその可動範囲を広げた新しい実験装置を開発しACFを計測した[7]。

2 実験

実験はBL20A及び28Bで行った。~34eVの真空紫外光子を、水素で満たしたガスセルに導入し、放出されたLy- α 光子をMCP2台で検出し同時計数した。同時計数率を2つの光子検出器の偏光ベクトルからのなす角の関数として計測しACFを得た。

3 結果および考察

2つの光子検出器が180度対向にある場合のACFは過去の実験結果を再現し、理論予測の傾向を再現した。2つの光子検出器の相対角を180度からずらした場合のACFは理論予測とは傾向も一致しなかった。詳細は現在解析中である[8]。

4 まとめ

新しい実験装置を開発し、ACFを広範囲で測定した。未測定だった検出器配置におけるACFは、理論予測とは大きく異なる形状を示した。

参考文献

- [1] T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **37**, 3909(2004).
- [2] H. Miyagi *et al.*, *J. Phys. B* **40**, 617(2007).
- [3] T. Tanabe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 173002(2009).
- [4] T. Tanabe *et al.*, *Phys. Rev. A* **82**, 040101(R)(2010).
- [5] 仲西ら 物理学会春期年会 西宮 (2012).
- [6] K. Jankala *et al.*, *J. Phys. B* **43**, 065104(2010).
- [7] 向後ら 物理学会春期年会 広島 (2013).
- [8] Y. Nakanishi *et al.*, in preparation

* hosakak@chem.titech.ac.jp

Cold electron collision of He and Ne

Masashi Kitajima^{*1}, Keisuke Shigemura¹, Takeshi Odagiri^{1,2}, Atsushi Suga², Masamitsu Hoshino², Hiroshi Tanaka², and Kenji Ito³

¹Department of Chemistry, Tokyo Inst. Tech., Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

²Department of Physics, Sophia Univ., Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

³KEK-PF, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 Introduction

The scattering of low-energy electrons by atoms and molecules has been the subject of extensive experimental and theoretical investigations. The cross-section data concerning electron-atom or -molecule scattering are of great importance in understanding fundamental physics of the electron collisions and applications such as electron-driven processes in the Earth and planets' phenomena, radiation chemistry, gaseous discharges, plasmas, and so on. When the collision energy becomes very low such as less than 100 meV, the de Broglie wavelength of electrons becomes very much greater than the typical size of an atom or molecule. In this area so called "cold electron collisions" [1], the interaction tend to be governed by asymptotic long range potentials and the scattering of cold electron is a subject closely related to the field of cold atom collision.

Recently, we have developed a new method for producing an electron beam at very low energy for a cold electron collision experiment employing the synchrotron radiation (SR), i.e., the threshold photoelectron source [2-4]. The technique enables one to perform high energy resolution experiments at very low electron energies by employing the penetrating field technique together with the threshold photoionization of atoms by the synchrotron radiation. The total cross sections for electron scattering from Ar, Kr and Xe in the energy range from around 10 meV to 20 eV were obtained at an electron energy width of 10 -12 meV [2-4]. In the present study, we measured the ultra-low energy total cross sections for electron scattering from He and Ne in the cold electron collision regime.

2 Experiment

The experiment has been carried out at the beamline 20A of the Photon Factory, KEK, in Japan. An overview of the experimental setup is shown in Fig. 1. The setup consists of an electron scattering apparatus with a photoelectron source, a photon flux monitor, and a photoion collector. The electron scattering apparatus consists of a photoionization cell, three electrostatic lens systems, a collision cell, and a channel electron multiplier. The monochromatized SR tuned just at the first ionization threshold of Ar was focused on the center of the photoionization cell, filled with Ar atoms. The threshold photoelectrons produced are extracted by a weak electrostatic field formed by the penetrating field

technique and formed into a beam. The electron beam from the threshold photoelectron source is focused on the collision cell filled with target gas. The electrons passing through the cell without any collision with the target are detected by a channel electron multiplier. The counting rates of the detected electrons in the presence and absence of target gas are converted to the total cross section for electron scattering according to the attenuation law.

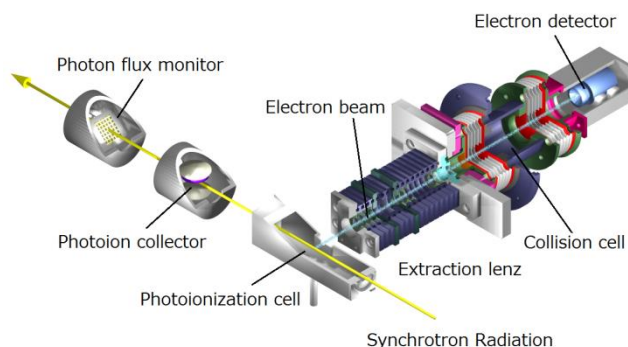


Fig. 1 Overview of the experimental apparatus.

3 Results and Discussion

Total cross sections for electron scattering from He and Ne at electron energies down to about 5 meV were obtained for the first time in the present study. A reasonable agreement was obtained between our cross-section values and the theoretical prediction Nesbet [5] and Saha [6] known as standard calculations. The good overall agreement between present experimental cross sections and the standard theoretical cross sections for He and Ne in the cold electron collision regime show that modern treatment of the scattering calculation of the few body systems represents the asymptotic behavior of the interactions in an adequate way.

References

- [1] D. Field *et al.*, *Acc. Chem. Rev.* **34**, 291 (2001)
- [2] M. Kurokawa *et al.*, *Phys. Rev. A* **82**, 062707 (2010)
- [3] M. Kurokawa *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 062717 (2011)
- [4] M. Kitajima *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **66** 130 (2012)
- [5] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20**, 58 (1979)
- [6] H. P. Saha, *Phys. Rev. Lett.* **65** 2003 (1990); H. P. Saha, *Phys. Rev. A* **48**, 1163 (1993)

* mkitajim@chem.titech.ac.jp

Thermally-Induced Structural Change in Block Copolymer Thin Films

Naoya Torikai^{1,*}, Norifumi L. Yamada¹, and Daisuke Kawaguchi²

¹Neutron Science Laboratory, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

²Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

1 Introduction

A block copolymer with incompatible components exhibits rather complicated phase-separation behavior in a thin film due to the effects of spatial confinement and interfacial interaction with air or a substrate. So far, there have been many studies on the phase-separated structures of block copolymers in their thermodynamically equilibrium state. The detailed interfacial structure and segment distribution in a lamellar microdomain were examined by static neutron reflectivity measurement. In this study, the ordering process of block copolymers in spin-coated thin films above their glass transition temperature, T_g , was investigated by *in-situ* grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) measurement using a home-made evacuable high-temperature cell.

2 Experiment

The samples used in this study are AB diblock and ABA triblock copolymers with polystyrene, PS (=B), and poly(2-vinylpyridine), P2VP (=A). The total molecular weight and the volume fraction of PS block chain were 151×10^3 and 0.79, and 135×10^3 and 0.82 for the di- and tri-block copolymers, respectively. It was confirmed that both the block copolymers form spherical microdomains in the bulk. The thin film specimens were prepared by spin-coating their dilute solutions in *p*-dioxane on silicon wafers.

The time-resolved *in-situ* GISAXS measurement was performed on small-angle X-ray diffractometer at BL-

15A of the Photon Factory, KEK, Tsukuba. The wavelength of X-ray was 0.15 nm. A two-dimensional charge-coupled device (CCD) detector with 9 inches image intensifier was used. All the data were collected for 1 second, after temperature was jumped to 200°C.

3 Results

Fig. 1 compares time evolution of GISAXS patterns for the di- and tri-block copolymer thin films during the thermal annealing at 200°C. Even for the as-prepared film the di-block copolymer exhibited two diffraction spots symmetrically relative to the beam center in the lateral direction implying the existence of spatial correlation due to phase-separation, while the tri-block did not. The two diffraction spots in the lateral direction became intense for both the block copolymers with increasing the annealing time. After the annealing, the diffraction spots remained at R.T.

Acknowledgement

We are very thankful to Prof. A. Takano and Prof. Y. Matsushita of Nagoya University for their kind offer to use their block copolymers in this study. We are also deeply indebted to Prof. H. Okuda of Kyoto University for his kind support of GISAXS experiment.

*Current address: Department of Chemistry for Materials, Mie University, 1577 Kurimamachiya, Tsu, Mie 514-8507, Japan. ntorikai@chem.mie-u.ac.jp

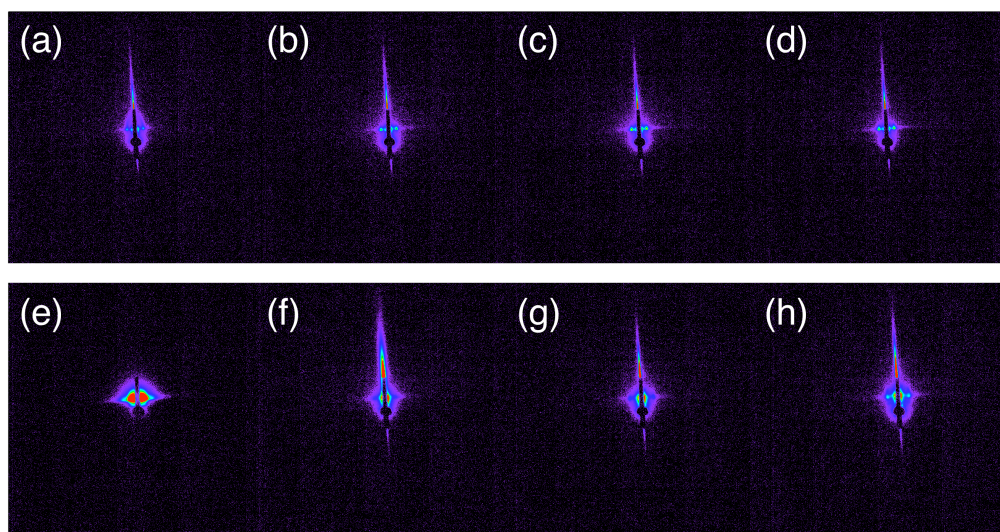


Fig.1: The time-evolution of GISAXS patterns for (a-d) di- and (e-h) tri-block copolymer thin films. (a) and (e), and (d) and (h) were taken at R.T. before and after the annealing, respectively.

XAFS Study of Thermal Effect on Hydration Structures of Inorganic Ions in Ion-Exchange Resins

Masami Shibukawa^{1,*}, Yawara Ogiyama¹, Tomomi Shimasaki¹, Yoshiki Kondo¹, Asako Inoue¹, Shingo Saito¹, Makoto Harada², Tetsuo Okada²

¹ Graduate School of Science and Technology, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan

² Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

1 Introduction

Temperature has been recognized to be a very important factor affecting the separation selectivity of ionic solutes in ion-exchange chromatography [1]. We have recently investigated the effect of temperature on the retention of alkali and alkaline-earth metal ions on a strongly acidic sulfonated ion exchanger over a wide temperature range, 40-175 °C, using superheated water, i.e., liquid water under pressure at temperatures above 100 °C, as the mobile phase and showed that the selectivity coefficient for a pair of alkali metal ions or that of alkaline-earth metal ions approaches unity as temperature increases [2]. We also demonstrated in a recent paper that temperature exerts a similar effect on anion-exchange selectivity [3]. It is presumed that the dependence of ion-exchange selectivity observed for simple inorganic ions on temperature can be attributed to the change in hydration of the ions in the solution phase and/or in the ion-exchange resin with temperature; hydration of ions can be assumed to become weaker as the temperature increases due to disruption of ion-dipole bonding by thermal motion of water molecules resulting in reduction of the difference in hydration structure between different ions. In this study, we use XAFS to investigate the hydration of some alkali and alkaline-earth metal ions and halide ions not only in solution but also in the ion-exchange resins in the temperature range from ambient temperature to 175 °C [4].

2 Experiment

A high temperature and high-pressure XAFS cell designed in our laboratory was composed of a block of stainless steel (SUS304) fitted with two opposing 5 mm diameter × 0.9 mm thick beryllium windows for transmission of X-ray beam. Aqueous solutions of 0.1 mol L⁻¹ Sr(NO₃)₂ and KBr, 0.05 mol L⁻¹ Rb₂SO₄ and 0.5 mol L⁻¹ KI were delivered into the cell with a HPLC pump, whereas water slurries of Sr²⁺ and Rb⁺ forms of MCI GEL CK10S (sulfonated polystyrene-divinylbenzene copolymer, particle diameter = 11 μm, Mitsubishi Chemical, Tokyo Japan) were poured directly into the cell. Then the pressure was applied at 3 MPa employing the HPLC pump and a back pressure regulator. The temperature of the cell was maintained to within ± 2 °C using a PID temperature controller.

Strontium-K edge, bromine-K edge, and rubidium-K edge XAFS spectra were collected on beam-line BL-9C

or BL-12C of PF-KEK. The XAFS measurements at iodine-K edge were carried out at the beam-line AR-NW10A. The scattering amplitudes and phase shifts for the model systems were calculated with the FEFF8.20 program.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the k^3 -weighted XAFS oscillations, $k^3\chi(k)$, acquired over temperatures for Rb⁺ in aqueous solution, where k is the wavenumber of the photoelectron ejected in the absorption process. As shown in this figure, increasing the temperature from ambient to the superheated region produces a definite change in the hydration structure. Particularly, the decrease in the amplitude of the oscillations shows a decrease in the hydration number of the first water solvation shell. The similar effect of temperature on ionic hydration structure was also observed for Sr²⁺, Br⁻, and I⁻. The decrease in the coordination number is consistent with a reduction in the number of ion-water bonds at elevated temperatures, which can be attributed to dehydration by thermal motion

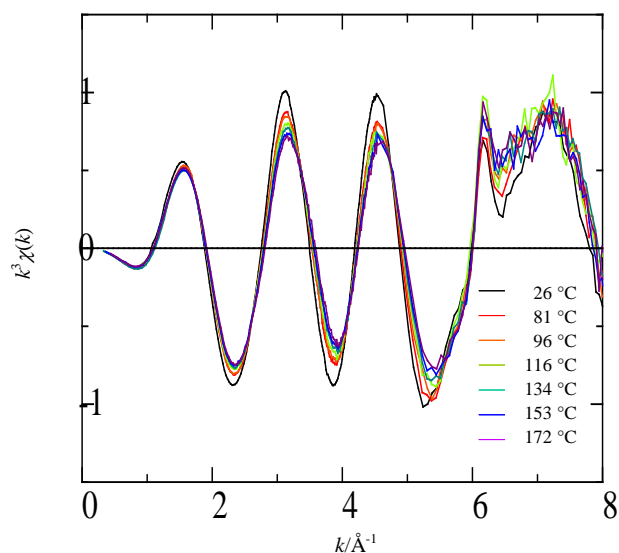


Fig. 1 Plot of $k^3\chi(k)$ for rubidium ion as a function of wavevector for a series of temperatures from 26 to 172 °C. Sample solution: 0.05 mol L⁻¹ Rb₂SO₄. [Reproduced from Fig. 1 in reference 4 by permission of The Royal Society of Chemistry]

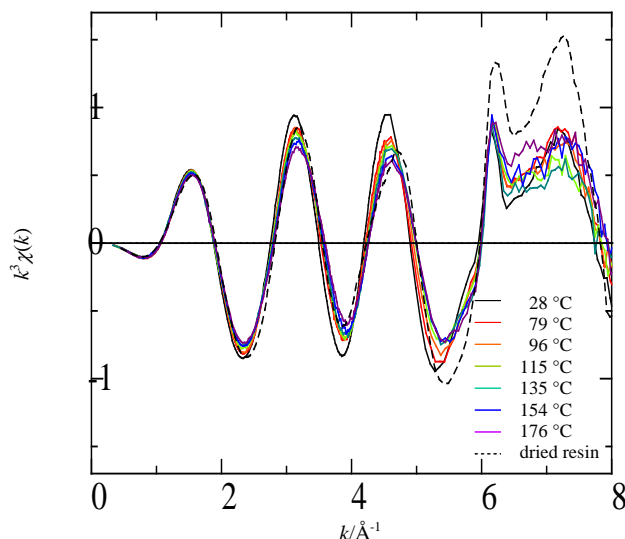


Fig. 2 Plot of $k^3\chi(k)$ for rubidium ion in the hydrated and dried cation-exchange resins as a function of wavevector for a series of temperatures from 28 to 176 °C. [Reproduced from Fig. 7 in reference 4 by permission of The Royal Society of Chemistry]

of water molecules around the ions or the change in coordination structure.

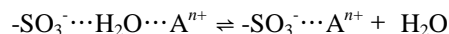
Figure 2 shows the XAFS spectra obtained for Rb^+ present as the counterion of fixed sulfonate groups in the water-swollen cation-exchange resin as well as in the dried resin. In the resin soaked in water, the fixed sulfonate groups and counterions are hydrated. The spectral transitions observed for Rb^+ and Sr^{2+} in the hydrated resin are similar to those for the ions in aqueous solution, suggesting that these cations have nearly the same structures of their first hydration shells in the interior of the cation-exchange resin as those in aqueous solution. These results suggest that the hydration structures of Rb^+ and Sr^{2+} in the cation-exchange resin soaked in water can be assumed as approximately identical to those in aqueous solution even at elevated temperatures and thermal dehydration occurs not only in solution but also in the interior of the resin.

If the counterions form contact ion-pairs with the sulfonate groups, the direct coordinating atom is the same as that of water, *i.e.*, oxygen. Consequently XAFS parameters do not provide clear information on the local structure of the counterions in the hydrated resin. However, there are slight phase shifts in oscillation in high k region for Rb^+ in the cation-exchange resin at elevated temperatures as shown in Fig. 2, which suggests a superposition of the spectra due to different coordination structures. The qualitative differences between water-swollen and dry conditions are seen in these figures; the phase of the oscillation for Rb^+ in the cation-exchange resin shifts to higher k value when the resin is dried.

The estimated hydration numbers for the dry resin samples are 3.0 and 5.2 for Rb^+ and Sr^{2+} , respectively. If

a cation is bound to one sulfonate group, the coordination number can be assumed to be four from the consideration of the contribution of sulfur atom to the oscillation amplitude [5]. Although the hydration number is slightly smaller than 4, Rb^+ can be considered to form 1:1 direct contact ion pair with sulfonate groups in the dried resin. On the other hand, Sr^{2+} may partly bind to two sulfonate groups.

The slight variation in oscillation of the XAFS spectra with temperature observed for the water-swollen cation-exchange resin samples imply that small amounts of Rb^+ and Sr^{2+} may directly bind to the sulfonate groups in the resin at elevated temperatures. Since the ion-exchange capacity of the cation-exchange resin is 2.3 meq mL^{-1} , the concentrations of these ions in the resin can be assumed to be more than 2 and 1 mol L^{-1} for Rb^+ and Sr^{2+} , respectively. In these concentrated solutions, the possibility of contact ion-pair formation could not be ruled out at elevated temperatures. The change in the coordination number of Rb^+ and Sr^{2+} with an increase in temperature for the resin samples was smaller than that observed for the corresponding aqueous solution samples. This can be ascribed to strong binding of Rb^+ and Sr^{2+} to sulfonate ions in the resin phase by Coulomb force. The observed phase shifts in the XAFS spectra are too small to accurately evaluate the contribution from the contact ion-pairs. It is thus presumed that most of the ions may bind to the fixed ions with bridging water molecules under the conditions examined in this study. However, the results shown above suggest that the structure of the hydrated ion-exchange resin approximates to that of the dried one as temperature increases. The dehydration reaction of the ion-exchange resin may be schematically expressed as follows:



The separation selectivity for a pair of alkali metal ions, alkaline-earth metal ions, and halide ions in ion-exchange processes decreases with increasing temperature as we have already demonstrated [2, 3]. This equilibrium will shift right if the temperature is increased. At elevated temperatures, electrostatic charge screening no longer effectively occurs, which may lead to smaller ion-exchange separation selectivity for different ions having an identical charge.

References

- [1] P. Hatsis, C. A. Lucy, *Analyst* **126**, 2113 (2001).
- [2] M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito and T. Yarita, *Anal. Chem.* **81**, 8025 (2009).
- [3] M. Shibukawa, A. Taguchi, Y. Suzuki, K. Saitoh, T. Hiaki and T. Yarita, *Analyst* **137**, 3154 (2012).
- [4] M. Shibukawa, M. Harada, T. Okada, Y. Ogiyama, T. Shimasaki, Y. Kondo, A. Inoue, S. Saito, *RSC Adv.* **2**, 8985 (2012).
- [5] M. Harada, T. Okada, *Chem. Commun.* **2008**, 5182.

* sibukawa@apc.saitama-u.ac.jp

XAFS Characterization of Ceria-doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane

Nozomu ISHIGURO¹, Shenghong ZHANG¹, Satoshi MURATSUGU¹, Mizuki TADA*^{1,2}

¹ Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan.

² Research Center for Materials Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi, 464-8602, Japan.

Introduction

Improvement of resistance to coking on Ni catalysts is a key issue in dry reforming of methane (DRM). We have prepared Ni-ceria catalysts (Ni/Ce = 1/1) in the cage-like pores of SBA-16 for DRM and investigated the oxidation states and local coordination structures of supported NiCe/SBA-16 catalysts before and after DRM reactions at 973 K by Ce L_{III}-edge and Ni K-edge XAFS^[1].

Experimental

NiCe/SBA-16 (5 wt% Ni with molar ratio of Ni/Ce = 1/1) was prepared by an impregnation method, and DRM was conducted at 973 K with CH₄/CO₂/H₂ = 1/1/1. Ni K-edge (fluorescent mode) and Ce L_{III}-edge (transmission mode) XAFS spectra were measured at 298 K at the BL-9C station of KEK-PF with monochromatized X-rays by Si(111) double crystals. Ni K-edge XANES, EXAFS, and Ce L_{III}-edge XANES spectra were analyzed with Iffeffit (Athena and Artemis) ver. 1.2.11. Background subtraction was performed with Autobk and Spline smoothing algorithm in the Athena program. *k*³-Weighted Ni K-edge EXAFS oscillations (*k* = 30–130 nm⁻¹) were Fourier transformed into *R*-space, and EXAFS curve-fitting analysis was carried out in *R*-space. Fitting parameters were coordination number (CN), interatomic distance (*R*), Debye-Waller factor (σ^2), and correction-of-edge energy ($\bullet E_0$). Phase shifts and backscattering amplitudes were calculated from the crystal structures of Ni foil and NiO by using the FEFF8 code, and S_0^2 values were determined by their curve-fitting analysis.^[2]

Results and Discussion

Valence states of Ce in NiCe/SBA-16 were examined by Ce L_{III}-edge XANES as shown in Fig. 1A. Two XANES peaks at 5731.1 and 5738.0 eV were observed at Ce L_{III}-edge of CeO₂ with Ce⁴⁺, whereas a single peak at 5726.6 eV was observed for CeCl₃·7H₂O with Ce³⁺. Fresh NiCe/SBA-16 exhibited a typical characteristic of Ce³⁺ with a sharp peak at 5726.5 eV, indicating that Ce³⁺ was the dominant species in the fresh NiCe/SBA-16 catalyst and stable under the DRM reaction conditions.

Valence states and the local coordination structure of the supported Ni species were examined by Ni K-edge XANES (Fig. 1B) and curve-fitting analysis of Ni K-edge EXAFS. Ni K-edge XANES of fresh NiCe/SBA-16 showed a similar structure to that of Ni foil, and the contribution of Ni-Ni bonds was observed at 0.248 ±

0.001 nm (CN = 10.0 ± 0.9), indicating that metallic Ni was dominant species. Ni K-edge XANES and EXAFS of NiCe/SBA-16 after DRM and those exposed to CH₄ suggested that the metallic Ni species was retained, whose bond distances were 0.249 ± 0.001 nm (CN = 10.4 ± 1.3) and 0.248 ± 0.001 nm (CN = 10.8 ± 0.5), respectively. On the other hand, the exposure of NiCe/SBA-16 to CO₂ led to the partial oxidation of Ni, with contributions of Ni-Ni bonds at 0.248 ± 0.001 nm (CN = 4.6 ± 1.4) attributed to Ni metal, Ni-O bonds at 0.210 ± 0.003 nm (CN = 4.6 ± 1.5) and Ni-Ni bonds at 0.296 ± 0.001 nm (CN = 7.2 ± 1.3) assigned as NiO. The XAFS analysis suggested that under the steady-state DRM conditions in the presence of CH₄, Ni existed as metallic particles, which would be the active species for DRM.

References

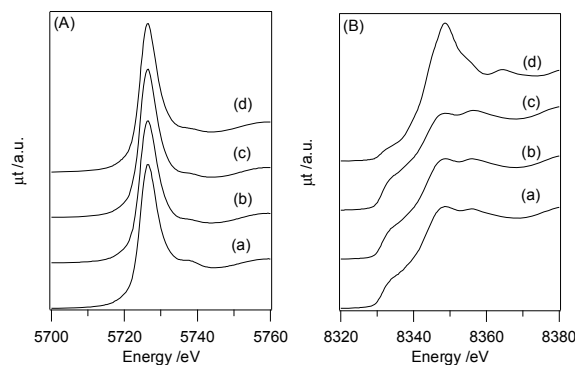


Figure 1 (A) Ce L_{III}-edge and (B) Ni K-edge XANES spectra of (a) fresh NiCe/SBA-16, (b) used NiCe/SBA-16 after DRM at 973 K for 100 h, (c) CH₄-treated NiCe/SBA-16 in 20% CH₄/He for 2 h at 973 K and (d) CO₂-treated NiCe/SBA-16 in 20% CO₂/He for 2 h at 973 K.^[1]

[1] S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, M. Tada, submitted.

[2] Y. Chen, J. Shen, N. -X. Chen, *Solid State Commun.*, **2009**, *149*, 121-125; R. W. Cairns, E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 527-533.

* mtada@chem.nagoya-u.ac.jp

タンパク質を丸ごと包み込んだ自己組織化錯体の合成 Synthesis of Self-assembled Complexes Encapsulating a Whole Protein

佐藤宗太¹, 藤田 誠^{1,*}

¹東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
Sota Sato¹ and Makoto Fujita^{1,*}

¹Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

1 はじめに

カプセル状分子をホストとし、その内部に別の分子をゲストとして閉じ込めるホスト-ゲスト化学は、ゲストの構造や物性制御、また反応制御など多彩な利用例を産みだしてきた。しかし、分子レベルで精密な構造を持つホスト化合物の大きさは、一般に 2 ナノメートル以下に限られるため、巨大な生体分子を丸ごと包み込んだ例は知られていない。今回、多成分の自己組織化を利用して合成した巨大な中空錯体の内部に、タンパク質を 1 分子、丸ごと閉じ込めることに成功し、構造解析を達成した。

2 実験

分子研・名市大の加藤グループと共同で、76 残基からなる球状タンパク質であるユビキチンを穏和な条件下で折れ曲がった配位子に連結した[1]。また、糖鎖を連結した配位子も合成し、この 2 種類の配位子と Pd(II)イオンとを混合することで、1 分子のタンパク質を閉じ込めた、最大直径 7.3 nm に達する中空錯体を合成した (図 1) [2]。

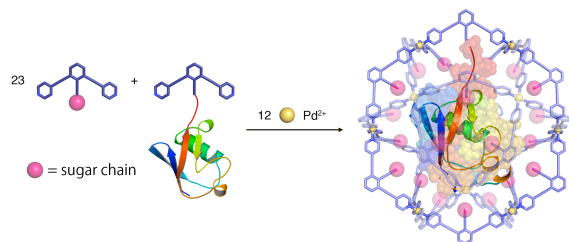


図 1 : タンパク質内包錯体の合成スキーム。

3 結果および考察

溶液 NMR を使って拡散係数を測定し (DOSY 測定)、また、阪大の内山グループと共同で超遠心解析を行って分子量を決定することで、タンパク質を閉じ込めた錯体が得られたことを明らかにした。

単結晶の作成条件の最適化に成功し、理研 放射光科学総合研究センターの高田グループ・高輝度光科学研究センターの熊坂グループと共同で、マキシマムエントロピー法 (MEM) を併用した単結晶 X 線構造解析を行った。巨大な分子構造であり、錯体内

外に多くの溶媒分子を含む結晶試料であるために測定と解析は困難であったが、最終的に放射光 X 線を用い、ビーム較正や測定条件設定が自動化された測定装置と大面積の検出器を使うことで良質な回折データを得た。

解析の結果、中空錯体の骨格をモデル化することができ、その中央部にユビキチンに由来する電子密度を可視化することに成功した。シミュレーションした分子構造ともよく一致し、糖鎖に包まれてユビキチンが錯体中央部に安定に閉じ込められた様相が明らかになった。

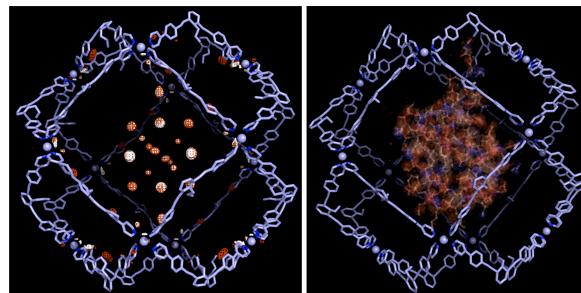


図 2 : (左) 単結晶構造解析された錯体骨格 (青) とユビキチンに由来する電子密度 (赤)。(右) 錯体骨格内にシミュレーションしたユビキチンの構造。

4 まとめ

自己組織化を駆使して、精密な人工カプセル内にタンパク質を丸ごと包接することに成功した。MEM 法を併用した単結晶構造解析をはじめ、最先端の分析手法を使い、その構造を明確に決定できた。

参考文献

- [1] D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato, and M. Fujita, *Nature Commun.* **3**, 1093 (2012).
- [2] D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, E. Kurimoto, K. Kato, and M. Fujita, *Chem. Lett.* **41**, 313-315 (2012).

* mfujita@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

XAFS Characterization of Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from A Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO₂ for Selective Alcohol Oxidation

Satoshi MURATSUGU*^{1,2}, Mizuki TADA^{1,2,3}

¹ Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan.

² Department of Chemistry, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan.

³ Research Center for Materials Science, Nagoya University, Furo-Cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan.

Introduction

Ru nanoclusters (average diameter = 1.3 ± 0.3 nm) were successfully prepared by using a Ru₃ cluster Ru₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃·(CH₃COO) grafted on a pyridine-functionalized SiO₂ surface. The local coordination structures of the prepared Ru nanoclusters, which were found to be efficient for the selective oxidation of alcohols, were investigated by Ru K-edge XAFS.

Experimental

A SiO₂-supported Ru₃ cluster (**2**) was prepared by the attachment of a Ru₃ trinuclear complex Ru₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃·(CH₃COO) (**1**) on a SiO₂ surface functionalized with pyridine ligands. A SiO₂-supported Ru nanocluster catalyst (**3**) was prepared by heating at 823 K for 2 h under the vacuum, following H₂ (40 kPa) reduction (823 K, 1 h). Catalyst (**4**) was prepared by heating at 823 K for 2 h under air, following H₂ (40 kPa) reduction (823 K, 1 h), and catalyst (**5**) was prepared by heating at 823 K for 2 h under air.

Ru K-edge XAFS was measured in a transmission mode at 20 K at the NW10A station with a Si(311) double-crystal monochromator. EXAFS spectra were analyzed using ATHENA and ARTEMIS programs. *k*³-Weighted EXAFS oscillations were Fourier transformed into *R*-space, and curve-fitting analysis was performed in *R*-space with coordination number (CN), interatomic distance (*R*), Debye-Waller factor (σ^2), and correction-of-edge energy (ΔE_0). Phase shifts and backscattering amplitudes were calculated by the FEFF8 code using the crystal structures of Ru metal, RuO₂, and **1**.

Results and Discussion

The local coordination structures of the the SiO₂-supported Ru₃ complex and Ru nanocluster were examined by Ru K-edge EXAFS analysis, whose structural parameters are listed in Table 1. The local coordination structure of the supported Ru₃ complex on **2** was similar to **1**, indicating the dispersed grafting of **1** on SiO₂ surface without decomposition. Ru K-edge EXAFS of **3** showed exhibited a new peak at 0.2-0.3 nm, together with a strong peak at 0.16 nm. They were curve-fitted to be a combination of Ru-Ru bonds at 0.266 ± 0.003 nm (CN = 2.0 ± 1.1), Ru···Ru contribution at 0.305 ± 0.003 nm (CN = 1.3 ± 0.8), and Ru-O at 0.202 ± 0.001 nm (CN = 3.9 ± 0.5). This result supported the formation of dispersed Ru nanoclusters (average diameter = 1.3 ± 0.3

nm from TEM analysis) and suggested the presence of both metallic and oxidized Ru species on **3**. **3** was significantly active for the selective oxidation of benzyl alcohol. The Turnover number (TON) was 91.4 with 90.4% of aldehyde selectivity after 6 h. For **4** and **5**, metallic Ru and RuO₂ particles were respectively observed, both of them showed low activity for the benzyl alcohol oxidation (TON was 3.1 and 5.2 for 6 h).

Table 1 Structural Parameters Determined by Curve-Fitting Analysis of Ru K-edge EXAFS Measured at 20 K

Shell	CN	<i>R</i> /nm	ΔE_0	$\sigma^2 / \times 10^5 \text{ nm}^2$
1 [Ru ₃ (μ_3 -O)(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O) ₃] CH ₃ COO ^a				
Ru···Ru	2	0.331 ± 0.001	-2 ± 4	3 ± 1
Ru-O (μ_3 -O)	1	0.190 ± 0.003	0 ± 2	4 ± 1
Ru-O (ligands)	5	0.204 ± 0.001	0 ± 2	4 ± 1
Ru···C (CH ₃ COO)	4	0.300 ± 0.003	0 ± 2	4 ± 1
Ru···O (CH ₃ COO)	4	0.331 ± 0.004	0 ± 2	4 ± 1
2 (Ru: 3 wt%) ^b				
Ru···Ru	1.9 ± 0.7	0.332 ± 0.001	-2 ± 4	3 ± 4
Ru-O (μ_3 -O)	0.9 ± 0.2	0.189 ± 0.003	1 ± 2	4 ± 1
Ru-O/N (ligands)	5.1 ± 0.7	0.204 ± 0.001	1 ± 2	4 ± 1
Ru···C (CH ₃ COO)	3.7 ± 0.7	0.301 ± 0.003	1 ± 2	4 ± 1
Ru···O (CH ₃ COO)	3.7 ± 0.7	0.331 ± 0.006	1 ± 2	4 ± 1
3 (Ru: 3 wt%) ^c				
Ru-Ru	2.0 ± 1.1	0.266 ± 0.003	3 ± 4	10 ± 4
Ru···Ru	1.3 ± 0.8	0.305 ± 0.004	3 ± 4	10 ± 4
Ru-O	3.9 ± 0.5	0.202 ± 0.001	13 ± 2	8 ± 1
4 (Ru: 3 wt%) ^d				
Ru-Ru	11.3 ± 0.6	0.268 ± 0.001	6 ± 1	3 ± 1
5 (Ru: 3 wt%) ^e				
Ru···Ru	1.8 ± 0.3	0.312 ± 0.001	9 ± 1	2 ± 1
Ru···Ru	7.8 ± 0.7	0.356 ± 0.001	9 ± 1	2 ± 1
Ru-O	5.3 ± 1.2	0.198 ± 0.001	11 ± 3	3 ± 2

^a *k* = 30–160 nm⁻¹, *R* = 0.10–0.33 nm, *R*_f = 1.6%. ^b *k* = 30–160 nm⁻¹, *R* = 0.10–0.33 nm, *R*_f = 1.7%. ^c *k* = 30–160 nm⁻¹, *R* = 0.11–0.30 nm, *R*_f = 1.7%. ^d *k* = 30–160 nm⁻¹, *R* = 0.16–0.30 nm, *R*_f = 0.2%. ^e *k* = 30–160 nm⁻¹, *R* = 0.10–0.36 nm, *R*_f = 1.7%.

Reference

[1] S. Muratsugu, M. H. Lim, T. Itoh, W. Thymrongpatanaraks, M. Kondo, S. Masaoka, T. S. A. Hor, M. Tada, *Dalton Trans.* **2013**, in press.

* smuratsugu@chem.nagoya-u.ac.jp

XAFS Characterization of Molecularly Imprinted Pd-Complex Catalysts for Suzuki Cross Coupling Reaction

Satoshi MURATSUGU*^{1,2}, Niladri MAITY¹, Mizuki TADA^{1,2,3}

¹ Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan.

² Department of Chemistry, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan.

³ Research Center for Materials Science, Nagoya University, Furo-Cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan.

Introduction

Molecularly imprinted Pd-complex catalysts were prepared on a SiO₂ surface by molecular imprinting of a SiO₂-supported Pd complex using SiO₂-matrix overlayers. The local coordination structures of the prepared molecularly imprinted Pd-complex catalysts, which exhibited fine shape selectivity for Suzuki cross coupling reactions, were investigated by Pd K-edge XAFS.

Experimental

A Pd precursor complex together with a template molecule, (dppe)Pd(temp) (**1**) (dppe = 1,2-ethanediybis[bis[4-(1-methylethenyl)phenyl]-phosphine], temp = 5-(2-propen-1-ol)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol) was attached on a SiO₂ surface functionalized with *p*-styryl moiety to prepare a SiO₂-supported Pd complex (**2**). SiO₂-matrix overlayers were stacked on the surface of **2** by chemical vapour deposition to prepare a molecularly-imprinted Pd complex on the SiO₂ surface (**3**).

Pd K-edge XAFS was measured in a transmission mode at 20 K at the NW10A station with a Si(311) double-crystal monochromator. Ionization chambers filled with pure Ar and pure Kr were used to monitor incident and transmitted X-rays, respectively. EXAFS spectra were analysed using ATHENA and ARTEMIS programs. *k*³-Weighted EXAFS oscillations were Fourier transformed into *R*-space, and curve-fitting analysis was performed in *R*-space with coordination number (CN), interatomic distance (*R*), Debye-Waller factor (σ^2), and correction-of-edge energy (ΔE_0). Phase shifts and backscattering amplitudes were calculated by the FEFF8 code.

Results and Discussion

The local coordination structures of the supported Pd complexes were examined by Pd K-edge EXAFS analysis, whose structural parameters are listed in Table 1. The (dppe)Pd(temp) complex precursor (**1**) with the template ligand had Pd-P bond at 0.223 ± 0.001 nm and Pd-O bond at 0.205 ± 0.001 nm, whose coordination numbers (CNs) were both fixed to be 2.0.

The bond distances of the Pd-P and Pd-O coordination in **2** were fitted as 0.223 ± 0.001 and 0.206 ± 0.002 nm, respectively. The CNs of the Pd-P and Pd-O bonds were fitted as 1.7 ± 0.1 and 2.0 ± 0.4, respectively. These results suggest that the local coordination structure of **1** with the template and the dppe ligand was maintained

after it was attached to the SiO₂ surface together with the results of ¹³C NMR and UV/vis spectra.

The bond distances of the Pd-P and Pd-O coordination in **3** were fitted as 0.225 ± 0.001 and 0.203 ± 0.002 nm, respectively. The CNs of the Pd-P and Pd-O bonds were fitted as 1.6 ± 0.2 and 1.9 ± 0.4, respectively. These results also indicated the retention of the local coordination structure of the Pd complex in **3** after stacking of SiO₂-matrix overlayers. ¹³C NMR and UV/vis spectra of **3** supported this result. Pd K-edge XANES of **1**, **2**, and **3** were almost identical, also supporting the structural and oxidation state similarities.

The SiO₂-supported Pd complex showed significant activity for the C-C coupling reaction, and different catalytic performances were observed for various combinations of aryl iodides and arylboronic acids on the molecularly-imprinted Pd complex catalyst **3**.

Table 1 Structural Parameters Determined by Curve-Fitting Analysis of Pd K-edge EXAFS Measured at 20 K

Shell	CN	<i>R</i> /nm	ΔE_0 /eV	$\sigma^2 / \times 10^3 \text{ nm}^2$
1 ^a				
Pd-P	2.0	0.223 ± 0.001	5.4 ± 0.9	2.4 ± 0.2
Pd-O	2.0	0.205 ± 0.001	6.2 ± 2.2	5.8 ± 0.8
2 (Pd: 0.6 wt%) ^b				
Pd-P	1.7 ± 0.1	0.223 ± 0.001	5.4	2.4
Pd-O	2.0 ± 0.4	0.206 ± 0.002	6.2	5.8
3 (Pd: 0.35 wt%) ^c				
Pd-P	1.6 ± 0.2	0.225 ± 0.001	5.4	2.4
Pd-O	1.9 ± 0.4	0.203 ± 0.002	6.2	5.8

^a *k* = 30-160 nm⁻¹, *R* = 0.12-0.22 nm, *R*_i = 0.47%.

^b *k* = 30-160 nm⁻¹, *R* = 0.12-0.22 nm, *R*_i = 1.0%.

^c *k* = 30-140 nm⁻¹, *R* = 0.12-0.22 nm, *R*_i = 1.0%.

Reference

[1] N. Maity, S. Muratsugu, M. Tada, submitted.

* smuratsugu@chem.nagoya-u.ac.jp

Crystal surface mediated structure transformation of a kinetic framework composed of multi-interactive ligand TPHAP and Co(II)

Yumi Yakiyama, Akira Ueda, Yasushi Morita, and Masaki Kawano*

Division of Advanced Materials Science, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), San-31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, South Korea

Introduction

In the biological systems, multi-point weak intermolecular interactions play a crucial role in maintaining life activity by stabilizing key metastable intermediates. If we can control intermediate phases, a variety of active networks can be created. Such study focusing kinetic system is not trivial at all because obtaining structural information of kinetic species is still very difficult. One of approaches to preparing a metastable dynamic network is to use a ligand having multi-recognition sites. However, there are a few ligands having multi-recognition sites. Here we designed and synthesized a multi-interactive ligand, 2,5,8-tri(4'-pyridyl)-1,3,4,6,7,9-hexaazaphenylene (TPHAP, Fig. 1), on gram scale by a simple one-pot reaction. Using exactly same starting materials, we succeeded in preparing several networks by changing temperatures or complexation speed. Interestingly, the kinetic network crystal showed a structure transformation on the crystal surface. X-ray analysis unambiguously revealed the transformation mechanism.

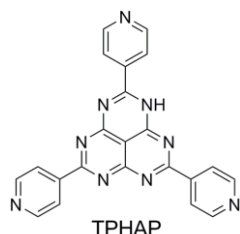


Figure 1. The molecular structure of TPHAP.

Results

The new ligand TPHAP can be obtained as a potassium salt ($K^+ \cdot TPHAP^-$) from commercially available reagents in a moderate yield. Using $K^+ \cdot TPHAP^-$ and Co(II) ions, we succeeded in trapping a crystal of a kinetic network, $[Co(TPHAP^-)_2(CH_3OH)_2(H_2O)] \cdot 3C_6H_5NO_2 \cdot HNO_3 \cdot 5H_2O$ (**TPHAP-Co_{Kin}**) and clarifying a crystal structure by synchrotron X-ray diffraction (Fig. 2). Within a few days after the formation of **TPHAP-Co_{Kin}**, **TPHAP-Co_{Kin}** crystal transformed to more thermally stable network of $[Co(NO_3^-)(TPHAP^-)(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH \cdot C_6H_5NO_2 \cdot 2HN O_3 \cdot H_2O$ (**TPHAP-Co_{Therm-1}**) with keeping of the same structural feature observed in **TPHAP-Co_{Kin}** (Fig. 2).

In order to clarify the mechanism of the transformation, we investigated the crystal face of **TPHAP-Co_{Kin}**. As the result, it is indicated that the structure transformation is initiated by the attack of NO_3^- anion to the Co(II) center from less-bulky position in the kinetic network. It is

noteworthy that during the network reorganization, weak intermolecular interactions associated with $TPHAP^-$ play a crucial role in stabilization of the systems. Such a structure transformation of open-frame network on the crystal surface triggered by the ligand exchange has been reported rarely.

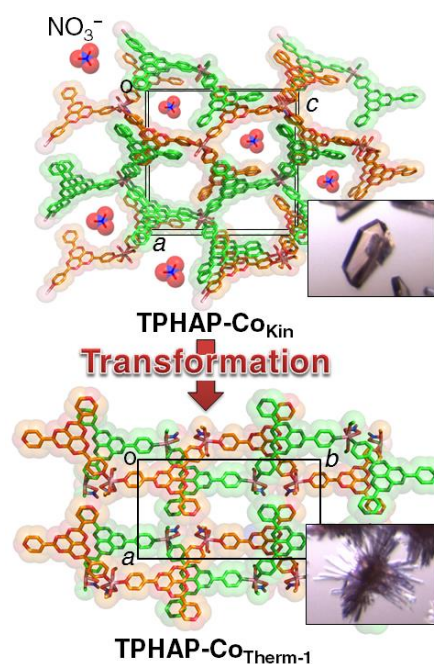


Figure 2. The surface mediated structure transformation from **TPHAP-Co_{Kin}** to **TPHAP-Co_{Therm-1}**.

Furthermore, we found another network, $[Co(NO_3^-)(TPHAP^-)(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH \cdot 2.5(C_6H_5NO_2) \cdot H_2O$ (**TPHAP-Co_{Therm-2}**) by higher temperature crystallization. It was revealed from *in-situ* PXRD analysis that **TPHAP-Co_{Therm-1}** crystals were generated only through the kinetic network of **TPHAP-Co_{Kin}** and **TPHAP-Co_{Therm-2}** was not generated through **TPHAP-Co_{Kin}** nor **TPHAP-Co_{Therm-1}**.

In conclusion, we developed the gram-scale one-pot synthesis of multi-interactive anionic ligand, $TPHAP^-$, which can afford a variety of network structures via effective interaction sites. The kinetic network is converted to a more stable network by the unique crystal surface mediated transformation.

Reference

- [1] Y. Yakiyama *et al.*, *Chem. Commun.* **48**, 10651 (2012).
*mkawano@postech.ac.kr

XAFS analysis for Au nanoparticles supported on MgO

Keya Layek¹, M. Lakshmi Kantam¹ and Takehiko Sasaki^{2*}¹Inorganic and Physical Chemistry Division, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad 500607, India.²Department of Complexity Science and Engineering, School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan.

1 Introduction

Hydrogenation reaction catalyzed by gold nanoparticles dispersed on suitable oxide supports have been reported [1]. Among the hydrogenation reactions catalyzed by gold nanoparticles, catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds to its corresponding amines is very important in the context of chemical industries, pharmaceuticals, polymers and fine chemicals. Recently, we reported preparation of gold nanoparticles supported on commercially available Nano Active Magnesium Oxide Plus (NAP-MgO), characterization and application to reduction of nitroarenes in the presence of sodium borohydride in aqueous medium at room temperature [2]. In order to obtain the structural information of gold nanoparticle dispersed on NAP-MgO, EXAFS measurements were employed.

2 Experiment

Preparation of NAP-MgO-Au is described briefly. NAP-MgO (3.5 g) was calcined at 723 K for four hours in air, and then treated with chloroauric acid solution (1g, 2.54 mmol; dissolved in 100 ml of double distilled water) and stirred at 298 K for 12 h under nitrogen atmosphere to give Au(III)-exchanged NAP-Mg-Au(III) species. To this mixture, excess of sodium borohydride (3.5 g, 92.5 mmol) was slowly added and stirred under nitrogen atmosphere for another 12 h. The solid catalyst was filtered through G-3 sintered glass funnel, washed with double distilled water and then with acetone. It was then oven dried at 343 K to obtain NAP-Mg-Au(0) as a dark purple coloured powder.

Measurements of extended X-ray absorption fine structure (Au L_{III}-edge EXAFS) were carried out at the Photon Factory in the Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK-IMSS-PF). The EXAFS spectra were analyzed with the UWXAFS package. The curve-fitting analysis was carried out using the FEFFIT program in the R-space.

3 Results and Discussion

From XPS measurements, it was found that gold nanoparticles dispersed on NAP-MgO exhibit the Au(0) valence state. Therefore, it will be denoted as NAP-Mg-Au(0), hereinafter. Au L_{III}-edge EXAFS was measured for NAP-Mg-Au(0) and compared with the result for Au foil. The k³-weighted Au L_{III}-edge EXAFS Fourier transforms and curve fitting results for NAP-Mg-Au(0) catalyst are shown in Fig. 1. From these measurements and analysis, it was found that NAP-Mg-Au(0) exhibits

Au-Au metallic bonding with slightly reduced coordination numbers as in an Au foil, indicating that these are Au metallic nanoparticles. These results are in line with the results of TEM observations.

In summary, NAP-MgO-Au(0), active for the reduction of nitroarenes containing various functional groups in aqueous medium at room temperature with sodium borohydride, was successfully characterized as nanoparticles of Au(0) by Au L_{III}-edge EXAFS.

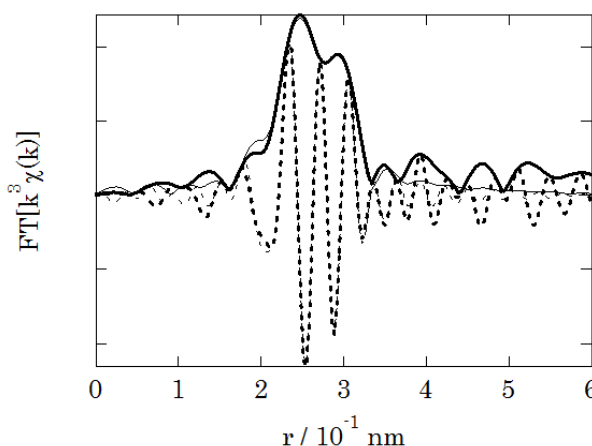


Fig. 1: k³-weighted Au L_{III}-edge EXAFS Fourier transforms and curve fitting results for NAP-Mg-Au(0) catalyst. Amplitude: solid curves; imaginary part: dotted curves; observed data: thick curves; fitting data: thin curves.

Table 1: Summary for EXAFS analysis

	R (10 ⁻¹ nm)	Au-Au CN	DW (10 ⁻³ nm ²)	ΔE_0 (eV)	R _f (%)
Au foil	2.857±0.019	11.4±0.5	8.0±0.2	0.5±0.5	0.46
NAP-Mg-Au(0)	2.845±0.058	8.4±1.1	8.4±0.9	3.3±1.0	1.15

References

- [1] P. Claus, Appl. Catal.. A, 291, 222 (2005).
- [2] K. Layek, M.L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki and H. Maheswaran, *Green Chemistry*, 14, 3164-3174 (2012).

* takehiko@k.u-tokyo.ac.jp

放射光蛍光X線法による流体包有物中のタングステン濃度の定量分析 Quantitative analysis of tungsten content in single fluid inclusion by SXRF

林謙一郎

筑波大学生命環境系, 〒305-8572 つくば市天王台 1-1-1

Ken-ichiro Hayashi

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8572, Japan

1 はじめに

タングステンはレアメタルの一つで、高速度鋼などの特殊鋼や超硬合金、照明用のフィラメントなど産業上の需要が多い。中でも高速度鋼には代替のできない不可欠の材料として高硬度、耐摩耗性、耐熱性を発揮させるために添加されている。タングステンの産出は中国が世界の 83.7% を占め、我国の自給率は 0% で、資源の確保が課題となっている。資源としてのタングステンは熱水鉱床に伴うタングステン鉱物から回収されている。代表的なタングステン鉱物には鉄マンガン重石 ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$) および灰重石 (CaWO_4) があり、前者は主に鉱脈型鉱床、後者はスカルン鉱床に伴う。タングステンを伴う鉱化作用がどのようなメカニズムによって生ずるのかを理解するには、熱水中でのタングステンの溶存種に関する情報が必要である。タングステン鉱物の溶解度をコントロールするファクター、熱水溶液中でのタングステンの溶存状態等が明らかとなれば、溶液から鉱物が沈殿するメカニズム（鉱床生成メカニズム）を定量的に理解することが可能で、タングステン鉱床の探査にも貢献できる。本研究では熱水中でのタングステンの溶液化学的データを得ることを最終目標としているが、その端緒として石英に包有される流体包有物中のタングステン濃度を定量分析する手法を確立する。

2 実験

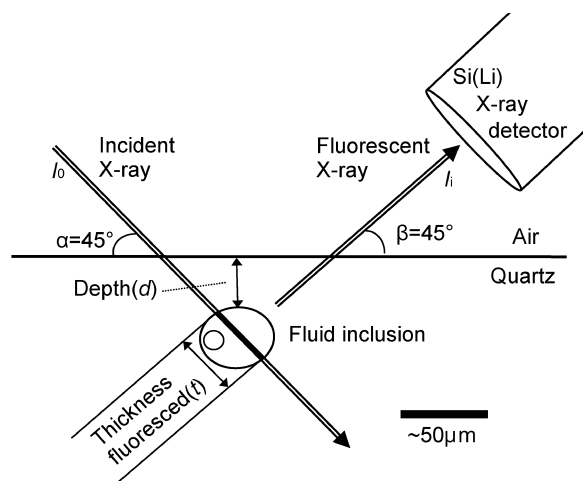
2.1. 流体包有物の合成

タングステン濃度既知の流体包有物を以下のように石英中に合成した。不純物を極力含まない天然自形石英結晶を、5 mm x 5 mm x 2 cm 程度のロッドに切り出し、酸で洗浄後、電気炉中 1000°C で加熱し、デクレピテーションによって元々含まれている流体包有物を除去した。冷却・洗浄後 450°C で加熱し、純水にて急冷する事により石英中に無数のクラックを生じさせた。金チューブに石英、あらかじめ調製したタングステン濃度既知溶液、NaCl、石英粉末を封入し、チューブの両端を溶接によって封じ、その後金チューブをオートクレーブ中で 500°C・100 MPa で 10 日間程度加熱し、タングステン溶液を石英中に二次流体包有物としてトラップした。この実験は液相が安定な条件で実施する事が必要で、その

ために溶液に NaCl を加えている。NaCl 濃度 15 wt% の場合、臨界点は 500°C となり液相下での実験が可能である。タングステン溶液は試薬 Na_2WO_4 を用い、それぞれ 100, 200, 500, 1000, 2000, 10000 ppm 溶液を調製した。

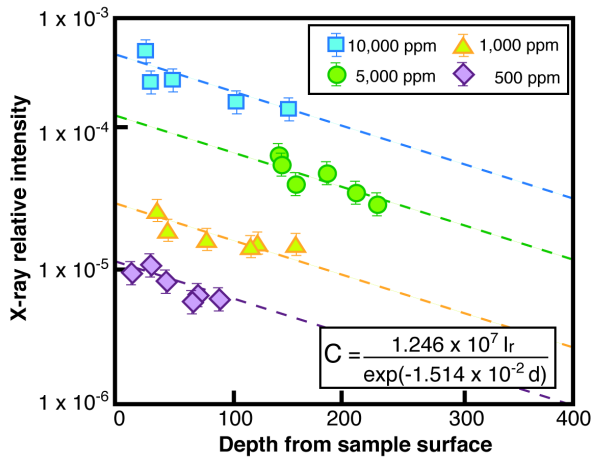
2.2. 検量線の作製

我々のグループは、放射光蛍光X線法によって流体包有物中の重金属濃度の定量分析を試みてきた。放射光蛍光X線法は流体包有物中の重金属濃度を定量分析するための手法として大変優れているが、元素によっては手法の確立は必ずしも簡単ではない。本手法による単一流体包有物中の溶液に含まれる重金属濃度測定概念図を第1図に示す。母結晶の石英によって入射および蛍光X線が吸収され、この効果を理論的に推定することが困難であるため、本研究では溶液中のタングステン濃度 (C_z)、蛍光X線強度 (I_r)、母結晶表面からの流体包有物深度 (d) の関係を示す検量線を作成した。蛍光X線強度は流体包有物中のX線経路長 (t) に比例するため、経路長を同時に補正することが必要、経路長の測定および深度の測定は顕微鏡観察によって行った。



第1図 SXRF法による単一流体包有物中の溶液に含まれる重金属濃度の定量時の概念図。

分析試料は流体包有物を内包する石英薄片で、薄片を試料ホルダーに貼り付けて測定した。合成流体



第2図 タングステン濃度定量のための検量線。

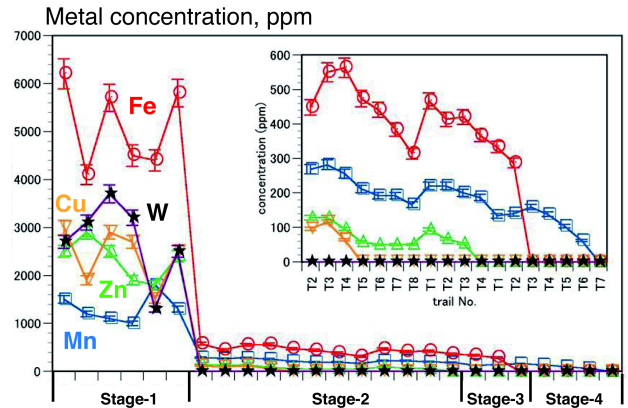
包有物中の液相にはタングステンが 100-10000 ppm 含まれており、これから発生するタングステンの蛍光 X 線強度を X 線検出器とマルチチャンネルアナライザーで分光して測定した。流体包有物 (< 50 μm) を含む 100 μm x 100 μm 程度の範囲をマッピングし、タングステンの X 線イメージを得た。イメージ上で最大強度が得られる点は、流体包有物中で入射 X 線経路長が最長になる部分に相当し、入射ビームを試料のこの点に移動して一定時間タングステン蛍光 X 線の積分強度を測定した。流体包有物を含まない部分で石英のみに由来するバックグラウンドを同様に測定し、流体包有物から得られる蛍光 X 線強度から引くことによって、流体包有物中の液相に含まれるタングステンの蛍光 X 線強度とした。本実験によって得られた検量線を第2図に示す。

3 応用

茨城県高取鉱床における熱水系の変遷について議論するために、SXRF 法によって石英中に包有される流体包有物の重金属元素の定量分析を行った。高取鉱床の鉱化は、鉄マンガン重石・螢石・トパズ・白雲母・リシア雲母が形成された初期ステージ、硫化鉱物・螢石が形成された中期ステージ、炭酸塩鉱物・錫石が形成された後期ステージの三つのステージに区分される。石英は全ステージにわたって晶出しており、各ステージの石英試料から両面研磨薄片を作成し、流体包有物の産状を詳細に記載した。試料内において、石英結晶にみられる成長縞と一連の擬二次包有物群の交差関係から、一つの結晶内での擬二次包有物群の捕獲順序を正確に決定した。

SXRF 定量分析には今回得られた W の補正項を使用した（銅と亜鉛の補正項は著者らが以前報告した）[1]、[2]。初期ステージの流体には W が 1400~3700 ppm、Fe が 4100~6200 ppm、Mn が 1000~1800 ppm、Cu が 1500~3000 ppm、Zn が 1800~2900 ppm と高濃度の重金属が含まれていることがわかった。一方、

中後期ステージの流体包有物から W は検出されず、Fe が 300~600 ppm、Mn が 100~300 ppm、Cu が 50~100 ppm、Zn が 50~100 ppm 程度含まれ、鉱化作用の進行につれて重金属濃度は顕著に減少することが明らかとなった。



第3図 高取鉱床における流体包有物中の重金属濃度の変遷。

謝辞

放射光実験では BL-4A 管理者である飯田厚夫先生にお世話になりました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] Nagaseki, H., Hayashi, K. and Iida, A. *Eur. Jour. Mineral.*, 18, 309 (2006)
- [2] Nagaseki, H. and Hayashi, K. *Geology*, 36, 27 (2008)

成果

Masukawa, K., Nishio, Y. and Hayashi, K. *Geochem. Jour.*, 47, 309 (2013)

* khayashi@geol.tsukuba.ac.jp

Solvent-dependent molecular structure of I_3^- ion measured by ultrafast X-ray solution scattering

Kyung Hwan Kim,^{1,2} Jae Hyuk Lee,^{1,2} Hosung Ki,^{1,2} Hyotcherl Ihee^{*1,2}

¹Center for Nanomaterials and Chemical Reactions, Institute for Basic Science, Daejeon 305-701, Republic of Korea.

²Center for Time-Resolved Diffraction, Department of Chemistry, KAIST, Daejeon 305-701, Republic of Korea

1 Introduction

Ionic species play important roles in many chemical and biological reactions. In particular, due to the charge present in ionic species, the solute-solvent interaction sensitively changes with the type of solvent, thus affecting the structure of the ions and energy landscape of the reactions. Accordingly, aqueous solvation of ions has been a topic of intense studies. However, it is still challenging to describe the molecular-level change induced by solute-solvent interaction, for example, change in the structure of ionic species.

The triiodide ion (I_3^-) in solution offers a good example that represents the role of solvent in determining the structure of ionic species. In the gas phase and aprotic solvents, the structure is linear and symmetric. In contrast, in protic solvents asymmetric and bent structures are possible. Here, by applying pump-probe X-ray solution scattering [1], we characterize the exact molecular structure of I_3^- ion in water, methanol, and acetonitrile.

2 Experiment

Time-resolved X-ray solution scattering data were acquired using the pump-probe method at the NW14A beamline at KEK. We applied time-resolved X-ray solution scattering (liquidography) to the I_3^- ion in three different solvents: water (H₂O), acetonitrile (CH₃CN), and methanol (CH₃OH). Scattering data were collected for three time delays from 100 ps to 1 ns and, for each delay, the reference scattering curve was measured at -3 ns, which represents the unperturbed sample and is subtracted from the data measured at a positive time delay. By taking the difference between scattering patterns measured before and 100 ps after laser excitation, only the laser-induced changes of the solution sample are extracted with all other background contributions, mainly from unreacted solute molecules, being eliminated.

3 Results and Discussion

By applying time-resolved X-ray solution scattering, we characterized the structure of the I_3^- ion in three different solvents, elucidating subtle structural changes of the ion depending on the hydrogen-bonding ability of the solvent. [2] In water solution, we found that the I_3^- ion takes an asymmetric and bent structure, lowering the structural symmetry. This phenomenon is also weakly

present in methanol but not in acetonitrile. Our results provide direct evidence for broken symmetry of the triiodide ion in hydrogen-bonding solvents and clarify the subtle effect of solute-solvent interaction on the structure of ionic species.

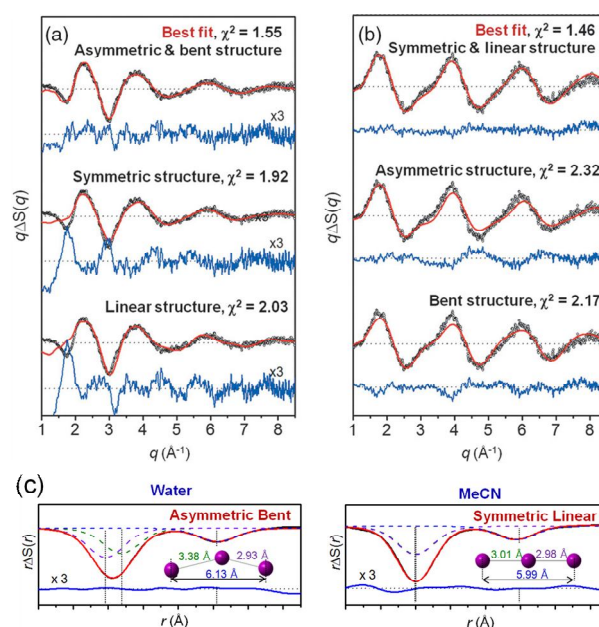


Fig. 1: Difference scattering curves from the I_3^- photolysis in water and acetonitrile solutions. Experimental (black) and theoretical (red) curves using various candidate structures of I_3^- ion are compared. Residuals (blue) obtained by subtracting the theoretical curve from the experimental one are displayed at the bottom. (a) In water, I_3^- ion was found to have an asymmetric and bent structure. (b) In acetonitrile, I_3^- ion was found to have a symmetric and linear structure. (c) Structure reconstruction of I_3^- ion based on the extracted bond distances. Theoretical curves (red) were generated by a sum of three I-I distances (dashed lines). The residuals (blue solid line) are displayed at the bottom.

References

- [1] H. Ihee *et al.*, *Science*, **309**, 1223 (2005).
 [2] K. H. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 165505 (2013).

* hyotcherl.ihee@kaist.ac.kr

セロビオース加水分解不均化反応における Ru 触媒のオペランド XAFS 解析 Operand XAFS Analysis of Ru Catalyst for Hydrolytic Disproportionation of Cellobiose

小林広和^{1*}, 駒野谷将^{1,2}, 原賢二¹, 田旺帝³, 福岡淳¹

¹北海道大学触媒化学研究センター、〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目

²北海道大学大学院総合化学学院、〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

³国際基督教大学大学院アーツ・サイエンス研究科、〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

1 はじめに

再生可能な資源としてバイオマスが注目されている。特に、最も豊富に存在し、かつ非可食であり食料と競合しないセルロースを化学資源として有効利用できれば意義深いと考えられる。

セルロースはグルコースがβ-1,4-グリコシド結合により多数繋がった分子であり、加水分解水素化すればソルビトールが、加水分解酸化すればグルコン酸が合成できる。いずれも様々な化学品に転換可能な有用な化学品である。これらの反応では、高圧の水素または酸素を必要とするが、我々は反応中間体であるグルコースを不均化させれば、水素・酸素無しにソルビトールとグルコン酸を同時合成できるのではないかと考えた(図 1)。本反応のギブスエネルギー変化ΔGは約 0 kJ mol⁻¹であり、水中([H₂O] = 55 M)では十分に進行する可能性がある。本反応を達成するため、モデル基質としてセロビオースを、また触媒にはセルロースの水素化に特異的に低圧で機能する Ru/C[1]を用いることとした。

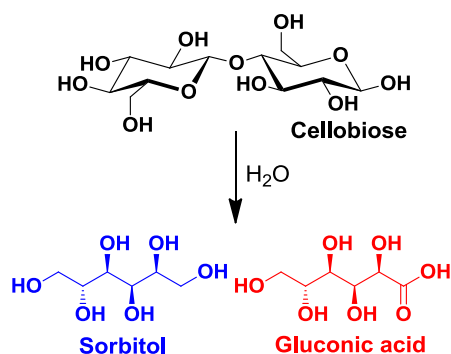


図 1 : Conversion of cellobiose to sorbitol and gluconic acid.

2 実験

触媒は、RuCl₃ を炭素(BP2000)に含浸担持し、400 °C で水素還元後、室温で空気暴露して調製した。

反応には、Bando らの方法[2]を参考に作製した PEEK 製高圧反応器を用いた。本反応器の耐圧性を高めるため、SUS316 のフォルダーで覆い、また in-situ XAFS 測定を行うため、SUS フォルダー両端に 6mm の窓を設置した。In-situ Ru K-edge QXAFS 測定は、透過法にて行った。

3 結果および考察

様々な担持金属触媒を用いてセロビオースの加水分解不均化反応を行った結果を Table 1 に示す。Ru/BP2000 触媒を用いると特異的に不均化反応が進行し、ソルビトールが収率 9.8%、グルコン酸が収率 14%で生成した。また、反応中間体のグルコース(27%)、セロビトール(7%)、セロビオン酸(15%)が得られた。反応時間を 16 時間に延ばした場合、ソルビトールとグルコン酸合計の収率は 58%に達した。Rh, Ir, Pt などの他の担持金属触媒を用いた場合には、セロビオースの酸化・加水分解、グルコースの酸化は進行するものの、還元反応が律速となり、ソルビトールは得られなかった。また、BP2000 単味ではいずれの反応も全く反応が進行しなかった。この結果は、Ru 触媒が加水分解・水素化・酸化 3つの機能を併せ持ち、それにより初めてセロビオースの加水分解不均化反応が達成されたことを示している。

Table 1. Hydrolytic disproportionation of cellobiose.

Catalyst	Conv. /%	Products /%C				
		Sorbitol	Cellobitol	Gluconic acid	Cellobionic acid	Glucose
Ru/BP2000	80	9.8	7.0	14	15	27
Rh/BP2000	46	0.1	0.5	2.7	8.9	29
Ir/BP2000	53	0.7	1.5	4.1	10	30
Pt/BP2000	61	0.3	0.9	4.1	16	31
BP2000	3	0	0	0	0	2.3

Catalyst 150 mg, cellobiose 205 mg, water 2.5 mL, 393 K, 4 h. BP2000: a carbon black, Cabot.

そこで、Ru 種のキャラクタリゼーションを行った。まず、TEMにより直径 1~2 nm (平均粒子径 1.5 nm)の Ru 種が観察された。次に、Ru/BP2000 触媒のオペランド XAFS 測定を行った(図 2)。青の実線で示す Ru/BP2000 触媒は青の点線で示す RuO₂·2H₂O と類似のスペクトルを示す。これは本触媒は空気に曝されているため、酸化されていることを示している。反応温度である 393 K に達した後、わずか 3 分のうちに Ru 触媒のスペクトルは白抜きの矢印で示すように急激に変化し、赤の実線になった。これは、Ru 金属粉末のスペクトル(赤点線)と類似している。しかし、吸収端位置は依然として Ru 金属よりも 2 eV

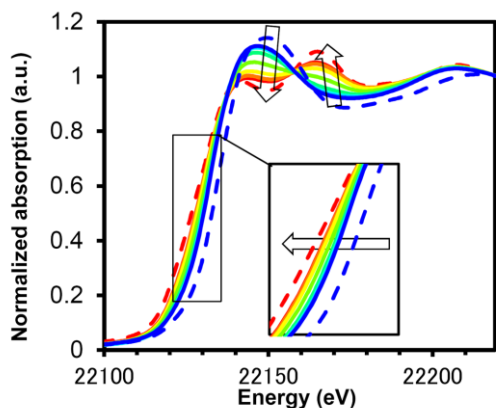


図 2 : In-situ XAFS measurement for disproportionation of cellobiose by Ru/BP2000 catalyst at 393 K. Solid lines: blue, 0 min; aqua, 0.5 min; emerald green, 1 min; green, 1.5 min; yellow, 2 min; orange 2.5 min; red, 3 min. Dashed lines: references measured at 393 K; blue, $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; red, Ru powder.

高く、これは測定を 1 時間以上続けても変わらなかった。従って、反応中の Ru 種は $\text{Ru}^{\delta+}$ であると考えられる。

以上の結果から、反応機構を以下のように提案する(図 3)。活性種はやや正に帯電した Ru 金属である。本触媒上で糖の還元末端の脱水素反応が進行し、酸を生成する。触媒上に残された活性水素種は別の糖分子の還元末端の水素化に使用され、糖アルコールを生成する。

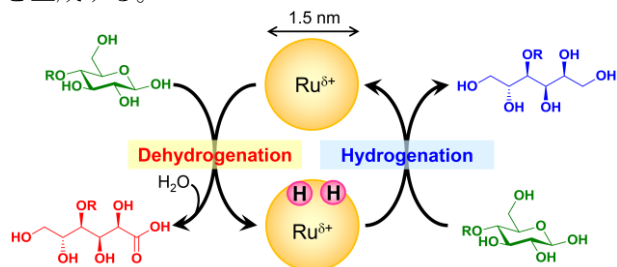


図 3 : Proposed scheme of disproportionation of glucose and cellobiose. R = H or $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$.

4 まとめ

セロビオースの加水分解不均化によるソルビトールとグルコン酸の同時合成が可能であることを示した。また、オペランド XAFS 解析により、系中での Ru 触媒が $\text{Ru}^{\delta+}$ であることを明らかにした。

謝辞

In-situ での測定を行うに当たり高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 仁谷浩明先生にお世話になった。また、in-situ 測定セルは北海道大学触媒化学研究センター 向井慎吾氏に作製していただいた。この場を借りて両氏に感謝申し上げる。

参考文献

- [1] H. Kobayashi *et al.*, *Chem. Commun.* **47**, 5161 (2011).
 [2] K.K. Bando *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 581 (2001).

成果

- 1 T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, *J. Energy Chem.* **22**, 290 (2013).
- 2 H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *23rd North American Catalysis Society Meeting*, OM-BRA-11, June 3, 2013.
- 3 H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *7th International Symposium on Acid-Base Catalysis*, PA-059, May 13, 2013.

* kobayashi.hi@cat.hokudai.ac.jp

6 及び 4 配位ケイ素化合物の XANES スペクトル測定と DV-X α 電子状態計算 Measurement of XANES spectra of 6 and 4 coordinate Silicon compounds and their DV-X α electronic state calculation

横山拓史^{1,*}, 沼子千弥², 栗崎敏³, 脇田久信³, 大橋弘範⁴, 米津幸太郎⁵

¹九州大学大学院理学研究院, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

²千葉大学大学院理学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

³福岡大学理学部, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

⁴九州大学基幹教育院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

⁵九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Takushi Yokoyama^{1,*}, Chiya Numako², Tsutomu Kurisaki³ and Hisanobu Wakita³

¹Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581, Japan

²Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

³Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

⁴Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

⁵Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

1 はじめに

自然界では、ケイ素化合物は 4 つの酸素を配位原子とするシリカやケイ酸塩として存在している。特殊な例であるが、マントルなどの高圧条件下で生成する 6 配位構造を持つシュティショバイトがある。近年、シリカのバイオミネラリゼーションがその精密な現象やケイ酸の生理学的役割の可能性から注目され、研究が活発に行われるようになってきている。特に、珪藻のシリカ骨格形成の研究が先行している。その研究過程で、4 配位ケイ酸(Si(OH)₄, SiO₄系)として珪藻に取り込まれるが、有機物と反応する際には 6 配位(SiO₆系)となることが予想されている。

水溶液中でケイ酸と反応し、6 配位錯体を形成する有機物はほとんど知られていない。以前より、カテコールが反応することが報告されているが、有機溶媒中の反応である[1]。針葉樹の葉にトロポロン誘導体の錯体として存在することが報告されているが[2]、トロポロンは酸性下においてのみ 1:3 ケイ酸-トロポロン錯体を生成する[3]。一方、生体関連物質である糖が強アルカリ性であれば高配位錯体(5 又は 6 配位錯体)を形成することが報告されている[4, 5]。申請者の研究グループは最近水溶液中でカテコールの誘導体であるタイロンが容易にケイ酸と 1:3 の 6 配位錯体を生成することを見出した[6]。これにより、安定な 6 配位ケイ酸錯体を生成する配位子としての性質が明らかにされ、それに基づいて生体関連物質中にケイ酸錯体を形成するものを探索することが可能になると期待されている。本研究では、その一環として 4 配位シリカ (石英) と 6 配位ケイ酸錯体(n-Propylammoniumtris(catecholato)silicate) との電子状態を比較し、6 配位ケイ酸錯体を生成する条件を明ら

かにすることを目的とした。本レポートでは、4 配位シリカと 6 配位ケイ酸錯体の XANES スペクトルおよびその DV-X α 電子状態計算結果を報告する。6 配位ケイ酸錯体に関するキャラクターゼーションに関する研究は今までに報告されていない。

2 実験

2-1 試料

石英は試薬会社より購入し、メノー乳鉢で細かい粉末にした後、XANES スペクトル測定に用いた。この粉末は粉末 X 線回折により、石英以外の結晶鉱物を含まないことを確認した。6 配位ケイ酸錯体(n-Propylammoniumtris(catecholato)silicate)は文献に従って合成した[7]。元素分析、IR、¹H NMR より目的物が合成できていることを確認した。

2-2 XANES スペクトルの測定

試料の XANES スペクトルは、KEK Photon Factory BL-11 において測定した。分光結晶として InSb(111)を用いた。Si K α の測定は全電子収量法により行った。粉末試料をカーボンテープ上に付着させ、試料室にセットし、真空に引いた。

2-3 DV-X α 電子状態計算

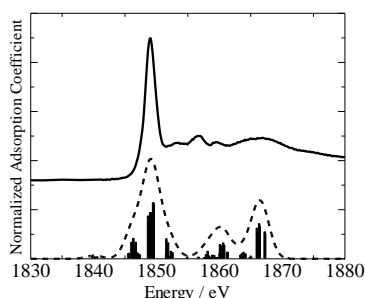
測定したスペクトルを再現するために様々な条件を変えて計算を行った。ケイ酸に必要なモデルは結晶構造データ[7, 8]をもとにして作成した。錯体中の各原子に持たせた電荷は、Si: +4, O: -1 とした。これは計算に用いたモデル (錯イオン) 全体の電荷の-2にあわせるためである。Quartz の計算時に各原子に持たせた電荷は、Si: +4, O: -2 とした。数値積分法時に用いたサンプルポイントは、一つの原子あたり 500 ポイントであった。DV-X α 分子軌道計算では、各軌道の電子数が計算前と計算後で等しくなる(セルフコンシステント)まで計算を行うが、この時の

収束条件(計算前と計算後の電子数の差)は 0.00001 以内とした。計算は基底状態とスレーターの遷移状態の両方で行った[9]。

3 結果および考察

3-1 実測の Si K α XANES スペクトルと理論スペクトル

(a)



(b)

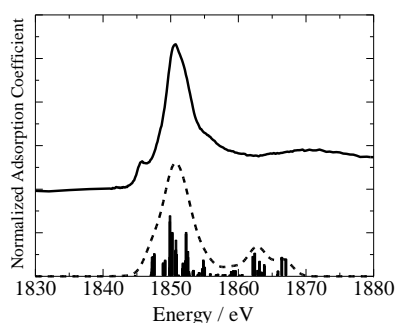


Fig. 1 Experimental Si K α XANES spectra (solid line) and theoretical Si K α XANES spectra (dotted line) for quartz (a) and 6-coordinate silicic acid complex (b).

Fig. 1 に石英(a)と 6 配位ケイ酸錯体(b)の実測 Si K α XANES スペクトル (実線) と計算で求めた Si K α XANES スペクトル (点線) を示す。Si の吸収端エネルギーは、石英については 1847.7 eV, 6 配位ケイ酸錯体については 1849.2 eV であり、明確に異なった。このことは、Si の XANES スペクトルから Si の配位数分析が可能であることを示唆する。

DV-X α 計算の結果、Fig. 1 にしめすように実測の XANES スペクトルを良く再現できた。この理論スペクトルから、4 配位(SiO $_4$ 系)と 6 配位(SiO $_6$ 系)についての電子状態の比較を行った。具体的には Si3s, Si3p, Si3d 軌道の混成の程度と Si-O 結合に関する共有結合電荷を比較した。その結果、Si3s, Si3p, Si3d 軌道の混成の程度は 4 配位の石英の方が 6 配位ケイ

酸錯体よりも大きいことが、明らかになった。また、Si-O 結合の性質としての共有結合電荷については、石英の場合 0.5752、6 配位ケイ酸錯体の場合 0.4806 であった。この結果は、SiO $_4$ 系の方が SiO $_6$ 系よりも共有結合性が大きく、6 配位になるとイオン結合性が増すことを意味している。

4 まとめ

石英と 6 配位ケイ酸錯体の Si K α XANES スペクトルを測定し、DV-X α 電子状態計算により実測の XANES スペクトルを再現することに成功した。これにより、4 配位(SiO $_4$ 系)と 6 配位(SiO $_6$ 系)における Si-O 結合の性質が異なることが定量的に明らかになった。

謝辞 (オプション)

本研究の BL-11B における Si K α XANES スペクトル測定では、北島義典先生に多大なご協力をいただきました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] D. F. Evans et al., *Polyhedron*, 9, 813 (1990).
- [2] A. Weiss and A. Herzog, in *Biochemistry of silico and related problems*, p109, Plenum (1978).
- [3] S. Sjoberg et al., *J. Inorg. Biochem.*, 24, 207 (1985).
- [4] S. D. Kinrade et al., *Science*, 285, 1542 (1999).
- [5] J. B. Lambert et al., *Science*, **2010**, 327, 984.
- [6] S. Bai et al., *J. Solution Chem.*, 348 (2011).
- [7] P. Bindu et al., *Phosphorus, sulfur, and silicon*, 178, 2373 (2003).
- [8] <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/japanese/itscgallery.htm>
- [9] J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 4", McGrawHill, New York **1974**.

成果 (オプション)

- 1 学会発表：第 47 回 X 線分析討論会 (広島) でポスター発表。

* yokoyamatakushi@chem.kyushu-univ.jp

Microwave-Assisted Synthesis of CoO and NiO Nanoparticles

Masafumi HARADA*, Tomoko SADA, and Yuuri TAKAHASHI

Department of Clothing Environmental Science, Faculty of Human Life and Environment,
Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan

Introduction

Developing new methods for the preparation of metal oxide nanoparticles with various sizes and shapes and investigating their properties are of considerable interest. In particular, cobalt oxide (CoO) and nickel oxide (NiO) nanoparticles are significant owing to their potential applications based on magnetic, catalytic, and gas-sensing properties. In recent years, microwave-assisted synthesis [1, 2] is emerging as one of the efficient methods to produce nanomaterials with controlled size and shape, because of its characteristics of rapid volumetric heating, short reaction time, high reaction rate, and energy savings. In this study we have demonstrated the development of microwave-assisted synthetic methodology and the structural analysis of CoO and NiO nanoparticles by the use of EXAFS measurements.

Experimental

In a typical experiment for the preparation of CoO nanoparticles, $\text{Co}(\text{acac})_2$ (1 mmol) and oleylamine (10 mmol) were mixed and then heated in oil bath at 393 K for 30 min. After cooling to room temperature, 1-octanol (or 1-dodecanol) (50 ml) was added to the solution. This solution was exposed to high intense microwave irradiation (700W, 2.45 GHz) in a microwave apparatus (MICROSYNTH PLUS, Milestone General K.K.). The solution temperature was raised to 463 K (in the case of 1-octanol) or 533 K (in the case of 1-dodecanol) by heating the solution for 2 - 4 min, and it was maintained at this temperature for about 20 min. After naturally cooling down to room temperature, the colloidal solutions were collected for the EXAFS measurements. For the preparation of NiO nanoparticles, similar procedures are applied except the use of the starting material, $\text{Ni}(\text{acac})_2$. The EXAFS measurements were carried out in a transmission mode at BL-9C. Data analysis was performed by REX2000 (Rigaku Co.).

Results and Discussion

Figure 1 shows the Fourier transforms (FTs) of the colloidal CoO and NiO nanoparticles and their reference compounds (CoO , $\text{Co}(\text{acac})_2$, NiO , and $\text{Ni}(\text{acac})_2$ powder). After the irradiation of microwave, FT spectra of the colloidal samples [(2) and (4)] in the Co K-edge or Ni K-edge are similar to those of the references (CoO or NiO). This obviously indicates the formation of CoO and NiO nanoparticles coordinated by oleylamine molecules. In particular, the formation of CoO nanoparticles more noticeably proceeded in 1-dodecanol than in 1-octanol,

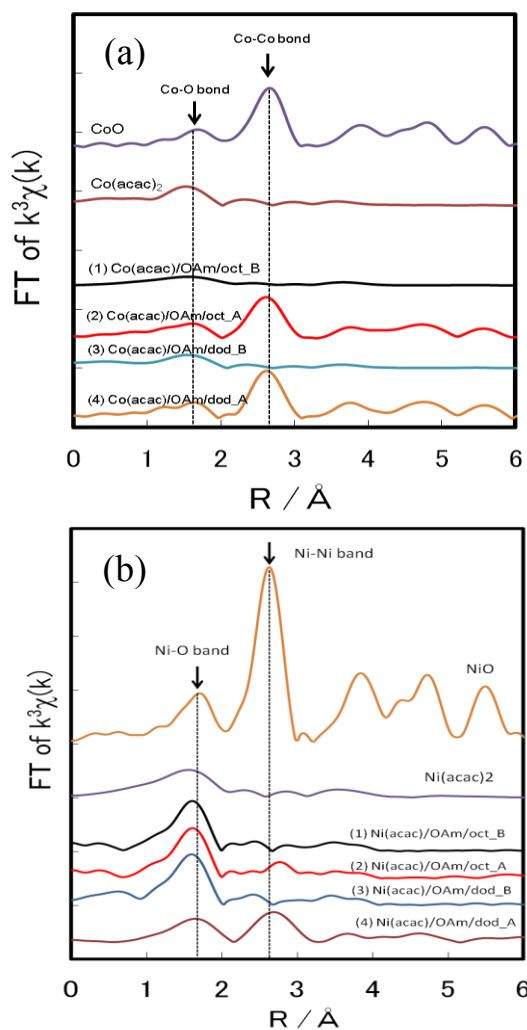


Fig. 1. Fourier transforms of (a) Co K-edge EXAFS spectra for the colloidal CoO nanoparticles and (b) Ni K-edge EXAFS spectra for the colloidal NiO nanoparticles. (1)&(3): before MW irradiation, (2)&(4): after MW irradiation. Fourier transforms of the reference compounds are also shown for comparison.

suggesting that higher reaction temperature accelerated the reaction efficiency. The dependence of reaction condition (irradiation time, starting compound, additives, solvent, etc.) on the structure of the finally-obtained oxide nanoparticles is also examined. The detailed analysis for the structural parameters is in progress.

References

- [1] J.A. Gerbec et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15791. [2] T. Yamauchi et al., *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 75.

*harada@cc.nara-wu.ac.jp

低分子添加によるキシログルカンのゲル化 Gelation of Xyloglucan by addition of Small Molecules

湯口宜明*

大阪電気通信大学, 〒572-8530 大阪府寝屋川市初町 18-8

Yoshiaki Yuguchi*

Osaka Electro-Communication University, 18-8 Hatsu-cho, Neyagwa, Osaka 572-8530, Japan

1 はじめに

キシログルカンは細胞壁中にあるヘミセルロースとして存在している場合やタンマリンドの種子などに含まれている。セルロースを主鎖とする多糖類であり、側鎖にガラクトキシロース基あるいはキシロース基を有する構造をしている。主鎖となるセルロースだけでは不溶性であるが、側鎖が付くことにより立体障害が起こり水溶性となる。その水溶液にポリフェノール類を添加するとゲル化する特性がある。ポリフェノールは分子内に複数の芳香環に水酸基が複数ついたものである。本研究ではベンゼンに水酸基が2個ついた構造をもつ3種の位置異性体である低分子(図1参照)をキシログルカン水溶液に添加してその特性を調べることでポリフェノール添加系ゲルのメカニズム解明のための基礎的な知見を得るためにその凝集構造を小角X線散乱法により観測した。

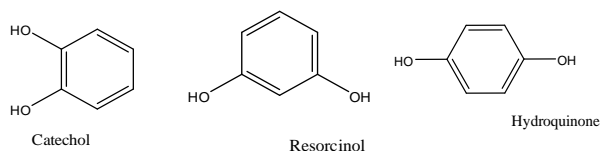


図1. 各種低分子の化学構造.

2 実験

多糖類キシログルカン試料は(株)DSP 五協フード&ケミカル提供のものを用いた。カテコール、レスルシノール、ヒドロキノンは(株)和光純薬工業製のものを用いた。小角X線散乱実験はフォトンファクトリーBL-10Cにて行った。入射X線の波長は1.49 Åで、カメラ距離は約1 m、検出器はPSPC(位置敏感型比例計数管)を用いた。ゲル化は、サンプルをすべて60°Cで加熱後室温に戻し、それらを冷蔵庫で5時間程度冷やした後、室温で測定した。

3 結果および考察

ゲルの融点測定の結果からゲル化能はカテコールが最も低く、その他のレスルシノールとヒドロキノンは同程度であることが分かっている。

図2は3種の低分子を添加して得られたヒドロゲルからの小角X線散乱に対するKratkyプロットである。無添加のキシログルカンは棒状鎖の挙動が観測され、ゲル化にともなって小角領域に立ち上がりが見られた。これはキシログルカン鎖の凝集によるものと考えられ、最も立ち上がりが高かったのがレスルシノールであり、次いでヒドロキノ、カテコールの順であった。これは見かけのゲル化能と同傾向であり、ゲル化の性質は鎖の凝集度と相関があることが分かった。

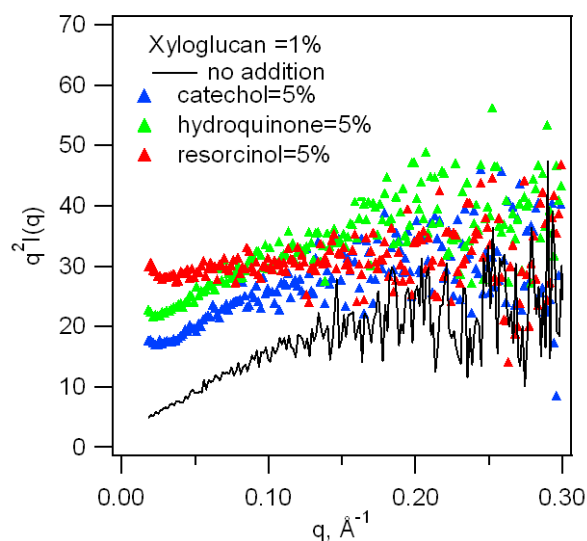


図2. 低分子添加をしたキシログルカンからの小角X線散乱に対するKratkyプロット.

謝辞

本研究の試料調製を行ってくれた大阪電気通信大学卒業生の山本啓太君に感謝します。

* yuguchi@isc.osakac.ac.jp

Electron Diffusion Rates in the Cationic Layers and to the Interlayer Sites of Zinc–Copper–Gallium Layered Double Hydroxide Photocatalysts

Naveed Ahmed,¹ Motoharu Morikawa,² and Yasuo Izumi^{1,*}

¹Graduate School of Science and ²Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, Yayoi 1-33, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 Introduction

It is advantageous to capture CO₂ from the atmosphere or factories/power stations and convert it to fuel using a sustainable source of energy. Selective CO₂ photoconversion to methanol (68 mol%) was reported using H₂ and layered double hydroxides (LDHs) of [Zn_{1.5}Cu_{1.5}Ga^{III}(OH)₈]₂(CO₃)₂·mH₂O [1]. The substitution of interlayer carbonate anions for [Cu(OH)₄]²⁻ anions further boosted the methanol selectivity to 88 mol% [2]. In this paper, the electron transfer rates in the cationic layers and to the interlayer sites of Zn–Ga LDH compounds under UV-visible light, was investigated by XANES.

2 Experiments

In-situ XANES measurements were conducted in a transmission mode at the Photon Factory 7C, 9C and at SPring-8 01B1. An LDH photocatalyst disk was set in quartz batch cell equipped with PEN windows under CO₂ at 2.1 kPa and H₂ at 21.7 kPa and irradiation by UV-visible light.

3 Results and Discussion

A pre-edge peak at 8979 eV because of a 1s–3d transition was used to evaluate the population of Cu^{II} sites in the LDH compounds (Fig. 1I). When the electrons separated from holes under UV-visible light diffused to the Cu^{II} sites, Cu^{II} sites were reduced to Cu^I. The pre-edge peak does not appear for the Cu^I sites with d¹⁰ configuration.

The reduction of inlayer sites of Cu^{II} to Cu^I was monitored for [Zn_{1.5}Cu_{1.5}Ga(OH)₈]₂(CO₃)₂·mH₂O. The pre-edge peak intensity for 170 mg of incipient LDH monotonously decreased by 15% within 50 min of irradiation (Fig. 1II–a). The reduction suggests that photogenerated electrons in the LDHs diffused and were trapped at Cu sites at the rate of 580 μmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

In total, only 0.38% of the trapped electrons should be available for photocatalytic reduction to methanol and reduction to CO [2], suggesting the rate of lateral e⁻ diffusion to Cu sites within the cationic layers was sufficiently fast in contrast to that of subsequent e⁻ transfer from Cu sites to substrates/intermediates.

The 1s–3d pre-edge peak intensity for 170 mg of incipient [Zn₃Ga(OH)₈]₂[Cu(OH)₄]₂·mH₂O also monotonously decreased by 11% within 180 min of irradiation (Fig. 1II–b). The reduction rate of Cu^{II} (Figure 3I–b) to Cu^I at interlayer Cu sites was 36 μmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹. The rate was essentially the slower e⁻ diffusion rate in the perpendicular direction to interlayer Cu sites, *i.e.* (μ–O)₃Cu(OH)(H₂O)₂ sites, later than the faster e⁻ diffusion in the cationic layers. In total, 5.7% of the trapped

electrons were used for photocatalysis to form methanol and CO [2].

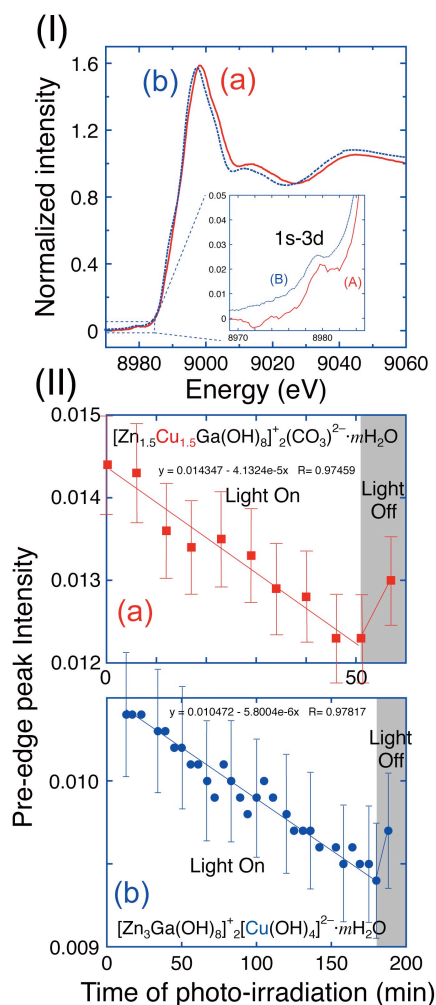


Fig. 1. (I) Normalized Cu K-edge XANES spectra of [Zn_{1.5}Cu_{1.5}Ga(OH)₈]₂(CO₃)₂·mH₂O (a) and [Zn₃Ga(OH)₈]₂[Cu(OH)₄]₂·mH₂O (b). (Inset) Expanded view of the 1s–3d peak region. (II) Time course of the 1s–3d peak intensity under CO₂ + H₂ and UV-visible light irradiation and subsequent change after the light off.

References

- [1] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.* **279**, 123 (2011).
- [2] N. Ahmed, M. Morikawa, Y. Izumi, *Catal. Today* **185**, 263 (2012).

* yizumi@faculty.chiba-u.jp

Anisotropic Effects of ZnO on Electron Transfer to Copper Sites during Preferential Photooxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen

Yusuke Yoshida and Yasuo Izumi*

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522

1 Introduction

Purification of hydrogen is a key technology to realize hydrogen society based on fuel cells. The activity of preferential photooxidation (photo-PROX) of carbon monoxide depended on the exposed crystal face distribution of ZnO [1]. To investigate the anisotropic effect of ZnO on electron diffusion, Cu K-edge XAFS spectra were measured under preferential photooxidation conditions over Cu-adsorbed ZnO.

2 Experiments

Cu K-edge XAFS spectra were measured on a beamline 9C. Rod-like ZnO grown in [0001]-direction and disc-like ZnO grown in the perpendicular plane to [0001]-direction were synthesized and Cu ions were adsorbed on each of them. The sample discs were set in a batch Pyrex cell equipped with polyethylene naphthalate windows. The sample under CO (2.2 μmol), O₂ (5.7 μmol) and H₂ (22 mmol) gases was illuminated with UV-visible light from the direction perpendicular to the X-ray beam path.

3 Results and Discussion

The normalized Cu K-edge XANES spectra for Cu-rod-like ZnO (Figure 1A-a) and Cu-disc-like ZnO (Figure 1B-a) were for Cu(II) valence state [1]. For Cu-rod-like ZnO (panel A), a shoulder peak at 8984.3 eV appeared and increased gradually by as much as 0.17 in 3 h, demonstrating the reduction of Cu(II) to Cu(I). Cu-O peak appeared in the Fourier transform (FT) of EXAFS before irradiation (Figure 2A). By the 3 h irradiation, Cu-O interatomic distance changed from 0.194 to 0.192 nm (Figures 2A, B), supporting the transformation from Cu(II) to Cu(I).

In Cu-disc-like ZnO, the intensity of shoulder peak at 8984.3 eV reached 0.32 at only 8 min. A whiteline peak intensity at 8999.0 eV gradually decreased and the energy shifted to 8998.4 eV during 2 h of irradiation (Figure 1Ba→d) due to the formation of Cu metal. In the FT of EXAFS, Cu-Cu peak also appeared (Figure 2D). The XANES in 3 h was fitted with the spectrum of Cu metal and that of Cu(I)-ZnO standard spectrum [1] by changing the mixing ratio from 9:1 to 1:9. The fit was best when the ratio was 5:5, demonstrating population ratio of Cu(0) to Cu(I) nearly one.

In summary, charge separation took place both in rod-like and disc-like ZnO under light, but the diffusion to Cu(II) sites at surface was by far faster for disc-like ZnO based on the shoulder peak growth at 8984.3 eV in 8 min. The Cu(I) sites on major face of disc-like ZnO, i.e. (0001) face, were further reduced to Cu(0) nanoparticles in 2 h of irradiation based on the whiteline peak at 8999.0 eV and EXAFS.

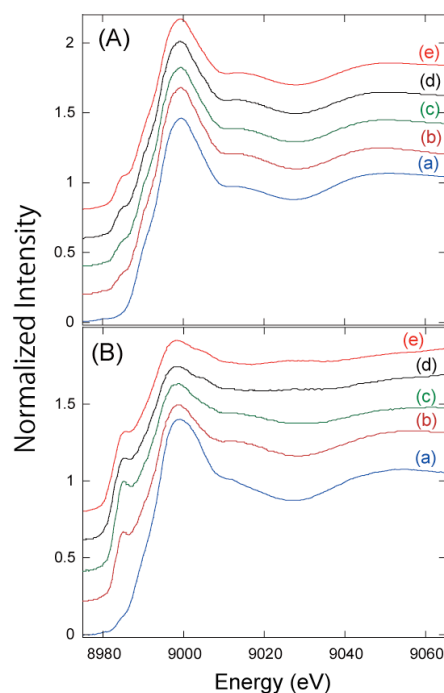


Figure 1. Normalized Cu K-edge XANES spectra for Cu-rod-like ZnO (A) and Cu-disc-like ZnO (B) before illumination (a) and at 8 min (b), 1 h (c), 2 h (d), and 3 h of illumination (e).

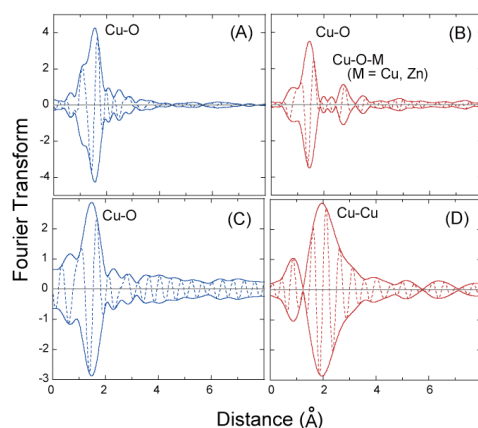


Figure 2. Cu K-edge EXAFS spectra of Cu-rod-like ZnO before (A) and at 3 h of illumination (B) and Cu-disc-like ZnO before (C) and at 3 h of illumination (D).

Reference

[1] Y. Yoshida, Y. Mitani, T. Itoi, Y. Izumi, *J. Catal.* **287**, 190-202 (2012).

* yizumi@faculty.chiba-u.jp

放射光XAFS測定によるアルカリ塩化物中の ウランイオン ($U^{VI}O_2^{2+}$) の局所構造評価

永井崇之^{1*}, 渡部 創¹, 上原章寛², 藤井俊行², 北脇慎一³, 小藤博英³, 岡本芳浩⁴

¹ 日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所 〒319-1194 東海村村松 4-33

² 京都大学原子炉実験所 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1010

³ 日本原子力研究開発機構次世代原子力システム研究開発部門 〒319-1194 東海村村松 4-33

⁴ 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 〒319-1195 東海村白方白根 2-4

1 はじめに

塩化物溶融塩を用いた乾式再処理プロセス研究の一環として、筆者らは溶融アルカリ塩化物中のウラン 6 価イオン ($U^{VI}O_2^{2+}$) から 5 価イオン ($U^{V}O_2^+$), ウラン 4 価イオン (U^{IV}) への還元反応を評価している [1]. 本研究では、上記手法により $U^{V}O_2^+$ を含む塩化物試料を調製し、放射光 XAFS 測定による凝固塩化物中の $U^{V}O_2^+$ 局所構造の評価を試みた。

2 実験

XAFS 試料は、京都大学原子炉実験所の乾燥 Ar ガス雰囲気電気炉付グローブボックスにおいて、以下の手順で調製し、KEK-PF へ移送した。

$U^{VI}O_2Cl_2$ 試料は、LiCl 無水試薬 (99.99%) と U_3O_8 粉末を石英管に入れて電気炉で 700°C に加熱し、 Cl_2 を供給して LiCl 中に $U^{VI}O_2Cl_2$ の状態で溶存させた後、冷却凝固した。 $U^{V}O_2Cl$ 試料は、溶融 $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料中に W 網を浸漬して $U^{VI}O_2^{2+}$ を $U^{V}O_2^+$ へ還元させた後、冷却凝固した。 $U^{IV}Cl_4$ 試料は、溶融 $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料中に W 網を浸漬した状態で Cl_2 を供給して $U^{VI}O_2^{2+}$ を U^{IV} へ還元させた後、冷却凝固した。各試料中の U 原子価は、凝固前の溶融状態で吸光分光測定により確認した。XAFS 試料は、これら凝固塩を乳鉢で粉碎し、試料毎に 1 g の粉末を分取してポリエチレン袋にシール封入し、ポリエチレン袋三重密封の状態です、XAFS 測定に供した。

XAFS 測定は、BL-27B の XAFS 測定装置を用いて、 U L_{III}-edge を対象に 16.9~18.2 KeV の範囲を蛍光法で 5 回繰り返した。

3 結果

図 1 に、蛍光法で測定した規格化 XANES スペクトルを示す。17.17keV 付近のスペクトルを比較すると、 $U^{IV}Cl_4$ 試料、 $U^{V}O_2Cl$ 試料、 $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料の順にピーク位置が高エネルギー側にシフトすることが確認された。また、 $U^{V}O_2Cl$ 試料のスペクトル形状は、 $U^{IV}Cl_4$ 試料スペクトルと $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料スペクトルとの中間的な形状を示した。なお、凝固した $U^{V}O_2Cl$ 試料を再溶解して吸光分光測定したところ、溶融状態で $U^{V}O_2^+$ 特有の吸収ピークを確認している。

次に、WinXas3.2 及び FEFF8.0 を用いて図 2 に示す $U^{V}O_2Cl$ 試料及び $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料の EXAFS スペクトルを求め、錯イオンを $(UO_2Cl_4)^n$ の八面体構造と想

定して U 周辺の局所構造解析を試みた。U の S_0^2 を 1.0 とし解析した結果、 $U^{V}O_2Cl$ 試料の U-Cl 距離は $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料より長くなり、 $U^{V}O_2Cl$ 試料の Cl 配位数は $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料より少なくなることを確認した。

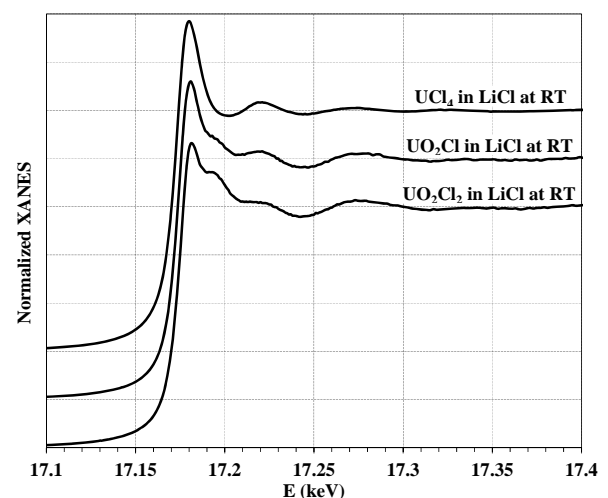


図 1 蛍光法による U 含有 LiCl 凝固塩中 U L_{III}-edge の規格化 XANES スペクトル

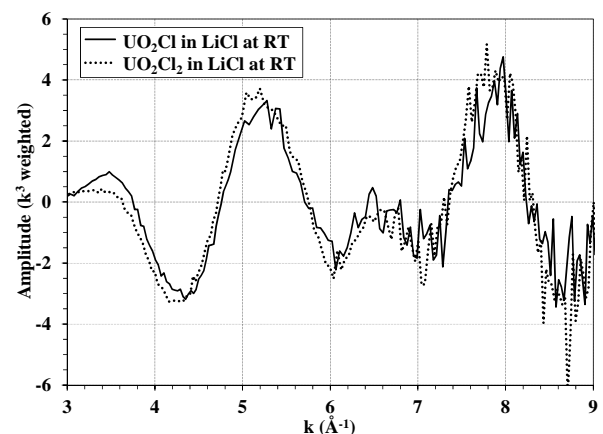


図 2 蛍光法による U 含有 LiCl 凝固塩中 U L_{III}-edge の EXAFS スペクトル

参考文献

[1] T. Nagai *et al.*, J. Nucl. Mater. **439** (2013) 1-6.

* nagai.takayuki00@jaea.go.jp

Effect of bi-ion species on local conformation of poly(*L*-glutamic acid)

Shigeru Shimizu*, Hiroli Ikake, Yoshio Muroga

College of Science and Technology, Nihon University, Tokyo 101-8308, Japan

1 Introduction

The conformation transition of polypeptide in solution is well-known phenomenon. Many researchers have reported the helix/coil transition[1][2]. Poly(*L*-glutamic acid)(PLGA) exhibits the helix/coil transition between the helical-state and random-coiled state by changing pH of solution. It is unclassified, however, effect of bi-ion species on local structure of PLGA in aqueous solution.

2 Experiment

Poly(*L*-glutamic acid)(PLGA) sodium salt of $M_w = 9.8 \times 10^4$ was purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co. Sample solutions were prepared by adjusting the degree of neutralisation α of PLGA to 0.8. Polymer concentration C_p was 0.01 g/mL. C_s concentration of added salts, NaF, NaCl, NaClO_4 and NaSCN were 0.1M. SAXS measurements were carried out using the small-angle X-ray scattering spectrometer installed at BL10C beam port Photon Factory of High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Japan. Scattered intensity was recorded by an imaging plate system of R-Axis VII(RIGAKU Co.). Two-dimensional scattering data were circle-averaged about the beam center and data was registered over the modulus of the scattering vector q , where q is defined by $(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ and λ is the wavelength and θ is scattering angle. The details of the apparatus are described elsewhere[3]. The excess scattering intensity of the sample over the solvent was determined after transmission corrections for both solution and solvent.

3 Results and Discussion

The scattering profiles of all samples show the scattered intensity monotonically decreases with increasing q . When the presence of 0.1M added salt in the solution, the intermolecular interaction and the electrostatic interaction could be neglected. From the cross-section plot, the mean-square radius of cross-section of PLGA chain $\langle R_{cs}^2 \rangle$ was evaluated. Then, $\langle R_{cs}^2 \rangle^{1/2}$ was found to be $0.4 \pm 0.05 \text{ nm}$ independently of added salt species. Fig.1 shows the Kratky plot, $I_{\text{thin}}(q)q^2$ vs q , where $I_{\text{thin}}(q)$ is scattered intensity of a hypothetical chain with no cross-section.

According to Burchard and Kajiwara[4], the persistence length of PLGA chain L_p was evaluated. L_p is $0.42 \pm 0.05 \text{ nm}$ for 0.1M NaF, $0.52 \pm 0.05 \text{ nm}$ for 0.1M NaCl, $0.60 \pm 0.05 \text{ nm}$ for 0.1M NaClO_4 and $0.62 \pm 0.05 \text{ nm}$, respectively. The magnitude of L_p is comparable with an unperturbed effective bond-length of 0.8 nm[5]. These results might suggest that the chain flexibility is stiffer in the order of $\text{F} < \text{Cl} < \text{ClO}_4 < \text{SCN}$, and this trend corresponds to the magnitude of Hofmeister series[6][7].

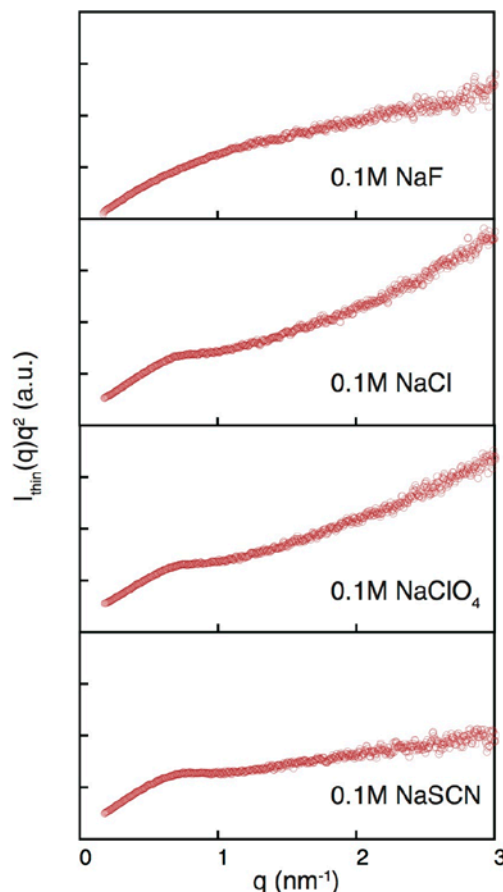


Fig. 1: Kratky plot of PLGA in several added salt solutions.

References

- [1] B. H. Zimm *et al.*, *Mol. Phys.* **3**, 391(1960).
- [2] M. Nagasawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 538(1964).
- [3] N. Igarashi *et al.*, *J.Phys.Conf. Ser.* **272**, 012026(2011).
- [4] W. Burchard *et al.*, *Proc. R. Soc. Lond.* **A316**,185 (1970).
- [5] R. B. Hawkins *et al.*, *Macromolecules* **5**, 294(1972) .
- [6] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **24**, 247(1988).
- [7] W. Kunz *et al.*, *Curr. Opin.Colloid Interface Sci.* **9**, 19(2004).

* shimizu.shigeru@nihon-u.ac.jp

ポリオキシメタレート電極のリチウム充放電機構の解明

Study of electrochemical reaction mechanism of Polyoxometalates and lithium ion as a cathode material of lithium battery

園山範之*

名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市 昭和区 御器所町

Noriyuki Sonoyama*

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

Gokiso-cyo, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

1 はじめに

リチウム二次電池は電極内へのリチウムイオン脱挿入反応によってエネルギーを貯蔵・放出する電池デバイスである。これまでに錯化合物である正極材料としてヘキサシアノ鉄酸塩[1]などが報告されている。

Keggin 型ポリオキシメタレートは、構造式が $[XM_{12}O_{40}]^n$ と表され、 X はリンやケイ素等のヘテロイオン、 M はタン

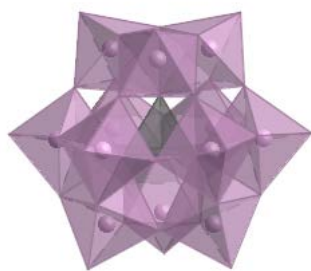


図1 ケギン型ポリオキシメタレートの構造

グステンやモリブデン等の主に 6 価のイオンが占めるクラスターイオンである。図 1 にその構造を示す。ケイ素やリンのヘテロイオン酸化物正四面体の周りに 12 個の MO_6 八面体が頂点あるいは稜を共有してクラスターを形成している。また、視点を変えると 4 つの $[M_3O_9]$ ユニットが、ヘテロイオン酸化物に配位していると見ることが出来る。これらの中でも $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ (KMP) は、固体状態での熱的安定性が高く、6 価のモリブデンの酸化力を利用して酸化触媒として研究されて来た。溶液に溶解した状態ではクラスターイオンは分子として独立に存在するため、クラスターイオンをリチウム電池電極材料として用いれば、分子単位でのリチウムイオンの脱挿入を行うことが出来る可能性がある。[2] また、ポリオキシメタレートの長であるモリブデンの高い酸化数を利用すれば、高容量材料材料としても期待が持てる。筆者達の当研究グループではこれまでに Keggin 型ポリオキシメタレートである $K_3PMo_{12}O_{40}$ (KPM) のリチウムインターカレーション反応を報告してきたが、電圧向上やサイクル安定性の向上などの課題を有している。また、これまでの

ところ、ポリオキシメタレートのリチウム電池正極としての充放電機構は明らかではない。そこで本研究では 5, 6 族の中でも分子量が小さく酸化還元電位の高いバナジウムを含む bi-capped Keggin 型ポリオキシメタレート $K_9PV_{14}O_{42}$ (KPV)[3] に着目し、その電池特性の評価と反応機構の研究を行なった。

2 実験

Keggin 型ポリ酸 $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ は $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ を常法で合成後、イオン交換を行って得た。その後、 120°C で乾燥した。 $K_9[PV_{14}O_{42}]$ の合成は既に報告のある合成法を改良して行った。同定は XRD または ^{51}V -NMR、可視紫外吸収スペクトル、IR 吸収スペクトルで行った。得られた試料をアセチレンブラックと 1:1 の比で混合して正極合材として用いた。対極に金属リチウムを、電解液に 1M LiPF_6 を含む EC-DEC 1:1 混合溶媒を用いセルを作成した。粉末 X 線回折測定により、充放電前後の構造変化を調べた。電気化学特性は充放電試験と交流インピーダンス測定により行った。反応機構の研究は、充放電中の結晶構造の変化は ex-situ XRD により、分子性クラスターイオンの構造変化は ex-situ ex-situ EXAFS 測定により行った。XAFS 測定はビームライン BL-7C の測定装置、Si(111)結晶モノクロメーターを用い、3 倍波の影響を除くために、80 %デチューン条件で行った。X 線の検出には、参照、試料側共に N_2 30 %, Ne 70 % 雰囲気電離箱を用いた。充放電後の試料をグローブボックス内で取り出し、マイラーフィルムの窓を有するセル中に試料を入れ、 Ar 雰囲気中に密閉して行った。

3 結果および考察

電圧範囲 1.5-4.0 V で KPV の充放電試験を行ったところ、2.5-3.5 V にかけてプラトーが見られ、初期容量は 172 mAh/g を示した。また、サイクル特性は、50 サイクル後に最大放電容量に対して 72%(145 mAh/g) と比較的高い容量維持率を示した。

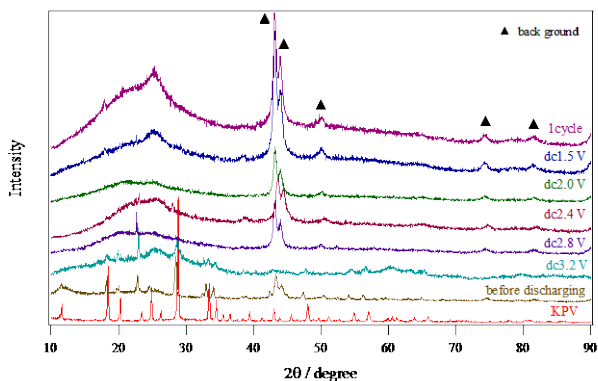


図2 KPVの充放電中のX線回折図形

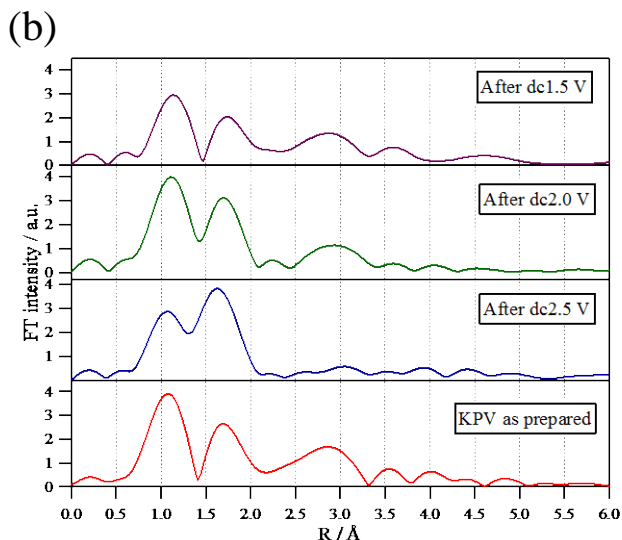
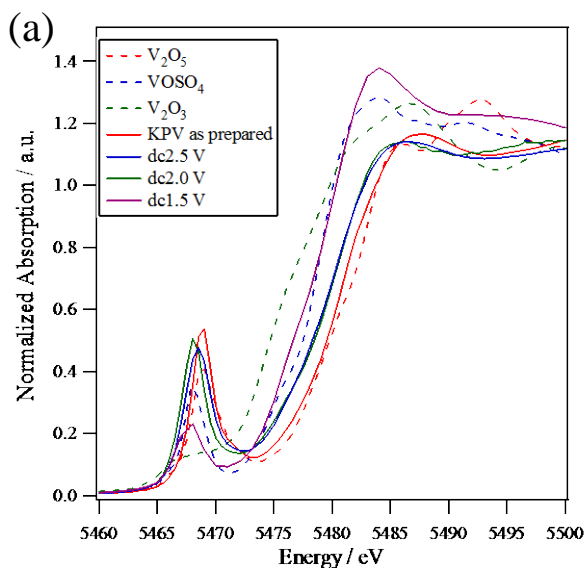


図3 充放電過程のKPV(a)XANES スペクトル、(b) EXAFS 動径分布関数

Ex-situ XRD 測定により、充放電後の KPV の結晶

構造変化を調べた X 線回折図形を図 2 に示す。放電深度 3.2 V では放電前の結晶構造による反射が見られるが全体的に強度が弱くなっている。放電深度が 2.8 V に達すると、反射ピークが見られなくなり、結晶は完全にアモルファス化している。これ以降の放電深度 (~1.5 V) では、新たな相が現れることなく、試料はアモルファス状態のままであった。1 サイクル後にも、新たな相による反射は見られず、アモルファス構造を維持していた。

充放電過程の KPV のクラスターイオンの安定性を評価するために、XAFS 測定を行った。放電過程のバナジウム K-edge の XANES スペクトルの変化を図 3 (a) に示す。放電前の KPV の吸収端の立ち上がりは V_2O_5 と重なっており、5 価であることがわかる。2.0~2.5 V まで放電させると、KPV の吸収端は低エネルギー側へシフトしており、バナジウムが還元されていることがわかる。KPV の吸収端は V_2O_5 と $VOSO_4$ との間に立ち上がりが見られ、5 価と 4 価の間の電荷状態を有している。このことは、還元状態の KPV では、電子は特定のバナジウムに局在化せず、非局在化していることを示している。1.5 V まで放電を行うと、 $VOSO_4$ の吸収端と重なり、バナジウムが 4 価まで還元されており、この結果は放電容量から計算される電荷数とほぼ一致している。図 3 (b) に EXAFS 領域から得られた、動径分布関数を示す。放電過程において、動径分布関数はほとんど変化おらず、充放電中もクラスターイオンが安定に存在していることが判る。以上のことより、ポリオキソメタレート KPV は、結晶のアモルファス化後もクラスターイオンが安定に存在し、リチウムと反応していることが明らかになった。

4 まとめ

本研究によりポリオキソメタレートの充放電特性は、結晶構造に依存せずクラスターイオンが分子として反応していることが明らかになった。

謝辞

本研究の一部は独立法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究として行われた。

参考文献

- [1] 1) N. Imanishi et al. *J. Power Sources*, **81-82**, 530 (1999).
- [2] N. Sonoyama et al., *J. Power Sources*, **196**, 6822 (2011).
- [3] S. Uematsu et al. *J. Power Sources*, **217**, 13 (2012).

XAFS Characterization of Surface-functionalized Mn Catalysts for Alkene Epoxidation

Satoshi MURATSUGU^{*1,2}, Zhihuan WENG¹, Mizuki TADA^{1,2,3}

¹ Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan.

² Department of Chemistry, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan.

³ Research Center for Materials Science, Nagoya University, Furo-Cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan.

Introduction

A Mn₄ oxonuclear complex was chemically attached on a SiO₂ surface and its surface was chemically functionalized by SiO₂-matrix overlayers toward the significant improvement of durability for the supported Mn-cluster catalysts under selective epoxidation conditions. The local coordination structures of supported Mn cluster complex catalysts and SiO₂-matrix functionalized Mn cluster complex catalysts that remarkably improved the durability of the Mn-cluster catalyst from leaching, were investigated by Mn K-edge XAFS.

Experimental

A SiO₂-supported Mn cluster (**2**) was prepared by the attachment of a Mn oxotetranuclear cluster complex [Mn₄O₂(CH₃COO)₇(bipy)₂](ClO₄)·3H₂O (**1**) on a SiO₂ surface. A SiO₂-matrix functionalized Mn cluster (**3**) was prepared by the hydrolysis-polymerization of tetramethoxysilane and H₂O at 358 K and successive evacuation at 373 K on **2**. Mn K-edge XAFS was measured at 20 K at the BL9C and BL12C stations with a Si(111) double-crystal monochromator. **1** and SiO₂-supported Mn catalysts were measured in transmission mode, and Mn catalysts protected by SiO₂-matrix overlayers were measured in fluorescence mode. EXAFS spectra were analysed using ATHENA and ARTEMIS programs. *k*³-Weighted EXAFS oscillations were Fourier transformed into *R*-space, and curve-fitting analysis was performed in *R*-space with coordination number (CN), interatomic distance (*R*), Debye-Waller factor (σ^2), and correction-of-edge energy (ΔE_0). Phase shifts and backscattering amplitudes for Mn···Mn and Mn-O/N were calculated by the FEFF8 code.

Results and Discussion

The local coordination structures of the SiO₂-supported Mn cluster complexes were examined by Mn K-edge EXAFS analysis, whose structural parameters are listed in Table 1. Mn K-edge EXAFS of **2** showed that the CN of the long Mn···Mn interaction (0.335 ± 0.007 nm) was decreased to a half (from 2.0 to 1.0), while the CN of short Mn···Mn interaction remained almost the same (from 0.5 to 0.8) compared with Mn K-edge EXAFS of **1**, suggesting the distortion of the original Mn₄ cluster framework on the SiO₂ surface.

Mn cluster structure was maintained even after SiO₂-matrix overlayers were stacked around the SiO₂ surface of **2**. Mn K-edge EXAFS of **3** exhibited Mn···Mn

interaction at 0.301 ± 0.008 nm (CN = 0.7 ± 0.3) and two Mn-O(N) interactions at 0.185 ± 0.006 nm and 0.222 ± 0.013 nm. The amount of remained CH₃COOH ligands of **3** was estimated to be 2.0 equiv. to Mn₄. These results indicated that the partial release of the coordinating ligands brought about the further distortion of the supported Mn cluster in the SiO₂-matrix overlayers.

2 was active for the epoxidation of *trans*-stilbene (conversion: 97%, epoxide selectivity: 96% for 6 h), however, the attached Mn cluster was easily released to a reaction solution under the epoxidation conditions (Mn leaching: approximately 50%). After the functionalization by stacking of surface SiO₂-matrix overlayers surrounding the supported Mn cluster remarkably improved catalyst durability. The Mn leaching of **3** was reduced to the minimum value of 0.01% while maintaining stable epoxidation performances in the heterogeneous phase (conversion: 97%, epoxide selectivity: 91% for 31 h).

Table 1 Structural parameters of the supported Mn complexes obtained by curve-fitting analyses of Mn K-edge EXAFS measured at 20 K^a

Shell	CN	<i>R</i> /nm	ΔE_0	$\sigma^2 / \times 10^5 \text{ nm}^2$
2. SiO₂-supported Mn cluster (Mn: 2.2 wt%)^b				
Mn···Mn	0.8 ± 1.0	0.286 ± 0.010	1 ± 18	5 ± 8
Mn···Mn	1.0 ± 1.2	0.335 ± 0.007	14 ± 12	4 ± 8
Mn-O/N	4.0 ± 2.4	0.189 ± 0.004	4 ± 7	8 ± 4
Mn-O/N	1.4 ± 2.4	0.220 ± 0.004	4 ± 7	8 ± 4
3. SiO₂-matrix functionalized Mn cluster (Mn: 0.7 wt%)^c				
Mn···Mn	0.7 ± 0.3	0.301 ± 0.008	14 ± 11	9
Mn-O/N	1.4 ± 1.7	0.185 ± 0.006	3 ± 9	2 ± 8
Mn-O/N	1.0 ± 1.8	0.222 ± 0.013	14 ± 21	2 ± 8

^a S_0 was fitted to be 0.82 from the curve-fitting analysis of **1**. ^b $k = 30 - 120 \text{ nm}^{-1}$, $R = 0.08 - 0.34 \text{ nm}$, $R_f = 0.5\%$. ^c $k = 30 - 110 \text{ nm}^{-1}$, $R = 0.07 - 0.30 \text{ nm}$, $R_f = 1.6\%$.

Reference

[1] S. Muratsugu, Z. Weng, M. Tada, *ACS Catal.* **2013**, in press.

* smuratsugu@chem.nagoya-u.ac.jp

XAFS Characterization of K-AluC-Supported Ru Cluster Catalysts for Selective Nitrile Hydrogenation

Fei WANG^{1,2}, Sutasinee KITAYAKARN¹, Nozomu ISHIGURO¹, Satoshi MURATSUGU^{1,2}, Mizuki TADA*^{1,2}

¹ Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan.

² Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Furo, Chikusa, Aichi 464-8602, Japan.

Introduction

Supported ruthenium cluster catalysts were prepared by the attachment of Ru₃(CO)₁₂ on various oxide surfaces. Catalytic performance on hydrogenation of valeronitrile highly depended on the type of oxide supports of catalysts. Among all, K-doped AluC-supported Ru cluster catalyst (Ru/K-AluC) exhibited significant activity and high selectivity to corresponding primary amine for the hydrogenation of valeronitrile. The local coordination structures of active Ru catalysts were investigated by Ru K-edge EXAFS analysis.

Experimental

A 4 wt% Ru/K-AluC catalyst was prepared by a wet impregnation method, and valeronitrile hydrogenation reactions were conducted in *n*-heptane under 101.3 kPa of H₂ at 343 K. Ru K-edge XAFS was measured in transmission mode at 20 K at the NW10A station with a Si(311) double-crystal monochromator. The energy and current of electrons in the storage ring were 6.5 GeV and 60 mA, respectively. Ionization chambers filled with pure Ar and pure Kr were used to monitor incident and transmitted X-rays, respectively.

EXAFS spectra were analysed with IFEFFIT (Athena and Artemis) ver. 1.2.11^[1,2]. *k*³-Weighted EXAFS oscillations (30–150 nm⁻¹) were Fourier transformed into *R*-space, and curve-fitting analysis was carried out in *k*-space. Fitting parameters were coordination number (CN), interatomic distance (*R*), Debye-Waller factor (σ^2), and correction of-edge energy (ΔE_0). Phase shifts and backscattering amplitudes for Ru-Ru and Ru-O were calculated by using Ru metal and RuO₂.

Results and Discussion

The valence states of Ru were investigated by Ru K-edge XANES as shown in Figure 1. The treatment of fresh Ru/K-AluC with *n*-heptane solvent under N₂ at 343 K for 20 min caused the shift of Ru edge energy from 22122 to 22117 eV, suggesting the reduction of Ru. After nitrile hydrogenation, it was unchanged at 22117 eV.

The local coordination structures of the Ru/K-AluC catalyst were examined by Ru K-edge EXAFS analysis, and structural parameters are listed in Table 1. The fresh catalyst had Ru-O interaction at 2.02 ± 0.01 Å, whose

coordination number (CN) was estimated to be 2.7 ± 0.4, and it disappeared after the treatment with *n*-heptane. The CN of Ru-Ru at 2.66 ± 0.01 Å, which was observed on the fresh catalyst (3.9 ± 0.9), increased to 5.7 ± 0.6 on the *n*-heptane-treated catalyst, suggesting that the clusterization of the supported Ru species proceeded. The CN of Ru-Ru of the catalyst after the nitrile hydrogenation was 6.1 ± 1.0, which was similar to that of the *n*-heptane-treated catalyst, indicated that the Ru cluster was efficient for the nitrile hydrogenation.

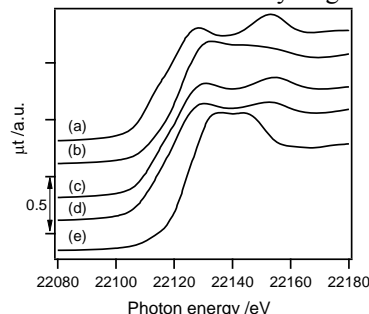


Figure 1 Ru K-edge XANES spectra of (a) Ru powder, (b) fresh Ru/K-AluC, (c) Ru/K-AluC treated with *n*-heptane, (d) Ru/K-AluC after the nitrile hydrogenation, and (e) RuO₂.

Table 1 Curve-fitting results of Ru K-edge EXAFS Fourier transforms of the K-AluC supported Ru cluster catalysts (Ru: 4 wt%)^a

Shell	CN	<i>R</i> / Å	ΔE_0 / eV	σ^2 / × 10 ⁻⁵ nm ²
as prepared <i>R</i> _f = 0.1 %				
Ru-O	2.7 ± 0.4	2.02 ± 0.01	8 ± 2	7 ± 1
Ru-Ru	3.7 ± 0.9	2.66 ± 0.01	6 ± 2	8 ± 1
Ru-Al	1.0 ± 0.5	2.85 ± 0.03	12 ± 5	2 ± 3
treated with <i>n</i>-heptane <i>R</i> _f = 1.0 %				
Ru-Ru	5.7 ± 0.6	2.66 ± 0.01	12 ± 5	7 ± 1
after hydrogenation for 12 h <i>R</i> _f = 1.8 %				
Ru-Ru	6.1 ± 1.0	2.65 ± 0.01	0 ± 2	7 ± 1

^a *k* range and *R* range were 3–15 Å⁻¹ and 1.3–3.0 Å, respectively.

References

- [1] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537.
- [2] M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 322.

* mtada@chem.nagoya-u.ac.jp

Investigation on Oxygen Reduction Reaction Activity of Multi-Copper Complex Deposited on Electrodes by XAFS

Ichizo Yagi,^{1,2,*} Ken'ichi Kimijima,² Mari Shibata,² Hideo Notsu,² Kazuya Ogino,² Hiromitsu Uehara,¹ Yohei Uemura,¹ Satoru Takakusagi¹ and Kiyotaka Asakura¹

¹Hokkaido University, Sapporo 060-0808, Japan

²FC-Cubic TRA, Tokyo 135-0064, Japan

1 Introduction

The oxygen reduction reaction (ORR), which occurs at the cathode in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), requires a large overpotential (more than 200 mV) even at the highly active platinum group metal (PGM) catalysts, since this reaction contains 4-electrons and 4-protons transfer to yield two water molecules from a dioxygen molecule. However, the biocathodes which are constructed by covalently attaching multi-copper enzymes, such as laccase (Lac), at electrode surfaces show nonexistent overpotential (ca. 20 mV) toward ORR [1-2]. Unfortunately, the pH region, where the Lacs works well as an electrocatalyst for ORR, is limited and the spatial density of reactive sites at such the biocathode seems to be insufficient as compared with the state-of-the-art PGM electrocatalysts. Thus, the extraction of reactive sites in Lac and the effective arrangement on catalyst supports have been desired [3].

Recently, Gewirth and co-workers have achieved a preparation of binuclear copper complex, $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$, (Hdatrz: 3,5-diamino-1,2,4-triazole), as an electrocatalyst for ORR[4-6]. The molecular structure of $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ complex is shown in Fig. 1. Although the catalyst shows relatively large overpotential for ORR in acidic solution, the activity in alkaline solution is quite high. The active site for ORR in the catalyst has been proved to be bi-copper centers [6-7] and the investigation of the molecular structure of bi-copper complexes and their ORR mechanism at the catalyst seems to be valuable.

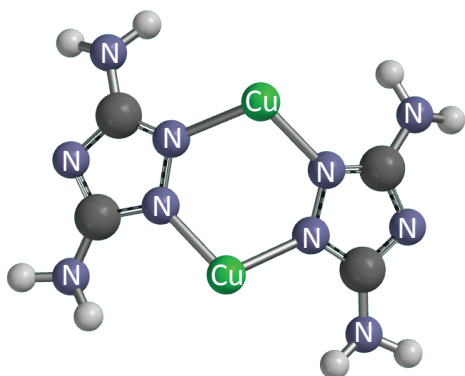


Fig. 1: Molecular structure of $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$.

In the present study, we have adopted X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy to monitor the electronic structure of Cu centers during ORR and to

determine the molecular structure of $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ complexes on electrodes. *In situ* XANES measurements have shown that the ORR at the Cu centers requires the formation of Cu^1 species and the rate-determining step for ORR is dependent on pH.

2 Experiment

Preparation of $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ complex-deposited carbon black (CB) is fundamentally based on the methods in the literature[4]. In the literature, Vulcan was used as CB support, but Ketjen ECP300 was mainly adopted as catalyst support. The difference in the relative surface area of these CBs ($247 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $813 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for Vulcan and Ketjen black, respectively) is expected to affect the electrocatalytic activity of the catalysts. The amount of deposited Cu was systematically changed from the same amount in the literature (denoted as $\text{Cu} = 1$) to 10 times larger one ($\text{Cu} = 10$). Catalysts deposited GC electrodes (the diameter is 5 mm) were prepared by casting the catalyst dispersion followed by the cast of Nafion ionomer dispersion and the Cu contents on the electrodes were kept to be ca. $4 \mu\text{g cm}^{-2}$. The electrochemical characterization was carried out using three-electrode configuration with a Pt counter and a double-junctioned Ag/AgCl reference electrodes in Britton-Robinson buffer (pH 7, 10, and 13) solution containing 0.1 M NaClO_4 electrolyte. Electrocatalytic activity of the catalysts was evaluated using rotational disk electrode (RDE) with changing the rotational speed under dioxygen-saturated atmosphere.

For *in situ* XANES measurements, the catalysts were cast on Kapton windows with conductive metal or carbon films to use as working electrodes. The catalysts-cast Kapton window was attached with a proper O-ring on the spectroelectrochemical cell designed for *in situ* XAFS spectroscopy. The *in situ* fluorescent XANES measurements were carried out with the incident angle of 45° and a liquid nitrogen-cooled multichannel solid-state detector (MSSD) was set at around the reflected direction of the incident X-ray. All the XAFS measurements were performed at around the energies of Cu K-edge.

3 Results and Discussion

Figure 2 shows XANES spectra of various copper species. For both $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ crystal and the complex-deposited catalysts, the pre-edge peak at around 8980 eV, which can be assigned to 1s-4p transition of Cu^1 species,

was not observed, indicating that deposited Cu complex contained Cu^{II} oxidation state. The result seems to be reasonable since the Cu species in $\text{Cu}_2(\text{Hdatzr})_2$ complex was introduced from CuSO_4 .

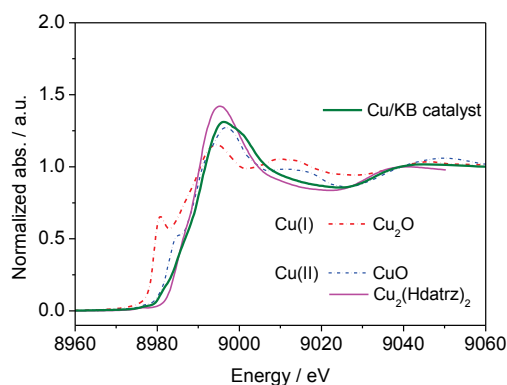


Fig. 2: XANES spectra of various Cu species including $\text{Cu}_2(\text{Hdatzr})_2$ crystal and catalyst.

When the electrode potential of bi-Cu complex deposited electrode in nitrogen-saturated electrolyte solution (pH7) was shifted to the negative direction, the pre-edge peak at ca. 8980 eV gradually grew and the edge jump became smaller, as shown in Fig. 3. The growth of the pre-edge peak in the inert atmosphere means electrochemical reduction of Cu centers from Cu^{II} to Cu^{I} species. In real, redox peaks have been observed at the catalysts-cast GC electrodes in the inert atmosphere.

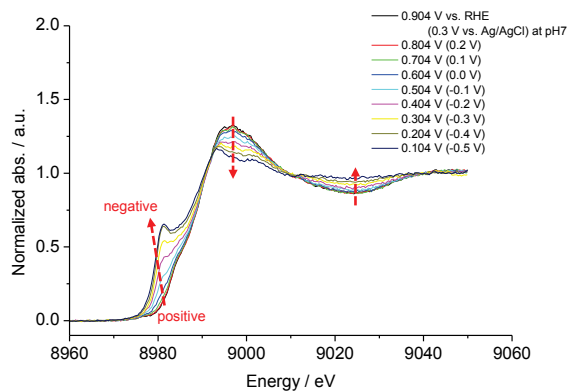


Fig. 3: Potential dependent XANES spectra of $\text{Cu}_2(\text{Hdatzr})_2/\text{KB}$ catalysts. The dashed arrow shows the change in the spectra by potential shift.

Figure 4 shows the potential dependent XANES spectra in (a) pH7 and (b) pH10 electrolyte solutions, respectively, under inert (solid lines) and dioxygen-saturated (dashed lines) conditions. At pH7, the XANES spectra under inert and dioxygen-saturated conditions at the same potentials overlap each other. At pH10, on the other hand, the XANES spectra under the dioxygen-saturated condition (dashed lines) show smaller pre-edge peak at around 8980 eV than those under the inert condition (solid lines), indicating the decrease in the concentration of reduced (Cu^{I}) species. Such the pH-dependence can be explained by considering the change

in the rate-determining step for the ORR at bi-Cu complex.

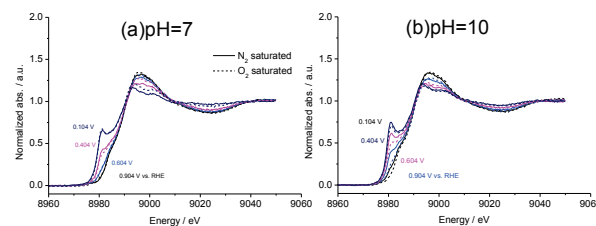


Fig. 4: Potential dependences of XANES spectra at (a) pH7 and (b) pH10 under N_2 -saturated (solid lines) and O_2 -saturated (dashed lines) conditions

Simply, let us assume two kinetic processes for ORR at bi-Cu complex. The first process is the electron transfer from electrode to Cu^{II} centers and the second process is the electron transfer from Cu^{I} center to adsorbed dioxygen species. When the first step is much faster than the second step, the Cu^{I} species can always exist at the electrode surface as a function of the electrode potential regardless of the adsorbed dioxygen at Cu centers. On the other hand, if the second process is much faster than the first process, the surface concentration of Cu^{I} species decreases by the consumption of electrons to form the ORR intermediates. Thus, the first and second processes are the rate-determining steps at pH10 and pH7, respectively. However, ORR is the 4-electrons and 4-protons transfer reaction and the further resolution of the elemental steps for the ORR at bi-Cu complex to develop the bio-inspired electrocatalysts to be comparable to the metal enzymes.

Acknowledgement

This work was partially supported by New Energy, Industrial Technology Development Organization (NEDO).

References

- [1] N. Mano, V. Soukharev, A. Heller, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11180 (2006)
- [2] M.S. Thorum, C.A. Anderson, J.J. Hatch, A.S. Campbell, N.M. Marshall, S.C. Zimmerman, Y. Liu, A.A. Gewirth, *J. Phys. Chem. Lett*, **1**, 2251 (2010)
- [3] C.H. Kjargaard, J. Rossmeisi, J.K. Norskov, *Inorg. Chem.*, **49**, 3567 (2010)
- [4] M.S. Thorum, J. Yadav, A.A. Gewirth, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **48**, 165 (2008)
- [5] F.R. Brushett, M.S. Thorum, N.S. Lioutas, M.S. Naughton, C. Tornow, H-R. M. Jhong, A.A. Gewirth, P.A. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12185 (2010)
- [6] M.S. Thorum, J.M. Hankett, A.A. Gewirth, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 295 (2011)
- [7] C.C.L. McCrory, A. Devadoss, X. Otterwaelde, R.D. Lowe, T.D.P. Stack, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3696 (2011)

* iyagi@ees.hokudai.ac.jp

Speciation study of zinc in Japanese geochemical reference materials

Atsuyuki Ohta^{1*}¹ Geological Survey of Japan, AIST, Ibaraki 305-8567, Japan

1. Introduction

We have determined the concentrations of 38 elements extracted by a sequential extraction procedure for Japanese geochemical reference materials sediment series [1]. A three-step extraction developed by the Community Bureau of Reference (BCR) [2] has been used for this purpose. This method can elucidate the chemical binding forms in sediments including soils, however it might give misleading results because the reagent used in this procedure is not enough to extract the metals bound to the intended phases [3]. In this work, XANES spectroscopy was measured to identify whether Zn is successfully extracted from intended phases by sequential extraction procedure.

2. Sample materials and experimental methods

The Zn in 8 geochemical reference materials (JLk-1: lake sediment, JSd-1–4: stream sediments, JMs-1–2: marine sediments, JSO-1 and -3) was extracted using sequential extraction procedure (BCR scheme). Table 1 summarizes the procedure used in this investigation.

Table 1: Outline of the sequential extraction procedure

Step	Extractant
1	CH ₃ COOH (0.11 mol/L), 16 h
2	NH ₂ OH·HCl (0.5 mol/L), 16 h
3	H ₂ O ₂ (8.8 mol/L), 1h at 20–30 °C and 1h at 85 °C, followed by CH ₃ COONH ₄ (1 mol/L), 16 h
4	HF-HNO ₃ -HClO ₄ , 3h 120°C

The residue after each step of extraction was filtrated by a 0.45 μm PTFE membrane filter and freeze dried. The samples were stored in a refrigerator until XAFS analysis. As model compounds, several kinds of zinc compounds (e.g., Zn(NO₃)₂·6H₂O and Zn 1000 ppm solution), Zn doped Fe hydroxide (FeOOH), Zn doped Mn dioxide (MnO₂), Zn doped humic materials, and JLs-1 and JZn-1 that are geochemical reference materials of carbonate and zinc sulfide respectively, were also prepared. The Zn K-edge XANES spectra were recorded in a fluorescence mode at the BL-12C of KEK-PF. The fluorescence X-ray was measured by a 19 element pure-Ge SSD.

3. Results and discussion

BCR protocol presumes that metals in sediment and soil materials exist as a mixture of carbonate or exchangeable (weakly absorbed on mineral surface) phase (step 1), Fe-Mn (hydro-) oxide phase (step 2), organic and sulfide phase (step 3) and crystalline minerals (step 4). Table 2 summarizes the analytical data on Zn concentrations extracted using the BCR scheme for the

eight geochemical reference materials [1]. The final residual phase (step 4) was the most dominant specie for many samples. However, JSd-2, JSd-4, and JMs-1 had high percentages of Zn extracted in steps 1 and 2. Although JSd-2 is a stream sediment material collected from drainage basin that contains the Hitachi Copper Mine, the percentage of Zn in step 3 was low. Because JSd-4 and JMs-1 are influenced by anthropogenic activities, the BCR analysis suggests that pollutant Zn exists as exchangeable (or carbonate) and Fe-Mn (hydro-) oxide phases.

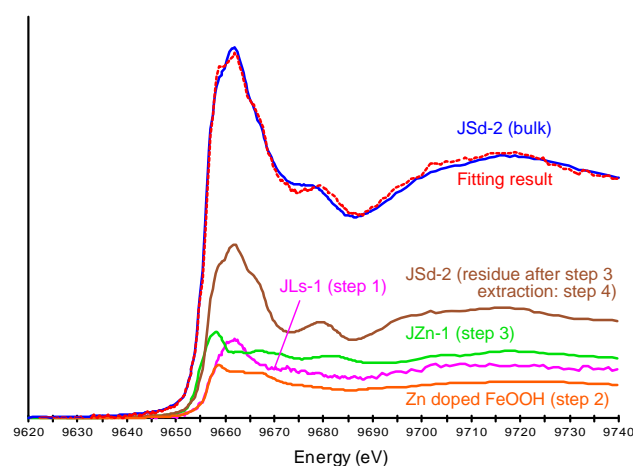


Fig. 1. Linear combination fitting of bulk samples for JSd-2, calculated from a set of model compounds for Zn bounded fractions and residues from step 3 extraction process (step 4).

Next, the accuracy of Zn speciation in geochemical reference materials obtained by the BCR protocol was evaluated using XANES spectroscopy method. The XANES spectra of bulk geochemical reference materials were analyzed using a linear combination fitting of the spectra of model compounds. The Zn 1000 ppm solution, Zn doped FeOOH, and Zn bound humic substance were used as substitutes for Zn binding forms of steps 1, 2, and 3, respectively. Aside from these, JLs-1 was used as a model compound of carbonate phase (step 1) for JSd-2, JMs-1 and 2 because these samples contain calcium carbonate material. In addition, JZn-1 was used as a substitute of sulfide phase (step 3) for JSd-2. Figure 1 shows the XANES fitting result of bulk JSd-2. The XANES spectrum of bulk JSd-2 seems not to be fitted well: especially in the regions of the white line (9657–9663eV) and the shoulder peak at 9670–9685 eV. Although all fitting results are not shown here, the

XANES features of all geochemical reference materials could not be explained satisfactorily by the linear combination fitting of several model substances as with the case of JSd-2.

The linear combination fitting results of XANES spectra of all geochemical reference materials were summarized in Table 2. As a whole, the relative percentages of the final residue (step 4) were overestimated for all samples as compared with the BCR result. XANES fitting results considerably underestimated the proportions of Zn in steps 1 and 2. Those results suggest that BCR protocol could not degrade significantly the intended materials such as carbonate and humic substances. However, Ohta et al. [4] suggested that speciation of Cu in stream sediment determined by BCR method possesses higher reliability. The contradictory finding suggests that Zn binds with calcium carbonate, Fe-Mn (hydro-) oxides, and organic materials weaker (or stronger) than Cu does. In other words, Zn bound to Fe-Mn oxides and humic substances may be extracted in the earlier step, otherwise Zn bound to these materials may be scarcely extracted in steps 1–3. Actually, Coetzee et al. [3] suggested that Zn bound to humic substances is partly extracted in step 1 unlike in the case of Cu: Zn binds to humic substances weakly as compared with Cu. However, even if that is the case, the total extraction percentages of Zn in steps 1, 2, and 3 obtained by BCR protocol should be comparable to those determined by XANES spectroscopy method; actually this is not true (Table 2). It is alternative possibility that the model compounds provided here are too simple to express natural Zn speciation in sediment and soil materials. Further investigation should be needed.

Table 2: Relative percentages of Zn in each step for geochemical reference materials determined using the BCR scheme and XANES spectroscopy methods

Sample	Method	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4
JLk-1	BCR	4%	19%	12%	65%
	XANES	0%	0%	0%	100%
JSd-1	BCR	13%	19%	7%	61%
	XANES	5%	10%	0%	85%
JSd-2	BCR	21%	65%	6%	7%
	XANES	20%	14%	25%	41%
JSd-3	BCR	8%	9%	9%	75%
	XANES	0%	3%	0%	97%
JSd-4	BCR	32%	55%	7%	6%
	XANES	7%	0%	0%	93%
JMs-1	BCR	32%	33%	9%	25%
	XANES	0%	21%	14%	65%
JMs-2	BCR	4%	33%	3%	59%
	XANES	0%	37%	0%	63%
JSO-1	BCR	5%	9%	5%	82%
	XANES	0%	0%	0%	100%

References

- [1] R. Kubota et al., *Geochem. J.* (submitted).
 [2] G. Rauret et al., *J. Environ. Monit.* 1, 57 (1999).

[3] P. P. Coetzee et al, *Water SA*, 21, 51 (1995).

[4] A. Ohta et al., PF active report. #27, 39 (2010).

* a.ohta@aist.go.jp

Improvement of speciation of chromium by X-ray absorption fine structure and estimation of the reduction of hexavalent chromium in soil

Mayumi Hori,^{*} Katsumi Shozugawa, and Motoyuki Matsuo
Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo,
3-8-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8902, Japan

1 Introduction

The determination of the ratio of Cr(III)/Cr(VI) in soil samples was investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS). In the previous methods [1], the normalization energy of the Cr K-edge in X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra was not clearly defined. So, it was difficult to determine Cr(VI) contents in soil or sediment samples with sufficient accuracy. Therefore, we investigated to find the best normalization energy in the XANES spectra for the improvement in determination of Cr(VI) in soil.

2 Experiment

The XANES spectra of standard reference samples prepared by mixing various ratio of Cr₂O₃ (Cr(III)) and CrO₃ (Cr(VI)) particle reagents. Two different types of soil were prepared; Andosol (0-25 cm), Brown forest soil (0-20 cm). Soil samples were packed into the column, respectively. And the Cr(VI) 1000 µg L⁻¹ solution flow into a column. After the spiking, the soil samples were pressed out column and separated into each 1 cm. All layers were measured by XANES just after spiking and after 24 hours. The ratio of Cr(III)/Cr(VI) in the soil samples were calculated based on the area of pre-edge peak in the Cr K-edge XANES spectra of standard reference samples. Cr K-edge XANES spectra were measured in the fluorescence mode using a Lytle type detector at the BL-12C equipped with a double crystal monochromator of Si(111). The spectra were treated by the REX2000.

3 Results and Discussion

It was considered that the peak in the spectrum of the standard reference was due to transition of Cr (III). The peak observed near 6010 eV in K-edge is peculiar to Cr(III), ascribing to the transition of 1s (a_{1g})→3d ($t_{2g}^2e_g$) (Fig. 1) [2]. By normalization at this position, we were able to obtain the better calibration curve ($R^2=1.000$) (Fig. 2).

In order to estimate the behavior of Cr(VI) in soil, we observed the valence of Cr in soil after spiking Cr(VI) solution. After 24 hours, the reduction of Cr(VI) was observed in all samples of the two different types of soil. The reduction to Cr(III) starts just after Cr(VI) adsorbed to soil, the 20% of the total Cr(VI) was reduced to Cr(III) in the 24 hours.

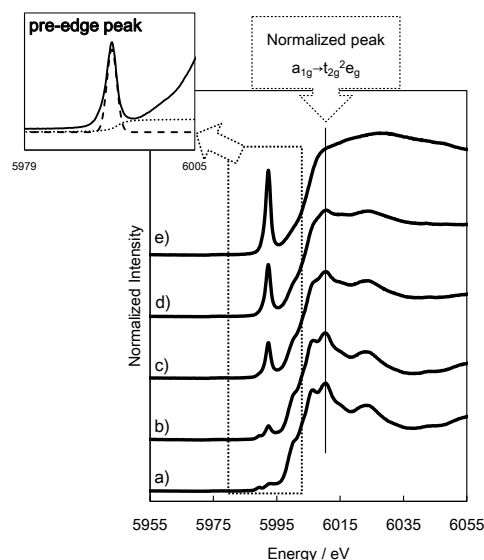


Fig. 1: XANES spectra of mixtures of Cr₂O₃ and CrO₃, Cr(III)/Cr(VI) ratio a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) 25/75, e) 0/100, respectively. Pre-edge peak at 5990 eV was due to transition from 1s to 3d orbitals peculiar to Cr(VI). Pre-edge peak is approximated by linear combination of two function, that is Gaussian (dashed) and Arctangent (dotted). Peak area was determined by the area of Gaussian from 5979 eV to 5995 eV.

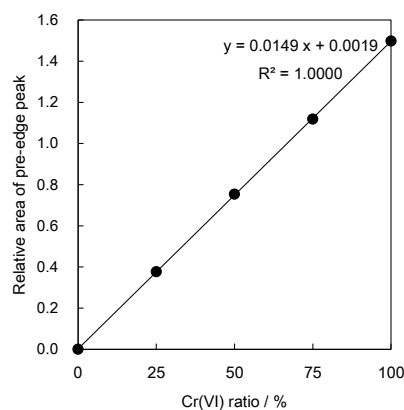


Fig. 2: Calibration curve of the area of pre-edge peaks shown in Fig. 1.

References

- [1] R. E. Shaffer *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **442**, 295 (2001).
- [2] M. Hori *et al.*, *Bunseki kagaku*, **60**, 379 (2011).

* 5953061388@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

Aggregation Behavior of Surfactants in Ionic Liquids

Masafumi HARADA*¹, Masako YAMADA¹, and Kenji SAIJO²

¹Department of Clothing Environmental Science, Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan

²Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan

Introduction

Room-temperature ionic liquids (RTILs) are a new class of organic solvents that are stable over a large range of temperatures and have negligible vapor pressures. Surfactant organization in RTILs has opened new research directions towards micellar catalysis into ILs, solvation enhancement for apolar entities and lyotropic properties. Recently, microemulsions have been obtained in IL-oil mixtures and only pre-micellar aggregation has been detected in pure ILs [1-3]. However, no clear demonstration of the existence of a micellar phase in ILs has been reported yet. In this study we have investigated the behavior of a series of nonionic surfactants in various ILs based on the 1-alkyl-3-methylimidazolium cation with various counter anions by means of SAXS measurements.

Experimental

Samples were prepared by mixing stock solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMImBF₄) (or 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMImPF₆)) and nonionic solid surfactant, Brij 35 or Brij 700, at various weight ratios. For example, in the case of EMImBF₄/Brij 35 binary system, 0.6 g (or 1.2 g) of Brij 35 was added to 1 mL of EMImBF₄. After each addition of surfactant, the sample was mixed thoroughly and allowed to equilibrate for 60 min. The SAXS measurements were performed at 40°C at BL-6A or 15A. The scattering data was detected by a CCD camera with an X-ray image intensifier or PILATUS 100K.

Results and Discussion

Fig. 1 shows the SAXS profiles of the EMImBF₄/Brij 35 and BMImPF₆/Brij 35 binary system with various weight ratios. The SAXS profiles presented in Fig. 1(a) indicate a lamellar structure in EMImBF₄/Brij 35, and the repeat distance of the lamellar structure, d , can be obtained as 18.0 nm from the scattering factor corresponding to 1st scattering peak, q_1 , according to the relation $d=2\pi/q_1$. In the case of EMImBF₄/Brij 700, the repeat distance of d is ca. 23.0 nm, implying that the length of alkyl chains and EO units of the surfactant strongly reflects the repeat distance. On the other hand, only the broad scattering peak (centered around 1.2-1.3

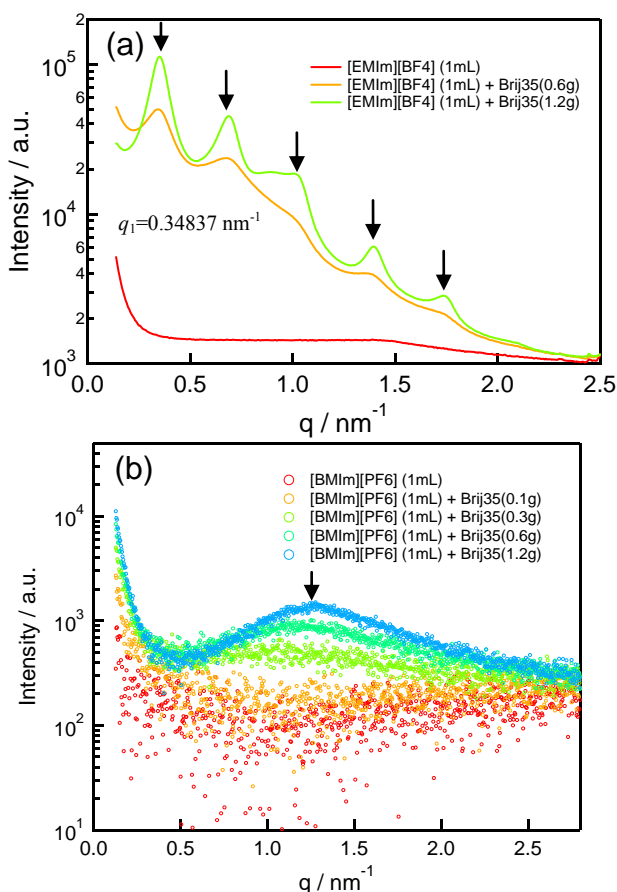


Fig. 1. SAXS profiles of the binary system with various weight ratios for (a) EMImBF₄/Brij 35 and (b) BMImPF₆/Brij 35.

nm⁻¹) from micellar aggregates can be detected in BMImPF₆/Brij 35, as shown in Fig. 1(b). This might suggest that the interaction between alkyl chain of ILs and EO units of surfactant in the palisade layer correlates with the phase behavior of surfactant aggregations in ILs. The anion effect (BF₄⁻, PF₆⁻) on the phase behavior is also examined for better understanding of the interactions inside the ILs/surfactant binary systems.

References

- [1] K. A. Fletcher, S. Pandey, *Langmuir* **2004**, *20*, 33.
- [2] C. Patrascu et al., *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 99.
- [3] Z. Wang et al., *Langmuir* **2005**, *21*, 4931.

*harada@cc.nara-wu.ac.jp

Coordination structures of transition-metal ions in ionic liquids.

Masayasu IIDA,¹ Shinobu TAKEMURA,¹ Mayu WATANABE,¹ and Masafumi HARADA*²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Natural Science, Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan

² Department of Clothing Environmental Science, Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan

Introduction

Our subject of interest is the selective-site interactions of transition-metal ions in ionic liquids having polyamine chelate. We have been studying the preparations of alkylpolyaminium protic ionic liquids (= PILs) and of silver(I) ionic liquids (= AgILs) [1, 2] and the interactions of transition metal ions in the PILs. In this study, we have prepared a series of the PILs, where 4-5 kinds of copper(II) salts were dissolved. The coordination structures around the copper(II) ions were determined using EXAFS analysis.

Experimental

The PILs were obtained by neutralizations of hexylethylenediamine (= Hexen) with HTf₂N (= bis(trifluoromethanesulfonyl)amide acid) or with HTFA (= trifluoroacetic acid) and of hexylamine (= Hexam) with HTf₂N. [2, 3] We studied the interactions of copper(II) ions in the PILs with an addition of the copper(II) salts such as chloride, bromide, tetraammine, bis-Tf₂N, and bis-TFA complexes.

EXAFS measurements were performed at room temperature in a transmission mode at BL-7C or 9C. The solid samples were mixed with boron nitride to make a tablet specimen. The PILs were sealed into polyethylene bags for measurements; the metal concentration was adjusted to 0.10 mol kg⁻¹. In order to extract the backscattering amplitude and phase shift functions for the curve-fitting, the reference compounds (an aqueous solution of [Cu(en)₂]SO₄ and an ethylenediamine solution of [Cu(en)₃]SO₄) were used in this experiment. The structural parameters for the respective copper(II) samples were determined referred to those for the corresponding copper(II) reference compounds.

Results and Discussion

The Fourier transformed $|F(r)|$ of the $k^3 \chi(k)$ curves were obtained for various kinds of bis(ethylenediamine) and tris(ethylenediamine) copper(II) complexes in solution or in solid state whose structures have been well established, and for copper(II) ions in the PILs; their spectra were compared each other.

Copper(II) ions in the en PILs show characteristic peaks due to a second shell contribution of carbon as well as single monatomic first shells of nitrogen and oxygen.

Table 1 Least-Squares Refinements of Structure Parameters for Copper(II) Ethylenediamine Complexes in Solution

System	interaction	10r	10σ(D-W)	CN	
		/nm	/nm	(fixed)	
STDS	[Cu(en)] ²⁺	Cu-Neq	2.05	0.1	4
		Cu-Nax	2.39	0.18	2
		Cu---C	2.89	0.1	4
	[Cu(en) ₂ (H ₂ O)] ²⁺	Cu-Neq	2.03	0.07	4
		Cu-Oax	2.34	0.14	2
		Cu---C	2.91	0.07	4
Free-Ligand	Cu ²⁺ in Hexen	Cu-Neq	2.06	0.1	4
		Cu-Nax	2.49	0.15	2
		Cu---C	2.86	0.09	4
Hexen-PILs	Cu ²⁺ in HHexen(Tf ₂ N)	Cu-Neq	2.04	0.08	4
		Cu-Oax	2.41	0.15	2
		Cu---C	2.86	0.08	4
	Cu ²⁺ in HHexen(TFA)	Cu-Neq	2.05	0.1	4
		Cu-Oax	2.22- 2.28	0.14	2
		Cu---C	2.85- 2.91	0.1	4

The spectra showed that the copper(II) ions strongly coordinate to the en-chelate ring in the HHexen cation rather than the Tf₂N anion despite the electrostatic disadvantage; the coordination mode around the copper(II) ion indicates the formation of bis-en complex in the HHexen-PILs. The selective interaction was almost independent on the kinds of copper(II) salts. These interactions of the metal ions with the PILs and analogous liquids are consistent with the results obtained by the paramagnetic ¹³C and ¹⁵N NMR line broadenings and the UV-vis absorption spectra.

Curve-fittings for the FT curves were performed by fixing the coordination numbers which were determined by the UV-vis absorption spectra; the results are listed in Table 1. The obtained r and σ values indicate that the en-headgroups of the PILs coordinate to the copper(II) ion in the equatorial position and the counter anions are located in the axial position. (Jahn-Teller effect)

References

- [1] M. Iida, C. Baba, M. Inoue, H. Yoshida, E. Taguchi, and H. Furusho, *Chem. -Eur. J.*, **2008**, *14*, 5047-5056.
- [2] M. Iida, S. Kawakami, E. Syouno, H. Er, and E. Taguchi, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2011**, *356*, 630-638.
- [3] M. Watanabe, S. Takemura, S. Kawakami, E. Syouno, H. Kurosu, M. Harada, and M. Iida, *J. Mol. Liq.*, **2013**, *183*, 50-58.

* harada@cc.nara-wu.ac.jp

EXAFS Analyses of Photofuel Cell Catalysts Free from Platinum

Yuta Ogura¹ and Yasuo Izumi^{1,*}¹Graduate School of Science, Chiba University, Yayoi 1-33, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan**1 Introduction**

Fuel cell is a key technology in the hydrogen energy society in near future. However, major part of fuel cells uses platinum and thus they are not sustainable. For this aim, we have investigated photofuel cells consisting of two photocatalysts [1] free from Pt. In this report, silver species on Ag–TiO₂ photocatalysts were preliminarily studied by EXAFS that are used on photocathode instead of Pt catalysts.

2 Experiments

Ag–TiO₂ photocatalyst was prepared by an incipient impregnation of silver nitrate with TiO₂ powder (P25, Degussa). After the calcination of the obtained powder at 673 K, the color was white. The color changed to purple under ambient air at 290 K for 1 day.

Our photofuel cell utilizes hydrochloric acid solution as electrolyte. Corresponding to the condition, the prepared Ag–TiO₂ purple powder was immersed in HCl solution at the pH of 4–2. The color changed to yellow within 5 s.

Our photofuel cell generates electricity irradiated under UV-visible light. Under the irradiation, the yellow color quickly changed to ochre (within 10 s). In this report, these color changes were monitored using Ag K-edge EXAFS in relation to the photoreduction active sites of Ag–TiO₂.

3 Results and Discussion

The Ag K-edge EXAFS spectrum for calcined and stored sample in ambient air is shown in Fig. 1A. Two peaks were observed at 0.18 and 0.26 nm (phase shift uncorrected; Fig. 1A2) in the Fourier transform (FT) and the curve fit analysis suggested the interatomic pair of Ag and O at 0.23 nm and interatomic pair of Ag and Ag at 0.29 nm (Fig. 1A4). Thus, the exterior of as-prepared Ag nanoparticles were oxidized to Ag₂O.

Immersed in HCl solution, there peaks appeared at 0.15, 0.20, and 0.26 nm (phase shift uncorrected) in the FT of EXAFS. The curve fit analysis suggested the interatomic pairs of Ag and O, of Ag and Cl, and of Ag and Ag at 0.20, 0.26, and 0.28 nm, respectively. Thus, a part of external Ag₂O layers turned to AgCl.

Then, when the Ag–TiO₂ photocatalyst was irradiated by light, two interatomic pairs of Ag and O and of Ag and Ag appeared, but the latter was dominant (Figure 1C4). Thus, AgCl and/or Ag₂O of Ag–TiO₂ sample was transformed to metallic Ag⁰ due to photogenerated electrons. The metallic Ag⁰ sites oxidized again under O₂ when light was turned off (Figure 1D4, Figure 2).

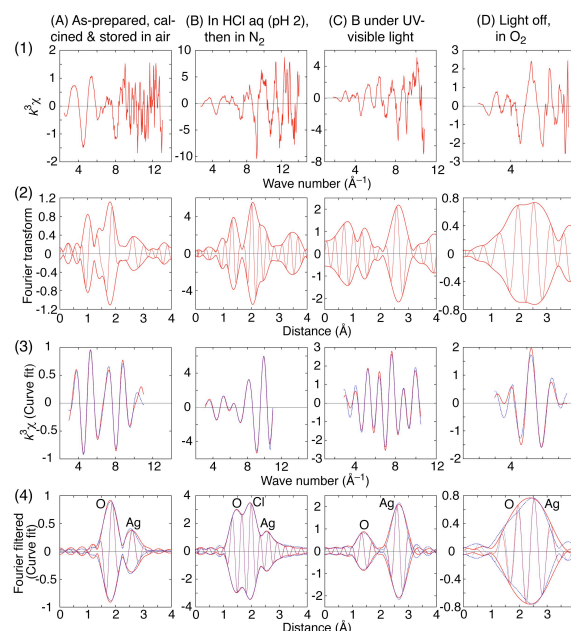


Fig. 1. Ag K-edge EXAFS spectra for as-prepared Ag–TiO₂ (3.0 wt% Ag) (A), A was immersed in HCl solution of pH 2.0 and then under N₂ (B), B was irradiated under UV-visible light (C), and light was turned off and C was under O₂ (D). (1) the $k^3\chi$, (2) its associated FT, and (3, 4) best-fit results. Red line: experimental, blue line: calculated. Solid line: magnitude, dotted line: imaginary part in (2, 4).

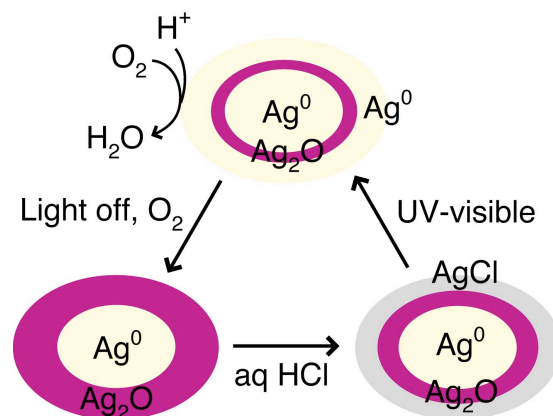


Fig. 2. Transformation of Ag active sites on Ag–TiO₂ photocatalyst.

Reference

[1] Y. Ogura and Y. Izumi, *Japanese Patent* 2012–254796, 2012–223765.

* yizumi@faculty.chiba-u.jp

担持パラジウム触媒の酸化還元メカニズムの解明 Redox Mechanism of Supported Palladium Catalyst

片山真祥¹, 土井恵介¹, 山下翔平¹, 丹羽尉博², 稲田康宏^{1,*}

¹立命館大学, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Misaki Katayama¹, Keisuke Doi¹, Syohei Yamashita¹, Yasuhiro Niwa² and Yasuhiro Inada^{1,*}

¹Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, 525-8577, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

担持金属触媒は活性金属種をアルミナやシリカ、ゼオライトなどの担体に分散担持させることで広い表面積を確保できるため、不均一系触媒として最もよく利用される形態である。担体上での金属種の化学状態やその反応特性は、触媒活性や寿命を向上させるためにも重要な知見である。

例えば、担持パラジウム触媒は炭化水素の燃焼や窒素酸化物の還元反応などに幅広く利用され、その触媒活性について様々な研究がなされている。パラジウム触媒においては、部分的に還元された酸化パラジウムが高い活性を持つという報告もあり[1]、その酸化状態と触媒としての反応性は密接に関係している。担持金属触媒の特性を知るためには、反応条件下での活性金属化学種の状態を明らかにすることが必要である。また、金属化学種の酸化状態変化を伴う動的過程の反応速度則についての知見も、触媒反応機構を原子レベルで理解する上で極めて重要である。金属化学種の酸化状態を速い時間スケールで追跡するために最も有効な手法は時間分解 DXAFS 法である。一次元フォトダイオードアレイ検出器を用いた DXAFS 法では、ms のスケールで同一試料の時間変化が追跡可能である。本研究では、担持パラジウム触媒の酸化還元挙動について DXAFS 法による速度論的解析を行った。

2 実験

担持パラジウム触媒は含浸法により調製した。担体としては SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ を用いた。酢酸パラジウムのアセトン溶液に担体を懸濁させ、室温での減圧による溶媒除去の後、110 °C で 12 時間乾燥し、400 °C で 3 時間焼成を行った。ヘリウムで希釈した水素ガスをフローしながら加熱還元処理を行った後、得られた触媒試料について TEM による粒径の評価を行った。

酸化雰囲気、還元雰囲気でのパラジウム化学種の化学状態を解析するために、高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW10A において昇温酸化・昇温還元過程を *in situ* QXAFS により観察した。*In situ* 測定では、試料をヘリウム希釈水素（還元過程）あるいは

ヘリウム希釈酸素（酸化過程）気流下に置き 10 °C /min で昇温し、XAFS スペクトルを 1 分ごとに繰り返し取得した。

また、担持パラジウム種の酸化還元挙動を動的に観測するため、PF-AR NW-2A において DXAFS 測定を行った。ポリクロメーターとして Si(511)湾曲結晶をラウエ型配置で使用した。時間分解実験は、粉末試料をセットした *in situ* DXAFS チャンバーを真空引きした後、反応ガス（還元には水素、酸化には酸素）を 550 °C で保持したセル内に急速導入することにより行った。DXAFS スペクトルはガス導入前から反応が完了するまで、最大 10 ms の時間分解能で取得した。パラジウム種に対して擬一次条件となるように、反応ガスの量はパラジウムに対して十分過剰に導入した。水素による還元反応と酸素による酸化反応を繰り返し行うことで、還元反応開始時点での酸化状態および酸化反応開始時点での還元状態を測定ごとに再現した。

3 結果および考察

In situ QXAFS 測定から得られた昇温酸化過程での Pd-O 配位数の変化を図 1 に示す。酸素による金属パラジウム酸化反応は 300~400 °C で進行し PdO を生成する。また、酸化反応完了後の O 配位数は担

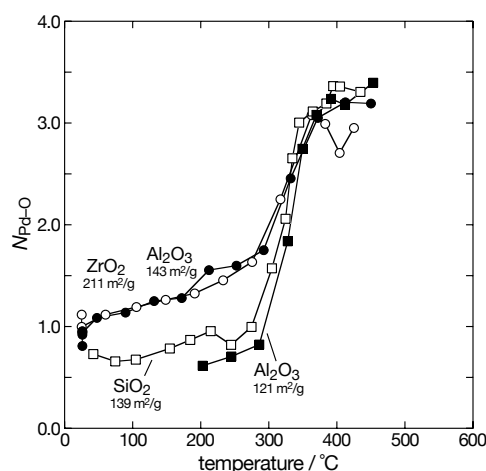


図 1 : 担持パラジウム触媒の昇温酸化過程における Pd-O 配位数の変化

体によらずほぼ一定であることが明らかになった。TEM で評価された金属種の粒径が担体に依存するのに対し、酸化種が一定の粒径であることから、酸化反応によりパラジウム化学種が分散したと考えられる。還元過程についての解析から、PdO の Pd への還元は室温で進行することが分かった。

DXAFS 実験から得られた XANES スペクトル変化と 24.37 keV での吸光度の時間変化を図 2 に示す。反応開始前と終了時のスペクトルはそれぞれ PdO と金属 Pd に一致し、酸化還元反応が可逆的に進行していることを示している。図 2(a)において複数の等吸収点が見られることから、還元反応の途中で準安定な中間状態が存在しないことが示唆される。興味深いことに、還元反応の初期において図 2(b)の X 線吸光度は指数関数的に変化するが、その後直線的な変化に推移する。この現象は、水素導入圧やサンプル量、パラジウム担持量、400 °C から 600 °C までの範囲での温度などの条件を変えて行った実験においても再現された。図 2(b)で示した吸光度の時間変化は明らかに一つの指数関数により表現できる一次の速度則ではなく、また、単一の線形関数によっても説明することはできない。そこで次のような一次と零次を組み合わせた反応機構を考えることで、実験値がよく再現できた。水素による PdO の還元反応は、水素分子の吸着、水素による表面 PdO の還元、バル

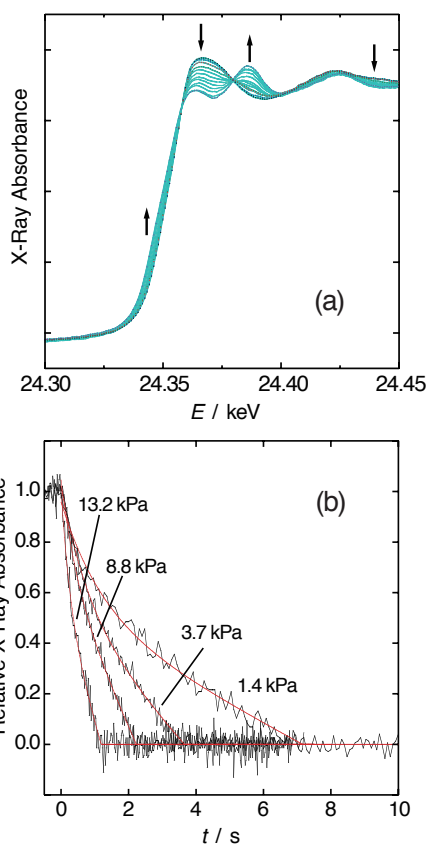


図 2 : DXAFS 法により観測された(a)酸化パラジウムの還元反応でのスペクトル変化と(b)いくつかの水素の導入圧での 24.37 keV の吸光度の時間変化

クから表面への酸素原子の移動の 3 段階と考えられる。反応の初期においては表面 Pd(O)種が生成していないため酸素原子の移動を無視できるものとみなし、表面 PdO の水素による還元のみを考慮することで、PdO に対して一次の速度則が説明される。一方で、反応の中期から後期にかけては、表面 Pd(O)種に対して定常状態近似を適用し、粒子内部での酸素の移動が表面での還元反応に比べて十分速いと考えると、PdO に対して零次の速度則を与える。このような PdO の還元反応のメカニズムは、NiO のような他の金属種では観測されておらず、PdO 中での酸素の直線的な配列が結晶中での酸素原子の速い移動に寄与していると考えられる。

一方、パラジウムの酸素による酸化反応では、図 3 に示すように吸光度の時間変化はパラジウムに関して一次の速度則によりよく再現された。このことは、還元反応とは異なり酸化反応においてパラジウム粒子中での酸素原子の移動が遅いことを示唆している。

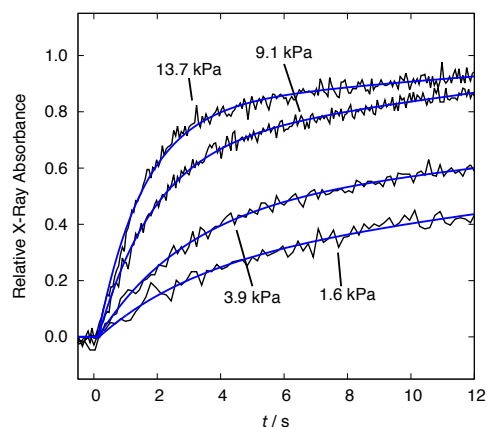


図 3 : パラジウムの酸化反応についての 24.37 keV の吸光度の時間変化

4 まとめ

担持パラジウム触媒の酸化還元特性を *in situ* QXAFS により明らかにし、*in situ* DXAFS から酸化還元反応についての速度論的解析を行った。酸化パラジウムの水素による還元は興味深い零次の速度則の過程を含み、酸化パラジウム粒子中の酸素原子の速い移動によるものと考えられる。これは金属種の酸化還元挙動が酸化物の結晶構造で大きく変わることを示しており、酸化物が異なる結晶構造を持つ系についての結果と詳細に比較することで、固相での金属化学種の酸化還元動力学に関する知見が得られると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S-I. Komai, A. Satsuma and T. Hattori, *J.Catal.*, **187**, 15 (1999).

* yinada@fc.ritsumei.ac.jp

粉末未知結晶構造解析によるセファロsporin系抗生物質結晶の トンネル水型脱水転移の解明

PXRD Structure Analysis of Tunnel Water Dehydration of Cephalosporin Antibiotic Hydrate Crystal

植草秀裕^{1,*}, 藤井孝太郎¹, 青木雅英¹

¹東京工業大学大学院理工学研究科、〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1

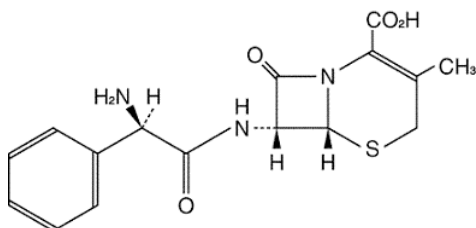
Hidehiro Uekusa^{1,*}, Kotaro Fujii¹, and Masahide Aoki¹

¹Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

1 はじめに

水和物結晶は安定結晶相であり医薬品原薬として多用されるが、保管中の湿度や温度などの外部環境により水和数が増減し、それに伴って結晶構造および物性が変化する。よって水和結晶の溶解性・安定性などの物性変化を解明するためには結晶構造解析から分子間相互作用を調べる必要があるが、脱水転移により単結晶が粉末結晶へと変化することが多く、単結晶構造解析により転移後の構造を調べることは困難である。しかしながら、最近では粉末結晶 X 線回折データを直接解析することで分子・結晶構造を決定する、粉末未知結晶解析の手法が実用化段階に入りつつあり、このような相転移現象の構造的解明に威力を発揮している。

セファロsporin系抗生物質であるセファレキシン（下図）は無水和物から 2.5 水和物まで幅広い水和数を示す事が分かった。そこで本研究では、これらの結晶構造について高分解能高精度放射光粉末 X 線回折データを測定し、粉末未知結晶構造解析を行った。

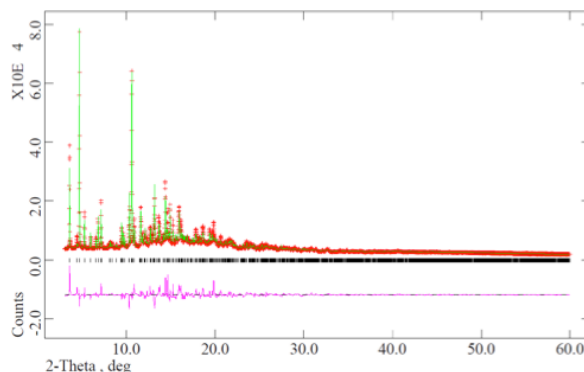


2 実験

高精度な放射光粉末 X 線回折データ測定は物質構造科学研究所・放射光科学研究施設（Photon Factory）4B2 の多連装型回折計 MDS を用いて行った。水和数の異なる試料は調湿キャピラリに封じて常温で測定を行った。粉末構造解析は既知の水和物結晶中の分子構造をモデルとして実空間法（DICVOL04, DASH, GSAS）により行い、それぞれの結晶構造を得た。

3 結果および考察

セファレキシン結晶はいずれも同形であり、独立分子数が 3 で 30 を超えるパラメータを使った大規模な構造解析であった。また、結晶構造中の結晶水分子は大きく乱れており、水分子の配置は差電子密度と結晶空間によりモデル化を行った。無水和物相結晶の最終 Rietveld 構造精密化の結果を下に示す。最終 R_{wp} は 0.095 となった。



最終 Rietveld fitting (無水和物相) $a=27.2537(11)$, $b=11.9023(6)$, $c=16.6744(6)\text{\AA}$, $\beta=108.8804(25)^\circ$, $V=5117.84(30)\text{\AA}^3$, $C2$, $Z=12$, $R_{wp}=0.0872$

水和物結晶と無水和物結晶の構造を比較した結果、結晶中では結晶水がトンネル構造に分布するトンネル水構造であった。また、この水和したトンネル構造は、水和数変化に伴い開口面積が変化しており、柔軟に結晶構造が変化する要因となっている。このような挙動は脱水により PXRD パターンの変化が少ない同形脱溶媒現象を示す事、また低湿度でも吸湿して水和転移しやすい事をよく説明している。また、トンネルの体積は水和数と比して大きく、親水性の壁面を持ちながら非化学量論的水和が起こる事が理解される。

* uekusa@cms.titech.ac.jp

Design of a Visible-Light-Responsive Metal–Organic Framework Photocatalyst Containing Pt Complexes as Light Harvesting Units

Yu HORIUCHI*

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering
Osaka Prefecture University, Osaka 599-8531, Japan

1 Introduction

In recent years, metal–organic frameworks (MOFs) also called porous coordination polymers (PCPs) have attracted much attention in the fields of gas storage, molecular sieving, and catalysis owing to their well-ordered porous structures, high specific surface areas, and structure designability. The structure designability that comes from varying combination of constituent organic linkers and metal-oxo clusters allows us to develop novel, rationally-designed materials. In this context, we have developed a visible-light-responsive MOF photocatalyst containing Pt complexes which act as light harvesting units, as its organic linkers. Herein, the detailed structural evaluation of the developed MOF photocatalyst was performed through XRD, UV–vis, and XAFS, and its application to photocatalytic H₂ evolution from aqueous media under visible-light irradiation was studied.

2 Experiment

The visible-light-responsive MOF photocatalyst containing Pt complexes was prepared via a two-step method. Firstly, a MOF consisting of titanium-oxo clusters and 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid was prepared by a solvothermal method at 453 K for 48 h (Ti-MOF-bpy). Subsequently, the obtained Ti-MOF-bpy was allowed to react with K₂PtCl₄ in water-acetone solution at 333 K for 5 h, yielding Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂.

Characterizations were conducted by using XRD, UV–vis, and XAFS measurements. Pt L_{III}-edge XAFS spectra were measured in the fluorescence mode at the BL-7C facilities of the Photon Factory at the National Laboratory for High-Energy Physics, Tsukuba.

For photocatalytic H₂ evolution, Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂ was dispersed in an aqueous solution containing 0.01 M triethanolamine (TEOA) as a sacrificial electron donor and H₂PtCl₆ as a source of Pt co-catalyst (1.0 wt%) and was irradiated with visible light from 500 W Xe lamp fitted with an appropriate cut-off filter. The reactant solution was degassed to remove dissolved O₂ prior to irradiation. The evolved H₂ was analyzed by GC.

3 Results and Discussion

The XRD measurements revealed that the prepared Ti-MOF-bpy possessed a 3D porous network structure and its structure was maintained even after reaction with K₂PtCl₄ to form Pt complexes within the MOF. The formation of Pt complexes was confirmed by UV–vis and XAFS measurements. The UV–vis spectrum of Ti-MOF-bpy showed no absorption band in visible region, while an observable absorption band was seen in the spectrum

of Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂ up to ca. 550 nm. Moreover, the spectral shape of Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂ in visible region was coincident with that of (2,2'-bipyridine)dichloroplatinum(II) complex (Pt(bpy)Cl₂). Pt L_{III}-edge XANES and Fourier transform of EXAFS (FT-EXAFS) spectra of Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂, Pt(bpy)Cl₂, and an aqueous K₂PtCl₄ solution (K₂PtCl₄ aq.) are shown in Fig. 1. Nearly the identical XANES spectra were observed for Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂ and Pt(bpy)Cl₂, which were different from that of K₂PtCl₄ aq. In the FT-EXAFS spectra (without peak shift correction), K₂PtCl₄ aq. exhibited only one peak at 2.0 Å assigned to Pt–Cl bond, whereas Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂ exhibited two peaks at 1.6 and 2.0 Å assigned to Pt–N and Pt–Cl bonds, respectively. These findings suggested that Pt(bpy)Cl₂ complexes are successfully formed within Ti-MOF-bpy through a reaction between bipyridine unit in the MOF framework and K₂PtCl₄.

The potential visible-light-induced photocatalysis of Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂ was evaluated by H₂ evolution from an aqueous medium containing TEOA and H₂PtCl₆. Continuous H₂ evolution occurred under visible-light irradiation ($\lambda > 420$ nm), and the total evolution of H₂ after 3 h irradiation reached 7.2 μ mol. Moreover, the action spectrum measurements revealed that the reaction proceeds via the absorption by the Pt complexes formed within the MOF framework and that the longest wavelength available for the reaction is 550 nm.

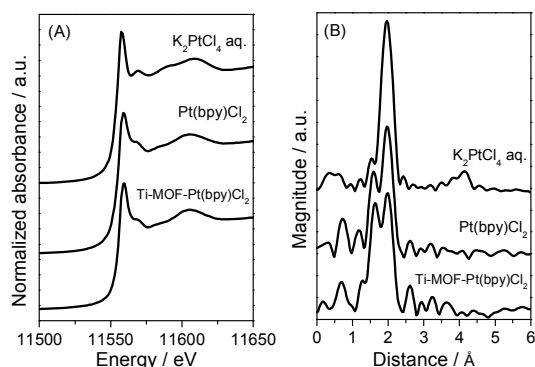


Fig. 1: Pt L_{III}-edge (A) XANES and (B) FT-EXAFS spectra of Ti-MOF-Pt(bpy)Cl₂, Pt(bpy)Cl₂, and K₂PtCl₄ aq.

Acknowledgement

XAFS spectra were recorded at the beamline BL-7C facility of the Photon Factory at the National Laboratory for High-Energy Physics, Tsukuba, Japan (2011G556). The author thanks the PF staffs for their fruitful advice.

* horiuchi@chem.osakafu-u.ac.jp

タンタルおよびモリブデンハライドクラスター触媒の担持構造 Structure of supported tantalum and molybdenum halide clusters

上口賢^{1*}, 長島佐代子², 白井誠之³, 山口有朋³

¹理化学研究所 〒351-0198 和光市広沢 2-1

²埼玉大学 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

³産業技術総合研究所 〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

1 はじめに

金属クラスターは直接結合により結ばれた複数の金属原子が協奏的に働くことにより他の触媒では実現できない新しい反応性や選択性を示す触媒として期待されてきた。これまではCOや有機物を配位子とする分子性の有機金属クラスターが主に研究されてきたが、この種のクラスターは金属骨格が熱に弱いため、高々200℃程度で分解し生じた単核の金属錯体が真の触媒として働く場合がほとんどである。そこで我々は650–1700℃で合成され熱的に安定と考えられる、ハロゲン配位子とするクラスター（ハライドクラスター）や硫黄配位子とするクラスター（スルフィドクラスター）を触媒として利用する研究を行っている。これまでは主に結晶性のクラスターを担体等に担持せずそのまま用い、水素やヘリウムなどのガス気流下で加熱活性化を行うことにより様々な反応の触媒となることを報告してきた[1, 2]。また、触媒が結晶性であるため加熱による構造の変化を単結晶または粉末X線回折により追跡でき、例えばモリブデンクロライドクラスターやレニウムスルフィドクラスターでは500℃程度まで金属クラスター骨格が保持されることを見いだしている[2, 3]。一方、クラスターを担体に担持すれば触媒活性が著しく向上すると予測されるが、担持クラスターは非晶質であるため上記X線回折を用いた構造変化の追跡は困難である。そこで本研究ではEXAFSによる担持クラスターの構造分析の可能性を検討した。本年度は高温安定性に特に優れたレニウムスルフィドクラスター（図1）について、シリカゲルに担持させた試料のEXAFSの測定および解析を行った。

2 実験

合成したレニウムクラスター $[(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1)（図1）を含浸法によりシリカゲルに5 wt%担持し、得られた担持クラスターを水素気流下加熱により活性化後、カプトンフィルムを窓材に用いたアルミ製のセルに封じこめた。Re L^{III} -edge に対し透過法を用い、X線の単色化にシリコン二重結晶モノクロメータを用いて室温で測定を行った。解析にはプログラムUWXAFSを用いた。

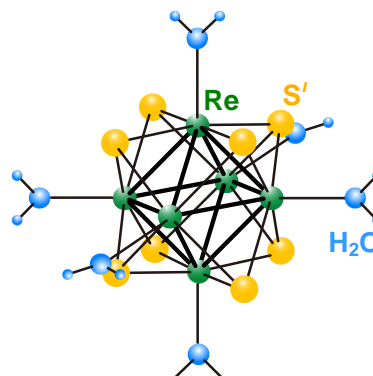


図1 : $[(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1)

3 結果および考察

$1/\text{SiO}_2$ についてカーブフィッティングにより求めた構造パラメータを表1に示す。Re-Reの結合長および配位数は500℃までほとんど変わっておらず、金属クラスター骨格は500℃まで保持されていることがわかる。すなわちEXAFSの利用により担持クラスターの構造分析が可能であることが明らかになった。このEXAFS分析は担持タンタルおよびモリブデンハライドクラスターにも適用できると考えている。

表1: $1/\text{SiO}_2$ の EXAFS 解析結果

活性化 温度/℃	Re-Re		Re-S	
	結合長/Å	配位数	結合長/Å	配位数
未処理	2.59	4.00	2.39	4.00
200	2.59	3.89	2.40	3.81
300	2.59	3.93	2.40	4.00
350	2.60	3.88	2.40	4.11
400	2.60	3.86	2.41	4.15
500	2.61	3.79	2.41	4.12

参考文献

- [1] 上口賢ら, 触媒 **49** (2007) 554.
 [2] S. Kamiguchi *et al.*, Chem. Lett. **36**, (2007) 1340.
 [3] S. Kamiguchi *et al.*, J. Mol. Catal. A **253** (2006) 176.

* kamigu@riken.jp

Kinetic Assembly of a Thermally Stable Porous Coordination Network Based on Labile CuI Units and the Visualization of I₂ Sorption

Hakuba Kitagawa, Hiroyoshi Ohtsu, and Masaki Kawano*

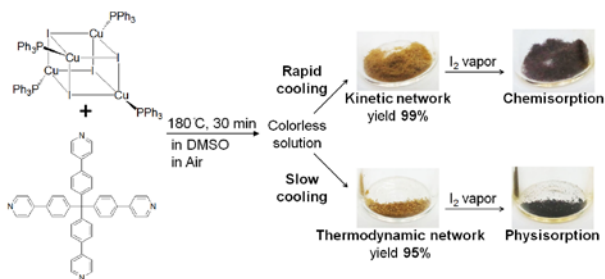
The Division of Advanced Materials Science

Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

San 31, Hyoja-dong, Pohang, 790-784, Korea

Introduction

The advantage of porous coordination network synthesis is designability by changing metal sources and ligands. So far, to the best of our knowledge, there is no report focusing on usage of labile metal sources for selective network formation. One of the promising methods to produce unique networks with such labile metal sources is kinetic control because labile metal sources produce various species in solution. Here we first report selective syntheses of thermally stable porous coordination networks using a labile Cu₄I₄ cubane cluster and a rigid T_d-symmetry ligand by kinetic and thermodynamic control. We succeeded in kinetically and selectively preparing porous network crystals composed of novel CuI helical chains which can keep the crystallinity up to 673 K. It also shows chemisorption of I₂ by making a covalent bond with an iodide of part of the framework to form an I₃⁻ group. On the other hand, as a thermodynamic product, we obtained Cu₂I₂ dimer network which shows remarkably efficient physisorption of I₂. [1]



Scheme 1. Selective preparation of kinetic and thermodynamic networks **3a** and **3b**.

Results

On heating of the mixture of cubane cluster [Cu₄I₄(PPh₃)₄] (**1**) and T_d ligand (tetra-4-(4-pyridyl)phenyl-methane (**2**)) in DMSO in air at 453 K, a homogenous colorless solution was obtained. By cooling of the resultant solution, two kinds of network crystals were first obtained. Because, depending on the cooling rate, the ratio of the two crystals changed, we assumed that this result is attributed to kinetic/thermodynamic effects. As we expected, rapid cooling (~20 Kmin⁻¹) exclusively produced yellow needle crystals, {[CuI₂(**2**)]•solvent}_n (**3a**), in 99% yield. On the other hand, slow cooling (~3 Kmin⁻¹) produced orange block crystals, {[Cu₂I₂(**2**)]•solvent}_n (**3b**), in 95% yield.

The crystal structure of **3a** determined by synchrotron radiation at AR-NW2A revealed that along the *c* axis CuI helical chains bridged by ligand **2** form a non-interpenetrated porous network (Figure 1a,c). The network **3a** has one-dimensional channels with the pore window of 5.8 × 5.5 Å in diameter and 35% void space against the unit cell volume. On the other hand, the crystal structure of **3b** determined by synchrotron radiation at AR-NW2A revealed that **3b** is a quadruply interpenetrated network consisting of Cu₂I₂ dimer units and ligand **2** (Figure 1b,d). The network **3b** has one-dimensional channels with the pore window of 4.0 × 3.9 Å in diameter and 22% void space.

Surprisingly, these networks show unique sorption behavior of I₂. The crystal structure analysis revealed that a pore of **3a** encapsulated I₂ by chemisorption, on the other hand, a pore of **3b** encapsulate I₂ by physisorption. Interestingly, the physisorbed I₂ retained by 440 K due to exact fit of I₂ to the channel.

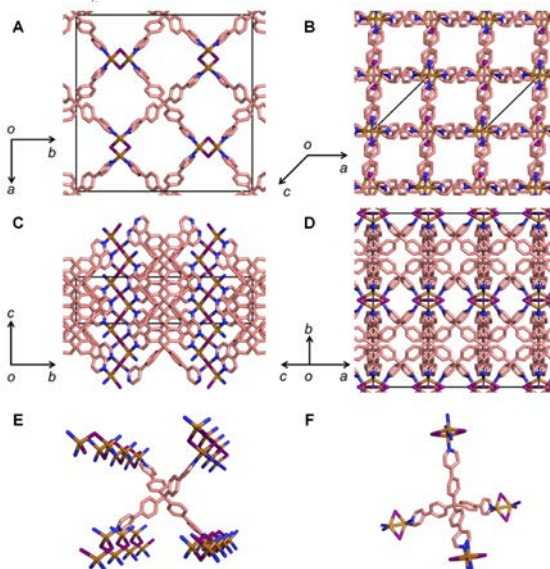


Figure 1. The X-ray crystal structure of **3a** and **3b**.

In summary, we successfully demonstrated kinetic control of network formation using even labile metal sources that show unique I₂ encapsulation. We believe that kinetic control can be one of useful synthetic strategies to create a new class of porous materials.

Reference

[1] H. Kitagawa *et al.*, *submitted*.

*mkawano@postech.ac.kr

The Diversity of Zn(II) Coordination Networks Composed of Multi-Interactive Ligand TPHAP⁻ via Weak Intermolecular Interaction

Tatsuhiko Kojima,¹ Tomofumi Yamada,² Yumi Yakiyama,¹ Eri Ishikawa,³ Yasushi Morita,⁴ Masahiro Ebihara,² and Masaki Kawano*¹

¹ Division of Advanced Materials Science (WCU), Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 790-784, Korea

² Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University, Yanagido 1-1, Gifu, 501-1193, Japan

³ Department of Applied Chemistry, Chubu University, Kasugai, Aichi 487-8501, Japan.

⁴ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Machikaneyama 1-1, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan.

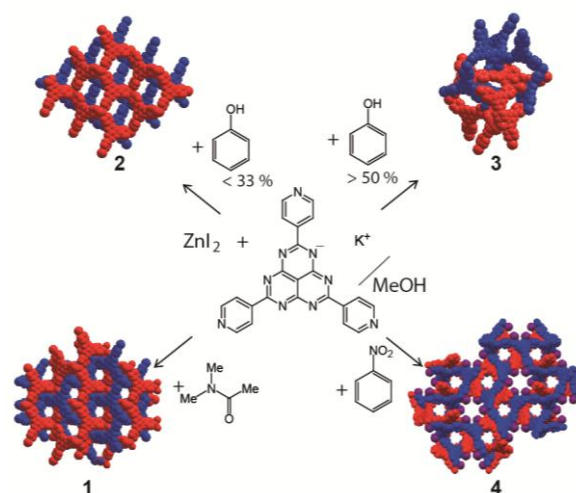
Introduction

Coordination network is a representative subject of crystal engineering because of self-assembly of building blocks cooperated with non-covalent intermolecular interactions. Network geometry is based on the coordination geometry of metal ions and the shape of organic ligands. Furthermore, weak intermolecular interactions like hydrogen bond or π - π interaction play a crucial role in networking. We focused on a hexaazaphenalenyl (HAP) skeleton to introduce weak intermolecular interactions. Recently, we succeeded in synthesizing a multi-interactive ligand, 2,5,8-tri(4'-pyridyl)-1,3,4,6,7,9-hexaazaphenalene (TPHAP⁻), which is responsive to weak intermolecular interaction (Scheme 1). In this study, we focused on solvent effects on networking via weak intermolecular interaction. Here, we report four kinds of coordination networks using the same starting materials of K⁺TPHAP⁻ and ZnI₂ in various solvents (Scheme 1).

Results and Discussion

The layering diffusion method of a methanol solution of ZnI₂ into a MeOH-guest solution (DMA, PhOH and PhNO₂) of K⁺TPHAP⁻ produced single crystals. Totally four types of different network crystals were obtained depending on the solvent systems and mixing ratio, [ZnI(TPHAP)] 3.5CH₃OH (1) (from MeOH/DMA), [ZnI(TPHAP)] 3PhOH 2CH₃OH (2) (from MeOH/phenol (< 33%)), [ZnI(TPHAP)] 5PhOH 2.5CH₃OH (3) (from MeOH/phenol (> 50%)), and [ZnI(TPHAP)] 2PhNO₂ 6CH₃OH (4) (from MeOH/nitrobenzene).

Although the components of 1, 2, 3 and 4 are the exactly same as [ZnI(TPHAP)], each of them has different network. Zn²⁺ ions in each network have tetrahedral coordinate and act as a trident junction. While the zigzag sheets in 1 interpenetrate each other, that in 2 is stacked without interpenetration. In contrast, 3 forms interpenetrated 3D network composed of ZnI⁺ and TPHAP⁻ via π - π interaction. Even though 2 and 3 were obtained from the same solvent system of PhOH/MeOH, they formed totally different networks due to the different ratio of phenol (< 33% and > 50% volumetric ratio, respectively). Because phenol has a hydrogen bond



Scheme 1 Diversity of ZnI(TPHAP) networks

donor site, it prefers hydrogen bond to π - π interaction. Therefore, in > 50% volumetric ratio case, phenol formed more hydrogen bonds around TPHAP⁻ preventing π - π stacking formation, resulting in 3D interpenetrated structure 3 rather than 2. In 2 and 3, phenol works as a template, which forms triple π -stacking structure (TPHAP⁻/phenol/TPHAP⁻). Because of hydrogen bond donor interaction, phenols prefer hydrogen bond to π - π interaction between them. On the other hand, in 4, nitrobenzene helps to form quadruple π -stacking structure (TPHAP⁻/nitrobenzene/nitrobenzene/TPHAP⁻), because both nitrobenzene and TPHAP⁻ are hydrogen bond acceptor and only π - π interaction works as a template effect for forming a stacking structure. Among all, thanks to nitrobenzene double layer, only 4 has a pore window large enough for guest molecules to enter.

In conclusion, we demonstrated that TPHAP⁻ can be an excellent probe for weak intermolecular interactions and can form various networks depending on coexisting molecules. This sensitive probe can be useful for trapping kinetic state networks.

References

[1] T. Kojima *et al.*, *CrystEngComm*. Submitted.

*mkawano@postech.a.kr

イメージング XAFS 法によるリチウムイオン二次電池正極反応の解析 Analysis of Cathode Reaction for Lithium Ion Battery by Means of Imaging XAFS Technique

片山真祥, 上野山太郎, 宮原良太, 住若公一, 稲田康宏*

立命館大学, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1

Misaki Katayama, Taro Uenoyama, Ryota Miyahara, Koichi Sumiwaka, and Yasuhiro Inada*
Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, 525-8577, Japan

1 はじめに

リチウムイオン二次電池は携帯電子機器の普及に伴い利用が急速に拡大したが、自動車や航空機、大型蓄電デバイスなど、利用が期待される分野はまだまだ拡大しており、より安全でより高性能な二次電池の開発が急ピッチで進められている。二次電池内部で起こる反応を様々な時空間スケールで把握することは、その原子レベルでの反応機構を理解するだけでなく、材料開発や製造における製品の最適化という意味でも重要である。

イメージング XAFS 法では二次元 X 線検出器を透過強度測定に用い、検出器素子ごとにスペクトル解析を行うことで、試料上の数 mm² オーダーの領域の化学状態を解析することが可能である。また、透過法であるため *in situ* 実験への展開が極めて容易である。リチウムイオン二次電池での電極は活物質の表面積を増大させ、電子伝導性・イオン伝導性を確保しつつも、形態を維持するために活物質を導電助剤や結着剤と練り込んだ上でシート状に成型する「合剤電極」を用いることが一般的である。我々は一部の合剤電極では充放電過程で反応分布が存在するところを確認しており、その評価にはイメージング XAFS 法が極めて有効である[1]。反応分布の起源や性質を詳細に解明するためには、種々の活物質材料や充放電条件によるその場観測を行うことが重要である。本研究では、高い光子密度と一定の視野を確保できる PF-AR NW2A において、リチウムイオン二次電池正極の反応分布を *in situ* 観測することを目的とした。

2 実験

イメージング XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW2A で実施した。アンジュレーター光は Si(111)二結晶分光器で単色化し、非集光 X 線ビームを実験に用いた。入射光強度はイオンチャンバーにより計測し、試料透過後の X 線強度分布は二次元 X 線検出器により測定した。分光器の制御は STARS サーバ経由で二次元検出器制御用 PC から行った。イメージング XAFS データの解析には立命館大学 SR センターで開発したプログラムを用いた。

発散光を二結晶分光器に入射しているために生じるビーム鉛直方向のエネルギー分布については、ビームライン幾何から計算されるパラメータを用いて補正した。

リチウムイオン二次電池の *in situ* 実験は XAFS 測定用電池セルと充放電装置（北斗電工）を用いて行った。正極活物質、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを混合し、Al 集電箔上に塗布した後、乾燥およびプレスし正極シートを作製した。電池セルは正極とセパレータ、負極の Li 箔で構成し、電解液には 1 mol dm⁻³ LiPF₆ 溶液（溶媒は炭酸エチレン-炭酸エチルメチル混合溶液）を用いた。正極活物質にはリン酸鉄リチウムおよびニッケル酸リチウムを用いた。リン酸鉄リチウム正極は、50% 充電後の電池を Ar 雰囲気下で解体し、正極を洗浄・乾燥させた試料を NW2A と SR センター-BL-4 の両方で測定した。

ニッケル酸リチウムを正極とした電池については、0.2 C での充放電サイクルの後、1 C での充放電サイクルを 11 回を行い、再び 0.2 C での充放電サイクルを行い、その過程での反応分布をイメージング XAFS 測定により解析した。充放電サイクルにより、反応分布の再現性および、電流密度を変化させた際に反応分布がどのように変化するかを評価した。

3 結果および考察

図 1 にリン酸鉄リチウムを正極活物質として用いた正極について、放電容量の 50% に充電した状態での化学状態分布を示す。シート状の電極に対して垂直に入射した X 線ビームにより観測しているため、電極厚さ方向の分布は平均化されている。それにも関わらず、図 1 には位置による化学状態の違いが明確に現れている。リン酸鉄リチウムを活物質に用いた電極でのこのような分布は、活物質の電気伝導性の低さが影響しているものと考えられる。また、図 1(a)と(b)の比較からも分かるように、NW2A で得られた透過 X 線像からは、露光時間が SR センターの 1/10 程度であるにも関わらず、高い空間分解能での解析が可能である。これは、NW2A では検出器素子からの光源に対する見込み角が小さいことによるものである。また、高い光子密度を持つため、検出器

素子ごとに得られたスペクトルの S/N 比が十分高いことも確認された。

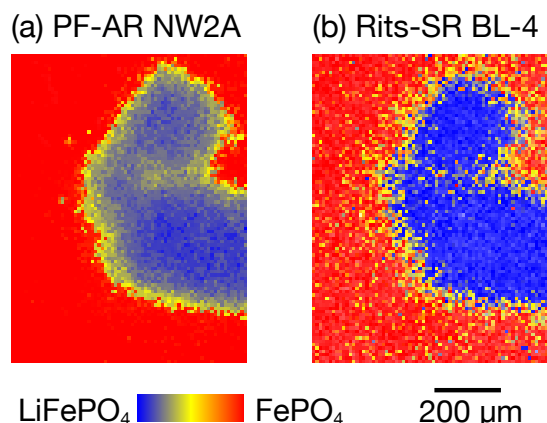


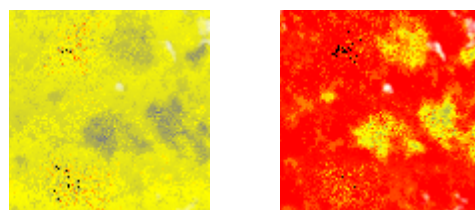
図 1: リン酸鉄リチウム正極について得られた反応分布

正極活物質としてニッケル酸リチウムを用いた電池について、*in situ* イメージング XAFS 解析を行った結果を図 2 に示す。電極の一部に 1 回目のサイクルから充電が進行しない領域が現れたが、これは繰り返し充放電によってもほぼその形状が変化することなく出現した。充電が進行しない理由については、当該部位での活物質の失活や活物質の粒子径による影響を検討している。また、電流密度を 5 倍にすることによる容量低下が、XAFS スペクトルの変化量からも観測された。すなわち、1 C での充電後 (図 2(b)) には 0.2 C 充電後に対応する Ni の酸化状態 (図 2(a)) に到達していない部位があることが分かる。一方で、放電後の化学状態マップは、直前の充電レートに依存せずほぼ一定となる。また 1 C レートでの充電により反応しなかった領域は、測定視野の全領域に平均的に分布しているため、今後、充電レートによる反応分布の違いを理解するために、活物質の粒子サイズや電極厚みなどの影響を検討する必要がある。

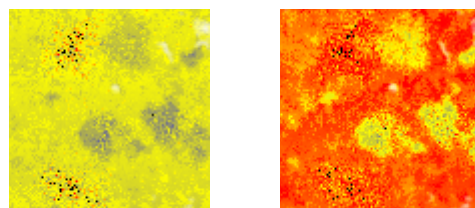
4 まとめ

二次元検出器を用いた透過型イメージング XAFS 実験を PF-AR NW2A で実施した。アンジュレータ光を利用することで充放電過程を高速での *in situ* 測定で追跡することが可能となった。ニッケル酸リチウムを正極活物質として用いた二次電池について、その反応分布が充放電レートによりどのように変化するのかを明らかにした。

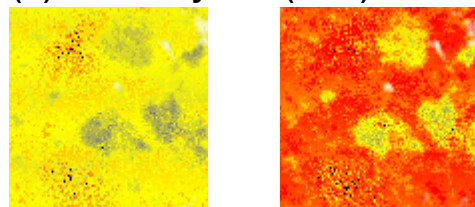
(a) 1st cycle (0.2 C)



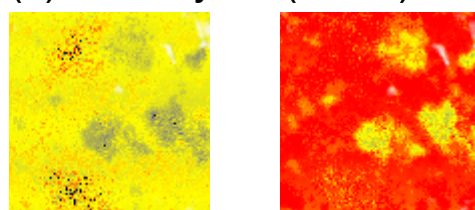
(b) 2nd cycle (1 C)



(c) 11th cycle (1 C)



(d) 13th cycle (0.2 C)



Ni(II) Ni(IV) 500 μm

図 2: ニッケル酸リチウムを正極活物質とした二次電池の *in situ* 反応分布解析結果。各サイクルで左側が充電前、右側が充電後。

謝辞

イメージング XAFS システムの開発は NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)の支援を受けて行われました。

参考文献

- [1] M. Katayama, K. Sumiwaka, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta and Y. Inada, *J. Synchrotron Rad.*, **19**, 717-721 (2012).

* yinada@fc.ritsumei.ac.jp

Confined Aqueous Ca Solution in Solid Nanospace of Carbon

Tomoko Kusudo, Masayasu Nishi, Mitsuhiro Ushio, Kazuma Tsurusaki, Masaya Akiyama, Hiroe Torigoe, Akira Oda, Yuusuke Sogawa, Naoya Matsushima, Atsushi Itadani, Takahiro Ohkubo*, and Yasushige Kuroda

Faculty of Science, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

1 Introduction

The information of nano-confined aqueous solution (nanosolution; NSN) is indispensable for the development of a lot of devices such as electric double layer capacitor. Hence, we have conducted studies on NSN involving divalent metal ions such as Zn [1, 2], Cu [3], and Co [4] confined in carbon micropores with the X-ray absorption fine structure (XAFS) technique. Also, the study on nano-confined Ca ion is quite important from the aspects of biochemistry, because a lot of Ca ions in our body can act in various kinds of nano-restricted conditions. In this report, we summarize the specific hydration structure around a calcium ion restricted in the micropore of activated carbon fiber (ACF) with the data of XAFS spectra and other experimental results.

2 Experiment

In the present study, calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) was impregnated into the micropore of ACF (average pore width = 0.63 nm). The Ca-deposited sample (denoted by ACF-Ca) was evacuated at 423 K before the saturated adsorption of water vapor to provide NSN formed in the micropore. *In-situ* XAFS measurements were performed at KEK-PF (BL-7C) on the *K*-edge of Ca (4038 eV).

3 Results and Discussion

Fig. 1 shows Ca *K*-edge XANES spectra of NSN and bulk aqueous solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. The figure strongly support the similarity of hydration structure formed in the carbon micropore and in bulk aqueous solution. Such a similarity can be supported by the structural parameters obtained by the analysis of EXAFS spectra, as shown in Table 1. Although a clear image of dehydrated Ca ions formed in model micropore whose pore width is less than 1 nm could be observed from a molecular simulation technique [5], our results are not agreed with the simulated results. This is because the pore size of ACF is distributed and Ca ions might adsorb into the micropore whose pore width is larger than the diameter of a hydrated Ca ion. Actually, hydration number around a metal ion confined in larger micropore tend to be increased compared with that in narrower micropore [2].

Fig. 2 shows difference adsorption isotherms of water between ACF and ACF-Ca at 303 K as a function of relative vapor pressure. Here, the difference is shown as total number of water molecules per adsorbed Ca ion. The maximum number of adsorbed water per a Ca ion is about 10.5, indicating formation of 2 hydration shells around each Ca ion. Also, over 70% of hydrated water molecules are in the 1st hydration shell, which is caused by the

geometrical limitation in carbon micropores. Our present results suggest that the hydrated structure in higher hydration shells must be different from that in bulk phase, though the 1st hydration shell around a Ca ion confined in the micropore is similar to that in the bulk.

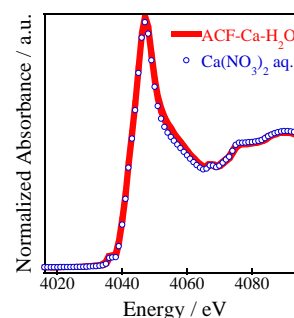


Fig. 1: Ca *K*-edge XANES spectra of nano-confined and bulk aqueous solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Table 1: Structural parameters obtained by curve fitting.

Sample	$N_{\text{Ca-O}}$	$r_{\text{Ca-O}}/\text{\AA}$	$\sigma^2/10^{-2}$ \AA^2
ACF-Ca-H ₂ O	7.7	2.42	1.02
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aq.	7.8	2.43	1.10

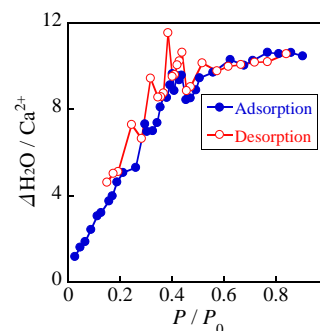


Fig. 2: Difference adsorption isotherms of water between ACF and ACF-Ca at 303 K.

References

- [1] T. Ohkubo *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 14954 (2011).
- [2] M. Nishi *et al.*, *Nanoscale* **5**, 2080 (2013).
- [3] T. Ohkubo *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **154**, 82 (2012).
- [4] B. Ahmmad *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8264 (2013).
- [5] T. Ohba *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 12622 (2009).

* ohkubo@okayama-u.ac.jp

Crystal Structure Determination and Small Angle X-Ray Scattering of A Novel Very Large Polyoxometalate

Masaki Saito, Yusuke Kobayashi, Hiroaki Sakurai and Tomoji Ozeki*
Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

1 Introduction

Many novel polyoxometalates have been synthesized by connecting lacunary polyoxometalates (prepared by partial hydrolysis of complete ones) with *s*, *d* and *f* block metal ions. However, the very large Keplerate-type polyoxometalates with the formula of $[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ [1, 2] has not been used as a precursor for the larger structures, although its lacunary anion, $[\text{Mo}_{66}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{331}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{56}]^{46-}$, has been known since as early as 1999 [3,4]. By employing Ba^{2+} as the linker elements, we have been successful in preparing a new very large polyoxometalate, $[\text{Ba}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{30}\{\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}\}_2]^{72-}$.

2 Experiment

Single crystal X-ray diffraction data were collected by using the MERCURY CCD area detector system in the AR-NW2A beamline. The crystal is triclinic, space group *P*-1 with $a = 35.372(1)$, $b = 49.110(1)$, $c = 51.642(1)$ Å, $\alpha = 83.174(1)$, $\beta = 71.854(1)$ and $\gamma = 89.787(2)^\circ$. Small angle X-ray scattering data were collected at PF-BL10C beamline using a quartz cell.

3 Results and Discussion

Single crystal X-ray structure determination revealed that the compound contains a novel polyoxometalate anion with 10 Ba^{2+} and 242 Mo atoms, $[\text{Ba}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{50}\{\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}\}_2]^{72-}$, all atoms of which are crystallographically independent. The structure analysis involves refinements of more than 1500 independent atoms, which was successfully analyzed by using the high quality data obtained by using synchrotron radiation. Two lacunary $[\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}]^{46-}$ anions with the C_{5v} symmetry are connected by 10 Ba^{2+} atoms to achieve $[\text{Ba}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{50}\{\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}\}_2]^{72-}$ structure with the D_5 symmetry. To each Ba^{2+} cations at the junction, 5 water molecules are ligated.

The integrity of the $[\text{Ba}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{50}\{\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}\}_2]^{72-}$ anion in the aqueous solution was confirmed by the small angle X-ray scattering (SAXS) experiments, showing significantly larger radius of gyration for $[\text{Ba}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{50}\{\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}\}_2]^{72-}$ than that for $[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$. Combined in-situ SAXS and UV-vis measurements allowed us to follow the formation reaction of the $[\text{Ba}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{50}\{\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}\}_2]^{72-}$ anion.

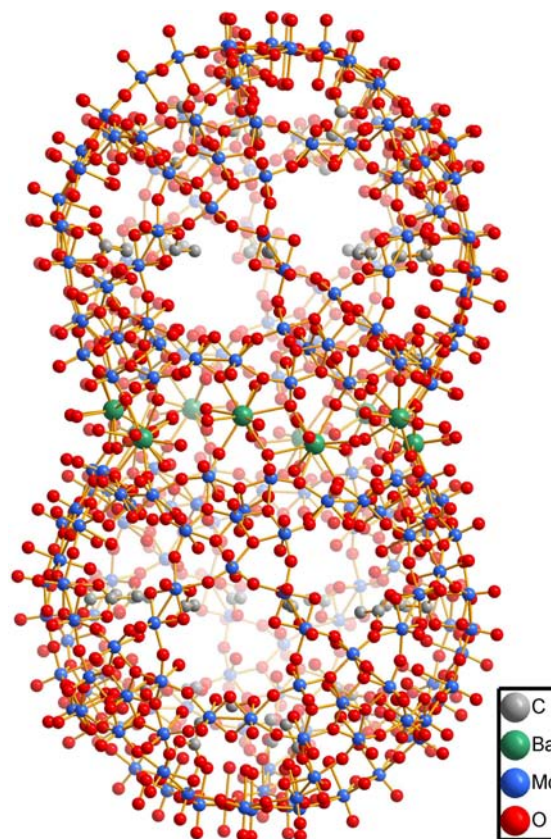


Fig. 1: Structure of $[\text{Ba}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{50}\{\text{Mo}_{71}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{351}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{61}\}_2]^{72-}$.

Acknowledgement

The authors thank Prof. Nobutaka Shimizu of KEK-PF for allowing us to use specially prepared quartz cell for the SAXS measurement, as well as for the support during the experiments.

References

- [1] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman and F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3360 (1998).
- [2] M. Saito and T. Ozeki, *Dalton Trans.* **41**, 9846 (2012).
- [3] A. Müller, S. Polarz, S. K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman and B. Hauptfleisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3241 (1999).
- [4] S. Roy, K. L. Planken, R. Kim, D. v. d. Mandele and W. K. Kegel, *Inorg. Chem.* **46**, 8469 (2007).

* tozeki@cms.titech.ac.jp

Structural Determination of a One-dimensional Cyanide-bridged Fe-Co complex

飯島史周¹, 志賀拓也¹, 関根良博¹, 熊井玲児², 村上洋一², 二瓶雅之¹, 大塩寛紀^{1,*}¹筑波大学数理物質系, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1Fumichika Iijima¹, Takuya Shiga¹, Yoshihiro Sekine¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Masayuki Nihei¹ and Hiroki Oshio^{1,*}¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

鉄イオンとコバルトイオンがシアニ化物イオンで架橋されたバルク化合物であるプルシアンブルー類似体($K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$)は、スピン転移を伴う電子移動に基づく相転移(Electron Transfer Coupled Spin Transition: ETCST)を示し、低温においては光磁化挙動を示す。我々は、バルクプルシアンブルー類似体のユニット構造を分子として切り出すことで、孤立分子特有の物性発現について検討してきた。その結果、 $[Fe_2Co_2]$ 環状四核錯体における多段階ETCST挙動や、 $[Fe_4Co_2]$ 六核錯体における光誘起単分子磁性などを見出してきた。さらに近年、矩形一次元鎖構造をもつ $[Co(R-pabn)][Fe(tp)(CN)_3](BF_4)MeOH \cdot 2H_2O$ ($1R-MeOH \cdot 2H_2O$) ($tp = \text{hydrotris}(\text{pyrazol-1-yl})\text{borate}$, $R-pabn = (R)\text{-}N(2),N(2')\text{-bis}(\text{pyridine-2-ylmethyl})\text{-}1,1'\text{-binaphthyl-}2,2'\text{-diamine}$)が、光誘起 ETCST に伴う光誘起単一次元鎖磁性と電気伝導性のスイッチ挙動を示すことを明らかにした。本研究では、矩形型一次元鎖錯体の示す特異な物性に対するキラリティーの寄与を明らかにするため、 $1R-MeOH \cdot 2H_2O$ の鏡像異性体である $[Co(R-pabn)][Fe(tp)(CN)_3](BF_4) \cdot 2MeOH$ ($1S \cdot 2MeOH$) の合成と単結晶構造解析を行った。

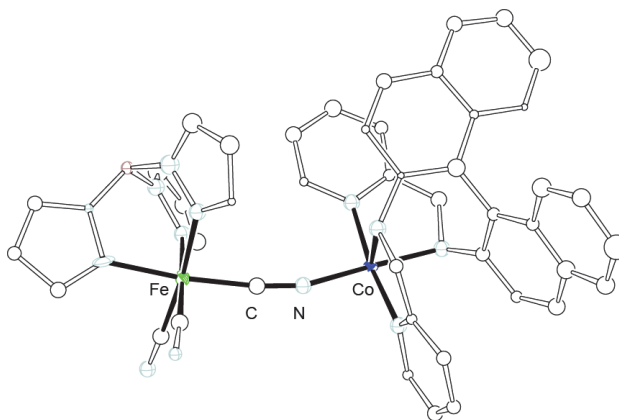
2 実験

鉄(III)トリシアノ錯体 $(Bu_4N)[Fe(III)(CN)_3(tp)]$ と $Co(II)(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ および S 配座をもつキラル二座配位子(S)- $pabn$ をメタノール中で反応させることで、 $1S \cdot 2MeOH \cdot 2H_2O$ を緑色針状結晶として得た。単結晶 X 線回折実験には BL-8A の IP 回折計を用いた。測定は 100 K で行い、放射光の波長は 1.00 \AA をもちいた。

3 結果および考察

コバルトイオンに対する補助配位子として、 S 配座をもつキラル二座配位子(S)- $pabn$ をもちいることで、 $1R-MeOH \cdot 2H_2O$ と同様の矩形型一次元鎖構造をもつ錯体 $1S \cdot 2MeOH$ を得た。100 K で得られた単結晶構造を図 1 に示す。 $1S \cdot 2MeOH$ はキラルな空間群 $P2_12_12_1$ で結晶化し、鉄イオンとコバルトイオンがシアニ化物イオンで交互に架橋された矩形一次元鎖を形成していた。 $[Fe(CN)_3(tp)]$ の 3 つのシアニ化物イ

オンのうち、2 つが隣接するコバルトイオンに配位することで、一次元鎖状構造をとっている。コバルトイオンにはキラルな四座配位子(S)- $pabn$ が配位し、 $[Fe(CN)_3(tp)]$ のシアニ化物イオンが cis 位から 2 つ配位することで歪んだ六配位八面体構造を持っていた。コバルトイオン中心は Δ 型絶対配置をもっており、ホモキラルな構造をもつ。他の物性測定から、 $1S \cdot 2MeOH$ は $1R-MeOH \cdot 2H_2O$ とまったく同様の性質を示すことが明らかとなった。

図 1 $1S \cdot 2MeOH$ の ORTEP 図

4 まとめ

以上、本研究では、ホモキラルな構造をもつ矩形一次元鎖錯体の物性に対するキラリティーの寄与を明らかにするため、鏡像異性体を新たに合成し、その構造を明らかにした。

参考文献

- [1] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3592 (2011).
- [2] M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I. P.-C. Liu, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6361 (2012).
- [3] N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.* **4**, 921 (2012).

* oshio@chem.tsukuba.ac.jp

EXAFS analysis of DNA-protected platinum nanoparticles prepared by chemical reduction with sodium borohydride

Hisahiro Einaga

Department of Energy and Material Sciences, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580

1 Introduction

Noble metal catalysts are key materials for various kinds of catalytic processes such as energy transformation, chemical production, and environmental protection. In this study, we prepared a colloidal Pt dispersion using deoxyribonucleic acid (DNA) as a protecting polymer and analyzed the Pt particles by X-ray absorption spectroscopy.

2 Experimental

DNA dry powder from salmon sperm was obtained from Wako Pure Chem. Ind. and used without further purification. An appropriate amount of DNA powder was dissolved into 100 mL of pure water with vigorous stirring. After 16 h stirring, H_2PtCl_6 (99.9%, Wako Pure Chem.) in water was added to the solution. Then, a small portion of NaBH_4 -containing aqueous solution was added dropwise to the PtCl_6 -DNA solution. Here, molar ratio of NaBH_4 to H_2PtCl_6 was 40.

XAFS measurements of the Pt L3 edge were performed at room temperature (23 °C) in the transmission mode at the Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK-PF).

3 Results and discussion

In the Pt L3 edge XANES spectra of the DNA-stabilized Pt particles, the first peak due to the transition to 5d_{3/2} and 5d_{5/2} orbitals was observed at around 11565 eV. The peak is known as a “white line” and its intensity correlated with the oxidation state of Pt species: the white line intensity increased with the increase in the oxidation state of Pt [1]. The white line intensity for the DNA-stabilized Pt nanoparticles was lower than that for PtO_2 , but the intensity was higher than that for Pt foil, suggesting that the Pt particles were composed of reduced Pt metal and oxidized Pt species.

Figure 3 shows Pt-L3 edge EXAFS spectra of the Pt species in the colloidal dispersion and reference samples. The peak of Pt-Cl bond was observed for the spectra of PtCl_6^{4-} complex, whereas the peak of Pt-Cl bond was not detected for the DNA-protected Pt particles, indicating that Cl-containing Pt complex were not present in the dispersion. A strong peak due to Pt-Pt bond was observed at 2.64 Å for Pt foil and at around 2.94 Å for PtO_2 . In contrast, the peaks of Pt-Pt bond were not observed for DNA-protected Pt nanoparticles. These implied that the Pt particles consisted of highly disordered Pt clusters.

The structures of DNA-protected Pt particles were different from those of PVP-protected Pt particles prepared by the same preparation methods. It has been reported that the Pt particles protected by PVP showed distinct peaks of Pt-Pt bond in the EXAFS spectra [2], indicating the formation of reduced Pt particles. The findings described above suggested that in the case of DNA-protected Pt particles, the strong interaction between DNA and Pt particles inhibited the growth of Pt particles.

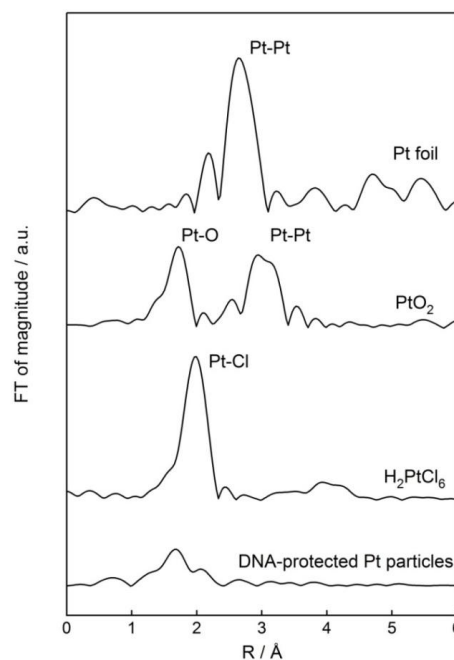


Figure 1 Pt L3 edge EXAFS spectra of DNA-protected Pt nanoparticles and reference samples.

4 Conclusion

In this study, we reported that DNA-protected Pt particles prepared by NaBH_4 reduction in aqueous solution consisted of reduced Pt metal and oxidized Pt species and exhibited much different spectrum from Pt foil and PtO_2 .

References

- [1] H. Yoshida *et al.*, *Catal. Today* **153**, 156 (2010).
- [2] M. Harada *et al.*, *J. Coll. Int. Surf.* **308**, 568 (2007).

*einaga.hisahiro.399@m.kyusyu-u.ac.jp

X-ray imaging observation of cesium at heating process

Yoshihiro Okamoto^{1,*}, Takeshi Osugi¹, Mitsuo Akabori¹, and Hiroaki Nitani²¹JAEA, Tokai-mura 319-1195, Japan²Photon Factory, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

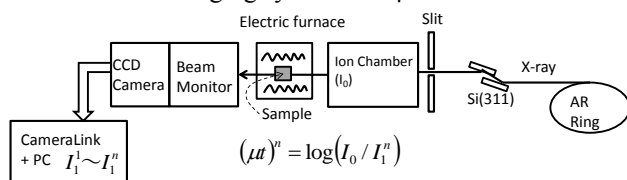
1 Introduction

Incineration of environmental samples including radioactive cesium released by the accident of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant is important to decrease a volume of ash wastes. On the other hand, the incineration process is accompanied by a risk of the re-scattering of cesium. It is more effective to prevent releasing cesium at high-temperature state (even at molten state), although it is important to capture cesium.

We have studied mixing effects of ash and clay minerals. From systematic XAFS measurement of some mixtures, we found that vermiculite adsorbed cesium strongly. In the present work, we tried to observe behavior of cesium in the sample at heating process by using X-ray imaging technique.

2 Experiment

X-ray imaging measurement was performed at the NW10A station of PF-AR. The imaging system (Hamamatsu Photonics, K.K.) which consists of the beam monitor and the high-sensitive CCD camera is used in place of an ion chamber as shown in Fig.1 [1]. The image from the CCD camera was stored as 16bit TIFF files. The resolution of this imaging system is 10 μ m.



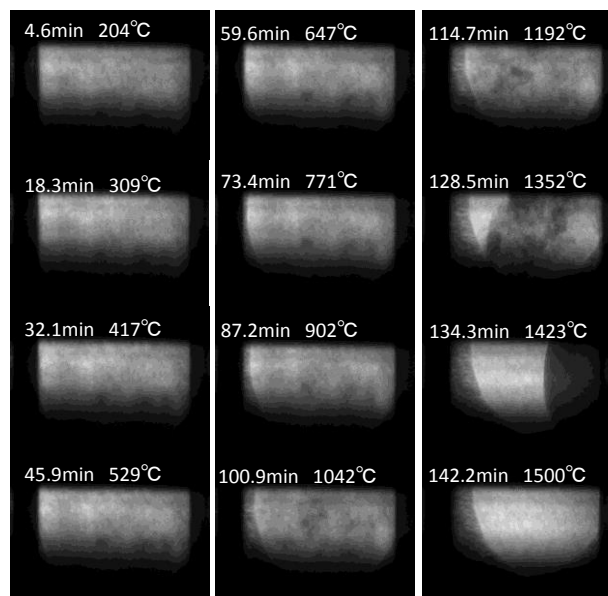
Fi.1 : Layout of the X-ray imaging measurement

The sample was a mixture of incinerated ash containing cesium and vermiculite. It was heated from room temperature to 1500°C with an air atmosphere. X-ray absorption images of the sample were recorded by 11 times energy scanning from 35.9 to 36.3keV (K-edge energy of cesium element is $E_0=35.985\text{keV}$). Cesium is emphasized as black color on the CCD image after the Cs K-edge energy.

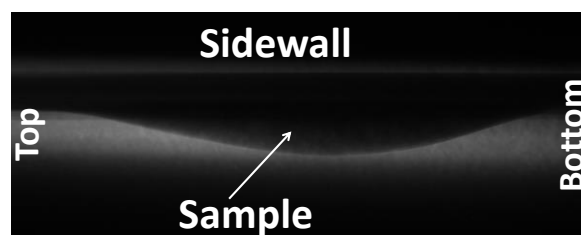
3 Results and Discussion

CCD images taken at $E=36.02\text{keV}$ which is just over the Cs K-edge are shown in Fig.2. Cesium hardly moved less than 1000 °C, since the monochrome intensity distribution on the CCD image did not change. It can be seen that a change of the distribution of cesium occurred above 1000°C. The shrinkage of the sample began with melting above 1300°C. Most of cesium still remained in the sample, since color of the sample at 1423 °C is

sufficiently black. The sample disappeared from the CCD image area at 1500°C.

Fig. 2: CCD images at heating taken at $E=36.02\text{keV}$

The CCD image at room temperature taken after the heating measurement is shown in Fig.3. The sample attached to the sidewall of the sample container by melting and solidifying. We confirmed the frozen sample contains sufficient amount of cesium. It is concluded that cesium can be kept in the sample by mixing with vermiculite.

Fig. 3: CCD image of the sample cell after heating taken at $E=36.02\text{keV}$

References

[1] Y. Okamoto *et al.*, Trans. Atom. Energ. Soc. Jpn. **11** (2012) 127.

* okamoto.yoshihiro@jaea.go.jp

イメージング XAFS 法による複数元素の化学形分析 Chemical analysis of several elements by using imaging XAFS technique

岡本芳浩^{1,*}, 中田正美¹, 永山紗智子¹, 赤堀光雄¹, 仁谷浩明²

¹ 日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 那珂郡東海村白方白根 2-4

² 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yoshihiro Okamoto^{1,*}, Masami Nakada, Sachiko Nagayama, Mituso Akabori and Hiroaki Nitani²

¹ JAEA Tokai, 2-4 Shirakata-Shirane, Tokai-mura, Ibaraki 319-1195, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

使用済み燃料の再処理工程で発生する高レベル廃液の処分法として、ホウケイ酸ガラスに閉じ込めたガラス固化体の製造が進められようとしている。我々は、ガラス中の模擬廃液成分であるルテニウムの化学挙動を、イメージング XAFS 法によって調べてきた[1,2]。本研究では、エネルギースキャン範囲を高エネルギー側へ拡張し、従来のルテニウムに加えて、ロジウムとパラジウムの化学形を同時に調べる試みを実施した。

2 実験

イメージング XAFS 実験は、PF-AR の NW10A ステーションで実施した。ミラーを使用しない非集光モードで、試料後方のイオンチェンバーの代わりに、ビームモニタと CCD カメラを設置した[1]。CCD カメラの画像は、NW10A の XAFS 制御プログラムと同期させながら保存した。

3 結果および考察

模擬ガラスを還元雰囲気下（ヘリウム）で加熱したときのイメージング観察の結果を、図 1 に示す。

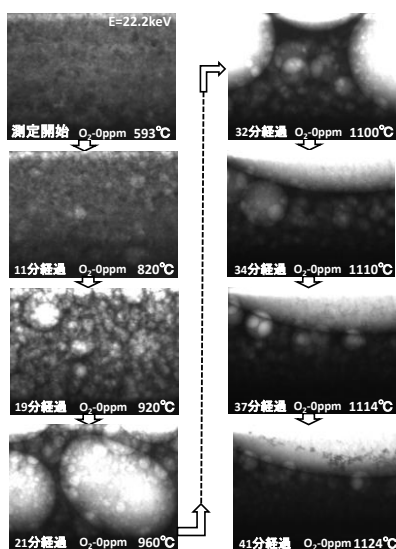


図 1 : 還元雰囲気下での加熱過程におけるイメージング画像 (E=22.2keV にて取得)

溶融とともに気泡が発生し、その気泡が合体を繰り返して大きく成長し、抜け出す様子が観察された。これらの画像は、ルテニウムの K 吸収端エネルギーよりわずかに高い E=22.2keV にて取得された。

試料が固化した後の上部の微小領域を対象に、Ru、Rh および Pd の 3 元素について取得した XAFS スペクトルを図 2 に示す。スペクトルの導出には、画像中の 5×5 ピクセルを使用した。吸収係数を得るための入射 X 線強度は、試料部分が写っていない領域の値を使用した。各元素ともに、スペクトルの質は必ずしも良くないが、化学形が金属（合金）であることが分かった。X 線強度の取得範囲に相当するダイナミックレンジに限りのあるイメージング XAFS 法でも、同時に 3 元素の XAFS スペクトルが取得可能であることが本試験において確認された。

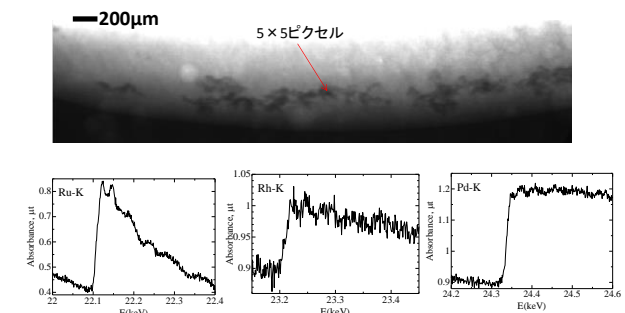


図 2 : 微小領域の Ru、Rh および Pd 元素についてのイメージング XAFS

謝辞

この研究は、経済産業省「使用済み燃料再処理事業高度化補助金」の交付を受けた日本原燃株が実施している補助事業の一部である。

参考文献

- [1] Y. Okamoto *et al.*, Trans. Atom. Energ. Soc. Jpn. **11** (2012) 127.
[2] Y. Okamoto *et al.*, Electrochemistry, **81**(2013)543.

* okamoto.yoshihiro@jaea.go.jp

イメージング XAFS 法による焼却処理飛灰中のセシウム化学状態分析 Chemical analysis of cesium in flying ash from incineration process

岡本芳浩*, 大杉武史, 赤堀光雄

日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Yoshihiro OKAMOTO*, Takeshi Osugi, Mitsuo AKABORI

JAEA, 2-4 Shirakata-Shirane, Tokai-mura, Ibaraki 319-1195, Japan

1 はじめに

福島第一原発事故によって飛散した放射性セシウムを含んだ環境試料を焼却等によって処理する際には、セシウムの再飛散のリスクを伴う。たとえば、熔融法による減容処理は有力な選択肢であるが、そのままでは、セシウムが容易に飛散してしまう。焼却処理を安全に効率よく進めるためには、セシウムを飛散させない技術が要求されるが、一方で飛散したセシウムを確実に捕獲する技術が要求される。また、そのためには、飛散したセシウムがどのような化学形を取っているかを知ることが重要である。本研究では、焼却処理において飛散したセシウムを含んだ飛灰を集めて、飛灰中に含まれるセシウムを検出し、その化学形をイメージング XAFS 法で調べることを試みた。

2 実験

イメージング XAFS 測定は、BL-27B ステーションにおいて、セシウムの L_3 吸収端 ($E_0=5.012\text{keV}$) を対象に実施した。図 1 に示すように、通常の透過法 XAFS 測定のレイアウトから、下流のイオンチェンバーをイメージング測定機器に置き換えただけである[1,2]。

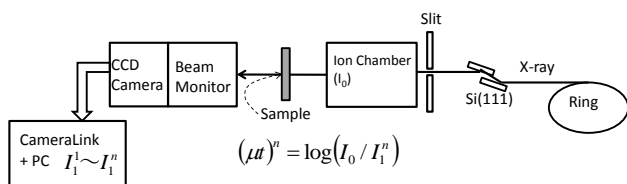


図 1 イメージング XAFS 測定のレイアウト

試験では、焼却試験装置から、電子インパクトによってアルミニウム箔上に採取した飛灰を測定対象とした。焼却対象の試験試料に吸着させたセシウムの化学形は、飛灰①が塩化セシウムで、飛灰②が水酸化セシウムである。飛灰が付着したアルミニウム箔試料のイメージング XAFS 測定では、エネルギー範囲 $4.85\sim 5.45\text{keV}$ を約 5 分かけてスキャンさせ、730 枚の CCD 画像を取得した。画像上の濃淡を数値化し、X線強度信号とした。XAFS スペクトルを取得するためには、吸収前後の強度が必要だが、ここでは飛灰の分布していない領域の強度を I_0 に、飛灰

が分布している領域の強度を I として、吸収スペクトル $\mu t = \ln(I_0/I)$ を取得した。

3 結果および考察

飛灰①と②の微小領域を対象とした、イメージング XAFS スペクトルを、CCD 画像とともに図 1 に示す。微小領域は、図中の十字線の交点で、大きさは約 $25\mu\text{m}$ 四方である。比較のため、イオンチェンバーを利用した通常の XAFS 測定によって取得した、標準試料の XAFS スペクトルもプロットした。

飛灰①と②ともに、吸着させたセシウムの化学形をそのまま保った状態で、飛散して飛灰中に確認された。飛灰①では塩化セシウムの、飛灰②では水酸化セシウムの標準試料とほぼ一致している。飛灰の微小領域を対象として取得したイメージング XAFS スペクトルは明瞭で、飛灰中のセシウムの化学形の違いを十分に判別できるレベルにある。

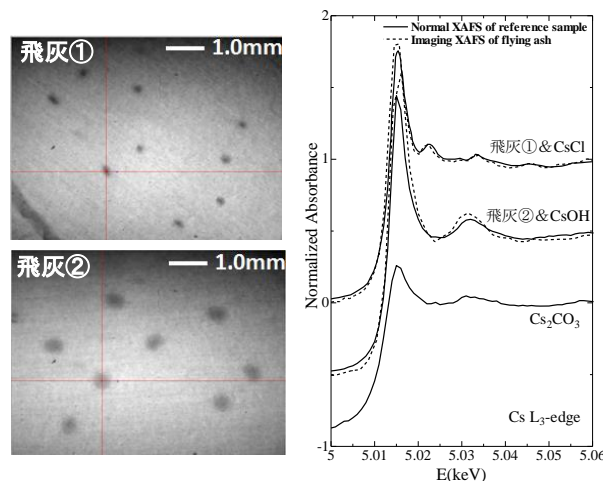


図 1 : アルミニウム箔に付着した飛灰の微小領域を対象としたセシウム L_3 吸収端イメージング XAFS

参考文献

- [1] Y.Okamoto *et al.*, Adv. X-ray Chem. Anal., **42**(2011)183.
- [2] Y. Okamoto *et al.*, Trans. Atom. Energ. Soc. Jpn. **11** (2012) 127.

* okamoto.yoshihiro@jaea.go.jp

Electronic and local structures of $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Li})\text{O}_{2,\delta}$ during electrochemical charge and discharge processes

Yasushi Idemoto* and Naoto Kitamura

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

1 Introduction

In the last few decades, lithium-ion battery has been used widely as an energy source of cellphones and laptops and so on. More recently, their application has been extended to hybrid electric vehicles (HEV), electric vehicles (EV), power storage, and emergency power supplies, and then a development of a novel cathode material with higher energy density is highly expected. As a candidate of the new cathode, Li-rich layered rock-salt transition-metal oxides $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Li})\text{O}_2$ – in which Mn, Ni and Co are tetravalent, divalent and trivalent, respectively – have drawn much attention, because these materials exhibit higher discharge capacity than commercialized cathodes. According to previous work [1], such a high capacity can be induced by an activation of Mn due to an oxygen loss during initial charge-discharge process. However, this process deteriorated a safety of the battery at the same time. In our recent study, it was demonstrated that heat-treatments under vacuum reducing conditions could suppress the oxygen loss, while keeping the high discharge capacity [2]. But effects of the heat-treatments on electronic states and local structures of $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Li})\text{O}_2$ are still ambiguous at the moment. In order to make the effects clearer, we prepared $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Li})\text{O}_2$, and then measured X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of the samples.

2 Experiment

$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Li})\text{O}_2$ with various metal compositions were synthesized by a coprecipitation method. Obtained precursors were calcined in air at 650 °C for 15 h, and the fired at 950 °C for 15 h. As a post heat-treatment process, a part of the samples were annealed at 800 °C for 6 h under a reducing condition: i.e., $P=10^{-4}\sim 10^{-2}$ Pa. These obtained products were characterized by X-ray diffraction measurements, inductively coupled plasma analyses (ICP), and charge-discharge cycle tests.

In order to clarify their electronic and local structures around the transition metals, X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of the Mn, Ni and Co *K*-edges were measured with BL7C installed at Photon Factory in KEK. We performed these measurements with a transition mode for cathodes after electrochemical charging and discharging, and then analyzed the XAFS spectra by using REX-2000 program.

3 Results and Discussion

From X-ray diffraction patterns, it was confirmed that both the pristine $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Li})\text{O}_2$ and reduced $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Li})\text{O}_{2,\delta}$ had a single phase of the layered rock-salt structure and there was no impurity phase. It

was also found by ICP that the metal compositions were essentially the same as the nominal compositions. Charge-discharge cycle tests clarified that the irreversible capacity was improved by the heat-treatments.

In order to investigate the heat-treatment effect on the local structures, we performed XAFS measurements and then analyzed the EXAFS oscillations. As a result, it was suggested that the reducing treatment made a significant influence on the local structure around Mn: that is, the first coordination peak of Mn-O shell became lower by the treatment. Similar change was also observed in the cathode after an initial charge process. Taking the previous work into account [1], the reducing treatment might remove oxygen around Mn and then activate Mn as well as the electrochemical charging.

We also investigated the local-structure change during the discharge process. In order to eliminate the oxygen-loss effect, the measurements were carried out for the cathodes at the second discharging with various cut-off voltages. Figure 1 shows Fourier transformations of k^2 -weighted EXAFS spectra at the Mn *K*-edge of $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Li}_{1/6})\text{O}_2$. As shown in this figure, the first coordination peaks (the Mn-O shell) became weaker by the discharge, indicating higher distortion around Mn. One of the reasons may be due to a reduction from Mn^{4+} to Mn^{3+} which exhibits the Jahn-Teller effect. Such a reduction was also indicated by XANES spectra presented in Fig. 2. Because the structure distortion should be related with the decay of the cathode property, effects of the vacuum reducing treatments on the local structure in the discharge process will be discussed.

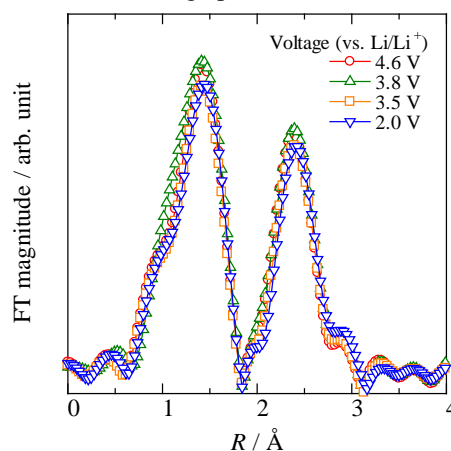


Fig. 1: Fourier transformations of EXAFS spectra of Mn *K*-edge of $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Li}_{1/6})\text{O}_2$.

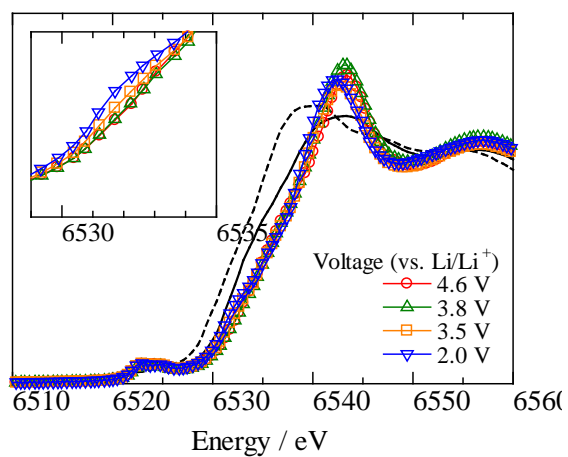


Fig. 2: XANES spectra of Mn *K*-edge of $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Li}_{1/6})\text{O}_2$. The solid and broken lines represent spectra of MnO_2 and Mn_2O_3 , respectively.

References

- [1] M.M. Thackeray et al., *J. Mater. Chem.* **17**, 3112 (2007).
 - [2] Y. Idemoto et al., *Electrochemistry*, **80**, 791(2012).
- * idemoto@rs.noda.tus.ac.jp

結晶性ファイバゲルと界面活性剤ミセルゲルの階層構造とゲル化過程に関する研究

Hierarchical Structure and Gelation Process of Crystalline Gels and Surfactant Gels

武野宏之^{1,*}, 望月良郎¹, 栗林勇太¹

¹群馬大学理工学研究院, 〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

Hiroyuki Takeno^{1,*}, Yoshiro Mochizuki¹ and Yuta Kuribayashi¹

¹ Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, 376-8515, Japan

1 はじめに

有機溶媒に少量 (~数 wt%) の低分子化合物を添加することにより溶媒を固める (ゲル化させる) ことができる物質が見ついている。このような低分子化合物は低分子ゲル化剤と呼ばれ、工業的には廃油固化剤、化粧品、増粘剤等に用いられ実用的にも有用であるため近年多くの研究が行われている。この種のゲルでは、有機溶媒中で水素結合、静電相互作用、 π - π 相互作用、ファンデアワールス力などの非共有結合によってゲル化剤分子が自己集合し、繊維状の集合体が 3 次元ネットワークを構築することでゲルが形成される。低分子ゲル化剤にはこれまで 2 つのタイプ (i) 結晶性ファイバゲルと (ii) 界面活性剤ミセルゲルが報告されている[1]。本研究では、放射光小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いて両ゲルの階層構造とゲル化過程を調査し、それらのゲル化機構を明らかにすることを目的とした。

2 実験

結晶性ファイバゲルの試料として、N-ラウロイル-L-グルタミン酸- α , γ -ジブチルアミド (LGBA)、1.3:2.4-ビス-0-ジベンジリデン-D-ソルビトール (DBS) を用いた。界面活性剤ミセルゲルの試料として AOT/添加剤を用いた。これらのゲル化剤を有機溶媒中で均一溶液になるまで加熱して溶解させた後、室温で自然放冷しゲルを作製した。一部の試料に対しては、冷却速度を制御することにより、ゲルを作製し、BL6A の SAXS 装置を用いてゲルの構造を調査した。また、SAXS 用温度ジャンプセルを用いることによって、ゾル状態からゲル状態へ試料をクウェンチさせた後に形成されるゲル構造の時間変化を調査した。

3 結果および考察

図 1 に種々の濃度における DBS/アセトフェノンゲルの SAXS プロフィールを示す。ゲル化剤濃度が高いほど、ゲル中の繊維集合体の数密度が大ききことを反映して、散乱強度は大きかった。いずれの濃度においても、 $q = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にシヨルダーあるい

は小さなピークが観測された。このピークはランダムに配向したロッド粒子の断面散乱に起因した第一ピークに相当する。このピーク位置より、ゲル中のファイバ断面の半径は 45 \AA と見積もられた。このファイバサイズは以前調査した 12-ヒドロキシステアリン酸/トルエンゲルのサイズ[2] よりもかなり小さく、DBS ゲルでは細いファイバが形成されていることが確認された。また、このようなピークを持つことからゲル中のファイバ断面のサイズ分布は比較的揃っていることが確かめられた。

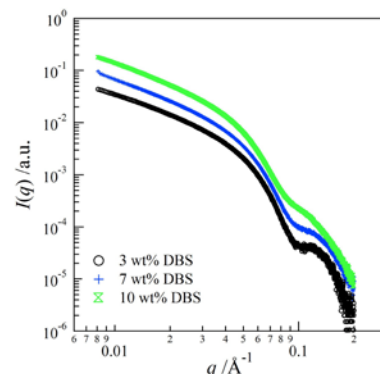


図 1. 種々のゲル化剤濃度における DBS/アセトフェノンゲルの SAXS プロフィール

4 まとめ

DBS/アセトフェノンゲルの放射光 SAXS 測定を行った結果、半径 45 \AA のファイバが形成されており、そのサイズ分布は比較的小さいことが確かめられた。

謝辞

本研究成果は PF スタッフの方々がいりいろな実験のサポートをしていただいた結果、出来たものです。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] S. R. Raghavan, *Lahgmuir*. **25**, 8382 (2009).
 [2] H. Takeno, A. Maehara, D. Yamaguchi, S. Koizumi *J Phys Chem B* 1167739 (2012)

* takeno@gunma-u.ac.jp

EXAFS on thorium compounds in molten fluoride mixtures

Haruaki MATSUURA*¹, Kazuhiro FUJITA¹, Atsushi NEZU¹, Hiroshi AKATSUKA¹,
Nobuaki SATO², Catherine BESSADA³

¹Res. Lab. for Nucl. Reactors, Tokyo Tech., Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

²Inst. of Multidisc. Res. for Adv. Mater., Tohoku Univ., Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

³CEMHTI, CNRS, 1D avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

Introduction

For the development of the on-line recycling process of molten salt reactor, it is important to establish the separation technique of actinides (An) and lanthanides (Ln) by electrochemical methods. To find better electrolysis conditions to improve the efficiency of the pyrochemical reprocessing, systematic clarification of the correlation between structures of molten An (Ln) F_n and their physico-chemical properties is useful. In this study, ThF₄-LiF mixtures are focused for the structural investigation by EXAFS.

Experimental

The Th L_{III}-edge EXAFS spectra have been collected with fixed time scan method by the X-ray from a double Si (111) crystals monochromator in transmission mode. ThF₄ was synthesized from ThO₂ under fluorine gas (40 ml/min) at 650 °C for 4 h. Mixtures of ThF₄ and LiF were melted once in a glassy carbon crucible at 1073 K in a quartz chamber filled with an argon atmosphere in high purity. Then, they were mixed with boron nitride powder, and pressed into pellets in 7 mm diameter and 1 mm thickness. The mixing weight ratio of ThF₄ to BN was ca. 1: 2.5. To prevent chemical reaction of sample and contamination of ThF₄ to outside during heating process in EXAFS measurements, these pellets were installed in a double barrier cell. The 1st barrier is made with pyrolytic boron nitride and the 2nd barrier is made with boron nitride (HIP). The electric furnace was filled with He gas at ca. 30 kPa. EXAFS data were analysed by using the WinXAS ver.3.1 and 3rd and 4th cumulants were introduced for the curve fitting analyses of EXAFS data at molten phase due to their large anharmonic effect in the spectra.

Results and discussion

The temperature dependence of EXAFS structure functions of certain sample is shown in Fig. 1. Unfortunately, this sample contains few percent of thorium identified by powder X-ray diffraction analysis. With increasing temperature, the intensity of the 1st neighbour contribution which is mainly attributed to Th – F correlation has been reduced. This fact is typical behaviour of temperature effect caused by an anharmonic oscillation. Over the melting point, the spectra at 600°C and 800°C are similar to each other. It means that the

most of the part of sample had been already molten below 600°C. The most striking fact is the spectra of before heating and after cooling down are nearly similar to each other. The small peak at ca. 4 Å is corresponding to multiple scattering caused by thorium, since the spectra of thorium indicates that even larger contribution exists in 2nd coordination than that in 1st coordination. The ratio of the intensity of 1st and 2nd coordination peak is constant before and after heating, therefore, molten fluoride can stably co-exist with thorium. The behaviour of oxide species should be clarified to make realization of the molten salt reactor concept, and this study would provide the first information for the future study.

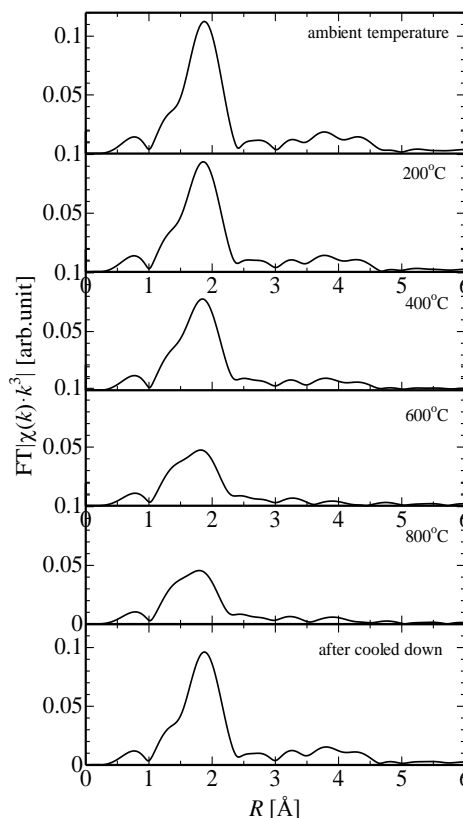


Fig. 1 Structure functions of LiF-ThF₄ ($x_{\text{ThF}_4} = 0.25$) at various temperatures.

*hmatsuur@nr.titech.ac.jp

Fluoride addition effect on the EXAFS of neodymium cation in molten LiCl - KCl

Kazuhiro FUJITA¹, Satoshi TSUNO¹, Ryutaro YAMASHIRO¹, Atsushi NEZU¹,
Hiroshi AKATSUKA¹, Haruaki MATSUURA*¹

¹Res. Lab. for Nucl. Reactors, Tokyo Tech., Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

Introduction

Neodymium magnet has the strongest magnetism among the magnets currently industrialized, thus it has been used as motors in hybrid cars, electric vehicles, wind farms and medical instruments which are required with strong magnetism. However, over 90 % of the first resource of rare earths including neodymium is now produced in China. If the demand of the electric vehicles and wind farms rapidly increases in the world, it leads to special concern about the lacking of rare earth resource. Therefore, we have focused on nickel misch metal hydride batteries as a secondary resource of rare earths, and investigated applicability of molten salt electrolysis to extract neodymium from them. To find out much efficient electrochemical condition for the separation of neodymium, the electrochemical behaviour of neodymium in molten LiCl - KCl eutectic coexisting various amount of LiF has been examined. To elucidate the relationship between the variation of electro-reduction potential and local structure around neodymium cation depending on fluoride concentration in molten chloride, EXAFS experiments of neodymium cation in molten LiCl - KCl - LiF have been performed.

Experimental

EXAFS spectra of Nd L_{III}-edge (6.209 keV) were collected with a fixed time scan method by using Si (111) double crystal monochromator in transmission mode. Mixtures of NdCl₃ ($x = 5\text{mol}\%$) in eutectic LiCl - KCl with LiF in the amount of various times to the concentration of NdCl₃ (0 to 12), were melted once in a glassy carbon crucible at 873 K in a glove box filled with an argon atmosphere in high purity. Then, they were mixed with boron nitride powder, and pressed into pellets. To prevent from the chemical reaction during heating process in EXAFS measurements, these pellets were installed in a cell made with pyrolytic boron nitride and the electric furnace was filled with He gas under 30 kPa. EXAFS data were analysed by using the WinXAS ver.3.1.

Results and discussion

The inter-ionic distance between neodymium cation and anion of structural functions of molten NdCl₃ - LiCl - KCl - LiF (0 and 12 times of concentration of Nd) at 298 K and 1073 K are shown in Fig. 1. In both temperatures, with increasing fluoride concentration, inter-ionic distance between Nd³⁺ and anion decreases, that is corresponding to the fact that chloride anions in the

1st coordinated sphere around Nd³⁺ are exchanged by fluoride anions. The most striking feature derived from the figure is that the inter-ionic distance in molten state (at 1073 K) approaches to the value at pure fluoride at 8 - 10 times of LiF concentration while the one at solid state (at 298 K) rapidly reaches to the value at fluoride at 3 times of LiF concentration. It is considered that even larger anions coordinated structure with 8 or 10 anions can be expected in fluoride melts, while the 6 coordinated octahedron is well known to be predominantly existing in various chloride melts. It has been found that the electro-deposition potential depending on fluoride concentration is shifted positively once until the 3 times of concentration of LiF, and shifted negatively over the 3 times of concentration of LiF. Thus intermediately exchanged coordination by fluoride anion makes unstable local structure around neodymium cation in chloride melts, and this fact is caused to positive shift of electroreduction potential in electrochemical behaviour. The similar strategy can be applicable to compounds containing actinide and the profound discussion on the relationship between electrochemical behaviour and local structure will be expected.

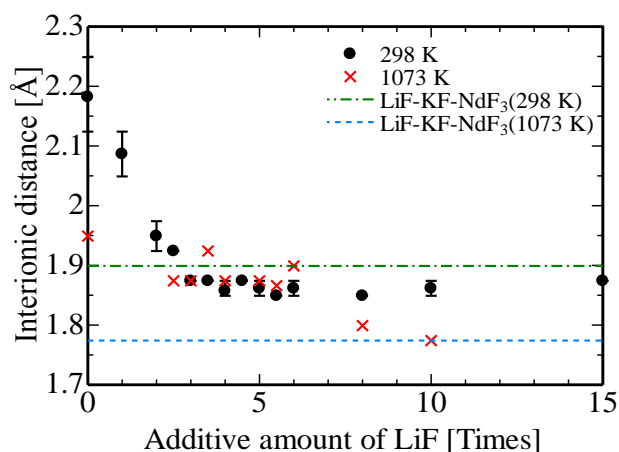


Fig. 1 The inter-ionic distance between Nd³⁺ and anion of structural functions of molten NdCl₃ - LiCl - KCl - LiF (0 and 12 times of concentration of Nd) at 298 and 1073 K.

*hmatsuur@nr.titech.ac.jp

Hybrids Composed of Block Copolymers and Semiconductor Nanoparticles via Hydrogen Bonding

Atsushi Noro,* Kota Furuichi, Yoshio Sageshima, and Yushu Matsushita

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

1 Introduction

Organic-inorganic hybrids with well-ordered periodic nanostructures have been attracting much attention due to their high potential for nanoapplications. Block copolymer/semiconductor nanoparticle hybrids are one of good candidates to achieve such nanomaterials with high functionality. However, it is not easy to incorporate semiconductor nanoparticles into a specific phase of nanophase-separated structures of block copolymers, since there exist large repulsive forces between semiconductor nanoparticles and organic block copolymers. In this report, simple incorporation procedure of semiconductor nanoparticles into nanophase-separated block copolymers will be provided. Effects of block copolymer molecular weight on morphologies of block copolymer/semiconductor nanoparticle hybrids via hydrogen bonding were also investigated in detail.

2 Experiment

Two polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-P4VP) block copolymers with exactly the same PS chain length ($M_n(\text{PS}) = 39\text{k}$) but with different P4VP chain length ($M_n(\text{P4VP}) = 41\text{k}$, 4k) were synthesized via RAFT polymerization. Nanophase-separated hybrids were prepared by mixing each PS-P4VP and hydroxy-capped nanoparticles made of cadmium selenide (h-CdSe). FT-IR measurements were carried out to identify hydrogen bonding in hybrids. Morphologies of hybrids were observed by both transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering (SAXS).

3 Results and Discussion

Although the data is not shown in this report, FT-IR spectroscopy revealed presence of hydrogen bonding between hydroxy groups on h-CdSe and pyridine groups on PS-P4VP, which indicates selective incorporation of h-CdSe into P4VP nanodomains.

TEM images and SAXS profiles of hybrids were provided in Figures 1 and 2. Hybrids composed of PS-P4VP(41k) and h-CdSe represent uniform morphologies of a single nanophase-separated structure such as lamellae in Figure 1a, where domain spacing expansion and morphology transition induced by addition of h-CdSe were also observed. (The data is not shown.) On the other hand, nonuniform morphologies, *i.e.*, macrophase separation accompanied by overflow of h-CdSe from nanophase-separated domains, were observed in hybrids of PS-P4VP(4k)/h-CdSe, as shown in Figures 1 and 2.

These results are attributed to the stoichiometric balance of functional groups.[1]

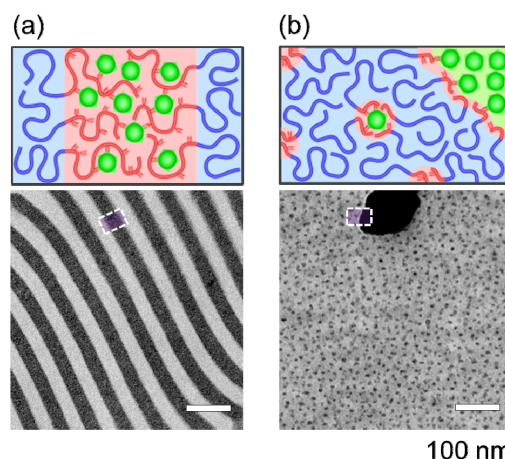


Figure 1. Schematic illustrations and TEM images of hybrids: (a) PS-P4VP(41k)/h-CdSe; (b) PS-P4VP(4k)/h-CdSe.

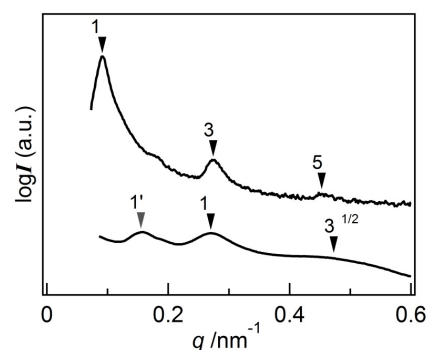


Figure 2. SAXS profiles of PS-P4VP(41k)/h-CdSe (top) and PS-P4VP(4k)/h-CdSe (bottom).

Acknowledgement

Use of synchrotron X-ray source was supported by Photon Factory, KEK, in Tsukuba, Japan. (No. 2012G176 for A.N.) The authors thank Dr. Yuya Shinohara at the University of Tokyo for his assistance in SAXS measurements. A.N. is grateful for financial support of KAKENHI grant no. 23655123 (A.N.), and no. 24685035 (A.N.) from JSPS, Japan.

References

- [1] A. Noro, K. Higuchi, Y. Sageshima, and Y. Matsushita, *Macromolecules* **45**, 8013-8020 (2012). (Ranked among the Top 20 most read articles in *Macromolecules* (Oct, 2012))

* noro@apchem.nagoya-u.ac.jp

シアノ架橋型ポリオキソメタレートネットワークの構築 Cyano-bridged Polyoxometalate networks

Jean-Daniel Compain¹, 中林 耕二^{1*}, 大越 慎一¹

¹東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Jean-Daniel Compain¹, Koji Nakabayashi^{1*}, and Shin-ichi Ohkoshi¹

¹School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 305-0801, Japan

1 はじめに

ポリオキソメタレートは、金属酸化物クラスターであり、触媒や分子磁性体の分野において注目されている化合物群である。最近では、新たな機能性ポリオキソメタレートの創成を目指し、ポリオキソメタレートの多核化やネットワーク化の研究が進められている。酢酸イオン、アジド、アミンなどが架橋配位したネットワーク型遷移金属含有ポリオキソメタレートは幾つか知られているが[1]、我々の知る限り、シアノ金属錯体で架橋されたネットワーク型ポリオキソメタレートの報告例はない。本研究では、ポリオキソメタレートとシアノ錯体が集積したポリオキソメタレート-シアノ架橋型ネットワーク錯体の構築をおこなった。放射光を用いることにより、微結晶である前駆体 $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5\}_4]\text{Br}_3$ ($\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\}$) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb)およびネットワーク錯体 $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH})_3\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{0.25}\}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb)の構造解析が可能となった。得られたネットワーク錯体は、2次元層状構造であることが明らかになった。また、前駆体およびネットワーク錯体は、それぞれ希土類金属イオンに由来する磁気特性を有することが明らかになった。

2 実験

正電荷を持つポリオキソメタレート $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5\}_4]\text{Br}_3$ ($\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\}$) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb) 前駆体 [2] とヘキサシアノ鉄 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ を室温、水中で反応させたところ、 $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH})_3\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{0.25}\}_4]$ ($\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb) の粉末または多結晶を得た。

前駆体および得られたネットワーク錯体の構造は、単結晶構造解析により同定した。実験室 X 線では測定不可能な微結晶は、放射光を用いた X 線構造解析により同定した。磁化率は超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁束計を用いて測定した。また、固体状態のサイクリックボルタンメトリーをおこない、その電子授受能を明らかにした。

3 結果および考察

単結晶構造解析の結果および粉末 XRD パターンより $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ は、二次元層状ネットワーク構造を有していることが明らかになった (図 1)。通常、ポリオキソメタレートの合成では、水熱合成が用いられることが多いが、今回の合成手法では、室温、大気圧下の温かな条件であるため、シアノ金属錯体が壊れずポリオキソメタレートとネットワーク化したと考えられる。これは、ポリオキソメタレートとシアノ金属錯体がネットワーク化した初めての報告例である[3]。

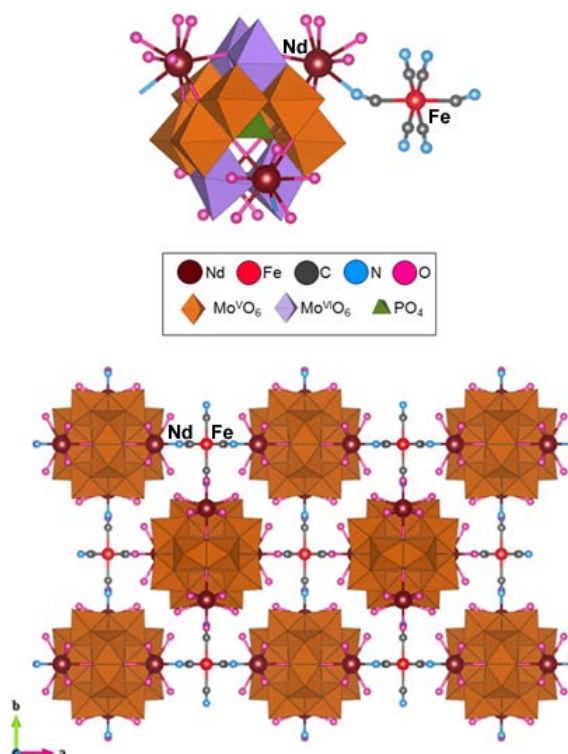


図 1. $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ の非対称単位構造 (上)、2次元ネットワーク構造 (下)。

磁化測定の結果より、得られたネットワーク錯体の磁性は前駆体と同様に、希土類金属イオンに依存した磁性を示すことが明らかになった。 $\{\text{PMo}_{12}\text{La}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ においては、La および $\text{Fe}(\text{CN})_6$ (low spin, $S = 0$) が非磁性であるため、 $\{\text{PMo}_{12}\text{La}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ も非磁性であった。 $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ では、 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ (low spin, $S = 0$) は同様に非磁性であるが、希土類金属イオンに由来する常磁性を示すことが明らかになった。 χT - T プロットを図2に示す。基底状態 $^4I_{9/2}$ にある4個の Nd^{III} ($g = 8/11$, $J = 9/2$) から計算される χT の理論値は $6.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であるが、300 K における実測値は $5.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、温度の低下に伴い減少した。これは、結晶場により基底状態が5つのクラマース2重項($\pm 9/2$), ($\pm 7/2$), ($\pm 5/2$), ($\pm 3/2$), ($\pm 1/2$) に分裂し、温度の低下にともなって、 J の小さい準位にも分布するようになるためであると考えられる。すなわち、 $\pm 9/2$ の占有率は減少し、他のクラマース二重項($\pm 7/2$), ($\pm 5/2$), ($\pm 3/2$), ($\pm 1/2$) への分布が増加することによって、 χT の減少が生じたと考えられる。

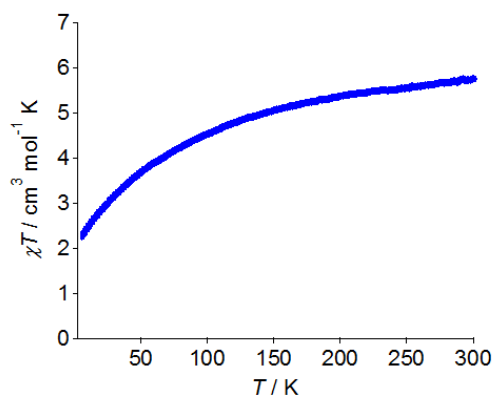


図2. $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ 粉末の磁化率温度変化。

固体状態におけるサイクリックボルタンメトリーより、ネットワーク錯体 $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ は、 $\text{Mo}(\text{V})/\text{Mo}(\text{VI})$ 由来の可逆な電子授受能を示すことが明らかになった (図3) [4]。

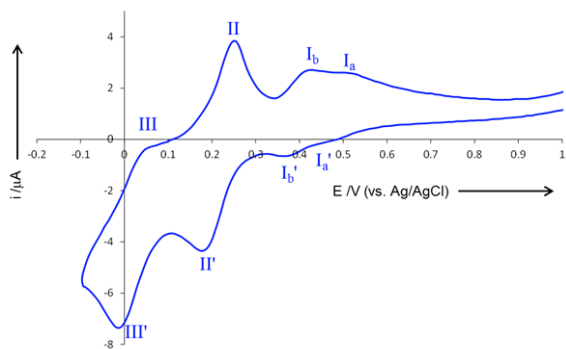


図3. $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ 粉末のサイクリックボルタモグラム。

4 まとめ

本研究では、シアノ錯体で架橋されたポリオキソメタレートネットワークを合成し、その磁気物性、電気物性を明らかにした。今後、ポリオキソメタレートやシアノ架橋型金属錯体の応用が期待されている触媒分野や磁性材料分野に貢献することが期待される。

謝辞 (オプション)

AR-NW2A ビームラインを利用するにあたり、お世話頂いた阿部 仁先生(KEK)、尾関 智二先生(東工大)、河野 正規先生(POSTECH)ならびに PF, PF-AR のスタッフの皆様へ深く感謝いたします。

参考文献

- [1] C. Pichon, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, B. Keita, L. Nadj, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **2006**, *46*, 5292.
- [2] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Sécheresse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2398.
- [3] J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4897.
- [4] J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Polyhedron*, **2013**, in press.

成果

【発表論文】

1. J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4897.
2. J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Polyhedron*, **2013**, in press.

【学会発表】

1. “Multilayered Networks Built from Polyoxometalates and Cyanometalates”, J.-D. Compain, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2012), Orland (USA), Oct. 2012. (ポスター発表)

* knakabayashi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Temperature dependence of XRD for hybrid chiral metal complexes and its applications as energy materials (in 2012)

Takashi Akitsu^{1,*}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Toyo 162-8601, Japan

1 Introduction

We have investigated controlling static structures or dynamic distortion of crystals composed of metal complexes as well as coordination polymers. For example, thermally-accessible lattice strain and local pseudo Jahn-Teller distortion of $[\text{CuL}_2]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 1,2$ -diaminocyclohexane) have been reported previously. In its crystal packing of one-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies and mononuclear Cu(II) complexes, (pseudo) Jahn-Teller effect play an important role in flexible distortion of crystal structures especially Cu(II) coordination environment.

In this year (2012), we designed obviously anisotropic one-dimensional zigzag chiral coordination polymers, $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ and composite materials of the coordination polymers and a complex bimetallic oxide obtained from $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ after firing and some battery materials. Interestingly they have successfully observed that the complex bimetallic oxide as the composite exhibited anisotropic thermally-accessible lattice distortion by surface adsorption of the chiral one-dimensional coordination polymer.

2 Experiment

Brown prismatic single crystals of $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ were obtained by slow diffusion of an aqueous solution (45 mL) of a precursor $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (0.0150 g, 0.0332 mmol) [17] onto the surface of an aqueous solution (5 mL) of Na_2CrO_4 (0.0107 g, 0.0661 mmol) at 298 K for several days. Yield 0.0040 g (17%).

IR spectra of a coordination polymer $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$, a Cu(II)-Cr(VI) complex bimetallic oxide obtained from $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$, and their composite materials with the (w/w) ratios of coordination polymer : bimetallic oxides = 0:10 (pure coordination polymer), 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, 10:0 (pure bimetallic oxides). Formation of bimetallic assemblies could be confirmed by disappearing XRD peaks of $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ (which are not similar to neither CuO nor Cr_2O_7), emerging IR bands of Cr-O at 934 cm^{-1} .

Powder XRD patterns of the precursor complexes and resulting composite materials were measured at BL-8B (8 keV, $\lambda = 1.54\text{ \AA}$) at 100 and 300 K

3 Results and Discussion

Figure 1 depicts XRD patterns of the composite materials. Predominant peaks of the $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ coordination polymer appeared at about 21, 28, 30°, while and those of the bimetallic oxide appeared at about 23 and 29°. All the peaks showed obvious shifts by changing temperature in the range of 100-300 K. Especially the behavior of pure $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$

coordination polymer (10:0) are in agreement with that of the single crystals, and pure bimetallic assemblies (0:10) can be suggested isotropic positive thermal distortion of the crystal lattice. Thermal-accessible distortion was also discussed elsewhere [1,2].

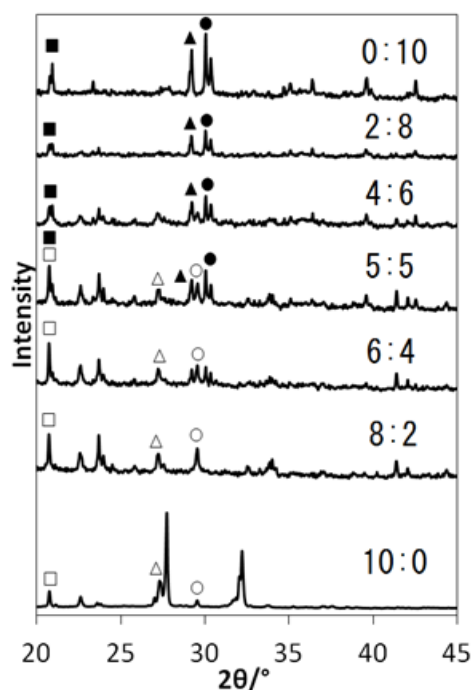


Fig.

1: XRD patterns at 300 K for the composite materials of various ratios; coordination polymer: bimetallic oxides = 0:10 (pure coordination polymer), 2:8, 4:6, 5:5, 6:4, 8:2, 10:0 (pure bimetallic oxides). Filled squares, triangles, and circles denote predominant XRD peaks of the coordination polymers and the bimetallic oxides, respectively.

References

- [1] N. Hayashi, T. Akitsu, *J. Chem. Chem. Eng.* **7**, 306 (2013).
- [2] D. Tazaki, Y. Orii, T. Akitsu, *Cobalt: Characteristics, Compounds and Applications*, Nova Science Publishers, Inc.(NY, USA), in press.

* akitsu@rs.kagu.tus.ac.jp

固体高分子形燃料電池用シリカ被覆 Pt カソード触媒の活性点の構造変化 Change of Structures of Pt species in Silica-Coated Pt Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells

竹中 壮*, 岸田昌浩

九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Sakae Takenaka* and Masahiro Kishida

Graduate School of Engineering, Kyushu Univeristy, 744 Moto-oka, Fukuoka, 819-0395, Japan

1 はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の本格的普及が進められている。PEFC では、アノード、カソードともに炭素担持 Pt 触媒が用いられているが、アノードでの水素の酸化に比較して、カソードでの酸素の還元反応速度が遅いため、カソードで多量の Pt が利用されている。Pt は高価であるため、PEFC の本格的普及に向けて、Pt 使用量の大幅な低減また非 Pt 系カソード触媒の開発が求められる。しかし PEFC カソード触媒は、高い正電位、酸性、酸素および水蒸気雰囲気、高温などの厳しい条件にさらされるため、Pt 粒子同士の凝集および Pt の溶解—再析出により Pt 粒子径が増大し、その結果、Pt カソード触媒の活性が低下する。そのため現行の PEFC ではカソードでの Pt 使用量を低減できない。また厳しいカソード条件では、熱力学的に金以外のすべての金属は溶解するため、カソード触媒の非 Pt 化も難しい。

我々は、Pt カソード触媒の耐久性向上を目的に、炭素担持 Pt 触媒を厚さ 2~3 nm のシリカ層で被覆している。このシリカで被覆された炭素担持 Pt 触媒は、電極活性を示すと同時に、PEFC カソード条件でも高い耐久性を示すことを見出している。シリカでの被覆による Pt 触媒の耐久性向上は、Pt を被覆するシリカ層が Pt 粒子の担体上での移動を抑制することに加え、溶解したカチオン性 Pt 種がシリカ層外部に拡散しないことによると考えている。また Pt とシリカ層との化学的な相互作用により、金属 Pt の安定性、金属 Pt の溶出特性が変化したことも考えられる。そこで本研究では、炭素担持 Pt 触媒のシリカでの被覆による Pt の耐久性向上機構を明らかにすることを目的に、PEFC カソード条件におかれた Pt 触媒とシリカ被覆 Pt 触媒中の Pt の幾何学的構造および電子状態を評価した。

2 実験

炭素担持 Pt 触媒として、カーボンナノチューブ担持 Pt 触媒 (Pt/CNT) を用いた。Pt/CNT のシリカでの被覆は、3-アミノプロピルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの逐次的な加水分解により

行った。Pt/CNT およびシリカ被覆 Pt/CNT ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$) の Pt L_{III} 殻 XANES および EXAFS スペクトルは、in situ セルを利用して測定した。in situ セル内で Pt 触媒は窒素置換された 0.1 M HClO_4 電解質中に浸漬され、in situ セルに接続されたポテンショスタットにより Pt 触媒の電極電位を制御した。XANES/EXAFS スペクトルは BL-12C を利用し、19 素子検出器を用いた蛍光法により測定した。

3 結果および考察

Fig. 1 には、Pt/CNT および $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ の TEM 像を示した。Pt/CNT の TEM 像では、直径 2~3 nm の Pt 粒子が CNT 表面に密に担持されていることが分かる。 $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ でも、Pt/CNT とほぼ同じサイズの Pt 粒子が CNT 表面に担持されており、それら Pt 粒子と CNT 表面が厚さ 2~3 nm のシリカ層で被覆されていることが分かる。

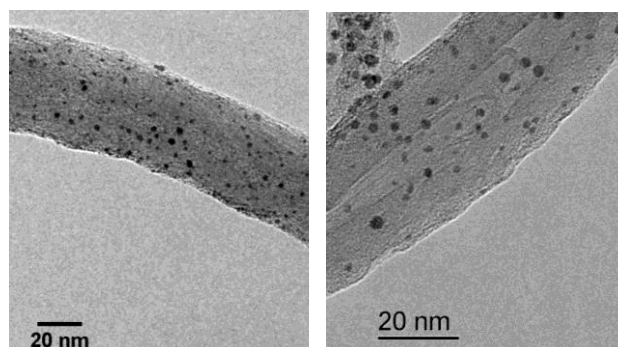


Fig. 1 Pt/CNT (左) と $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ (右) の TEM 像.

Pt/CNT と $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ 触媒の耐久性を明らかにするために、三電極式電気化学セルを用い、酸性水溶液電解質 (0.1 M HClO_4) 中で、電極電位を 0.6~1.0 V (対可逆水素電極) 間で繰り返し変動させ、その後各 Pt 触媒の CV を測定した。この電位変動は PEFC の負荷変動に対応し、これによりカソード触

媒の失活が促進されることが知られている。Fig. 2には電位変動による耐久性試験中の Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT のサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。耐久性試験初期に測定した Pt/CNT の CV では、0.05~0.4 V と 0.6~1.2 V あたりにピーク対が確認できる。前者は Pt 上での水素の吸着・脱離によるものであり、後者は Pt の酸化・還元に対応する。耐久性試験初期の Pt/CNT の CV では (図中 fresh)、これら Pt に由来するピーク電流が大きくみられるものの、電位を繰り返し変動させる耐久性試験を行うと、Pt に由来するピーク電流値は徐々に減少した。一方耐久性試験初期の SiO₂/Pt/CNT の CV でも、Pt に由来するピーク電流値が確認できた。先の TEM 像で示したように、SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 粒子は絶縁体であるシリカ層で被覆されているにも拘わらず、Pt 粒子が電極活性を有している点は極めて興味深い。また SiO₂/Pt/CNT では、電位変動を繰り返し行っても、Pt に由来するピーク電流値はほとんど減少せず、ほぼ一定値に保持された。この結果は、Pt/CNT をシリカ層で被覆すると、Pt の電極活性を保持したまま、耐久性を改善できることを示唆している。

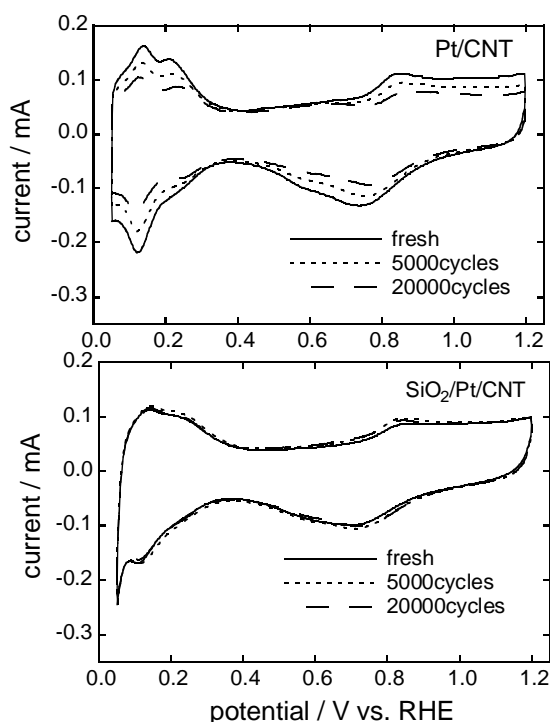


Fig. 2 耐久性試験中における Pt/CNT (上) および SiO₂/Pt/CNT (下) の CV.

Fig. 3 には、耐久性試験後の Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の TEM 像を示した。耐久性試験前に Pt/CNT の Pt 粒子径は 2~3 nm 程度であり CNT 表面に密に Pt 粒子が担持されていたが、耐久性試験後では Pt 粒子の担持密度は極めて低く、また直径 5 nm 程度の Pt 粒子も多くみられた。耐久性試験中に Pt

粒子が CNT 表面を移動することで Pt 粒子同士が接触し、それらが凝集することに加え、小さな Pt 粒子からカチオン性 Pt 種が溶解し、それらがより大きな Pt 粒子上に再析出することで大きな Pt 粒子が生成したと考えられる。また溶解-溶出したカチオン性 Pt 種が、触媒以外のところに析出したために、Pt 粒子の担持密度が減少したことも考えられる。一方 SiO₂/Pt/CNT では、耐久性試験中に Pt 粒子の粒子径増大はほとんど見られず、また耐久性試験後も Pt 粒子は CNT 上に担持されており、それらはシリカ層で被覆されていた。Pt/CNT をシリカ層で被覆することで、Pt 粒子の CNT 表面での移動が抑制されたことにより、Pt 粒子径の成長が抑制されたことが考えられる。また SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 粒子も電位変動によりカチオン性 Pt 種として溶解したと考えられるが、それらがシリカ層外部に拡散せず、再び同じ Pt 粒子上に再析出するため、Pt 粒子径が変化しなかったことも予想される。また SiO₂/Pt/CNT では、Pt 粒子とシリカ層との化学的な相互作用により Pt の酸化耐性が向上し、その結果、Pt 粒子からカチオン性 Pt 種が生成しなかったかもしれない。

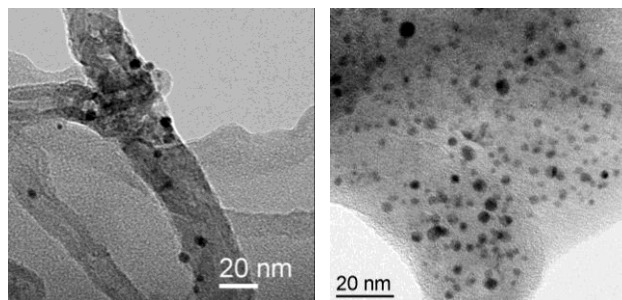


Fig. 3 耐久性試験後の Pt/CNT (左) と SiO₂/Pt/CNT (右) の TEM 像.

以上のように、Pt/CNT をシリカ層で被覆することで、PEFC カソード条件での Pt の耐久性が著しく改善されることが分かった。次にシリカ層での被覆効果を明らかにするために、PEFC カソードを模擬した条件で Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の Pt L_{III}-edge XANES および EXAFS スペクトルを測定した。Fig. 4 には、電極電位 0.7 V、0.9 V および 1.1 V での Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の XANES スペクトルを示した。いずれの Pt 触媒でも、0.7 V および 0.9 V で XANES スペクトルは、Pt foil のスペクトルと一致したが、1.1 V では 11560 eV あたりの吸収 (white line) が大きくなった。この結果は、酸性電解質中に両 Pt 触媒を浸漬し、0.7 V および 0.9 V の電位を印加しても、Pt は金属状態にあるが、1.1 V になると金属 Pt の一部が酸化されることを示している。またこの電位間隔 (0.2 V 間隔) で XANES スペクトルを測定した場合には、Pt の酸化の開始電位は、両触媒で違いは見られなかった。よって Pt/CNT をシリ

カで被覆しても、酸性水溶液電解質中、電位を印加した条件下で、Pt の電子状態は変化しないと考えられる。

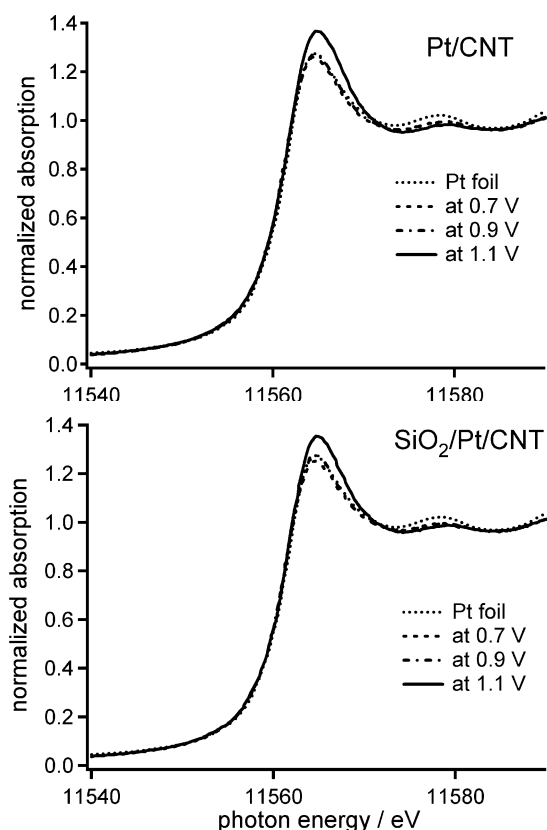


Fig. 4 Pt/CNT (上) および SiO₂/Pt/CNT (下) の Pt L_{III}-edge XANES スペクトル。

Fig. 5 には、Fig. 4 に示した XANES スペクトルと同時に測定した各 Pt 触媒の EXAFS スペクトルを示した。いずれの Pt 触媒の EXAFS スペクトルでも、2.6 Å あたりに金属 Pt の Pt-Pt 結合に由来するピークがみられた。Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の EXAFS スペクトルで、電極電位 0.7 V から 0.9 V に変化させても、Pt-Pt に由来するピークの強度は変化しなかったが、電極電位を 1.1 V にすると Pt-Pt 結合のピーク強度が減少した。先に示した XANES スペクトルの結果から明らかなように、両 Pt 触媒ともに電極電位を 0.7 V および 0.9 V では Pt 種は主に金属 Pt として存在するが、電位を 1.1 V にすると金属 Pt の一部が酸化される。電極電位を 1.1 V にしたときの EXAFS スペクトルにおける Pt-Pt 結合のピーク強度の減少は、金属 Pt の酸化によるものと理解できる。EXAFS スペクトルにおいても、電位変動時における Pt/CNT と SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 種の幾何学的構造変化には違いは見られなかった。よって Pt/CNT をシリカ層で被覆することによる耐久性向上は、Pt とシリカ間の化学的相互作用によるものというより、Pt

粒子の担体上での移動および Pt の溶解-溶出をシリカ層が物理的に抑制したものと考えられる。

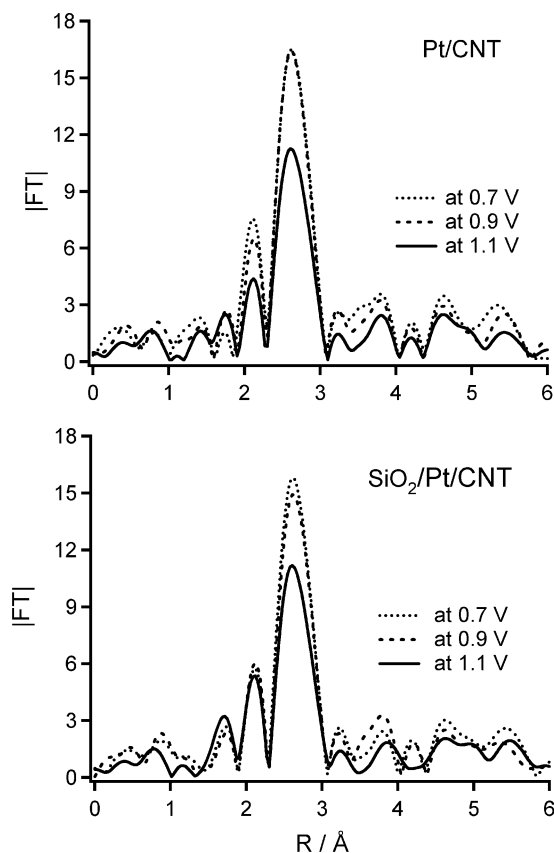


Fig. 5 Pt/CNT (上) および SiO₂/Pt/CNT (下) の Pt L_{III}-edge k³-weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換後。

* takenaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

A Study on Structural Stability in P2- and O3-Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ as Positive Electrode Materials for Sodium-Ion Rechargeable Batteries

Kei Kubota, Naoaki Yabuuchi, Hiroaki Yoshida, Masataka Kajiyama, and Shinichi Komaba*
Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601 Japan

1 Introduction

The demand of the large-scale rechargeable batteries has grown, especially for the load leveling in the electrical grids. In the realm of energy storage, lithium-ion batteries have risen to prominence as key device for green and sustainable energy development, but lithium is classified as a minor metal. In contrast to lithium, sodium is an attractive charge carrier on the basis of elemental abundance, atomic weight, and standard potential. Recently, we have reported sodium iron manganese oxides, P2-type Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂, consisting of only abundant elements, delivers large reversible capacity (more than 180 mAh g⁻¹) with relatively good capacity retention at room temperature^[1]. Whereas O3-type Na[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ shows a reversible capacity of only 120 mAh g⁻¹ despite larger amount of Na in the composition. In this study, we examined the electronic structure with different stacking order of O3- and P2-type layered sodium iron manganese oxides during charge/discharge by X-ray absorption spectroscopy (XAS) to understand the origin of different reaction mechanism for layered polymorphs.

2 Experimental

Composite positive electrodes consisted of 80 wt% active materials, 10 wt% acetylene black, and 10 wt% polyvinylidene fluoride (PVdF), coated on aluminum foil as a current collector. The electrolyte solution used was 1 mol dm⁻¹ NaClO₄ dissolved propylene carbonate (Kishida Chemical Co. Ltd., Japan) with 2 vol.% fluoroethylene carbonate as an electrolyte additive. Electrochemical testing was conducted using R2032-type coin cells with Na metal as a negative electrode. The coin cells were assembled in an Ar-filled glovebox and cycled at a rate of C/20. After the electrochemical tests, composite electrodes were taken out from the cells, and the electrodes were rinsed with dimethyl carbonate (DMC) and sealed in a water-resistant polymer film in the Ar-filled glovebox.

3 Results and Discussion

X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of P2-Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ and O3-Na[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ at Fe K-edge during the charge to 4.2 V are shown in Fig. 1(a) and (b), respectively. The spectrum of P2-type phase shifted toward higher energy after the charge from 3.8 to 4.2 V and reversibly shifted back by the discharge to 1.5 V, while that of O3-type gradually shifted during charging and did not completely shift back to its original position, suggesting that the reaction mechanism is different between P2-type and O3-type polymorphs. The change in the intensity of pre-edge peaks is more evident for the O3 sample. Increase in the pre-edge intensity after fully discharge to 1.5 V for the O3-type phase suggests the irreversible structure changes, presumably Fe migration from octahedral to tetrahedral sites

(formed in Na layer by charge) for the O3-type phase. To identify the influence of Fe ion, XANES spectra of O3-NaFeO₂ were also collected as shown in Fig. 1(c). Irreversible change in the pre-edge intensity after the charge above 4.0 V was observed for O3-NaFeO₂. These results suggest the reversible and irreversible structural change for Fe ions in the P2- and O3-type layered polymorphs, respectively, influencing the electrochemical performance as electrode materials for rechargeable sodium batteries.

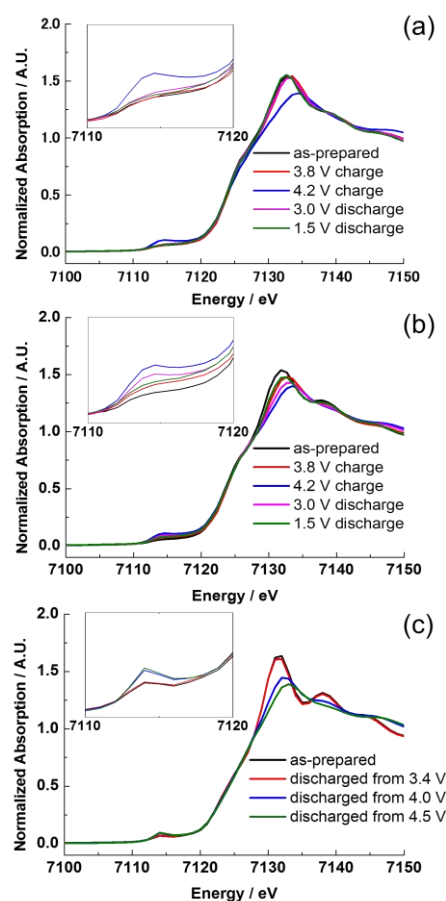


Fig. 1 XANES spectra of (a) P2-Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂, (b) O3-Na[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ at Fe K-edge during the initial charge/discharge cycle in the voltage range of 1.5 V and 4.2 V and (c) O3-NaFeO₂ fully discharged to 2.5 V after charge to 3.4, 4.0 and 4.5 V. The insets are expanded views of the pre-edge region.

References

[1] N. Yabuuchi *et al.*, *Nature Mater.*, **11**, 512 (2012).

* komaba@rs.kagu.tus.ac.jp

光応答性低分子ゲルのゲル-ゾル転移と構造に関する研究 Structural Studies of a Light-Responsive Organogel and the Sol-Gel Transition

武野宏之^{1,*}, 佐藤一馬¹

¹群馬大学理工学研究院, 〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

Hiroyuki Takeno^{1,*} and Kazuma Sato¹

¹ Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, 376-8515, Japan

1 はじめに

低分子オルガノゲルは高温でゾル、低温でゲルとなる物理ゲルであり、繊維状の会合体がネットワーク化することによりゲル化が起こる[1]。このようなゲルを小角散乱で観測すると、比較的広範囲で rod 粒子のフォームファクターに従うことが示されている[2]。低分子ゲル化剤には様々なタイプが報告されているが、近年、界面活性剤球状ミセルにある種の添加剤を加えることによってロッド状ミセルへと構造を変化させ、そのロッド状ミセルのネットワーク化によりゲルが生じることが報告されている。本研究では、様々な種類の添加剤によって形成される、分子会合体の構造を放射光小角 X 線散乱 (SAXS) により調査した。さらに添加剤として光応答性の分子を用いることにより、光応答性ゲルを作製し、光照射下におけるゲルからゾルへの構造変化を調査した。

2 実験

カチオン性界面活性剤に対して、水を除去するために 70°C の真空オーブン中で試料の乾燥を行った。カチオン性界面活性剤と添加剤を様々なモル比で混合した試料にキシレンを加え、130°C のオイルバスで加熱し均一に溶解させた後、室温で静置してゲルを作製した。ゲルの構造調査するために、BL10C にて放射光小角 X 線散乱測定を行った。得られた二次元像を円環平均し、 q の関数として散乱曲線を得た。ここで、 q は $q = 4\pi \sin(\theta/2) / \lambda$ で表される散乱ベクトルであり、 θ と λ はそれぞれ散乱角と X 線の波長を表す。検出器としてイメージングプレート (R-AXIS) を用いた。得られた測定データは積算時間、バックグラウンド散乱に対して補正された。光応答性の添加剤を用いた試料に対しては、UV-LED 照射器 (スポット径 10φ、波長 365nm、強度 400mV/cm²) を用いて、UV 照射を行い、SAXS 測定を行った。

3 結果および考察

図 1 は各種添加剤を加えた際の SAXS プロファイルの変化を示す。いずれの試料においてもピーク位置が 1:2 あるいは 1:2:3 の比で観測され、これらの系がラメラ構造を示すことが確認された。なお、添加

剤分子のサイズが大きくなるにつれて、ピーク位置が小角側へ移動していることが確認された。このことから、これらの系では添加剤分子が界面活性剤分子間に入り込むことによってゲル化が起こっているものと考えられる。

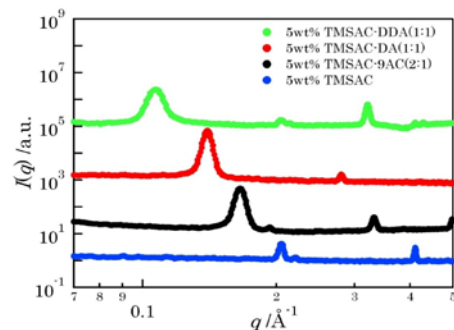


図 1. 界面活性剤/各種添加剤/キシレンゲルの SAXS プロフィール

添加剤分子として、アントラセン型の光応答性分子を用いたゲルに対して、UV 照射を行ったところゾルへの転移が確かめられた。この系の UV 照射後の SAXS 測定を観測したところラメラ構造の崩壊が確認された。

4 まとめ

界面活性剤/添加剤/有機溶媒ゲルでは、ラメラ構造を示し、添加剤のサイズが大きくなるほどラメラスペーシングは大きくなった。また、光応答性の添加剤を用いた系においては、UV 照射を行うことによりラメラ構造が崩壊し、ゾルへと転移することが確かめられた。

謝辞

本研究成果は PF スタッフの方々がいろいろな実験のサポートをしていただいた結果、出来たものです。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, 97, 3133 (1997).
- [2] H. Takeno, A. Maehara, D. Yamaguchi, S. Koizumi *J Phys Chem B* 1167739 (2012)

* takeno@gunma-u.ac.jp

Direct observation of Au-Au interaction in the Au complex with Reversible Mechanochromic Luminescence properties.

Kiyotaka Asakura, Tomohiro Seki², Taichi Ozaki², Kenta Sakurada², Hajime Ito², Hiromitsu Uehara¹, Yohei Uemura¹, Satoru Takakusagi¹, Hiroaki Nitani³, Yasuhiro Niwa³, Hiroshi Abe³,

¹Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan.

²Department of Chemistry, Hokkaido University, Japan

³Photon Factory KEK Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

The Au complex **1** shows unique optical property. The Complex **1** shows blue color luminescence in a crystalline form when black light (365 nm) is illuminated. On the other hand the luminescence color changed to yellow after the grinding. When the ground powder is treated with a dichloromethane droplets, the blue luminescence is recovered.¹ Hypothesis of the origin of the color change is the reversible formation of intermolecular Au-Au bond at aurophilic bonding length region (2.7-3.3 Å). We had tried to detect this Au-Au distance by EXAFS but failed to observe it clearly, probably due to the thermal disorder. Actually the complex **2** with Au-Au distance at 3.32 Å shows little peak at 100 K as shown in Fig.1. We decided to carry out much lower temperature studies in order to reduce the thermal vibration. We have used a He cryostat to obtain XAFS data measured at 4 K where we can obtain the Au-Au peak clearly.

2 Experiment

Fig.2 shows the He Cryostat (JANIS STVP-100) modified to X-ray absorption spectroscopy.

The sample was cooled to 4 K within 1 hour. The temperature can be controlled by a heater and liquid He flow rate within the precision of less than 1 K.

3 Results and Discussion

Fig.3 shows Fourier transform of Au complex **2** measured at 4 K. The peak corresponding to the Au-Au clearly appeared at 3.2 Å. The curve fitting analysis showed that the Au-Au distance = 3.38 Å well corresponding to the crystal data of Au-Au = 3.31 Å. We can conclude that the low temperature measurement tremendously decreases the thermal vibration and observe the weak Au-Au interaction. We are now challenging to elucidate Au-Au interaction in compound **1**.

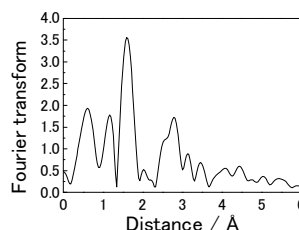
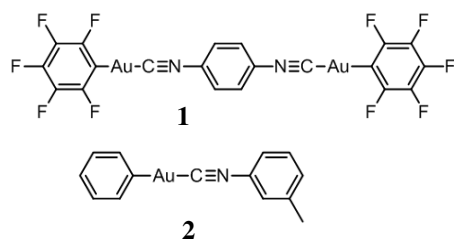


Fig.1 Fourier transform for complex **2** at 100 K.

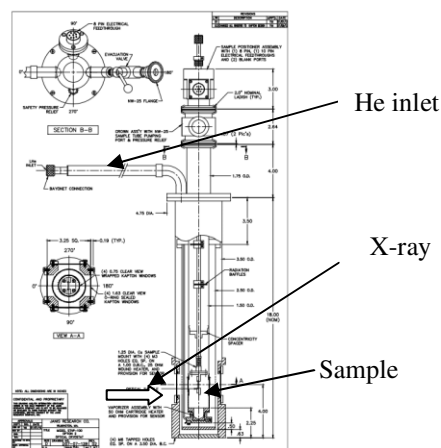


Fig. 2 He Cryostat for the XAFS measurement

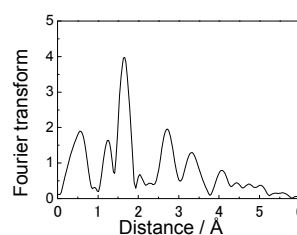


Fig.3 Fourier transform for **2** at 4 K

1. H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. TsugeM. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044.

askr@cat.hokudai.ac.jp

Elongated Pd-Pd bond length in Pd nanoparticle

Kiyotaka Asakura¹, Hiromitsu Uehara¹, Yohei Uemura¹, Satoru Takakusagi¹, Yusuke Ohshima², Noriaki Nakamura², Yuichi Makita², and Hitoshi Kubo²¹Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan.²Tanaka Kikinzoku Kogyo, Wadai 22, Tsukuba 300-4247, Japan

1 Introduction

Contraction of metal-metal bond length in nanoparticles has been frequently reported. However, the Pd lattice in the small nanoparticle was elongated as shown in Fig.1 where the Pd nanoparticle diffraction peaks shifted to lower angles. The diffraction results in literature sometimes showed that Pd nanoparticles had longer Pd-Pd bond distances than the bulk.¹ From the lattice expansion reported in the literature, Pd should have about 0.280 nm for Pd-Pd bond distances while Pd-Pd distance in the Pd crystal should be 0.277 nm. In this paper we carried out XAFS studies on the Pd nanoparticles to confirm the bond elongation.

2 Experiment

The sample was prepared by solution reduction method and the resultant Pd colloid was deposited on the SiO₂ surface. The particle was further reduced with H₂ to increase the particle size. XAFS measurements were carried out after the H₂ reduction at indicated temperature.

In order to remove the absorbed and adsorbed H₂ we evacuated the sample under He with 200 °C. Phase shift and amplitude functions were derived from Pd foil.

3 Results and Discussion

Fig.1 shows the XRD results. The broad peak position was a little shifted to the lower angle when reduced at 200 °C indicating the expansion of Pd lattice.

Fig.2 showed the Fourier transforms of the XAFS oscillations. The peak height increases with the particle size indicating the increase of the particle size. At the same time the peak position was shifted to a shorter bond length. Table 1 shows the structure parameters determined by XAFS.

The smallest nanoparticles(reduced at 200°C) had the Pd-Pd bond distance around 2.8 Å while that of the large Pd particles have around 2.77 Å. The expansion of the bond distance in nanoparticle was around 10 %, well corresponding to that derived from the diffraction data. The Pd-Pd distance was elongated when hydrogen was absorbed. However, our previous work showed that the elongation of Pd-Pd induced by hydrogen absorption was 2.84 Å, (nearly 20 %).² Thus it was not so large as that of hydrogen induced one. In addition to that we found the larger Debye Waller factor in the Pd with the elongated bond. We have not yet obtained the origin of the elongation of metal-metal distance but we confirmed

the unique phenomenon of the elongation of Pd-Pd in the smaller nanoparticle.

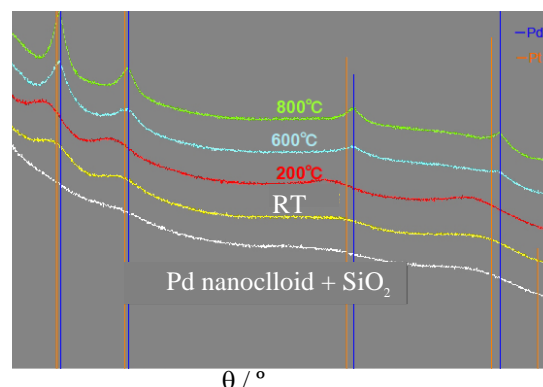


Fig. 1 XRD patterns of Pd particles, with various treatment temperature.

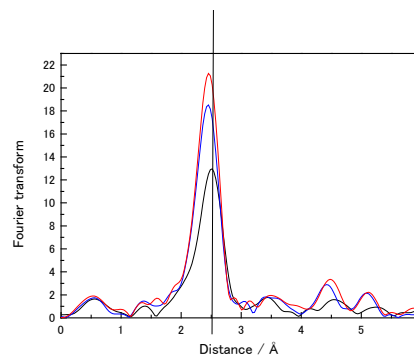


Fig. 2 Fourier transform of Pd nanoparticles treated with various temperature. (Black one 200 °C blue 600 °C and red 800 °C.)

Table 1 Curve Fitting results of Pd nanoparticles.

	N	R / Å	DW / Å	R / %
200 °C	8.4	2.80	0.096	0.76
600 °C	8.4	2.76	0.084	0.45
800 °C	9.2	2.76	0.083	0.22

1 M. Yamauchi, et al. *Synthetic Met* **2005**, 153, 353; T. Teranishi, et al., *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 594.

2 T. Kubota, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 673.

askr@cat.hokudai.ac.jp

Ni₂P/USY 触媒による水素化脱酸素反応 Hydrodeoxygenation by Ni₂P/USY catalysts

高垣敦¹, Ara Cho,¹ S. Ted Oyama^{1,2,*}

¹ 東京大学大学院工学系研究科、〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

² ヴァージニア工科大学、Blacksburg, Virginia 24061-0211, USA

Atsushi Takagaki¹, Ara Cho¹, and S. Ted Oyama^{1,2,*}

¹School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

²Virginia Tech, Blacksburg, Virginia 24061-0211, USA

1 はじめに

水素化脱酸素反応は、バイオマスを急速熱分解して得られる液成分のバイオオイルを、アップグレードするために重要な反応である。Ni₂P をはじめとする遷移金属リン化合物触媒は、水素化脱硫や水素化脱窒素において、高活性・高選択性を有する優れた触媒であるとともに、水素化脱酸素においても有望な材料群であることが、最近見出されている。

本研究では、担持量の異なる Ni₂P/USY 触媒を調製し、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)をモデル化合物とした水素化脱酸素反応を実施し、Ni₂P 触媒の活性を検討した。また、XAFS により触媒のキャラクタリゼーションを行った。

2 実験

担持量の異なる 4 種類の Ni₂P/USY 触媒 (Ni 量として 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mmol/g-support) を合成した。N 触媒は、昇温還元法により調製した。水素化脱酸素反応の評価は、固定床流通系にて行った。0.3g の触媒を用い、圧力は 0.4 MPa とし、水素とともに 5 mol% 2-MTHF を導入した。

触媒のキャラクタリゼーションとして XAFS 測定を行った。Ni₂P/USY およびバルク Ni₂P の Ni K-edge (8.233 keV) を透過法にて測定した。測定は室温にて行い、ビームラインは BL-9C を利用した。

3 結果および考察

低担持量の場合、高い水素化脱酸素活性を示した (図 1)。CO 吸着量から見積もった活性サイト数から算出したターンオーバー速度においても、低担持量の方が 2 倍以上の活性を示した。高担持量では、バルク Ni₂P と同様な EXAFS スペクトルであったのに対し、低担持量では、ピーク強度が低く (特に Ni-Ni)、Ni₂P が微粒子化し高分散されていることがわかった。カーブフィッティングにより求めた Ni-Ni 配位数は、担持量の増加とともに増加し、2.0 (0.5 Ni₂P)、2.2 (1.0Ni₂P)、3.7 (1.5 Ni₂P)、4.1 (2.0Ni₂P)であった。このように、高表面積、高い細孔容積を有す

る担体に、Ni₂P を高分散担持することが水素化脱酸素反応において重要であることがわかった。

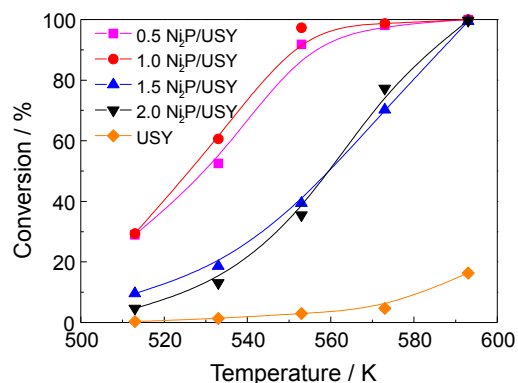


図 1 : Activities of USY-supported Ni₂P catalysts for hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran

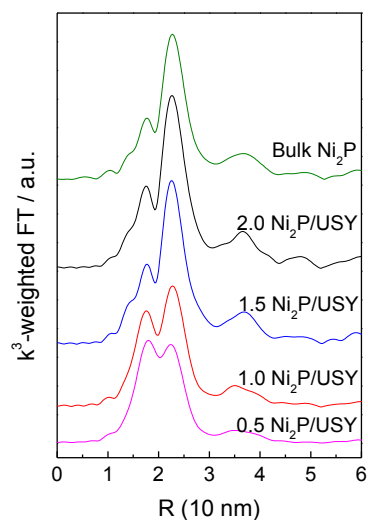


図 2 . Fourier transformed Ni K-edge EXAFS spectra of the bulk Ni₂P and USY-supported Ni₂P catalysts

* ted_oyama@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

XAFS Study of Indium Oxide Modified by Addition of Scandium

Shota HIRAKAWA, Masashi TANAKA, Masakazu IWAMOTO*

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

1 Introduction

Recently, our group revealed that scandium-modified In_2O_3 catalyst was notably active for the direct conversion of ethanol to propene, and the propene yield reached approximately 60% at 30% partial pressure of ethanol [1]. It is important to note that the theoretical maximum yield of propene based on equation ($2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) was 75%, due to the side production of carbon dioxide, and therefore the 60% yield corresponded to 80% of the theoretical maximum value and was sufficiently high. In this study, the effect of scandium addition onto In_2O_3 was examined by using XAFS spectroscopy.

2 Experimental

Indium oxide was commercially obtained from Kanto Chemical Co. Japan. Scandium-loaded In_2O_3 sample was prepared by a conventional impregnation method using scandium acetate. The catalyst was designated as $\text{Sc3}/\text{In}_2\text{O}_3$, where "3" was the amount of loaded scandium (atomic % to that of In). In_2O_3 and $\text{Sc3}/\text{In}_2\text{O}_3$ samples were calcined at 1073 K for 5 h. In the XAFS experiments, the sample was pressed into a self-supporting disk with a diameter of 10 mm, placed in a quartz cell, and heated under flowing N_2 at elevated temperature. The XAFS spectrum of In K-edge was recorded on NW10A of PF-KEK. The spectrum was treated by the REX2000 program.

3 Results and Discussion

Fig. 1 shows the Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS spectra of In_2O_3 and $\text{Sc3}/\text{In}_2\text{O}_3$ heated under flowing N_2 at elevated temperature. The spectra of both samples are similar to each other. The spectra at 298 K exhibited three bands at 1.7, 3.1, and 3.6 Å (no phase-shift correction). These bands were assigned to the contributions of In-O and two kinds of In-In. The magnitude of all bands gradually decreased at the higher temperatures, suggesting the disorder of atomic distribution by thermal vibration of a crystal lattice.

The structure parameters calculated from the EXAFS data using the least-square method are summarized in Table 1. The coordination number (CN) of In-O for In_2O_3 is 6.0 at 298 K and then those decreased at higher temperature. This result showed that the oxygen vacancies formed during heat-treatment on the parent In_2O_3 . Such an oxygen vacancy would induce the reduction of In_2O_3 , in particular at the reaction condition such as reductive atmosphere [1]. On the other hand, the CN values of $\text{Sc}/\text{In}_2\text{O}_3$ were constant at even high temperature. For $\text{Sc}/\text{In}_2\text{O}_3$, the formation of oxygen vacancy was greatly prevented. Therefore, the anti-

reducibility of In_2O_3 is improved by the addition of Sc, which resulted in longer lifetimes of the In_2O_3 catalysts [1]. One can suggest that there would be a certain type of surface defects on In_2O_3 which might work as initiation sites of the reduction of oxide during the reaction and that the Sc atoms would be loaded on the sites to prevent the reduction. The similarity of the radius of Sc^{3+} ion of six-coordination, 0.75 Å, to that of six-coordinated In^{3+} ion, 0.80 Å, might support the suggestion.

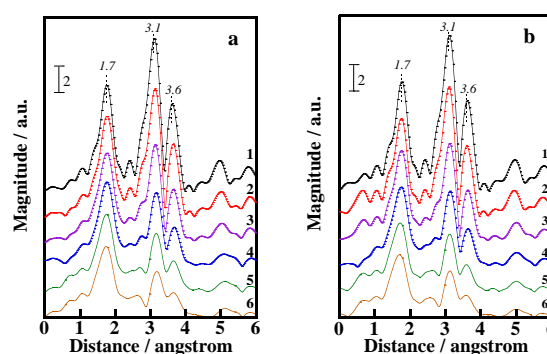


Fig. 1: Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS spectra of (a) In_2O_3 and (b) $\text{Sc3}/\text{In}_2\text{O}_3$ heated under flowing N_2 at elevated temperature. (1) 298, (2) 373, (3) 473, (4) 573, (5) 673, and (6) 773 K.

Table 1: Structure parameters of In_2O_3 and $\text{Sc3}/\text{In}_2\text{O}_3$ heated under flowing N_2 at elevated temperature

		shell	CN ^a	R (Å) ^b	σ^2 (Å ²) ^c
In_2O_3	298 K	In-O	6.0	2.16	4.4×10^{-3}
	373 K	In-O	6.2	2.16	5.2×10^{-3}
	473 K	In-O	6.3	2.16	6.4×10^{-3}
	573 K	In-O	6.0	2.15	6.4×10^{-3}
	673 K	In-O	5.8	2.14	6.9×10^{-3}
	773 K	In-O	5.6	2.14	7.4×10^{-3}
$\text{Sc3}/\text{In}_2\text{O}_3$	298 K	In-O	5.9	2.16	4.2×10^{-3}
	373 K	In-O	6.0	2.16	4.9×10^{-3}
	473 K	In-O	6.0	2.15	5.6×10^{-3}
	573 K	In-O	6.2	2.15	6.9×10^{-3}
	673 K	In-O	6.2	2.14	7.9×10^{-3}
	773 K	In-O	6.1	2.13	8.6×10^{-3}

^a Coordination number. ^b Interatomic distance. ^c Debye-Waller factor.

References

[1] M. Iwamoto *et al.*, *Chem. Lett.* **41**, 892 (2012); *Chem. Eur. J.* **19**, 7214 (2013).

* iwamoto@res.titech.ac.jp

分子集合体の巨視的運動の仕組み解明を目指して To Reveal the Mechanism on Macroscopic Motion of Molecular Assembly

景山義之^{1,*}

¹北海道大学大学院理学研究院化学部門, 〒060-0810 札幌市北区北十条西 8

Yoshiyuki Kageyama^{1,*}

¹Hokkaido Univ., N10 W8 Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

1 はじめに

生体の動きのようなしなやかな運動を、人工的な分子集合体によって構築することは、超分子科学の一大テーマです。

私たちのグループでは、オレイン酸を主構成分子とした数百 μm サイズの分子集合体を対象に、自発的運動の仕組みの解明と、受動的（光刺激応答的）な運動発現を目指した研究を展開しています。

この巨視的な運動に際し、分子集合体の中で分子の集積挙動がどのように変化しているのか、マイクロビーム X 線小角散乱(BL-4A)によって解析させて頂いており、その進展を報告させていただきます。

2 実験

オレイン酸とアゾベンゼン誘導体を水中で混合すると、ベシクル型、螺旋型、釣鐘型など多様な形の集合体を形成します。それぞれの試料からの散乱像を得るために、顕微鏡がセットアップされた BL-4A マイクロビーム X 線小角散乱測定系(多層膜分光器、9–12 KeV)にて、試料を松浪 No.00 のカバーガラスに挟んで計測を行いました。

3 結果および考察

散乱像の取得は、ガラスによる X 線の吸収や、集合体の柔軟な構造特性などにより苦労しました。しかし、露光時間 30 秒で、いくつかの集合体からの散乱像を得ることができました。

このうち、光刺激応答による巨視的な運動が小さい釣鐘型の分子集合体は、逆ヘキサゴナル型の分子集積によって形成されていることが分かりました。また、光照射による巨視的運動が小さくても、散乱像から求められる d-空間は変化しており、内部では、分子の集積状態が変化していることが分かりました。

一方、光刺激にダイナミックに応答する螺旋型の集合体については、いくつかの集合体からの散乱像取得に成功しているものの、その数は少なく、継続実験が必要です。

4 まとめ

本研究は、まだ実験途上の段階です。これまでの PF での実験結果に基づいた研究成果は、学会誌(図 1)^[1]および学会発表^[2]で高く評価されており、PF の共同利用に心より感謝する次第です。



図 1：英国王立化学会速報誌 *Chemical Communications* の Featured Article / HOT Article として採用される。図は採用予定の表紙画。^[1]

謝辞

装置管理、セットアップ、および測定手法について教授して頂いた飯田厚夫先生(KEK)に感謝申し上げます。共同実験者の北畑裕之、菱田真史、武仲能子、住野豊の各先生には、計測の支援を頂き、お礼申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Kageyama, N. Tanigake, Y. Kurokome, S. Iwaki, S. Takeda, K. Suzuki, T. Sugawara, *Chem. Commun.* DOI: 10.1039/C3CC43488E (2013).

成果

- 1 受賞（景山義之）：第 93 日本化学会春季年会講演賞。2A7-10 ○景山義之・皂優太・池上智則・谷掛成歩・武田定「アゾベンゼン誘導体の光異性化によってアクティベートされるオレイン酸のソフトな分子集積体の巨視的回転反転ダイナミクス」(2013 年 3 月)
- 2 招待講演（景山義之）：第二回次世代の物質科学・ナノサイエンスを探る研究会「波長選択的な自己集積体の巨視的回転運動制御」(2013 年 1 月)

* y.kageyama@mail.sci.hokudai.ac.jp

XAFS study on local structure of supported catalysts prepared by arc-plasma deposition

Satoshi Hinokuma¹, Yasuo Katsuhara², Noriko Yamashita², Hayato Kogami², Keita Ikeue^{1,2} and Masato Machida^{1,2*}

¹Kyoto University, Kyoto 615-8520, Japan

²Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

1 Introduction

A dry catalyst preparation using plasmas has attracted considerable attentions. The main advantage of the arc-plasma method should be its applicability to bimetallic nanoparticles. Recently, we have reported a novel preparation route of Pd-Fe catalysts using pulsed arc-plasma deposition, which enables the one-step deposition of bimetal nanoparticles from two bulk metals [1]. In the present work, we have applied the dual-mode arc-plasma method for the preparation of Pd-Fe/Al₂O₃ catalysts to study their local structure by means of XAFS.

2 Experiment

Pd-Fe/Al₂O₃ catalysts were prepared by pulsed cathodic arc-plasma method. The bimetal catalysts were prepared with synchronous or asynchronous pulses for the generation of two plasmas from each cathodic arc source, which are denoted as “syn” and “asyn”, respectively.

The structure of the catalyst was characterized by EXAFS. EXAFS was recorded in transmission mode on NW-10A, PF-AR, KEK (Proposal No. 2012G749). The EXAFS data were processed by Athena and Artemis software packages.

3 Results and Discussion

Local structures of Pd and Fe were investigated by XAFS. Figure 1 shows Fourier transforms of Pd K-edge EXAFS for 1.0wt% Pd-1.2wt% Fe/Al₂O₃ prepared by dual-mode arc-plasma method together with two references (Pd foil and PdO) without corrections for phase shifts. When the coordination shells were filtered, the best curve-fitting was obtained and resultant structural parameters including phase shift corrected *r*-values are shown in Table 1. For all of the Pd-Fe/Al₂O₃, the shells indicated two intense peaks attributable to the Pd-O and Pd-Pd bond. However, a shoulder at about 2.2 Å was observed for Pd-Fe/Al₂O₃(syn). The best fit was finally achieved when the contribution of a Pd-Fe shell (*r*=2.70 Å, CN=0.5) attributed to a Fe₃Pd₁(*Pm-3m*) along with Pd-Pd (*r*=2.73 Å, CN=0.8) was taken into consideration. This result is in agreement with EDX analysis taken from single nanoparticles in our previous research [1]. Therefore, it is considered that dual-mode arc-plasma method by synchronous pulses should be necessary for the deposition of bimetal nanoparticles. Pd-Fe/Al₂O₃(asyn) exhibited a much weaker peak due to a Pd-Pd shell (*r*=2.71 Å, CN=0.6) than Pd-Fe/Al₂O₃(syn).

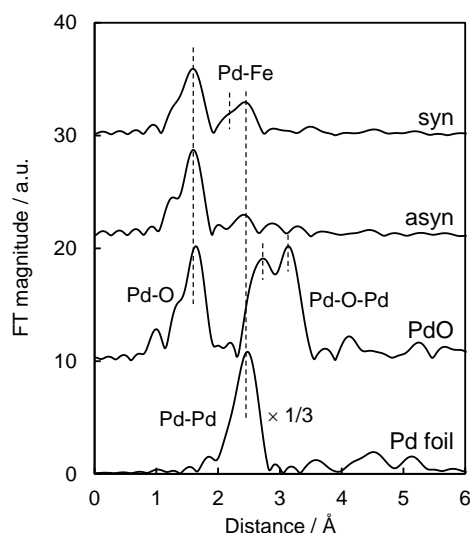


Fig. 1 Fourier transforms of k^3 -weighted Pd K-edge EXAFS of Pd-Fe/Al₂O₃.

Table 1 The fitting parameters obtained from Pd K-edge EXAFS analysis of Pd-Fe/Al₂O₃

	shell	CN ^a (±0.2)	<i>r</i> /Å ^b (±0.03)	σ ² /10 ⁻² Å ^{2c} (±0.05)	R/%
syn	Pd-O	2.7	2.01	0.45	2.0
	Pd-Fe	0.5	2.70	0.65	
	Pd-Pd	0.8	2.73	0.59	
asyn	Pd-O	2.7	2.01	0.27	2.5
	Pd-Pd	0.6	2.71	0.59	
PdO	Pd-O	4.0	2.02	0.27	0.5
	Pd-O-Pd	4.0	3.05	0.52	
	Pd-O-Pd	8.0	3.43	0.55	
Pd foil	Pd-Pd	12.0	2.74	0.59	0.1

Interval of *k*-space to *r*-space of FT is 3.0-16.0 Å⁻¹.

^aCoordination number. ^bInteratomic distance. ^cDebye-Waller factor.

Acknowledgement

This study was supported by "Elements Science and Technology Project" from MEXT Japan and partially supported by MEXT program "Elements Strategy Initiative to Form Core Research Center".

References

[1] S. Hinokuma, *et al.*, Catal. Today, **201**, 92 (2013).

* machida@kumamoto-u.ac.jp

科学捜査のための放射光蛍光 X 線分析を用いた
 ポリエステル単繊維の異同識別
 Discrimination of single polyester fibers for forensic examination
 using synchrotron radiation x-ray fluorescence spectrometry

西脇芳典

高知大学教育学部, 〒780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1

Yoshinori Nishiwaki

Faculty of Education, Kochi University, 2-5-1 Akebono-cho, Kochi, 780-8520, Japan

1 はじめに

近年、我が国を震撼させるような強盗・殺人等の重要犯罪が多発している。この際、犯人が気づかずに犯罪現場に残す微細試料が犯罪を立証するための重要な証拠試料になることがある。証拠物件を厳密かつ客観的に判断するため、科学捜査の果たす役割は非常に大きく、その重要性はいつそう高まっている。微細試料の鑑定ではその材質を明らかにするだけでなく、異同識別が求められる。自動車のトランクマットはポリエステルで構成され、殺人事件等の際、自動車のトランクに入れられた被害者に付着することがある[1]。事件現場から得られる単繊維は概ね長さ 1cm、太さ 20 μ m 程度である。ポリエステル単繊維から、触媒・顔料由来の数～数十 ppm オーダーの微量元素を実験室系の分析機器で検出するのは困難である[2]。本課題では、BL-4A においてポリキャピラリー集光した放射光蛍光 X 線分析をポリエステル単繊維の異同識別に応用したので報告する。

2 実験

国産自動車から 10 種類のトランクマットを収集した。トランクマットは 1 種類か 2 種類の繊維から構成され、グレー 6 種類、黒 5 種類、白 5 種類の合計 16 種類の繊維が得られた。それぞれから約 10 mm の単繊維片を 5 片ずつ採取した。試料ホルダーには 4 cm 角のアクリル板中心に縦 1cm 横 3 cm の穴をあけたものを用いた。単繊維の上下にテープを貼り、試料ホルダーに保持した。

ポリキャピラリーを用いて集光し、約 25 μ m の 12keV の単色 X 線を試料に照射した。蛍光 X 線は、Si(Li)半導体検出器を用いて計測した。単繊維は太さが 20 μ m 程度と細いので、X 線と検出器の焦点とデジタル顕微鏡の焦点を合わせて実験を行った。

3 結果および考察

微量元素によってポリエステル単繊維を異同識別するため、16 種類の試料について放射光蛍光 X 線分析を行った。放射光蛍光 X 線分析による単繊維の異同識別の例を示すため、白色単繊維(a)、(b)の蛍光 X 線スペクトルを図 1 に示す。白色単繊維(a)から Ca、Fe、Zn、Ge が、(b)から Sb、Ti、Co、Zn が検

出された。現在生産される 99%以上のポリエステルには、重合触媒として Sb か Ge が用いられていることが広く知られている。Zn、Co などの金属化合物はエステル交換触媒として使用されている。Ti、Ca は白色顔料として添加されている。このように、従来検出が困難であった触媒・顔料由来の元素を非破壊で単繊維から検出することができた。これらの元素を用いて異同識別を試みたところ、全ての単繊維を明瞭に識別することができた。

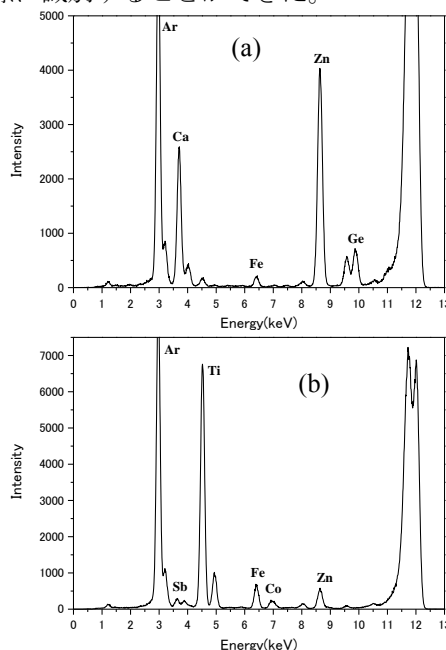


図 1：ポリエステル単繊維の蛍光 X 線スペクトル

4 まとめ

本課題により、放射光蛍光 X 線分析はポリエステル単繊維を異同識別するための有効な手法であることが強く示唆された。多くの試料に適用し、精度の高い手法であることを示したい。

参考文献

- [1] Bresee, R. R., *J. Forensic Sci.*, **32**, 510 (1987).
 [2] Koons, R. D., *J. Forensic Sci.*, **41**, 199 (1996).

* nishiwaki@kochi-u.ac.jp

XAFS 法による陽イオン交換機能を有する配位高分子の局所構造解析 Local Structural Analysis of Cation-Exchange Coordination Polymer by XAFS

半田友衣子*

独立行政法人産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門, 〒305-8569 つくば市小野川 16-1
Yuiko Tasaki-Handa

Research Institute for Environmental Management Technology, Advanced Industrial Science and
Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, 305-8569, Japan

1 はじめに

「配位高分子」または「MOF」は、金属イオンと有機架橋配位子の連続構造が形成する高分子型金属錯体である。新しい機能性材料として、ガス吸着剤、磁性材料、触媒、イオン交換体などとして着目されている[1]。その中で、著者は溶媒抽出に用いる di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (Hdehp, 図 1 (a))とランタノイドイオンが形成する配位高分子に着目した。Hdehp は、ランタノイドイオンに選択的な溶媒抽出試薬として提案された[2]。有機溶媒中で 1 : 6 錯体を形成する (図 1 (b)) が、金属イオンおよび Hdehp 濃度が高いときに、Hdehp が 2 つの金属イオンを架橋した配位高分子([Ln(dehp)₃], 図 1 (c))となることが知られていた[3]。アルキル鎖同士の疎水性相互作用で、図 1 (d)に示す層状構造を形成すると報告されている[4]。著者らは、[Ln(dehp)₃]が、水溶液中で中心金属イオンが交換すること、さらにレアアース選択性があることを明らかにした[5]。

本研究は、[Ln(dehp)₃]のイオン交換特性を評価するために、XAFS 法により、中心金属の局所構造を調べることを目的とする。まず、[Ln(dehp)₃]の中心金属による配位距離の違いを比較した。さらに、[Ce(dehp)₃]の中心金属が 1 部 Er に交換した[Er_(x)Ce_(1-x)(dehp)₃]を調製して、それぞれの配位距離を [Ce(dehp)₃]および[Er(dehp)₃]と比較した。

2 実験

2.1 [Ln(dehp)₃]の合成

60 mM Hdehp と 20 mM LnCl₃ (Ln = Ce, Sm, Er)を 80/20 (vol%)エタノール/水混合溶媒中で混合した。すぐに白色の固体が析出するが、1 晩放置して沈殿させた後、エタノールで数回洗浄、さらにアセトン中で超音波洗浄してから濾過して乾燥した。

2.2 [Er_{0.1}Ce_{0.9}(dehp)₃]の調製

[Ce(dehp)₃] を Er (NO₃)₃ 水溶液で 24 時間振とうした後、濾過して、[Er_{0.1}Ce_{0.9}(dehp)₃]を調製した。イオン交換率は、水溶液中の Ln³⁺濃度を ICP-発光分析 (Shimadzu ICP-9000)で定量して決定した。

2.3 XAFS 測定

2.1 と 2.2 の通り調製した試料の Ln_{III} 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。[Ln(dehp)₃]は粉末にして均一にすることが困難であるので、ライトルを用いて蛍光法で測定した。測定は BI-9C を利用して室温で行った。

得られた XAFS スペクトルは Athena と Artemis を用いて処理し、k3 の重みづけをしてフーリエ変換とカーブフィッティングした。

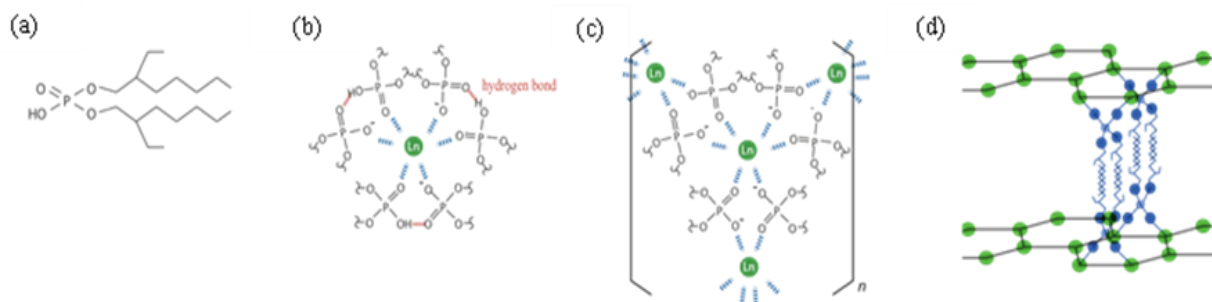


図 1 (a) Hdehp、(b) 有機溶媒中における Ln-Hdehp 錯体、(c) (d) Ln-Hdehp 配位高分子の構造

3 結果と考察

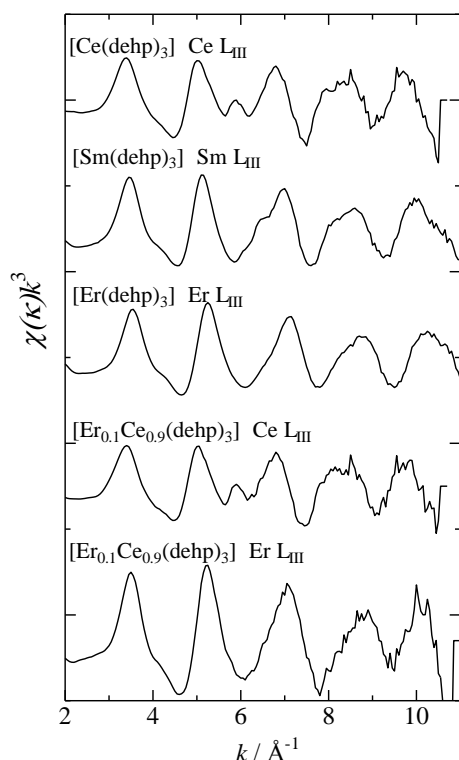


図2 XAFS スペクトル

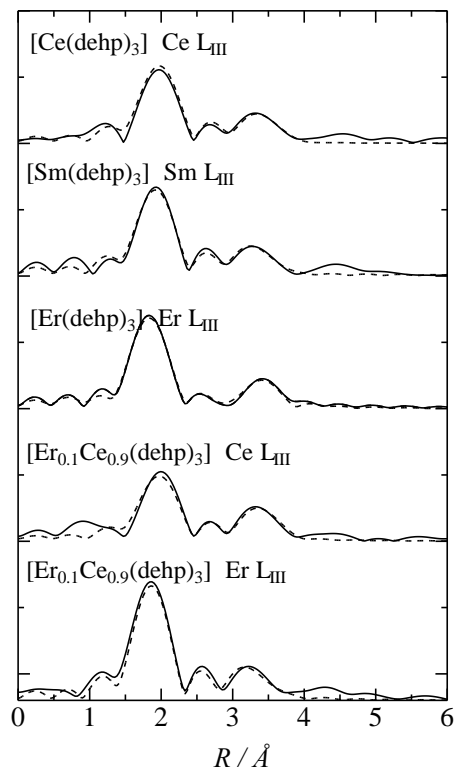


図3 動径構造関数

図2と図3に XAFS スペクトルと Ln-O についてのフーリエ変換の結果を示す。また、表1にフィッティングの結果をまとめる。配位数は全て6であることがわかっているが、フィッティング結果はそれよりも小さい値となった。試料調製が適当でなく、自己吸収が起こったためと考えられる。今回は、 $R+\Delta R$ の値のみを議論する。

[Ce(dehp)₃]、[Sm(dehp)₃]、[Er(dehp)₃]の結果を比較すると、イオン半径が小さくなると配位距離が短くなっている。さらに、6配位の Ln³⁺と酸素のイオン半径の和に等しいことがわかった。一部 Er に交換した[Er_{0.1}Ce_{0.9}(dehp)₃]では、Ce と Er の局所構造はそれぞれ、[Ce(dehp)₃]と[Er(dehp)₃]に等しいことがわかった。このことから、2つの異なる構造が混在していることがわかる。現在、2つのイオンの局所構造が、[Ln(dehp)₃]のイオン交換特性に与える効果を検討している。

表1 XAFS パラメータ

		$R+\Delta R$ / \AA	ΔE / eV	σ^2 / \AA^2	CN
[Ce(dehp) ₃]	Ce L _{III}	2.37	6.7	0.0035	3.6
[Sm(dehp) ₃]	Sm L _{III}	2.31	6.8	0.0050	4.0
[Er(dehp) ₃]	Er L _{III}	2.23	5.4	0.0035	4.8
[Er _{0.9} Ce _{0.1} (dehp) ₃]	Ce L _{III}	2.37	6.7	0.0042	4.0
	Er L _{III}	2.23	6.7	0.0035	5.8

参考文献

- [1] S. R. Batten, S. M. Neville, and D. R. Turner (2009) *Coordination Polymers*, Cambridge UK: RSC Publishing.
- [2] D. F. Peppard, J. P. Faris, P. R. Gray, and G. W. Mason, *J. Phys. Chem.* **57**, 294 (1953).
- [3] T. Harada, M. Smutz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 649 (1970).
- [4] Y. Trifonov, E. Legin, D. Suglobov, *Radiokimiya*, **24**, 422 (1985).
- [5] Y. Tasaki-Handa, H. Sato, M. Torimura, M. Tanaka, A. Wakisaka, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, in press.

* yuiko-tasaki@aist.go.

In-situ EXAFS study on spent NiCoMo HDS catalyst during regeneration

Yoshimu Iwanami*¹, Tomohiro Konishi¹, Nobuharu Kimura¹, Shin Miyagi¹,
Hitoshi Abe², Hiroaki Nitani², Yasuhiro Niwa², Masaharu Nomura²

¹JX Nippon Oil & Energy Corporation, 8 Chidoricho, Naka-ku, Yokohama, 231-0815, Japan

²KEK-PF, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

Introduction

The hydrodesulfurization (HDS) catalysts used in oil refineries are deactivated through use [1]. However, the spent catalysts can be reused after a regeneration process in which coke deposits on the catalyst are removed. From an environmental standpoint, the regeneration of spent catalysts is becoming increasingly important. We must gain a better understanding of the regeneration process, so as to optimize the regeneration conditions, such as the temperature, time and air flow rate, with the goal being wider use of regenerated catalysts. Previous studies have shown that the HDS activities of regenerated CoMo and NiCoMo catalysts vary depending on the regeneration temperature and the regeneration time. It was thought that the time required for regeneration would vary depending on the air flow rate during regeneration. In this study, we investigated the chemical-state change of the Mo species on a NiCoMo spent catalyst during regeneration by way of *in-situ* Mo K-edge EXAFS measurements, the objective being to optimize the regeneration time and air flow rate.

Experimental

In this study, we regenerated an aluminum oxide-supported NiCoMo spent catalyst which had been used in a refinery. In the regeneration process, Mo sulfides (the active Mo species) on the spent catalyst are converted to Mo oxides through oxidation. The chemical-state changes of the Mo species were observed by way of Mo K-edge *in-situ* EXAFS measurements in transmission mode on station NW10A of the Photon Factory Advanced Ring (PF-AR). Regeneration was performed by placing the spent catalyst in an *in-situ* EXAFS cell and heating at the regeneration temperature (T °C) under flowing air atmosphere at different flow rates. The catalyst was kept under a flowing nitrogen atmosphere as it was being heated to the target temperature, T °C. Once the target temperature was reached, the nitrogen gas was changed to air and EXAFS spectra were collected at one-minute intervals.

Results and Discussion

The EXAFS Fourier transforms (FTs) obtained at the regeneration temperature T °C and the air flow rate V ml/min are shown in Figure 1. The shapes of the EXAFS FTs changed over time during regeneration. Thus, we focused our attention on the Mo-S peaks originating from Mo sulfide on the catalyst in the EXAFS FTs. We

found that the peak disappeared around 15 minutes after the start of regeneration. This suggests that the Mo sulfide on the catalyst had been completely converted to Mo oxide, that is, the regeneration was complete at that time. Hence, this time may represent the minimum time required for regeneration.

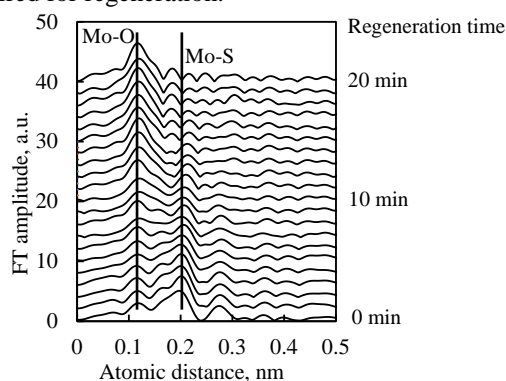


Fig. 1: FTs of Mo K-edge EXAFS of NiCoMo catalyst.

We then examined the EXAFS FTs of catalysts regenerated at various air flow rates. Eventually, we determined the relationship between the air flow rate and the minimum regeneration time at regeneration temperature T °C, as shown in Figure 2, in which the air flow rate V ml/min was defined as 1 and the minimum regeneration time at the air flow rate V ml/min was also defined as 1. We found that the minimum regeneration time decreased almost linearly as the air flow rate increased.

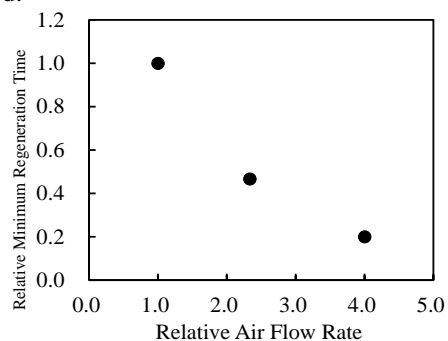


Fig. 2: Air-flow-rate vs. regeneration time.

References

[1] A. Nishijima *et al.*, Catalyst Deactivation, 39 (1987).

*yoshimu.iwanami@noe.jx-group.co.jp

***In situ* and simultaneous observation of Palladium Redox and Oxygen Storage/Release Reactions in Pd/Sr-Fe-O Perovskite Catalysts using Dispersive XAFS**

Masao Kimura^{1,*}, Yasuhiro Niwa², Kenichi Uemura¹, Toru Nagai¹,
Yasuhiro Inada^{2,*3}, Masaharu Nomura²

¹Adv. Tech. Res. Lab., Nippon Steel & Sumitomo Metal Co., Chiba 293-8511, Japan

²Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, 305-0801, Japan

(Present)³ College of Life Sciences, Dept. of Appl. Chem., Ritsumeikan University, Kusatsu, 525-8577, Japan

1 Introduction

Gasoline engines generally operate near the stoichiometric air-to-fuel ratio, and three-way catalysts (TWCs) are used to convert pollutant emissions—carbon monoxide (CO), unburned total hydrocarbons (THC), and nitrogen oxides (NO_x)—into carbon dioxide (CO₂), water (H₂O), and nitrogen (N₂). In an actual engine, the time lag of the gas control system results in the fluctuation of exhaust emissions between the reduction and oxidation condition. In these catalysts, thus, structural changes in precious metals and oxygen deficiency during reduction and oxidization (RedOx) reactions are of great importance in understanding the mechanism itself.

In this study, a new type of Pd/Sr-Fe-O perovskite catalysts for exhaust emissions was developed [1]. The catalyst is composed of nano-sized domains of perovskite phases, such as Pd/SrFeO₃, and showed low emissions of CO, THC, and NO_x in the exhaust gas from two-wheeled vehicles. In this instance, the catalytic performance of the new catalyst was the same as or better than conventional TWCs, even though the amount of loaded precious metals was cut by 70%

2 Experiment

The change of palladium states in the catalyst during RedOx reactions was investigated by switching the flow gas between 4 vol.% H₂-He and 20 vol.% O₂-He [1]. *In situ* DXAFS measurement was carried out for an early stage of reactions just after switching the gas between H₂/He and O₂/He. Here, the change of oxygen content, as well as the change of Pd valence, could be monitored simultaneously by monitoring the change of the average density of the specimen through the X-ray absorbance in the pre-edge region.

In situ and time-resolved observation of palladium states were carried out using a reaction cell with quick-scanning XAFS (QXAFS) and dispersive XAFS (DXAFS [2]) techniques. *In situ* QXAFS and DXAFS measurements around the Pd K-edge were carried out at NW2A and NW10A of KEK/PF-AR.

3 Results and Discussion

A newly developed palladium-promoted Sr-Fe-O (Pd/Sr-Fe-O) catalyst showing good performance has a unique “multi-phase-domain” structure in which a single

grain is composed of nano-sized domains of the three phases SrFeO_{3-δ}, Sr₄Fe₆O_{13-δ}, and SrFe₁₂O_{19-δ}, and small clusters with Pd^{II}O-like structures are located near the surface region of the oxide grains.

We proposed and demonstrated a new analytical technique for the simultaneous observation of the redox reaction of palladium and the oxygen storage/release process during redox-gas cycles using dispersive XAFS with a time resolution of less than 20 ms. We have succeeded in revealing a strong correlation between the redox of palladium and the oxygen storage/release in the Pd/Sr-Fe-O catalyst as follows. Reduction from Pd^{II} to Pd⁰ begins just after the introduction of H₂/He gas, with a simultaneous increase in the oxygen deficiency (δ) in perovskite-type SrFeO_{3-δ} and Sr₄Fe₆O_{13-δ}. After the completion of the Pd reduction, the recovery (decrease) of δ follows. Contrary to this sequence, oxidation from Pd⁰ to Pd^{II} begins after an incubation period, after which the change in δ precedes. The palladium oxidation and the increase of δ then progress simultaneously [1].

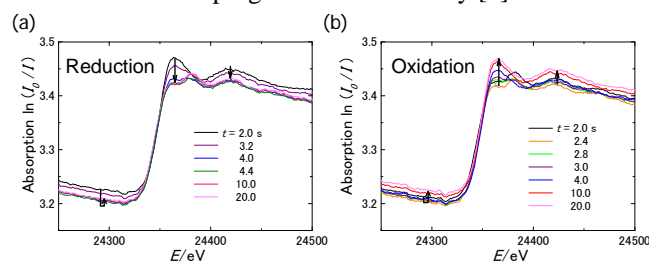


Figure 1 Spectral changes obtained by *in situ* DXAFS measurements during the RedOx reactions for the new catalyst with 3.0 mass% Pd that was measured under gas-closed conditions at $T = 673$ K (a) in H₂, $P = 18.5$ kPa, and (b) in O₂, $P = 47.2$ kPa. The arrows in the figures show the time evolution of the spectra.

References

- [1] Kimura, M., Niwa, N., Uemura, K., Nagai, T., Inada, Y., & Nomura, M.: *Materials Transactions*, 54(2), 246-254 (2013).
[2] Inada, Y., Suzuki, A., Niwa, & Nomura, M.: *AIP Conf. Proc.*, 879, 1230-1233 (2006).

* kimura.67m.masao@jp.nssmc.com

Orientation of silicon phthalocyanine thin films revealed using polarized X-ray absorption spectroscopy

Tetsuhiro Sekiguchi*, Yuji Baba, Iwao Shimoyama, Norie Hirao, Mitsunori Honda, Juzhi Deng
Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195 Japan

1 Introduction

High degrees of molecular orientation play an important role in the enhancement of the carrier density in organic semiconductors. One of promising methods to control the orientation can be proposed that oriented films be prepared as a result of polymerization of monomers on the atomically flat surface. In the present study, we have prepared reactant films of silicon phthalocyanine dichlorides (SiPcCl_2) where Pc refers to phthalocyanine ring, which is an organic semiconductor, on graphite substrates and the product films through hydrolysis and dehydration polymerization by annealing. We have investigated the atomic configuration and orientation of the films using x-ray absorption fine-structures (NEXAFS) spectroscopy and XPS.

2 Experiment

NEXAFS spectra were measured with total electron yields (TEYs), which were recorded by monitoring the sample drain current. Oriented thin films were prepared by the solution process: Saturated SiPcCl_2 solutions were prepared by dissolving it into n-hexane ($\text{n-C}_6\text{H}_{14}$) solvent; The solutions were dropped on HOPG substrates, which were followed by spinning and annealing at ca. 350 °C. It has been reported that SiPcCl_2 in solution turns to $[\text{SiPcO}]_n$ polymers by heating owing to hydrolysis ($\text{Si-Cl} \rightarrow \text{Si-OH}$) and dehydration polymerization ($\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si}$) [1].

3 Results and Discussion

Figure 1-f shows Si 1s NEXAFS spectrum for the thin films produced from SiPcCl_2 solution after annealing. It shows two marked resonances at 1847.2 eV and ~1852.6 eV; here, the latter is not observed for the reactant SiPcCl_2 (Fig. 1-a)[2]. Areas of these resonances depend on incident angles of x-rays, which manifests that the silicon phthalocyanine planes are oriented. To determine the direction of molecular orientation, it is important to know what the resonances originate from. Thus, the spectrum was compared with those for several reference compounds as shown in Fig. 1-b, -c, and -d. It is worthy to note that the resonance at ~1852 eV is observed only for two substances in which the centered metal Si is bonded to oxygen of hydroxy group (Fig. 1-c and 1-d). Therefore, the higher energy peak can most probably be assigned to $\sigma^*(\text{Si-O})$ resonance. The lower energy peak at 1847.2 eV of Fig. 1-f was assigned to $\sigma^*(\text{Si-N})$ resonance, which is consistent with the fact that reference compounds all having Si-N bond in Pc ring all represent the lower energy peak as well.

To confirm the mentioned assignments, molecular orbital calculations under Z+1 approximation were

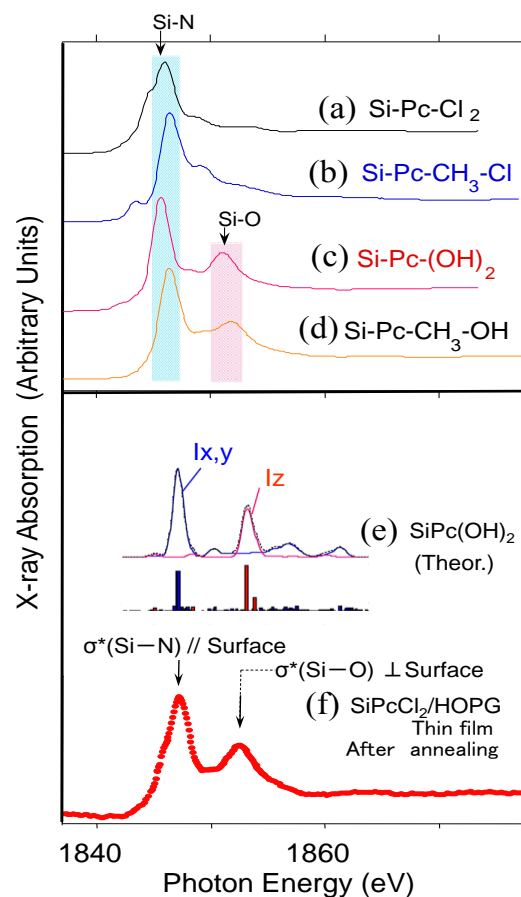


Fig. 1: (a-d) Si 1s NEXAFS for powdered reference compounds. (e) Simulated Si 1s spectra for SiPc(OH)_2 structure, which was calculated by the HF method under Z+1 approximation. Blue and red bars denote probabilities of electronic transitions horizontal and perpendicular to Pc plane, respectively. $I_{x,y}$ and I_z show their convoluted curves with 1eV width. (f) Si 1s NEXAFS for the thin film prepared from SiPcCl_2 solution followed by annealing at ca. 350 °C.

performed for SiPc(OH)_2 structure (Fig. 1-e). The results reveal that the lower energy feature originates from $\sigma^*(\text{Si-N})$ and the higher one from $\sigma^*(\text{Si-O})$. Moreover, it was found that transition moments for $\sigma^*(\text{Si-N})$ and $\sigma^*(\text{Si-O})$ align horizontal and perpendicular to Pc plane, respectively.

In summary, the two resonances for reaction products were consistently assigned. With the help of the assignment, it was concluded that SiPcO chain is oriented with Si-O axis perpendicular to the graphite surface.

References

- [1] C.W. Dirk *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1539 (1983).
- [2] T. Sekiguchi *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **42**, 863 (2010).

* sekiguchi.tetsuhiro@jaea.go.jp

Interaction of Acridine Orange Base with the ZnO Surfaces

K. Ozawa^{1,*}, M. Suzuki², R. Tochikubo², H. Kato², and K. Mase³¹Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8551, Japan²Hirosaki University, Hirosaki 036-8560, Japan³Institute of Materials Structure Science, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Tetrathiafulvalene (TTF), a π -conjugated organic molecule, is a prototypical electron donor molecule in organic charge transfer salts. The molecule also exhibits an electron-donating character on the Au surface [1] and graphene [2]. Acridine orange base (AOB, Fig.1) is another π -conjugated molecule with an electron-donating character on the polycrystalline Au surface [3]. These molecules, however, behave differently on the ZnO surfaces; our recent study shows that charge is transferred from the adsorbed AOB layer to single crystal ZnO surfaces, whereas TTF acts as an electron acceptor on the ZnO surfaces [3].

Analysis of TTF adsorption state on the ZnO surfaces reveals that not all of adsorbed TTF acts as an electron acceptor but a fraction of TTF do [3]. A part of TTF is in a neutral state, while decomposition species are also formed on the surfaces at room temperature. Decomposed species donate some amount of charge to ZnO so that the net charge transfer between the adsorbed TTF layer and the ZnO surface is determined by the ratio of anionized TTF to decomposed TTF.

In order to understand the charge transfer mechanism between AOB and ZnO, it is crucial as a first step to know how AOB interacts with the ZnO surfaces. In the present study, we have investigated the adsorption state of AOB on three ZnO surfaces, i.e. ZnO(10-10), (0001) and (000-1), by photoelectron spectroscopy (PES) and x-ray absorption spectroscopy (XAS).

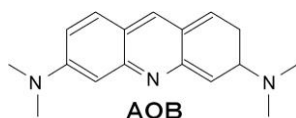


Fig. 1 Molecular formula of acridine orange base (AOB).

2 Experiment

AOB was purified by sublimation at 120°C under the flow of N₂ before use. AOB was then deposited on the ZnO surfaces by using a home-built evaporator under the ultrahigh vacuum condition. The substrate surfaces were kept at room temperature during AOB deposition. The AOB-adsorbed ZnO surfaces were subjected to the PES and XAS measurements at BL-13A immediately after deposition.

3 Results and Discussion

Because of the high reactivity of the surface O atoms toward TTF, the amount of dissociated TTF is proportional to the density of the O atoms on the ZnO

surfaces [3]. Contrastingly, dissociation of AOB is limited on ZnO. The C 1s spectra of adsorbed AOB have a double-peaked lineshape (Fig. 2). The one at the lower binding energy side is associated with the C atoms in the C-C bonds, whereas the C atoms in the C-N bonds contribute to the peak at the higher binding energy side. Lineshape analyses of the C 1s spectra, as well as the N 1s spectra, reveal that the amount of decomposed AOB is less than 20% of the total amount of adsorbed AOB irrespective of the surface orientation. It is thus concluded that charge is transferred from AOB in a molecularly adsorbed state to the ZnO surfaces.

Acknowledgement

Financial support from Asahi Glass Foundation is appreciated.

References

- [1] J. Fraxedas et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 18640 (2011).
 [2] J. T. Sun et al., *Phys. Rev. B* **81**, 155403 (2010).
 [3] K. Ozawa et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 21843 (2011).

* ozawa.k.ab@m.titech.ac.jp

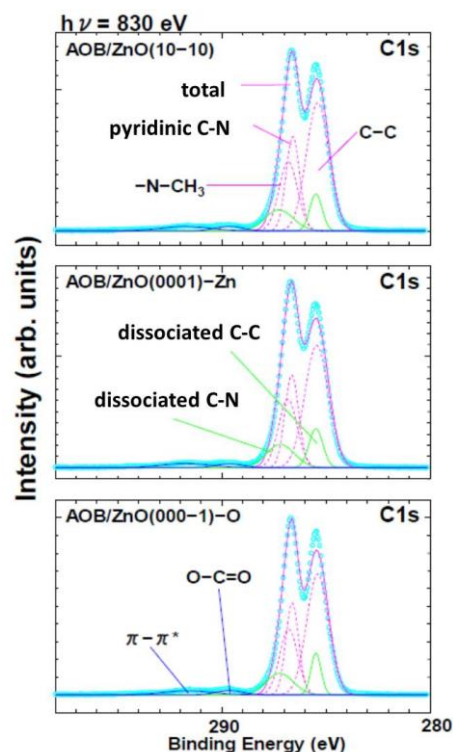


Fig. 2 C 1s spectra of AOB on the ZnO surfaces. The spectra are decomposed into seven contributions using Gaussian functions.

有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス Structure, electronic states and charge-transfer dynamics of organic molecule on electrodes systems

吉信 淳¹

¹ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

¹ISSP, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8581 Japan

1 はじめに

2009年度後期から2012年度前期まで、BL13Aにおいて、「有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス」をいうタイトルで放射光研究を行った。主たる構成グループは、東京大学物性研究所吉信および長谷川グループ、慶応大学理工学部近藤グループ、東京工業大学理学部小澤グループ、筑波大学櫻井グループ、千葉大学坂本グループ、そして高エネルギー加速器研究機構の間瀬グループである。

近年、有機分子を用いたデバイスの研究開発が活発化している。有機分子を用いたデバイスの特性が飛躍的に向上しているが、有機分子-電極界面の電子物性が最も重要な鍵をにぎっている。有機分子-電極系の電子状態は、物質系固有のエネルギー準位だけでなく、電極と有機分子間の電荷移動、エネルギー準位アラインメント、電極基板に対する有機分子の配向など様々な要素が関与する。界面の電子状態を制御しデバイス特性を改善するためには、原子レベルでの有機分子-電極間相互作用の解明が必要である。

本研究では、高度化された BL13A アンジュレータービームラインを利用して、主に高分解能内殻分光、角度分解光電子分光、放射光 STM を用いて、有機分子-電極界面の構造、電子状態さらに電荷移動ダイナミクスを解明することを目的とした。

2 BL13A のエンドステーション

はじめに、いくつかのエンドステーションの構築と整備を行った。現在(2013年7月)の BL13A は2本のビームラインからなるが、本課題の時点では1本であった。3つのエンドステーションの設置が可能であり、串刺し型に配置される。BL13A は真空紫外領域から軟 X 線領域の光 ($h\nu = 30 \text{ eV} \sim 1200 \text{ eV}$) をカバーするアンジュレータービームラインである。表面敏感なモードでの内殻光電子分光で表面の化学状態を評価して、角度分解光電子分光 (ARPES) を行えるというメリットがある。

最上流のエンドステーションは常設装置であり、分析チャンバーに VG シエンタ社の SES200 電子分光器を持つ光電子分光システムである。試料評価チャンバーは、イオンガン、低速電子回折 (LEED)

装置、気体導入バルブなどが設置されており、単結晶試料表面の清浄化が可能である。更に、試料導入チャンバーはロードロックチャンバーと有機分子蒸着チャンバーを兼ねている。SES200 は明るい電子分光器であり、2 次元検出器を備えているので、高分解能内殻光電子分光と角度分解光電子分光測定に適している。

第2位置には、東大物性研・吉信グループの電子分光器 (SECS 社 Phoibos100) と LEED 分析器をもつ超高真空システムが準常設装置として設置されている。試料は液体 He による冷却が可能で (米国 Advanced Research Systems Helitran), 約 30K 以下に冷却できる。主チャンバーには、有機分子の蒸着や試料導入のできる小型チャンバーがゲートバルブを介して連結されている。この装置は、主に高分解能内殻光電子分光による吸着表面の化学状態研究に用いられた。

第3位置には、ユーザー持ち込み装置の設置が可能である。本研究課題では、物性研究所・長谷川研究室が開発した放射光走査トンネル顕微鏡 (SR-STM) 装置を持ち込み、実験を行った。

3 成果

ここでは、いくつかの成果を紹介する。

(1) 酸化物表面へのドナー分子の吸着

有機分子-酸化物接合デバイスへの展開を目指し、電子供与性有機分子を ZnO や SrTiO₃ 表面に吸着させ、吸着分子の化学状態と、基板表面の電子状態を詳細に調べた。Cu や Au などの貴金属表面では電荷供与性を示す TTF や DMTTF が、ワイドバンドギャップ半導体である ZnO と SrTiO₃ 表面で電荷ドナー分子として働き、表面金属転移を引き起こすのかを検証した。吸着によるバンドベンディングの大きさと価電子バンド上端を光電子分光から見積もり、バンドギャップの大きさを加味し、伝導バンド下端の位置を推定した。TTF や DMTTF は、ZnO や Nb ドープした SrTiO₃ 基板では、電子受容体としてふるまうことが明らかになった[1]。

(2) グラフェン表面と原子状酸素の相互作用

SiC 基板にエピタキシャル成長させたグラフェン表面に、白熱させた W フィラメントで生成させた

原子状酸素とグラフェンを真空中で反応させた。高分解能 C1s 光電子分光により、原子状酸素がグラフェン表面に吸着した時の化学種はエポキシ種であることが同定された。260°Cの加熱により酸素は脱離し、可逆的にグラフェンに戻ることが明らかになった[2]。

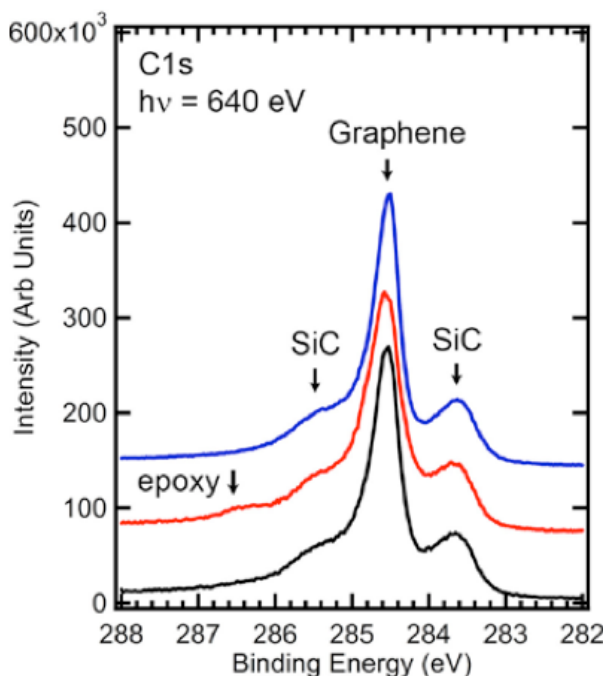


図1 グラフェンに原子状酸素を吸着させ、加熱処理をした時の高分解能 C1s スペクトル。黒:反応前のグラフェン。赤:原子状酸素と反応後のグラフェン。青:260°Cに加熱後のグラフェン。

(3) CH₃S/(Au(111))の吸着構造

高分解能内殻光電子分光により、Au4f スペクトルを測定し、有力な2つのモデルを検討した。その結果、表面アトムの両側にジチオレートが結合するモデルが妥当であることが判明した(慶応大学近藤研究室:論文投稿準備中なので、図は省略)。

(4) 有機分子-電極間の界面2重層

太陽電池の電極緩衝性材料 DC₂PPy と Au 基板の相互作用を価電子帯光電子分光で研究した。2次電子のカットオフより仕事関数変化が得られ、その時の占有軌道のエネルギー準位を価電子帯光電子分光で調べた。その結果、分子中のピリジン基の配向と窒素の結合状態が、界面電気2重層を決める重要なファクターであることが分かった(櫻井グループ)。

(5) Rh(111)の吸着サイトに依存したシクロヘキサンのエネルギー準位接続

Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサンの高分解能 C1s スペクトルを測定した。実験室光源 HeI を用いて価電子帯光電子分光測定を行った。C1s スペクトルでは、2つのコンポーネントとそれに付随する振動構造が観測された。STM によると、シクロヘキサ

ンはオントップサイトとホローサイト(およびそれに準じるサイト)に吸着することがわかっている。異なるサイトに吸着したシクロヘキサン分子は、異なる電子エネルギー準位の接合を示す。オントップサイトに吸着したシクロヘキサンの C1s ピークは 287.3eV に、ホローサイトに吸着したシクロヘキサンは、284.0 eV に主ピークがそれぞれ観測された。

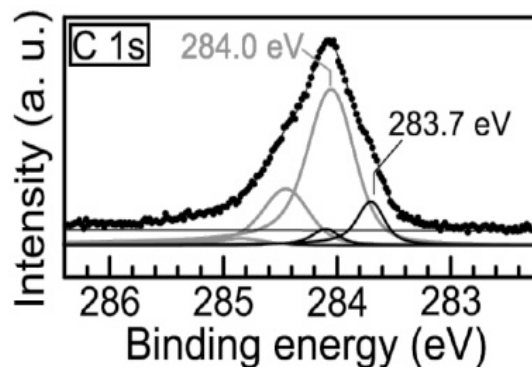


図2 Rh(111)表面に飽和吸着したシクロヘキサンの C1s 光電子スペクトル。hv = 380 eV。

XPS および UPS の結果から、分子が金属表面から離れると結合エネルギーがより浅い方に観測されることがわかった。結合エネルギーの値は、吸着による界面双極子の形成(この場合はプッシュバック効果)と終状態スクリーニング効果により決まることを明らかにした[3]。

(6) 放射光 STM による局所元素分析

これまでに表面に形成された厚さ約 10nm のドットやストライプ構造を用いて、放射光 STM による元素分析を実現してきた。高度化された BL13A を用いて、1 原子層での元素信号分析を試みた。Cu(111)表面に形成された Co 1 原子層の島構造の解析評価を進めている(物性研・長谷川グループ)。

(7) 環状チアジル化合物薄膜の電子構造

千葉大・坂本グループは、ビラジカル分子である環状リアジル分子薄膜の電子状態を光電子分光で研究した(論文準備中)。

謝辞

BL13A の立ち上げとメンテナンスに尽力していただいた KEK-PF の間瀬一彦先生をはじめとするスタッフの方々に感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Ozasa et al., J. Phys. Chem. C, **115** (2011) 21843.
- [2] M. Zakir Hossain, et al., Nature Chem. **4** (2012) 305.
- [3] T. Koitaya, et al., J. Chem. Phys. **138** (2103) 077702.

FeNi 交互積層薄膜の Fe 層に及ぼす歪みの効果

Effect of the structural strain on the magnetism of Fe layer in alternately layered FeNi thin films

酒巻 真粧子*, 雨宮 健太

放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Masako Sakamaki* and Kenta Amemiya

Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

$L1_0$ 型 FeNi 規則合金は垂直磁化膜の候補として期待されている。本研究では Fe や Ni と整合性の高い Cu(001) 単結晶基板を用い、磁気異方性と構造の in situ 観察を行った。これまでに、Fe と Ni を交互に積層しながら X 線磁気円二色性(XMCD)スペクトルを得ることで、Fe と Ni 各層の磁気異方性エネルギーを見積もった。深さ分解 XMCD 法[1]を適用した結果、表面の Fe は Ni に覆われることで垂直磁気異方性が弱まることがわかってきた[2]。しかしながら、この解析は積層に伴う構造変化は考慮されておらず、応用上重要な繰返し数の多い多層膜に対して信頼性に欠ける。そこで RHEED 解析もあわせて磁気異方性と構造の関係について調べた。

2 実験

実験は BL-7A および 16A において試料作製と測定を同じ超高真空チェンバー内で行った。Fe、Cu および Ni は電子衝撃加熱法によって蒸着した。Cu(001)上の Ni は膜厚に応じて格子定数が変化することが知られている。また 9-11 ML で面内から面直へスピン再配列転移することも知られている。そこで wedge 状の Ni($x=3-21$ ML)を下地層として用い、その上に Fe と Ni を交互に n ML 積層することで薄膜の構造と磁気異方性を同時に制御した。XMCD は 500 G で着磁後、残留磁場下で測定を行った。全ての測定は室温下で行い、面直磁化を示す試料に対しては直入射配置(Normal incidence configuration; NI)、面内磁化を示すものに対しては斜入射配置(Grazing incidence; GI)で測定を行った。

3 結果および考察

図 1 は FeNi 薄膜と Ni 下地層の全体の厚さ($n+x$)を変えた時の面内格子定数 a を表す。全体の厚さが 13 ML までは Cu 基板の格子定数に沿った緩やかな変化を示すが、それより厚くなると急速に a が減少する傾向が見られた。図 2 に n ML FeNi 薄膜の Fe L-edge XMCD スペクトルを示す。 $n=4$ を選んだのは Ni に挟まれた Fe 層からのシグナルを得るためである。Ni 下地層の厚さ $x=21$ の時は面直磁化、 $x=8$ の時は面内磁化を示す。軌道磁気モーメントは XMCD

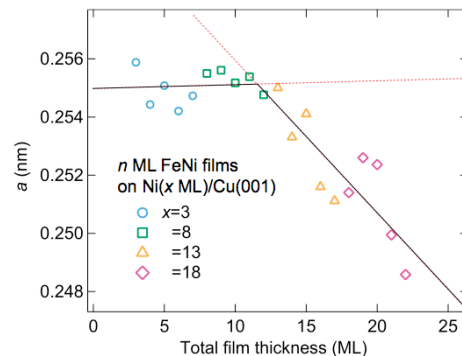


図 1: n ML FeNi/Ni(x ML)/Cu(001)の面内格子定数 a の厚さ依存性。

sum rule 解析[3]から見積もった。それぞれの面内格子定数 a の値も示した。一方 Ni 層に関しては、Ni 下地層の影響を取り除く必要があるため、深さ分解 XMCD 法を適用した。図 3 に Ni 層の成分を抽出した Ni L-edge XMCD スペクトルを示す。 $n=3$ および 5 を採用したのは Fe に挟まれた Ni 層からのシグナルを得るためである。 $(n=3, x=20)$ では面直磁化、 $(n=5, x=8.3)$ では面内磁化を示す。Fe と同じ手順で見積もられた軌道磁気モーメントと a の値を示した。同様に、Fe と Ni いずれも様々な(n, x)の組み合わせ

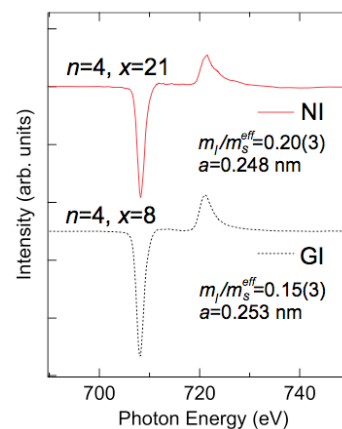


図 2: n ML FeNi/Ni(x ML)/Cu(001)の Fe L-edge XMCD スペクトル。

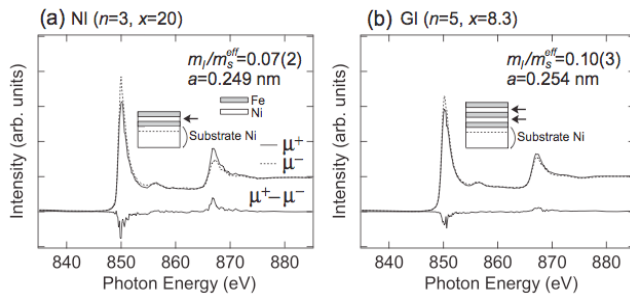


図 3: n ML FeNi/Ni(x ML)/Cu(001)における Fe に挟まれた Ni 層の Ni L-edge XMCD スペクトル。

において軌道磁気モーメントと a の見積りを行った。

全てをまとめた結果を図 4 に示す。グラフ上部には軌道磁気モーメントの面直成分と面内成分を示した。グラフ下部には磁気異方性エネルギー K を導出する近似式: $K = F \cdot (m_l^+ - m_l^-)$ [4] に従って見積もった K の値を示し、いずれも a に対する変化を観察した。 F は比例係数で、Fe は 2.0 meV/u_B、Ni は 3.0 meV/u_B と仮定した。図 4(a)にあるように、Fe は a が小さくなると軌道磁気モーメントの面直と面内成分の差が広がり、 K の値が正に大きくなる傾向が見られた。これは圧縮歪みによって Fe の垂直磁気異方性が増すことを表している。一方図 4(b)にあるように、Ni は磁気異方性の a に対する変化は小さい [5]。L1₀ 型 FeNi の Fe 層に圧縮歪みを加えると、Fe の $d(xy)$ と $d(x^2-y^2)$ 軌道が変調されて垂直磁気異方性が増強されるとの理論的予測も報告されており [6]、Fermi 準位付近の軌道の異方性が Fe の方が大きいためこのような Fe と Ni の違いが生じるものと考えられる。

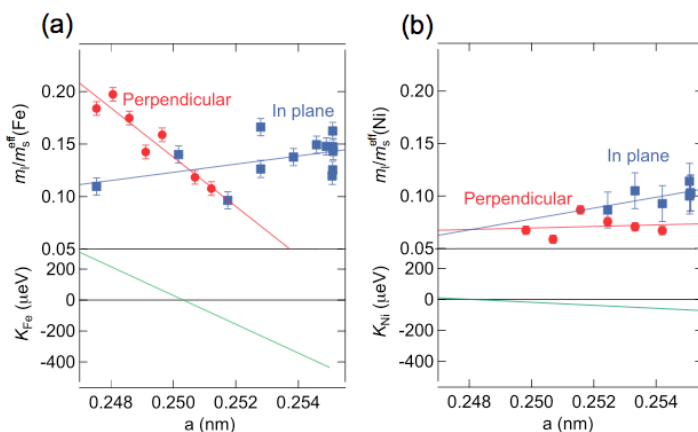


図 4: (a)Fe と (b)Ni の軌道磁気モーメント m_l と磁気異方性エネルギー K の面内格子定数 a 依存性。

4 まとめ

n ML FeNi/Ni(x ML)/Cu(001) 薄膜の各層の構造と磁気異方性を調べた結果、全体の膜厚が 13 ML までは Cu 基板の面内格子定数 a とほぼ同じ値を示すが、それより厚くなると急速に a は小さくなることがわかった。一方 XMCD による軌道磁気モーメント解析から、Ni に挟まれた Fe は圧縮歪みによって垂直磁気異方性が増す傾向にあることがわかった。今後は NiCu 非磁性下地層を用い、歪みと FeNi 層の磁気異方性の関係を定量的に観察し、合理的な予測に基づく磁気異方性制御を目指したい。

参考文献

- [1] K. Amemiya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 936 (2004).
- [2] M. Sakamaki and K. Amemiya, *Appl. Phys. Express* **4**, 073002 (2011).
- [3] B. T. Thole, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992), P. Carra, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [4] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, R865 (1989).
- [5] M. Sakamaki and K. Amemiya, *Phys. Rev. B* **87**, 014428 (2013).
- [6] Y. Miura, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 106005 (2013).

* masako.sakamaki@kek.jp

強磁性 Ni と反強磁性 FeMn の界面における磁気異方性 Magnetic anisotropy at the interface between ferromagnetic Ni and antiferromagnetic FeMn

雨宮健太*, 酒巻真珠子

放射光科学研究施設&構造物性研究センター, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

強磁性/反強磁性界面においては、交換バイアス効果などの興味深い現象が知られているが、本研究では特に磁気異方性に着目し、強磁性 Ni/Cu(100)薄膜と反強磁性 FeMn 薄膜が接した時に、界面における相互作用によって薄膜の磁気異方性がどのように変化するかを調べた。

2 実験

実験はアンジュレタービームライン BL-16A および偏向電磁石ビームライン BL-7A において行った。試料は超高真空チャンバー中で、Ni, Fe, Mn を電子衝撃加熱法によって Cu(100)基板上に蒸着することで作製した。なお、FeMn 薄膜は Fe と Mn の同時蒸着によって作製した。XMCD 測定の一部は 10 Hz の左右円偏光スイッチングを用いて行った。

3 結果および考察

まず FeMn による Ni の面直磁化成分の変化を見積もるために Ni L 吸収端 XMCD を測定した(図 1)。Ni 薄膜自身は 9 ML 程度で面内磁化から面直磁化へと転移することがわかっているが、これに FeMn を蒸着すると、まず FeMn が 10 ML 程度で一旦面直磁化を示す領域が広がり、その後 FeMn が 20 ML 以上になると逆に面内磁化の領域が広がることわかる。

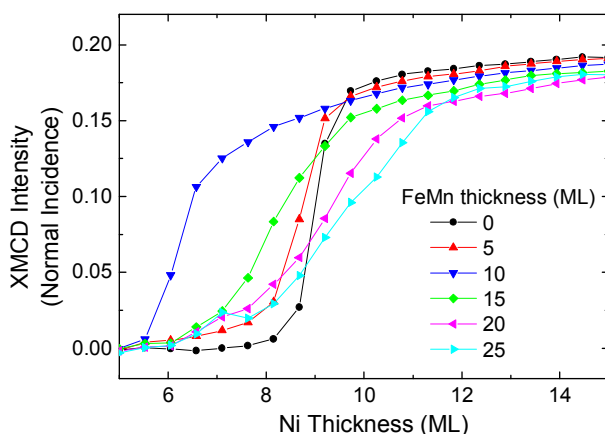


図 1 : 残留磁化に対して直入射条件で測定した Ni L 吸収端 XMCD 強度の Ni および FeMn 膜厚依存性。

次に、界面における磁気状態を調べるために、Ni に対して深さ分解 XMCD 法[1]を適用した。Ni 膜厚は 16 ML とし、FeMn の厚さを変化させながら Ni L 吸収端の深さ分解 XMCD 測定を行った。図 2 に、

いくつかの FeMn 膜厚に対して測定した Ni の深さ分解 XMCD データを示す(電子の脱出深度 λ_e が小さいほど FeMn との界面に敏感になる)。いずれも Ni 全体としては面直磁化である。FeMn がまだ反強磁性になっていない 5 ML の段階では、Ni の XMCD は λ_e によらず一定であり、Ni が一様に磁化されていることがわかる。一方 FeMn が厚くなると λ_e が小さいほど XMCD が弱くなり、界面付近で磁化の面直成分が小さくなっていることを示している。これは、FeMn との相互作用によって、界面付近の Ni の磁化が面内方向に傾いていることを示唆する結果である。

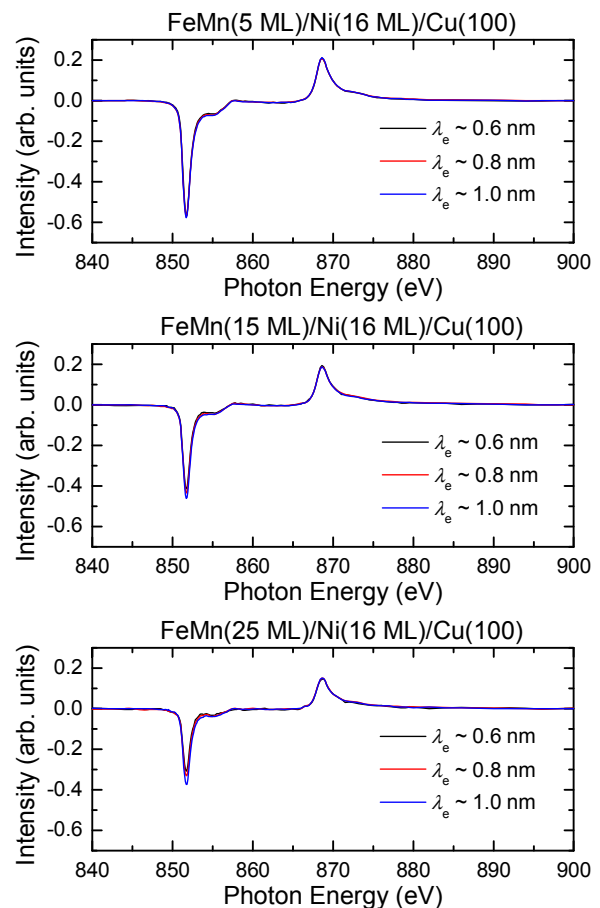


図 2 : 異なる検出深度(λ_e)に対する Ni L 吸収端 XMCD スペクトルの FeMn 膜厚依存性。

参考文献

[1] K. Amemiya et al., Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 936.

* kenta.amemiya@kek.jp

Segregation of Nitrogen in SiON layer on Si measured by angle-resolved photoelectron spectroscopy

Makoto Wada^{1*}, Mariko Arita¹, and Yoshiharu Enta¹

¹Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan

1 Introduction

The development of high-k dielectric gate insulators has been extensively performed from the demand of further integration in MOS-FET devices. Silicon oxynitride (SiON) film is one of the strong candidates for the high-k materials. It is necessary for high-quality silicon oxynitride films to control the depth profile of nitrogen.

In the previous study, we investigated SiON layers on Si(100) formed by exposing N₂O gas, which has a low toxicity in comparison with other oxynitridation agents[1]. In this study, we report segregation of nitrogen in the SiON layers measured by angle-resolved photoelectron spectroscopy.

2 Experimental

SiON layers were thermally grown on Si(100) substrate with 99.999% N₂O gas at pressures in the range of 10⁻² Pa - 100 Pa. The substrate was annealed by resistive heating. The nitrogen distributions were investigated by chemical-shift components in Si 2p core-level spectra. The photon energy was set at 160 eV. The obtained spectra were deconvoluted by a least-square fitting procedure using the spin-orbit split Voigt functions for four components associated with silicon substrate, suboxide, nitride, and oxide.

3 Results and Discussion

Figure 1(a) shows Si 2p core-level spectra of a SiON layer (thickness of 3.9 Å) on Si(100) grown at a N₂O pressure of 10⁻² Pa and at a substrate temperature of 800 °C for 3600 s. Three peaks at binding energies of ~ 1.5eV, 2.5eV, and 4.0eV correspond to suboxide, silicon nitride, and silicon oxide components, respectively. As can be seen in this figure, the silicon oxide component is increased and the silicon nitride component is decreased, as a detection angle of photoelectrons with respect to surface normal increases. This result indicates that nitrogen in the SiON layer is segregated near the interface between the SiON layer and the silicon substrate. The reason can be considered as follows. In the reaction of oxynitridation, N₂O gas dissociates into N₂ and O and thus nitridation and oxidation occur independently on the surface. Under the condition of the low N₂O pressure of 10⁻² Pa and the high reaction temperature of 800 °C in Fig. 1(a), oxygen atom adsorbed on the surface is not stable and thus quickly desorbs from the surface as a volatile SiO molecule[2]. On the other hand, nitrogen strongly bonds to substrate silicon and stably exists on the surface.

Namely, the silicon nitride is formed at the initial stage of the growth and works as a nucleus, where the silicon oxide is subsequently formed. This reaction mechanism can be responsible for the nitrogen segregation near the interface. We have also observed by real-time photoelectron spectroscopy (RPS) that nitridation initially occurs, followed by oxidation.

On the other hand, no segregation of nitrogen can be seen in the SiON layer grown at the pressure of 5×10⁻² Pa in Fig 1(b). This is because the oxide can be initially formed owing to increasing the N₂O pressure, as well as the nitride. We have also obtained the same result by RPS.

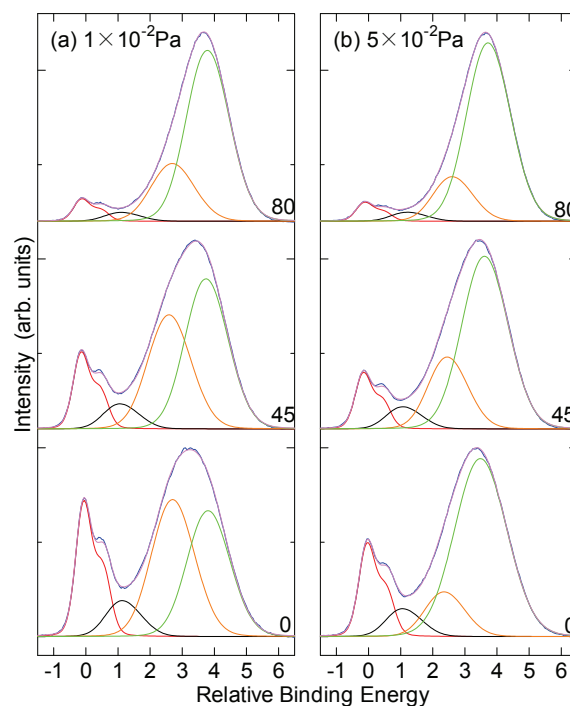


Fig. 1 Si 2p core-level spectra from SiON layers on Si(100) thermally grown at N₂O pressures of (a) 10⁻² Pa and (b) 5×10⁻² Pa. The substrate temperature is 800 °C and the growth duration is 3600 s. The detection angle (polar angle) of photoelectrons is changed between 0° and 80°.

References

- [1] Y. Enta et al., Thin Solid Films 500, 129 (2006).
- [2] Y. Enta et al., J. Phys. Conf. Ser. 235, 012008 (2010).

* h12GS211@stu.hirosaki-u.ac.jp

角度分解光電子分光による SrVO₃ 極薄膜の電子状態
Electronic states of SrVO₃ ultrathin films
studied by angle-resolved photoemission spectroscopy

吉松公平^{1,2,*}, 坂井延寿¹, 小林正起¹, 堀場弘司¹, 吉田鉄平², 藤森淳², 尾嶋正治^{3,4}, 組頭広志^{1,5}

¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

³東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

⁴東京大学放射光連携機構, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

⁵JST さきがけ, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Kohei Yoshimatsu^{1,2,*}, Enju Sakai¹, Masaki Kobayashi¹, Koji Horiba¹, Teppei Yoshida¹,
Atsushi Fujimori¹, Masaharu Oshima^{3,4}, and Hiroshi Kumigashira^{1,5}

¹KEK-PF, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²Department of Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-0033, Japan

³Department of Applied Chemistry, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

⁴Synchrotron Radiation Research Organization, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

⁵JST-PRESTO, 4-1-8 Honchou, Kawaguchi, 332-0012, Japan

1 はじめに

強相関酸化物薄膜では、その膜厚を薄くしていくとバルクとは異なる物性を取ることが多数報告されている。その1つが膜厚依存の金属絶縁体転移 (MIT) である。この MIT は各々の臨界膜厚にばらつきはあるものの、伝導性強相関酸化物薄膜では例外なく観測されている。その起源として薄膜の低次元化に伴う量子化が提唱されている[1]が、未だ統一的に理解されていない。そこで本研究では、典型的な強相関伝導性酸化物である SrVO₃ (SVO) を用いて、極薄膜の電子状態を観測することで次元性の低下が系に与える影響を明らかにするとともに膜厚依存 MIT の起源解明を目的とした。

2 実験

実験は BL28A で、我々が建設改良を行っているレーザー分子線エピタキシー & *in-situ* 光電子分光複合装置[2]を用いて行った。2-5 ML の SVO 極薄膜はパルスレーザー堆積法により基板温度 950°C, 真空度 $\sim 10^{-8}$ Torr の条件で Nb-SrTiO₃ (001) 基板上に作製した。SVO 薄膜の膜厚は高速電子線回折による回折スポットの強度振動により制御した。角度分解光電子 (ARPRS) 測定は直線偏光を用いて $h\nu = 88$ eV, 測定温度 20 K で行った。スペクトルの全エネルギー分解能はおよそ 30 meV に設定した。

3 結果および考察

図 1 に (2-5 ML) の SVO 極薄膜の垂直放出方向の ARPES スペクトルを示す。SVO 膜厚が薄くなると、フェルミ準位 (E_F) 上の状態密度が減少し 2ML で完全に消失している様子が見て取れる。これは 2-3ML で SVO 極薄膜が金属絶縁体転移を起こしてい

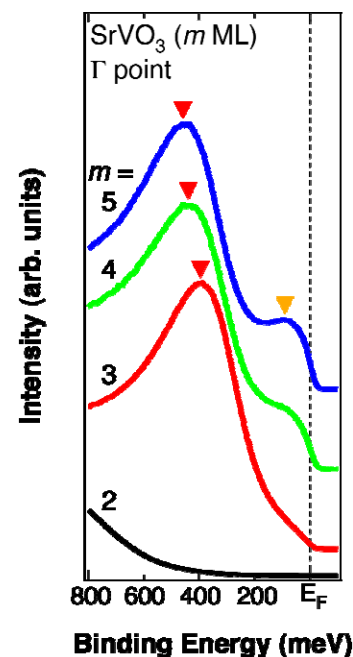


図 1 : 2-5 ML の SVO 極薄膜の垂直放出方向の角度分解光電子スペクトル。観測されたピークの位置を色付き三角形で示す。

ることを意味しており、過去の角度積分光電子分光による結果と一致する[3]。一方で、SVO 薄膜の膜厚が 3 ML 以上ではスペクトル上にピーク構造があることが見て取れる。これら観測されたピークの起源を明らかにするため、SVO 薄膜の膜厚が 5 ML 以上で量子化状態由来の構造が観測されていること[4]を考慮して、2-5 ML の SVO においても位相シフ

ト量子化則によるピーク位置のシミュレーションを行った。その結果を図 2 に示す。4 ML と 5 ML の SVO では ARPES スペクトルで観測されたピーク位置が位相シフト量子化則によるシミュレーションで再現できていることから、SVO 極薄膜の膜厚が 4 ML 以上では量子井戸による電子状態の記述が適当であると考えられる。一方で、3 ML 以下はピーク位置が再現できていない。これは、3 ML の SVO ではその膜厚が薄すぎるため定在波が立たず、量子井戸状態は成り立たないことを示唆している。そこでこの電子状態の起源を明らかにするため、より強い局在状態を仮定した単純 Hückel 法を応用した電子状態シミュレーションを行った。ここでは V 3d 電子が二次元の SVO 層内はバルクと同様に動き、層間は移動積分 t_z でホッピングすると仮定した。得られた局在状態のピーク位置を図 2 に示す。Hückel 法によるシミュレーション結果は、3 ML の SVO のピーク位置を良く再現している。これは V 3d 電子の局在が非常に強くなっていることを意味しており、図 1(a)の E_F 上の状態密度の減少も同様に理解できる。

以上の結果を元に、膜厚依存 MIT の起源を考察すると以下ようになる。金属絶縁体転移の臨界膜厚である 3 ML において、その電子状態は量子井戸ではなく、Hückel 法の範疇で記述できる局在状態であることから、金属絶縁体転移は軌道選択的な量子化に伴うモット絶縁化[4]ではなく、次元性の低下による V 3d 電子の局在化によるものと考えられる。

4 まとめ

典型的な強相関伝導性酸化物である SVO を用いて ARPES により極薄膜の電子状態を観測し、次元性の低下が系に与える影響を調べた。その結果、4 ML 以上の SVO 極薄膜ではその電子状態は位相シフト量子化則で記述できる量子化状態であった。しかしながら、膜厚依存 MIT の臨界膜厚である 3 ML においては、量子井戸による電子状態の描像は破綻しており、Hückel 法で記述できる局在状態が電子状態を支配している。以上から、SVO における膜厚依存 MIT は次元性の低下による V 3d 電子の局在化によるものと考えられる。

参考文献

- [1] J. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 161102(R) (2011).
- [2] K. Horiba *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3406 (2003).
- [3] K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 147601 (2011).
- [4] K. Yoshimatsu *et al.*, Science **333**, 319 (2011).

* k-yoshi@apc.titech.ac.jp

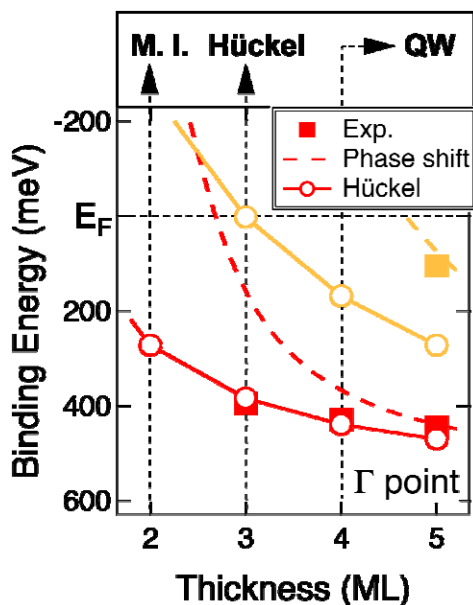


図 2 : 2-5 ML の SVO 極薄膜の Structure plot。図 1 の ARPES によるピーク位置と位相シフト量子化則および Hückel 法によるシミュレーション結果がプロットされている。

Ni₂P(10-10)の表面電子状態のリン偏析に伴う変化 Change in the Surface Electronic Structure Induced by P Segregation

枝元一之^{1,*}, 今西沙織¹, 掛札洋平¹, 小澤健一²

¹立教大学理学部, 〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

²東京工業大学物質科学専攻, 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kazuyuki Edamoto^{1,*}, Saori Imanishi¹, Yohei Kakefuda¹, Ken-ichi Ozawa²

¹Rikkyo University, 3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan

²Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

1 はじめに

遷移金属リン化合物は、石油中に含まれるイオウ分を取り除く水素化脱硫反応(HDS)に対して高い触媒活性を有することが最近見出された[1]。中でも、Ni₂P は特に活性が高く、ジベンゾチオフェンを用いたモデル反応の研究では 100%近い驚異的な転化率を持つことが報告されている[1]。最近、燃料中のイオウ分について世界的に法的規制が強まっており、HDS についてさらなる高機能性触媒の必要性が高まるなか、Ni₂P は次世代の高機能 HDS 触媒として注目を集めている。

Ni₂P をはじめとする化合物触媒において、反応活性点は金属サイトと考えられている。しかし、金属サイトの活性が強すぎると、HDS において吸着した S 原子が強く結合して脱離しないため、活性点が被毒されて触媒活性は失われてしまう。Ni₂P においては、P 原子が部分的に活性点をブロックする（アンサンプル効果）、あるいは Ni との結合により電子状態を安定化させる（リガンド効果）等の効果により、Ni の活性を適度に下げて触媒活性を維持すると考えられている。我々は、Ni₂P(10-10)表面において、300°C以上に加熱すると表面上にリンが偏析し、それに伴い LEED パターンが(1×1)から c(2×4)に変化することを見出した[2]。STM による構造解析においても、Ni₂P(10-10)を加熱すると 200°Cで(1×1)表面が得られ、それ以上に加熱するとリンの偏析により表面第 1 層が P 原子となる c(2×4)領域が形成されてこれが(1×1)領域と共存することが報告されている[3]。加熱に伴うリンの偏析は、アンサンプル効果およびリガンド効果の増大を通じて表面の触媒活性に大きく影響すると考えられる。したがって、リンの偏析挙動とそれに伴う表面電子状態の変化を解明することは、Ni₂P の触媒活性の本質を解明する上で重要である。今回、我々は、放射光を用いた角度分解光電子分光(ARPES)により、Ni₂P(10-10)の表面電子状態のリンの偏析に伴う変化について研究を行った。

2 実験

研究に用いた Ni₂P 単結晶は、物質・材料研究機構において大谷茂樹博士により作成されたものである。(10-10)サンプルは、放電加工により厚さ約 1 mm のディスク状に切り出し、ダイヤモンドペーストおよびアルミナ懸濁液で鏡面になるまで研磨した。その後サンプルは超高真空系内に設置し、Ar⁺イオン衝撃(3 keV、試料電流 20 μA、15 分)と加熱(400°C、30 分)のサイクルを繰り返すことにより清浄化した。以上の手順で清浄化した Ni₂P(10-10)表面では、オージェ電子スペクトルにおいて不純物は観測されず、LEED では c(2×4)パターンが観測された。

光電子分光測定は、高エネ研、PF の BL-3B で行った。ARPES 測定は、電子検出系としてマルチチャンネルプレートを装着した 180°同心半球型電子エネルギー分析器(VSW HA54)を用いて行った。測定系の角度分解能は±1°、全エネルギー分解能は $h\nu = 41$ eV において 120 meV であった。入射角は一貫して 45°であり、入射面および検出面はともに[-12-10]方向に平行とした。超高真空系のベース圧は、 1.0×10^{-10} Torr であった。

3 結果および考察

図 1 は、Ni₂P(10-10)の、検出角 0°および 7°で測定した ARPES スペクトルである。1.2 eV 付近に見られるバンドは、バルクの Ni3d-P3p 混成バンドに帰属されている[4]。実線は、400°Cに加熱後の表面のスペクトルであり、グレーの線はそれを軽微に Ar⁺イオン衝撃(0.5 keV, 1 μA, 5 分)した後のスペクトルである。軽微なスパッタリングの結果、バルクバンドはほとんど影響を受けないが、1 eV 以下にみられる 3 つのピーク(S₁, S₂, S₃)はほぼ消失する。したがってこれらのピークの始状態は表面の状態に敏感であり、表面に局在したものと考えられる。これらは波数ベクトルの表面平行成分に関して分散を示すため、微量の不純物に起因するものとは考え難く、よってこれらを表面構造に敏感な表面準位に同定した。

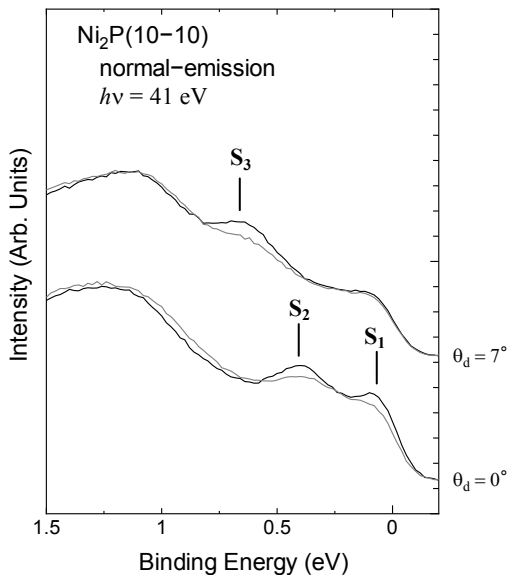


図 1. Ni₂P(10-10)の ARPES スペクトル。

図 2 は、Ni₂P(10-10)の[-12-10]方向で測定した検出角に依存した ARPES スペクトルの二次微分強度を、波数ベクトルの表面平行成分に関してグレイスケールでプロットしたものである。Ni₂P(10-10)の(1×1)および c(2×4)構造の表面ブリルアンゾーンの模式図を図 2 の上部に示した。

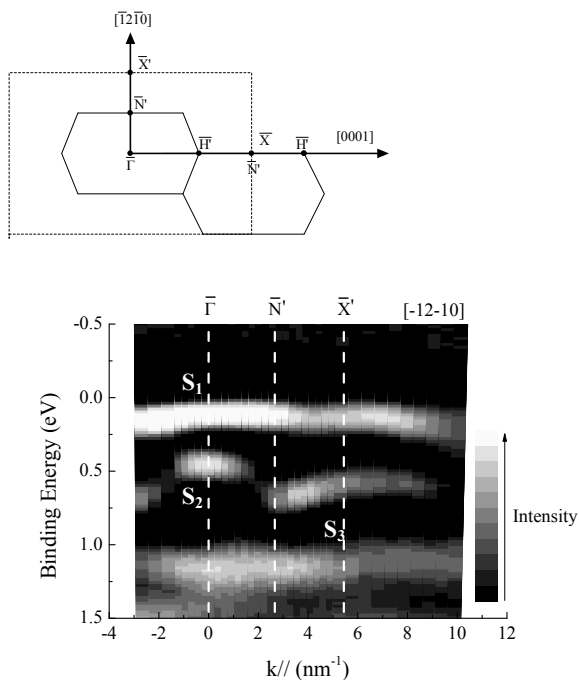


図 2. Ni₂P(10-10)の(1×1) (点線) および c(2×4)構造(実線)の表面ブリルアンゾーンと、[-12-10]方向の二次元バンド構造。

以前に我々は Ni₂P(10-10)について[0001]方向にそって ARPES 測定をおこない、[0001]方向のΓ点、および N'点近傍にそれぞれ 0.4 eV および 0.6 eV に表面準位を見出した[4]。これらは、それぞれ S₂ および S₃ 準位に対応すると考えられる。S₁ 準位は今回新たに見いだされた。この準位のピークは、光のエネルギーが高くなるにつれて強度が減衰するため、前回の実験条件(hν = 68 eV)では検出できていなかった可能性がある。

図 3 は、軽微な Ar⁺イオン衝撃を行った表面(a)、およびその表面を 200°C (b)、240°C (c)、280°C (d)、320°C (e)、360°C (f)で加熱した後測定した ARPES スペクトルを示したものである。左右のパネルは、それぞれ検出角 0°および 7°で測定したスペクトルを示している。軽微な Ar⁺イオン衝撃により、全ての表面準位はほぼ消失する。その表面を 200°C で加熱すると、鋭い S₂ 準位のピークが出現する。しかし、加熱温度の上昇とともにこのピークは幅広くなり、強度は減衰する。一方、S₁ および S₃ のピークは 200°C に加熱した表面ではほとんど観測されず、240°C 以上の温度で加熱すると加熱温度の上昇とともに強度が増大する。ピーク強度の増大は、300°C 以上ではほぼ飽和に達する。S₁、S₂、S₃ のピーク強度を加熱温度に関してプロットした図を図 4 に示す。図 4 には、P LMM オーজেピークと Ni MVV オーজেピークの強度比を加熱温度に関してプロットした図を、挿入図として示した。

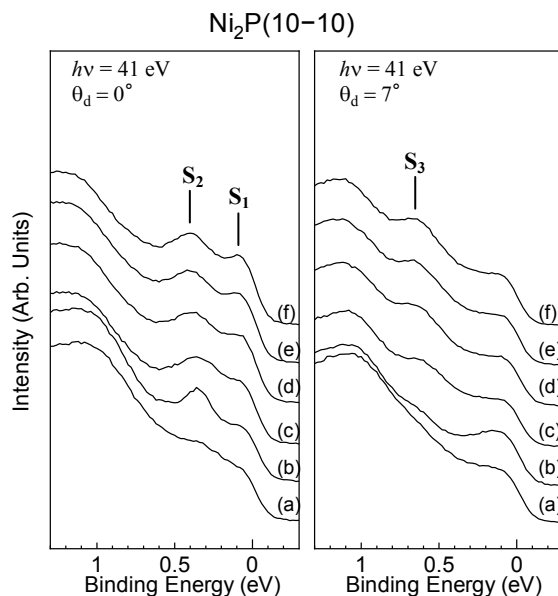


図 3. 軽微な Ar⁺イオン衝撃を行った表面(a)、およびその表面を 200°C (b)、240°C (c)、280°C (d)、320°C (e)、360°C (f)で加熱した後測定した ARPES スペクトル。左右のパネルは、それぞれ検出角 0° および 7°で測定。

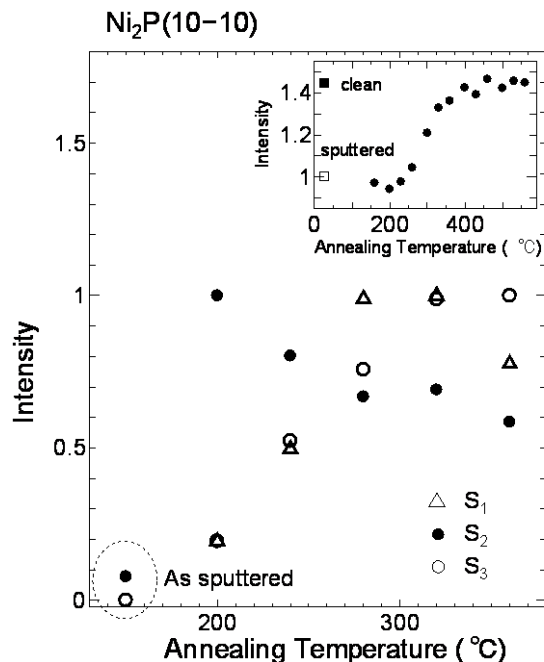


図 4. S_1 , S_2 , S_3 のピーク強度の加熱温度依存性。(ピーク強度は、それぞれのピーク強度の最大値を 1 として規格化。) 挿入図は、P LMM / Ni MVV オージェピーク強度比の加熱温度依存性。

従来の研究により、 Ar^+ イオン衝撃した $\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ 表面を加熱すると、加熱温度 200°C において理想表面に近い (1×1) 表面が形成され、それ以上に加熱すると 260°C – 330°C の加熱温度領域で P の表面上への偏析が起こり、偏析した P 原子により $c(2 \times 4)$ 領域が形成され、それ以上の温度では (1×1) 領域と $c(2 \times 4)$ 領域が共存した表面となることが示されている[2,3]。 260°C – 330°C においてリンの表面への偏析が急速に進むことは、図 4 挿入図においてこの温度領域で P LMM / Ni MVV オージェピーク強度比が急速に増大することからも示される。 200°C で極大となり、それ以上の温度で加熱すると減少する S_2 のピーク強度の挙動は、 (1×1) 領域の面積の変化と対応していると考えられ、 S_2 準位は $\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ 表面における (1×1) 領域に形成されている表面準位と結論できる。一方、 S_1 および S_3 のピークは、リンの偏析の進行とともに強度が増大しており、これは $c(2 \times 4)$ 領域の面積の変化に対応していると考えられる。したがって、 S_1 および S_3 は、 $c(2 \times 4)$ 領域に局在した表面準位と結論できる。 $\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ における $c(2 \times 4)$ 表面の構造について、Guo らは STM と DFT 計算による解析を行い、 $[0001]$ 方向の Ni ズグザグ原子列が 1 列ごとに欠損し、残った Ni ズグザグ原子列上に P 原子列が $[0001]$ 方向に延びる、Missing Row + Added Row モデル(MRAR モデル)を提案している[3]。この場合、最表面は付け加わった P 原子列となる。 S_1 および S_3

のピーク強度の入射光エネルギー依存性は、Ni 3d の光イオン化断面積特有の共鳴[5]を示さず、これはこれらの準位が $c(2 \times 4)$ 領域において表面第 1 層を形成する P 原子列中に形成されていることを示唆するものである。よって、本研究の結果は、STM により提案されている MRAR モデルを支持するものと言える。

4 まとめ

$\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ 表面の電子状態について、放射光を用いた ARPES による研究を行った。 Ar^+ イオン衝撃(3 keV、試料電流 $20 \mu\text{A}$ 、15 分)と加熱(400°C 、30 分)のサイクルを繰り返すことにより清浄化した表面は $c(2 \times 4)$ LEED パターンを示した。この表面には少なくとも 3 つの表面準位が形成されていることが ARPES スペクトルの解析により分かった。スペクトルの加熱温度依存性の解析より、 Γ 点近傍に 0.4 eV 付近に形成されている表面準位は (1×1) 領域に局在しており、他の 2 つの表面準位は $c(2 \times 4)$ 領域に局在していることが分かった。共鳴光電子分光の解析より、 $c(2 \times 4)$ 領域における 2 つの表面準位は、第 1 層 P 原子列中に形成されていることが示唆された。

謝辞

Ni_2P の単結晶試料をご提供いただいた物質・材料研究機構の大谷茂樹博士に、心より感謝いたします。また、測定においてお世話になった PF のスタッフの皆様にも心より感謝いたします。本研究は、文部科学省私立大学戦略的基盤形成事業 (2008 – 2012) により実施したものである。

参考文献

- [1] S. T. Oyama, *J. Catal.* **216**, 112 (2005).
- [2] S. Imanishi et al. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **10**, (2012) 45.
- [3] D. Guo et al. *Surf. Sci.* **604**, 1347 (2010).
- [4] K. Edamoto et al. *Solid State Commun.* **150**, 1120 (2010).
- [5] K. Edamoto, *Appl. Surf. Sci.* **269**, 7 (2013).

Spin-polarized surface states localized in subsurface layers of Pb/Ge(111)

Koichiro Yaji^{*1,2} and Tetsuya Aruga^{2,3}

¹Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwanishi, Chiba 277-8581, Japan.

²JST CREST, Saitama 332-0012, Japan.

³Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto, 606-8502, Japan.

Introduction

Discovery of the Rashba effect at solid surfaces has been attracting significant interests because of a possibility of new physics related with surface spin transport/accumulation. Here, the size of spin splitting is orders of magnitude larger than those in semiconductor heterojunctions. Most of the known surface Rashba systems were based on the surfaces containing heavy element atoms. However, recently, we have discovered the spin-polarized surface states localized in subsurface layers of the Ge substrate on Br/Ge(111), Tl/Ge(111) and Bi/Ge(111) due to the surface Rashba effect [1-3]. In the present study, we report that such spin-polarized surface states are also formed in one-monolayer Pb adsorbed Ge(111) (Pb/Ge(111)- β) system.

Experiment

Angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) and spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy (SARPES) were performed at KEK-PF BL19A. The sample temperature was maintained at room temperature during the measurements. A Ge(111) substrate was prepared by several cycles of Ar⁺ bombardment with 0.5 kV and annealing up to 900 K for a few seconds. Pb was deposited onto the surface at room temperature, which was then annealed at 570 K for three minutes to prepare a well-ordered wide terrace of Pb/Ge(111)- β [4, 5].

Results and discussion

Figure (a) shows an ARPES image recorded with the photon energy of $h\nu = 25$ eV along $\bar{\Gamma}\bar{M}$ direction of $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ surface Brillouin zone. We found three Ge-derived bands named S_a , S_b and S_c , where the bands disperse near the projected bulk band edges. These bands show no photon energy dependence, indicating that S_a – S_c are surface states and surface resonances. The shapes of the band structures are quite similar to that observed in Bi/Ge(111) [1] and Br/Ge(111) [2] except for the band energy. We note that the S_a band of Pb/Ge(111)- β crosses the Fermi level. The spin structures were investigated by SARPES, shown in Fig. (b). Here, the spin-polarized S_c band is clearly observed by SARPES. We first recognize that up- and down-spin states are degenerate at $\bar{\Gamma}$. Next, the down-spin states are found with the wave vector cuts of l_1 and l_2 . On the other hand, the up-spin states are prominent for l_4 and l_5 . The peak positions of the spin-up and spin-down of S_c are thus inverted with respect to $\bar{\Gamma}$. We therefore conclude that the S_c band shows the Rashba-type spin structure. Our findings clearly show that the significant spin polarization of the surface electronic states of semiconductor can be obtained.

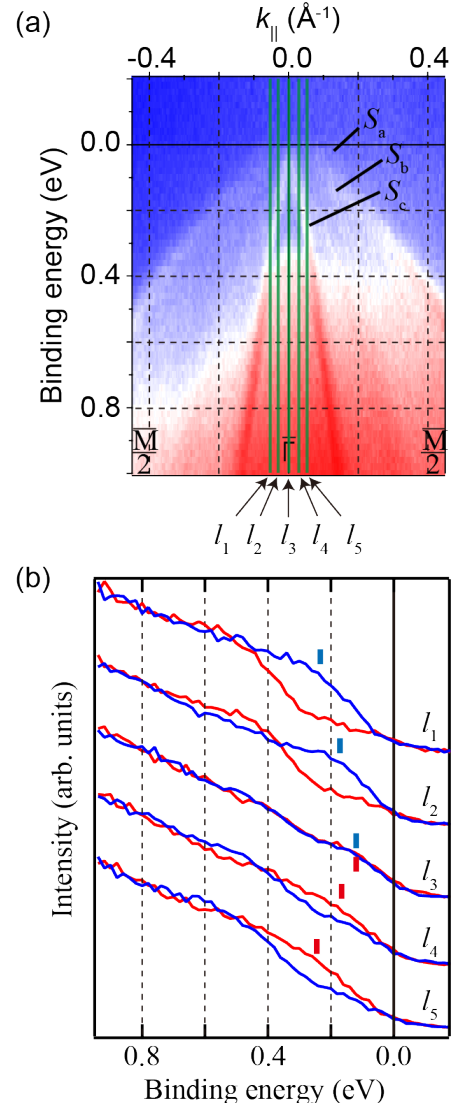


Figure (a) ARPES image of Pb/Ge(111)- β taken with the photon energy of 25 eV. (b) SARPES spectra taken along thin solid (green) lines, l_1 – l_4 , shown in (a). Red and blue spectra represent the up- and down-spin states, respectively.

References

- [1] Y. Ohtsubo *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 201307(R), (2010).
 - [2] Y. Ohtsubo *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 165325, (2012).
 - [3] Y. Ohtsubo *et al.*, *submitted*.
 - [4] K. Yaji *et al.*, Nature. Commun. 1:17 (2010).
 - [5] K. Yaji *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 235317 (2012).
- * yaji@issp.u-tokyo.ac.jp

In situ Monitoring of Structures at Pt(111)/Perchloric Acid Electrolyte Interface by Surface X-ray Scattering

Toshihiro KONDO^{1,2,*}, Takuya MASUDA², Tong SHONGFU², Nana AOKI^{1,2}, and Kohei UOSAKI²

¹Ochanomizu University, 2-1-1, Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan

²National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

1 Introduction

To fully understand the mechanisms of electrochemical reactions and to apply these reactions to modern nanotechnology such as fuel cells, sensors, and molecular devices, it is essential to know the structures at the electrode/electrolyte interfaces in situ in real time with an atomic dimension. Surface X-ray scattering (SXS) technique using synchrotron radiation is one of the most promising methods to investigate the three-dimensional interfacial structures in situ at an atomic level. Using this in situ technique, we have investigated various interfacial structures such as Au single crystal electrode/sulfuric acid interface [1], electrodeposited Pd, Ag, and Pt on Au(111) electrode [2-6], and underpotentially deposited (UPD) Ag bilayer on Au(111) during Ag/AgCl reaction [7].

Pt is one of the most useful electrocatalytic materials and then it is of great importance to investigate the structure at Pt single crystal electrode/electrolyte interface under electrode potential control in situ. Here we reported to investigate the potential dependent structures at Pt(111)/perchloric acid electrolyte solution interface by using in situ SXS technique.

2 Experimentals

Prior to SXS measurements, Pt(111) disk was annealed using an induction heater and quenched with an ultrapure water under an argon/hydrogen atmosphere. The electrochemical cell for the SXS measurements was filled with a deaerated 0.1 M HClO₄ electrolyte solution under electrode potential control. After that, the cell was set to the 6 axes diffractometer, which was installed at the undulator-magnet beamline BL3A at Photon Factory, and in situ SXS measurements were carried out at various potentials. An energy of 12 keV was selected. Rods were measured at four potentials. At several scattered points, potential dependence of the scattered intensity was also measured.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the (00) rods measured at four potentials where the characteristic current peaks were observed in the CV. By fitting the data to theoretical three layered model, the interfacial structures were obtained.

At -0.05 V (vs. Ag/AgCl) and +0.12 V, where hydrogen UPD current continued to flow and just finished to flow, respectively, in the CV, layer distance between the outermost and second outermost Pt layers were expanded by ca. 3.5 %. At +0.30 V in the double layer potential region, several oxygen species such as water

and/or perchlorate anion were randomly adsorbed on the Pt(111) surface. At +0.65 V, where the pre-oxidation current peak just finished to flow in the cyclic voltammogram (CV), oxygen species which maybe hydroxide anion were adsorbed at the atop site of the Pt(111) surface. Detailed structure analyses and potential dependence of the interfacial structures were now under investigation.

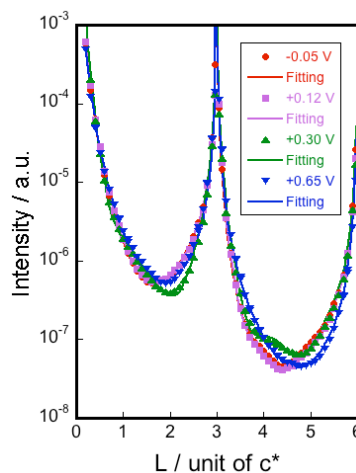


Figure 1. (00) rods from Pt(111)/deaerated 0.1 M HClO₄ interface measured at several potentials.

4 Conclusions

We investigated and determined the potential dependent structures at Pt(111)/perchloric acid interface by in situ SXS technique.

Acknowledgement

This work was supported by and conducted at the Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science (GREEN) in NIMS.

References

- [1] T. Kondo *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13197 (2007).
- [2] M. Takahashi *et al.*, *Surf. Sci.* **461**, 213 (2000).
- [3] T. Kondo *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **532**, 201 (2002).
- [4] T. Kondo *et al.*, *Electrochim. Acta* **55**, 8302 (2010).
- [5] M. Takahashi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 474002 (2010).
- [6] M. Shibata *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 26464 (2012).
- [7] K. Uosaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 12471 (2011).

コインシデンス分光による Si 表面上に作製した
高誘電体超薄膜の局所価電子状態の研究
Study of Local Valence Electronic States of Ultrathin High Dielectric Films on Si
Clean Surface Using Coincidence Spectroscopy

垣内拓大^{1,*}, 坂尾諒¹, 佐藤勇輝¹, 花岡咲¹, 玉木大滋¹, 藤原悟¹, 吉崎佑也¹, 間瀬一彦²

¹愛媛大学理学部, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

²KEK 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Takuhiro Kakiuchi^{1,*}, Ryo Sakao¹, Yuki Sato¹, Saki Hanaoka¹, Daiji Tamaki¹, Satoru Fujiwara¹, Yuya Yoshizaki¹, and Kazuhiko Mase²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, 2-5 Bunkyocho, Matsuyama, 790-8577, Japan

²Institute of Materials Structure Science, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

Si 半導体産業における MOS-FET の開発では、多様な端末機器の普及に伴い情報処理速度の高速化および環境に負荷を掛けない省電力化がますます要求されている。このため、スケールリング則に従い MOS-FET のゲートスタック構造を極小化していく方法がとられたが限界に達し、特にゲート絶縁膜中を流れるリーク電流の問題は深刻化していた。そこで、次世代材料を用いた MOS-FET 開発による、導体素子の性能・機能の向上および環境・エネルギー問題への取り組みが課題である。

2007 年以降、従来型 MOS-FET ゲート絶縁膜の二酸化シリコン (SiO₂) に代わる材料として、酸化ハフニウム (HfO₂) を中心とした高誘電体 (high-k) 材料に注目が集まった。high-k 材料を利用することによって、SiO₂ 換算膜厚 (EOT: Equivalent Oxide Thickness) は薄くしつつ、一方で物理的なゲート絶縁膜厚に厚みを持たせることでゲートリーク電流を抑制する事ができる。そして、HfO₂ などの高誘電体材料の薄膜を薄膜化することができればさらに情報処理速度の高速化が実現し、消費電力化にもつながると考えられる。そこで、表面 1 次元性を示す Si(110) 面上にその表面構造を保持しながら高誘電体材料の HfO₂ 超薄膜を作製し、表面界面基板を選別した局所価電子状態の解明を行う。具体的には、adatom-tetramer-interstitial (ATI) モデル [1] や abatom-buckling (AB) [2] モデルなど、幾つかの表面構造モデルが提唱されている Si(110)-16×2 清浄表面の最も有力な構造を提案し、Hf などの原子吸着によって表面 1 次元構造を保持することができると考えられる水素化 Si(110)-16×2 の表面界面の局所価電子状態の研究を行った。

2 実験

Si(110)-16×2 清浄表面は、 $[1\bar{1}2]$ 方向に電流を流して抵抗加熱することで作製した。水素化した

Si(110)-16×2 面は、Si(110)-16×2 清浄表面に 1,600°C で熱解離させた水素原子を曝露することで作製した。作製した試料の表面構造は、低速電子回折 (LEED) 装置を用いて評価し、表面の化学状態は、放射光光電子分光法、オージェ電子分光法、および軟 X 線吸収分光法を用いて評価した。そして、Si(110)-16×2 および H/Si(110)-1×1 表面に局在した局所価電子状態は、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いて評価した。

3 結果および考察

3.1. Si(110)-16×2 清浄表面の表面構造モデル

図 1 は、励起エネルギーを 130 eV に設定して測定した Si(110)-16×2 清浄表面の Si-2p 光電子スペクトル (XPS) である。文献 [1-2] を参照し、Voigt 関数を用いて 5 つの表面サイト SC1~SC5 とバルクサイトに成分分離した。図 1 の Si-2p 光電子の脱出深さ (ED_{XES}) は 3.3 Å であり、Si(110) の約 2 層程度 (1 層 \approx 1.9 Å) の厚みに対応する。一方、Si-2p 光電子-Si-L₂₃VV オージェ電子コインシデンス分光法 (Si-2p-S-L₂₃VV PEACS) によって得られる Si-2p 光

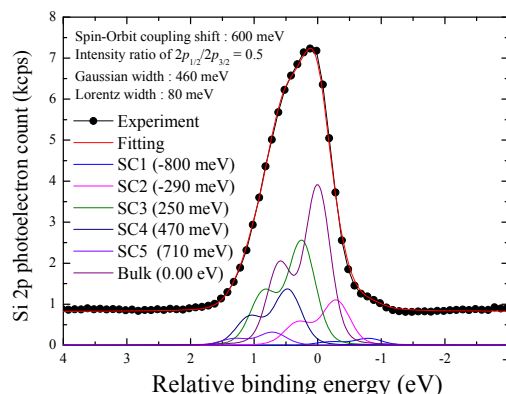


図 1. Si(110)-16×2 清浄表面の Si-2p 光電子スペクトルと Voigt 関数を用いたフィッティングの結果。

電子の脱出深さは、光電子とオージェ電子の脱出深さの相乗効果 $1/\lambda_{\text{coincidence}}=1/\lambda_{\text{XPS}}+1/\lambda_{\text{AES}}$ で求められ、本研究の場合 1.5 \AA となる。これは、Si(110)の1原子層よりも短いため非常に表面敏感な Si-2p 光電子スペクトルを得ることができる。さらに、Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS 測定のトリガーシグナルとしたオージェ電子の運動エネルギー (AeKE) を変化させることで、特定の価電子準位が局在した表面サイトを直接決定することが可能となる。Si $L_{23}VV$ AES のメインピークより高運動エネルギー側のオージェ電子は、バンドギャップ中に存在する特定表面サイトに局在した価電子から放出されているため、各表面サイトに由来する光電子ピークの強度が顕著に変化する。Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS を測定するために選択したオージェ電子の運動エネルギー (AeKE) は、85.9 eV, 88.4 eV, 89.4 eV, 90.6 eV, 91.9 eV, 93.4 eV である。

図2の上側に、最も高運動エネルギー側の AeKE = 93.4 eV で測定した Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS を示した。図1の通常の光電子スペクトルと比較すると、バルクサイトの面積が 1/4 にまで減少し、その他の表面サイトの面積比が大きく増大している。図2の下側には、その他の AeKE で測定して得られた Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS を Voigt 関数によって成分分離し、各表面サイトとバルクのピーク面積比の変化を折れ線

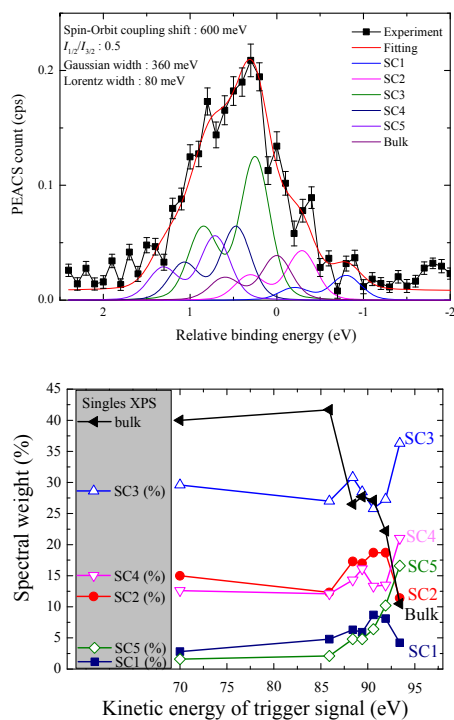


図2. (上) Si(110)-16×2面の Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS (●と実線) と Voigt 関数を用いたカーブフィッティングの結果 (実線のみ)。 (下) 異なるオージェ電子をトリガーシグナルとした時の各表面サイトの面積比を比較した図。

グラフとしてまとめた。SC3、SC4、SC5 の面積比は、トリガーとしたオージェ電子の運動エネルギーが大きくなるに従って増大していることが分かる。一方で、SC1 および SC2 の面積比は、トリガーシグナルの AeKE が 91.9 eV および 90.6 eV で極大となり、その後 AeKE が増大するに従って減少することが分かる。以上の結果は、Si(110)-16×2 清浄表面の最安定構造として AB model が最も有力であることを示している。

3.2. 水素化 Si(110)表面の局所荷電に状態の研究

Si(110)-16×2 面への水素吸着の吸着は、熱解離させた水素原子を 200 Langmuir (L, $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$) まで曝露した時に完全に LEED 構造に変化が見られなくなったことから、飽和したことが考えられる。200 L 曝露して得られた水素化 Si(110)の表面構造は、16×2 構造から 1×1 構造に変化した。1×1 スポットの両サイドにサテライト的な縞模様のスポットが残っている。これは、水素化表面でも Si(110)-16×2 清浄表面のように 1 次元シングルドメイン構造が残っていることを示唆している[3]。しかし、図1 (d) の同試料の Si-2p 光電子スペクトルの測定結果によると、酸素吸着によると考えられる酸化した Si の化学状態が観測された。この原因は、水素を解離させるために加熱したフィラメント周辺からの H₂O 脱離によって表面が酸化してしまったと考えられる。

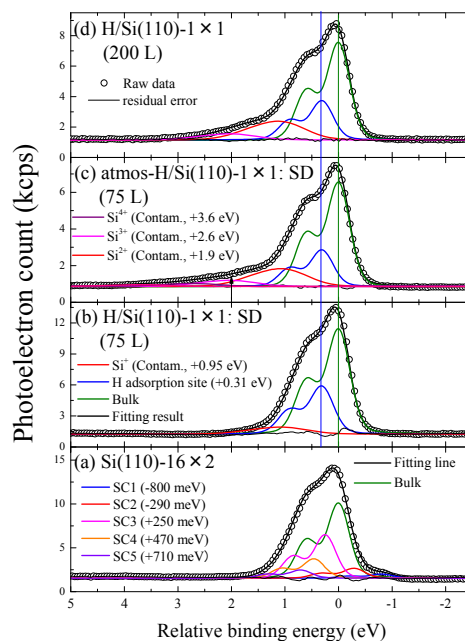


図3. (a) Si(110)-16×2 清浄表面、(b)解離水素を 75 L 曝露した H/Si(110)、(c) (b)の試料を大気圧曝露した H/Si(110)、および (d) 解離水素を 200 L 曝露した H/Si(110)の Si-2p 光電子スペクトル。

そこで、図 1 (b) のように H₂O の吸着を最小限に抑えた水素原子を 75 L 曝露した試料を作製し、その表面構造、化学状態、および局所価電子状態の変化を観測した。図 3 中の縦の実線は、75 L の H/Si(110) 試料のバルクおよび水素化された Si サイトから放出された Si L₂₃VV オージェ電子を選別して測定するために指定した光電子の運動エネルギー位置を示している。

図 4 は、75 L の H/Si(110) の (a) バルクサイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS、(b) 水素化サイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS である。(a) と (b) を比較すると、メインピークよりも低 AeKE 側でそれぞれのスペクトル構造に違いがあることが分かる。バルクの Si-L₂₃VV-Si-2p APECS は、メインピークより低 AeKE 側で強度が弱く、逆に水素化 Si サイトの Si-L₂₃VV-Si-2p APECS は強度が強い。この違いは、それぞれのサイトを優先的に選別した Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルを測定できていることを示している。一方で、メインピークよりも高 AeKE 側にほとんど変化が見られず、各 APECS の強度が 0 となるカットオフの位置に変化は見られない。これは、水素化によってバルクバンドギャップ中に存在していた表面準位が消失し、表面の価電子帯上端がバルクと同程度までシフトしたことを示してい

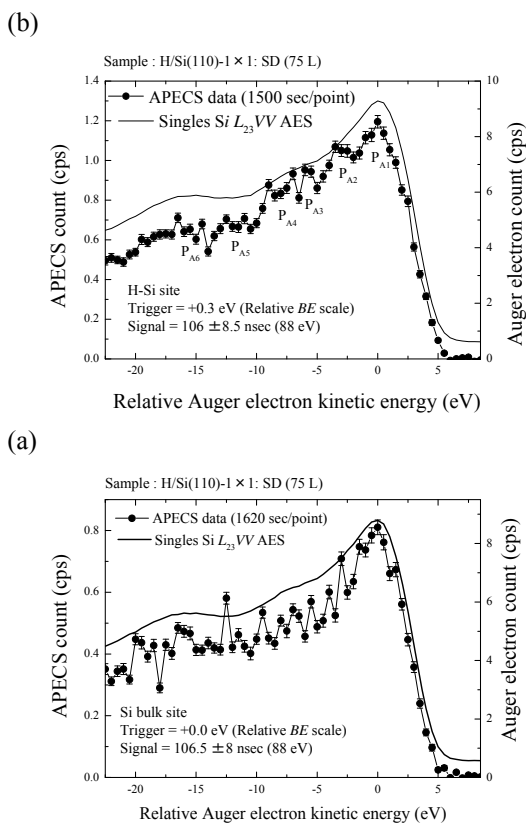


図 4. 解離水素を 75 L 曝露して作製した H/Si(110) の (a) Si バルクサイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS、(b) 水素化 Si サイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS。

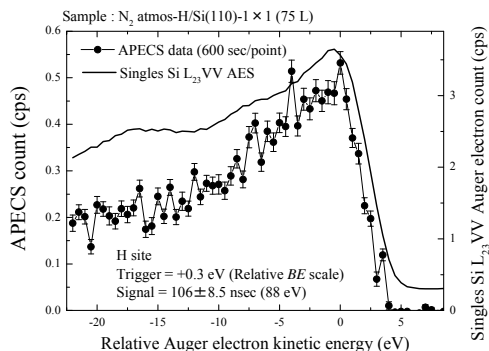


図 5. 75 L の H/Si(110) 試料を窒素大気圧曝露した後に水素化 Si サイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS。

る。図 5 は、水素原子を 75 L 曝露した後に測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS である。図 4 (b) と比較すると、高 AeKE 側のカットオフが低 AeKE 側にシフトしていることが分かる。図 3 (b) と (c) の Si-2p 光電子スペクトルにおいて、それぞれのトリガー位置での成分を確認すると、いずれも酸化に由来した Si-2p 光電子ピークは無視できる程度の強度であることが分かる。それ故、大気圧曝露によって表面構造は保持されるものの、表面水素化サイトの価電子帯上端は深い結合エネルギー準位側にシフトすることが分かる。

4 まとめ

表面サイトを選別した Si-2p-Si-L₂₃VV PEACS 測定によって、Si(110)-16x2 清浄表面の最安定構造モデルとして adatom-buckling (AB) モデルが最も妥当であることが分かった。

また、Si(110)-16x2 清浄表面に解離水素を 75 L 導入することによって、不活性な 1 次元構造を保った H/Si(110)-1x1 single domain (SD) 表面を作製することに成功した。表面準位が消失した H/Si(110)-1x1 の SD の H-Si 表面局所価電子状態は、(1) 高結合エネルギー側の電子密度が増大し、(2) H-Si 最表面の価電子帯上端はバルクと同程度までシフトすることが分かった。また、この試料を N₂ 大気圧中に取り出しても表面 1x1 構造は変化しないことが分かった。しかし、H-Si 最表面の価電子帯上端は、高 BE 側 (フェルミ準位から見て深いエネルギー準位側) に ~1 eV シフトすることが分かった。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究助成事業若手研究 B (2376020035) の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] N. D. Kim *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 125309 (2007).
- [2] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2009).
- [3] 山田洋一等., 表面科学 **29**, 401 (2008).

* kakiuchi.takuhiro.mc@ehime-u.ac.jp

Development of reflectional DXAFS method based on Kramers-Kronig relation

Hitoshi Abe^{1,*}, Yasuhiro Niwa¹, Hiroaki Nitani¹, Takeshi Nakayama², Shogo Kouzai²,
Masaaki Yoshida², Hiroshi Kondoh² and Masaharu Nomura¹¹Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan²Department of Chemistry, Keio University, Yokohama 223-8522, Japan

1 Introduction

Dispersive XAFS (DXAFS) is a powerful technique to study time revolutions of systems [1]. We would like to expand this wonderful technique to the field of surface science in order to study fundamental mechanisms of surface chemical reactions. Spectra measured by transmission include a huge signal of bulk and an almost negligible one of surface, and some new ideas are required. We've tried to extract surface components by detecting signals of total reflection. Total reflection is so surface sensitive that bulk signals should be eliminated. The problem is, however, that a spectrum of total reflection is not absorption one. We need an absorption spectrum, and we've decided to apply Kramers-Kronig relationship to reflection spectra in order to obtain "absorption" spectra.

2 Experiment

XAFS measurements were performed at BL-9C. Normal XAFS spectra were first measured for Co, Ni and some other metals. Reflection spectra measurements were carried out by using stages for grazing incident measurements. The reflectional spectra were converted to "absorption" spectra via Kramers-Kronig relationship.

The development procedure of the Kramers-Kronig reflectional DXAFS method was carried out at NW2A.

3 Results and Discussion

At the stage of the first trial, a reflection spectrum of Cu was measured. Oscillatory structures were seen, and the spectrum was converted to an "absorption" spectrum. The shape was not ideally identical to a proper Cu XAFS spectrum, but a sharp peak was obtained at the edge. We'd tried to fix some issues to obtain proper spectra.

Figure 1(a) shows spectra of normal XAFS of Co foil and reflection spectrum of Co(30 nm)/Si, which is flipped to compare each other. EXAFS oscillations and their FTs are shown in Fig. 1(b) and (c), respectively. These two show generally similar features, though there're still some differences.

The first trial spectra of reflection DXAFS are shown in Fig. 2. They were recorded for 4 ms every 10 ms. The specific features are seen in the spectra, and the reflection DXAFS measurements can be used to obtain "absorption" spectra via Kramers-Kronig relationship.

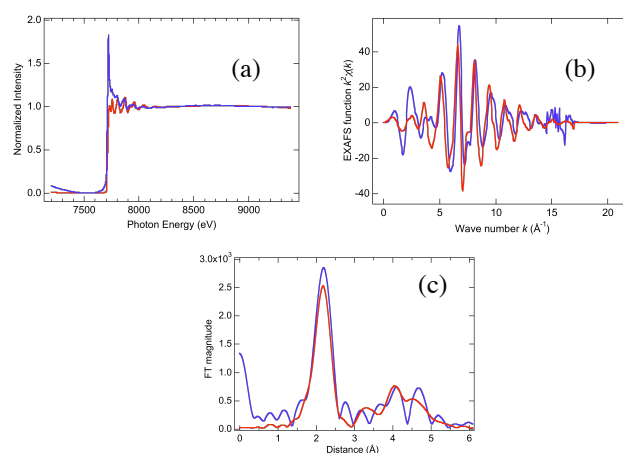


Fig. 1: A usual XAFS of Co foil (red) and reflection of Co(30 nm)/Si (blue), and the processed data.

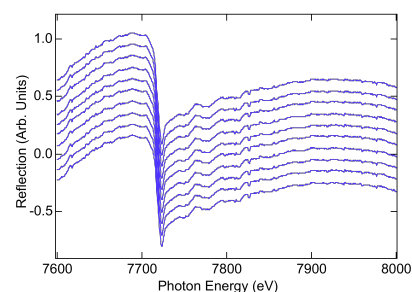


Fig. 2: Reflection spectra of Co(30 nm)/Si (blue) recorded by DXAFS method.

Acknowledgement

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 24710102.

References

- [1] T. Matsushita and R. P. Phizackerley, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).

* hitoshi.abe@kek.jp

Electronic structure of the Pb-covered bilayer Ge film on Si(111)

Shinichiro HATTA^{1,2*}, Yukihiro HAYASHI¹,
Takashi NOMA¹, Tetsuya ARUGA^{1,2}

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto Univ., Kyoto 606-8502, Japan

²JST CREST, Saitama 330-0012, Japan

Introduction

Crystal surfaces and monolayers exhibiting large spin splitting due to the Rashba spin-orbit interaction (SOI) have been studied intensively in the last decade. Among them, semiconductor surfaces with metallic spin-split states are desired, because it allows us to address the issue of electric transport under the Rashba SOI. Recently, the Pb/Ge(111)- β -($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° surface was found to have a metallic surface state with large Rashba-type spin splitting[1]. The superstructure consists of the dense Pb monolayer (4/3 ML) on the bulk-truncated Ge(111) substrate[2]. On the other hand, the strained Ge(111) thin film grows epitaxially on Si(111). In this study, we explore the electronic structure of the Pb-induced superstructure on Ge/Si(111) using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) and spin-resolved ARPES (SR-ARPES).

Experimental

The ARPES and SR-ARPES measurements were performed at BL-19A using the hemispherical electron analyzer (PHOIBOS 150, SPECS) and the very-low energy electron diffraction (VLEED) spin detector. A Si(111) substrate was cleaned by annealing at $\sim 1050^\circ\text{C}$. Ge was deposited on the room-temperature Si(111)-(7 \times 7) surface followed by annealing at 900 K, yielding a sharp (5 \times 5) low-energy electron diffraction (LEED) pattern. The superstructure is constructed of the single Ge bilayer with the well-known dimer-adatom-stacking-fault geometry. We deposited Pb of ~ 2 ML on the (5 \times 5) surface. The ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° superstructure appeared after post-annealing at 540 K.

Results and discussion

Figure 1(a) shows the ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) surface Brillouin zones. We measured the band dispersions along the $\Gamma_0 M_0 \Gamma_1$. Figure 1(b) shows the ARPES intensity map at $M_0-\Gamma_1$ measured at room temperature. It is found that a state, labeled S1, disperses from 0.7 eV to the Fermi level (E_F) in the bulk band gap. The Fermi wavevector of the surface state was determined to be 0.41 \AA^{-1} from Γ_1 . In Fig. 1(b), two other bands, labeled S2 and S3, are seen. The observed band structure is very similar to that of Pb/Ge(111)- β , indicating that the Pb/Ge overlayer on Si(111) has the same atomic geometry of Pb/Ge(111)- β .

Comparing details of the band dispersions on the two ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) surfaces, it was found that the S1 dispersion on Pb/Ge/Si(111) is steeper than that on Pb/Ge(111)- β . According to the first-principles calculations, the S1 state is derived mainly from the in-plane Pb 6p orbitals. The

increase of the dispersion may reflect the contraction of the Pb-Pb distances, since the unit cell of the single Ge(111) bilayer is smaller than that of bulk-truncated Ge(111) by 4%.

Another considerable difference was found on the spin splitting of S1. While the spin splitting on Pb/Ge(111)- β is 0.2 eV near E_F , splitting was not identified in the ARPES spectra of Pb/Ge/Si(111). Figure 1(c) shows the SR-ARPES spectra of Pb/Ge/Si(111) measured at 100 K. While the S1 feature is seen above 0.4 eV, the spin splitting is not resolved, indicating that it is considerably smaller than that of Pb/Ge(111)- β .

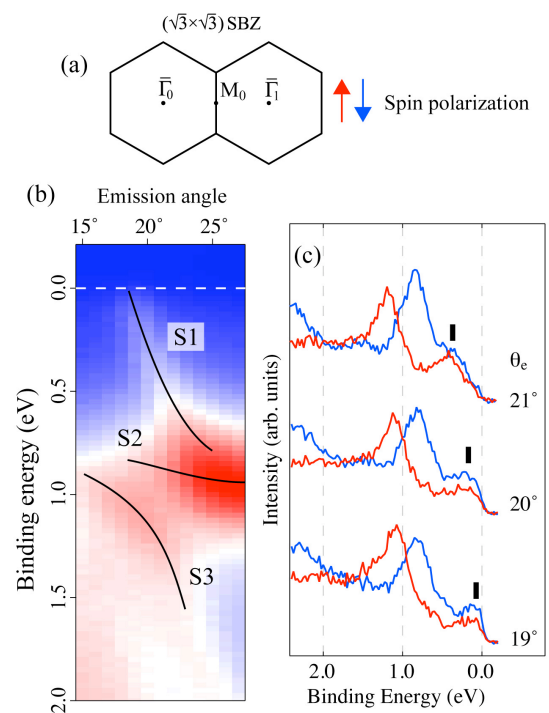


Fig. 1. (a) Surface Brillouin zones of ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. (b) An ARPES intensity map as a function of emission angle and binding energy. (c) SR-ARPES spectra at the emission angles of 19°, 20° and 21°. The measured spin polarization is indicated by the colored arrows in

References

- [1] K. Yaji *et al.*, Nat. Commun. 1, 17 (2010).
- [2] Y. Ohtsubo *et al.*, J. Phys: Condens. Matt. 23, 435001 (2011).

* hatta@kuchem.kyoto-u.ac.jp

XAFS Study on Various Metal Catalysts for Hydrogen Evolution and CO₂ Reduction Reactions Incorporated with Organic Molecular Layer on Si(111) Surface

Takuya Masuda,^{1,2} Hiromitsu Uehara,³ Satoru Takakusagi,³ Wang-Jae Chun,⁴ Toshihiro Kondo,⁵ Kiyotaka Asakura³ and Kohei Uosaki,^{1,6,7,*}

¹Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science (GREEN), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0044, Japan

²Japan Science and Technology Agency, PRESTO, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

³Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan

⁴Chemistry Department, International Christian University, Mitaka 181-8585, Tokyo, Japan

⁵Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University, Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan

⁶International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0044, Japan

⁷Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan

1 Introduction

Multielectron transfer reactions at semiconductors are generally slow and a catalyst is required to efficiently promote these reactions. Many groups have examined the modification of the semiconductor surface by catalytic metals. It was, however, found that direct contact of a metal leads to the formation of a Schottky junction and recombination center, resulting in a reduced efficiency.

Recently, we have demonstrated that very efficient photoelectrochemical hydrogen evolution reaction (HER) can be achieved at a Si(111) electrode modified with a highly ordered organic molecule layer containing viologen moieties as electron mediators and Pt complexes as the “confined molecular catalysts”.^{[1],[2]} Subsequently, we have attempted to apply this concept for the CO₂ reduction. Not only PtCl₄²⁻, but also AuCl₄⁻ and PdCl₄²⁻ were chosen as metal catalysts because Pd and Au metal electrodes are efficient electrocatalysts for CO₂ reduction. In the present study, we determined oxidation state and local structure of those metal catalysts before and after the electrochemical HER and CO₂ reduction reaction by polarization-dependent total reflection fluorescence (PTRF)-XAFS measurements.

2 Experiment

Si(111) electrode was modified with five layers of viologen moiety with PtCl₄²⁻, AuCl₄⁻ and PdCl₄²⁻ to yield a (Pt-V²⁺)₅-Si(111), (Au-V²⁺)₅-Si(111) and (Pd-V²⁺)₅-Si(111), respectively, as previously reported.^{[1],[2],[3]}

Pt L₃, Au L₃ and Pd K edge XAFS measurements were performed at BL9A of the Photon Factory (PF) and NW 10A of the Photon Factory-Advanced Ring (PF-AR). X-rays were monochromated using a Si(111) double-crystal monochromator for the Pt L₃ and Au L₃ edges at the BL9A and Si(311) double-crystal monochromator for the Pd K edge at the NW10A. The fluorescence signals were detected using a 19-element pure Ge solidstate detector (GL0110S; Canberra, USA). The EXAFS analyses were carried out using REX 2000 (Rigaku, Japan).

3 Results and Discussion

At the (Pt-V²⁺)₅-Si(111) electrode just after metal incorporation, the shapes of white line and EXAFS oscillation are almost the same as those of K₂PtCl₄, showing the insertion of PtCl₄²⁻ into the molecular layers. After the electrochemical HER and CO₂ reduction, the period of EXAFS oscillation was changed and ligand exchange of Cl to oxygen species was found by curve fitting of the Fourier transform. In addition, no Pt-Pt bond was detected, showing that metallic particles were not formed and the actual catalyst for HER and CO₂ reduction is the “confined Pt complex” within the molecular layer.

At the (Au-V²⁺)₅-Si(111) electrode just after metal incorporation, XANES and EXAFS oscillation were similar to those of Au foil, rather than those of NaAuCl₄, showing that the Au complexes were reduced to Au metallic particles during metal incorporation, indicating that the actual catalyst for HER and CO₂ reduction is Au metallic particle.

The XANES spectrum of the (Pd-V²⁺)₅-Si(111) electrode just after metal incorporation was distinct from both those of K₂PdCl₄ and Pd foil but the EXAFS oscillation was almost identical to that of K₂PdCl₄ pellet, suggesting that the insertion of PdCl₄²⁻ into the molecular layers as was the case of PtCl₄²⁻. After the electrochemical HER and CO₂ reduction, the period of EXAFS oscillation was changed by the formation of Pd-Pd bond, showing that the Pd complexes incorporated within the molecular layer were gradually reduced to Pd metallic particle during HER and CO₂ reduction. Thus, both Pd complex and Pd metallic particle can be the actual catalysts for HER and CO₂ reduction reaction.

References

- [1] T. Masuda, K. Shimazu, K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 10923-10930.

- [2] T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura and K. Uosaki, *Advanced Materials*, **24** (2012) 268-272.
- [3] Y. Sun, T. Masuda, K. Uosaki, *Chemistry Letters* **41**, (2012) 328-330.

* masuda.takuya@nims.go.jp/uosaki.kohei@nims.go.jp

深さ分解法による C K-NEXAFS スペクトル分離:
アルカン単分子層と単層グラフェン
Separation of C K-NEXAFS Spectra for N-alkane monolayer and Monolayer
Graphene

遠藤 理^{1*}、中村 将志²、雨宮 健太³

¹東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

²千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

³KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Osamu Endo^{1*}, Masashi Nakamura², Kenta Amemiya³

¹Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

²Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

³Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 序

X 線吸収端近傍微細構造分光法(NEXAFS)は、放射光からの連続光を物質に照射し、内殻励起過程を利用して空軌道のエネルギーや空間分布を解析することにより、化学状態や分子配向を明らかにする手法である。NEXAFS を有機材料に適用する場合、酸素や窒素などのヘテロ原子をターゲットとすると、各元素種に特有の内殻準位を励起エネルギーで区別することにより、特定の官能基の周りの局所状態を解析することができるが、遍在する炭素原子をターゲットとする場合には、励起エネルギーによる識別は困難である。そこで我々は、位置による識別法として、吸収に比例して放出されるオージェ電子の放出角分布を解析する深さ分解 C K-NEXAFS 法を発展させた。本研究では深さ分解法によってスペクトルの分離が適切に行われることを確認するため、白金(111)面において単層グラフェン(MG)上に *n*-C₃₆H₇₄(*n*-ヘキサトリアコンタン、HTC)単分子層を形成し、別個に測定した MG のスペクトルおよび差スペクトルを参照スペクトルとして比較を行った。

2 実験

深さ分解 C K-NEXAFS 測定は PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。超高真空中で酸素アニール、真空アニールにより清浄化した白金(111)面に炭素源として *n*-C₁₂H₂₆ を導入し、1000 K で一時間加熱することにより MG を生成させた。室温で MG 上に HTC を蒸着し、多層膜を形成した後昇温脱離に

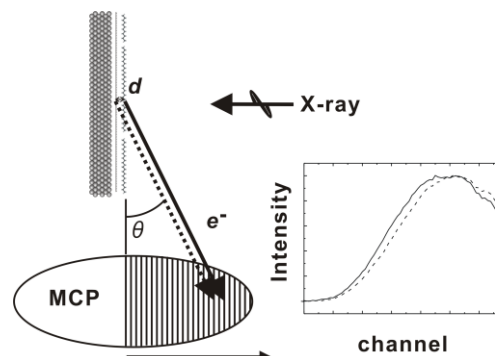


図 1. 深さ分解 C K-NEXAFS 測定セットアップ(左)、および電子強度の放出角分布曲線(右)。

より単層とした。直線偏光した X 線を試料法線方向 (NI) および斜め方向から (GI) 入射し偏光依存測定を行った。X 線吸収に比例して放出される電子のうち 200 eV 以下の運動エネルギーのものを阻止電位によりカットし、信号は背面に蛍光スクリーンを備えた円形のマイクロチャンネルプレートで検出した。二次元の像を CCD カメラでモニターして PC に取り込み、表面に平行にスライスしたチャンネルごとに積算することにより、表面からの放出角 θ に応じた電子強度を得た。図 1 に測定のセットアップを示す。測定は 120、300、400 K で行った。

3 結果および考察

図2に120 KにおけるHTC/MGのC K-NEXAFSスペクトルを示す。MGの π^*_{CC} 軌道への遷移は主に面直方向を検出するGIで顕著であり、 σ^*_{CC} 軌道への遷移は主に面内方向を検出するNIで顕著であることから、MGシートが基板表面に平行であることを示している。一方、両遷移の間のエネルギー領域には、HTC分子の $\sigma^*_{CH/R}$ (RはRydberg状態)軌道への遷移が観測されている。スペクトル分離のため、各励起エネルギーにおいて図1右のような電子強度の放出角分布曲線を描き、GIでMGにのみ現れる π^*_{CC} 軌道への遷移に対応するエネルギーの曲線、NIでHTC層にのみ現れる $\sigma^*_{CH/R}$ 軌道への遷移に対応するエネルギーの曲線をそれぞれの層を表す曲線とする。他方の層は、深さの差 Δd から算出される $\exp(-\Delta d/\lambda \sin \theta)$ を乗じることにより得る。これらの二種の曲線で他のすべての励起エネルギーにおける曲線をフィットすることにより、係数からそれぞれの層に対応するスペクトルを得た。結果を図3に示す。主要な遷移のエネルギーが差スペクトルおよびMGの元スペクトルと一致しており、分離が適切に行われたことを示している。

HTC層に対応する分離スペクトルあるいは差スペクトルにおいて、 σ^*_{CC} 軌道への遷移がNIで顕著であることから、分子軸がMGシートに平行に寝かせていることが分かった。また、 $\sigma^*_{CH/R}$ 軌道への遷移を詳細に解析することにより、炭素骨格面が基板に平行なflat-on配向と、垂直なedge-on配向の二種類の分子が存在していることが分かった。分子配向は温度によってHTCの120 Kの結晶相から300 Kの液晶相を経て400 Kの液相へ転移する際に変化し、液晶相ではflat-on配向の分子の方が多くなった。

4 まとめ

深さ分解法によりC K-NEXAFSスペクトルを上下層に分離する手法を発展させた。白金(111)面に形成したMGにHTC単分子層を作成し、深さ分解法で分離したスペクトルと差スペクトルを比較することにより、分離が適切に行われていることを確認した。

参考文献

- [1] Endo, O.; Nakamura, M.; Amemiya, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2013**, *accepted*.

* oendo@cc.tuat.ac.jp

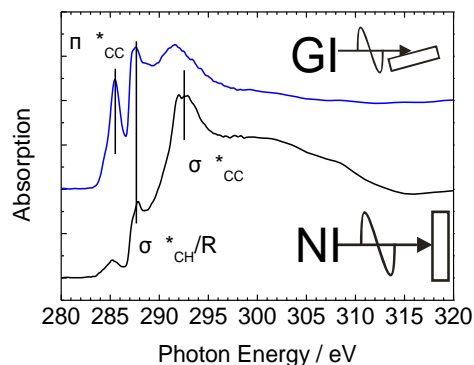


図2. HTC/グラフェンのC K-NEXAFS スペクトル。

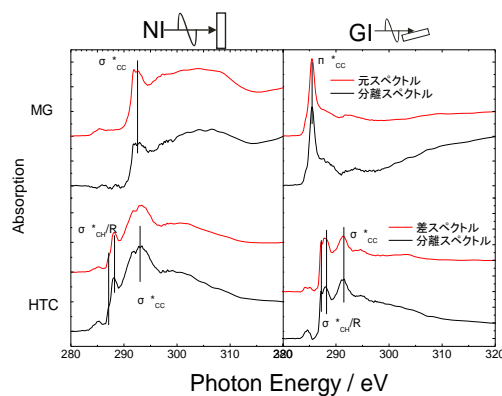


図3. HTC/グラフェンの深さ分解法により分離したC K-NEXAFS スペクトル。

XAFS による Cs を吸着したプルシアンブルー銅置換体の局所構造解析

XAFS Analysis of Copper Hexacyanoferrate with Adsorbed Cs

阪東恭子^{1*}, 石神健太², 田中寿¹, 高橋顕¹, 川本徹¹

¹産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

²筑波大学, 〒305-8577 つくば市天王台 1-1-1

Kyoko K. Bando^{1*}, Kenta Ishigami², Hisashi Tanaka¹, Akira Takahashi¹, Tohru Kawamoto¹

¹AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

²University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8577, Japan

1 はじめに

東日本大震災により引き起こされた東京電力福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が環境中に放出された。その中でも半減期 30.17 年の Cs137 は環境中に長く残存するのでその効率的な除去技術の開発は避難地域除染のためにも喫緊の課題である。プルシアンブルーは、K や Na といったアルカリ金属イオンの共存下で、Cs を選択的に吸着することが知られているため、これを利用した除染技術が開発されてきている[1]。しかしながら、プルシアンブルーへ吸着した Cs に関しては、どこにどのように吸着しているのか、その詳細については未だ明らかになっていない。本研究では、プルシアンブルーの Fe 原子の一部を Cu に置換した置換体を用いて Cs 吸着をおこない、吸着された Cs 周囲の局所構造解析を XAFS によって行ったのでその結果を報告する。

2 実験

プルシアンブルー銅置換体には、 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を合成し使用した。Cs の吸着には、 CsNO_3 を用いて、Cs 濃度を 1, 3, 10, 30, 100 [mg/L] の溶液を調製し、プルシアンブルーを液固比 V/m=1000 [mL/g] になるように加え行った。吸着実験後、液相を純水に置換したのち、乾燥させて XAFS 用のサンプルとした。

XAFS 測定は NW-10A で Si (311) モノクロメータを利用し、透過法で検出器は I_0 には Ar, I は Kr を流したイオンチャンバーを用いた。サンプルはペレットに成形し真空排気してクライオクーラーで 20 K まで冷却し Cs K-edge の測定を行った。

また、プルシアンブルーの Fe, Cu の状態を調べるため、Fe K-edge, Cu K-edge XAFS の測定を Si(111)モノクロメータを用いて BL-7C で透過法により室温で行った。イオンチャンバー I_0 には N_2 , I には 15%Ar/ N_2 を使用した。

データの解析には Rex2000 を使用した。

3 結果および考察

Cs の吸着により、Fe K-edge, Cu K-edge のエネルギーにはほとんど変化がなく、Cs 吸着によって Fe, Cu の平均価数の変化はないものと推定された。し

かしながら、XANES を詳細にみると特に Cu K-edge に関しては、わずかながらホワイトラインの強度の増大と低エネルギー側へのシフトが見られ、Cs と Cu の間に何らかの相互作用が生じている可能性が示唆される。これに対し、Fe の K-edge XANES には Cs 吸着の影響はほとんど現れていない。

更に Cs K-edge EXAFS のフーリエ変換を Fig.1 に示す。Cs K-edge EXAFS 測定は室温では 1 スペクトル 1 時間程度時間をかけても解析可能なスペクトルが取れなかったため、クライオクーラーで 20 K まで冷却して測定した。0.2–0.4 nm にピークが観察される。これは、Cs 近傍のシアノ基の可能性が考えられるが詳細は検討中である。更にこのピークは Cs の吸着量が増加すると弱くなってしまふ。これは、Cs 吸着量が増えるとランダムな配置で吸着される Cs が増加するためではないかと推定される。

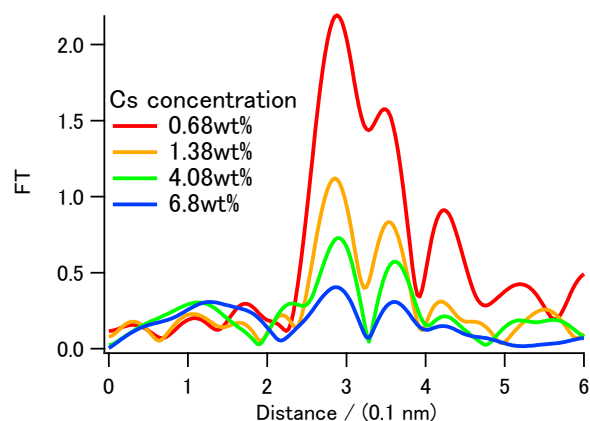


Fig.1 Fourier transform of Cs K-edge EXAFS ($k^3\chi(k)$) for Cs adsorbed $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

参考文献

[1] http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110831/pr20110831.html.

* kk.bando@aist.go.jp

Near edge X-ray absorption fine structure studies of defected hexagonal boron nitride monolayer on Ni(111).

Manabu Ohtomo^{1,*}, Yoshihiro Matsumoto¹, Shiro Entani¹, Daijiro Arai¹, Pavel V. Avramov¹, Kenta Amemiya², Yasushi Yamauchi³ and Seiji Sakai¹

¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Ibaraki 319-1195, Japan

²KEK-PF, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

1 Introduction

Hexagonal boron nitride (h-BN) is now becoming the focus of attention once again as an insulating material for graphene spintronics^{1, 2}. In order to enhance spin injection efficiency, we have to elucidate the spintronic structure at h-BN/magnetic electrode interface.

Using extremely-surface-sensitive spin-polarized metastable helium de-excitation spectroscopy (SPMDS), we revealed that π -3d orbital mixing at h-BN/Ni(111) interface induce spin polarization on h-BN. We also revealed that the spin polarization of h-BN around the Fermi level was quenched when the growth temperature was 800°C. In this study, we report the NEXAFS study of h-BN/Ni(111) to elucidate the nanostructure change at high growth temperature which affect the spin polarization of h-BN.

2 Experiment

Ni(111) film with 20 nm thickness was epitaxially grown on the *c*-plane of α -Al₂O₃ followed by post-annealing at 873 K. Monolayer h-BN was prepared by Ultra high vacuum chemical vapor deposition (UHV-CVD) method with borazine (B₃N₃H₆) as a precursor. The Ni(111) surface was exposed to borazine vapor at substrate temperature of 873-1073 K. All fabrication processes were performed in a vacuum chamber with base pressure of 1.0×10^{-7} Pa. The NEXAFS studies were carried out in KEK-PF BL-7A with total electron yield (TEY) conditions.

3 Results and Discussion

The B and N K-edge NEXAFS spectra of monolayer h-BN/Ni(111) are shown in Fig. 1. The spectrum at the substrate temperature of 600°C basically agreed well with the previous report³. The peak assignment is as follows: the two prominent peaks appearing at 192 eV in B K-edge and 402 eV in N K-edge are excitation of 1s electron to empty π^* states, while 1s to σ^* peaks appear at 197-201 eV and 406-420 eV in B and N K-edge, respectively. The π -d orbital mixing produces additional shoulder peaks at 399 eV in N K-edge and minor feature around 191 eV in B K-edge. As the growth temperature increase from 600 to 800°C, two small peaks appeared on high photon energy side of 1s to π^* absorption at B K-edge. In N K-edge NEXAFS, prominent shoulder peak appeared in the pre-edge region. In analogy to free-standing h-BN, the features (A and B) appearing in B K-edge absorption can

be assigned to N defects⁴. Small peak A in boron K-edge absorption is that of boron atoms surrounding nitrogen point defect (labeled with “X” in fig. 1(c)). The possible origin of peak B is X-ray absorption of boron atoms with two adjacent nitrogen atoms defected (“Y” in fig. 1(c)). The pre-edge shoulder in N K-edge, on the other hand, can be assigned to N atoms in interstitial region. Therefore, the mechanism of N defects formation at higher substrate temperature can be estimated as migration of N atoms into Ni bulk as diffusion coefficient increase at higher temperatures.

As nitrogen defects are formed at higher temperature, the work function of the system will be reduced, because defected h-BN will be positively charged, which was confirmed by UPS measurement. The reduction of the work function, together with defect spin polarization, can be the reason for the quench of h-BN spin polarization.

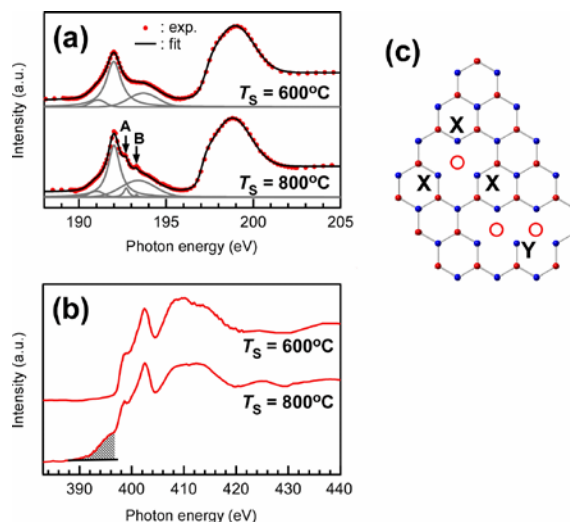


Fig. 1 (a) B and (b) N K-edge NEXAFS spectra of monolayer h-BN/Ni(111). The incidence angle of X-ray was 60° and 30° from sample normal, respectively. (c) The schematic diagram of h-BN with defects. Red and blue particle represent nitrogen and boron atoms, respectively.

[1] Phys. Rev. Lett. **109**, 036601, (2012).

[2] Appl. Phys. Express. **6**, 073001, (2013).

[3] Phys. Rev. B. **70**, 165404, (2004).

[4] Appl. Phys. Lett. **68**, 2816, (1996).

* ohtomo.manabu@jaea.go.jp

S-K XANES Study on Adsorption of Nafion on Pt(111) and Glassy Carbon

Hiroshi KONDOH^{1,*}, Masaaki YOSHIDA¹, Yuji MONYA¹, Koki YANAGAWA¹,
Kazuma, SUZUKI¹, Takumi YOMOGIDA¹, Takehiro MINEO¹, Tetsuo NAGAMI²

¹Department of Chemistry, Keio University, Yokohama 223-8522, Japan

²Toyota Motor Corporation, Toyota 471-8572, Japan

1 Introduction

Perfluorosulfonic acid polymer (Nafion) and Pt-particle catalysts supported by amorphous carbon (Pt/C) have been widely used for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). The Pt/C catalysts are surrounded by Nafion ionomer and the proton is transferred from the anode to the cathode catalysts via Nafion sulfonic group. However, the interaction between Nafion and the catalysts is still unclear although it should be one of key factors to the proton-transfer efficiency. In this work, adsorption of Nafion on a Pt(111) and a glassy carbon substrate has been studied by S K-edge XANES spectroscopy, particularly paying attention to the chemical state of Nafion sulfonic group and its electrochemical potential dependence.

2 Experiment

The S-K XAFS measurements of samples including sulphur standards in solution were performed at BL-11B using a He-path vessel with Si₃N₄ windows and a proportional counter. The substrate surfaces were cleaned by cyclic voltammetry (CV) with a Pd wire counter electrode and a Ag/AgCl reference electrode in a 2 M HClO₄ aqueous solution with Ar bubbling. Nafion was added into the solution with a concentration of 2 mM and after running several CV cycles the substrates were taken out from the solution under the potential kept at -0.2 and +0.6 V and subsequently rinsed with pure water.

3 Results and Discussion

The S K-edge XANES spectra of three sulphur standards in solution are shown in Fig. 1. The Nafion spectrum (black) exhibits a main peak at 2480.6 eV and a shoulder at 2483 eV, which are tentatively attributed to excitations to molecular orbitals with π^* and σ^* symmetries, respectively, with respect to the S=O bond of sulfonic group (-SO₃H). The CH₃SO₃H spectrum (blue) changes significantly in spite of replacement of only alkyl part. The S-K XANES spectrum varies depending on chemical environment of the sulphur atom. Fig. 2 shows S-K XANES spectra of the Pt(111) and the glassy carbon substrates after the Nafion adsorption treatment mentioned above. At -0.2 V, Nafion is adsorbed on the Pt(111) surface with the same chemical form as Nafion ionomer (see Fig. 1 top), which suggests that a major part of sulfonic groups are not directly interacting with the Pt(111) surface and Nafion is bound to the surface via van-der-Waals (vdW) interactions between the polymer chain and the Pt surface. This interaction seems to become weak at +0.6 V due to oxidation of the Pt(111) surface. The glassy carbon does not adsorb any Nafion irrespective of potential. These results suggest that Nafion

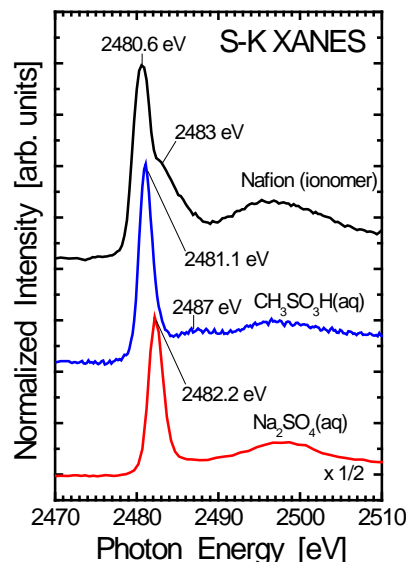


Fig. 1: S-K XANES spectra of three sulphur-containing molecules in solution. The solvent is a mixture of water and alcohol for Nafion and pure water for the others.

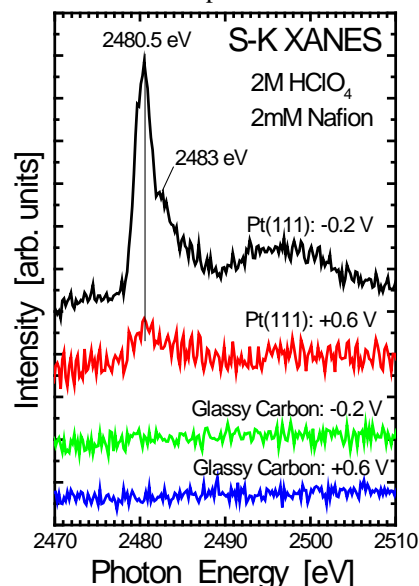


Fig. 2 : S-K XANES spectra taken for Pt(111) and glassy carbon substrates after taking out from 2 mM Nafion/2M HClO₄ aqueous solution at potentials of -0.2 and +0.6 V vs. Ag/AgCl and subsequent rinsing with pure water.

is most strongly bound to metallic Pt surface via vdW interactions due to its hydrophobicity.

* kondoh@chem.keio.ac.jp

Band-gap opening of graphene nanoribbons on vicinal SiC substrates

Kan Nakatsuji^{1,*}, Takushi Iimori², Tsuguo Yoshimura², Yuya Motomura², Sunghun Kim², Toshio Miyamachi², Fumio Komori², Takashi Kajiwara³, Yuzuru Nakamori³, Anton Visikovskily³ and Satoru Tanaka³

¹Dept. of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, J1-3, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan

³Dept. of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

1 Introduction

Graphene has attracted much interest because of its novel electronic properties due to massless Dirac fermions in the π band states. Modification of its band structure such as carrier doping and band-gap formation is the key for its potential applications. Graphene nanoribbon (GNR) is expected to have a band-gap in the π band due to quasi one-dimensional confinement of the carriers depending on its width and orientations [1]. So far, the band-gap opening and/or the presence of the edge state has been reported only on the GNRs made by lithographic process [2] and CVD growth [3]. In the present study, a high-density array of GNRs with ca. 10 nm width was grown on a vicinal SiC(0001) substrate by molecular beam epitaxy (MBE). The band-gap opening of at least 0.14 eV and its dependence on the GNR width have been confirmed by angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) [4].

2 Experimental

The GNRs have been grown in a separated chamber. After high-temperature etching in the H_2 gas, the vicinal 6H-SiC substrate 4° -off toward [1-100] direction exhibits periodic arrangement of terrace and step-bunching region with ca. 20 nm period (nanosurface). The carbon atoms are deposited until the terrace is covered by $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ buffer layer. A periodic arrangement of GNRs with ca. 10 nm width is obtained by hydrogenation of the buffer layer [5] and confirmed by atomic force microscopy (AFM) observations. The polarization dependence in the Raman spectra and the line-nodes in the scanning tunneling microscopy (STM) images in vicinity of the step edges suggest the existence of arm-chair edges. At the SES-200 station of BL-13A, the samples are degassed at ~ 700 K before the measurement of ARPES and X-ray photoelectron spectroscopy of C 1s and Si 2p cores.

3 Results and Discussions

Figure 1 shows the dispersion relation of the π band along Γ -K-M line which is perpendicular to the extending direction of GNRs. A single and linear π band confirms the high-quality single-layer graphene on the terrace. The

dots in vicinity of the K point indicate the peaks in the ARPES spectra. There is no states between the valence band maximum and the Fermi level, and the band-gap at least 0.14 eV is opened at the K point assuming the conduction band minimum at the Fermi level. We have also investigated the 5 nm width GNR grown on a 4H-SiC substrate. Its π band shows slightly larger band-gap opening. This is qualitatively consistent with the carrier confinement in the GNR.

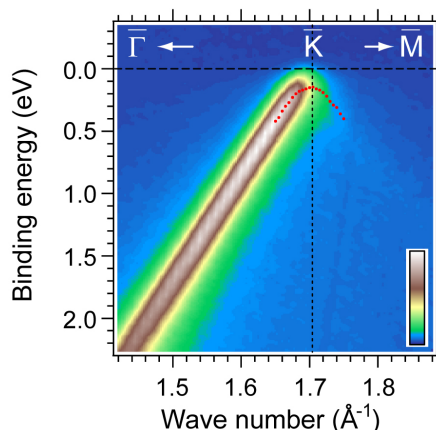


Fig. 1: The band dispersion of GNR near the K point.

4 Summary

We have investigated the π band structure of GNRs grown on vicinal SiC substrates. It shows at least 0.14 eV band-gap opening which can be attributed to the carrier confinement in the GNR.

Acknowledgements

The authors acknowledge K. Mase for his helpful supports and comments to our experiments at BL-13A.

References

- [1] K. Nakada *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- [2] M. Y. Han *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [3] J. Cai *et al.*, *Nature* **466**, 470 (2010).
- [4] T. Kajiwara *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 121407(R) (2013).
- [5] C. Riedl *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).

* nakatsuji.k.aa@m.titech.ac.jp

Angle-resolved photoemission study of topological crystalline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Y. Tanaka¹, T. Sato¹, K. Nakayama¹, S. Souma², T. Takahashi^{1,2,*},
Zhi Ren³, M. Novak³, Kouji Segawa³, and Yoichi Ando³¹Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan²WPI Research Center, Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University,
Sendai 980-8577, Japan³Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

1 Introduction

The discovery of topological insulators (TIs) triggered the search for new types of topological materials, and a recent theory predicted the existence of “topological crystalline insulators” (TCIs) in which metallic surface states are protected by point-group symmetry of the crystal structure. Such a TCI phase has been experimentally verified by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) experiments for narrow-gap IV-VI semiconductors SnTe [1], $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ [2], and $\text{Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Se}$ [3]. In those materials, the topological surface states measured on the (001) surface consist of double Dirac cones located at momenta slightly away from \bar{X} point in the (110) mirror plane of the crystal. Since there are four \bar{X} points on the boundary of the first surface Brillouin zone (BZ), there are a total of four Dirac cones within it. This is distinct from the three-dimensional (3D) TIs whose surface states are characterized by an odd number of Dirac cones. In contrast to the double Dirac-cone signature observed in the TCI phase, the ARPES measurements for isostructural PbTe [1] and $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ [2] revealed the absence of any surface states, which strongly suggests a trivial-to-nontrivial topological quantum phase transition (QPT) in the solid-solution system $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. We have performed comprehensive ARPES studies of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ with various Sn compositions ($x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8,$ and 1.0) to clarify how the surface and bulk electronic states evolve as a function of Sn composition x , which would be useful for establishing practical understanding of TCIs [4].

2 Experiment

High-quality single crystals of the two end-member samples SnTe ($x = 1.0$) and PbTe ($x = 0.0$) were grown by the modified Bridgeman method, and the solid-solution samples ($x = 0.2, 0.3, 0.5, 0.6,$ and 0.8) were prepared by a vapor transport method. ARPES measurements were performed with a VG-Scienta SES2002 electron analyzer with a tunable synchrotron light at the beamline BL28A at Photon Factory (KEK). We used circularly polarized light of 75-100 eV. The energy and angular resolutions were set at 10-30 meV and 0.2° , respectively.

3 Results and Discussion

Figures 3(a) and (b) show the near- E_F ARPES intensity and corresponding EDCs, respectively, taken at $h\nu = 78.5$ eV. From photon energy dependence (75-100 eV), we have elucidated that $h\nu \sim 78.5$ eV hits to the right k_x value to probe the L point of the bulk BZ projected to the \bar{X}

point of the surface BZ. To elucidate the evolution of the surface states and bulk VB as a function of x , we have measured all the samples with $h\nu = 78.5$ eV along the k cut to cross the bulk VB top. At $x = 1.0$, we observe a highly dispersive holelike band which is attributed to an admixture of bulk and surface bands with dominant contribution from the surface state near E_F . As clearly seen, the holelike band still touches to the E_F at $x = 0.3$, suggesting the existence of metallic surface state. However, at $x = 0.2$ the holelike band is obviously away from E_F , indicating the surface state vanishes at $x_c \approx 0.25$. From the x dependence of the energy location of VB maximum (not shown), we also found that VB maximum approaches E_F as x is reduced from 1.0 toward x_c , and then it moves away from E_F when x passes x_c , suggesting the band inversion at x_c . With this band inversion, we conclude that the phase transition at $x_c \approx 0.25$ is indeed of topological origin, separating the TCI and trivial phase.

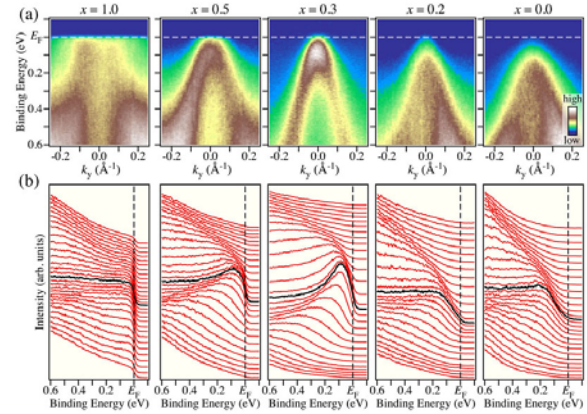


Fig. 1: (a), (b) x dependence of near- E_F ARPES intensity and corresponding EDCs, respectively, measured along the k_y cut across the bulk VB top that can be accessed with $h\nu = 78.5$ eV.

References

- [1] Y. Tanaka *et al.*, *Nature Phys.* **8**, 800 (2012).
- [2] S.-Y. Xu, *et al.*, *Nature Commun.* **3**, 1192 (2012).
- [3] P. Dziawa *et al.*, *Nature Mat.* **11**, 1023 (2012).
- [4] Y. Tanaka *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 155105 (2013).

* t.takahashi@arpes.phys.tohou.ac.jp

Edge state in graphite induced by surface defects

Yasuhiko Kudo*, Manabu Kiguchi, Jun-ichi Takashiro,
Shohei Doi, Kazuyuki Takai, and Toshiaki Enoki

Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

1 Introduction

Our research interest has been strongly attracted by unique electronic and magnetic properties of sp^2 -carbon-based materials. The origins lie in the unconventional electronic structure of graphene described by the massless Dirac equation, and in the spin-polarized localized electronic states at zigzag-shaped edges and atomic-scaled vacancies, which are called edge states. Magnetic properties of edge states have been investigated for graphite nano ribbons, and activated carbon fibers [1,2]. The reduction of edge-state contributions accompanied with heat-induced loop formation between adjacent edges has been observed [1]. For the next advance, we employ HOPG (highly-oriented pyrolytic graphite) with vacancy defects introduced on its surface in order to control the enhancement of edge states by a technique applicable to even single-layer graphene.

2 Experiment

An HOPG sample was fixed on a tantalum substrate and loaded into the chamber maintained in high vacuum (10^{-6} Pa). The Ta substrate was heated to clean the sample by electric current at about 600°C . In order to introduce surface defects to the sample, Ar^+ ions were irradiated at the pressure of 1.0×10^{-4} Pa for 5 minutes with changing the acceleration voltage from 100 V to 3 kV. The carbon K-edge NEXAFS (near-edge x-ray absorption fine-structure) was measured at the soft x-ray beam line BL-7A in the Photon Factory in the Institute of Materials Structure Science. NEXAFS spectra were obtained by a partial electron yield (PEY) mode with an imaging-type microchannel plate detector, which mainly collected the C *KLL* Auger electrons. A total electron yield (TEY) mode was also employed for measurements.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows typical C K-edge PEY-mode spectra for HOPG sample before and after 100-eV, 300-eV, and 500-eV Ar^+ irradiation. These spectra are normalized by the edge jump at 370 eV, where the intensity is proportional to the amount of carbons. Pristine sample has intensive features at 285.5 and 292–294 eV which are attributed to the electronic transitions from C *1s* core state to the π^* state and σ^* state, respectively. Although 100-eV Ar^+ bombardment can produce single atomic vacancies at the outermost layer of the sample [3], spectral change is not detected. After 300-eV irradiation, however, PEY spectrum shows the significant reductions of the π^* and σ^* intensities and the low-energy shoulder of the π^* peak,

while these changes are not noticeable in TEY spectrum (not shown). The additional feature at the region just above the Fermi level of HOPG (284.4 eV) is assigned to the edge state [1,2]. The mean free path of C *KLL* Auger electron is about 8 Å, which corresponds to the thickness of 2 to 3 layers. The presence of edge state peak only in the PEY spectrum indicates that vacancies are produced only within a few layers by 300-eV bombardment. The weakening of the π^* and σ^* peaks is also in accordance with the partial breaking of the π -network spread on the surface. Higher-energy irradiations enhance the edge-state intensity. The similarity between PEY and TEY spectra evidences the formation of defects at deeper sites.

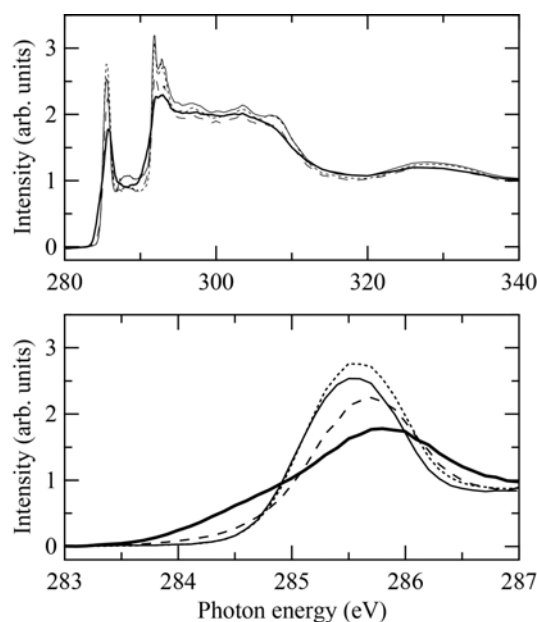


Fig. 1: C K-edge NEXAFS spectra of HOPG before (thin solid curve) and after 100-eV, 300-eV, and 500-eV Ar^+ irradiation (thin dotted, dashed, and thick solid curves, respectively) obtained by PEY mode. The lower figure is the magnification of the upper one in the range of photon energy from 283 to 287 eV, which includes the π^* and edge-state features.

References

- [1] J. Joly, *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 245428 (2010).
- [2] M. Kiguchi, *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 045421 (2011).
- [3] J.R. Hahn, and H. Kang, *Phys. Rev. B* **60**, 6007 (1999).

* kudo.y.ad@m.titech.ac.jp

Hydration Structure around a Zinc Ion Restricted in Cylindrical Carbon Nanospace

Masayasu Nishi, Mitsuhiro Ushio, Kazuma Tsurusaki, Tomoko Kusudo, Masaya Akiyama, Hiroe Torigoe, Akira Oda, Yuusuke Sogawa, Naoya Matsushima, Atsushi Itadani, Takahiro Ohkubo*, and Yasushige Kuroda
Okayama University, Tsushimanaka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

1 Introduction

It has been studied that hydration structure around a metal ion restricted in carbon nanospace is different from that in bulk solution [1]. Recently, we reported the dehydrated structure around a zinc ion confined in slit-shaped carbon micropore of activated carbon fiber [2]. In addition, a lot of recent papers predict the characteristics of structure, nanofluidics, or dynamics of water or ions restricted in quasi-one dimensional nanospaces [3, 4]. In this report, we briefly summarize the hydration structure around a zinc ion restricted in cylindrical micropore of single-wall carbon nanotube (SWCNT) [5].

2 Experiment

We used open-ended SWCNT whose average pore width is 0.87 nm. SWCNT was dispersed in aqueous solution of zinc acetate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) to impregnate zinc ions into the micropore followed by washing and drying at 353 K. SWCNT adsorbed by zinc ion were evacuated at 423 K (denoted by SWCNT-Zn-evac) followed by the adsorption of water vapor (denoted by SWCNT-Zn- H_2O). Both XAFS and QXAFS spectra on Zn K -edge were obtained and analyzed by IFEFFIT code.

3 Results and Discussion

Figure shows XANES spectra of SWCNT-Zn- H_2O . The spectrum of SWCNT-Zn- H_2O was analyzed by linear least-squares fitting of each spectrum from SWCNT-Zn-evac and that from bulk aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. The results of the linear combination were well agreed with the experimental ones, indicating that it is enough for SWCNT-Zn- H_2O to assume only the dissolved and insoluble species [1, 5]. Moreover, the coefficients of the linear combination analysis obviously reflect the ratio of dissolved or insoluble zinc species in the nanospace at saturated vapor pressure condition. We could estimate the proportion of the dissolved species formed inside the nanospace of SWCNT as 44% even at the saturated vapor-pressure region. Here, to estimate the structural information only from the dissolved species restricted in the nanospaces, we assume that such structural parameters are the linear combination of dissolved and insoluble species. Consequently, the hydration number around a zinc ion restricted in SWCNT is 5.5 which is smaller than that of bulk $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ solution. Moreover, SWCNT includes a little amount of multi-wall carbon nanotube (MWCNT) whose pore size is in mesopore region. Because the hydration number around a zinc ion

confined in mesopore of MWCNT was 6.0 [5], the effective hydration number around a Zn^{2+} formed only in the micropore of SWCNT is evidently smaller than 5.5.

In addition, the square of Debye-Waller factor of SWCNT is $9.56 \times 10^{-5} \text{ nm}^2$ which is smaller than that of slit-shaped carbon micropore (average pore width=0.63 nm). The present results significantly suggest that statistically ordered and/or thermally compressed hydration structure around a Zn^{2+} having smaller number of hydrated molecules must be formed by the strong confinement effect of cylindrical pore of SWCNT.

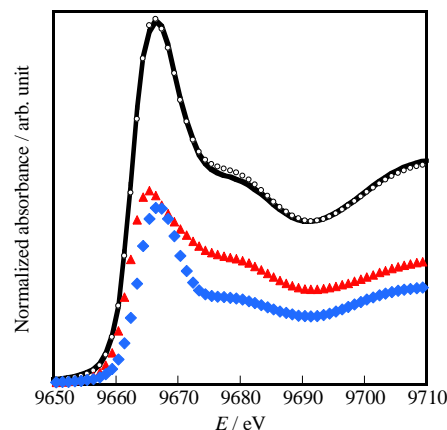


Figure: Zn K -edge XANES spectra of SWCNT-Zn- H_2O : experimental data (solid line), component in evacuated condition (red triangle), bulk aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (blue diamond), and sum of the components in both evacuated condition and bulk aqueous solution (open circle).

References

- [1] T. Ohkubo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11860 (2002).
- [2] T. Ohkubo, M. Nishi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **115**, 14954 (2011).
- [3] J. K. Holt et al., *Science* **312**, 1034 (2006).
- [4] T. Ohba et al., *Langmuir* **29**, 1077 (2013).
- [5] M. Nishi et al., *Nanoscale* **5**, 2080 (2013).

Research Achievement

One of the authors (T. O.) was awarded as a winner of Encouragement Award from Division of Colloid Interface Science, Chemical Society of Japan (CSJ).

* ohkubo@okayama-u.ac.jp

Structure at Calcite/Salt Solution Interfaces

Hiroshi Sakuma^{1,*}, Henning O. Sørensen², Jun Kawano³, Hironori Nakao⁴, and Yuichi Yamasaki⁴¹Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro 152-8551, Japan²University of Copenhagen, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen, Denmark³Hokkaido University, N21 W10, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan⁴Condensed Matter Research Center and Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Calcite, CaCO_3 , is the main constituent of the natural materials chalk and limestone, which serve as hosts for oil reservoirs and drinking water aquifers. The affinity of the crystal surface for organic and water molecules, is critical for controlling the adsorption of toxic elements and desorption of oil molecules. Some salts dissolved in water might alter the affinity of the calcite surface. The salinity of NaCl in seawater is known to affect the wettability of chalk at high temperature, T at $\sim 110^\circ\text{C}$ [1]. Here we have measured the X-ray crystal truncation rod (CTR) profiles of calcite/NaCl(aq) interfaces, because the affinity can be interpreted by the atomic and thereby electronic structure at the interfaces.

2 Experiment

The structure of calcite is described by a rhombohedral cell containing two CaCO_3 . The common cleavages become Miller-Bravais $\{10.4\}$ in the hexagonal cell setting [2]. The surface of the freshly cleaved crystal was immersed in 0.5 mol/L NaCl solution. Just prior to the CTR measurements, the calcite was mounted on a thin-film liquid cell. The liquid cell was covered with a 7.5 μm -thick polyimide film to form a thin liquid film and prevent the solution from evaporating. The specular X-ray CTR scattering intensities for the $\{10.4\}$ surface were measured at Photon Factory, KEK, Japan (BL-4C) by using monochromatic X-rays of 11.0 keV. The intensities were corrected for Lorentz, polarization, attenuation, and rod interception effects. The CTR profile was obtained in the range $l = 0.5\text{--}11.8$ with individual rocking scans at given $\{hk.l\}$ values. In order to know the temperature effects on the interfacial structure, a new sample cell was developed. The sample was measured at 25 and 45°C .

3 Results and Discussion

The specular CTR profiles for $T = 25$ and 45°C are plotted in Fig. 1. The vertical axis indicates the absolute value of structure factor. The peaks at $l = 4$ and 8 correspond to the Bragg points of calcite (10.4) and (20.8). The intensity at the middle between the Bragg points reflects the scattering from the interface; therefore, the intensity in between Bragg points should be compared in order to reveal the difference of the structure at different temperature.

There was no significant difference between $T = 25$ and 45°C within the error. This indicates that the interfacial structure was not changed by the increased temperature.

This result is consistent with the result that the wettability alteration by sea water gets significant at above 90°C [3].

In future experiments, we will measure the CTR profiles at higher temperatures and different salt concentrations to compare the response of the electron density profiles. The results will contribute to reveal the possibility of wettability modification by a salt dissolved in sea water.

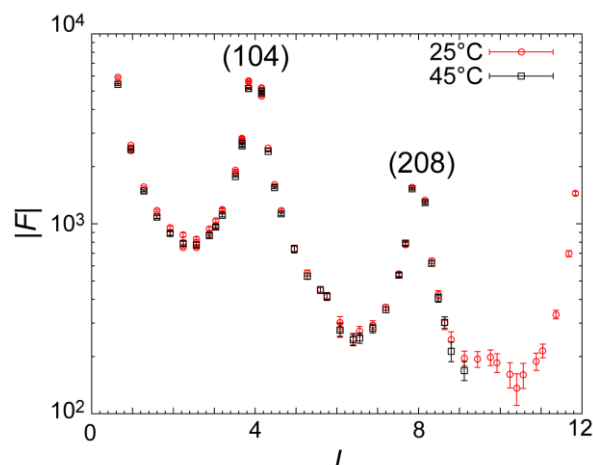


Fig. 1: X-ray CTR scattering profiles for calcite/NaCl solution interfaces at $T = 25$ and 45°C

Acknowledgement

This research was partially supported by a Grant-in-Aid for Young Scientists (B) (23740390) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan. We thank F. Noritake for helping to conduct experiments.

References

- [1] S.J. Fathi, T. Austad, and S. Strand, *Energy Fuels*, **24**, 2514-2519 (2010).
- [2] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An introduction to The Rock-Forming Minerals* Prentice Hall; 2nd ed. (1996).
- [3] S. Strand, T. Puntervold, and T. Austad, *Energy Fuels*: **22**, 3222-3225 (2008).

* sakuma.h.aa@m.titech.ac.jp

In Situ XAFS Observation of Platinum Nanoparticle Thin Layer Formed on HOPG Surface: A New Approach to the Carbon Electrode/Electrolyte Interface

Hiromitsu Uehara¹, Yohei Uemura¹, Takafumi Ogawa¹, Ryoichi Ueno¹, Yasuhiro Niwa², Hiroaki Nitani², Hitoshi Abe², Masaharu Nomura², Satoru Takakusagi¹ and Kiyotaka Asakura^{1*}

¹ Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan

² Photon Factory, Institute of Material Structure Science, KEK, Oho Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Platinum are widely used as electrocatalyst of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) because of their high catalytic activity for hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction. The durability of PEFCs is highly depended on the degradation process of electrocatalysts, although their stabilizing interaction among PtNPs, carbon support and polymer electrolyte are still unclear. Polarization dependent total reflection fluorescence X-ray absorption fine structure (PTRF-XAFS) is the most appropriate technique for the investigation of the local interaction between metal and support. However, the thin electrolyte layer prevents the effective mass transport to the electrode surface and also decreases the incident X-ray intensity. In this study, we carried out a new XAFS set-up where X-ray irradiates the PtNPs from the back side of the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate and fluorescence X-ray was detected at the same side in order to minimize the X-ray absorption by electrolyte (Figure 1). Here we use a bent crystal Laue analyzer (BCLA) to extract desired X-ray energy from the large scattering X-ray generated by light element matrix such as electrolyte and HOPG. We also tested PILATUS detector which has large detection area and low noise to accumulate tiny fluorescence X-ray signal through BCLA.

2 Experiment

Well-defined dodecanethiol-protected PtNPs were

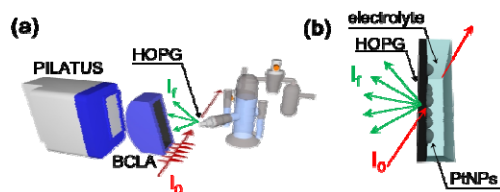


Figure 1. (a),(b) Schematic illustration of backside irradiation configuration under electrochemical condition.

prepared^[1] and deposited on HOPG by spin coating. After spin coating, dodecanethiol layers were removed by electrochemical oxidation-reduction cycles (ORC) treatment in 0.1 M HClO₄ aqueous solution. For XAFS experiment, freshly cleaved HOPG sheet was used as an X-ray window (Figure 1b). The fluorescence signal was extracted from scattering X-ray using BCLA (8.4 keV) and detected by a Ge detector and/or an area detector, PILATUS.

3 Results and Discussion

According to the electrochemical and AFM image, the number of loading platinum atom on the HOPG can be calculated as 3×10^{14} atom·cm⁻², which is well consistent with the concentration derived from PTRF-

XAFS experiment. When the XANES spectrum was measured without BCLA, a background signal caused by scattering from the electrolyte was too strong. Hence it did not give an absorption edge. On the other hand, when BCLA was inserted before the Ge detector, the background signal was remarkably decreased so that good S/B ratio spectra was obtained, although total count was reduced to ca. 1/100 (Figure 2a). In order to increase the number of photon count, we conducted the experiment at high flux undulator beam line with PILATUS. When we used 0.01 mg PtO₂ diluted into 1 mg BN pellet as test sample, we could reconstruct a nice fluorescent XANES spectrum from PILATUS images. However it was found that the intensity of monochromatized X-ray through the BCLA had inhomogeneous distribution. (Figure 2b, inset) due to some defects in BCLA. Improvement of throughput of BCLA is currently in progress.

Acknowledgement

The work was supported by NEDO project "Development of PEFC Commercialization Technology".

References

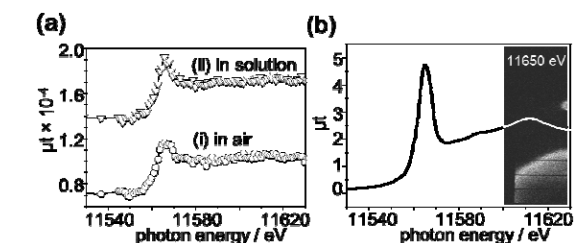


Figure 2. (a) XANES spectra of PtNPs using Ge detector with BCLA. (i) In air and (ii) in electrolyte solution. (b) XANES spectrum of PtO₂ test sample obtained by PILATUS. (inset) fluorescent X-ray intensity images through BCLA obtained at 11650 eV.

- [1] C. Dablemont, P. Lang, C. Mangeney, J.-Y. Piquemal, V. Petkov, F. Herbst, and G. Viau, *Langmuir* **24** (2008) 5832.

* askr@cat.hokudai.ac.jp

Introduction of qPlus sensor type cantilever for XANAM measurements

Shushi SUZUKI*¹, Shingo MUKAI², Wang Jae CHUN⁴, Masaharu NOMURA³,
and Kiyotaka ASAKURA²

¹Nagoya University, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

²Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan

³KEK-PF, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁴International Christian University, Mitaka, Tokyo 181-8585, Japan

In recently, noncontact atomic force microscopy (NC-AFM) could provide extended-information about molecular images related to chemical bonding order [1]. However, elemental analysis even by the technique is still a difficult remained-issue. We proposed the X-ray aided noncontact atomic force microscopy (XANAM) previously, a new SPM technique for chemical analysis in combination with Synchrotron X-ray. We found interaction between X-rays and the attractive force in NC-AFM measurements on Au [2-4] as two characteristic features; one is a peak occurred near the absorption edge energy of sample's element only, and another is a gradual change across the absorption edge energy. We expect that the former is useful for nano-chemical analysis and imaging as our final goal, because the former one is more sensitive to the absorption edge energy. In addition, we currently consider that the former should be strongly related to the chemical interaction. However, our AFM instrument equipped a cantilever of a piezo-thin film type, which was not easy to high resolution measurements of XANAM. Thus, we adopted a qPlus sensor type cantilever as a new force detection system to improve signal to noise ratio and stability of measurements, for detecting the former force component preferentially. The qPlus sensor is made from quartz tuning fork which is normally used as a high quality factor resonator of a stable frequency reference in a wrist watch. Previously, Giessibl reported first that the qPlus sensor could be applied to NC-AFM measurement as a cantilever with attaching a tiny sharpened metal wire tip like a STM tip, which provided a highly resolved NC-AFM image of Si(111)-(7x7) at the atomic level[5]. Here, we fabricated a home made the qPlus sensor, and examined its performance for the XANAM measurement. In this case, we have succeeded to measure the current signal between the tip and the sample induced by X-ray irradiation as well as the deflection signal of the sensor.

The experiments were performed at BL-7C of the Photon Factory, High Energy Accelerator Organization (KEK- PF). A noncontact atomic force microscope was operated in a home-build ultrahigh vacuum (UHV) chamber. Two X-ray beryllium windows for X-ray entrance and exit were placed at the front and the back sides of the UHV chamber, respectively. The microscope stage had four kinds of freedom to set the sample surface on the X-ray beam pass. Au-covered Si substrates were used as samples. A home-build qplus sensor was used as a cantilever on which an electrochemically-etched W tip

was attached by glue. X-ray energy dependencies of force parameters and current conductivity were measured simultaneously. All the data were recorded by Nanonis scanning probe microscopy (SPM) controller combined with X-ray experimental setup at the beam line.

We carried out simultaneous measurements of dependency of electric current on the tip-surface distance between a W-tip and a gold film, as well as for frequency shift (deflection corresponded to force) of the qplus sensor (Fig. 1). These measurements were conducted under X-ray irradiation with various energy ranges. The current signal was increased with the X-ray incident energy and frequency shift of the qPlus sensor was also slightly changed to some extent. However, the distance might be far from the surface to detect strong dependency of the chemical interaction between the tip and the surface. In order to achieve the goal, the design of the qPlus sensor is currently modified to be more functionalized one in the high stable manner under the X-ray irradiation.

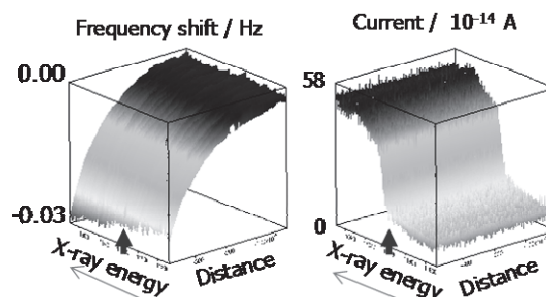


Fig. 1 X-ray energy dependency of the frequency shift (left) and current (right). The Au L₃ absorption edge was denoted by an arrow in each figure.

This work is supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) and a Grant-in-Aid for Exploratory Research from the JSPS (Number: 25390079, 23651110) and previous grants from JSPS, JST, and NEDO.

References

- [1] Dimas G. de Oteyza et al., *Science* **340**, 1434-1437 (2013).
- [2] S. Suzuki et al., *Chem.Lett.* **33**, 636-637 (2004).
- [3] S. Suzuki et al., *Catal. Today* **117**, 80 (2006).
- [4] S. Suzuki et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, **61**, 1171 (2007).
- [5] F.J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3956 (1998).

*shushi@apchem.nagoya-u.ac.jp

分子状窒素と反応させた Fe クラスターの XAFS 観察

XAFS Analysis of Fe Clusters Treated with Nitrogen

阪東恭子*, 村上純一

ナノシステム研究部門, 産業技術総合研究所 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

Kyoko K. Bando* and Junichi Murakami

NRI, AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

1 はじめに

含窒素化合物は工業原料や医薬原料として重要な物質であるが、その合成は、毒性・腐食性を持つ含窒素化合物を用いた多段階で複雑な反応となることが多く、化学プロセスとして環境負荷の高いものにならざるを得ない。これに対して、空气中に多量に存在する分子状窒素を窒素源として利用する触媒反応が見出されれば、画期的な化学プロセスの創製となる。我々はすでに原子数数個からなる W クラスターで窒素分子が活性化され、 H_2O と反応して N_2O や NH_3 に変換されることを明らかにしてきた[1]。本研究では、更に実用に近い系での分子状窒素の活性化を検証するため、シリカ担持 Fe 触媒 (Fe/SiO_2) を調製し、酸化や還元処理を行って、金属粒子表面上にクラスターライクな構造が出現するような条件下で窒素を反応させ、その時の XAFS スペクトルを測定し表面構造に関して検討したので報告する。

2 実験

触媒は、担体として SiO_2 (Fuji Silysia CARIACT Q-6) を用い、硝酸鉄 9 水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を Fe の前駆体として、insipient wetness 法により含浸担持し、 $450^\circ C$ で焼成還元し調製した。参照試料として鉄粉末を用いた。測定試料は、ディスク用に成形し、ガス反応処理ができるガラス製 XAFS 測定用セルにセットし、化学試料準備室のガラスラインで所定の処理を行った後、ガラスセルごとビームラインまで持ち込んで、試料を大気にさらすことなく XAFS 測定を行った。XAFS 測定は Fe K-edge を $Si(111)$ モノクロメーターを使った BL9C で透過法により行った。データの解析には REX2000 を用いた。

3 結果および考察

鉄粉末を BN と混合しペレット成形し、水素中 $500^\circ C$ で還元した後、 $400^\circ C$ で窒素を反応させると、XANES はホワイトラインの強度がわずかに増すことや、EXAFS の FT の Fe-Fe ピークの微小な減少等が見られ表面の Fe 原子が窒素と反応した可能性が示唆されたが、バルク全体としては Fe 金属状態が保たれていた。5wt% Fe/SiO_2 触媒では、触媒調製後は鉄は金属クラスター状態にあり (Fig.1 赤線)、 $500^\circ C$ で還元すると更に金属粒子の成長による FT の Fe-Fe ピークの増大が見られる (Fig.1 緑線)。この

状態で、室温下で窒素と反応させると、非常に微小な変化が XANES および EXAFS に観察され、Fe 粒子の最外表面での構造変化が示唆されるが、バルク全体では金属状態が保たれている。更に $400^\circ C$ で窒素と反応させると、Fe-Fe に帰属される 0.21 nm ピークがほぼ消失し、新たなピークが 0.29 nm に現れることが分かった (Fig.1 青線)。EXAFS 振動も窒素処理

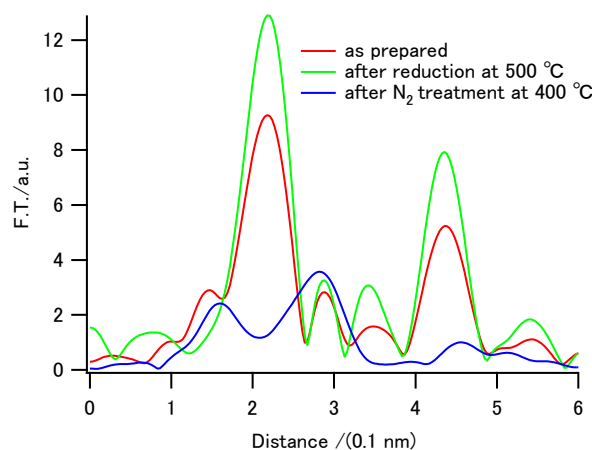


Fig.1 Fourier transform of Fe K-edge EXAFS ($k^3\chi(k)$) for 5wt% Fe/SiO_2 .

後は窒素処理前と比較して、全く異なる振動構造を示すことから、金属クラスターの Fe-Fe 以外の新たな結合が形成されていることが示唆された。同条件下で処理した鉄粉末ではこのようなドラスティックな変化は見られなかったことを考えると、Fe を SiO_2 上に担持することで、Fe 原子全体を窒素との反応性が高い状態で担持できたものと考えられる。

参考文献

[1] J. Murakami *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **129**, 6102 (2007).

* kk.bando@aist.go.jp

Miscibility and Distribution of Counterions of Different Valences in Surfactant Adsorbed Films

Yosuke Imai and Hiroki Matsubara*

Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

1 Introduction

Electrical double layer is generally composed of the Stern layer and diffused double layer. In the Stern layer, the counterions bound to the oppositely charged surface, while those distributed in the diffused double layer more loosely interacting with the charged surface. The adsorbed film formed by ionic surfactants necessarily associates with the electrical double layer, however, the detail structure of them has never determined due to a lack of proper experimental techniques.

Recently, we have utilized total-reflection XAFS to investigate the amount and local chemical environment of surfactant counterions (Br^-) and found that the total amount of Br ions in electrical double layer and the ratio of Br⁻ ions in the Stern layer (bound-Br) and that in the diffused double layer (free-Br) can be deduced from Jump value analysis and EXAFS analysis, respectively [1,2].

We report here the application of TR-XAFS to the surface of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) – bis-dodecyltrimethylammonium sulfate (DTA_2SO_4) binary aqueous solution. In this study, the effect of counterion valences on the counterion distribution was discussed.

2 Experiment

The XAFS experiments were performed by using the synchrotron radiation at beamline 7C of the Photon Factory of the National Laboratory for High Energy Accelerator Research Organization (Tsukuba, Japan). The XAFS method was applied to the air/water surface under the total-reflection condition. The X-ray beam monochromatized by a double-crystal monochromator [Si-(111)] hits the solution surface at about 1 mrad. The incident beam intensity I_0 was measured by a gas ionization chamber filled with nitrogen, the signal intensity I was detected by the total-conversion helium ion yield method, and I/I_0 versus photon energy plots were obtained. In the present study, the photon energy was scanned from 13391 to 13633 eV, which was enough to obtain the jump values at the K absorption edge and to extract the solvation structure because the oscillation of the spectra was greatly diminished at photon energies above 13560 eV. The penetration depth of the evanescent wave was estimated to be around 9 nm; therefore, TR-XAFS is surface-selective. Details of the principle, procedures, and schematic views of the methods were fully described in our previous papers [1, 2].

3 Results and Discussion

The TR-XAFS were measured for the mixed DTAB – DTA_2SO_4 aqueous solution with varying the total molality \hat{m} and the composition of DTA_2SO_4 in the bulk solution \hat{X}_2 at 298.15 K under atmospheric pressure.

In order to investigate the miscibility of counterions, the compositions of DTA_2SO_4 in the adsorbed film evaluated by the jump value XAFS analysis (\hat{X}_2^{XAFS}) is shown in Fig. 1 together with that evaluated by the thermodynamic analysis of surface tension data (\hat{X}_2^{H}). The reasonable coincidence between the surface compositions obtained by two methods supports the reliability of the present experiment and analysis. Fig. 1 is the phase diagram of adsorption which expresses the relation between \hat{X}_2^{H} and \hat{X}_2 at constant surface tension. At 55 mN m^{-1} , \hat{X}_2^{H} is larger than \hat{X}_2 and smaller than \hat{X}_2^{H} of ideal mixing at all the bulk composition, which means that the SO_4^{2-} ions have higher affinity to the surface than Br^- ions and that the mixing of two components is advantageous in the adsorbed film. At 45.5 mN m^{-1} , the above mentioned tendency is greatly enhanced and the phase diagram changes from a cigar type to an azeotrope type.

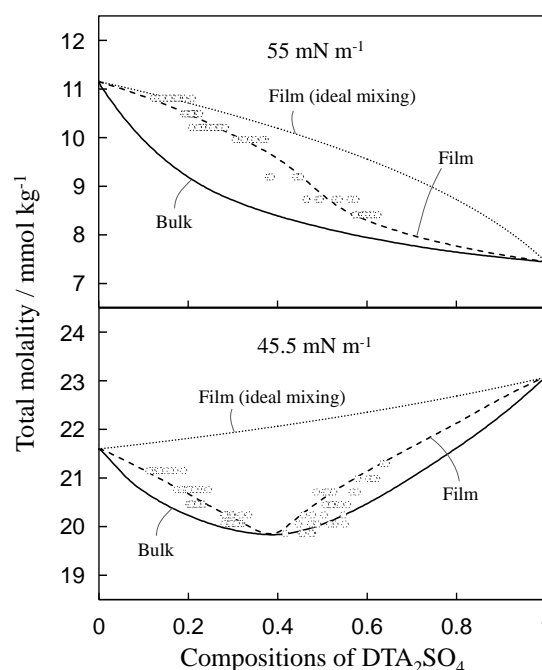


Fig. 1 Phase diagram of adsorption at constant surface tension. Solid, dashed and dotted curves represent \hat{m} vs. \hat{X}_2 , \hat{m} vs. \hat{X}_2^{H} and \hat{m} vs. \hat{X}_2^{H} of ideal mixing, respectively. Open circles represent \hat{X}_2^{XAFS} .

In order to investigate the counterion distribution, the ratio of bound Br α_2 was estimated. The EXAFS spectrum obtained can be expressed as,

$$k^3\chi = \alpha_1 k^3\chi_1 + \alpha_2 k^3\chi_2 \quad (1)$$

where k is the photo electron wave vector, χ_1 and χ_2 the specific EXAFS spectra for free-Br and bound-Br, and α_1 and α_2 the weight of each spectrum, respectively. The α_2 determined by least-square fitting of the measured EXAFS spectrum is plotted in Fig. 2 against the surface composition.

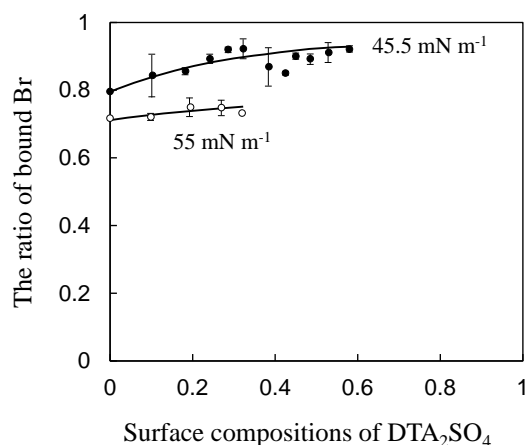


Fig. 2 The ratio of bound Br vs. surface composition of DTA₂SO₄ curves at constant surface tension.

The α_2 value increases monotonically with increasing \hat{X}_2^H from that of the DTAB pure system. This means that Br⁻ ion could occupy the Stern layer more preferentially to SO₄²⁻ ion as the surface composition of DTA₂SO₄ increases. This tendency is more remarkable when surface tension becomes lower, i.e., surface density becomes higher. From these data, it could be reasonably concluded that SO₄²⁻ ions are firmly hydrated and interact with DTA⁺ ions through electric attraction due to their high ionic valence, while Br⁻ ions are relatively easily dehydrated and preferentially bound to DTA⁺ ions.

The applicability of TR-XAFS method to the counterion distribution in the adsorbed film would be extended to the relevant topics in colloidal systems in near future. One of such examples is the preferential adsorption of BF₄⁻ ion over Br⁻ ion to the adsorbed film of DTA⁺ ion [3] where the difference between counterion distribution was discussed in terms of the adsorption energy, ion size, and hydrogen bond capability. We are now examining the obtained results based on the theoretical models for Hofmeister's specific ion effects theoretically.

Acknowledgement

We thank Prof. Iwao Watanabe and Dr. Hajime Tanida for the support of TR-XAFS experiment.

References

[1] M. Aratono *et al.*, *Analytical Sciences* **24** (2008) 1279.

[2] K. Shimamoto *et al.*, *Langmuir* **25** (2008) 9954.

[3] Y. Imai *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science* **388** (2012) 219.

* h.matsubarascc@chem.kyushu-univ.jp

Electronic structures of silicon monoxide film probed by XPS and NEXAFS

Yuji BABA*, Tetsuhiro SEKIGUCHI, Iwao SHIMOYAMA, Norie HIRAO
Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

Introduction

Non-stoichiometric silicon oxide (SiO_x ; $0 < x < 2$) have been widely studied due to their various applications such as electric and optical devices. However, the structures of SiO_x are not fully understood. Furthermore, a controversy remains as to the crystal and electronic structures of silicon monoxide (SiO), which is the simplest intermediate compound between Si (Si^0) and SiO_2 (Si^{4+}) [1]. In this report, we present the electronic structures of SiO thin films deposited on a solid surface by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and NEXAFS. As a substrate, we used highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), because its surface is flat and chemically inert, so we will possibly obtain pure electronic structures of SiO without hybridization with the substrate.

Experimental

All the experiments were performed *in situ* at the BL-27A station. High-purity silicon monoxide powder was evaporated on an HOPG surface. The thickness of the layer was precisely controlled. The surface chemical states were analyzed by XPS and Si *K*-edge NEXAFS. NEXAFS spectra were recorded by total electron yield mode.

Results and discussion

Fig.1 shows the Si 1s XPS spectra for SiO deposited on HOPG and reference materials. Thickness of the SiO film was about 0.060 nm, which corresponds to one-fifth of monolayer. For the SiO powder (spectrum (b)), two peaks (marked C and D) are seen, which correspond to the elemental Si (Si^0) and SiO_2 (Si^{4+}), respectively. The intermediate valence states are scarcely seen. On the other hand, a single peak (marked E) is observed for the SiO deposited on HOPG. The energy of this peak (1843.6 eV) is located just between those of the Si (Si^0) and SiO_2 (Si^{4+}), which suggests that the silicon atoms in deposited SiO remain divalent states.

Fig.2 shows the NEXAFS spectra for SiO on HOPG and reference materials. For $\text{Si}(001)$ (Si^0) and SiO_2 (Si^{4+}), the most intense peaks (marked A and B) are due to the resonance excitations from the Si 1s to the valence unoccupied σ^* states mostly composed of $3p^*$ orbitals. For SiO powder, the resonance peaks corresponding to Si^0 and Si^{4+} are observed as main species. In addition, a shoulder (marked C) is seen just between two peaks, which suggests the existence of divalent states. For SiO on HOPG, a sharp peak (marked D) and a shoulder (marked E) are observed. The energy of these peaks is close to that of the peak C, suggesting that the valence states of silicon in deposited layer was mostly Si^{2+} . The double peak structures (D and E) would be attributed to

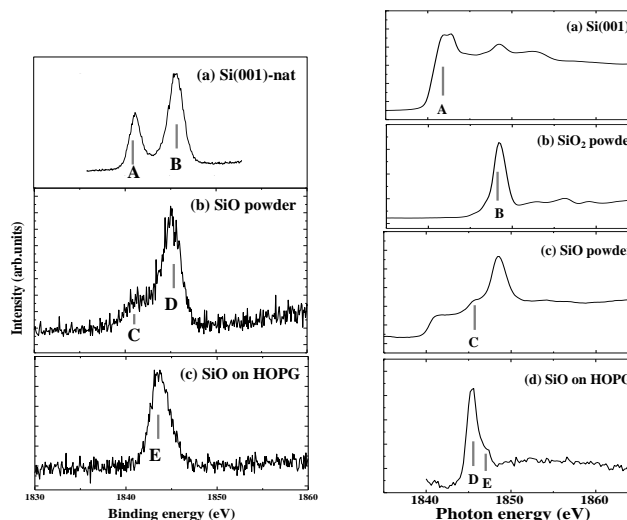


Fig.1 Si 1s XPS spectra for (a) naturally oxidized Si(001), (b) SiO powder, and (c) SiO deposited on HOPG. Photon energy was 3000 eV.

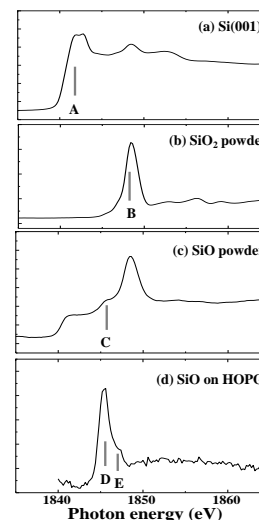


Fig. 2 Si *K*-edge NEXAFS spectra for (a) $\text{Si}(001)$, (b) SiO_2 powder, (c) SiO powder, and (d) SiO deposited on HOPG.

the resonance excitations from Si 1s to valence unoccupied orbitals with π^* and σ^* characters in the Si-O triple bond, respectively [2]. To confirm the assignments of these two peaks, we calculated the electronic structure of an SiO molecule using discrete variational (DV)-X α method [3]. As a result, it was elucidated that the lower-energy resonance (peak D) corresponds to the excitation from the Si 1s into $3e_1$ state with π^* character, while the high-energy one (peak E) is attributed to that into $8a_1$ state with σ^* character. It was also calculated that the energy separation of these two peaks are 3.8 eV [3], which is closed to the experimental values of the energy difference between peaks D and E.

On the basis of the results, it was elucidated that the SiO molecules deposited on HOPG surface remain their molecular forms, and the valence states of silicon in the deposited layer are surely divalent.

References

- [1] A. Hohl, *et al.*, J. Non-Cryst. Sol. **320**, 255 (2003).
- [2] F. Yubero, *et al.*, Surf. Sci. **458**, 229 (2000).
- [3] I. Shimoyama, private communication.

* baba.yuji@jaea.go.jp

Orientation of silicon monoxide adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite

Yuji BABA*, Tetsuhiro SEKIGUCHI, Iwao SHIMOYAMA, Norie HIRAO
Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

Introduction

Silicon monoxide (SiO) is the simplest intermediate compounds between elemental silicon (Si⁰) and silicon dioxide (Si⁴⁺). SiO molecule is stable in gas phase due to its triple bond, so the electronic structures of SiO molecule have been well investigated in terms of an equivalent electronic configuration with carbon monoxide. On the other hand, a controversy remains concerning the structure of SiO in solid phase. As to the SiO deposited on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), we have found that the silicon atoms in deposited SiO film keep divalent states (Si²⁺) [1]. In this report, we present the structures of SiO deposited on HOPG by the measurements on the polarization-dependent Si *K*-edge NEXAFS spectra.

Experimental

All the experiments were performed *in situ* at the BL-27A station. High-purity silicon monoxide powder was evaporated on an HOPG surface. The thickness of the layer was 0.060 nm, which corresponds to one-fifth of monolayer. NEXAFS spectra were recorded by total electron yield mode. The sample was vertically located, and it was rotated around the vertical axis.

Results and discussion

Fig.1 shows the incident angle dependence of Si *K*-edge NEXAFS spectra for SiO on HOPG. The double peak structures (marked A and B) are attributed to the resonance excitations from Si 1s to valence unoccupied orbitals with π^* and σ^* characters in the Si-O triple bond [2]. The top view of the sample is illustrated in the figure. The X-rays from the synchrotron light source were linearly polarized at horizontal direction, and the sample was rotated around the vertical axis.

A remarkable polarization-dependence is observed as to the intensities of two peaks. The intensity of the peak A increases with the increase in the incident angles of X-rays. In contrast, the intensity of the peak B decreases with the increase in the incident angles. If a silicon atom in SiO molecule is hybridized with the adjacent atoms, such clear polarization dependence would not be observed, because silicon atoms prefer to form sp³ configuration with poor symmetry.

Peak intensity *I* of the NEXAFS spectra using the synchrotron beam of electric field vector *E* is expressed as,

$$I \propto |\mathbf{E} \cdot \mathbf{O}|^2 \propto \cos^2 \delta \quad (1)$$

where *O* is the vector of the final state orbital and δ is the angle between *E* and *O* [3]. Thus, the polarization dependences in Fig.1 indicate that the direction of the

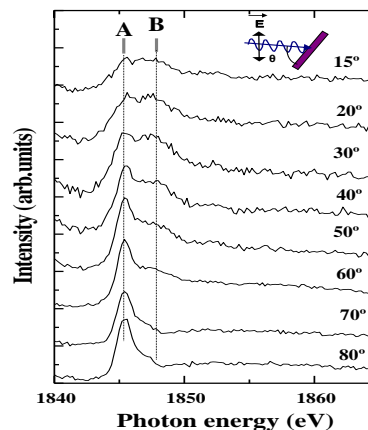


Fig.1 Incident-angle dependence of Si *K*-edge NEXAFS spectra for SiO deposited on HOPG surface.

final-state orbitals represented by the peak A is parallel to the HOPG surface, while that represented by the peak B is perpendicular to the surface. Thus the observed polarization dependence shows that SiO molecules are standing-up at the surface. The detailed angle of SiO axis was determined by the angle dependence of the intensities of the two peaks by deconvoluting the peaks [4]. As a result, it was elucidated that the angle between Si-O axis and the surface was nearly 90 degree. The observed standing-up orientation is similar to that reported for CO molecules adsorbed on a metal surface [5]. We consider the reason for the standing-up configuration is as follows.

Although HOPG surface is chemically inert and flat, the relatively strong interaction between CH bonds and π orbitals of aromatic compounds has been reported [6]. In that case, electrons are donated from π orbitals to CH bonds. In the present case, the π orbitals of HOPG surface attract terminal Si atoms in SiO, because silicon atoms in SiO molecules are positively charged. As a result, SiO molecules stand up on HOPG with Si atoms at lower side.

References

- [1] Y. Baba *et al.*, PF activity Report 2012.
- [2] F. Yubero, *et al.*, Surf. Sci. **458**, 229 (2000).
- [3] J. Stöhr, "NEXAFS spectroscopy," Springer, Berlin New York, 1996.
- [4] Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama and N. Hirao, Surf. Sci. **612**, 77 (2013).
- [5] C.M. Friend *et al.*, J. Chem. Phys. **87**, 1847 (1987).
- [6] M. Nishio, CrystEngComm **6**, 130 (2004).

* baba.yuji@jaea.go.jp

Total reflection positron diffraction from topmost layer of crystal surface

Yuki Fukaya^{1,*}, Izumi Mochizuki², Masaki Maekawa¹, Ken Wada², Toshio Hyodo², and Atsuo Kawasuso¹¹JAEA, Takasaki 370-1292, Japan²KEK-IMSS, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Reflection high-energy positron diffraction (RHEPD) is a surface-sensitive tool owing to the total reflection of positrons [1]. In 1998, we developed the RHEPD apparatus based on a ²²Na positron source [2]. Using the RI-based apparatus, we investigated the surface structures and the surface phase transitions of important systems. Recently, we developed a new RHEPD apparatus using intense and high-brightness positron beam generated from an electron linear accelerator (linac) to overcome a low flux of the RI-based beam. Using this apparatus, we succeeded in observing clear diffraction patterns of positrons from a crystal surface under the total reflection condition.

2 Experiment

Experiments were performed at the Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science, KEK [3]. The intense positron beam was generated from the dedicated linac. A remoderator composed of 100-nm-thick W foil was utilized to enhance the brightness of the positron beam. The beam flux of the remoderated positron beam was estimated to be $\sim 10^5$ e⁺/sec. The energy spread at the positron energy of 10 keV was 8 eV. The beam radius was less than 1.0 mm (FWHM).

A Si(111) surface was used as a sample, which was cut from a mirror-polished *n*-type wafer with a resistance of 1-10 Ωcm. They were flushed at 1200 °C in a ultra-high vacuum chamber to produce a 7×7 reconstructed structure.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the RHEPD pattern from the Si(111)-7×7 surface under the total reflection condition. The critical angle of the total reflection for positrons is evaluated via Snell's law. When the incident positron energy and the mean inner potential of Si are 10 keV and 12 eV, respectively, the critical angle corresponds to be 2.0°. As a result, we succeeded in observing clearer RHEPD patterns from the Si(111)-7×7 surface. The fractional-order spots in the high-order Laue zones are clearly observable, which have been never seen in the pattern using the ²²Na source. The measurements of RHEPD rocking curves were also successful. The intensity was 64 times as large as the ²²Na source method.

We calculated the diffraction pattern of positrons under the total reflection condition based on the dynamical diffraction theory. The calculated pattern under the total reflection condition does not almost depend on the atomic positions below the third layers. Moreover, the pattern

calculated using only the adatoms (topmost surface atoms) can reproduce the experiment. We found that the contribution of the topmost surface atoms to the total reflection pattern is remarkable. The RHEPD pattern enables us to determine the atomic configuration of the topmost surface layer with little influence of the underlying layers.

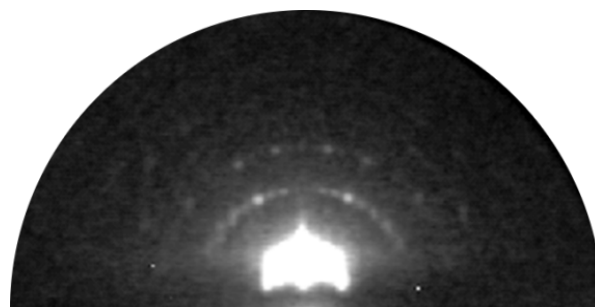


Fig. 1: Total reflection positron diffraction (TRPD) pattern from the Si(111)-7×7 surface. The glancing angle and the incident azimuth correspond to 1.3° and $[11\bar{2}]$ direction, respectively. The incident positron energy was set at 10 keV.

References

- [1] A. Ichimiya, *Solid State Phenom.* **28&29**, 143 (1992).
- [2] A. Kawasuso and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2695 (1998).
- [3] K. Wada et al., *Eur. Phys. J. D* **66**, 37 (2012).

* fukaya.yuki99@jaea.go.jp

Structure of Photodeposited Pt Complexes Formed on a TiO₂(110) SurfaceSatoru Takakusagi^{1*}, Takafumi Ogawa¹, Hiromitsu Uehara¹, Kentaro Kono¹, Ryoichi Ueno¹, Yohei Uemura¹, Wang-Jae Chun², Yasuhiro Iwasawa³, Kiyotaka Asakura^{1*}¹Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan²International Christian University, Tokyo 181-8585, Japan³The University of Electro-Communications, Tokyo 182-8585, Japan

1 Introduction

Photodeposition has been widely used to prepare metal-supported oxide (photo)catalysts ever since Bard et al. reported it in 1978 [1]. The irradiation of a semiconductor oxide powder (e.g., TiO₂) with UV light in the solution containing metal cations having an appropriate redox potential results in the reduction of the metal cations by the photoexcited electrons, generating metal particles on TiO₂. To understand the photodeposition process at the atomic level, i.e., adsorption of metal cations on an oxide support, reduction of the metal cations and successive aggregation of metal atoms, it is important to investigate the processes on a well-defined single crystal oxide surface by using surface science techniques.

In this study, we examined structure of photodeposited Pt complexes on a TiO₂(110) surface formed at the initial stage of the photodeposition process by polarization-dependent total reflection XAFS (PTRF-XAFS).

2 Experiment

TiO₂(110) single crystal surface was cleaned by immersing in 10 % HF solution for 10 min and annealing at 600 °C in air for 12 h according to the previous reports [2]. The TiO₂ sample was then immersed in aqueous alcoholic H₂PtCl₆ solution containing 150 ml MilliQ water, 30 ml methanol and 40.2 mg H₂PtCl₆·H₂O that was deaerated by passing the ultrapure Ar gas through the solution for more than 30 min. Then the sample surface was illuminated with UV light (360 nm band from a 300 W Xe lamp obtained with band-pass filters) for 10 s. After rinsing thoroughly with MilliQ water, the sample was transferred into the ultra-high vacuum (UHV) PTRF-XAFS chamber [3]. PTRF-XAFS measurements were carried out with the UHV PTRF-XAFS chamber. XAFS analysis was performed using REX 2000.

3 Results and Discussion

Fig. 1(a) shows the Pt L₃-edge PTRF-XANES spectra of the photodeposited Pt species on a TiO₂(110) surface. We observed a polarization dependence, where the white line peak for the E//[1 $\bar{1}$ 0] direction was slightly stronger than the other two directions (E//[001] and [110]), suggesting orientation of the Pt species was not random but ordered with respect to the TiO₂(110) surface. The oxidation state of the Pt species formed on the TiO₂(110) surface was estimated to be divalent by considering the inflection point and the white line peak intensity of the XANES spectra. XPS measurements also supported that

the oxidation state of the deposited Pt species was divalent. Fig. 1(b) shows the Pt L₃-edge PTRF-EXAFS spectra of the photodeposited Pt species on the TiO₂(110) surface. No significant polarization dependence was observed in the three spectra with different orientations. Preliminary curve fitting analysis revealed Pt-O (1.94 Å) and Pt-Cl (2.26 Å) bonds for all the orientations.

The obtained results suggested that [PtCl₆]²⁻ species (Pt⁴⁺) in the solution were reduced by irradiation of the TiO₂(110) surface with the UV light to form the divalent Pt complexes attached to the TiO₂ surface via Pt-O (lattice O of TiO₂) bonds. We are now trying to determine the three-dimensional structure of the photodeposited Pt species by FEFF simulation.

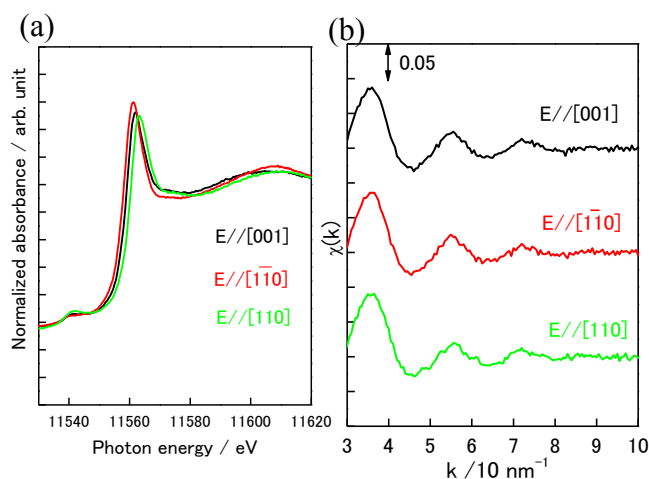


Fig. 1: (a) PTRF-XANES spectra and (b) PTRF-EXAFS spectra of the photodeposited Pt species formed on a TiO₂(110) surface by irradiation of the TiO₂(110) surface with UV light in aqueous alcoholic H₂PtCl₆ solution.

References

- [1] B. Kraeutler and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4317 (1978).
- [2] Yamamoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L511 (2005), Nakamura et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1648 (2005).
- [3] W.-J. Chun et al., *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 168 (2001).

* takakusa@cat.hokudai.ac.jp, askr@cat.hokudai.ac.jp

半導体光電極から酸化マンガン助触媒への励起ホールの移動と 光電極活性との相関

蓬田匠¹, 吉田真明¹, 峯尾岳大¹, 新田清文², 加藤和男², 増田卓也³, 仁谷浩明⁴, 阿部仁⁴,
高草木達⁵, 宇留賀朋哉², 朝倉清高⁵, 魚崎浩平³, 近藤寛¹

¹ Department of Chemistry, Keio University, Yokohama, Japan,

² Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Hyogo, Japan,

³ National Institute for Materials Science, Ibaraki, Japan,

⁴ Institute of Materials Structure Science, KEK, Ibaraki, Japan,

⁵ Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo, Japan

1 はじめに

太陽光を用いて水素を生成することができる水分解光電極は、エネルギー問題を根本的に解決できる次世代エネルギー源として期待されている^[1]。光電極による水分解反応の効率を上げる方法の一つとして、光電極として用いる半導体表面に金属酸化物などの酸素生成サイトを修飾する方法がある。この活性の増加は励起ホールが酸素生成サイトに移動して水を効率的に酸化できるためと言われているが^[2]、励起ホールの移動と光電極活性について議論している例は少ない。本研究では、in-situ 電気化学 XAFS 法により光電極表面からマンガン酸化物助触媒への励起キャリアの移動を観測し、光電極活性との相関についての知見を得ることを目的とした。

2 実験

In-situ 電気化学 XAFS 法の実験は、高エネルギー加速器研究機構・Photon Factory の BL12C および大型放射光施設 SPring-8 の BL01B1 において行った。硝酸マンガン水溶液に Nb:SrTiO₃ 単結晶を浸し、Xe ランプを用いることによってマンガン酸化物助触媒を光電着した。テフロン製の測定セルに、作用極として調製した光電極サンプル、参照電極として Ag/AgCl 電極、対極として白金線を入れ、0.1 M Na₂SO₄ 水溶液で満たし、キセノンランプによる紫外光照射下で Mn-K 端 XAFS スペクトルを測定した。

3 結果および考察

光電極サンプルを+1.0 V vs. Ag/AgCl の電位に保ち、紫外光照射下において in-situ 電気化学 XAFS 測定を行った。その結果、光照射前に存在していた 6558 eV にピークトップを持つ 3 価のマンガン酸化物種が、6559 eV にピークトップを持つ 4 価のマンガン酸化物種に構造変化の様子が観測された。同様の測定を紫外光の光量を強くして行ったところ、3 価から 4 価への構造変化が速くなり、マンガン酸化物へ移動する励起ホールの量と相関があることが分かった。

次に、照射する紫外光の光量を一定とし、光電極にかける電極電位を変化させて実験を行った。まず、光電流が観測されない-0.5 V に保って測定を行うと、

光照射によってピークトップが変化せず、酸化マンガン上には励起ホールが移動していないことが分かった。続いて、光電流が観測される 0.0 V、0.5 V の電位に保って測定を行うと、光照射によりピークトップが高エネルギー側にシフトの様子が観測され、光電極活性と相関を持つことが分かった。これらの結果に対して、マンガン酸化物のリファレンスを基にして吸収端から価数を見積もると、図 1 のような経時変化が得られた。印加する電圧を高くすると酸化マンガンの価数の変化も大きくなっており、酸化マンガン助触媒のフェルミレベルは電極電位に影響を受けていることが分かる。これは、正電位をかけることにより電極と助触媒界面に生じるバンドベンディングが急になり、励起ホールと励起電子による再結合反応が抑えられ、励起ホールが助触媒上へ効率的に移動するようになったためだと考えられる。

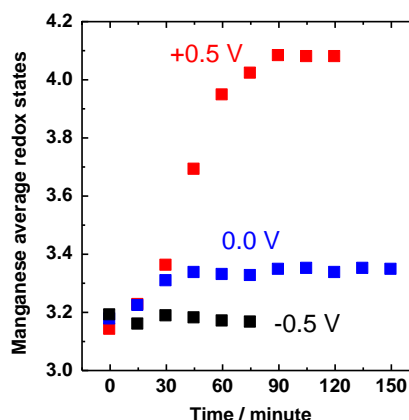


図 1. 紫外光照射下における光電極上のマンガン酸化物助触媒の価数変化。

参考文献

- [1] M. G. Walter *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 6446 (2010).
[2] M. Barroso *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14868 (2011).

ペンタセン単結晶表面上に C_{60} を積層した有機 pn ヘテロ接合の電子構造 Electronic Structure of C_{60} / Pentacene Single Crystal pn-Heterojunction

山本真之¹, 中山泰生^{1,*}, 浦上裕希¹, 間瀬一彦², Kaveenga Rasika Koswattage³, 石井久夫^{1,3}

¹千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³千葉大学先進科学センター, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Masayuki Yamamoto¹, Yasuo Nakayama^{1,*}, Yuki Uragami¹, Kazuhiko Mase², Kaveenga Rasika Koswattage³, and Hisao Ishii^{1,3}

¹Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

1 はじめに

有機半導体デバイスは、低コスト、フレキシブル、軽量などの利点により多くの研究者の注目を集めている。高効率な有機デバイスを実現するために、素子内のヘテロ界面、特に pn ヘテロ接合における電子構造を調べることは重要である。有機半導体材料のなかでも、ペンタセン($C_{22}H_{14}$)と C_{60} はそれぞれ、典型的な p 型, n 型有機半導体材料として知られており、 C_{60} / ペンタセンの界面についてもこれまでに多くの研究例が報告されている[1-3]。これらはペンタセン蒸着膜上の界面における結果であるが、一般にペンタセン蒸着膜は多様なファセット面が表面に露出した多結晶膜となり[1]、界面電子構造を接合部での分子配向まで含めて詳細に決定、制御することは難しくなる。

本研究では、ペンタセン単結晶を基板とし、その表面上に C_{60} を積層した有機 / 有機単結晶 pn ヘテロ界面の電子構造を光電子分光法(PES)により実測した。

2 実験

PES 計測は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー(KEK, PF)BL-13A において行った[4]。ペンタセン単結晶は物理気相成長法により作成[5]、金コート Si 基板上に銀ペーストにて固定した。 C_{60} は、 1.0×10^{-8} Torr の超高真空下において、20 – 40 Å / min の蒸着速度でペンタセン単結晶上に積層した。PES 測定にあたっては、試料のチャージアップを回避するため、波長 405 nm のレーザー光を試料に照射している。測定は、全て室温、 $h\nu = 30$ eV にて行った。

3 結果および考察

ペンタセン単結晶(Pn-SC)および C_{60} / Pn-SC 界面の PES スペクトルを図 1 に示す。量子化学計算から

導かれたそれぞれの分子の電子軌道分布、およびそこから予想される状態密度も合わせて表示した。本実験で得られた PES スペクトルは計算結果とよく類似しており、また、Pn-SC のスペクトル概形は蒸着膜の PES 計測結果と比較しても良い一致を示している[6]。

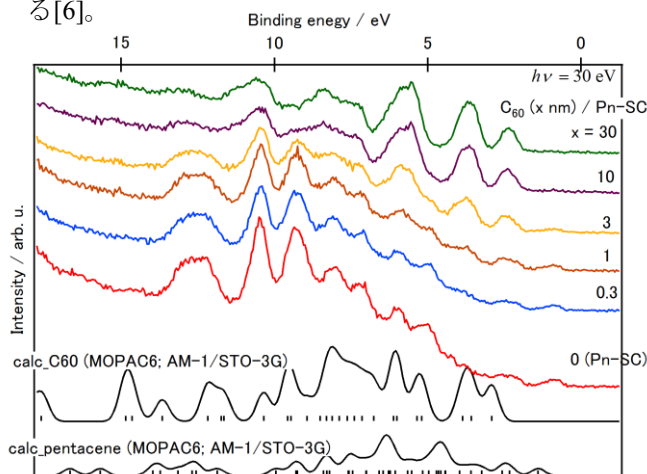


図 1 : Pn-SC および C_{60} / Pn-SC 界面の PES スペクトル。MOPAC により計算したペンタセンおよび C_{60} の分子軌道エネルギーおよび状態密度カーブを併せて下に示した。

図 2 は、Pn-SC および C_{60} / Pn-SC 界面の最高占有分子軌道 (HOMO) 領域、および試料電圧 -5V を印加して計測した二次電子カットオフ (SECO) 領域の PES スペクトルである。前者の横軸はフェルミ準位を基準とした結合エネルギー (BE)、後者は検出光電子の運動エネルギー (KE) スケールで表示している。また、図 3 に HOMO および SECO の立ち上がりエネルギーの膜厚依存性を示す。Pn-SC の HOMO の立ち上がりは $BE = 0.58 (\pm 0.03)$ eV と見積もられ、 C_{60} の積層に従って最大で $0.15 (\pm 0.05)$ eV 低 BE 側にシフトすることが観測された。SECO も同じ方向へ

0.13 (±0.03) eV シフトしていることから、C₆₀ の堆積に伴って Pn-SC にバンドの曲がり誘起されていることが示唆される。同様の挙動はペンタセン薄膜上に C₆₀ を積層させた際における実験結果とも一致する[2]。一方、C₆₀ の HOMO ピークは 3 nm の蒸着時点で明確に現れ、その立ち上がりは BE = 1.81(±0.03) eV と見積もられ、さらに膜厚を増加させても立ち上がり位置に変化はみられなかった。

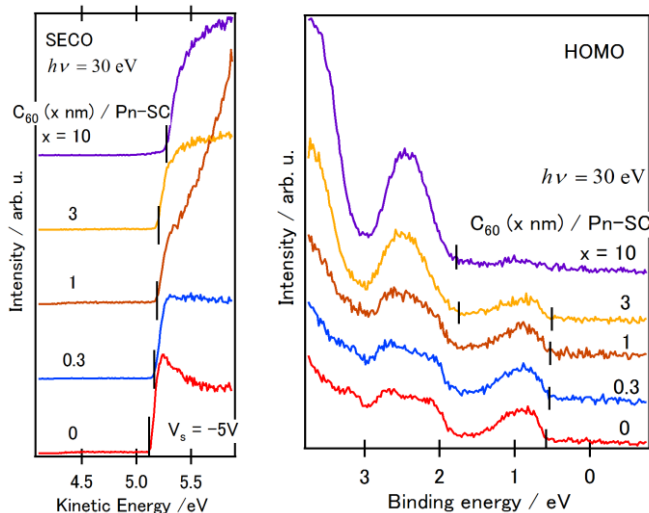


図 2 : C₆₀/Pn-SC 界面の SECO (左) および HOMO 領域の PES スペクトル (右)

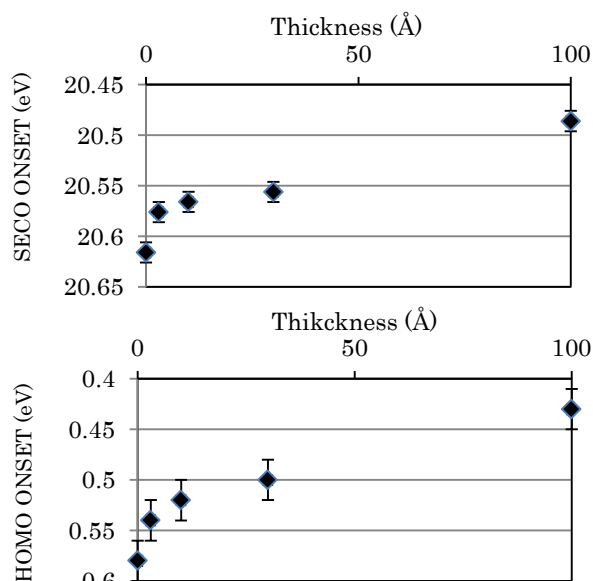


図 3 : C₆₀/Pn-SC 界面の SECO および HOMO の立ち上がりの C₆₀ 膜厚依存性

以上の結果により、C₆₀/Pn-SC 界面のエネルギー準位ダイアグラムは図 4 のように描ける。ただし最低空軌道(LUMO)の位置については、文献[7,8]に示されている HOMO-LUMO ギャップ幅を用いて決定した。

バルクでの Pn-SC と C₆₀ の HOMO オフセットは 1.23(±0.06) eV と見積もられる。この値は文献[2]の

ペンタセン薄膜と C₆₀ との界面における実験結果とも一致している。界面近傍においては、Pn-SC のバンドは上へ曲がり、生成したホールを pn 接合部から引き離すのに有利な電場が発生していることが示唆される。一方、今回の結果では、低膜厚領域では C₆₀ の HOMO ピークを分離できなかったため、C₆₀ 層内部におけるバンドの曲がりについては決定することができなかった。内殻 PES などより「物質選択的」手法による、界面エネルギー準位図の完全決定が今後の課題である。

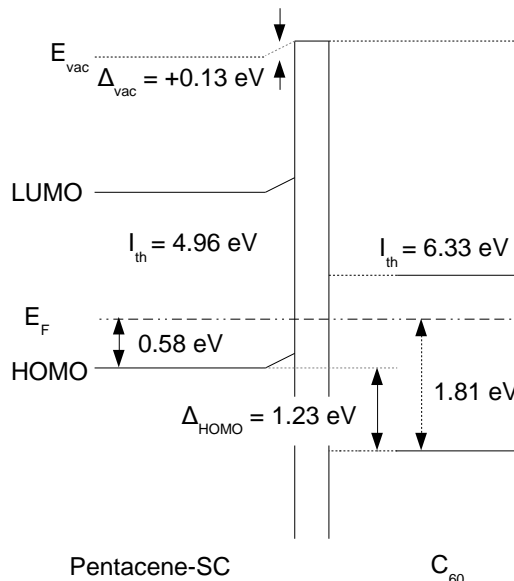


図 4 : C₆₀/Pn-SC 界面のエネルギー準位ダイアグラム

4 まとめ

C₆₀/Pn-SC 界面の電子構造を PES により実測し、バルク領域での両者の HOMO 準位エネルギー差は 1.23 (±0.06) eV と決定でき、また、C₆₀ の積層に従って Pn-SC に上向きのバンドの曲がり誘起されることが明らかになった。

謝辞

本研究は科学研究費補助金若手研究(B)[23750209]の支援の下で行われた。

参考文献

- [1] I. Salzmann *et al.*, *Appl. Phys.* **104**, 114518 (2008).
- [2] S. J. Kang *et al.*, *Synthetic Metals* **156**, 32 (2006).
- [3] S. Verlaak *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3809 (2009).
- [4] A. Toyoshima *et al.*, *J. Phys: Conf. Series* **425**, 152019 (2013).
- [5] R. Laudise *et al.*, *J. Cryst. Growth* **187**, 449 (1998).
- [6] Y. Nakayama *et al.*, *Photon Factory Activity Report* **30** (2013). Submitted for publication.
- [7] N. J. Watkins *et al.*, *Appl. Phys.* **94**, 1289 (2003).
- [8] R. Mitsumoto *et al.*, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **78**, 453 (1996).

* nkym@restaff.chiba-u.jp

Soft x-ray photoemission study of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin filmsKeisuke ISHIGAMI^{1,*}, Kohei YOSHIMATSU¹, Hiroshi KUMIGASHIRA², Masaharu OSHIMA¹,
Teppei YOSHIDA¹, Atsushi FUJIMORI¹¹Univ. of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan²KEK-PF, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 Introduction

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LSTO), which has the perovskite-type structure, is a basic material for studying the mechanism of filling-controlled metal-insulator transition [1]. With decreasing x , LSTO changes from a band insulator (SrTiO_3 , Ti^{4+} , $3d^0$) to a paramagnetic metal, an antiferromagnetic metal, to an antiferromagnetic Mott-Hubbard insulator (LaTiO_3 , Ti^{3+} , $3d^1$) [2,3]. In previous studies, critical behaviors of the electric structure have been observed in the vicinity of the metal-insulator transition [3,4]. For $0.05 < x < 1.0$, LSTO exhibits a Fermi-liquid-like behavior. On the other hand, around $x=0.05$, LSTO shows a metal-to-insulator transition (MIT) [2]. However, because of the large contribution of surface states to the incoherent part of the photoemission spectra, it has been difficult to quantitatively evaluate the spectral weight transfer from the coherent part to the incoherent part with d-band filling [4]. In this work, we have measured *in-situ* soft x-ray photoemission spectroscopy (SX-PES) spectra of epitaxially grown LSTO thin films ($x=0.9, 0.8, 0.7$) as a function of composition x .

2 Experiment

LSTO thin films were fabricated epitaxially on TiO_2 -terminated SrTiO_3 (100) substrates at 950-1000 °C and in an oxygen pressure $1-5 \times 10^{-6}$ Torr by laser molecular beam epitaxy (MBE) method. The LSTO thin films were transferred to a synchrotron radiation photoemission chamber at BL-2C of Photon Factory under ultrahigh vacuum of about 10^{-10} Torr connected directly with a laser MBE chamber [5]. The thickness of the LSTO thin films is 100 monolayer (approximate 39.05 nm) and was examined by reflection high-energy electron-diffraction (RHEED) oscillation. Crystallographic properties examination by atomic force microscope shows a step-and-terrace structure and well-ordered surface. The *in-situ* SX-PES spectra were taken at room temperature with a total energy resolution of 171 meV at a photon energy of 464.8 eV.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the Ti^{3+} concentration (solid line) deduced from the line-shape fitting of the Ti 2p core-level photoemission spectra plotted as a function of nominal La concentration $1-x$. With increasing La concentration, the Ti^{3+} concentration increases but is less than that expected as shown by a dashed line. This is contrasted with the case of bulk LSTO, where the estimated Ti^{3+} concentration is in good agreement with the La

concentration, indicating that the La substitution changes the valence of Ti from 4+ to 3+. A possible origin of the disagreement for the thin film samples is that the actual La concentration was lower than the nominal the La concentration.

Electronic reconstruction and La deficiency is another possible origin of the discrepancy between the La 4d concentration and the Ti^{3+} concentration (the electron concentration).

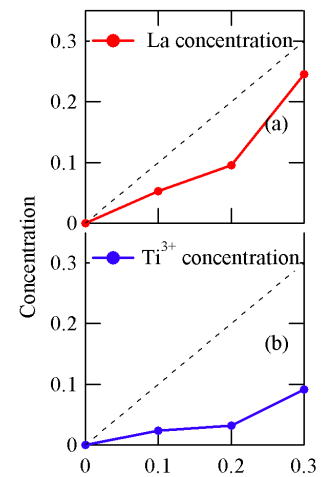
In the case of La deficiency, three electrons are removed per La deficiency. In the case of electronic reconstruction, half an electron per surface Ti atom is removed.

Bulk LSTO does not show electronic reconstruction for the following reason. The driving force of the electronic reconstruction is to avoid the divergence of electrostatic potential through charge transfer from the outermost surface. The surface of a scraped bulk crystal is not an atomically flat one and has roughness. In such a type of surfaces, positively and negatively charged regions coexist at the outermost surface on a microscopic scale and the probabilities of the occurrence of those parts are statistically similar. Because of this, the net electrostatic potential produced by the positively and negatively charged parts of the surface is cancelled and does not diverge.

References

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998) and references therein.
- [2] Y. Tokura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2126 (1993).
- [3] K. Kumagai *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 7636 (1993).
- [4] T. Yoshida *et al.*, *Europhys. Lett.* **59**, 258 (2002).
- [5] K. Horiba *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3406 (2003).
- [6] A. Fujimori *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 9841 (1992).

* ishigami@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp



Nominal La concentration : $1-x$
Fig. 1: Ti^{3+} and La 4d concentrations as a function of the nominal La concentration.

イミダゾール骨格を持つ新規有機強誘電体・反強誘電体の結晶構造 Crystal structure of new organic ferroelectrics with benzimidazole skeleton

小林賢介^{1,*}, 熊井玲児^{1,2}, 堀内佐智雄^{2,3}, 賀川史敬^{2,4},
畑原健祐⁴, 村上洋一¹, 十倉好紀^{4,5}

¹KEK 物質構造科学研究所 構造物性研究センター, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²JST-CREST, ³産総研, ⁴東京大学, ⁵理研 CEMS

K. Kobayashi¹, R. Kumai^{1,2}, S. Horiuchi^{2,3}, F. Kagawa^{2,4}, K. Hatahara⁴, Y. Murakami¹, Y. Tokura^{4,5}

¹CMRC-PF, IMSS, KEK, ²JST-CREST, ³AIST, ⁴Univ. of Tokyo, ⁵RIKEN CEMS

1 はじめに

強誘電体はその特性から様々な電子デバイスに機能性材料として応用されており、現代社会に欠くことのできない物質である。しかし、現在主流となっているジルコン酸チタン酸鉛(PZT)類に代表される無機セラミックス材料は、人体にとって有毒である鉛を高濃度を含むことから、代替材料の開発が求められている。近年、代替候補のひとつとして、重金属・希少金属を含まず安価で無毒であり、可溶性を活かした印刷プロセスなども適用出来る有機材料が注目され、チタン酸バリウムに匹敵する誘電特性を示すクロコン酸が発見されたことによって[1]、実用化に向けた大きな期待を集めている。我々は、クロコン酸で問題となった化学的安定性と可溶性を改善できる可能性を持つイミダゾールに着目し、ベンゼン環を結合したベンゾイミダゾール骨格を持つ物質群を合成して誘電特性と結晶構造を詳細に調べ、新規有機強誘電体を2例、反強誘電体を3例発見した[2]。

2 実験

誘電特性測定によって興味深い物性を示した物質のうち、2-methylbenzimidazole (MBI)と2-fluoromethylbenzimidazole (TFMBI)および trichloromethylbenzimidazole (TCMBI)の3種の試料について結晶構造と誘電特性の関係を明らかにすることを目的として、KEK PFのBL-8Aおよび8BにおいてIP回折計を用いた単結晶構造解析測定を行った。

3 結果および考察

これらの物質では、分子間の水素結合の秩序化によって誘電分極が発現することが期待される。結晶構造解析より、ベンゾイミダゾール骨格を修飾する置換基によって分子のパッキングが異なり、分子間の水素結合の方向性に相違が生じることで強誘電体または反強誘電体となることが分かった。図1にそれぞれの分子構造式とMBIの結晶構造を示す。MBIは反転対称性を有する正方晶の結晶構造(空間群: $P4_2/n$)が報告されていたが[3]、 $P-E$ 測定より、 $P = 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の有機物では比較的大きな値を示す強

誘電体であることが判明したため、反転対称性を持たないはずである。放射光 X 線による精密構造解析によって、 β がほぼ90度の単斜晶(空間群: Pn)構造であり、単位胞内に直交する2つの水素結合方向を持つ初めての2次元有機強誘電体であることが分かった。また、TFMBI、TCMBIは $P-E$ 特性において2重ループを示す明確な反強誘電体であり、隣り合う水素結合方向が反平行となっていることが分かった。

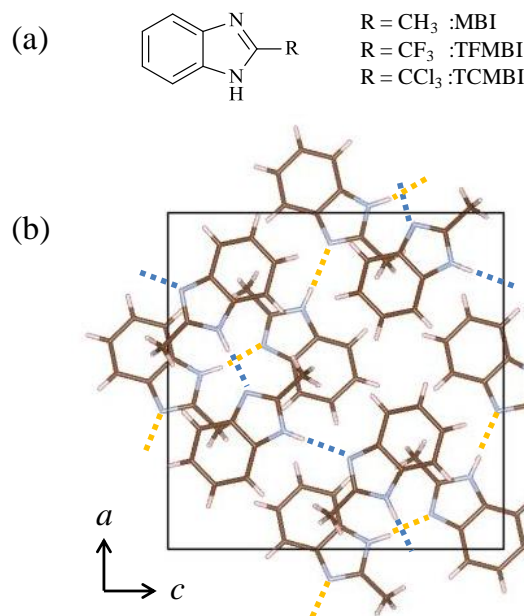


図1: (a)イミダゾール類の分子構造式と (b)MBIの結晶構造。破線は水素結合を示す。

参考文献

- [1] S. Horiuchi *et al.*, Nature **463**, 789 (2010).
[2] S. Horiuchi *et al.*, Nature Commun. **3**, 1308 (2012).
[3] A. E. Obodovskaya *et al.*, J. Struct. Chem. **32**, 421 (1991).

* kensuke.kobayashi@kek.jp

Annealing effect on the crystal structure and electronic property of $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$

Tatsuya KOBAYASHI^{1*}, Shigeki MIYASAKA¹, Setsuko TAJIMA¹, Hironori NAKAO², Reiji KUMAI², and Yoichi MURAKAMI²

¹Department of Physics, Osaka University, Osaka 560-0043, Japan

²Condensed Matter Research Center and Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

It was found that post-annealing of as-grown crystals sometimes gives a remarkable change in the electronic properties of Fe-based superconductor (FeSC). For example, the large anisotropy in low-temperature in-plane resistivity of BaFe_2As_2 disappeared after annealing[1]. It suggests some intrinsic change in the electronic state with annealing treatment. Recently, we found that T_C is substantially enhanced by post-annealing in $\text{SrFe}_2(\text{As,P})_2$ (P-Sr122). Since the electronic properties including superconductivity are quite sensitive to a small structural change in FeSC, we performed the x-ray diffraction analysis for as-grown and annealed $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ single crystals to clarify the annealing effects on the crystal structure and electronic property.

2 Experiment

High-quality single crystals of $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ ($T_C = 26\text{K}$ for the as grown crystal and $T_C = 33\text{K}$ for the annealed one) were grown using the self-flux method. The x-ray diffraction experiment for single crystals was carried out using the x ray with 15 keV at BL-8A of the Photon Factory. The data was refined by the least-squares method using Rigaku CRYSTALSTRUCTURE.

3 Results and Discussion

Table I shows the annealing effect on the crystal structure. The structure analysis clearly demonstrates that the annealed crystal has the shorter a -axis and longer c -axis than the as-grown crystal. In addition, the z position of As/P also increases, leading to a higher pnictogen height h_{Pn} and a smaller As-Fe-As bond angle. In FeSC, it has been pointed out that T_C is correlated with the pnictogen height and/or the As-Fe-As bond angle[2, 3]. Considering that T_C sharply changes around $h_{\text{Pn}} \sim 1.33 \text{ \AA}$ [2], a tiny extension of h_{Pn} in $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ ($\sim 1.32 \text{ \AA}$) can result in an enhancement of T_C .

Another important effect of post-annealing is to decrease disorders within the crystals. The reduction of disorders made the system cleaner and modified the gap feature as observed by the penetration depth and specific heat measurement[4, 5].

In conclusion, we performed the x-ray diffraction measurement to investigate the annealing effect on the crystal structure and electronic property. We found that T_C enhancement was caused by both the elongation of the pnictogen height h_{Pn} and the reduction of carrier scattering.

Compound	As grown	Annealed
Space group	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a (Å)	3.8983(14)	3.8963(6)
c (Å)	12.064(4)	12.092(2)
V (Å ³)	183.33(11)	183.57(5)
Sr	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
Fe	(1/2, 0, 1/4)	(1/2, 0, 1/4)
As/P	(0, 0, z)	(0, 0, z)
	$z = 0.35931(6)$	$z = 0.35956(5)$
h_{Pn} (Å)	1.319(1)	1.325(1)
Bond lengths and angles		
Sr-As (Å)	3.2372(7)	3.2364(3)
Sr-Fe (Å)	3.5910(9)	3.5964(4)
Fe-As/P (Å)	2.3533(4)	2.3559(3)
Fe-Fe (Å)	2.7565(7)	2.7551(3)
As-Fe-As (deg.)	$108.301(10) \times 4$	$108.434(8) \times 4$
	$111.84(2) \times 2$	$111.566(17) \times 2$
Number of reflections	211	219
[$I > 2.00\sigma(I)$]		
Goodness of fit	3.315	6.018

Table 1: Refined lattice constants, atomic positions, and bond lengths and angles at room temperature for the as-grown and annealed single crystals from the least-squares refinement of the single crystal x-ray diffraction profile.

h_{Pn} was calculated from $h_{\text{Pn}} = (z - 0.25) \times c$. The reliabilities are $R_1[I > 2.00\sigma(I)] = 6.61\%$, 5.16% and $wR_2[I > 2.00\sigma(I)] = 10.17\%$, 8.15% for the as-grown and annealed crystals, respectively. The number of reflections is the number of diffraction peaks used for analysis.

Acknowledgement

We thank Y. Wakabayashi for his technical support with the x-ray diffraction analysis. The present work was supported by Scientific Research S (Grant No. 21224008), by JSPS, the FIRST program, and by JST, CREST, TRIP, and IRON-SEA.

References

- [1] S. Ishida *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 184514 (2011).
- [2] Y. Mizuguchi *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 054013 (2010).
- [3] C. H. Lee *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 083704 (2008).
- [4] J. Murphy *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 140505(R) (2013)
- [5] T. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 174520 (2013)

* kobayashi@tsurugi.phys.sci.osaka-u.ac.jp

共鳴軟 X 線散乱でみた有機導体における電荷秩序状態

Resonant soft x-ray scattering study of charge-ordered state in organic conductor

小林賢介^{1,*}, 中尾裕則^{1,2}, 熊井玲児^{1,2}, 中尾朗子³, 岡本淳¹, 須田山貴亮¹,山崎裕一¹, 高橋由香利¹, 村上洋一¹, 十倉好紀^{4,5}, 森初果⁶¹KEK 物質構造科学研究所 構造物性研究センター, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1²JST-CREST, ³CROSS, ⁴東京大学, ⁵理研 CEMS, ⁶東京大学物性研究所K. Kobayashi¹, H. Nakao^{1,2}, R. Kumai^{1,2}, A. Nakao³, J. Okamoto¹, T. Sudayama¹,Y. Yamasaki¹, Y. Takahashi^{1,2}, Y. Murakami¹, Y. Tokura^{4,5}, and H. Mori⁶¹CMRC-PF, IMSS, KEK, ²JST-CREST, ³CROSS,⁴Univ. of Tokyo, ⁵RIKEN CEMS, ⁶ISSP, Univ. of Tokyo

1 はじめに

共鳴 X 線散乱法は、酸化物の軌道・電荷秩序状態を解明する手法として非常に有用な実験手法である[1]。含有される元素の吸収端に合わせた X 線を用いることで、特定の軌道が強く関与する電子状態の情報を得ることができる。我々は、この実験手法を有機導体へ適用した場合に電荷秩序状態における HOMO の電子状態において新たな知見が得られることを期待して、bisethylenedithio-tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) 分子に含まれる硫黄の K 吸収端(2472 eV)における共鳴軟 X 線散乱実験を電荷秩序を示す有機導体 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ に対して試みた。

2 実験

実験は KEK PF の BL-11B において軟 X 線回折計を用いて行った。 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ は有機分子 BEDT-TTF と無機アニオン PF₆ からなるラジカルカチオン塩であり、電気伝導は主に BEDT-TTF 分子の π 軌道から成る HOMO が担っている。この物質は室温付近(297K)で金属-絶縁体転移を示す物質としてよく知られており[2]、低温の X 線構造解析結果から絶縁相は電荷秩序状態であることが報告されている[3]。297 K 以下では、電荷秩序状態を反映した超格子反射 $q = (h, k, l/2)$ が存在し、この反射を用いた共鳴軟 X 線散乱実験を行った。

3 結果および考察

BEDT-TTF 分子には 8 個の硫黄原子が含まれており、金属相では分子全体の価数は+0.5 価である。297 K 以下では+0.8 価と+0.2 価に価数分離し、電荷秩序化する。220 K における超格子反射(2 4 -1/2)のエネルギー依存性を図 1 に示す。散乱強度は硫黄の K 吸収端付近で増大しており、共鳴散乱の振る舞いを示している。この共鳴エネルギーは報告されている HOMO のエネルギーと一致するため[4]、硫黄原子の 3p 軌道が HOMO に大きな寄与を持ち、電荷秩序化が HOMO で起きていることを明確に示している。低エネルギー側の非共鳴散乱強度が高エネルギー

一側に比べて大きいのは試料自身の吸収などの効果によるものと考えられる。

有機導体における電荷秩序状態を共鳴散乱法によって観測し、分子全体の価数差が 0.6 価程度であっても十分な強度の共鳴散乱が観測可能であることが分かった。分子の僅かな価数変化による電荷秩序化を検出できる共鳴散乱法は、今後有機導体の研究においても有益な情報をもたらす手法となる事が期待される。

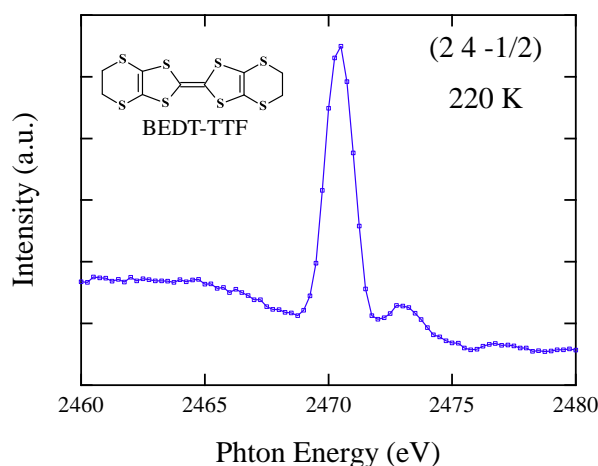


図 1: 超格子反射のエネルギー依存性.

参考文献

- [1] Y. Murakami *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
 [2] H. Kobayashi *et al.*, Chem. Lett., 581 (1983).
 [3] Y. Nogami and H. Mori, J. Phys. IV France **12**, Pr9-233 (2002).
 [4] T. Hatsui *et al.*, Chem. Phys. Lett. **330**, 309 (2000).

* kensuke.kobayashi@kek.jp

強誘電性を示す電荷移動型錯体 TTF-CA の電子状態に関する研究 Study on the electronic state in charge transfer complex TTF-CA with ferroelectricity

高橋由香利^{1,2,*}, 中尾裕則^{1,2}, 熊井玲児^{1,2,3}, 石橋章司^{2,4}, 堀内佐智雄^{2,3}, 香山正憲⁵, 小林賢介¹, 山崎裕一¹, 岡本淳¹, 須田山貴亮¹, 村上洋一¹, 十倉好紀^{6,7}

¹ KEK 物構研 PF / CMRC, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

² CREST, 科学技術振興機構(JST), 〒102-0076 千代田区五番町 7

³ 産総研 FLEC, 〒305-8562 つくば市東 1-1-1

⁴ 産総研 RICS, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

⁵ 産総研 UBIQEN, 〒563-8577 池田市緑が丘 1-8-31

⁶ 東大院工, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

⁷ 理研 CERG, 〒351-0198 和光市広沢 2-1

Yukari Takahashi^{1,2,*}, Hironori Nakao^{1,2}, Reiji Kumai^{1,2,3}, Shoji Ishibashi^{2,4}, Sachio Horiuchi^{2,3}, Masanori Kohyama⁵, Kensuke Kobayashi¹, Yuichi Yamasaki¹, Jun Okamoto¹, Takaaki Sudayama¹, Youichi Murakami¹, and Yoshinori Tokura^{6,7}

¹ PF / CMRC, IMSS, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

² CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Tokyo 102-0076, Japan

³ FLEC, AIST, 1-1-1 Azuma, Tsukuba, 305-8562, Japan

⁴ RICS, AIST, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8568, Japan

⁵ UBIQEN, AIST, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

⁶ Grad. School of Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-8656, Japan

⁷ RIKEN CERG, 2-1 Hirosawa, Wako, 351-0198, Japan

1 はじめに

ドナー性 (D) 分子 TTF ($C_6H_4S_4$) とアクセプター性 (A) 分子 CA ($C_6Cl_4O_2$) からなる電荷移動錯体 TTF-CA は分子の価数変化に伴う伝導性や光学特性、誘電性など、特異な物性変化を示す物質として注目されている。この物質は、室温では TTF 分子と CA 分子が等間隔で交互に積層し、一次元カラム構造を形成するが、81 K で中性 - イオン性転移 (NIT) を生じ[1]、 $D^{+n}A^m$ で表される電荷移動量 ρ が 0.3 から 0.6 のイオン性状態へとジャンプする。同時に、TTF 分子と CA 分子が二量体を形成するように分子変位が生じ、一次元鎖方向に分極が発現する。最近、TTF-CA について、静電荷の変位方向とは逆向きに自発分極が生じるというこれまでの変異型強誘電体では見られなかった新たな分極発現機構「電子型強誘電性」を示すことが明らかになっている[2]。この特異な強誘電性の起源を解明するため、S の K 吸収端を用いた X 線吸収分光 (XAS) と共鳴 X 線散乱 (RXS) を測定し、分子の電子状態を調べた。

2 実験

単結晶 TTF-CA の S K 吸収端 XAS, RXS 実験は KEK-PF の BL-11B で行った。サンプルの冷却には He flow のクライオスタットを用い (30-320 K)、検

出器は photodiode と silicon drift detector を用いた。XAS の測定方法は蛍光収量法を用いた。

3 結果および考察

TTF-CA S K 端での蛍光スペクトルの温度依存性を図 1 (左) に示す。強誘電性を示す $T = 30K$ (イオン性相) で観測された 2470.5 eV のピーク構造が、常誘電性を示す $T = 130 K$ (中性相) では、強度は減少するものの、小さな肩構造として残ったスペクトルが得られた。このようなピーク強度の温度依存性は、電荷移動により TTF の HOMO 軌道の電子が CA の LUMO 軌道に移り、HOMO 軌道にホールが生成している様子を反映していると考えられ、NIT に伴う分子の電子状態の変化を捉えていると言える。

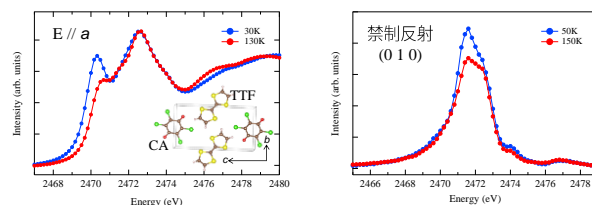


図 1 : TTF-CA の S K 端 XAS (左) と RXS スペクトル (右) の温度依存性。

図 1 (右) に RXS 測定の結果を示す。禁制反射 (010) において $T = 50K$ で RXS 信号の増大が観測さ

れた。(010)反射は中性相では禁制反射であるが、イオン性相となり対称性が破れると観測される反射である。したがって、(010)反射で観測された RXS 信号の温度依存性は、対称性の破れを反映した分子の電子状態の変化を示していると考えられる。

4 まとめ

TTF-CA の XAS, RXS 測定により、NIT に伴う電子状態変化を観測し、分極発現に関わる対称性の破れを反映した分子の電子状態の変化を捉えることに成功した。

参考文献

- [1] A. Girlando, *et. al.*, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1075 (1983).
- [2] K. Kobayashi, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).

* yukari.takahashi@kek.jp

Magnetic and orbital anisotropy of ferromagnetic $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin films studied by angle-dependent x-ray magnetic circular and linear dichroism

Goro SHIBATA^{*1}, Toshiharu KADONO¹, Keisuke ISHIGAMI², Takayuki HARANO¹, Yukio TAKAHASHI¹, Kohei YOSHIMATSU^{1,3}, Atsushi FUJIMORI^{1,2}, Tsuneharu KOIDE³, Hiroshi KUMIGASHIRA³, Mitsuho FURUSE⁴, Shuichiro FUCHINO⁴, Makoto OKANO⁴, Jun-ichi FUJIHIRA⁵, Akira UCHIDA⁵, Kazunori WATANABE⁵, Hideyuki FUJIHIRA⁵, and Seiichi FUJIHIRA⁵

¹Department of Physics, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

²Department of Complexity Science and Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

³Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

⁵Fujihira Co., Ltd., Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

Introduction

Understanding the microscopic origin of magnetic anisotropy and controlling them in magnetic materials has been one of the ultimate goals in the studies of magnetism. In magnetic thin films and multilayers, the emergence of perpendicular magnetic anisotropy and external control of magnetic anisotropy by thickness and epitaxial strain have been reported [1-3]. In order to understand the origin of such magnetic anisotropies and to find ways to control them, it is essential to clarify the spin and orbital states and their mutual coupling. X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) in core-level x-ray absorption spectroscopy (XAS) is an ideal tool for this purpose, since one can estimate the spin and orbital magnetic moments separately in an element-specific way. Recently, we have developed an XMCD apparatus equipped with a vector magnet which consists of two sets of superconducting magnets, thereby making it possible to apply a magnetic field in arbitrary direction within the two-dimensional plane [4]. In this report, we present the results of angle-dependent XMCD and x-ray magnetic linear dichroism (XMLD) studies of a thin film of ferromagnetic metallic oxide $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO), where both the spin and orbital degrees of freedom affect its electric and magnetic properties [5].

Experiments

We have studied an LSMO thin film grown on a SrTiO_3 (STO) substrate using the vector-magnet XMCD apparatus [4] by the following methods: (1) angle-dependent XMCD, (2) transverse XMCD (TXMCD) [6], and (3) XMLD in the normal-incidence configuration. In the angle-dependent XMCD experiment, the sample angle (θ_{sample}) was fixed and only the magnetic-field angle (θ_H) was varied, as shown in the inset of Fig. 2(a).

In TXMCD [6], θ_H is adjusted so that the spin magnetic moments are aligned perpendicular to the incident x-rays

[Inset of Fig. 3(a)]. In this way, one can suppress the contribution of spin magnetic moment to XMCD and extract the expectation value of the ‘magnetic dipole operator’ \mathbf{T} defined by $\mathbf{T} \equiv \mathbf{S} - 3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}/r^2$, where \mathbf{S} is the spin angular momentum operator and \mathbf{r} is the position operator of the electron. \mathbf{T} appears in the XMCD sum rule [7] and represents the anisotropic spin-density distribution [8] (Fig. 1). An intuitive picture of \mathbf{T} is given as follows: If we regard \mathbf{T} , \mathbf{S} , and \mathbf{r} as classical vectors instead of quantum-mechanical operators, \mathbf{T} can be rewritten as $\mathbf{T} \equiv \mathbf{S}^\perp - 2\mathbf{S}^\parallel$, where \mathbf{S}^\perp and \mathbf{S}^\parallel are the parallel and perpendicular components of \mathbf{S} with respect to \mathbf{r} , respectively. This expression indicates that \mathbf{T} and \mathbf{S} have the same (opposite) signs if the electron orbital is perpendicular (parallel) to \mathbf{S} . Thus information about the orbital polarization can be deduced.

In normal-incident XMLD, the light is incident on the sample surface perpendicular to it and the magnetic field \mathbf{H} is applied parallel to one of the in-plane axes, as shown in the inset of Fig. 4(a). Then the difference of the XAS spectra between horizontal (H) and vertical (V) polarizations is measured. Although the STO (001) substrate has equivalent a and b axes and in-plane orbital

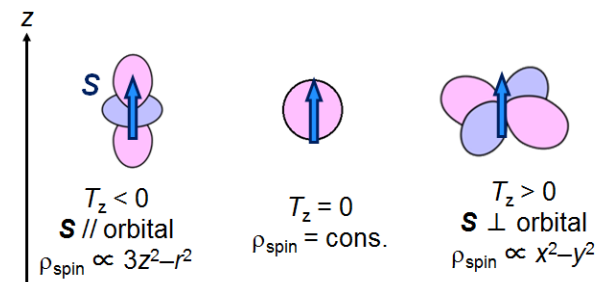


Fig. 1: Relationship between the sign of T_z , the direction of the orbital elongation relative to \mathbf{S} , and the anisotropy of the spin density distribution, in the case of $S_z > 0$.

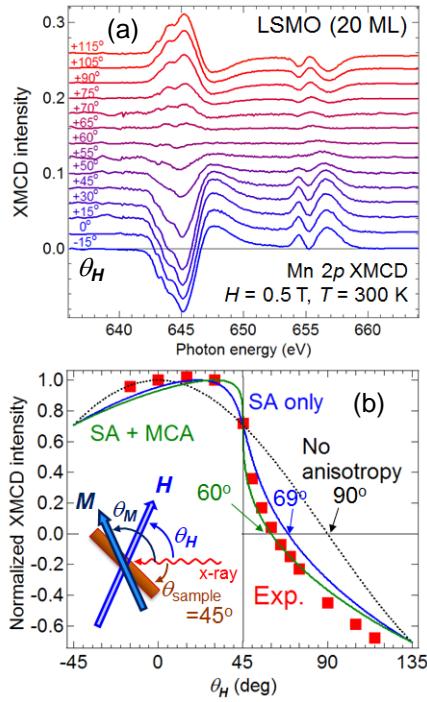


Fig. 2: Angle-dependent XMCD of the LSMO thin film at the Mn 2*p* absorption edge. (a) Magnetic-field-angle (θ_H) dependence of the XMCD spectra. (b) θ_H dependence of the XMCD intensity. Inset shows the experimental setup and the definitions of θ_H , the angle of the magnetization vector (θ_M), and the sample angle (θ_{sample} , fixed at 45°) which are measured from the direction of the incident x-rays.

anisotropy is not expected in the absence of magnetization, when the sample is magnetized along the *b* axis, the external magnetic field and resulting spin polarization may induce the in-plane orbital anisotropy through spin-orbit interaction.

The LSMO thin film was grown on the STO (001) substrate by the laser molecular beam epitaxy. The thickness of the thin film was fixed to 20 monolayers. Details of the sample fabrication and characterization are given in Ref. [9].

The XAS and XMCD measurements were performed at BL-16 of Photon Factory. The XAS spectra were taken in the total electron yield mode. All the measurements were performed at room temperature.

Results and discussion

Figure 2(a) shows the θ_H dependence of the Mn 2*p*-3*d* XMCD spectra of the LSMO film at a fixed sample angle $\theta_{\text{sample}}=45^\circ$. Here, both θ_H and θ_{sample} are measured from the direction of the incident x-rays. As the direction of the magnetic field was rotated, the intensity of the XMCD spectra systematically changed and a reversal of the sign was observed around $\theta_H = 60^\circ$. In Fig. 2(b) the XMCD intensity is plotted as a function of θ_H . We note that, due

to magnetic anisotropy, the sample magnetization \mathbf{M} is in general not parallel to the magnetic field \mathbf{H} . If they were parallel, namely, if $\theta_H = \theta_M$, where θ_M is the angle between \mathbf{M} and the incident x-rays [inset in Fig. 2(b)], the observed XMCD intensity would be proportional to $\cos\theta_H$, as shown by a black dashed curve in Fig. 2(b). However, this does not agree with the measured θ_H dependence, showing that \mathbf{M} and \mathbf{H} are generally not parallel, and that effects of magnetic anisotropy have to be considered.

In order to explain the θ_H dependence of the XMCD intensity, we have performed simulations by taking into account the effects of magnetic anisotropy. There are two major contributions to the magnetic anisotropy: One is the shape anisotropy (SA), which originates from the macroscopic dipole-dipole interaction, and favors in-plane magnetization in the case of thin films. The other is the magnetocrystalline anisotropy (MCA), which originates from the interplay between the anisotropy of electron orbitals and spin-orbit interaction. Assuming that the film has only a single magnetic domain and that the MCA has only the uniaxial component of second order, the magnetostatic energy per volume of the thin film E is given by,

where K is the anisotropy constant for MCA. The three terms in Eq. (1) represent the magnetic energy due to external magnetic field, the SA, and the MCA, respectively. By minimizing E with respect to M and θ_M , one obtains the θ_H dependence of M and θ_M , and thereby the XMCD intensity can be predicted. We first consider the case in which the MCA is absent and only the SA exists. The result is shown in Fig. 2(b) by a blue solid curve. Although the calculation agrees with experiment to some extent, there still remains a deviation from the experimental data, especially in that the reversal of the XMCD occurs at $\theta_H = 69^\circ$, and not at $\theta_H = 60^\circ$ as

$$E = -\mu_0 M H \cos(\theta_M - \theta_H) + (\mu_0 / 2) M^2 \sin^2(\theta_M + \theta_{\text{sample}}) + K \sin^2(\theta_M + \theta_{\text{sample}}), \quad (1)$$

experimentally observed. Next, we take into account for the effect of MCA by regarding K as a fitting parameter. The best-fit result is shown in Fig. 2(b) by a green solid curve. Good agreement with the experimental data has been obtained with the MCA constant of $K = +2.0 \times 10^4 \text{ [J/m}^3 \text{]}$, in that the XMCD changes its sign at $\theta_H = 60^\circ$. The positive K value shows that the LSMO thin film has magnetic easy axes in the plane not only due to the SA but also due to the MCA. The origin of the MCA may be ascribed to the tensile strain from the STO substrate, which is caused by the different lattice constants of bulk LSMO ($a = 0.387 \text{ nm}$) and STO ($a = 0.3905 \text{ nm}$).

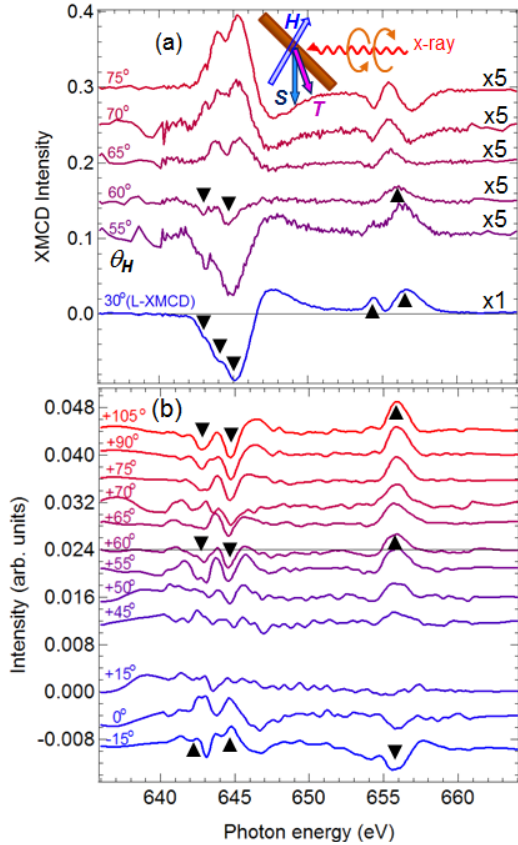


Fig. 3: Transverse XMCD (TXMCD) of the LSMO thin film. (a) Expanded spectra of Fig. 2(a) around $\theta_H = 60^\circ$, where \mathbf{S} is nearly perpendicular to the incident x-rays. The spectral line shape is different from that of the conventional XMCD (longitudinal XMCD, LXMCD). Inset shows the experimental setup. (b) θ_H dependence of the spectral line shape of the TXMCD component extracted from the angle-dependent XMCD spectra in Fig. 2(a). The spectra have been smoothed. Black triangles indicate the positions and the signs of the peaks.

The angle dependence of the XMCD intensity shows that the spin moment becomes perpendicular to the incident light around $\theta_H = 60^\circ$, that is, the configuration of TXMCD [inset in Fig. 3(a)] is realized around $\theta_H = 60^\circ$. (In LSMO, the contribution of orbital magnetic moment is negligibly small due to the weak spin-orbit interaction of the Mn $3d$ orbitals [10]). Indeed, if we expand the XMCD spectra around $\theta_H = 60^\circ$, as shown in Fig. 3(a), it becomes clear that the spectral line shape is quite different from that at $\theta_H = 30^\circ$ (longitudinal XMCD, LXMCD). In order to obtain information about the magnetic dipole operator \mathbf{T} , we have extracted the TXMCD component from the original XMCD spectra for every θ_H by subtracting the LXMCD spectrum. The extracted TXMCD spectra are shown in Fig. 3(b). TXMCD changes sign at $\theta_H = 30^\circ$: The spectra are negative (positive) at the $2p_{3/2}$ edge and positive (negative) at the $2p_{1/2}$ edge when $\theta_H > 30^\circ$ ($\theta_H < 30^\circ$). Comparing the signs of the spectra between TXMCD and LXMCD, they have the opposite sign when $\theta_H < 30^\circ$ and

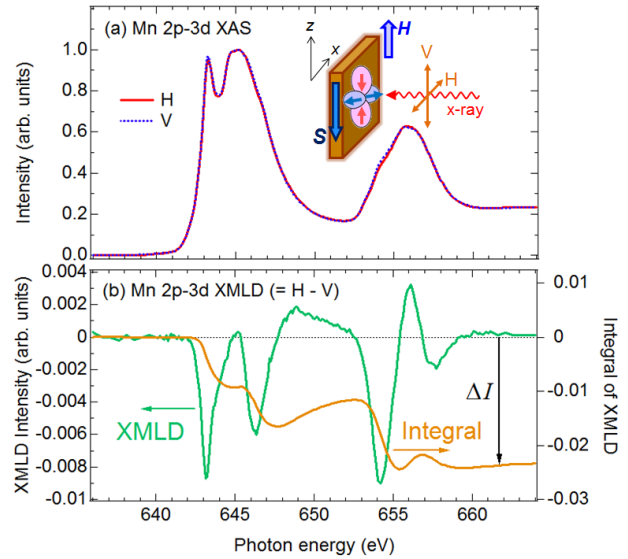


Fig. 4: Normal-incident XMLD of the LSMO thin film. (a) XAS spectra for horizontal (H) and vertical (V) polarizations. Inset shows the experimental geometry. (b) XMLD and its integrated spectra. XMLD is defined as $I_H - I_V$, where I_H and I_V denote the absorption intensities for the H and V polarizations, respectively.

$\theta_H > 60^\circ$, and the same signs when $30^\circ < \theta_H < 60^\circ$. From the XMCD spin sum rule [7], it follows that the directions of \mathbf{T} and \mathbf{S} are opposite in the former case and the same in the latter case. As already mentioned previously, if \mathbf{T} and \mathbf{S} are in the opposite (same) directions, the electron orbital is elongated parallel (perpendicular) to \mathbf{S} . Since \mathbf{S} is directed nearly parallel to the film when $\theta_H < 30^\circ$ and $\theta_H > 60^\circ$ and perpendicular to it when $30^\circ < \theta_H < 60^\circ$, it is concluded that the orbital is elongated in the plane in both cases. This indicates that in the LSMO thin film, the $x^2 - y^2$ spin-up orbital is more preferentially occupied than the $3z^2 - r^2$ spin-up orbital, probably due to the tensile strain from the STO substrate. We note that from TXMCD one can extract information about the orbital polarization of spin-polarized electrons. This is in contrast to conventional x-ray linear dichroism (XLD), which is sensitive to the orbital polarization of electrons of both spins.

Finally, we show from the results of XMLD that the shape of the Mn $3d$ orbital is distorted by the application of external magnetic field. Figure 4 shows the XMLD spectrum of the LSMO thin film taken with the geometry described in the inset of Fig. 4. We take the z axis along the vertical (V) direction, and the x axis along the horizontal (H) direction. The magnetic field \mathbf{H} is applied parallel to the z axis. In this coordinate system, the in-plane orbital of the Mn $3d$ e_g level is denoted by $z^2 - x^2$. According to the XLD sum rule [11], the integral of the XLD spectra over the entire absorption edge, $I_H - I_V$, is proportional to the charge quadrupolar moment $Q_{zz} = (3L^2 - L_z^2)/2$, where \mathbf{L} and L_z are the orbital angular momentum and its z component, respectively. Since the

integral of the experimental XMLD spectrum is negative as shown in Fig. 4, it follows that $Q_{zz} < 0$, indicating the preferential occupation of the $x^2 - y^2$ ($|L_z| = 2$) orbital compared to the $3z^2 - r^2$ ($|L_z| = 0$) orbital. This suggests that the original in-plane ($z^2 - x^2$) orbital before applying the magnetic field is distorted by the spin polarization, and is more elongated along the x axis than the z axis. It should be noted that this orbital distortion is induced solely by the spin polarization through the spin-orbit interaction.

In summary, we have investigated the magnetic and orbital anisotropies of the LSMO thin film by several spectroscopic methods, which have become possible by our newly-developed vector-magnet XMCD apparatus. From the angle-dependent XMCD experiments, we find that the LSMO thin film grown on the STO (001) substrate shows in-plane magnetic easy axes due to both the SA and the MCA. The MCA constant has been estimated to be $K = +2.0 \times 10^4$ [J/m³]. The TXMCD component has been extracted from the angle-dependent XMCD spectra, and from the dependences of $\langle T_z \rangle$ and $\langle S_z \rangle$ on θ_H , we find the preferential occupation of the $x^2 - y^2$ orbital in the ferromagnetic state. From XMLD, it has been found that the $x^2 - y^2$ orbital is elongated perpendicular to the spin magnetic moment through the spin-orbit interaction. These new spectroscopic methods will shed new light on the spin and orbital states of magnetic materials, and will help us to understand the magnetic and orbital anisotropies of the magnetic materials.

References

- [1] B. Heinrich and J. F. Cochran, Adv. Phys. **42**, 523 (1993).
- [2] P. F. Carcia *et al.*, Appl. Phys. Lett. **47**, 178 (1985).
- [3] Y. Suzuki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **71**, 140 (1997).
- [4] M. Furuse *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **23**, 4100704 (2013).
- [5] A. Urushibara *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
- [6] H. A. Dürr and G. van der Laan, Phys. Rev. B **54**, R760 (1996).
- [7] P. Carra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [8] J. Stöhr and H. König, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- [9] K. Yoshimatsu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 071901 (2009).
- [10] T. Koide *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 246404 (2001).
- [11] P. Carra *et al.*, Physica B **192**, 182 (1993).

* shibata@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone) Blocks Confined in Crystalline Lamellar Morphology of Poly(ϵ -caprolactone)-*block*-Polyethylene Copolymers

Takuya SAKURAI, Satoru GONDO, and Shuichi NOJIMA*

Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, H-125, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan

1 Introduction

We have recently reported on the crystal orientation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blocks in PCL-*block*-polyethylene (PCL-*b*-PE) copolymers as a function of the crystallinity of PE blocks χ_{PE} and the layer thickness of PCL blocks d_{PCL} , where the amorphous PCL blocks were confined within the lamellar morphology formed by the crystallization of PE blocks (PE lamellar morphology) [1]. In this report, we examined the crystallization behavior of PCL blocks spatially confined in the PE lamellar morphology as a function of χ_{PE} and d_{PCL} .

2 Experiment

Samples Four PCL-*b*-PE copolymers with different χ_{PE} and d_{PCL} (denoted E07, E16, E23, and E24) were prepared. In these systems, the PE blocks crystallized first on quenching to form the PE lamellar morphology, in which the PCL blocks were completely confined. Therefore, the PCL blocks crystallized within the PE lamellar morphology on further quenching.

Measurements The morphology formed at each temperature was examined using synchrotron small-angle X-ray scattering (SR-SAXS). The SR-SAXS experiment was performed at beam line BL-10C in KEK-PF. The crystallization time dependence of crystallinity for PCL blocks χ_{PCL} was pursued using differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 10 °C/min.

3 Results and Discussion

Figure shows the SR-SAXS curves from the samples at

each temperature, where both blocks are amorphous at 120 °C, only the PE block are crystallized at 70 °C, and both blocks are crystallized at 25 °C. We find a series of scattering peaks at 120 °C, indicating that a cylindrical microdomain is formed in E07 and E23 and a lamellar microdomain in E16 and E24. When only PE blocks crystallize at 70 °C, the higher-order peaks disappear and the primary and second peaks become diffuse and shift appreciably to lower angles, suggesting that both microdomain structures are replaced with the PE lamellar morphology by the crystallization of PE blocks. The PCL blocks crystallize on further quenching into 25 °C, but the SR-SAXS curves are similar to those observed at 70 °C, suggesting that the PCL blocks crystallize in the existing PE lamellar morphology.

The time evolution of χ_{PCL} (isothermal crystallization behavior) depends significantly on χ_{PE} and d_{PCL} . That is, when d_{PCL} is smaller and χ_{PE} is higher, the crystallization behavior is largely different from that of other copolymers. For example, the Avrami index n is moderately small and the half time of crystallization is extremely long. These facts indicate that the PE lamellar morphology with higher χ_{PE} and smaller d_{PCL} works as a hard confinement against the crystallization of PCL blocks, which is similar to the confinement due to glassy microdomains.

[1] T. Sakurai, H. Nagakura, S. Gondo, and S. Nojima, *Photon Factory Activity Report 2011*, **29**, 174 (2012).

* snojima@polymer.titech.ac.jp

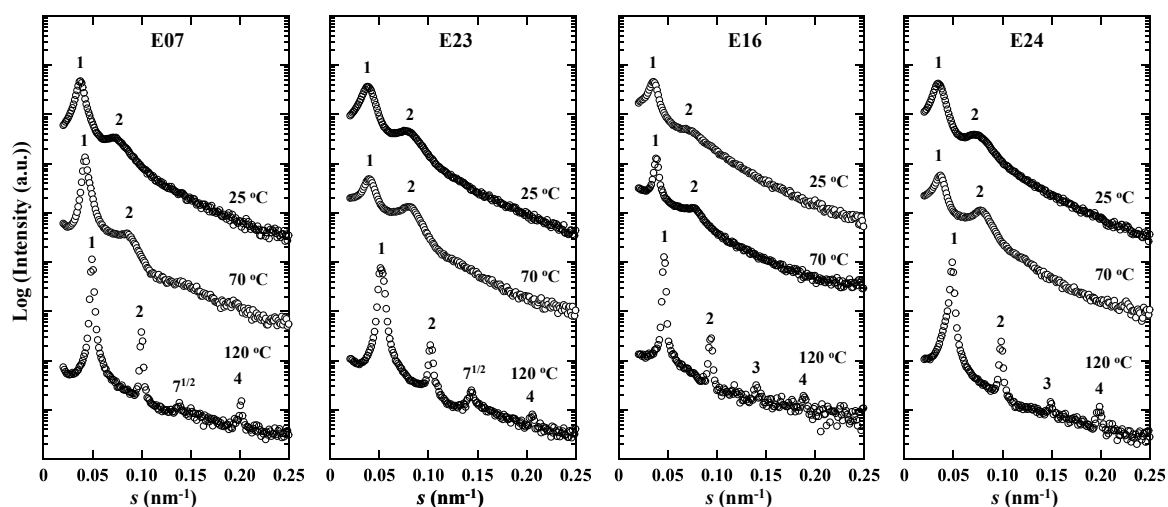


Figure. SR-SAXS curves from different samples at 120 °C (bottom), 70 °C (middle), and 25 °C (top).

溶液中における剛直環状高分子：環状アミローストリス（フェニルカルバメート）と環状アミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）

Rigid Cyclic Polymers in Solution: Cyclic Amylose Tris(phenylcarbamate) and Cyclic Amylose Tris(*n*-butylcarbamate)

寺尾憲*, 浅野奈月, 繁内一也, 小山田景子

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻、〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

Ken Terao*, Natsuki Asano, Kazuya Shigeuchi, and Keiko Oyamada

Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, 560-0043, Japan

1 はじめに

直鎖高分子溶液の研究が屈曲性鎖から高い剛直性を持つ高分子にわたって網羅されているのに対し、環状高分子の研究は環状 DNA を除いて、未だに屈曲性鎖に限られる。環状高分子の合成法には主に、直鎖高分子の両末端を結合する方法が用いられるため、末端同士の接触確率が極端に低い剛直高分子への適用が容易でないためであろう。他方、最近我々は、直鎖アミロースのカルバメート誘導体の溶液物性を系統的に研究し、アミロースカルバメート誘導体がジメチルスルホキシド中のアミロースと比べて最大で 20 倍程度剛直な鎖として振る舞うこと[1-4]、らせん構造と剛直性が置換基や溶媒に強く依存すること[5-8]を報告した。これらの内、表 1 に本研究に関わるアミローストリス（フェニルカルバメート）(ATPC)の 1,4-ジオキサソ(DIOX)、2-エトキシエタノール(2EE)溶液系、そしてアミローストリス (*n*-ブチルカルバメート) (ATBC)のメタノール(MeOH)、2-プロパノール(2PrOH)、テトラヒドロフラン(THF)溶液について得られた繰り返し単位当たりのらせんのピッチ h 及び鎖の剛直性の指標となる Kuhn の統計セグメント長 λ^{-1} をまとめる。

化学構造を示す環状 ATPC (cATPC)と環状 ATBC (cATBC)を調製した。特に表 1 に示すように、後者はその剛直性が溶媒により 7 倍程度変化することが期待された。本報では、これらの分子形態について、放射光小角 X 線散乱法を用いて調べた結果[9-10]について概説する。

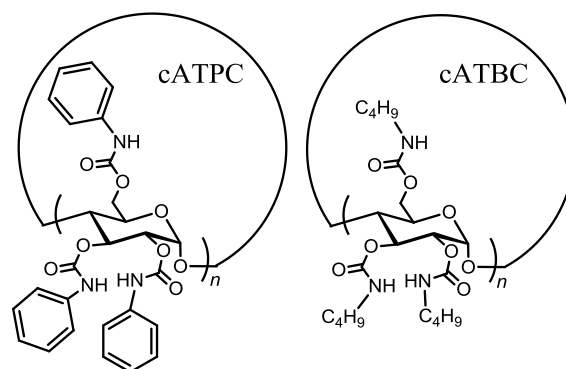


図 1 : アミローストリス（フェニルカルバメート）(cATPC)とアミローストリス (*n*-ブチルカルバメート) (cATBC)の化学構造。

表 1: ATPC と ATBC の h と λ^{-1}

Polymer	Solvent	h (nm)	λ^{-1} (nm)
ATPC	DIOX	0.34 ^a	22 ^a
ATPC	2EE	0.32 ^a	16 ^a
ATBC	THF	0.26 ^b	75 ^b
ATBC	2PrOH	0.29 ^c	20 ^c
ATBC	MeOH	0.32 ^b	11 ^b

^a ref [1]. ^b ref [2]. ^c ref [6].

本研究では、これらの知見を活かして様々な剛直性を持つ環状鎖の創製を試みた。酵素合成により得られる高純度の環状アミロースを原料とし、図 1 に

2 実験

重量平均モル質量 M_w が 1.3×10^4 から 1.5×10^5 g mol^{-1} の cATPC 6 試料の 1,4-ジオキサソ (DIOX)、2-エトキシエタノール (2EE) 及び 1.6×10^4 から 1.1×10^5 g mol^{-1} の cATBC 9 試料のメタノール (MeOH)、2-プロパノール (2PrOH)、テトラヒドロフラン (THF) 溶液について、放射光小角 X 線散乱測定を行い、 M_w 、 z -平均自乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ 、粒子散乱関数 $P(q)$ を決定した。これらの物理量は無限希釈に外挿する必要があるため、それぞれ異なる 4 つの濃度について測定した。光源には PF の BL-10C の他、SPRING-8 の BL40B2 を用い、検出器は理学社製イメージングプレート R-AXIS VII を用いた。

3 結果および考察

図2に THF 中における cATBC の $\langle S^2 \rangle_z$ の M_w 依存性を示す。実験値は直鎖のものよりも系統的に小さいことがわかる。これらの実験値は、直鎖とほぼ同じ同じ繰り返し単位のらせんのピッチ h をもつ環の回転半径 $\langle S^2 \rangle$ (この場合は環の半径) でほぼ定量的に再現される。実際には ATBC は有限の剛直性 ($\lambda^{-1} = 75$ nm) をもつが、本研究で用いた環状鎖の M_w の範囲では、cATBC はほぼ剛直環状鎖とみなせるためであろう。実際、直鎖と同じパラメータをもつ環状みみず鎖の $\langle S^2 \rangle$ は剛直極限のそれとほとんど変わらないことがわかる。すなわち、THF 中では直鎖の場合と同様に ATBC 分子内の水素結合により、剛直な鎖として振る舞うことがわかる。

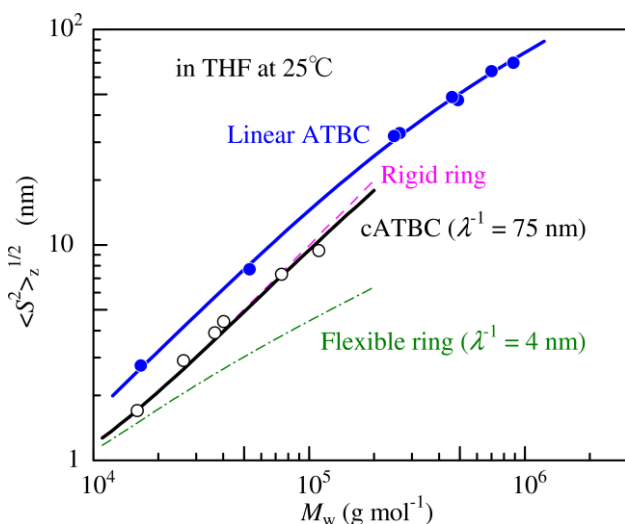


図2：THF 中 25°Cにおける cATBC と直鎖 ATBC の $\langle S^2 \rangle_z$ の M_w 依存性。青と黒の実線は直鎖及び環状みみず鎖に対する理論値。マゼンタと緑の線はそれぞれ剛直環状鎖と $\lambda^{-1} = 4$ nm の柔らかい環状鎖に対する理論値 [10]。

他方、図3に示すように、過去の研究で ATBC の分子内水素結合がほぼ完全に切断されるメタノール中では M_w に対する $\langle S^2 \rangle_z$ の傾きはかなり弱くなり、剛直鎖と屈曲性の高い環状アミロースについて知られる $\lambda^{-1} = 4$ nm に対する環状みみず鎖の理論値の中間的な傾きをもつことがわかる。メタノール中の直鎖に同じく $\lambda^{-1} = 11$ nm について計算される環状みみず鎖の理論値ではほぼ定量的に再現されることからメタノール中においても環状鎖は直鎖とほぼ同じ局所構造及び剛直性を持っていると考えられる。なお、ここには示さないが、cATBC の 2PrOH、cATPC の DIOX や 2EE 中においても、 $\langle S^2 \rangle_z$ は直鎖とほぼ同じ分子パラメータを用いて計算される環状みみず鎖で定量的に再現された [9-10]。

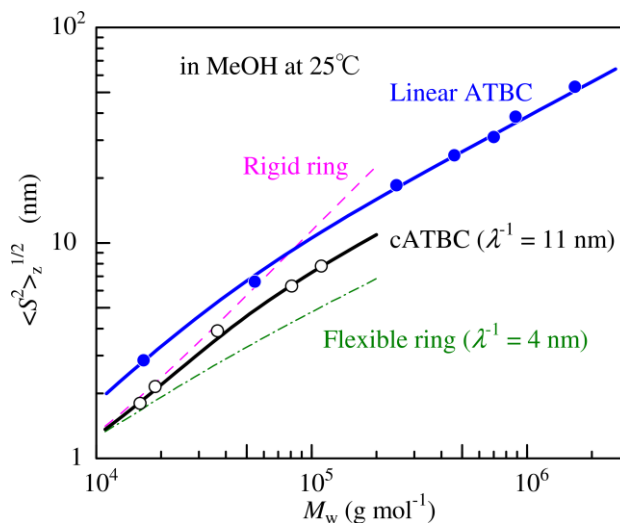


図3：MeOH 中 25°Cにおける cATBC と直鎖 ATBC の $\langle S^2 \rangle_z$ の M_w 依存性。青と黒の実線は直鎖及び環状みみず鎖に対する理論値。マゼンタと緑の線はそれぞれ剛直環状鎖と $\lambda^{-1} = 4$ nm の柔らかい環状鎖に対する理論値 [10]。

図4に 2PrOH 中の散乱関数の Holtzer プロットを示す。図中の散乱関数は直鎖の場合と異なり、屈曲性鎖ではないにもかかわらず低角領域にかなり大きなピークがみられる。現状では環状みみず鎖に対する散乱関数の理論は報告されていないため、ここでは環状剛直鎖と比較する。図中緑の破線で示すように、剛直環状鎖の理論値は広角側で振動するのに対し、実験値はなだらかに減少することがわかる。この原因として、試料の多分散性、及び環状鎖の屈曲性の存在が挙げられる。上でのべたように後者は議論できないため、ここでは、分子量分布に対数正規分布を仮定し、 M_w/M_n を実際の試料の値に近い 1.05 と 1.2 として計算したものを青線と赤線としてそれぞれ示す。これらの実線は2つの高分子量試料の低角側の実験値を除いてほぼ定量的に実験値を再現することがわかり、少なくとも低分子量側については適切な分子量分布を考慮することにより、散乱関数を定量的に説明できることがわかった。高分子量側の試料で、低角側の実験値が再現できなかったのは、cATBC 鎖の屈曲性の効果であると考えられる。実際、この分子量領域の $\langle S^2 \rangle_z$ は剛直極限の理論値よりも有意に小さかった。他の4つの系についても広角側については分子量分布を考慮した環状剛直鎖の理論値ではほぼ定量的に再現されたのに対し、高分子量試料の低角側は一律に過小評価された。また、その傾向は剛直性の低下と共に顕著となった。今後、剛直な環状鎖の分子形態をより詳細に議論するために、理論的研究の発展が期待される。

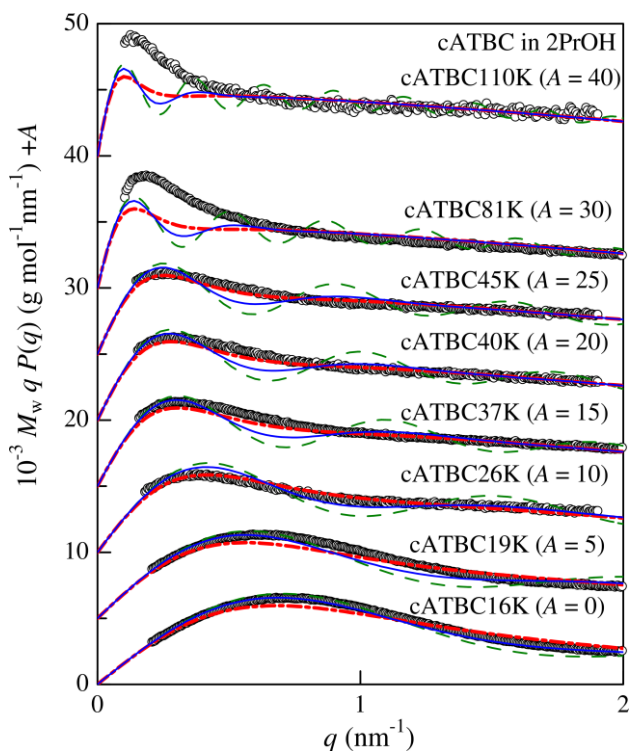


図4：2PrOH中35°CにおけるcATBCの $\langle S^2 \rangle_z$ の還元 Holtzer プロット。青の実線は環状剛直鎖の理論値 ()、緑の破線と赤の一点鎖線はそれぞれ $M_w/M_n = 1.05$ と 1.2 に対して得られる環状剛直鎖の理論値 [10]。

4 まとめ

通常の高分子合成の手法では調製が困難であると考えられる半屈曲性～剛直環状鎖の調製を、酵素合成より得られる屈曲性の高い環状アミロースを原料としたカルバメート化の手法により、得ることができた。得られた試料の剛直性パラメーター λ^{-1} は置換基及び溶媒によって、11 nm から 75 nm までの広い範囲にわたること、シータ溶媒を含む種々の有機溶剤に対して高い溶解性を示すことから、非屈曲性環状鎖のモデル高分子として様々な物性研究への応用が期待される。特に主鎖が剛直な ATBC の濃厚溶液はリオトロピック液晶性を有するが、形成する液晶相は溶剤により異なり、コレステリック相及びスメクチックを形成することを報告しているが [11][12]、実際に cATBC も液晶相を形成するため [10]、液晶相中の cATBC 鎖の分子配向や光学物性に興味を持たれる。

謝辞

有益な議論をしていただいた大阪大学の佐藤尚弘教授、測定法等を指導していただいた大阪大学の猪子洋二博士、アミロース試料をご提供頂いた大阪府立大学の北村進一教授に感謝する。

参考文献

- [1] K. Terao; T. Fujii; M. Tsuda; S. Kitamura; T. Norisuye *Polym. J.* **41**, 201-207, (2009).
- [2] K. Terao; M. Murashima; Y. Sano; S. Arakawa; S. Kitamura; T. Norisuye *Macromolecules* **43**, 1061-1068, (2010).
- [3] M. Tsuda; K. Terao; Y. Nakamura; Y. Kita; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules* **43**, 5779-5784, (2010).
- [4] K. Terao; F. Maeda; K. Oyamada; T. Ochiai; S. Kitamura; T. Sato *J. Phys. Chem. B* **116**, 12714-12720, (2012).
- [5] T. Fujii; K. Terao; M. Tsuda; S. Kitamura; T. Norisuye *Biopolymers* **91**, 729-736, (2009).
- [6] Y. Sano; K. Terao; S. Arakawa; M. Ohtoh; S. Kitamura; T. Norisuye *Polymer* **51**, 4243-4248, (2010).
- [7] S. Arakawa; K. Terao; S. Kitamura; T. Sato *Polym. Chem.* **3**, 472-478, (2012).
- [8] M. Tsuda; K. Terao; S. Kitamura; T. Sato *Biopolymers* **97**, 1010-1017, (2012).
- [9] K. Terao; N. Asano; S. Kitamura; T. Sato *ACS Macro Lett.* **1**, 1291-1294, (2012).
- [10] K. Terao; K. Shigeuchi; K. Oyamada; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules*, in press (DOI: 10.1021/ma400774r).
- [11] K. Oyamada; K. Terao; M. Suwa; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules* **46**, 4589-4595, (2013).
- [12] 寺尾 憲, 小山田景子, 佐藤尚弘 Photon Factory Activity Report 2011, No. 29, 181 (2012).

* kterao@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Oxygen Vacancies in a (TiCo)O₂ Ferromagnet Revealed from EXAFSIkuo Nakai^{1,*}, Takahiro Ishii¹, Toshimasa Inoue¹, Masaaki Chikaraishi¹, Yuuji Yamao¹
and Makio Kurisu²¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Tottori University, Tottori 680-8552, Japan²Department of Physics, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan

1 Introduction

Transition-metal doped oxides are promising candidates for a room temperature ferromagnetic semiconductor which is a key material to spintronics devices [1]. Several models have been proposed for ferromagnetism of the oxides in which defects, especially oxygen vacancies, play a role [2]. However, there is few direct observation for the oxygen vacancies. This report concentrates on observing the oxygen vacancies directly by EXAFS.

2 Experiment

We selected a rutile-type TiO₂ (99.99%) as a matrix and a normal spinel-type Co₃O₄ (99.9%) as a dopant. They mixed in the ratio of 3 at% Co and were ground for several hours using a ball mill. The mixture was calcined at 800 °C for 5 hours in air. Hereafter we refer to the specimen thus obtained as (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂.

EXAFS, X-ray diffraction and magnetic measurements were carried out for the specimen with references TiO₂ and Co₃O₄ at 300 K.

3 Results and Discussion

We have confirmed by conventional x-ray diffraction and SPring-8 synchrotron powder x-ray diffraction measurements that (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ is a single phase with a rutile-type structure as same as that of the TiO₂ matrix. Magnetization measurements shows that (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ has a coercive force of 0.02 T characteristic of ferromagnetism at 300 K while TiO₂ is paramagnetic.

Figure 1 shows the absolute values of radial structure functions of (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ near both Co and Ti K edges and TiO₂ near Ti K edge without a difference of the phase shift. From the EXAFS fit a central Ti atom in the rutile-type TiO₂ has six oxygen neighbors at 1.96 Å, two Ti atoms at 2.96 Å and eight Ti next neighbours at 3.56 Å, which are completely the same interatomic distances as those of x-ray diffraction. The radial structure function of (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ at the Co K edge shows the three peaks corresponding to the first Co-O, the first Co-Ti and the second Co-Ti pairs as indicated by the arrow. The features of (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ near both Co and Ti K edges are as same as those of TiO₂ at the Ti K edge. This implies that Co atoms in (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ are located on the Ti sites of TiO₂. It should be noted that (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ forms no Co clusters because there is not any peaks around 2.0 Å. In (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ the interatomic distances of Co-O and Co-Ti pairs are a little different from those of the Ti-O and Ti-Ti counterparts.

Another striking feature of (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ is about the oxygen around the Co site. The Co-O peak of (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ is much lower than the Ti-O peaks of (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ and TiO₂. This means that the coordination number of oxygen around Co in (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ is less than six. We have obtained the coordination number of oxygen around the Ti atom to be six and that the Ti⁴⁺ sites are substituted by Co³⁺ or Co²⁺ ions. Therefore we conclude that there are oxygen vacancies only around Co atoms in (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ due to the electroneutrality [3].

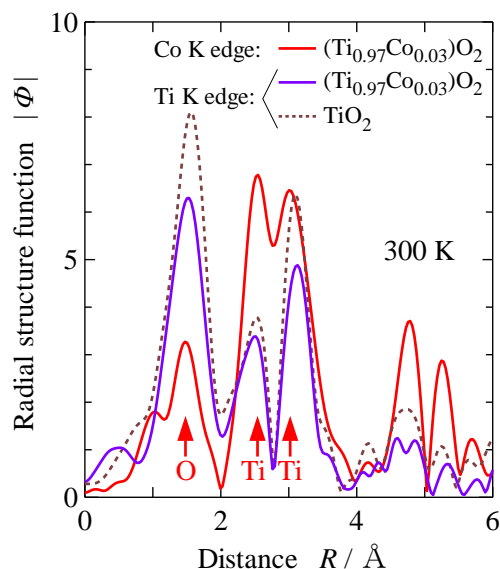


Fig. 1: Radial structure function of (Ti_{0.97}Co_{0.03})O₂ with references Co₃O₄ and CoTiO₃ for the Co K edge at 300 K.

Acknowledgement

The synchrotron powder x-ray diffraction experiment was carried out at SPring-8 BL02B2 with approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (No. 2011A1354).

References

- [1] Y. Matsumoto *et al.*, *Science* **291**, 854 (2001).
- [2] J. M. D. Coey *et al.*, *Nature Mater.* **5**, 173 (2005).
- [3] I. Nakai *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.* to be published (2013).

* nakai@ele.tottori-u.ac.jp

Ce valence state in the Ce-doped $\text{Sr}_3\text{YB}_2\text{O}_9$ for Scintillator application

Rayko Simura*, Shohei Kawai, Kazumasa Sugiyama

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aobaku, Sendai, Miyagi, Japan

Ce doped $\text{Sr}_3\text{YB}_2\text{O}_9$ crystal was investigated for neutron scintillators application with rapid decay time. Transparent crystal was grown by Floating Zone method. Ce content of the grown crystal was very low (0.1 at%). Valence state of Ce in the crystal was mainly trivalent. Absorption edge is 290 nm in wavelength, and emission bands at 415 nm corresponding to $5d-4f$ transition of Ce were observed under 365 nm excitation. The decay time for the 415nm emission was 12ns and light yield strength excited by α -ray was ~300 photon/neutron. These results indicate that the studied crystal can be promising scintillator crystal.

1 Introduction

The energy released by neutron irradiating from the boron in the $\text{Sr}_3\text{YB}_2\text{O}_9$ (SYB) crystal, it can be converted into visible light by introducing a suitable emission center of rare earth elements. Short decay time is necessary for developing scintillator systems with high temporal and spatial resolutions [1]. Ce^{3+} provides short decay time of $5d-4f$ luminescence. In this study, the basic optical properties and the Ce valence state in the Ce:SYB crystal were investigated.

2 Experiment

Samples were grown by the floating zone (FZ) method under dry-air atmosphere. Ce content in the grown crystal was measured by electron probe microanalysis (EPMA).

X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra for the Ce *LIII* edge (5.73 keV) were measured in the fluorescent mode by using a Si(111) double-crystal monochromator, a Ni-coated mirror for eliminating the higher-order harmonic component, and a 19-channel solid-state detector at the beam line 12C of the Photon Factory (PF), Institute of Materials Structure Science (IMSS), High Energy Acceleration Organization (KEK). The PF synchrotron operates with stored energy of 2.5 GeV and electron current of 450 mA. CeO_2 chemical reagent and a synthesized monazite were used to measure the standard XANES for Ce^{4+} and Ce^{3+} , respectively. Ce^{3+} abundance in the sample was estimated by referring to the standard XANES spectra with using REX2000.

Optical measurements such as transmission spectrum, excitation-emission-intensity analysis, excitation and emission spectra, decay kinetics excited by a nanosecond hydrogen-filled pulse flashlamp, and emission spectrum excited by an α -source (241Am, 5.5 MeV [2]) were also measured.

3 Results and Discussion

Ce doped $\text{Sr}_3\text{YB}_2\text{O}_9$ crystal was successfully grown by the floating zone (FZ) method. EPMA showed that the Ce content in the grown crystal was about 0.1at%. Ce *LIII* XANES spectra indicated that the Ce in the prepared sintering Ce:SYB raw powder was mainly quadrivalent (approximately 90%) and that in the grown Ce:SYB crystal was mainly trivalent (approximately 80%); this suggests that melt growth is necessary for substituting the

trivalent Ce into the SYB crystal structure. The maximum intensity of Ce^{3+} luminescence corresponding to $5d-4f$ transition was observed at 415 nm when the excitation wavelength was 365 nm. The decay time of the photoluminescence is short (12.27 ± 0.45 ns). The light yield strength excited by an α -source was approximately 6% of that from the Li-glass. These results indicate that the Ce:SYB crystal is a promising scintillator crystal. It is necessary to increase Ce concentration (light yield strength) in SYB for further development.

Acknowledgements

The FZ growth was operated with Mr. T. Sugawara and Dr. T. Shishido (IMR, Tohoku Univ.), EPMA analysis was supported by Mr. Y. Murakami (IMR, Tohoku Univ.), and the part of the optical measurements were done with Dr. T. Yanagida and Dr. A. Yoshikawa (IMR, Tohoku Univ.). This work (RS) was partly supported by Grant-in-Aid for Young Scientists (B) (2376003) and Skills-Improvement-Subsidy of Tohoku Leading Women's Jump Up Project of Tohoku University.

References

- [1] Y. Fujimoto *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **57**, 1264 (2010).
- [2] T. Yanagida *et al.*, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. **A631**, 54 (2011).

Research Achievements

1. Oral presentation in the 5th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Singapore
2. R. Simura *et al.*, Journal of Crystal Growth **362** (2013) 296–299

* ray@imr.tohoku.ac.jp

Order parameter and spin moment of Fe₃Pt studied by white X-ray magnetic diffractionKenta Hiiragi¹, Masahiro Naito¹, Hiromi Watanabe¹, Hiroshi Maruyama² and Masahisa Ito^{1,*}¹Grad. Sch. Eng., Gunma Univ., Kiryu, 376-8515, Japan²Grad. Sch. Sci., Hiroshima Univ., Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

1 Introduction

An alloy of Fe₃Pt belongs to Cu₃Au group which shows order-disorder structural transformation. At finite temperatures the structure is in the intermediate phase between the order and disorder phases, and a degree of order is represented by an order parameter α : $\alpha=0, 1$ for the disorder and order phases, respectively.

The Fe₃Pt alloy is ferromagnetic at room temperature, and the magnetic properties such as spin moments of atoms are dependent on α because nearest neighbor circumstance of each atom changes according to α . Therefore it is important to know the order parameter α for investigating the magnetic properties.

Values of α are usually measured by diffraction experiments using monochromatic X-rays. Once we tried preliminarily to estimate the α of this alloy by a white X-ray diffraction experiment [1]. Here we show an improved analysis to obtain the α . This measurement is made as a part of X-ray magnetic diffraction (XMD) experiments, and the obtained α value will be applied to evaluate the spin moments of Fe and Pt in this alloy.

2 Experiment

The XMD experiment using elliptically-polarized white X-rays has been performed on PF-BL-3C where the XMD system is equipped as shown in Fig. 1. Diffracted X-ray intensities, I_+ and I_- , for the magnetization directions + and - are measured. The sum intensity I_++I_- and the flipping ratio $(I_+-I_-)/(I_++I_-)$ are used to analyze the order parameter and spin moments, respectively.

3 Results and Discussion

The observed diffraction intensities are compared with the calculated intensities for the ordered phase of Fe₃Pt ($\alpha=1$). In this calculation we take into account (1) the structure factor where temperature factors and anomalous dispersion terms are included, (2) synchrotron radiation flux at the sample, and (3) absorption of X-rays by the He gas and air in the X-ray paths and by the sample itself.

The observed and calculated diffraction intensities of 400, 500 and 600 reciprocal lattice points are shown in Fig. 2. The indices 400 and 600 are fundamental reflections which should be independent of α . The index 500 is superlattice reflection which is dependent on α . In Fig. 2 the observed and calculated intensities were normalized to 400 reflection intensities, and the temperature factors were adjusted so as that the calculated 600 intensity was equal to the observed one. Then the order parameter α was obtained from the ratio of the

observed intensity of super lattice 500 reflection to the calculated one, which was 0.88. The same analysis was applied to $hh0$ ($h=3-6$) and $2h h 0$ ($h=2-4$) series, and we have obtained $\alpha=0.82\pm 0.03$ as an average.

Then this value has been applied for the XMD data analysis to estimate the spin moments of Fe and Pt. In the previous report the order phase ($\alpha=1$) was assumed, and the spin moment of Fe and Pt at each site were estimated [2]. In this study we have to take into account inter-diffused Fe and Pt into Pt and Fe site, respectively. The obtained spin moments of Fe are $1.9\mu_B$ and $2.8\mu_B$ at Fe and Pt site, respectively, and that of Pt is $0.5\mu_B$. Details will be presented elsewhere.

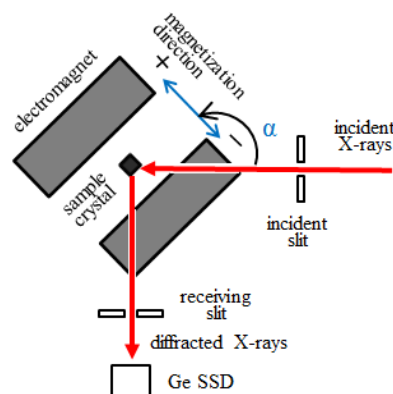


Fig. 1: Experimental configuration.

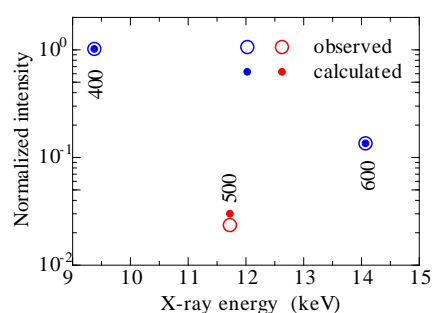


Fig. 2: Normalized intensities for fundamental (400, 600) and superlattice (500) reflections

Acknowledgement

We thank Profs. K. Hirano and X. Zhang for their kind help and useful discussion in the experiment.

References

- [1] M. Naito *et al.*, *Photon Fact. Act. Rep.* **27**, 78 (2010).
 [2] M. Naito *et al.*, *Key Eng. Mater.* **534**, 3 (2013).

* itom_phys@gunma-u.ac.jp

X-ray Magnetic Circular Dichroism Study of SrRuO₃ Thin Films Grown on SrTiO₃(001) Substrates

Keisuke ISHIGAMI^{1,*}, Kouhei YOSHIMATSU¹, V. K. Verma¹, Goro SHIBATA¹, Takayuki HARANO¹, Toshiharu KADONO¹, Tsuneharu KOIDE², Yukiharu TAKEDA³, Tetsuo OKANE³, Yuji SAITO³, Hiroshie YAMAGAMI³, Hiroshi KUMIGASHIRA², Masaharu OSHIMA¹, Teppei YOSHIDA¹, Atsushi FUJIMORI¹
¹Univ. of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan
²KEK-PF, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
³JAEA, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

1 Introduction

Ferromagnetic metal SrRuO₃ (SRO) is a promising material for oxide electronic devices because of its chemical stability and perovskite-type crystal structure. It is commonly known that the electronic and magnetic properties of epitaxially grown thin films are sensitive to the film thickness. In particular, resistivity generally increases with decreasing film thickness.

Recently, Toyota *et al.* [1] reported transport and photoemission studies of SRO thin films epitaxially grown on Nb-doped SrTiO₃ (Nb:SrTiO₃) substrates, and indicated that below 4-5 ML thickness, the SRO films show a transition from a metal to an insulator. Mahadevan *et al.* [2] reported a density functional theory calculation that SRO film shows a transition from a ferromagnetic metal to an antiferromagnetic insulator below the thickness of 4 ML. Xia *et al.* [3] performed a magneto-optical Kerr effect measurement of SRO thin films and observed a transition from a ferromagnet to non-ferromagnet below 4 ML.

2 Experiment

SRO thin films were fabricated on TiO₂-terminated Nb:SrTiO₃ substrates by the laser molecular beam epitaxy (MBE) method. The thickness of thin films were 2, 3, 4, 5, and 50 ML as determined by reflection high energy electron diffraction (RHEED) oscillation. Crystallographic properties examination by atomic force microscopy showed a step-and-terrace structure and well-ordered surfaces. According to photoemission measurements, the sample shows a metal-insulator transition between 3 and 4 ML. XMCD spectra were taken in the total electron yield mode at 20.0 K under magnetic fields of 0.1-8.0 T applied perpendicular to the film surface. XMCD measurements were performed at BL16A of PF and at BL23SU of SPring-8.

3 Results and Discussion

The magnetic-field dependence of the orbital magnetic moment m_{orb} and the spin magnetic moment m_{spin} obtained using the orbital and spin sum rules are shown in Fig. 1. The figure shows that a ferromagnetic behavior is observed in samples with thicknesses larger than 4 ML and that non-magnetic behavior is observed in samples with the thickness less than 3 ML. Comparing the

$m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}}$ values of the ferromagnetic 4 ML and 50 ML films with that of ferromagnetic bulk crystals [4], the value of $m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}}$ is larger in films than in the bulk. This fact would arise from the epitaxial strain from the Nb:SrTiO₃ substrates and the finite spin-orbit interaction of the Ru 4d electrons as in the case of Ru-doped La_{1/6}Sr_{0.4}MnO₃ thin films grown on SrTiO₃ substrates [5]. The SRO films fabricated on Nb:SrTiO₃ feel an in-plane (ab-plane) compressive strain from the substrate Nb:SrTiO₃, and the strain splits the degenerate t_{2g} levels.

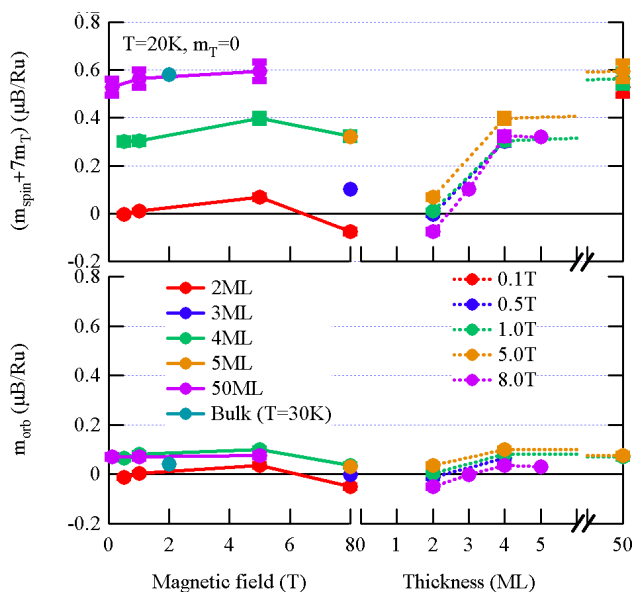


Fig. 1: Thickness and magnetic-field dependences of the spin magnetic moment (m_{spin}) and the orbital magnetic moment (m_{orb}), of SrRuO₃/Nb:SrTiO₃. The electron occupation number n_{4d} is assumed to be 4.

References

- [1] D. Toyota *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 162508 (2005).
- [2] P. Mahadevan *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 035106 (2009).
- [3] J. Xia *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 140407 (2009).
- [4] J. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **76** 184441 (2007)
- [5] T. Harano *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102** 222404 (2013)

* ishigami@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

Cobalt Hexacyanoferrate as Cathode Material for Na⁺ Secondary Battery

Masamitsu Takachi¹, Tomoyuki Matsuda¹, and Yutaka Moritomo^{1,2}

¹Graduate School of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Japan

²TIMS, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Japan

1 Introduction

SIB is a promising candidate for the next-generation battery beyond the lithium ion secondary battery (LIB) with safe, environmentally friendly, and low-cost characteristics. The SIB device stores the electric energy utilizing the intercalation/deintercalation process of abundant Na⁺ (Clark number = 2.63), instead of rare Li⁺ (0.006), between the cathode and anode active materials. In this sense, the SIB is suitable for large-scale battery for stable use of the solar and/or window energies. So far, many researchers investigated the cathode materials for SIB. Recently, Komaba et al.[1] have found that hard carbon exhibits a repeatable Na⁺ intercalation behavior, and demonstrated that a coin-type full SIB with hard carbon/NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ configuration exhibits a high capacity of more than 200 mAh/g (anode basis) and an average operating voltage of 3 V with a good cyclability.

Coordination polymers are promising cathode materials for LIB and SIB, due to their covalent and nanoporous host framework. Among them, Prussian blue analogues, A_xM[Fe(CN)₆]_y (A and M are the alkali and transition metals, respectively), exhibit a three-dimensional (3D) jungle-gym-type host framework and cubic nanopores, 0.5 nm at the edge. (see inset of Fig. 1) Moritomo's group[2] synthesized a manganese hexacyanoferrate thin film, Li_{1.32}Mn[Fe(CN)₆]_{0.83}·3.5H₂O, with high Li concentration (x = 1.32). They reported that the thin-film electrode exhibits a large capacity of 128 mAh/g and an average operating voltage of 3.6 V against Li, with a good cyclability. Recently, Goodenough's group[3] have reported Na⁺ intercalation behaviors in a K-M-Fe(CN)₆ system (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). However, their coulomb efficiency (= 60 % for M = Fe) is very low. The low efficiency suggests an irreversible redox process in addition to the reversible Na⁺ intercalation/deintercalation process.

2 Experiment

Thin films of Na_xCo[Fe(CN)₆]_{0.90}·2.9H₂O (denoted as NCF90) were synthesized by electrochemical deposition on an indium tin oxide (ITO) transparent electrode under potentiostatic conditions at -0.50 V vs a standard Ag/AgCl electrode in an aqueous solution, containing 0.8 mM K₃Fe(CN)₆, 0.5 mM Co(NO₃)₂, and 5.0 M Na(NO₃). The chemical composition of the films was determined by the inductively coupled plasma (ICP) method and CHN organic elementary analysis. The thickness of the film was measured with a profilometer (Dektak3030). The typical film thickness was 1.1 μm. The grain structures of

the films were investigated using scanning electron microscopy (SEM) images (TECHNEX Mighty-8). The films consist of crystalline grains with diameters of 400 nm.

The electrochemical properties of the NCF90 films were investigated in a beaker-type cell using of Na as the anode. The electrolyte used was 1 M NaClO₄ in propylene carbonate (PC). The active areas of the films were about 2.0 cm². The cut-off voltage was in the range of 2.0 to 4.0 V. The charge rate was fixed at 0.6 C. The mass of each film was measured using a conventional electronic weighing machine after the film was carefully removed from the ITO glass with a microspatula. The experimental error for the mass, and hence the capacity, is 10 %.

The structural properties of the NCF90 films were investigated against x by *in situ* XRD measurements at the PF 7C beamline of Photon Factory, KEK. The magnitude of x of the LCF90 films was controlled by the charge/discharge process in a beaker-type cell. We confirmed that the discharge capacity (= 135 mAh/g) of the NCF90 films was close to the ideal value (= 125 mAh/g). Then, the magnitude of x was calculated from the total current under the assumption that the fully discharged state is Na_{1.6}Co[Fe(CN)₆]_{0.90}·2.9HO (x = 1.6) and the fully charged state is Co[Fe(CN)₆]_{0.90}·2.9HO (x = 0.0). The films were carefully removed from the ITO glass with a microspatula in air atmosphere. The fine powder samples were filled into a 0.3 mmφ glass capillary, and the capillary was sealed in vacuum. In the entire x-region, the films were stable in air at least for 1 h. The capillary was sealed and placed on the Debye-Scherrer camera. The powder diffraction patterns were detected with an imaging plate (IP). The exposure time was 5 min. The X-ray wavelength (= 0.73255 Å) was calibrated by the lattice constant of standard CeO₂ powders.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows discharge curves of NCF90 films measured at various rates. The discharge curve can be regarded as the open-circuit-voltage (OCV) curve, because no rate dependence was observed in this rate region (not shown). The observed capacity (= 135 mAh/g) is close to the ideal value (= 125 mAh/g) for the two-electron reaction. The discharge curve exhibits two plateaus at 3.8 (plateau I) and 3.4 V (plateau II). The thin film electrode exhibits a high capacity of 121 mAh/g

(90% of the OCV value) even at 60 C.

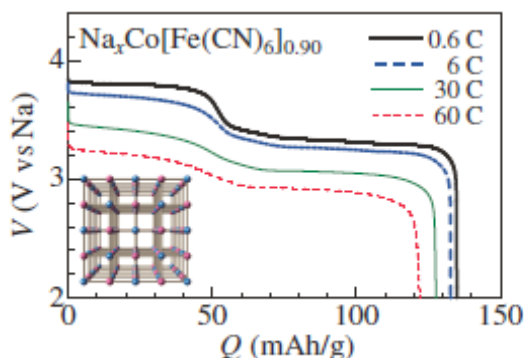


Fig. 1: (a) Discharge curves of NCF90 thin-film against Na . (b) Lattice constant (a) of NCF90 against x . Open and closed circles denote data points obtained in the charge and discharge processes, respectively. Solid and broken lines in (b) indicate the results of the least-squares fittings in plateaus I and II, respectively...

Figure 2 shows the XRD patterns of NCF90 against x . We confirmed that all the reflections can be indexed with the face-centered cubic setting, as shown in parentheses. The lattice constant (a) was refined by Rietveld analysis (Rietan-FP program) with the face-centered cubic model ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$; $Z = 4$). In Fig. 3, we show the (a) discharge curve and (b) a of NCF90 against x . The magnitude of a slightly decreases in plateau I ($0.0 < x < 0.6$), while it steeply increases in plateau II ($0.6 < x < 1.6$). We estimated the x -coefficients ($\alpha = \text{dln}a/\text{d}x$) of a in the respective plateaus [see the straight lines in Fig. 2(b)]: the magnitudes of α are -0.1 and 2.4 % in plateaus I and II, respectively. Here, we discuss the redox reactions of the host framework in plateaus I and II.

The negative α ($= -0.3$ %) observed in plateau I ($= 3.8$ V) suggests that the plateau is ascribed to the reduction process of Fe^{3+} . The negative α is probably due to the smaller size of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ than that of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Furthermore, a similar negative α ($= -0.7$ %) is observed in the Fe redox region in manganese hexacyanoferrate, $\text{Li}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83}3.5\text{H}_2\text{O}$. [4] On the other hand, the large and positive α ($= 2.4$ %) observed in plateau II ($= 3.4$ V) is probably ascribed to the reduction process of the Co site from low-spin (LS) Co^{3+} to high-spin (HS) Co^{2+} . Because the larger ionic radius of the HS Co^{2+} ($= 0.745$ Å) than of the LS Co^{3+} ($= 0.545$ Å) well explains the observed lattice expansion. Igarashi et al. [5] investigated the valence state of $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}2.9\text{H}_2\text{O}$ ($0.75 < x < 1.60$) by electrochemical treatment in an aqueous solution containing 1M NaCl. They found that the Co site changes from LS Co^{3+} to HS Co^{2+} with x . Consistently with the present case, the spin state transition of the Co site induces significant lattice expansion ($\alpha = 4.0$ %).

In a simple electrochemical picture, it is apparently curious that the magnitude of V for the Fe reduction process ($= 3.8$ V; plateau I) is higher than that for the Co reduction process ($= 3.4$ V; plateau II). In addition, the

magnitude of V ($= 3.8$ V) for plateau I is much larger than the redox voltage ($= 3.07$ V) for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ against Na/Na^+ . These unexpected behaviors are ascribed to the strong coupling among charge, spin, lattice degree of freedoms in cobalt hexacyanoferrates. Reflecting the strong charge-spin-lattice coupling, $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ takes two electronic states depending on the concentration (y) of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, i.e., HS Co^{2+} - LS Fe^{3+} state with large a and LS Co^{3+} - LS Fe^{2+} with small a . NCF90 ($y = 0.90$) corresponds to the latter case. We emphasize that, in the latter case, the Fe^{3+} state is more unstable than the Co^{3+} state. With this electronic structure, the reduction process from $\text{Na}_{-x}\text{Co}^{3+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]_y$ is expected to start from unstable Fe^{3+} to stable Co^{3+} . Such an anomalous electronic structure is originated in the hybridization effect between Co and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, and is responsible for the significant deviation between the redox voltage ($= 3.8$ V) of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in solid and that ($= 3.07$ V) in solution. The LS Co^{3+} - LS Fe^{2+} electronic configuration is reproduced by an ab initio band calculation [6] of ideal $\text{NaCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ with use of experimentally-obtained atomic coordinates. The top of the valence band mainly consists of the Fe_d (Fe^{2+}) state while the bottom of the conduction band consists of the Co_d (Co^{2+}) state.

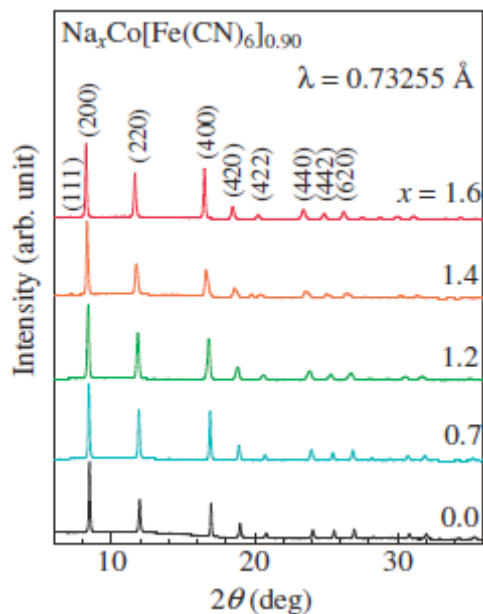


Fig. 2: XRD pattern of NCF90 against x . Values in parentheses represent indexes in the face-centered cubic setting.

Figure 3 shows examples of the XRD patterns of $\text{Li}_x\text{Na}_{0.13}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}3.8\text{H}_2\text{O}$. We confirmed that the XRD patterns of all the compounds can be indexed with the face-centered cubic ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$; $Z = 4$) setting, as shown in Fig. 3. The lattice constants (a) are plotted in Fig. 4 against x . Except for the Cd compound, a slightly decreases with increasing in x . The decrease in a is probably due to the smaller size of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ than that

of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Actually, the $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{N}$ bond length (= 3.00 - 3.01 Å) is shorter than the $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{N}$ bond length (= 3.10 Å) in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. In the Mn compound, a decreases in the Mn redox region ($x < 0.24$).

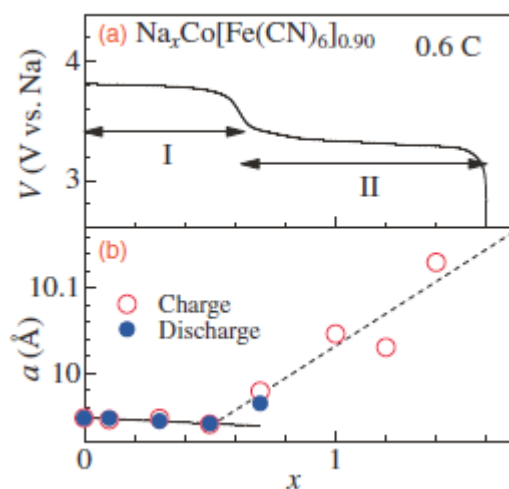


Fig. 3: (a) Discharge curves of thin-film electrode of NCF90 against x . (b) Lattice constant (a) of NCF90 against x . Open and closed circles denote data points obtained in the charge and discharge processes, respectively. Solid and broken lines in (b) indicate the results of the least-squares fittings in plateaus I and II, respectively.

Acknowledgement

This work was supported by a Grant-in-Aid (21244052) for Scientific Research from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology. Elementary analysis was performed at Chemical Analysis Division, Research Facility Center for Science and Engineering, University of Tsukuba. The X-ray powder diffraction and X-ray absorption experiments were performed under the approval of the Photon Factory Program Advisory Committee (Proposal No. 2010G502).

References

- [1] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Adv. Energy Mater.*, **21** (2011) 3859.
- [2] T. Matsuda and Y. Moritomo, *Phys. Express*, **4** (2011) 047101.
- [3] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, and J. B. Goodenough, *Chem. Commun.*, **48** (2012) 6544.
- [4] T. Matuda and Y. Moritomo, *J. Nanotechnol.*, **2012** (2012) 568147.
- [5] K. Igarashi, F. Nakada, and Y. Moritomo. *Phys. Rev. B* **78** (2008) 235106.
- [6] Y. Kurihara, H. Funashima, M. Ishida, N. Hamada, T. Matsuda, K. Igarashi, H. Tanida, T. Uruga, and Y. Moritomo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, (2010) 044710.

Electrochemical lithium intercalation into $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Takahiro Shimono¹, Wataru Kobayashi^{1,2}, Hiroaki Nitan^{1,3}, Reiji Kumai³, Yutaka Moritomo^{1,2}

¹School of Science and Engineering, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

²TIMS, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Japan

³Institute of Materials Structure Science, KEK, Ibaraki 305-0801, Japan

1 Introduction

Transition-metal oxides have attracted much interest because of fascinating phenomena such as high-temperature superconductivity in cuprates and oxipnictides, giant magnetoresistance in perovskite Mn oxide, large thermoelectric properties in rock-salt-type layered cobalt oxide, and multiferroic effect in hexagonal Mn oxide. In these materials, carrier concentration is one of the most important parameter for controlling these properties, which is mainly tuned

by chemical doping and/or oxygen nonstoichiometry.

Recently, another doping, namely electrostatic doping has been demonstrated using field effect transistors (FET) that uses a liquid electrolyte as a gate insulator. When electric field is applied for the FET, a Helmholtz electric double layer occurs at the surface. The accumulated charge carrier can exhibit superconductivity even in insulating material KTaO_3 . In addition to this study, this FET structure is also used to control superconducting transition temperature T_C of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ system. In spite of the clear control of the superconductivity, there are two disadvantages shown below; (1) atomically flat surface is essential; (2) in principle, bulk properties such as magnetization, and thermodynamic properties can not be detected.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) is one of the most interesting high T_C superconductors with critical temperatures in the range of 70-100 K. Bi2212 has a layered structure consisting of double CuO_2 planes sandwiched by BiO-SrO rocksalt-type layers, in which carrier concentration is modified by substitutions of Pb ions into Bi sites or oxygen nonstoichiometry. In addition to the chemical doping, iodine and lithium ions have been found to be intercalated owing to the layered structure weakly connected by Van der Waals interaction. Fujiwara *et al.* have performed lithium intercalation into Bi2212 by using electrochemical method and found that T_C changes with increasing lithium content [1] implying that lithium intercalation changes the electronic structure of Bi2212. Thus, bulk properties of superconductors can be tuned by the electrochemical intercalation, which will be another way to control superconductivity.

2 Experiment

Polycrystalline sample of Bi2212 was prepared by solid state reaction. Stoichiometric amounts of Bi_2O_3 , SrCO_3 ,

CaCO_3 and CuO were mixed, and the mixture was sintered at 780 °C for 12 h. Then, the product was finely ground, and sintered at 820 °C for 24 h. The final product was again finely ground, and mixed with a binder polymer [polyvinylidene difluoride (PVDF)] to be Bi2212:PVDF=95:5 (weight ratio). Then, the mixture as an active material for the positive electrode was coated using a spin coater on an indium tin oxide (ITO) transparent electrode where the surface was beforehand cleansed by UV. Finally, the positive electrode was dried at 120 °C for 2h in vacuum.

Electrochemical reaction was performed in a galvanic cell with the electrolyte made of ethylenecarbonate(EC)/diethylcarbonate(DEC) solution containing 1 mol/l LiClO_4 . As a negative electrode, stainless steel with lithium metal was used. The theoretical capacity of $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Li}_x\text{Bi2212}$) was calculated to be 33x mAh/g so that the charge/discharge current density of 6.6x mA/g was applied for 5h to obtain $\text{Li}_x\text{Bi2212}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, \text{ and } 2.0$). The cut-off voltage was from 1.5 to 3.7 V. Lithium content (x) was evaluated using the current density.

Synchrotron powder x-ray diffraction measurements with wavelength of 0.7749 Å were carried out at the BL-8A at the Photon Factory, KEK, and the structural refinements were performed by Rietveld analysis (RIETAN-FP). X-ray absorption fine structure(XAFS) measurement was performed using the BL-9C at the photon Factory, KEK. The CuK-edge was recorded by a Lytle detector in fluorescent yield mode with a Si(111) double-crystal monochromator and was normalized by the intensity at 9300 eV.

The magnetization was measured from 5 to 120 K by a commercial superconducting quantum interference device (SQUID, Quantum Design MPMS). The lithium intercalated sample was treated in a glove box filled with Ar gas, and was sealed by adhesive tape for these measurements. We would like to note that the same sample was used for the three different measurements.

3 Results and Discussion

Figure 1(a) shows the synchrotron powder x-ray diffraction pattern of as-grown Bi2212 sample and Rietveld fitting (green line). Almost all the peaks were well fitted by tetragonal symmetry ($I4/mmm$) with lattice parameters of $a = 3.8134(2)$ Å and $c = 30.817(6)$ Å,

respectively. A broad peak-like background below $2\theta = 18^\circ$ is attributed to Kapton tape which wrapped the sample to prevent its exposure to the air. Figures 1(b) and (c) show the magnified x-ray diffraction patterns of $\text{Li}_x\text{Bi2212}$. With increasing x , both the peaks clearly shift to the lower angles implying that the lattice parameter increases. This can be attributed to lithium intercalation into Bi2212, whose layers are weakly connected by Van der Waals interaction.

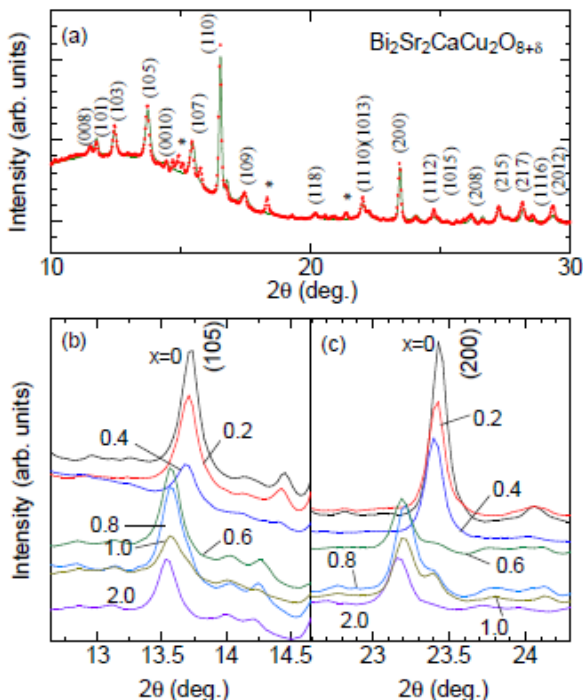


Fig. 1: (a) Synchrotron-radiation powder x-ray diffraction pattern of as-grown Bi2212. (b) and (c) Magnified diffraction patterns of $\text{Li}_x\text{Bi2212}$

Figure 2 shows the temperature dependence of the magnetization for $\text{Li}_x\text{Bi2212}$ in the temperature range of 60-120 K. With increasing x , the superconducting transition temperature T_C (onset) increases, shows the maximum of 90 K at $x = 1$, and finally vanishes at $x = 2$. Since the c -axis parameter of the as-grown sample is $c = 30.817(6)^\circ\text{A}$, the oxygen content δ is evaluated to be ~ 0.17 implying that the present sample is in the overdoped region. With increasing x , the hole concentration would decrease due to the charge neutrality. Thus, the lithium intercalated sample experiences the under-doped region through the optimum-doped region with the maximum T_C of 90 K.

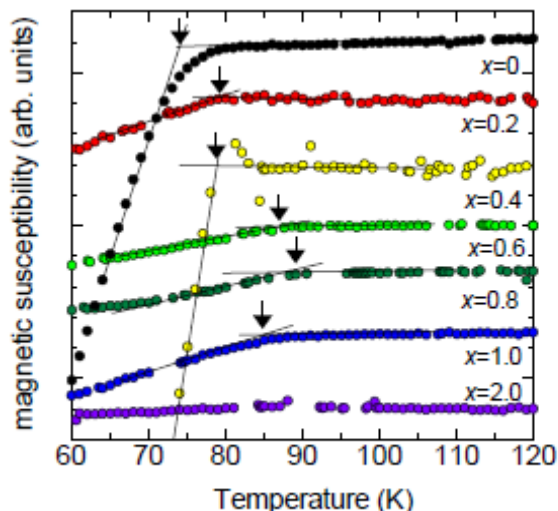


Fig. 2: Temperature dependence of magnetization for $\text{Li}_x\text{Bi2212}$.

Figure 3 shows Cu K -edge spectra for $\text{Li}_x\text{Bi2212}$. The inset shows the raw spectral data in the range between 8960 and 9020 eV. Characteristic shoulder and peak structures are seen at around 8982 and 8993 eV, respectively. We will call these features as A and B , respectively. Based on the polarized Cu K -edge x-ray-absorption-near-edge structure for the Bi2212 single crystal, Bianconi *et al.*[2] assigned shoulder A (B) to the transition from $1s$ to out-of-plane $4p_z$ (in-plane $4p_\sigma$) state. With increasing in x , the spectral weight of the shoulder A increases while that of the peak B decreases. The increased spectral weight of A indicates decrease of the Cu valence.

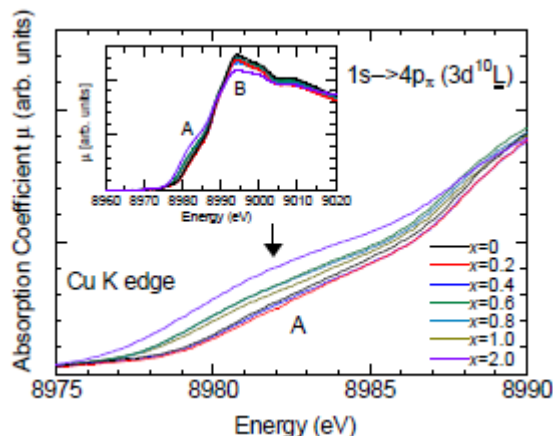


Fig. 3: Cu K -edge spectra for $\text{Li}_x\text{Bi2212}$. The inset shows the overall spectral feature.

Figure 4 summarizes (a) lattice constants, (b) integrated spectral weight of A , (c) T_C and volume fraction of superconductivity, against x . a - and c -axis lattice parameters increase with increasing x , exhibit jumps at around $x = 0.6$, and again slightly than those for $x = 0$, respectively [(a)]. As shown in Figs. 1(b) and (c), small shoulder-like peaks are observed at around 13.7 and 23.4° ,

respectively, which indicates phase separation. The x dependence of the integrated spectral weight is similar to that of c -axis lattice parameter [(b)]. With increasing x , T_c increases and shows the maximum of 90 K at $x = 1$, and then finally vanishes at $x = 2$ [(c)]. The volume fraction of superconductivity, however, was low except for the $x = 0.4$ sample. These results indicate that the electrochemical doping is a promising method to control superconductivity.

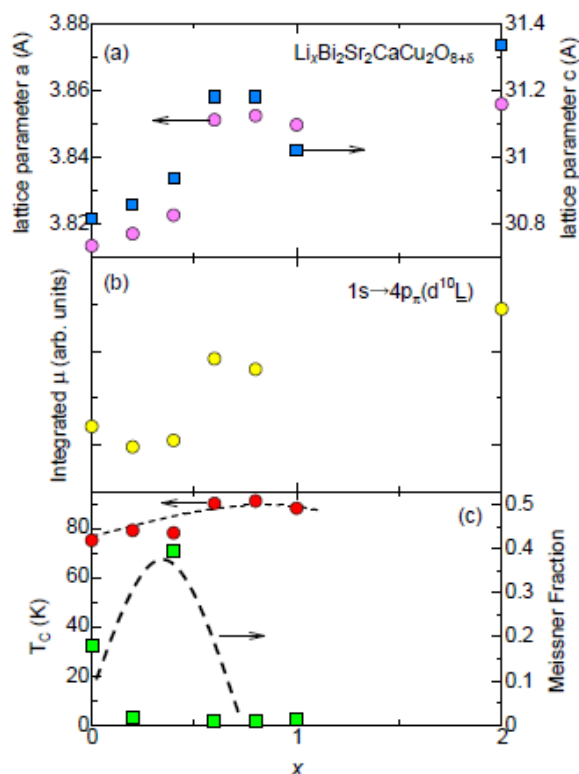


Fig. 4: (a) a - and c -axis lattice constants, (b) integrated spectral weight of A, (c) T_c and Meissner fraction, against x .

Acknowledgement

This work was supported by a Grant-in-Aid (23684022) for Scientific Research from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology. Elementary analysis was performed at Chemical Analysis Division, Research Facility Center for Science and Engineering, University of Tsukuba. The X-ray powder diffraction and X-ray absorption experiments were performed under the approval of the Photon Factory Program Advisory Committee (Proposal No. 2010G502 and 2011G501).

References

- [1] M. Fujiwara, M. Nakanishi, Y. Kusano, T. Fujii, J. Takada, Y. Takeda, and Y. Ikeda, *Physica C* **279** (1997) 219
- [2] A. Biancon, C. Li, F. Campanella, S. Della Longa, I. Pettiti, M. Pompa, S. Turtu, and D. Udron, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 4560

Structural properties of the organic conductor (DMEDO-TTF)₂TaF₆

Tadashi KAWAMOTO*¹, Shohei KUMETA¹, Takehiko MORI¹, Reiji KUMAI², and Takashi SHIRAHATA³

¹Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

²Institute of Materials Structure Science, High Energy of Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

Introduction

The quasi-one-dimensional organic conductor (DMEDO-TTF)₂PF₆, where DMEDO-TTF stands for dimethyl(ethylenedioxy)tetrathiafulvalene, shows a structural phase transition in the range of 130-195 K, and the transition is a metal-metal (MM) phase transition [1]. The MM transition temperature increases with increasing the anion size in (DMEDO-TTF)₂XF₆ (X = P, As, and Sb). These conductors show metal-insulator (MI) transitions approximately at the same temperature of 50 K, and the insulating phase is nonmagnetic. However, the origin of the MI phase transition is not clarified, because of the crystal destruction in the MM transition.

The room-temperature structure of (DMEDO-TTF)₂TaF₆ salt is the same as the low-temperature structure of the PF₆ salt [2]. The TaF₆ salt also shows an MI transition at 50 K, and the ground state is a nonmagnetic insulator. The TaF₆ salt has no structural phase transition with the crystal destruction below room temperature. Therefore, the TaF₆ salt is a good material to investigate the MI transition in the series of (DMEDO-TTF)₂XF₆ conductors. The present paper reports structural properties of (DMEDO-TTF)₂TaF₆.

Results and Discussion

Figure 1 shows the synchrotron radiation x-ray oscillation photograph at 34 K. The photograph shows no superstructure with the intensity more than 1/500 times of the Bragg reflections. This result suggests that the MI transition is not a charge ordering. However, the possibility of the charge density wave state is not eliminated. The possible scenario is that the intensity of the superlattice reflection is less than 1/500 times of the original Bragg reflections. Figure 2 shows the temperature dependence of the lattice parameters. All lattice parameters smoothly decrease as the temperature decreases, and there is no anomaly at around the MI transition temperature (50 K). The present compound does not show a drastic structural change at T_{MI} .

In summary, we did not find any superlattice reflection with the intensity more than 1/500 times of the original Bragg reflections. The origin of the MI transition of the present compound is not clarified.

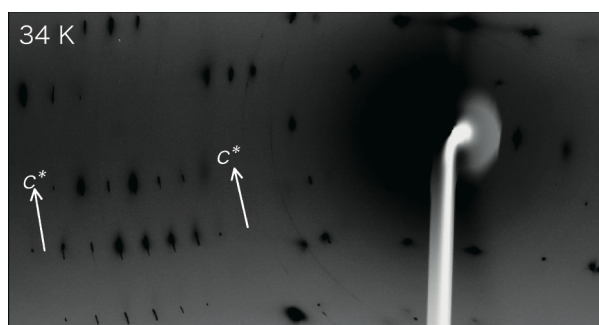


Figure 1: X-ray oscillation photograph at 34 K.

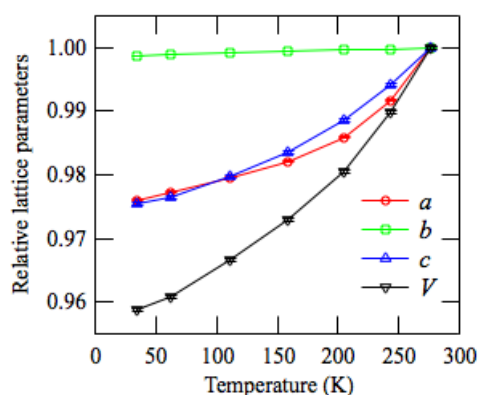


Figure 2: Temperature dependence of the lattice parameters of (DMEDO-TTF)₂TaF₆ normalized at room temperature.

References

- [1] T. Shirahata et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16308 (2012).
- [2] S. Kumeta et al., Meeting abstracts of the Physical Society of Japan **67**, 801 (2012).

* kawamoto@o.cc.titech.ac.jp

In-situ fluorescence EXAFS analysis of Pt/SnO₂ catalyst for micro gas sensor

Naoyoshi MURATA^{*1,2}, Shingo MUKAI³, Makoto KOBAYASHI¹, Takuya SUZUKI¹, Hiroaki NITANI⁴, Yasuhiro NIWA⁴, Hitoshi ABE⁴, Hiromitsu UEHARA³, Satoru TAKAKUSAGI³, Hiroko ARIGA³, and Kiyotaka ASAKURA³

¹Corporate R&D Headquarters, Fuji Electric Co., Ltd, Tokyo 191-8502, Japan

²Department of Quantum Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 060-8628, Japan.

³Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan

⁴Photon Factory, Institute of Material Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK-PF), Oho 1-1, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Gas sensor for methane and natural gases is important to ensure the safety in our daily life. In order to increase the number of gas sensors employed in households, battery-driven type or cordless models are in demand for their appearance and ease of installation. Recently, Pt-promoted SnO₂ thin film device was prepared by MEMS (Micro Electro Mechanical System). It showed high sensitivity with low power driven which will provide the new pathway to realize low power consumption gas sensors. We have been studied the local structure of Pt in the highly active SnO₂ film base sensor by ex-situ XAFS. We found the methane and hydrogen oxidation activity increases with the increase of Pt content while Pt took a solid solution structure.^[1] However, the structures of catalysts under reaction conditions are often different from those before the reactions and thus the *in-situ* characterization must be necessary to confirm the real active structure and reaction mechanism. Fluorescence mode is required in this study for *in-situ* XAFS measurement, because of Pt concentration into SnO₂ thin film is a few at% and the thickness of film is equal to or lower than 1 μm. An *in-situ* experiment with a large detection solid angle was required to measure fluorescent X-ray effectively. We have proposed a cell with a wide detection solid angle as shown in figure 1 where the sample was placed close to the Kapton window without any water cooling. We measured successfully the XAFS spectra of Pt/SnO₂ thin film on the Si substrate under methane and hydrogen flow conditions.

2 Experimental

Pt doped SnO₂ on the Si substrate was prepared as described before.^[1] For the measurement, a 1 cm² sample was loaded in the cell and heated to 703 K at 100 K/min. Experiments were carried out in two steps. In the first step, sample was heated to 703 K under 200 ml/min of a dry air gas flow. In the second step the cell was refilled with the 1% H₂ and CH₄ gas (dry air base) in the same flow rate.

3 Results and Discussion

Figure 2 shows the oscillation $\chi(k)$ in the EXAFS oscillation of Pt/SnO₂ before (a) and after (b) the H₂ gas

introduction. This oscillation could be fitted with Pt-O with the distance 2.000 ± 0.005 Å. The Pt-O coordination numbers before and after of H₂ gas reduction are 6.0 ± 0.5 and 5.0 ± 0.5 , respectively. In order to derive the subtle change during the reaction, we took difference spectrum between them. We found a small but distinctive oscillation in the difference spectrum as shown in Figure 2(c). The change was due to the reduction of Pt-O and no evidence was found that the formation of Pt-Pt. On the other hands, we can't find the difference during the CH₄ gas reaction. The cell with a large fluorescence window allows a precise measurement of fluorescence X-ray and the observation of the subtle change of the absorption spectra. We are now deriving the reaction mechanism on the Pt/SnO₂ thin film from the *in situ* fluorescence XAFS.

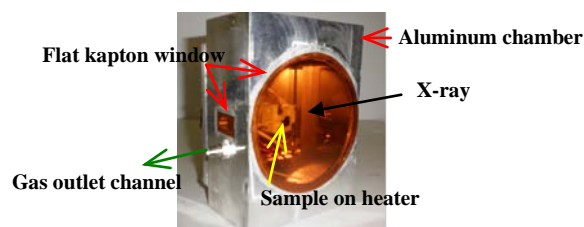


Figure 1. *In-situ* cell for fluorescence XAFS

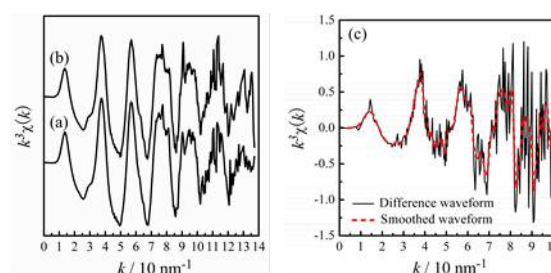


Figure 2. Illustration of the $\Delta\chi(k)$ technique. Pt/SnO₂ before (a) and after the H₂ reaction (b) and their difference spectrum $\Delta\chi(k)$ (c)

Reference

^[1] N. Murata, T. Suzuki, M. Kobayashi, F. Togoh, K. Asakura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press

murata-naoyoshi@fujielectric.co.jp

EXAFS study of the local structure of Bismuth film deposited at liquid nitrogen temperature

Taku Watanabe¹, Hiroyuki Ikemoto^{1,*}, and Takafumi Miyanaga²

¹Department of Physics, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

²Department of Advanced Physics, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan

1 Introduction

Bismuth crystallizes in the α -As structure¹. In bismuth crystal (c-Bi) Bi atoms are covalently bonded with three nearest neighbor atoms and form bilayers. The bilayers stack along the trigonal [001] axis. Thus c-Bi is characterized by hierarchic structure.

It is interesting to know what kind of structure an amorphous bismuth (a-Bi) takes shape of in the point of view of the hierarchic structure. We report the local structure of bismuth film deposited at low temperature to investigate the local structure of a-Bi.

2 Experiment

NaCl was deposited on a carbon substrate which was kept at room temperature. After the depositions, Bi was deposited on the substrate cooled with LN₂. The Bi film thickness was 300nm.

After the deposition of Bi the XAFS measurements were done with maintaining the sample temperature at liquid nitrogen temperature. In order to investigate anneal effect the XAFS measurements were done after the short warm at the room temperature.

X-ray absorption spectra measurements for Bi L_{III}-edge were carried out at the BL12C of the PF in the KEK.

3 Results and Discussion

FT provides clear information for atomic correlations. Fig 1 shows FT of $k\chi(k)$ for the as-deposited and the annealed Bi films. For comparison FT for the Bi film deposited at room temperature is shown in Fig 1. The peak of around 3Å and 3.5Å are assigned to the nearest 'intra-bilayer bonds', and 'inter-bilayer bonds', respectively.

In FT for the as-deposited Bi film the peak for the intra-bilayer located at the same position for c-Bi with decrease in height. In contrast, the peak originated from the inter-bilayer disrupted. These features imply that the intra-bilayer structure remains while the inter-bilayer structure is disappeared in the LN₂-deposited.

Table 1 shows the structure parameter obtained with the nonlinear least squares calculations. The atomic distance of the intra-bilayer for the as-deposited Bi film slightly shorter compared with that for c-Bi.

The above mentioned structure of the as-deposited Bi sample suggest that the intra-bilayer structure is preserved in the as-deposited Bi sample while the stacking of the bilayer are disrupted. This mean that the as-deposited Bi sample is amorphous, which is confirmed with FT of the annealed Bi film. While the room temperature is not

sufficient for annealing, the peak originated from the inter-bilayer appears again.

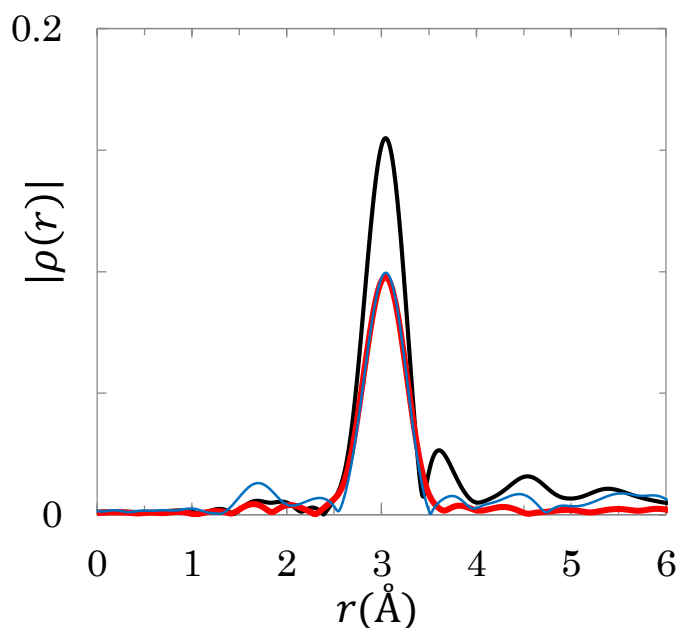


Fig. 1: FT of the EXAFS function $k\chi(k)$. The black solid, red solid, and blue solid lines denote the 300nm, LN₂-deposited, annealed respectively.

Table.1: Structure parameters atomic distance (r), coordination number (N), and Debye Waller factor (DW).

	$r(\text{\AA})$	N	$DW(\text{\AA}^2)$
c-Bi	3.064	2.926	0.0584
as-deposited	3.042	1.455	0.0543
annealed	3.064	1.644	0.0547

References

- 1) Shin Yaginuma et al, PHYSICAL REVIEW B 82, 045422(2010)

* ikemoto@sci.u-toyama.ac.jp

Electronic structure of regioregular poly(3-hexylthiophene)

Hiromi Ikeura-SEKIGUCHI*¹, and Tetsuhiro SEKIGUCHI²¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan²Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

1 Introduction

Organic semiconductors based on π -conjugated polymers are widely regarded as promising materials for low-cost fabrication of optoelectronic devices [1]. Currently some of the most intensely investigated applications are bulk heterojunction (BHJ) [2] photovoltaic devices (solar cells) and organic field-effect transistors (OFETs) [3] because of their potential for realizing low-cost, large-area, lightweight, and high-mechanical flexibility. The performance of these devices depends largely on the efficiency of interfacial charge transfer and charge generation which are influenced by morphology and molecular structure.

The BHJ solar cells are composed of blends of conjugated polymers such as poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as an electron donor with fullerene derivatives as an electron acceptor [4,5]. Those components are commonly used in organic solar cells. The energy difference between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the donor and the LUMO of the acceptor is very important factor to determine whether efficient charge transfer will take place.

2 Experiment

Experiments were performed using synchrotron radiation at the beamline BL-27A of the Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK-PF) in Tsukuba. The BL-27A is equipped with an InSb(111) double-crystal monochromator with energy resolution of ca. 0.8 eV around S *K*-edge. The XAS spectra were measured using monitoring sample drain current near the S *K*-edge (2465–2500 eV). Such energies were chosen to excite the S 1s core electron to unoccupied orbitals of Regioregular (RR)-P3HT.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows unoccupied conduction band minimum near the Fermi level for π - π stacking film at the incidence angle of $\theta=55^\circ$ (magic angle) and polycrystalline powder of RR-P3HT as probed by S 1s XAS. Magic angle condition was used to eliminate the orientation effect for anisotropic systems. It was observed that the LUMO of π - π stacking film is lower in energy by 0.3eV than that of the polycrystalline powder, although these compounds are the same origin. They are chemically similar and have the same ionization potential for S 1s electron.

The lower energy shift of LUMO can be explained by the previous theoretical studies [6,7] that the interaction between the two molecules in cofacial leads to

splitting of the LUMO level to LUMO and LUMO+1, resulting in reduced LUMO energy. When a large number of stacked molecules interact, the conduction band is formed. This shift may also be explained by Davydov splitting that the interchain interactions in lateral aggregation of chains (π - π stacking) cause the splitting of the LUMO level.

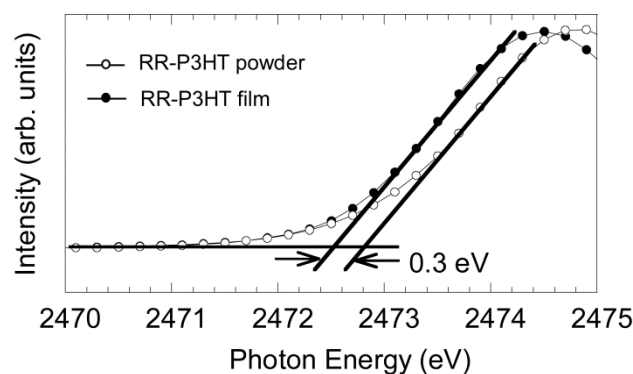


Fig.1 Unoccupied conduction band edge of RR-P3HT π - π stacking film and RR-P3HT polycrystalline powder.

Acknowledgement

This work was supported by Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) KAKENHI (23550037) Grant-in Aid for Scientific Research (C).

References

- [1] A.J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 681 (2001).
- [2] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **376**, 498 (1995).
- [3] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl Phys Lett*, **49**, 12102 (1986).
- [4] B.C. Thompson and J.M. Frecher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 58 (2008).
- [5] G. Dennler, M.C. Scharber, and C.J. Brabec, *Adv Mater.* **21**, 1323 (2009).
- [6] J.L. Breda, J.P. Calbert, D.A. da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **99**, 5804 (2002).
- [7] Y.K. Lan, C. H. Yang, H.C. Yang, *Polymer Int.* **59**, 16 (2010).

*ikeura-sekiguchi@aist.go.jp

Resonant soft x-ray diffraction study of SrFe_{1-x}Co_xO₃ thin films

H. Wadati^{1,*}, T. Matsuda¹, S. Chakraverty², J. Okamoto³, Y. Yamasaki³, H. Nakao³, Y. Murakami³,
M. Kawasaki^{1,2}, Y. Taguchi², Y. Tokura^{1,2}, and H. Y. Hwang^{2,4}

¹Department of Applied Physics and Quantum-Phase Electronics Center (QPEC),
University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113-8656, Japan

²RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), Wako 351-0198, Japan

³Condensed Matter Research Center and Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

⁴Stanford Institute for Materials and Energy Sciences, SLAC National Accelerator Laboratory,
Menlo Park, California 94025, USA

1 Introduction

Topological spin textures have attracted considerable attention because of their potential for novel quantum transport phenomena and spintronic functions. One such example is a skyrmion spin texture. The formation of skyrmion crystal structure in B20-type compounds was already observed in real space by using Lorentz transmission microscopy [1]. B-20 type compounds have a chiral cubic (cubic but noncentrosymmetric) lattice. Helical magnetic structures are mediated by Dzyaloshinskii-Moriya interactions.

Among the centrosymmetric oxides, helimagnetic ordering was reported for SrFeO₃. Recently, high-quality thin films of SrFeO₃ and SrFe_{0.99}Co_{0.01}O₃ have become available. In this study, we performed resonant soft x-ray diffraction measurements to determine the magnetic structure of these thin films. Resonant soft x-ray diffraction is a very powerful experimental technique to study magnetic structures in small samples including thin films due to giant resonant enhancement at $2p \rightarrow 3d$ absorption edges.

2 Experiment

SrFe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.01$) thin films were fabricated by pulsed laser deposition technique. Resonant soft x-ray diffraction measurements were performed at BL-16A in Photon Factory, KEK, Japan. A continuous helium-flow cryostat allows measurements between 30 and 300 K. The incident photon energy was tuned to the Fe L_3 edge (708 eV). The polarization of the incident x ray was circular, and we obtained the same results from right- and left-handed circular polarization.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the $Q = (q \ q \ q)$ magnetic diffraction peaks observed by resonant soft x-ray diffraction. The helical magnetic peaks were observed along the (111) direction in thin films as well as in bulk. The Q value in the SrFeO₃ thin film is similar to that in bulk SrFeO₃, indicating that helical magnetic structures similar to those in bulk are formed in thin films. However, the temperature where magnetic peaks appear, T_N , for the SrFeO₃ thin film ($= 106$ K) is lower than that for bulk SrFeO₃ ($T_{N3} = 130$ K) and rather close to T_{N2} for bulk SrFeO₃ (110 K)

[2]. In SrFe_{0.99}Co_{0.01}O₃, the situation is similar, that is, the T_N for thin films is lower than bulk T_{N3} and rather close to bulk T_{N2} . These results indicate that phase III, where simple proper screw magnetic structures are considered to be formed in bulk samples, may not exist in thin films.

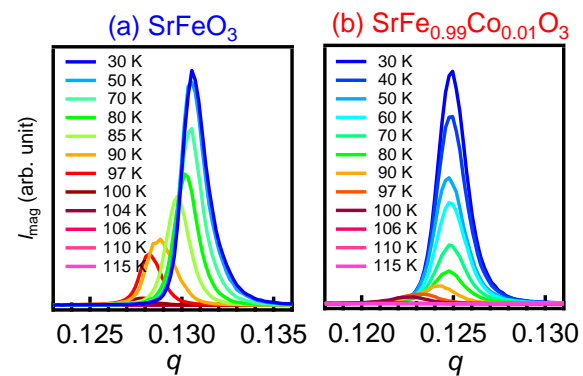


Fig. 1: $Q = (q \ q \ q)$ magnetic diffraction peaks of SrFe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.01$) observed by resonant soft x-ray diffraction measurements.

The magnetic periodicities of the helical spin structure are 1.7 nm and 1.8 nm for thin films of SrFeO₃ and SrFe_{0.99}Co_{0.01}O₃, respectively. The periodicity becomes longer as Co concentration increases, which is similar to the case of bulk [3].

Acknowledgement

This research was granted by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) through the ‘‘Funding Program for World-Leading Innovative R&D on Science and Technology (FIRST Program),’’ initiated by the Council for Science and Technology Policy (CSTP), and was supported in part by JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research(S) No. 24224009.

References

- [1] X. Z. Yu *et al.*, Nature **465**, 901 (2010).
- [2] S. Ishiwata *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 054427 (2011).
- [3] Y. W. Long *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 0 64436 (2012).

* wadati@ap.t.u-tokyo.ac.jp

X-ray Raman Scattering Study of Structural Phase Transition of Ferroelectric BaTiO₃

Ryusuke Oura¹, Yusuke Sasaki¹, Masaya Mikami¹, Nobuo Nakajima²,
Shunsuke Nozawa³, Toshiaki Iwazumi⁴ and Yasuhisa Tezuka^{1*}

¹Grad. Sch. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ., 3 Bunkiyo-cho, Hirosaki, 036-8561, Japan

²Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ., 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

³Photon Factory, Inst. of Mats. Struct. Sci., 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

⁴Grad. Sch. of Eng., Osaka Pref. Univ., Sakai 599-8531, Japan

1 Introduction

BaTiO₃ (BTO) is one of the typical ferroelectric materials having perovskite structure and undergoes ferroelectric phase transition at T_C (~120°C) from tetragonal ferroelectric phase to cubic paraelectric phase. The cations (nominally Ti⁴⁺, Ba²⁺) are displaced along the c-axis relative to the anion (O²⁻) site and spontaneous polarization is developed along the c-axis at room temperature. Though the BTO is classified into displacement type phase transition in general, the mechanism of the transition has not been elucidated fully yet, because the hybridization between Ti and O affects strongly [1]. We have reported X-ray Raman scattering (XRS) spectra of BTO observed under excitation at around the Ti K absorption edge, which showed anisotropic electronic structure of unoccupied Ti 3d state at room temperature [2]. In this study, azimuth dependence of the XRS was observed to investigate the anisotropy in high temperature paraelectric phase.

2 Experiment

The XRS and Ti K XAS experiments were performed at beamline BL7C. Single crystal BTO(100) having single domain was used in this study. A sample holder that can rotate the sample around c-axis at high temperature was installed to the x-ray emission spectrometer (ESCARGOT). Temperature were raised gradually from room temperature to about 150°C via T_C .

3 Results and Discussion

Figure 1 shows Ti K XAS spectra of paraelectric BTO(100) at 150°C observed by partial photon yield (PPY) method that detect the emission around the Ti K α fluorescence peak. Inset shows entire XAS spectrum, while main panel shows pre-edge structures. It is known the pre-edge structures are overlapping between electric dipole (ED) and quadrupole (EQ) transition peaks, both of which are split into t_{2g} and e_g states by ligand field [3]. In the figure, both the XAS spectra excited along c-axis (E//c) and b-axis (E//b) are shown. There is no significant difference between these spectra, though the XAS spectra showed clear anisotropy in ferroelectric phase. The XRS measurement was observed under excitation energy just below Ti K absorption edge (4965.5eV) as denoted by the arrow in the figure.

Figure 2 shows azimuth dependence of XRS spectra of BTO(100) at 150°C, where the XRS spectra of E//b and

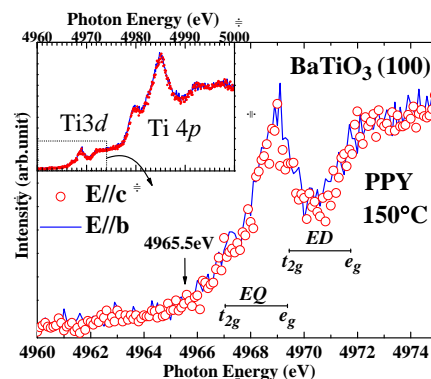


Fig.1 XAS spectra of paraelectric BTO(100) observed by partial photon yield method (inset) and pre-edge structures (main).

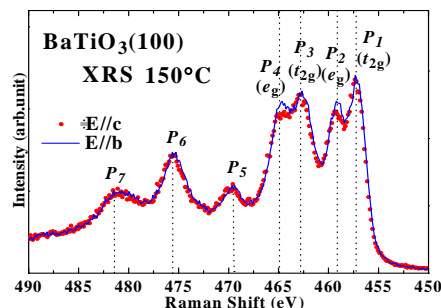


Fig.2 Azimuth dependence of XRS spectra of paraelectric BTO(100).

E//c are shown. The low energy four peaks (P₁~P₄) are the XRS by Ti $\underline{2p}3d$ and the high energy three peaks (P₅~P₇) are the XRS by Ti $\underline{2p}4p$ excitations, where underline denote core-hole, which reflect unoccupied Ti 3d and Ti 4p density-of-states, respectively [4]. The XRS spectra, which showed clear anisotropy at e_g peaks in ferroelectric phase [2], changed to isotropic gradually with increased temperature. Fig. 2 shows the spectra at paraelectric phase, but it still shows small anisotropy at e_g peaks (P₂, P₄). The result suggests that there is a residual anisotropy of Ti 3d state in paraelectric phase and the phase transition of BTO includes order-disorder aspects.

References

- [1] R.E. Cohen, Nature **358**, 136 (1992).
- [2] Y. Tezuka, et al., PF Act. Rep. 2010, #28, 92(2011)
- [3] T. Uozumi, et al., Europhys. Lett. **18**, 85 (1992).
- [4] Y. Tezuka, et al., PF Act. Rep. 2006, #24, 69(2007).

* tezuka@cc.hirosaki-u.ac.jp

Electronic Structure of the Cathode Material $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ for Lithium-Ion Battery Studied by Resonant Photoemission Spectroscopy

Koji Horiba^{1,2,*}, Shota Itoh¹, Shodai Kurosumi¹, Naoka Nagamura^{1,2}, Satoshi Toyoda^{1,2}, Hiroshi Kumigashira^{3,4}, Masaharu Oshima^{1,2}, Naoya Furuta⁵, Shin-ichi Nishimura⁵, Atsuo Yamada⁵, and Noritaka Mizuno¹

¹Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

²Synchrotron Radiation Research Organization, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

³Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba 305-0801, Japan

⁴Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi 332-0012 Japan

⁵Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656 Japan

1 Introduction

A pyrophosphate ion compound $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ is a newly designed polyanionic-cathode material for a Li-ion battery [1]. Compared to olivine formula LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ has some superior characteristics such as reversible electrochemical activity without any particle-downsizing/carbon coating, a two-dimensional channel for Li-diffusion, and the potential of a 2-electron redox reaction. In addition, with partial substitution of Mn for Fe sites in $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox potential upshifts to 4 V [2]. In order to clarify changes in the electronic structures, especially Fe 3d partial density of states (DOS), of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ with Mn substitution, we have performed resonant photoemission spectroscopy (PES) experiments for $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$.

2 Experiment

$\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) powder samples were synthesized by conventional solid-state reactions. Starting materials and carbon additives were mixed and sintered at 600 °C for 12 h under Ar gas flow.

Before PES measurements, electrochemical charge/discharge processes were carried out. The working electrodes were formulated by mixing of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, carbon black and polyvinylidene fluoride binder. After three charge/discharge cycles, the cells were completely discharged for full lithiation.

Spectroscopic experiments were performed at BL-2C. We transferred the electrodes to a UHV load lock chamber of PES equipment using an Ar-filled transfer chamber without any exposure to moisture air.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows Fe 2p - 3d resonant PES spectra on $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0$ and 0.5). Fe 3d partial DOS on $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ obtained by RPES spectra are similar to those on olivine formula LiFePO_4 [3] and $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ [4]. We found that a sharp peak around 2 eV derived from Fe 3d down spin states shifts to the higher binding energy with Mn substitution. This suggests that the shift

of Fe 3d down spin states accompanied with Mn substitution is the origin of high redox voltage in $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$.

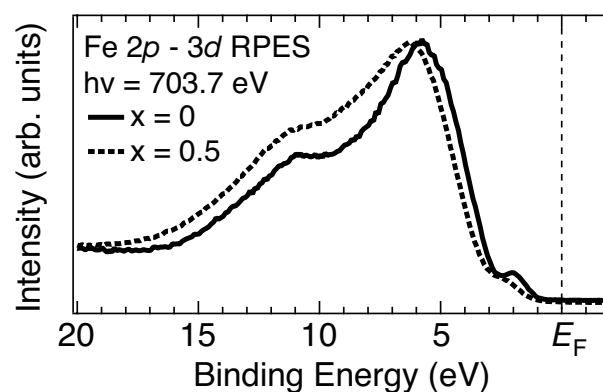


Fig. 1: Fe 2p - 3d resonant photoemission spectra on $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$.

Acknowledgement (option)

This research is supported by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) through its “Funding Program for World-Leading Innovative R&D on Science and Technology (FIRST Program).”

References

- [1] S. Nishimura *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 13596 (2010).
- [2] N. Furuta *et al.*, Chem. Mater. **24**, 1055 (2012).
- [3] S. Kurosumi *et al.*, J. Phys. Chem. C **115**, 25519 (2011).
- [4] S. Kurosumi *et al.*, J. Power Sources **226**, 42 (2013).

* Present Address: Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba 305-0801, Japan, E-mail: horiba@post.kek.jp

基板応力による PrNiO₃/LaAlO₃ における電荷不均化の抑制 Suppression of charge disproportionation in PrNiO₃ thin films

坂井 延寿¹, 玉光 雅智², 吉松公平^{1,3}, 堀場弘司¹, 藤森淳³,
尾嶋正治^{2,4}, 組頭広志^{1,5}

¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

³東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

⁴ 東京大学放射光連携機構, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

⁵JST さきがけ, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Enju Sakai¹, Masatomo Tamamitsu², Kohei Yoshimatsu^{1,3}, Koji Horiba¹, Atsushi Fujimori³, Masaharu Oshima^{2,4}, and Hiroshi Kumigashira^{1,5}

¹KEK-PF, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²Department of Applied Chemistry, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

³Department of Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-0033, Japan

⁴Synchrotron Radiation Research Organization, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

⁵JST-PRESTO, 4-1-8 Honchou, Kawaguchi, 332-0012, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト構造を持つ Ni 酸化物 (RNiO₃) は温度によって構造相転移を伴った金属絶縁体転移 (MIT) を示す[1]。この MIT では A サイトのイオン半径の減少と共に転移温度 (T_{MIT}) が上昇し、絶縁体状態が安定化される。このバンド幅制御 MIT を示す RNiO₃ の中で PrNiO₃ (PNO) は最もバンド幅の広い物質であり、T_{MIT} = 135 K で絶縁化する[2]。本研究では基板応力によって構造相転移を抑制することで、PNO における金属状態を安定化させることを目的とした。

2 実験

LaserMBE法により LaAlO₃基板上にPNO薄膜を堆積させた。膜厚はRHEED振動の観察により2-100 MLの範囲でデジタル制御した。作製した試料の輸送特性は四端子法を用いて行い、電子状態解析は、KEK-PFのBL-2Cにおいて、*in-situ*光電子分光 (PES) 法を用いて行った。

3 結果および考察

作製したPrNiO₃薄膜の抵抗率の温度依存性を図1に示す。膜厚10 MLの試料では抵抗率は金属的な振る舞いを示し、バルクのPNOで観測されるような絶

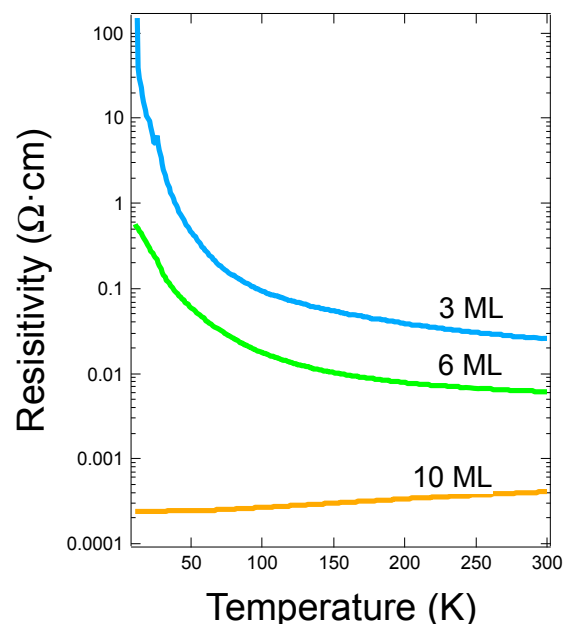


図1: PrNiO₃薄膜の抵抗率温度依存性

縁化は抑制されていることがわかる。一方さらに膜厚を薄くしていくと、6 ML以下の試料では温度と共に抵抗率が単調減少するという絶縁体的挙動を示している。以上のように、PrNiO₃の薄膜では温度によるMITが抑制されるのみならず、極薄膜領域での絶縁化が観測されている。

そこで、この膜厚依存MITの起源を明らかにするために、フェルミ準位近傍におけるPES測定を行った。その結果を図2に示す。フェルミ準位上の状態密度が膜厚と共に徐々に減少し、3-4 MLで消失している。このようなスペクトル変化は、薄膜の二次元化によるバンド幅の減少によって引き起こされる次元性制御のMITにおいて観測されていることから[3]、今回観測されたMITも次元性制御によるバンド幅の減少によって引き起こされていると考えられる。

4 まとめ

以上の結果から、PrNiO₃薄膜の物性は、基板応力による構造相転移の抑制と次元性制御によるバンド幅の減少の競合関係により決定していると考えられる。

参考文献

- [1] J. A. Alonso *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 1756 (2000).
- [2] J. B. Torrance *et al.*, Phys. Rev. B **45**, 8209 (1992).
- [3] K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 147601 (2010).

* enju@post.kek.jp

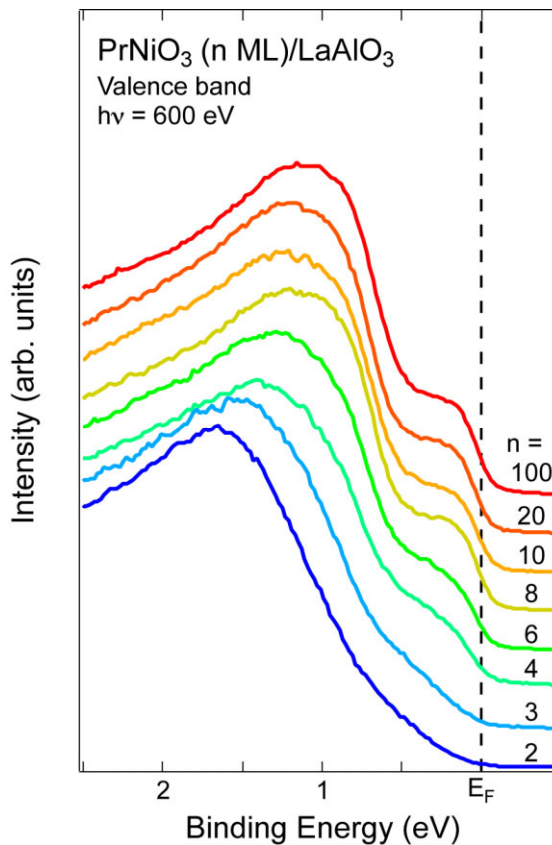


図2 : PrNiO₃薄膜のフェルミ準位近傍 PES スペクトル

Relationship between the Catalytic Activity for the Oxidative Dehydrogenation on Te-Pd/SiO₂ and the Te-Properties Estimated Using Fluorescent XAFS for Te-K Edge

Shigeru Sugiyama,^{1,2*} Yasuhiro Okada,² Yoshihisa Nitta,² Keizo Nakagawa,^{1,2} Toshihiro Moriga,^{1,2} and Yuuki Katou³

¹Department of Advanced Materials, Institute of Technology and Science, The University of Tokushima, Minamijosanjima, Tokushima 770-8506, Japan

²Department of Chemical Science and Technology, The University of Tokushima 770-8506, Japan

³Mitsubishi Rayon Co. Ltd., 20-1, Miyuki-cho, Otake-shi, Hiroshima 739-0693, Japan

1 Introduction

In our laboratories, Pd catalysts doped with a heavy metal supported on silica have attracted attention, particularly for industrial application. Although there are various results for XAFS studies on Pd-species [1-3], rather few reports on XAFS information on the heavy metal have been published. In our beam time, we have measured fluorescent XAFS for Te-K edge of Pd/SiO₂ doped with Te (Te-Pd/SiO₂) and finally obtained reliable results from the fluorescent XAFS of Te-K edge. In the present report, we wish to report the correlation between the catalytic activity for the oxidative dehydrogenation on Te-Pd/SiO₂ and the Te-properties obtained using the fluorescent XAFS.

2 Experiment

Two kinds of Te-Pd/SiO₂ were prepared as follows. One catalyst was prepared using telluric acid and the others using metallic tellurium. When telluric acid was employed, the acid (0.054 g; Wako Pure Chemical Industries) was dissolved in a distilled water (10.0 g). In this aqueous solution, 2.185 g of aqueous Pd(NO₃)₂ (23 wt%, N.E. Chemcat) was added and diluted using distilled water up to 20 g of the aqueous solution. In using metallic tellurium, 10.0 g of an aqueous solution consisting of metallic tellurium (Wako) and HNO₃ was used instead of the aqueous telluric acid solution. Into those aqueous solution consisting of H₆TeO₆ or Te, SiO₂ (surface area: 450 m²/g) was added, evaporated, and dried in air at 473 K for 3 h. The precursor of the catalyst thus obtained was reduced using 37% formalin at 343 K for 2 h. After the reduction, the catalyst was filtrated, washed and dried. The catalysts thus prepared from H₆TeO₆ and Te, respectively, were referred to as Te-Pd/SiO₂ (A) and Te-Pd/SiO₂ (M), respectively. Analysis of fluorescent XAFS near the Te-K edge was carried out at the High Energy Accelerator Research Organization with a storage ring current of 400 mA (6.5 GeV). The X-rays were monochromatized with Si(311) at an NW-10A station. The absorption spectra were observed using ionization chambers in the fluorescent mode, Lytle detector and indium filter. The photon energy was scanned in the range of 31,311–32,911 eV for the Te-K edge.

3 Results and Discussion

Figure 1 showed XANES spectra of Te-Pd/SiO₂ (A) and Te-Pd/SiO₂ (M) together with the reference samples; TeO₂ and metallic Te. As shown in the spectra for TeO₂ and metallic Te, absorption edges were detected at essentially identical absorption energy, while the shape in the white line obtained from TeO₂ was evidently different from that from metallic Te. Based on this information on the shape of the white line, XANES spectra of Te-Pd/SiO₂ (A) and Te-Pd/SiO₂ (M) were analyzed qualitatively. The absorption edges of Te-Pd/SiO₂ (A) and Te-Pd/SiO₂ (M) were almost same while the intensity of top of the signal due to Te-Pd/SiO₂ (M) was weaker than that due to Te-Pd/SiO₂ (A), indicating that the nature of Te-Pd/SiO₂ (M) is more similar to that of metallic Te rather than TeO₂, comparing to Te-Pd/SiO₂ (A). It is of interest to note that the shapes and the absorption edges of Te-Pd/SiO₂ (A) and Te-Pd/SiO₂ (M) were evidently different from metallic Te although those supported catalysts were previously reduced using formalin.

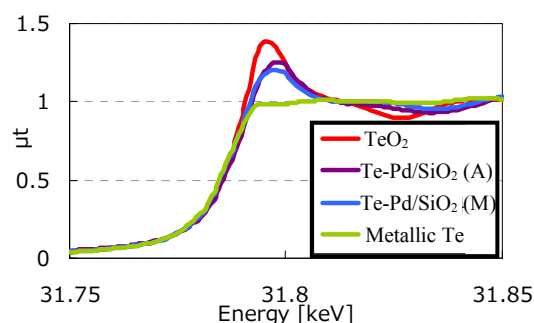


Figure 1. Te-K edge XANES spectra of various Te-contained samples.

The yield for the oxidative dehydrogenation on Te-Pd/SiO₂ (M) was 7% greater than that on Te-Pd/SiO₂ (A). Therefore it can be confirmed that Te-Pd/SiO₂ (M), in which Te was not completely reduced but more reduced than Te-Pd/SiO₂ (A), is an excellent catalyst for the oxidative dehydrogenation.

References

- [1] S. Sugiyama, *et al.*, J. Chem. Eng. Jpn., **43** (2010) 514.
- [2] S. Sugiyama, *et al.*, J. Jpn. Petrol. Inst., **54** (2011) 380.
- [3] S. Sugiyama, *et al.*, J. Chem. Eng. Jpn., in press (2013).

* sugiyama@chem.tokushima-u.ac.jp

Multiple Diffraction Study Using Four-Circle Diffractometer at BL14A

Terutoshi Sakakura^{1,*}¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-85771 Introduction

Utilization of simultaneous diffraction onto the conventional diffraction measurement has possibility to enable direct phase observation together with quite accurate structure amplitude determination. This should be a breakthrough and truly direct electron density measurement free from conventional statistical estimations to restore the lost phase will become possible. However, multiple diffraction condition can easily fluctuate when reciprocal space is dense or incident wavelength is short. Therefore, for a strict prediction of multiple diffraction condition and estimation of its diffracted intensity, consideration of errors in setting parameters and miss orientation of specimen might be required. In addition to these, some theories estimating the diffracted intensities are not firmly established in practical use. Therefore, we are using a slightly rough theory [1] for diffracted intensity estimation and utilize it to avoidance of simultaneous diffractions for high quality X-ray diffraction measurement. However, the more accurate diffraction measurement is becoming to be needed to detect only a faint breaking of extinction rule or for more accurate electron density measurements. From these backgrounds, aiming to figure out the problem, we have collected basic data of 2θ - ω scan profiles for some reflections including extinction.

2 Experiment

Si standard sample for beamline 14A which is spherically shaped in diameter of $75\mu\text{m}$ is used as a specimen. Incident wavelength was set to 0.753668\AA using double Si-111 single-crystal monochromator and focused by platinum coated curved fused quartz mirror. 2θ - ω scan profiles are collected using psi-rotation for each reflection ranging from -0.3° to $+0.3^\circ$ incrementing $\delta\psi=0.01^\circ$. To calculate these angle settings a software MDC++ [2] was used. As a standard reflection, 333 is measured after every 61 scans.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the 2θ - ω scan profiles of forbidden 222 reflection as the function of psi-rotation angle and omega. Where intensity is in arbitrary unit. Although 222 reflection is forbidden under $Fd-3m$ spacegroup, it is well known that this reflection is not forbidden actually. However, intensity and peak top position of omega was fluctuated by simultaneous diffraction. However, fluctuation of peak top position was also observed for standard reflection of 333 as shown in Figure 2. Although this fluctuation is less than 0.02° in omega, this might be the severe difference for the precise estimation of

multiple diffraction condition and its intensity. Since standard reflection is always collected at the same four-circle angle position, the main cause of this fluctuation might be a deviation of incident beam direction. Although correction of these fluctuations is not so easy, Collected data were under analysis.

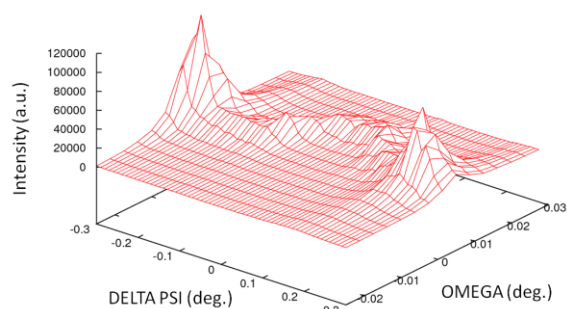


Fig. 1: Si222 2θ - ω scan profiles, as the function of ω and ψ .

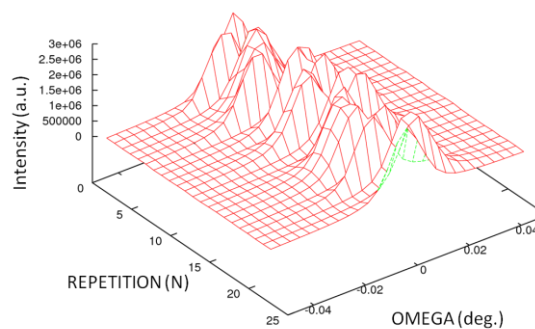


Fig. 2: 2θ - ω scan profiles of standard Si333 reflections, as the function of ω and repetition n .

References

- [1] R. M. Moon, and C. G. Shull, *Acta Cryst.* **17**, 805 (1964).
 [2] T. Sakakura, private communication.

* sakakura@tagen.tohoku.ac.jp

粉末回折法によるアミノ酸およびオリゴペプチドの 環境変化に伴う構造変化の解析

Powder diffraction structure analysis of humidity and temperature dependent structure transition of amino acids and oligopeptides

清谷多美子^{1,*}, 菅原洋子²

¹昭和薬科大学, 〒194-8543 町田市東多摩川学園 3-3165

²北里大学理学部, 〒252-0373 相模原市南区北里 1-15-1

Tamiko Kiyotani^{1,*} and Yoko Sugawara²

¹Showa Pharmaceutical University, 3-3165 Higashi-Tamagawagakuen, Machida, 194-8543, Japan

²Kitasato University, 1-15-1 Kitasato, Minami-ku, Sagamihara, 252-0373, Japan

1 はじめに

温度や湿度条件などの環境変化に伴う医薬品（特に水和物）の結晶構造の変化は、薬効に影響を及ぼす可能性が高く、品質保持の観点から、構造変化の有無と、その特性を明らかにすることが重要である。しかし、脱水に伴う構造転移では、一般的に単結晶性が劣化するため、単結晶構造解析は難しく、粉末結晶構造解析に期待が持たれる。

タンパク質の構成単位であるアミノ酸が 2 個以上ペプチド結合により繋がってできた物質はオリゴペプチドと呼ばれるが、生理活性を持つものが多く、医薬品や甘味料、食品添加物などとして広く用いられている。我々は、アミノ酸およびオリゴペプチドの水和物結晶を対象に、粉末回折法により脱水和状態の構造決定法を確立することを目指している。その第一歩として、アミノ酸 2 個から構成されるジペプチドであるグリシル-L-チロシン（以降、Gly-Tyr）の水和物を対象とした実験を行った。

Gly-Tyr（図 1）は、水-メタノール混合溶液から二水和物が得られ、その結晶構造が報告されていたが[1]、我々は水溶液から新たに三水和物を得て、単結晶構造解析により構造決定を行った[2]。この三水和物結晶は、24℃、相対湿度 0%で一水和物に変化し、更に、相対湿度 0%下で昇温すると 50℃で無水物に転移する。Gly-Tyr 三水和物の脱水和により得られる一水和物および無水物について放射光を用いて粉末回折強度測定を行い、両結晶について粉末結晶構造解析に成功した[3]。この結果をもとに、構造転移の詳細についての解析を行った。

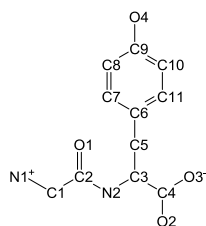


図 1 Gly-Tyr の構造式と原子の番号付け

2 実験

Gly-Tyr 一水和物は PF/BL4B2 の多連装粉末回折計を用いて、無水物については SPring-8/BL15XU（物質・材料研究機構 高輝度放射光ステーション）の高分解能粉末回折装置を用いて粉末 X 線回折強度測定を行った。また、粉末結晶構造解析プログラムとしては、DASH（Cambridge Crystallographic Data Center）および PDXL（（株）リガク）を用いた[3]。

3 解析

Gly-Tyr 一水和物および無水物のリートベルト解析結果および得られた結晶構造をそれぞれ図 2-1、図 2-2 および図 3-1、図 3-2 に示す。

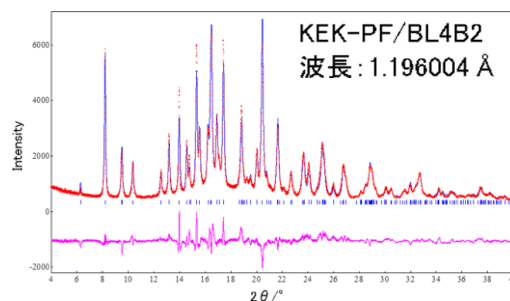


図 2-1 Gly-Tyr 一水和物の Rietveld 解析結果
青：実測強度、赤：計算強度、紫：残差

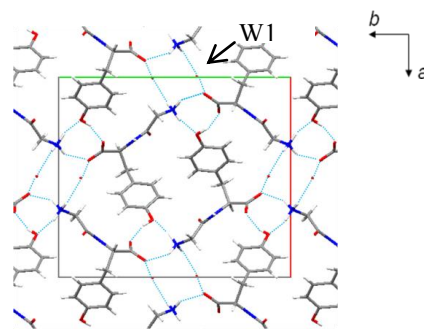


図 2-2 粉末構造解析により得られた
Gly-Tyr 一水和物の結晶構造 W1：水分子

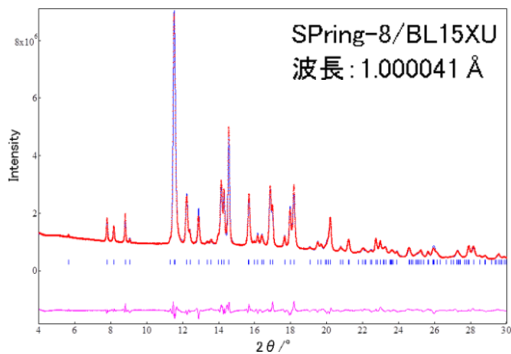


図 3-1 Gly-Tyr 無水物の Rietveld 解析結果

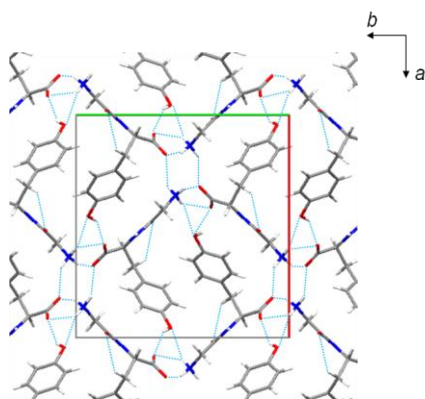


図 3-2 粉末構造解析により得られた Gly-Tyr 無水物の結晶構造

結晶学的パラメータを、単結晶構造解析により構造決定した三水和物の結晶学的パラメータと対比させて表 1 に示す。

三水和物から一水和物への変化に伴い、*a* 軸は 8%、*b* 軸は 10% 縮小したが、*c* 軸は僅かであるが伸長がみられた。一方、一水和物から無水物への変化では、空間群が $P2_12_12$ から $P2_12_12_1$ へ変換し、*b* 軸は 17% 縮小しているのに対して、*a* 軸には 2%、*c* 軸には 7% の伸長が見られた。

表 1 Gly-Tyr 水和物および無水物の結晶学的パラメータ

	三水和物	一水和物	無水物
解析方法	単結晶法	粉末法	粉末法
測定温度	298K	298K	300K
晶系	斜方晶系	斜方晶系	斜方晶系
空間群	$P2_12_12$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$
<i>a</i> / Å	15.727 (2)	14.447	14.688
<i>b</i> / Å	18.598 (3)	16.787	14.012
<i>c</i> / Å	4.814 (1)	4.925	5.289

脱水転移に伴う Gly-Tyr 分子の主要なねじれ角の変化を表 2 に、結晶構造変化を図 4 に、一水和物および無水物の水素結合の距離および角度を表 3 および表 4 に示す。単結晶構造解析では、構造パラメー

タ（各原子の座標および温度因子）数の少なくとも 10 倍を超える数の回折強度データを用いて逆空間での構造決定と構造精密化を行い、高い精度でユニークに構造を決定することができる。一方、粉末構造解析では、重なり合った回折線の分離がもつ不確実性由来して、強度データの数および質が単結晶の回折強度データと比べて著しく劣るため、構造モデルの実空間におけるフィッティングという手法をとる。従って、得られた構造には、データを説明するモデルの一つでしかないという任意性を伴う。このため、得られた構造が実測データ（粉末回折図形）を十分に説明することは必要条件であるが、それとともに、構造学的に見て妥当な構造であることを確認する必要がある。以上のことを念頭に置き、単結晶構造解析により決定されている三水和物の構造と、粉末構造解析により得られた一水和物および無水物の構造の比較を行った。

三水和物、一水和物、無水物の結晶構造を比較すると、二回の相転移を通して、*b* 軸に沿った N 末端アミノ基と C 末端のカルボキシル基間の水素結合は保たれている。また、Tyr 残基のフェニル基の水酸基が、N 末端のアミノ基および C 末端のカルボキシル基を架橋する形で水素結合している構造も保持されている。

一方、*a* 軸方向の相互作用に関しては、N 末端アミノ基と C 末端のカルボキシル基間の水素結合が、三水和物では複数の水分子を介して、一水和物では 1 分子の水分子を介して形成されているが、無水物では Gly-Tyr 分子間の直接の水素結合に変化している。この変化は分子配向と密接に関係している。即ち、三水和物では Gly-Tyr 分子の主鎖はほぼ *b* 軸に平行であるが、脱水の過程で *b* 軸に対する傾きが次第に大きくなっている。水分子の離脱と分子の主鎖の配向の変化が、*a* 軸長および *b* 軸長の収縮をもたらしている。

一水和物から無水物への転移において、空間群が $P2_12_12$ より $P2_12_12_1$ へ転じているが、これは図 4-1 の *a* 軸方向からの投影図で明らかのように、分子が *c* 軸に沿って移動したことに起因している。この結果、N 末端のアミノ基は脱水転移により水分子との水素結合を失うが、上記の *a* 軸に沿った水素結合とともに、*c* 軸に沿った 2 分子の C 末端のカルボキシル基を架橋する水素結合を形成する。

一方、三水和物では *c* 軸に平行にアミド基の $>NH$ と $>C=O$ の間で水素結合鎖が形成されていたが、三水和物から無水物へ変化する過程で、*c* 軸長の伸長とともに、この水素結合は消失する。

分子のコンフォメーションに関しては（表 2）、C1—C2 結合の周りのねじれ角に約 20~30° の変化が見られるが、これは上記の主鎖間の N 末端の水素結合変化に伴い、N 末端の向きが変化していることと対応している。また、Tyr 残基のフェニル基の面

の配向が、無水物への構造転移とともに変化していることも特徴的である。

以上、本解析で得られた一水和物および無水物の構造は、Gly-Tyr 三水和物の結晶構造からの脱水に伴う構造変化として極めて合理的であり、粉末構造解析により、妥当な構造を決定することができたと判断される。

表 2 Gly-Tyr 水和物および無水物の
主要なねじれ角 (単位: °)

	三水和物 (室温)	一水和物	無水物
N1—C1—C2—N2	-160.2 (1)	169	-172.6
C1—C2—N2—C3	-179.3 (1)	161.5	178.4
C2—N2—C3—C4	-153.6 (1)	-148.6	-159.1
N2—C3—C4—O2	17.1 (2)	-0.3	3.1
N2—C3—C4—O3	-165.9 (1)	-177.3	-173.8
C2—N2—C3—C5	76.4 (1)	82.1	73.8
N2—C3—C5—C6	66.5 (1)	61.6	59.5
C3—C5—C6—C7	-83.8 (1)	-98.3	-129.2

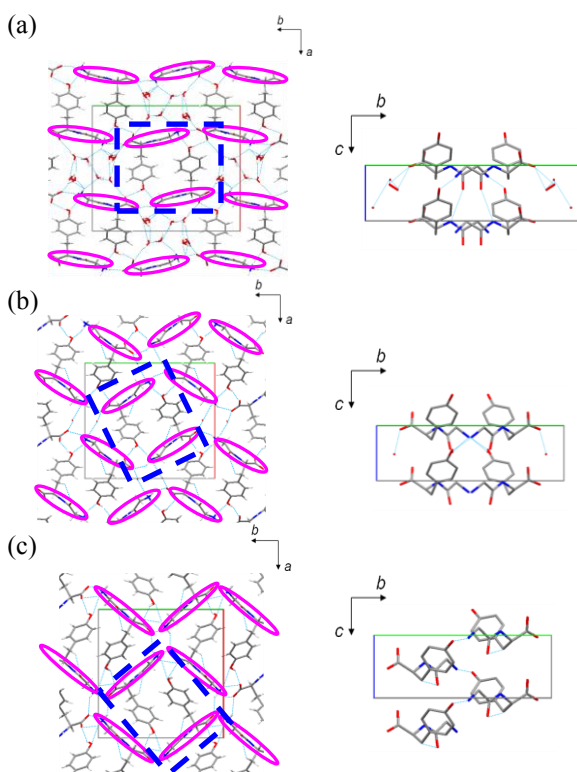


図 4 Gly-Tyr 三水和物の脱水に伴う構造変化
(a) 三水和物の結晶構造 (b) 一水和物の結晶構造
(c) 無水物の結晶構造

Gly-Tyr の主鎖部分を紫楕円で示し、青点線枠で示す分子カラム部分の a 軸方向からの投影を各図の下に示す。

表 3 Gly-Tyr 一水和物の水素結合

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1 ... O4 ⁱ	0.91	1.88	2.75	160
N1—H2 ... O1W ⁱⁱ	0.91	2.26	3.01	139
N1—H3 ... O3 ⁱⁱⁱ	0.91	2.08	2.92	152
N2—H6 ... O1 ^{iv}	0.88	2.41	3.23	155
O4—H14 ... O2 ^v	0.84	1.71	2.51	159
C5—H9 ... O1	0.99	2.64	3.20	116
O1W... O3 ^{vi}	—	—	2.63	—
O1W... O3 ^{vii}	—	—	3.04	—
O1W... O1W ^{viii}	—	—	3.19	—

Symmetry codes: (i) $-x + 1, -y + 1, z + 1$; (ii) $x, y, z + 1$; (iii) $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 2$; (iv) $x, y, z - 1$; (v) $x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1$; (vi) $x - 1/2, -y + 3/2, -z + 2$, (vii) $x - 1/2, -y + 3/2, -z + 1$, (viii) $-x, -y + 1, z$.

表 4 Gly-Tyr 無水物の水素結合

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1 ... O3 ⁱ	0.91	2.31	2.85	118
N1—H1 ... O4 ⁱⁱ	0.91	2.35	2.98	126
N1—H2 ... O3 ⁱⁱⁱ	0.92	2.22	2.82	122
N1—H3 ... O2 ⁱ	0.90	2.32	2.83	116
N2—H6 ... O1 ^{iv,a}	0.88	2.92	3.70	149
O4—H14 ... O2 ^v	0.83	2.04	2.74	141
C1—H4 ... O2 ^{vi}	0.99	2.71	3.19	110
C5—H9 ... O1	0.98	2.65	3.21	117

Symmetry codes: (i) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$; (ii) $-x + 1/2, -y, z - 1/2$; (iii) $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; (iv) $x, y, z + 1$; (v) $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 2$; (vi) $-x + 1, y - 1/2, -z + 3/2$.

^a 水素結合としては距離が長いですが、参考として表記した。

4 まとめ

本課題では、生理活性物質として生体内で重要な機能を担い、医薬品や食品添加物として利用されているオリペプチドの水和物結晶の脱水と転移機構の解明、および脱水物の粉末構造解析法の確立を目指し、その第一歩として、ジペプチド化合物であるグリシル-L-チロシン (Gly-Tyr) の水和物を対象に、湿度および温度に依存した構造転移の解析と水和物および脱水物の構造解析を行った。

Gly-Tyr 三水和物の脱水転移で出現する一水和物および無水物について、放射光を用いて測定した粉末 X 線回折データを用いて構造決定を行い、三水和物から無水物に至る脱水の過程を明らかにした。結晶水の離脱に伴い、分子の配向が変化し、水素結合網の改変が順次進行することを明らかにすることができた。

参考文献

- [1] M.Cotrait, J.-P.Bideau, *Acta Cryst.*, **B30**, 1024 (1974).
[2] T. Kiyotani, et al., *CrSJ Annual Meeting 2011*, **2011**,

OB-II-02.

[3] T. Kiyotani, Y. Sugawara, *Photon Factory Activity Report 2011 #29 B*, 57-1 - 57-2 (2012).

成果

- 1 T. Kiyotani *et al.*, *CrSJ Annual Meeting 2011*, **2011**, OB-II-02.
- 2 T. Kiyotani *et al.*, *Acta Cryst.*, **A67**, C272-C273 (2011).
- 3 T. Kiyotani, Y. Sugawara, *CrSJ Annual Meeting 2012*, **2012**, 26-OB-02.
- 4 T. Kiyotani, Y. Sugawara, *Photon Factory Activity Report 2011 #29 B*, 57-1 - 57-2 (2012).

* kiyotani@ac.shoyaku.ac.jp

Magnetic structures of layered perovskite SrIrO₃/SrTiO₃ superlattice thin films studied by resonant x-ray diffraction

S. Yamamura^{1*}, H. Wadati¹, K. Ishii²,
Y. Yamasaki³, H. Nakao³, Y. Murakami³, J. Matsuno⁴, and H. Takagi⁵

¹Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, University of Tokyo,
2-11-16 Takeda Frontier Science Hall Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0032, Japan

²Spring-8, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Hyogo 679-5148, Japan

³High Energy Accelerator Research Organization (KEK) Photon Factory,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-001, Japan

⁴RIKEN CEMS, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

⁵Department of Physics, Graduate School of Science, University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

1 Introduction

Ir oxides ($5d$ -electron systems), by strong spin-orbit interaction, are expected to have metal-insulator transition which is different from the $3d$ electron system. In bulk samples of Sr_{m+1}Ir_mO_{3m+1}, it changes from Mott insulators to semimetals as m increases [1].

(SrIrO₃)_m/SrTiO₃ superlattice (SL) thin films are composed of a band insulator SrTiO₃ (STO) and a semimetal SrIrO₃ (SIO). One can control the electronic and magnetic structures by changing the value of m . The resonant x-ray diffraction (RXD) technique uses resonant effect at the x-ray absorption edge (at the L_{2-} and L_{3-} edges) to selectively enhance the signal of interest, and has become a powerful tool for investigating ordering phenomena. In the present work, we have obtained the information about the magnetic structure in SIO/STO SL thin films.

2 Experiment

Thin films of SIO/STO SL were fabricated by the pulsed laser deposition (PLD) method. The resonant x-ray diffraction measurements were performed at BL-3A of KEK-PF. RXD Measurements were performed between 10 K and 300 K. We used Ir L_{2-} and L_{3-} edge (12.845 keV and 11.228 keV, respectively). We also performed x-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements at both edges. XAS spectra were measured by fluorescence mode.

3 Results & Discussion

Figure 1 (a) shows (SIO)₁/(STO)₁ superlattice thin film at resonant x-ray diffraction peaks at the L_{3-} edge at $Q = (1/2 \ 1/2 \ 5)$. The peak of $Q = (1/2 \ 1/2 \ 5)$ is of magnetic origin and disappears at $T_N = 130$ K. This result is in good agreement with magnetization measurements.

Figure 1 (b) and (c) show the Ir $L_{3,2-}$ edge RXD and XAS spectra for (SIO)₁/(STO)₁ SL. We obtained the

RXD enhancement only at the L_{3-} edge as shown in Fig. 1(b) and (c).

From these results, we conclude that the magnetic structure is similar to that of Sr₂IrO₄ [2] and that (SrIrO₃)₁/(SrTiO₃)₁ superlattice thin film has in-plane magnetization due to spin canting.

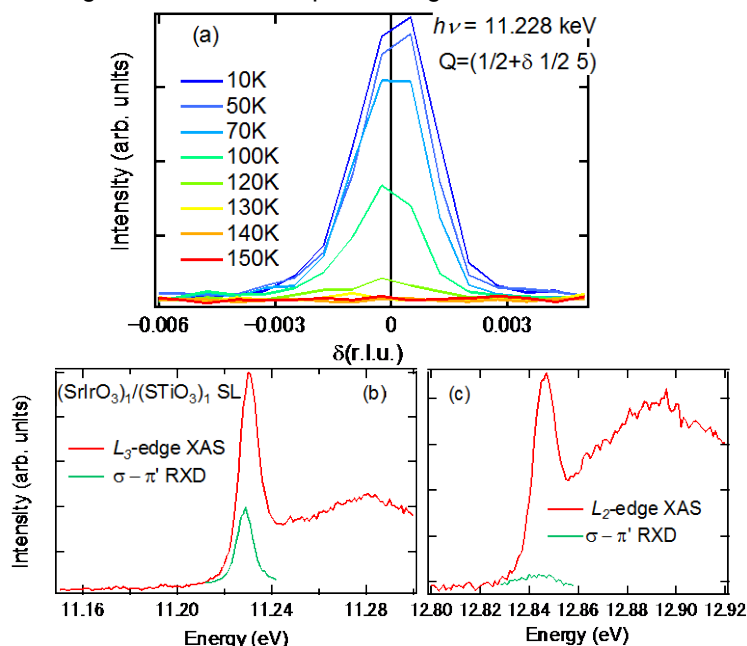


Fig. 1: Temperature dependence of the $(1/2 \ 1/2 \ 5)$ peak at the L_{3-} edge (a). Photon-energy dependence of the RXD and XAS at Ir L_{3-} (b) and L_{2-} (c) edges.

Acknowledgment

This research is supported by the "Funding Program for World-Leading Innovative R&D on Science and Technology (FIRST Program).

References

- [1] S. J. Moon *et al.*, PRL **101**, 226402 (2008).
[2] B. J. Kim *et al.*, Science **323**, 1329 (2009).

* yamamura@ce.t.u-tokyo.ac.jp

微細構造を持つ基板の上に作成した PTFE 膜の分子配向 Anisotropic Molecular Orientation of Poly(tetrafluoroethylene): PTFE Thin Film on Microstructured Substrate

奥平幸司^{1,*}

¹千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Koji Okudaira^{1,*}

¹Chiba University Graduate School of Advanced Integration Science,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

1 はじめに

近年、有機 EL 素子等で実用化の段階に達している有機デバイスは、低価格、フレキシブル等これまでの無機デバイスにはない新しい特性を有している。その中で、有機電界効果トランジスタ(OFET)は、前述した有機デバイス特有の特性を持ちながら、Si などの無機トランジスタと比較して、電荷移動度が低い等の問題点を有している。有機デバイスの特性は、膜を構成する有機分子だけでなく、その配向に深く依存する。高機能な有機デバイス作製には、高効率な電荷注入が期待される電子構造を持つ有機半導体の選択が重要である。典型的な p-型有機半導体であるペンタセンのように π 共役系有機分子においては、 π 共役系の重なりが電荷の移動と深く関連している。そのため、分子配向を制御することは、高機能な有機デバイス作成のために重要である。近年、面内の特定の方向りに分子配向を制御することで高移動度を持つ有機薄膜トランジスタの開発が報告されている[1]。ペンタセンのような低分子系有機半導体からなる系で面内異方性配向を持つ有機薄膜の作成には、下地の基板に何らかの面内配向性をもたせ、その上に蒸着法等により膜作成をする手法が用いられる。面内配向性のある基板としては、単結晶が用いられる場合があるが、高価格であること、大面積の作成が難しいという問題点がある。より実用的な面内異方性配向作成のためには、熱転写法やラビング法で面内異方性配向をもたせた、高分子膜(ポリテトラフルオロエチレン (PTFE: $-(CF_2)_n-$) ポリイミド)が用いられる[2,3]。しかしながら、これらの手法では、大気中のプロセスを必要とすること、基板を比較的高温にする必要があり、基板表面に不純物の混入の問題がある。

我々は、銅などの金属基板に、微細溝構造を作成し、これに PTFE 分子を蒸着することにより、面内異方性配向を達成する新たな手法を見出した。本手法は研磨剤などを使った研磨による溝構造を利用す

る非常に簡便な手法であり、且つ真空中での蒸着プロセスのため、表面への不純物の混入が少ないという利点がある。

分子配向評価は、軟 X 線吸収スペクトル(NEXAFS)の入射角依存性の測定から、行った。

2 実験

実験は、PF、BL13A を使っておこなった。NEXAFS は全電子取量法で測定した。測定は全て室温で行った。試料基板には研磨ペーストを使って一方方向に研磨した Cu 基板を用いた。(図 1) 溝の幅は数十 nm から数百 nm の幅広い分布を持っている。PTFE 薄膜は蒸着法を用いて作成した。蒸着時の真空度は 10^{-6} Torr、基板は室温である。

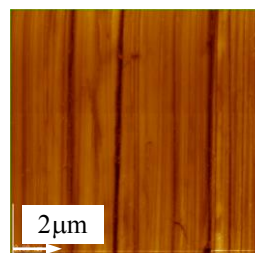


Fig.1 一方方向に研磨した Cu 板の AFM 像

3 結果および考察

Fig. 2 に、研磨した Cu 基板上に PTFE を蒸着した試料の平行条件および垂直条件での C1s NEXAFS の入射角(α)依存性を示す。平行条件、垂直条件とは、それぞれ Cu 基板の研磨方向が、入射光の偏光面と平行および、垂直な条件での測定を表している。入射角(α)は、Fig.2 中に示すように、基板垂直方向を $\alpha = 0^\circ$ とする。

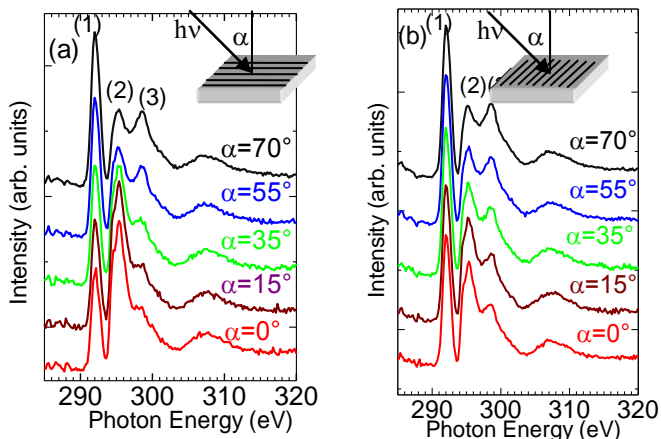


Fig.2 一方方向に研磨した Cu 基板上に作成した PTFE (膜厚 5nm)の C1s NEXAFS (a) 平行条件 (b) 垂直条件

C1s NEXAFS には、平行条件、垂直条件ともに、 $h\nu=292$ eV、 295 eV (peak (2)), 298.5 eV (peak (3)) 3 つの明確なスペクトル構造が現れている。平行条件では、peak(1)は 垂直入射($\alpha=0^\circ$)から斜入射($\alpha=70^\circ$)で、その強度が増大している。一方、peak(2)は、入射角が大きくなるにつれ、その強度が減少する peak(1)とは逆の α 依存性を示す。平行条件では明確な α 依存性が現れているのに対して、垂直条件では、測定した入射角($\alpha=0^\circ \sim 70^\circ$)の範囲で peak(1)の強度は peak(2)よりも強く、明確な入射角依存性は現れていない。このように平行条件と垂直条件で、NEXAFS の入射角依存性が異なっていることから、PTFE は面内異方性配向をしていると、考えられる。

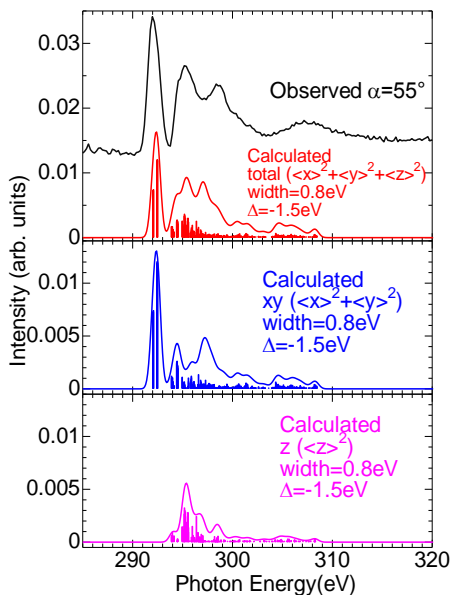


Fig.3 PTFE、C1s NEXAFS の理論計算と、

得られた NEXAFS の帰属をするために、理論スペクトルと比較を行った。理論計算は、StoBe コード [4]を使った密度汎関数法を用いて行った。本計算では、Transition Potential 法および IGOLIII 基底を使い、内殻励起により生じるホールによる効果を取り込んでいる [5]。PTFE は、炭素—炭素結合方向を主軸とする螺旋構造を持つことが知られている。PTFE の主軸(炭素—炭素結合方向)を z 方向に取り、これと垂直方向にある炭素—フッ素結合は xy 方向にとった。本計算では $C_{15}F_{30}H_2$ を PTFE のモデル物質とし、末端効果を考慮して、中心の 4 つの炭素の 1s を励起した時の NEXAFS の理論計算を行った。

Fig.3 に、PTFE の C1s NEXAFS の理論計算と測定スペクトルの比較を示す。理論スペクトルは測定スペクトルと良い一致を示す。これらより、peak(1)、peak(2)はそれぞれ、z 方向、xy 方向への遷移モーメントをもつ $C1s \rightarrow \sigma(C-F)^*$ 、 $C1s \rightarrow \sigma(C-C)^*$ への遷移と帰属できる。

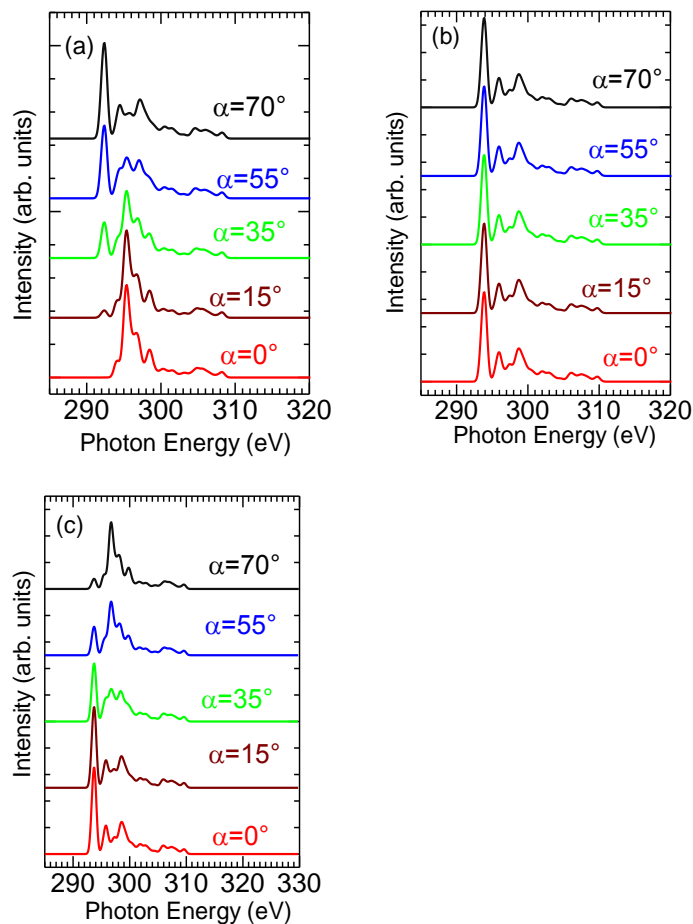


Fig.4 PTFE C1s NEXAF 入射角依存性理論計算結果(a) PTFE 分子が、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面と平行に配向している場合、(b)基板表面に平行で且つ入射光の偏光面に垂直に配向している場合(c)、基板に垂直に立って配向している場合

Fig.4 に、PTFE 分子が、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面と平行に配向している場合、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面に垂直に配向している場合、基板に垂直に立って配向している場合での、NEXAFS の入射角(α)依存性の理論計算スペクトルを示す。Fig.4(a)で示した PTFE 分子が基板に平行で且つ、その主軸(C-C 結合軸)入射光の偏光面と平行に配置された時、C1s NEXAFS の peak(1)は垂直入射($\alpha=0^\circ$)では強度は現れないが、 α が増大するとその強度が増えていることがわかる。これは Fig.2(a)に示した C1sNEXAFS 測定スペクトルの平行条件での α 依存と同じ傾向を示している。一方 Fig4(b)で示した、PTFE 分子が基板に平行で且つ、入射光の偏光面と垂直に配置された時、C1s NEXAFS の理論スペクトルには入射角(α)依存がない。これは Fig.2(b)に示した C1sNEXAFS 測定スペクトルの垂直条件での α 依存とよく似ている。一方 Fig4(c)で示した、PTFE 分子が基板に立って配置されている場合、C1s NEXAFS の peak(1)は垂直入射($\alpha=0^\circ$)では強度が最も強く、 α が増大するとその強度が減少している。これは、Fig.2 で示したいずれの C1s NEXAFS の α 依存とも異なる。以上の α 依存性の測定結果と理論計算の結果を比較から、PTFE はその主軸(C-C 結合軸)を、Cu 基板の研磨方向(溝方向)に平行に配向する 1 軸配向をしていることがわかる。これは、溝構造をもつ Cu 基板の上に蒸着した PTFE 分子が、面内異方性配向をしていることを示している。

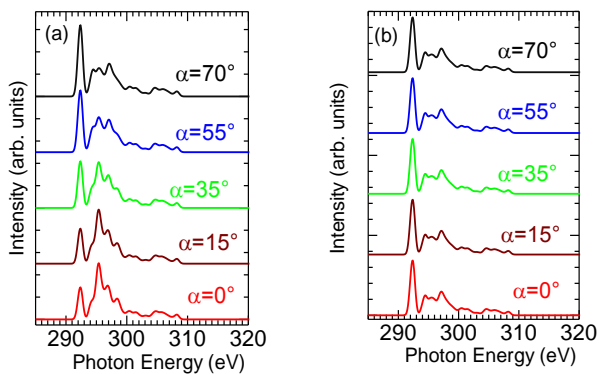


Fig.5 PTFE C1s NEXAFS 入射角依存性理論計算結果。PTFE の主軸(C-C 結合方向)と、偏光面(基板の溝方向)のなす角 β が、標準偏差 $\beta=30^\circ$ で正規分布していると仮定。(a) PTFE 分子が、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面と平行に配向している場合、(b)基板表面に平行で且つ入射光の偏光面に垂直に配向している場合

しかしながら、理論スペクトルと測定スペクトルは、次に述べる点で一致していない。Fig.4(a)で示した、C1s NEXAFS の理論計算において垂直入射($\alpha=0^\circ$)では、peak(1)の強度は完全に消滅しているが、Fig.2(a)で示した、NEXAFS の測定スペクトルの α 依存では、peak(1)は強度を持っている。そこで、

PTFE の分子配向に分布を取り入れた理論計算スペクトルを求めた。Fig.5 に PTFE 分子の主軸と、基板の溝方向のなす角を β とし、 β が標準偏差 30° で正規分布していると仮定して、C1s NEXAFS の理論スペクトル α 依存性を示す。Fig.5 で示した PTFE 分子が、下地の Cu 基板の溝方向に、ある程度の分布を持って 1 軸配向しているとした時の理論 NEXAFS スペクトルと、Fig.2 で示した測定スペクトルが、水平条件、垂直条件共に非常に良い一致を示していることがわかる。

4 まとめ

微細構造(微細溝構造)をもつ Cu 基板の上に、PTFE 分子を蒸着した薄膜の、NEXAFS を測定することで、PTFE 分子が面内異方性配向をしていることがわかった。密度汎関数法を使った理論計算の結果と比較することで、PTFE 分子はその主軸(炭素-炭素結合方向)を、Cu 基板の溝方向に平行に配向する 1 軸配向をしていることがわかった。本研究では、微細溝構造を持つ基板に PTFE 分子を蒸着するという非常に簡便な手法で、分子配向をコントロールし PTFE 分子の 1 軸配向を達成できるプロセスを提案するものである。

謝辞

NEXAFS 測定にあたり、種々の有益な助言を頂いた物質構造科学研究所、間瀬一彦先生をはじめとする PF スタッフの方々に感謝致します。

参考文献

- [1] M. L. G. Swiggers, *et al. Appl. Phys. Lett.* **1300**, 79 (2001).
- [2] X. L. Chen *et al. Chem. Mater.* **1341**, 13 (2001): 1341.
- [3] J. -F. Moulin *et al. Adv. Mater.* **436**, 14 (2002).
- [4] H. K. Pettersson *et al. A 2006 StoBe-deMon.*
- [5] L. Triguero, *et al. Phys. Rev.* **8097**, B 58 (1998).

* okudaira@faculty.chiba-u.jp

X線 CCD カメラを用いたデジタルトポグラフィによる タンパク質結晶の完全性評価 Digital topography with an X-ray CCD camera for characterizing perfection in protein crystals

塚島史朗¹, 若生啓², 小島謙一², 橘勝^{1*}
¹横浜市立大学 〒236-0027 神奈川県横浜市瀬戸 22-2
²横浜創英大学 〒226-0015 神奈川県横浜市緑区 三保町 1 番地
 Shiro Tsukashima^{1*}, Kei Wako², Kenichi Kojima², Masaru Tachibana¹
¹Yokohama City University, 22-2 Seto, Kanazawa-ku, Yokohama, 236-0027, Japan
²Yokohama Soei University, 1 Miho-cho, Midori-ku, Yokohama, 226-0015, Japan

Introduction

我々はこれまで X 線トポグラフィによりタンパク質結晶の結晶欠陥、特に転位の観察およびキャラクタリゼーションを行ってきた[1]。これらの結晶欠陥や完全性をより定量的に評価するためには、同じ結晶においてトポグラフ像とロッキングカーブを同時に取得する必要がある。

近年我々は、高解像度 X 線 CCD カメラを導入し、デジタルトポグラフ像の取得とロッキングカーブの測定を同時に行なうシステムの構築に成功した[2]。CCD カメラはフィルムや原子核乾板より高感度であるため、撮影における露光時間は短く、放射損傷を受けやすいタンパク質結晶において CCD カメラを用いたトポグラフ像の取得は効果的な方法である。ここでは X 線デジタルトポグラフィによるタンパク質結晶内の結晶欠陥の解析結果を報告する。

Experimental Method

サンプルは塩化ニッケル濃度勾配法で育成した正方晶鶏卵白リゾチーム (HEWL) 結晶を用いた。

X 線デジタルトポグラフィは BL15B1 と BL15C で行った。また、ビームにはモノクロメーターで単色化した波長 1.2Å の単色 X 線を用いて、サンプルの (001) 面にほぼ垂直に入射した。

デジタルトポグラフ像は高解像度 X 線 CCD カメラ (Photonic Science X-FDI 1.00:1) で取得した。CCD カメラ - サンプル間距離は 25cm であった。

さらに結晶を回転させながら 100 枚程度の連続したデジタルトポグラフ像を取得することで、結晶の局所的なロッキングカーブが得られた。各ロッキングカーブは当グループのプログラムによってピーク解析が行われた[2]。

Results and Discussion

取得した結晶のデジタルトポグラフ像は従来のフィルムの像と一対一に対応しており、完全性の高

い領域 (L1) や直線状 (S1,S2) 及び曲線状 (C) の転位像が確認できた。

さらに結晶内の各領域の局所的ロッキングカーブ比較したところ、完全領域と転位領域のピーク形状に違いが現れることが確認できた (Fig. 1)。L1 では FWHM が 0.005° 程度の一本の鋭いピーク (Fig. 2a) であるのに対し、S2 や C の転位では同程度の FWHM をもったメインピークの他にもサブピークが存在した (Fig. 1b,d)。また S1 ではピークのブロードニングも確認できた (Fig. 1c)。

以上のように、CCD カメラを用いたことによりタンパク質結晶のデジタルトポグラフ像と局所的ロッキングカーブの対応が確認でき、サブピークの出現やメインピークのブロードニングを確認した。これらは欠陥に由来する構造の歪みに起因すると考えられる。

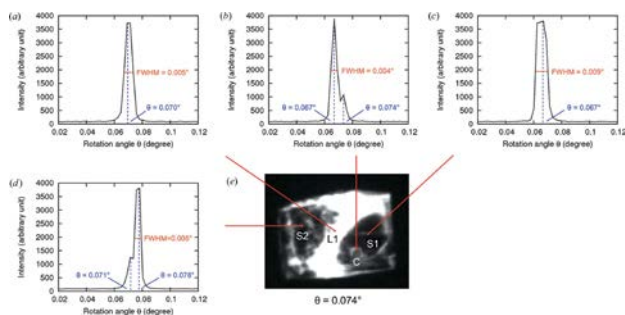


Fig.1 HEWL 結晶各領域の局所的ロッキングカーブ [2]

Reference

- [1] T. Sawaura *et al.*, J. Crystal Growth **318**, 1071 (2011).
 [2] K. Wako *et al.*, J. Appl. Cryst. **45**, 1009 (2012).

* tachiban@yokohama-cu.ac.jp

ARPES Studies on Collapsed Tetragonal Phase Transition of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ph}_x)_2\text{As}_2$

Koji Tsubota^{1,2}, Takanori Wakita^{1,2}, Hiroki Nagao^{1,2}, Chiaki Hiramatsu^{1,2},
Toshihiko Ishiga^{1,2}, Masanori Sunagawa^{1,2}, Kanta Ono³, Hiroshi Kumigashira³, Masataka Danura^{1,4},
Kazutaka Kudo^{1,4}, Minoru Nohara^{1,4}, Yuji Muraoka^{1,2}, and Takayoshi Yokoya^{1,2*}

¹The Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

²Research Laboratory for Surface Science, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

³KEK, Photon Factory, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁴Department of Physics, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

1 Introduction

The collapsed tetragonal (cT) phase is an interesting structural phase first observed in CaFe_2As_2 under the application of pressure [1-4], and later observed in the chemical substitution of the As site [5], Fe site [6], or Ca site [7], in which T_c exceeding 40 K has been reported. The T-cT transition is characterized by the shrinkage in the c -direction by approximately 10% without breaking any symmetries, leading to changes in physical properties, such as electric resistivity and magnetic susceptibility [1-4,8-10]. The cT phase is nonmagnetic [2], in sharp contrast to the paramagnetism in the T phase. Although the absence or presence of superconductivity in the cT phase from pressure studies remains a controversial issue [8,10], systematic and detailed studies on As and Fe site substitution clearly demonstrate that the cT phase is nonsuperconductive [5,6]. In addition, the transport and magnetic properties shown a change from non-Fermi liquid behavior to Fermi liquid behavior across the T-cT transition [5,6]. Band structure calculations predicted the extinction of interband nesting between hole-like and electron-like cylindrical FS sheets around the center and corner of the Brillouin zone, respectively, in the cT phase [11-14]. Direct observation of the electronic structure of the T and cT phases can reveal the relationships between electronic structure and physical properties including superconductivity.

In spite of the interesting properties of the cT phase, the number of spectroscopic studies on the electronic structure of the phase has been limited. The FS topology of CaFe_2As_2 , which is in the cT phase in ambient pressure, was reported from quantum oscillation experiments [15], which demonstrated the absence of a cylindrical sheet in

CaFe_2P_2 , in contrast to the FS topology observed for CaFe_2As_2 . However, direct observation of the change in the FS topology across the transition by this technique for compounds with FeAs layers has not been reported, most probably due to the experimental difficulty under pressure. Although the FS topology and quasiparticle dispersions near E_F of many ironpnictides have been extensively studied by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), investigation of the cT phase by ARPES has not been reported so far.

In this letter, in order to understand the relationship of the change in electronic structure across the T-cT transition with the disappearance of superconductivity as well as with the change in physical properties, we have described ARPES on $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ph}_x)_2\text{As}_2$ (Fig. 1). We observed a drastic change in the FS topology and band dispersion across the T-cT transition, which leads to the disappearance of hole-like cylindrical FS sheets around the zone center, while electron-like FS sheets at the X point remain nearly unchanged. The change in FS topology suppresses the interband nesting in the cT phase. Comparison between the present ARPES results and physical properties indicates strong correlations between the nesting of hole-like FS sheets at the zone center and electron-like sheets at the zone corner and physical properties including superconductivity. These data constitute the first experimental results on electronic structure across the T-cT transition.

2 Experiment

High-quality single crystals of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ph}_x)_2\text{As}_2$ with $x=0.03$ were grown using a self-flux method [6]. Susceptibility measurements indicated a T-cT phase transition temperature of 70 K. ARPES were carried out at BL-28A of Photon Factory using circularly polarized light, using a VG-Scienta electron analyzer. In the measurements at BL-28A, the overall energy and angular resolutions were set to 15 meV and 0.1 deg, respectively. The crystals were cleaved *in situ* at $T=30$ K and measured in vacuum at a base pressure better than 1.5×10^{-10} mbar. The calibration of the Fermi level (E_F) of the samples was achieved by referring to that of gold.

3 Results and Discussion

In Fig. 2(a), an ARPES intensity map near E_F for $\text{CaFe}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{As}_2$ at 100 K (T phase) obtained at

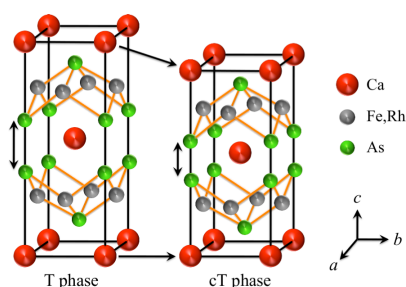


Fig.1: T- and cT-phase crystal structures of CaFe_2As_2 (ThCr₂Si₂-type structure, space group $I4/mmm$).

different photon energies (50-86 eV) is shown, together with the Brillouin zone for the body-centered tetragonal structure (red lines). In this plot, the ARPES intensity has been integrated over a range of ~ 15 meV around E_F . We found that two strong-intensity regions are located symmetrically with respect to the high-symmetry point Γ , using an inner potential V_0 of 14 eV. The FS shape is obscured by overlapping with this strong-intensity variation, which is probably due to the photon energy dependence of the photoelectron excitation cross section.

ARPES intensity plots as functions of binding energy and momentum along momentum cuts A and B [white arrows in Fig. 2(a)] are shown in Figs. 2(b) and 3(c), respectively. The blue filled and open circles represent peaks in the momentum distribution curves (MDCs) at different binding energies and in the energy distribution curves (EDCs) that are divided by the corresponding Fermi-Dirac distribution function, respectively. The superimposed lines are visual guides, representing band dispersions. While the top of the inner-hole band is located near E_F , the outer-hole band seems to cross E_F . Along cut B, the MDC at E_F shows two peak structures symmetric with respect to $k=0$, indicative of the E_F crossing of the bands. Along cut A, we found that the use

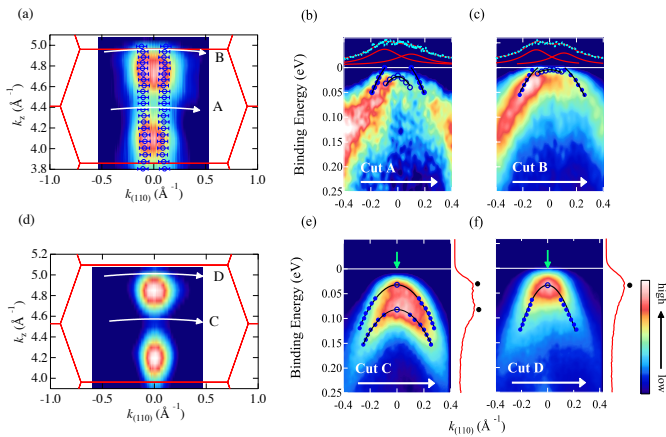


Fig. 2: (a) ARPES intensity map as functions of k_x and $k_{(110)}$ at 100 K (T phase), which was made from photon-energy-dependent ARPES measurements ($h\nu = 50-86$ eV) using an inner potential V_0 of 14 eV. The red lines in (a) denote the Brillouin zone for the T-phase crystal structure with $c = 11.4$ Å, while the blue circles indicate values of k_F from MDC analyses. (b) and (c) show ARPES intensity maps as functions of binding energy and $k_{(110)}$ along cuts A and B in (a), respectively. Blue filled circles denote the peak positions in MDCs and curves superimposed on these circles are visual guides. Peak positions in normalized EDCs are also plotted with blue open circles. The light-blue dots at the top of (b) and (c) are the MDC at E_F , while the red curve superimposed on the MDC is the sum of the two Lorentzians used in MDC analyses. (d), (e) and (f) are the same as (a), (b), and (c), respectively, but at 30 K (cT phase). The curves shown on the right-hand side of (e) and (f) indicate the EDCs at $k=0$ (green arrows).

of two components gives a better fit, suggesting the existence of two Fermi momenta k_F . Values of k_F that were determined from the analyses of the MDCs at E_F for different photon energies are shown by open circles in Fig. 2(a). The locations of the k_F indicate the existence of a nearly cylindrical FS along k_z in the T phase around the zone center. The observation of a hole-like cylindrical FS around the zone center is the same as that in previous ARPES on CaFe_2As_2 under ambient pressure (T phase)[16,17].

In the cT phase, however, the electronic structure around the zone center is drastically modified. Figure 2(d) shows an ARPES intensity map near E_F of $\text{CaFe}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{As}_2$ measured at 30 K plotted on the $k_{(110)} - k_z$ plane. Although the intensity distribution showing two higher-intensity regions with respect to the Γ point in the cT phase is similar to that in the T phase, the energy locations of bands near E_F and consequently the FS topology are very different. In the cT phase, band dispersions at the Γ and Z points clearly show one hole-like and two hole-like bands near E_F , respectively, as shown in Figs. 2(e) and 2(f). The top of the hole-like band is located below E_F both along cut C and along cut D, as can be seen from the peak in EDC. This causes the cylindrical FS in the T phase to disappear in the cT phase. According to band calculations, the disappearance of the hole FS is closely related to the formation of As-As dimers (see Fig. 1).

In contrast to the drastic change in electronic structure across the T-cT transition around the zone center, the change around the zone corner is negligible. Figures 3(a) and 3(c) show band dispersions around the zone corner (X) in the T and cT phases, respectively. The band

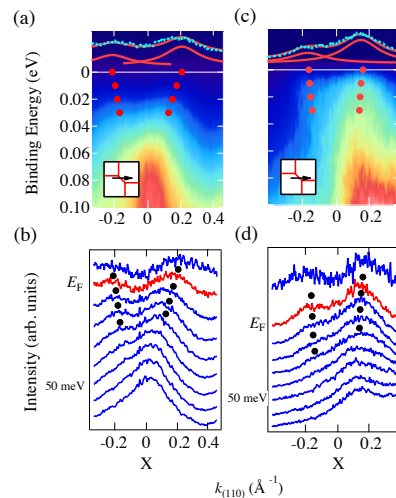


Fig. 3: (a) ARPES intensity map around the zone corner at 100 K (T phase) and (b) MDC at -10 to 70 meV binding energies at 50 meV intervals. The inset in (a) shows the measured location in the Brillouin zone. The light-blue dots at the top of (a) are the MDC at E_F , while the red curve superimposed on the MDC is the sum of the two Lorentzians used in MDC analyses. (c) and (d) are the same as (a) and (b), respectively, but at 30 K (cT phase). The filled circles indicate peak positions of MDCs.

dispersions in the T and cT phases appear slightly different, but the difference is due to the difference in the measured momentum space. Nonetheless, we observed one electron-like band in both phases, which can be seen more clearly in the MDCs [Figs. 3(b) and 3(d)].

From the ARPES results, we found that the T-cT transition removes the hole-like cylindrical FS around the zone center, while the electron-like band at the zone corner is relatively unchanged. The disappearance of the hole-like band has two major consequences that have great impact on the physical properties: reduction in the density of states (DOS) at E_F and loss of nesting. The reduction in the DOS at E_F can explain the sudden decrease in the magnetic susceptibility in the cT phase. In the cT phase, the electric resistivity also decreases. In our first approximation, the electric resistivity ρ is related to the mobility of carriers μ and the number of carriers n .

$$1/\rho \propto \mu \times n$$

The decrease in the DOS at E_F leads to a decrease in the number of carriers, which increases resistivity. Contrary to our simple expectation, the electric resistivity in the cT phase decreases compared with that in the T phase. This suggests that the mobility μ in the cT phase is larger than that in the T phase, which may be related to the presence and absence of nesting in the T and cT phases, respectively, as quasi-nesting causes more pronounced scattering. The change of nesting provides a microscopic interpretation of the recovery of the Fermi liquid behavior in the cT phases in $\text{CaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [5] and $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ph}_x)_2\text{As}_2$ [6]. According to the mechanism of superconductivity in iron-based superconductors, the quasi-nesting of hole and electron FSs connected with the AF vector, which can induce spin or orbital fluctuations, is the key to the exotic pairing mechanism [3,4,6,18]. Therefore the loss of nesting in non-superconductive cT compounds is consistent with these models. In contrast to that for alkali-metal doped iron-selenide superconductors, [19,20] the nesting of the electron-like FS at the zone corner in the cT phase for $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ph}_x)_2\text{As}_2$ does not induce superconductivity.

4. Conclusion

In summary, we examined the electronic structure of the T-cT phase transition using ARPES. The results show the disappearance of the hole-like cylindrical FS around the zone center across the transition, which gives rise to a decrease in the DOS at E_F and the reduction in the degree of nesting between a hole-like FS centered at the zone center and an electron-like FS centered at the zone corner.

The changes in physical properties across the transition and the absence of superconductivity in the cT phase can be related to the disappearance of the nesting in the cT phase. The data constitute the first experimental results on electronic structure across the T-cT transition.

Acknowledgements

We thank J. Sonoyama, T. Jabuchi, D. Yoshimura, N. Setoyama, and T. Okajima for assistance in PES measurements at PF or SAGA Light Source. We thank R. Yoshida and K. Okada for valuable discussions and suggestions. We also thank A. Ino for providing his ARPES analysis program. Experiments at SAGA Light Source and Photon Factory were approved by the Photon Factory Program Advisory Committee (Proposal No. 2011G086). This study was partially supported by JST-TRIP and a Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas "Heavy Electrons" (No. 20102003) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan (MEXT).

References

- [1] M. S. Torikachvili *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 057006 (2008).
- [2] A. Kreyssig *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 184517 (2008).
- [3] A. I. Goldman *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 024513 (2009).
- [4] D. K. Pratt *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 060510 (2009).
- [5] S. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 060505 (2011).
- [6] M. Danura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 103701 (2011).
- [7] S. R. Saha *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 024525 (2012).
- [8] H. Lee *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 024519 (2009).
- [9] J. R. Jeffries *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 184501 (2012).
- [10] W. Yu *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 020511 (2009).
- [11] T. Yildirim, Phys. Rev. Lett. **102**, 037003 (2009).
- [12] Y.-Z. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 094530 (2009).
- [13] D. A. Tompsett and G. G. Lonzarich, Physica B **405**, 2440 (2010).
- [14] M. Tomic *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 094105 (2012).
- [15] A. I. Coldea *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 026404 (2009).
- [16] C. Liu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 167004 (2009).
- [17] T. Kondo *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 060507 (2010).
- [18] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ono, Phys. Rev. B **81**, 054518 (2010).
- [19] Y. Zhang *et al.*, Nat. Mater. **10**, 2981 (2011).
- [20] T. Qian *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 187001 (2011).

* yokoya@cc.okayama-u.ac.jp

An In Situ Synchrotron X-ray Diffraction Study of TiO₂(B) Electrode upon Lithium Insertion

S. Kawasaki* and Y. Ishii

Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555, Japan

1 Introduction

We have reported that the mesoporous carbon-titania composite materials produced by a tri-constituent coassemble sol-gel method have very good rate performance as Li ion anode materials [1]. It was found recently that the composites include a considerable amount of TiO₂ (B) phase and thereby it is indicated that the TiO₂ (B) phase is a key material for the good rate performance. However, the detailed Li ion storage mechanism of the TiO₂ (B) phase is not understood well. Then we performed in situ X-ray diffraction experiment of TiO₂ (B) phase during Li ion insertion and extraction in order to know the structural change of TiO₂ (B) phase with Li ion content.

2 Experiment

TiO₂ (B) phase sample was prepared by dehydration of H₂Ti₄O₉. The electrochemical cell having diamond windows specially designed for the in situ synchrotron XRD measurement was used. The TiO₂ (B) phase sample was mixed with polyvinylidene difluoride (PVDF) and the mixture coated on a Cu wire mesh was used as a working electrode. Li metals were used as a reference and counter electrode. Charge-discharge experiments were done in a potential range of 3.0-1.3 V with constant current density of 30-50 mA/g. In situ synchrotron XRD measurement was performed at a beam line BL-18C of KEK. High energy X-ray of 20 keV was used as an incident beam and an imaging plate was used as a detector.

3 Results and Discussion

We could observe more than 20 XRD patterns during one charge-discharge process (XRD data were observed at the potentials marked in Fig. 1). The qualities of the obtained XRD data are good enough for us to perform Rietveld analysis. Fig. 2 shows the determined lattice parameter *a* as a function of capacity (i.e. as a function of the inserted Li ions). Other lattice parameters were also determined in the same manner. The length of the *a*-axis and *b*-axis gradually increased with lithium insertion, while that of the *c*-axis and angle- β were almost constant during lithium storage. Observing the figure carefully, we find that the changes in the cell parameters were not monotonous. In case of the *a*-axis, step-like changes were observed at around 120 mAh g⁻¹ (~1.57 V vs. Li/Li⁺) and 160 mAh g⁻¹ (~1.52 V vs. Li/Li⁺). Similarly, in case of *b*-axis, the expansion slopes also changed at those points. These points were approximately matched with the plateau potentials in Fig. 1.

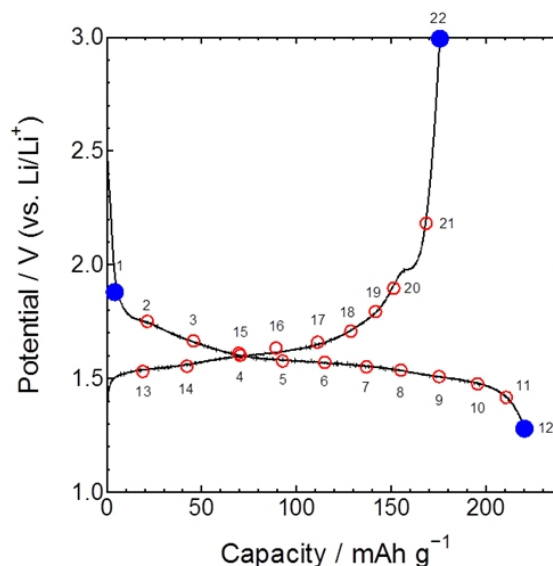


Fig. 1: Galvanostatic charge-discharge curves of the bulk TiO₂(B) electrode in the first cycle. The current density was set to 50 mA g⁻¹.

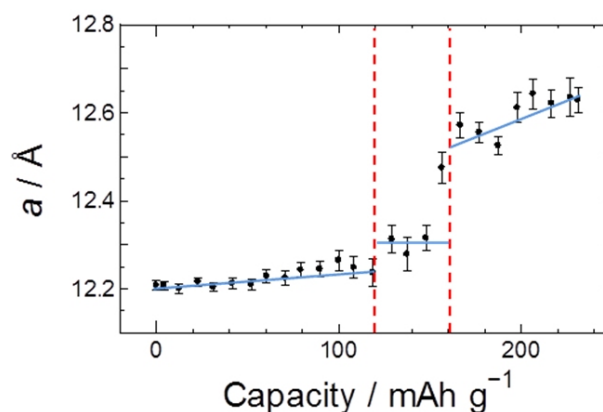


Fig. 2: Changes in lattice parameter *a* of TiO₂(B) upon lithium insertion.

Reference

[1] Y. Ishii, *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, **71**, 511, (2010).

* kawasaki.shinji@nitech.ac.jp

A Comparative XANES Study for Layered Titanate Nanosheets With and Without Lamellar Mesostructure

Keizo Nakagawa^{1,2,*}, Tomoya Hoshino², Jun Jitoku², Shigeru Sugiyama^{1,2}, Toshihiro Moriga^{1,2}

¹Department of Advanced Materials, Institute of Technology and Science, The University of Tokushima, 2-1 Minamijosanjimacho, Tokushima 770-8506, Japan

²Department of Chemical Science and Technology, The University of Tokushima, 2-1 Minamijosanjimacho, Tokushima 770-8506, Japan

1 Introduction

Two-dimensional metal oxide nanosheets are attractive nanomaterials because of their unique physical and chemical properties. We have developed layered titanate nanosheets using lamellar self-assemblies as templates [1]. The effects of amine surfactants on the formation and photocatalytic activities have been studied; however, it was difficult to investigate the local structure of layered titanate nanosheets because of the two dimensional nanostructure and little attention has been given to the effects of a lamellar mesostructure. In this study, XANES measurements were performed to investigate the local structure of layered titanate nanosheets with and without lamellar mesostructure.

2 Experiment

The synthesis process of layered titanate nanosheets have been reported in literature [1]. Tetraisopropyl orthotitanate (TIPT) was mixed with triethanolamine (TEOA) to form a Ti(IV) compound. The pH was adjusted from 8.0 to 12.8 by adding aqueous HCl or NH₄OH as necessary. The mixture was aged at 373 K for 24 h and kept at 413 K for 96 h. The obtained products were washed with distilled water and ethanol and then dried at 333 K in air. The obtained sample is denoted Ti+DDA+TEOA. The pH for each synthesis is given in parentheses. X-ray absorption spectra were measured at the Photon Factory for High Energy Accelerator Research Organization. Ti K-edge XANES measurements were performed at the beam line BL-7C equipped with Si(111) in a transmission mode at room temperature.

3 Results and Discussion

A lamellar mesostructure was observed for Ti+DDA+TEOA prepared at pH ranging from 10.0 to 11.0. Thus considerable differences were found in the mesostructure of layered titanate nanosheets fabricated at different pH. The XANES spectra of Ti+DDA+TEOA (10.5) with lamellar mesostructure, Ti+DDA+TEOA (12.8) without lamellar mesostructure and anatase TiO₂ are compared in Figure 1. All the spectra exhibit a pre-edge feature consisting of multiple peaks (4964–4974 eV), which was followed by white line peaks (4983–5003 eV). The pre-edge multiple peaks can be assigned to forbidden transitions from the core 1s level to unoccupied 3d state of Ti^{IV} [2]. According to the position of the edge energy and the presence of a pre-edge, it was considered that Ti ions in the layered nanosheets were mainly present as Ti^{IV}.

In the pre-edge of the Ti K XANES for Ti+DDA+TEOA (10.5) and Ti+DDA+TEOA (12.8), the relative intensity of peak C was higher compared with that of anatase and the peak feature of the layered titanate nanosheets differed from that of anatase. The white line region in the XANES features arises from dipole-allowed transitions from the core 1s to unoccupied 4p states [2]. Excitation peak A (inset of Figure 1(a)) was similar in both layered titanate nanosheets and the peak might be close to that of lepidocrocite titanate [2]. X-ray absorption fine structure spectra imply that there is little difference between the local structure of Ti+DDA+TEOA (10.5) and Ti+DDA+TEOA (12.8).

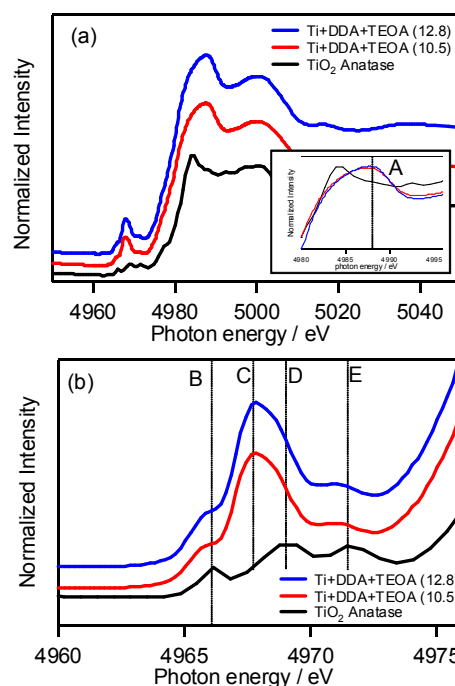


Fig. 1. (a) Ti K edge XANES spectra and (b) enlarged pre-edge regions of Ti+DDA+TEOA (10.5) and Ti+DDA+TEOA (12.8) with that of anatase TiO₂ for comparison. The inset in (a) shows an enlargement of white line regions.

References

- [1] K. Nakagawa *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2741 (2012).
- [2] R. Ma *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6210 (2005), T. Kubo *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **112**, 1658 (2008).

* knakagaw@chem.tokushima-u.ac.jp

Electronic states of SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ thin films studied by X-ray photoemission and absorption spectroscopies

Kaori Kurita^{1,*}, Akira Chikamatsu^{1,2}, Kei Shigematsu¹,

Hiroshi Kumigashira³, Tomoteru Fukumura^{1,2}, Tetsuya Hasegawa^{1,2,4}

¹Department of Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan

²CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Tokyo 113-0033, Japan

³Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

⁴Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST), Kawasaki 213-0012, Japan

1 Introduction

Perovskite ruthenium oxide SrRuO₃ is a ferromagnetic metal with a Curie temperature of $T_C = 166$ K and widely used as an oxide electrode material. When 10% of Cr is doped into the Ru sites of the bulk SrRuO₃, T_C increases to 188 K [1]. On the other hand, the T_C values of the SrRuO₃ and SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ thin films on SrTiO₃ (001) substrates are 152 K and 165 K, respectively [2]. Thus, the effect of Cr doping on SrRuO₃ differs between bulk and thin films. This T_C enhancement is attributed to the widening of the energy bands due to the hybridization of Cr 3d_{t_{2g}} and Ru 4d_{t_{2g}} [1], but such hybridization has not been experimentally verified so far. In this study, we measured the core-level and valence band spectra of a SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ film by photoemission spectroscopy (PES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) to investigate the electronic states of the SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ film.

2 Experiment

Epitaxial thin films of SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ were fabricated on SrTiO₃ (001) substrates by pulsed laser deposition method. The substrate temperature and partial oxygen pressure were set to 600°C and 1×10^{-1} Torr, respectively. The typical thickness of the films was ~50 nm. Epitaxial growth of SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ films were confirmed by X-ray diffraction. T_C of the films was evaluated to be 166 K from magnetization vs. temperature measurements by a SQUID magnetometer. PES and XAS measurements were carried out at beamline 2C of the Photon Factory, KEK. The Fermi levels of the sample were referred to that of Au foil in electrical contact with the sample. The XAS spectrum was measured by the total-electron-yield method.

3 Results and Discussion

Figure 1(a) shows the Cr 2p core-level PES spectrum of the SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ film. The figure exhibits peaks at binding energies (E_b) of ~576 eV (Cr 2p_{3/2}) and ~586 eV (Cr 2p_{1/2}). The spectrum in Fig. 1(a) is similar to those of Cr₂O₃ (Cr³⁺) and CrO₂ (Cr⁴⁺) [3] as reported previously, suggesting that the Cr ions in SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ thin films are trivalent or tetravalent. Figures 1(b) and 1(c) shows the XAS spectrum near the Cr L-edge and the Cr 2p-3d resonant PES spectra, respectively, of the SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ film. The resonant PES spectra were recorded with excitation energy ranging from 573 to 588 eV and

normalized by photon flux of the incident beam. The actual incident photon energies are indicated by arrows on the Cr L-edge XAS spectrum depicted in Fig. 1(b). As seen in Fig. 1(c), the PES intensities at E_b of 1-3 eV and 6-9 eV are resonantly enhanced, indicating that the corresponding energy states are contributed by the Cr 3d orbital. By comparing the resonant PES spectra with the valence band spectra of Ca_{1-x}Sr_xRuO₃ thin films [4], we assigned the peaks located at 0-3 eV and 5-9 eV as Ru 4d_{t_{2g}}-nature states and Ru 4d-O 2p hybridized states, respectively. These results give experimental evidence that the Cr 3d_{t_{2g}} orbital is strongly hybridized with the Ru 4d_{t_{2g}} one in the SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ films.

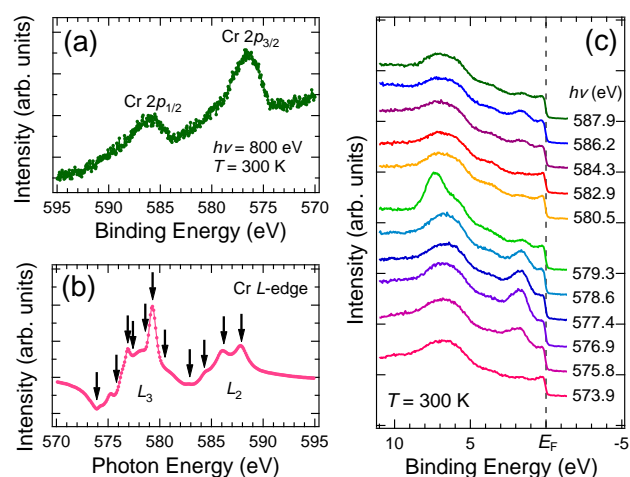


Fig. 1. (a) Cr 2p core-level PES spectrum, (b) Cr L-edge XAS spectrum, and (c) Cr 2p-3d resonant PES spectra of the SrRu_{0.9}Cr_{0.1}O₃ thin film.

References

- [1] L. Pi *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 7391 (2002).
- [2] E. V. Ramana *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **46**, 2228 (2010).
- [3] I. Ikemoto *et al.*, *J. Solid State Chem.* **17**, 425 (1976).
- [4] M. Takizawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 060404 (2005).

* kurita@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Guest Exchange Behavior of Syndiotactic Polystyrene with Crown Ethers

Fumitoshi Kaneko^{1,*} and Naoki Seto¹

¹Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043, Japan

1 Introduction

One of the important properties concerning the solid states of sPS is the variety of crystalline states. It shows several polymorphs depending on the crystallization conditions and subsequent treatments. Also, it forms some co-crystal states with a variety of chemical compounds. The co-crystal states of sPS are classified into at least four groups, depending on the crystal system and the size and shape of spaces that guest molecules occupy. In these co-crystal states, guest molecules are included in cavities formed by sPS helices of TTGG conformation. The polymer-crystalline-region-based complex found in sPS is unprecedented in synthetic polymers with respect to considerable variety of guest molecules. The potential of sPS co-crystal states as new kinds of functional polymer materials attracts attention, and many studies are actively being carried out.

A striking property of sPS co-crystals is that the guest molecules can be replaced smoothly when exposed to a vapor or a liquid of the substitute. This guest exchange phenomenon gives an advantage to sPS of forming crystalline complexes even with chemical compounds that are difficult to incorporate into the crystalline region by the solution-cast and solvent-induced crystallization. Furthermore, the addition of an additive into the substitute significantly promotes the guest exchange process of sPS complexes. However, the details of the role of additives remain hidden from view.

To tackle this issue, we tried to follow the guest exchange process under the influence of additives by simultaneous WAXS and SAXS measurements.

2 Experiment

sPS was provided by Idemitsu Bussan Corp. Three crown ethers, 12-crown-4, 15-crown-5, and 18-crown-6 were purchased from Sigma-Aldrich and used as new guests without further purification. Acetone purchased from Nacalai esque was used as additive. In order to measure clear lamellar reflections in a well defined area, 4-5 times uniaxially drawn sPS films about 50 μm thick were prepared. Starting samples of sPS/chloroform cocrystal were prepared by exposing the films to chloroform vapor. Time resolved SAXS and WAXS measurements were carried out at BL-6A and BL 9C.

The guest exchange process was initiated by injecting a mixture of new guest and acetone into a glass capillary containing several pieces of sPS/chloroform complex film.

3 Results and Discussion

It has been found that acetone acts as a quite effective promoter for the guest exchange process of sPS co-

crystals with crown ethers. On the exposure of sPS/chloroform films to a neat liquid of crown ethers, no marked changes appeared both in the SAXS and WAXS images at least for several hours. However, when a mixture of crown ether and acetone at a suitable ratio, e.g. 1:1 volume ratio, was applied to the film, various changes were observed. Fig. 1 shows the changes in SAXS and WAXS images during the guest exchange by exposing to a 1:1 volume ratio 15-crown-5/acetone mixture. In the SAXS region, the reflections due to the lamellar repeat distance showed a gradual shift to a lower angle after the inception of the guest exchange procedure, which indicates that the lamellar spacings are expanded during the course of the guest exchange. Meanwhile, there appeared some intensity changes in certain reflections reflecting cocrystal structures. The intensity change of the 010 reflection indicated by the red arrow, which is very sensitive to the repeat structure of polymer layer and guest layer, suggests that old guest chloroform had been replaced with new guest 15-crown-5 during this period. The replacement has been confirmed also by FTIR spectroscopy. In addition to this intensity change, the 110 reflection due to the ϵ -clathrate co-crystal appeared at the blue arrowed point.

As described above, these observations by time-resolved SAXS/WAXS measurements have pointed out that the guest exchange proceeds smoothly in the δ clathrate phase under the influence of acetone, accompanied with the generation of ϵ clathrate.

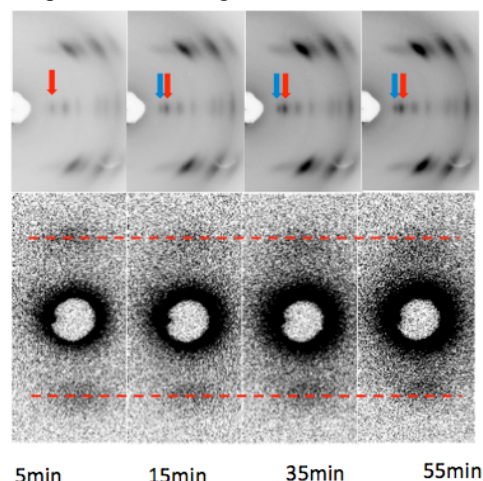


Fig. 1 Changes in WAXS (top) and SAXS (bottom) images during the guest exchange process of sPS/chloroform co-crystal with a 1:1 volume mixture of 15-crown-5 and acetone.

* toshi@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Electronic Structure of Ca 3d Levels of Superconducting CaC₆ using Soft X-rays Absorption and Emission Spectroscopy

Atsushi Nakamura¹, Masaki Mori¹, Eiki Kabasawa² and Jin Nakamura^{1,*}

¹Dept. Eng. Sci., Univ. Electro-Communications, Tokyo 182-8585, Japan

²Tokyo Metropolitan Coll. Industrial Tech., Tokyo, Japan

1 Introduction

CaC₆ is known as a superconductor with the highest superconducting transition temperature, T_c , of 11.5 K among graphite intercalation compounds (GICs) [1]. The mechanism of superconductivity of alkali-metal GIC might be due to a large charge transfer from alkali metal to carbon layers. However, in CaC₆, theoretical calculations suggest that Ca 3d electrons forms an interlayer (IL) band and will play an important role on the superconductivity, which is consistent with Ca isotope effect and photoelectron experiments [2-5]. XAS and XES near Ca-L edge give unoccupied and occupied partial electron density of states of Ca 3d levels, respectively. The purpose of the present study is to elucidate the electronic structures of Ca 3d in CaC₆ using XAS and XES methods.

2 Experiment

Sample was synthesized by a conventional liquid-solid reaction between molten Li-Ca alloy and the graphite. As the graphite, HOPG plates and/or Grafoil sheets were used. X-ray diffraction patterns show that the samples are almost single phase of first stage CaC₆ with a small amount of intermediate products, Li-GIC. In these patterns, only (001) peaks are observed, which suggests that the normal axis of the sample plate is highly oriented to the c -axis, however they are not the single crystals. It is noted that there is no trace of Ca compounds without CaC₆ in XRD pattern. A magnetization measurement shows the Meissner effect below 11.5 K.

XAS and XES experiments were performed at BL-19B and 2C in KEK-PF.

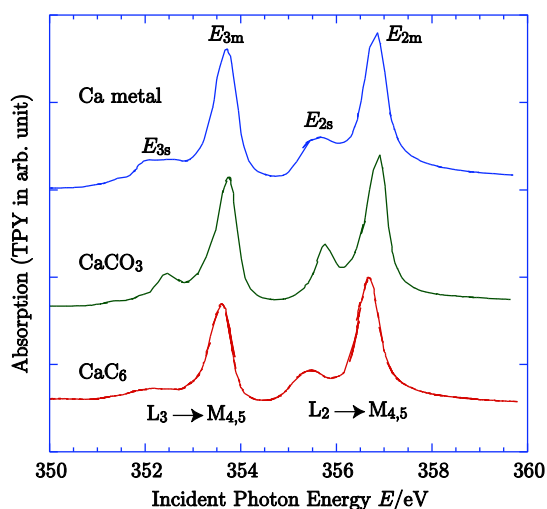


Fig.1: Ca-L XAS spectra of Ca metal, CaCO₃ and CaC₆.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows Ca-L XAS spectrum of CaC₆. It shows the clear two peaks correspond to the L₂ and L₃ edges. A small satellite peak is observed on the low energy side. In comparison with the spectra of Ca metal and CaCO₃, observed satellite peak suggests that Ca in CaC₆ is metallic rather than ionic. Figure 2 shows XES spectra with the excitation energies of E_{3m} in XAS spectra. It shows an elastic peak and some inelastic peaks. These inelastic spectra consist of fluorescence and Raman peaks. The fluorescence spectra indicate that considerable amount of Ca 3d electrons are in occupied states with the hybridization with Ca 4s and C 2p, consistently with the XAS results. The present result supports the important role of Ca 3d in the superconductivity of the compound, as previous theoretical and experimental studies.

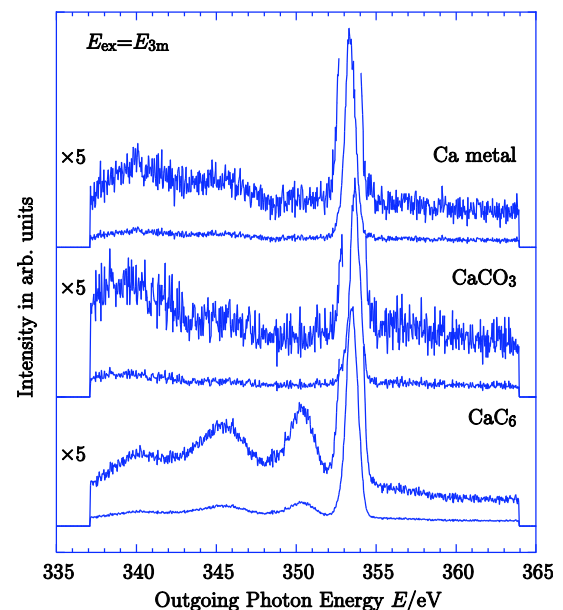


Fig.2: Ca-L XES spectra of Ca metal, CaCO₃ and CaC₆.

References

- [1] T.E. Weller et al., *Nature Phys.* **1**, 39 (2005).
- [2] G. Csanyi et al., *Nature Phys.* **1**, 42 (2005).
- [3] M. Calandra and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237002 (2005).
- [4] D. G. Hinks et al., *Phys. Rev. B* **75**, 014509 (2007).
- [5] H. Okazaki et al., *Phys. Rev. B* **80**, 035420 (2009).

* jin.nakamura @uec.ac.jp

The Effects of Al₂O₃ Coating on the Performance of Layered Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ Materials for Lithium-Ion Rechargeable Battery

Hironori Kobayashi^{1,2}, Toyoki Okumura¹, Masahiro Shikano¹, Keita Takada²,
Yoshinori Arachi², and Hiroaki Nitani³

¹ Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, AIST, Ikeda, Osaka, 563-8577 Japan

² Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka, 564-8680 Japan

³ Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba, 305-0801 Japan

1 Introduction

The layered Li₂MnO₃-LiMO₂ (*M* = transition metal) materials is one of the promising positive electrode materials for lithium secondary battery [1]. Especially, it has been reported that Li[Mn_{0.56}Ni_{0.17}Co_{0.07}Li_{0.2}]O₂ displayed a initial discharge capacity of c.a. 280 mAh/g in the voltage range of 2.5 to 4.8 V and maintained a reversible capacity of c.a. 250 mAh/g after 50 cycles [2]. On the other hand, the decomposition of the electrolyte proceeded on the positive electrode material above 4.5 V is a problem to be solved for realizing long cycle life. Recently several efforts have been made to improve the cycle performance through surface modification of positive electrode materials. In addition, limited efforts have been made to improve the cycle performance through surface modification of Li-excess Mn-based layered materials. In this paper, the effect of Al₂O₃-coating on electrochemical properties was studied in Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.08}O₂.

2 Experiment

Surface modified-Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.08}O₂ was prepared by mechanochemical reaction with nano-Al₂O₃ using NOB-MINI (Hosokawa Micron Co.). The particle morphology was measured by SEM. Crystal and electronic structures were investigated by synchrotron XRD (BL19B2 at SPring-8) and XAFS (BL7C at PF, BL4B at UVSOR) measurements. The crystal structure and bondlength were determined using the programs RIETAN-FP and REX2000. Electrochemical property was measured using coin-type cells with Li/1M LiPF₆ in EC:DMC(1:2)/samples.

3 Results and Discussion

Al₂O₃-coated Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ was prepared using mechanochemical reaction. Rotation speed was 2000 and 4000 rpm and reaction time was 3, 5, 10, and 20 min. The optimal preparation condition of Al₂O₃-coating to Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ was investigated by SEM, XRD, and XANES measurements. Fig. 1 shows the Ni *K*-edge XANES spectra for Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ before and after the mechanochemical reaction. The Ni *K*-edge XANES spectrum essentially showed no deviation from the valence state of Ni^{(2-α)+} after mechanochemical reaction. Both XANES using hard X-ray and XRD results indicated that the mechanochemical

reaction gave no damage to the bulk structure in all the condition. On the other hands, SEM and XANES using soft X-ray results indicated that the mechanochemical reaction of the rotation speed of 4000 rpm or long time reaction were not suitable to the preparation condition. Therefore, the preparation condition was determined to be the rotation speed of 2000 rpm and the reaction time of 5 min and pristine particles were rather uniformly covered with Al₂O₃ particles. In electrochemical cycle tests at 323 K, the Li/Al₂O₃-coated Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ cell showed the good capacity retention, compared with that of the Li/pristine Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ cell after 30 cycles.

These results demonstrate that the mechanochemical Al₂O₃-coating process is effective way of improving the cycle performance at high temperature. Further research is needed to improve the cycle performance of the Li/Al₂O₃-coated sample cell using mechanochemical reaction.

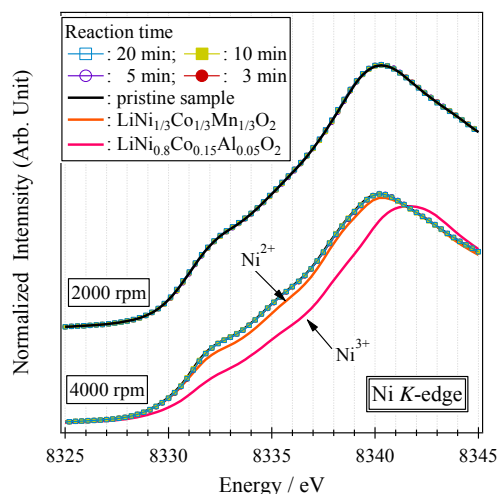


Fig. 1 Ni *K*-edge XANES spectra for Li_{1.20}Mn_{0.55}Ni_{0.16}Co_{0.09}O₂ before and after the mechanochemical reaction, together with those of the reference materials LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ and LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂.

References

- [1] A. Ito *et al.*, *J. Power Sources*, **183** (2008) 344.
[2] A. Ito *et al.*, *J. Power Sources*, **195** (2010) 567.

* hironori-kobayashi@aist.go.jp

ペンタセン単結晶の価電子領域の電子構造

Electronic Structures of the Pentacene Single Crystal in the Valence Region

中山泰生^{1,*}, 浦上裕希¹, 山本真之¹, 間瀬一彦², Kaveenga Rasika Koswattage³, 石井久夫^{1,3}

¹千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³千葉大学先進科学センター, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Yasuo Nakayama^{1,*}, Yuki Uragami¹, Masayuki Yamamoto¹, Kazuhiko Mase²,
Kaveenga Rasika Koswattage³, and Hisao Ishii^{1,3}

¹Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

1 はじめに

ペンタセン ($C_{22}H_{14}$; 図1挿入図)は、多結晶薄膜も室温で数 cm^2/Vs の実用にたえる移動度を示すことから、有望な有機電界効果トランジスタ材料として盛んに研究されている[1]。特に、ペンタセン単結晶は、 $50 cm^2/Vs$ を超える高い正孔移動度を示すことが報告されており[2]、p型有機半導体のベンチマーク材料の一つとして関心を集めてきた。一般に、有機半導体の電荷輸送特性は最高占有あるいは最低非占有分子軌道(HOMO/LUMO)の電子構造によって決まる。結晶性ペンタセン薄膜の電子構造については、これまで光電子分光法(PES)により詳しく研究されてきており、高い正孔移動度の電子論的起源である広い価電子バンド分散の実測例も報告されている[3]。一方で、ペンタセン単結晶については、PESによる電子構造の実測例は限られており[4]、有機半導体材料としての電子機能性を規定する最も基本的な指標であるイオン化エネルギーについてさえ、実験的に決定されていなかった。

本研究では、レーザー照射によりチャージアップを緩和することで[5]、ペンタセン単結晶の電子構造を PES により実測し、イオン化エネルギーを $4.95 (\pm 0.03) eV$ と決定することに成功した。また、角度分解光電子分光法(ARPES)による室温での価電子バンド計測も試みた。

2 実験

PES 計測は高エネルギー加速器研究機構放射光施設(KEK, PF)BL-13A において行った[6]。単結晶試料測定時には、試料のチャージアップ回避するため、測定時に波長 $405 nm$ のレーザー光を試料に照射している。実験に用いたペンタセン単結晶試料の調製法については文献[7]を参照されたい。また、対照試料として ITO 基板上に $10 nm$ 以上の膜厚でペンタセ

ンを積層したバルク膜を用いている。測定は全て室温、 $h\nu = 30 eV$ で行った。

3 結果および考察

ペンタセン単結晶およびバルク膜の PES スペクトルを図1に示す。両者は相互により一致を示しており、ピーク幅についても、単結晶はバルク膜と同等、あるいはむしろシャープであり、チャージアップが十分に解消されていることを示している。

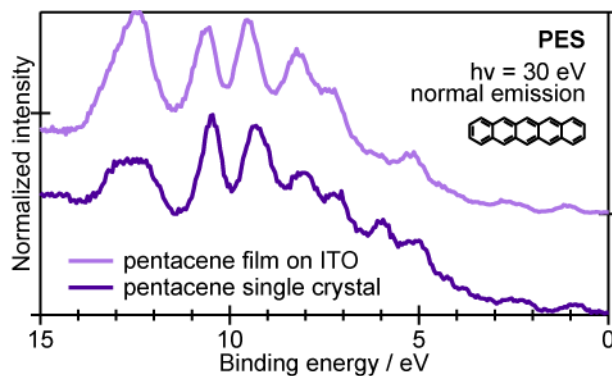


図1: ペンタセン単結晶(紫)および薄膜(藤色)の PES スペクトル。

図2は、ペンタセン単結晶およびバルク膜の HOMO 領域の PES スペクトルである。ただし、横軸は二次電子の立ち上がりから決定した真空準位の位置を基準に表示している。HOMO ピークの形状は、バルク膜ではほぼ左右対称であるが、単結晶では高結合エネルギー側に裾をひくような非対称な形状を示す。このピーク形状は、それぞれ単結晶相、バルク相のバンド計算の結果を k 軸方向に平均した「状態密度」の特徴をよく再現している[8]。ピークの立ち上がりより見積もられるイオン化エネルギーは、単結晶で $4.95 (\pm 0.03) eV$ 、バルク膜で $4.90 (\pm 0.02)$

eV となる。これらの値は、我々が光電子収量分光法によって計測した値ともよく一致している[7]。

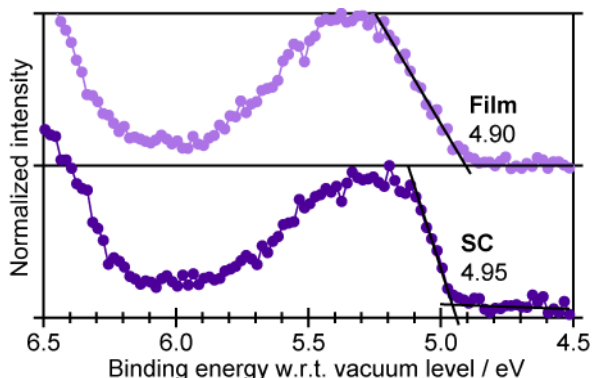


図2：ペンタセン単結晶およびバルク膜の HOMO 領域の PES スペクトル。立ち上がり領域の線形フィッティング（黒実線）より見積もられるそれぞれのイオン化エネルギーの値を図中に数字で示した。

一般に、有機半導体のイオン化エネルギーは、結晶性が高くなるほどバンド幅が広がり、最高占有準位の上端が浅くなるため、小さくなることが予想される。実際、ペンタセンと同様に高移動度 p 型有機半導体の代表であるルブレンでは、単結晶のイオン化エネルギーが非晶質膜より 0.5 eV 程度も小さな値を示す[9]。これに対し、今回得られたペンタセン単結晶のイオン化エネルギーの値は、バルク膜のものよりわずかに大きい。ペンタセンがこのような傾向を示す理由は現時点では明確ではないが、以下の2つの可能性が考えられる。1つ目は、バルク膜の構造上の不均一さに起因する HOMO 準位のブロードニングである。実際、HOMO ピークの「重心」は、単結晶よりバルク膜の方が高エネルギー側に位置するが、バルク膜の方が広がったピーク形状を示し、上端が低エネルギー側まで分布している様子が図2より見て取れる。2つ目の可能性として、ペンタセン単結晶表面の部分的な酸化に伴う電気二重層の形成が挙げられる。今回の研究に用いたペンタセン単結晶は作製後に大気曝露を経ているため、表面への酸化物形成の可能性を排除できない。こうした不純物の影響を抑えたペンタセン単結晶「清浄表面」の電子構造計測を行うことが今後の課題である。

最後に、ペンタセン単結晶の ARPES 計測を室温で行った結果を図3に示す。測定を行った2つの方位軸(Γ -X, Γ -M)ともに、HOMO バンドにエネルギー分散は見られなかった。この理由は熱振動の効果と考えられるが、一方で、ペンタセンの薄膜相およびバルク相に関しては、少なくとも1つの結晶方位軸に対しては室温においても HOMO バンド分散が ARPES によって確認されている[10]。本研究においては、チャージアップの解消のためレーザー光照射下で ARPES 測定を行っているため、実効的な試料温度が「室温」より高くなっている可能性が考えられる。

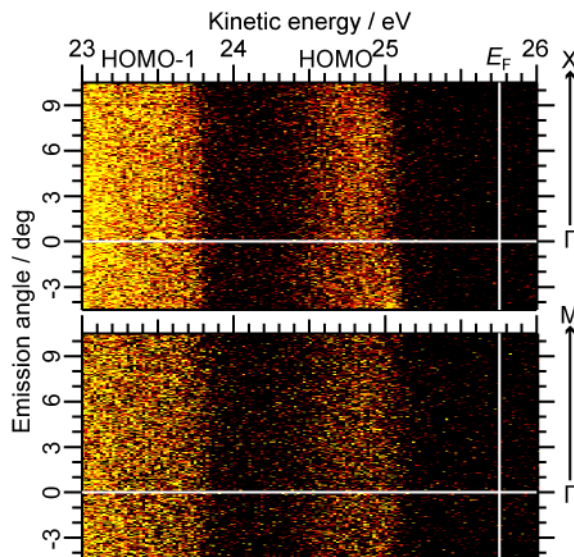


図3：ペンタセン単結晶の ARPES スペクトル。

4 まとめ

ペンタセン単結晶の電子構造を PES により実測し、イオン化エネルギーを 4.95 (± 0.03) eV と決定することに成功した。一方、室温で ARPES 計測も試みたが、いずれの結晶方位に対しても HOMO バンドのエネルギー分散は見られなかった。

謝辞

本研究は科学研究費補助金若手研究(B)[23750209]の支援の下で行われた。

参考文献

- [1] C.D. Dimitrakopoulos *et al.*, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [2] O.D. Jurchescu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [3] N. Koch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156803 (2006); H. Kakuta *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007); M. Ohtromo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123308 (2009).
- [4] A. Vollmer *et al.*, *Euro. Phys. J. E* **17**, 339 (2005).
- [5] S. Machida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).
- [6] A. Toyoshima *et al.*, *J. Phys: Conf. Series* **425**, 152019 (2013).
- [7] Y. Nakayama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, *submitted*.
- [8] H. Yoshida *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).
- [9] Y. Nakayama, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173305 (2008).
- [10] 島田敏宏 他, *表面科学*, **30**, 7 (2009); R.C. Hatch *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 081411 (2009).

成果

- 1 “Determination of the highest occupied molecular orbital energy of pentacene single crystals by ultraviolet photoelectron and photoelectron yield spectroscopies”, Yasuo Nakayama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, *submitted*.

* nkym@restaff.chiba-u.jp

キャリア濃度が系統的に制御された超伝導ダイヤモンド膜の 軟 X 線角度分解光電子分光

Soft x-ray ARPES of superconducting diamond films with systematically controlled carrier concentration

村岡祐治^{1,*}, 平松千明¹, 脇田高德¹, 豊田智史², 組頭広志², 尾嶋正治³

¹岡山大学院自然科学, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³東大院工, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Yuji Muraoka^{1,*}, Chiaki Hiramatsu¹, Takanori Wakita¹, Satoshi Toyoda², Hiroshi Kumigashira² and Masaharu Oshima³

¹Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

1 はじめに

ホットフィラメント化学気相成長(HFCVD)法は、ホウ素ドープダイヤモンド膜を作製する方法の一つである。この手法を用いて最近、高濃度ホウ素ドープダイヤモンド超伝導膜が作製された[1]。

この膜では、これまでの研究で用いられているマイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法製の高濃度ホウ素ドープダイヤモンド超伝導膜に比べて、低いキャリア濃度 n で高い超伝導転移温度 T_c が現れる。 $T_c = 10$ K の出現に、MPCVD 膜では $n = 2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 必要であるところ[2]を、HFCVD 膜では $n = 8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ でよい。

HFCVD 膜における低 n 高 T_c の傾向は、我々のグループでも再現した[3]。HFCVD 法が高特性のダイヤモンド超伝導膜を作製する上で有効であることを確認した。MPCVD 膜よりも高い特性を示す理由に興味もたれる。

MPCVD 膜では、膜内に取り込まれたホウ素の化学状態が光電子分光により調べられている。ホウ素には複数の化学状態があること、つまり、炭素を置換してキャリアを発生しているホウ素以外にも、B-H や B-B 等を生成しているホウ素があることが示されている[4]。ホウ素の複雑な化学状態が HFCVD ではどのようになるのかを調べることは興味深い。特性の違いを理解する手助けとなる情報を与えてくれるだろう。

本研究では、HFCVD 膜と MPCVD 膜の特性の違いの起源を明らかにすることを目的として、HFCVD 膜内におけるホウ素の化学状態の調査を行った。実験では光電子分光測定によりホウ素の化学状態を調べた。得られたスペクトルの解析結果を MPCVD 膜のそれと比べることで、MPCVD 膜特性との違いの起源を検討した。

2 実験

成膜にはホームメイドの HFCVD 装置を用いた。基板にはダイヤモンド(111)単結晶を用いた。作製した膜は(111)配向した単一相であることを XRD 測定より確認した。またこの膜は、電気抵抗測定から $T_{c, \text{onset}} = 6.7$ K の超伝導体であることも確認している。キャリア濃度をホール測定より求めると、 $3.8 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であった。

光電子分光測定は KEKPFBL2C で行った。光のエネルギーには 1000 eV を用いた。全エネルギー分解能は 300 meV であった。測定は室温で行った。フェルミ端の測定には金を用いた。

3 結果および考察

作製した HFCVD 超伝導膜の、ホウ素 1s 内殻光電子スペクトルを図 2 に示す。185 eV にピークとその高結合側にブロードな構造が観測された。この結果からまず、膜にホウ素がドープされていることがわかる。次に、ホウ素には複数の化学状態が存在することがわかる。炭素サイトを置換してキャリアを発生しているもの以外のホウ素が、膜中にある。複数の化学状態の存在は、MPCVD 膜の XPS の結果からも示されている。そこで、本結果を同じ T_c を示す MPCVD 膜($n = 2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)の B 1s スペクトルと比べてみた。

図 2 に過去に報告された MPCVD 膜の B 1s 内殻光電子スペクトルを示す[4]。図 1 と比べると、一目して両者のスペクトルの形状に違いがあることがわかる。MPCVD 膜のスペクトルはブロードであるのに対して、HFCVD 膜のスペクトルは比較的鋭いピーク構造を示す。違いをより詳細に調べるために、スペクトル解析を行った。MPCVD 膜の場合では、実験ス

ペクトルを 7つの成分（ホウ素の化学状態）でフィッティングしている。そのうち、185 - 187 eV にある 3つの成分 A、B、C はおもにバルク成分、187 eV よりも高結合エネルギー側にある 4つの成分 D-G はおもに表面成分であることが分かっている。また、A は炭素サイトを置換してキャリア発生に寄与しているホウ素、B、C は B-H や B-B のホウ素に由来すると帰属されている。

本研究でもこの 7つの成分を用いてスペクトルのフィッティングを行った。7つの成分の結合エネルギーは固定してフィッティングした結果を図 4 に示す。図からわかるようにフィッティング結果は実験スペクトルをよく再現している。この解析から、ピークは A に由来していることがわかった。このことは、HFCVD 膜では、炭素サイトを置換してキャリア発生に寄与しているホウ素の量が、他の化学状態のホウ素よりも多いことを示している。ここで、7成分のうち、バルク由来の ABC の 3成分を対象にして、MPCVD 膜の結果と比べた。HFCVD 膜の方が、A-C に対する A の割合が多いことがはっきりとわかる。その値は 51% であり、MPCVD 膜の 21% に比べて 2倍以上高い。このことは、HFCVD 膜では、MPCVD 膜に比べて、ホウ素がキャリア発生に寄与する炭素サイトに効率よくドーピングされていることを示している。ホウ素の炭素サイトへの置換効率が高い。HFCVD 膜の特徴である。

我々はこの割合の高さが、HFCVD 膜における低 n 高 T_c 発現の起源であると考えた。この考えを検証するために、置換割合と超伝導特性の関係を HFCVD 膜で調べた。まず、ほぼ同じキャリア濃度を持つホウ素ドーピングダイヤモンド超伝導膜を作製した。それらの膜のホウ素 1s スペクトルを光電子分光法により測定した。得られたスペクトルについて前述同様の解析を行うことにより、各試料での置換サイトの割合を算出した。得られた割合と T_c の関係を図 3 に示す。置換割合が増加するとともに T_c も上昇している。両者に相関があることがわかる。この結果は、置換割合が高いほど T_c は高くなることという我々の考えを支持している。 T_c が、キャリア濃度だけでなく、置換サイトの割合にも依存することを示唆しており、興味深い。今後よりホウ素ドーピング量を通して割合を系統的に幅広く変化した試料を研究することで、 T_c と置換割合の関係をより明確にできるだろう。

4 まとめ

HFCVD 膜におけるホウ素の化学状態を光電子分光法により調べた。B 1s 内殻スペクトルから、ホウ素には複数の化学状態があることがわかった。またスペクトル解析の結果を MPCVD 膜の場合と比べると、HFCVD 膜の方が炭素サイトを置換してキャリア発生に寄与しているホウ素の割合が多いことがわかった。これらの結果をもとにして、HFCVD 膜に

おける比較的高い超伝導特性発現の起源が、この高い置換割合に起源があることを提案した。

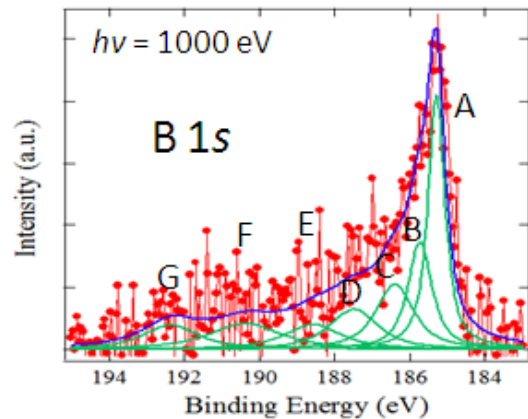


図 1 HFCVD 膜の B 1s 内殻光電子スペクトル
緑線はフィッティング成分を、青線はフィッティング成分の総和を表している。

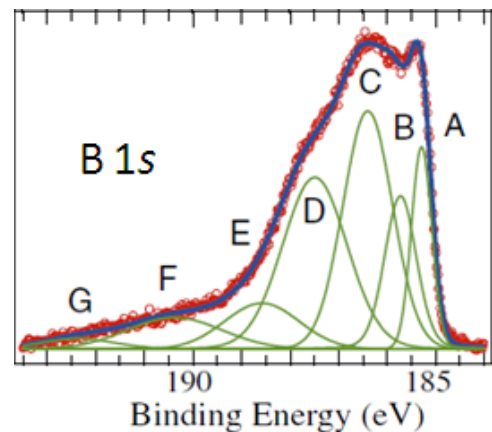


図 2 MPCVD 膜の B 1s 内殻光電子スペクトル
緑線はフィッティング成分を、青線はフィッティング成分の総和を表している。

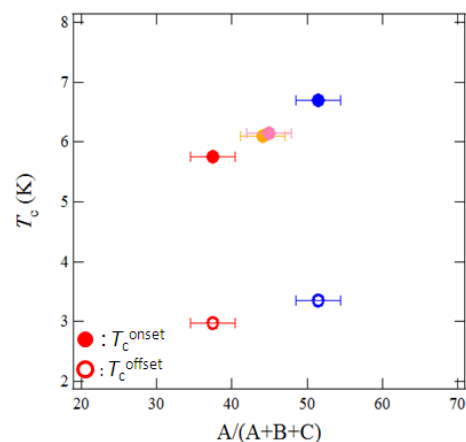


図 3 同様のキャリア濃度をもつ HFCVD 膜の、 T_c とホウ素の炭素サイト置換割合 A の関係

参考文献

- [1] Z. L. Wang *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **15**, 659 (2006).
- [2] A. Kawano *et al.*, *Phys. Rev.* **B82** 085318 (2010).
- [3] T. Doi *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **25**, 5 (2012).
- [4] H. Okazaki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 034703 (2009).

成果

学会発表(国内 2 件)

1. 高濃度ドーパダイヤモンドのバンド構造とドーパント化学サイト

岡崎宏之、村岡祐治、横谷尚睦

2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会

愛媛大学城北地区・松山大学文京キャンパス(愛媛)

平成 24 年 9 月 11 日 (招待講演)

2. Preparation and physical properties of heavily boron-doped superconducting diamond films by a hot-filament CVD method

C. Hiramatsu, Y. Muraoka, T. Yokoya,

International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials

Faculty of Science, Okayama University,

(Okayama, Japan) October 2, 2012, Poster

* ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp

高分解能 X 線粉末回折データに基づくイオン伝導性金属酸化物の高温における結晶構造解析

Crystal structure analysis of ion conducting metal oxides at high temperatures using the high-resolution X-ray powder diffraction data

上田孝志朗¹, Yi-Ching Chen², 尾本和樹², 藤井孝太郎¹, Juan Peña-Martínez³, John A. Kilner³, 八島正知^{1,2*}

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

² 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

³ Department of Materials, Imperial College, London SW7 2AZ, UK

1. 緒言: 酸化物イオン伝導性セラミックスは燃料電池の空気極や電解質、酸素透過膜への応用が期待されている。酸化物イオン伝導性は結晶構造と密接に関係しているため、イオン伝導のメカニズムを解明するために結晶構造の情報が重要であり、次世代の材料開発に欠かすことができない。また、イオン伝導性は高い温度領域で顕著になるため、高温での結晶構造を明らかにすることが特に重要である。本研究では、酸素イオン伝導性セラミックスとして有望視している La-Sr-Ga 系と Pr-Ba-Co 系金属酸化物の高温における結晶構造を高分解能 X 線粉末回折データより明らかにした。

2. 実験: 各金属酸化物を固相反応法により合成した。高分解能 X 線粉末回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B₂ に設置されている検出器多連装型回折計と独自開発した電気炉^[1]を用いて行った。試料を空气中で加熱し、最大 1200°C において測定した。得られた X 線回折データに基づき、リートベルト法により結晶構造を解析した。

3. 結果および考察: ある La-Sr-Ga 系物質の 1200°C における構造解析の結果を図 1, 図 2 に示す。最終的なリートベルト解析の信頼度因子 $R_{wp} = 17.71\%$ であった。構造は室温から 1200°C まで単斜晶系の同じ空間群を保っており、相転移は観測されなかった。また、格子定数は温度に対してほぼ直線的に増加した。Pr-Ba-Co 系酸化物の一つである $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ については、1000°C における結晶構造を X 線と中性子構造解析を組み合わせることで、ペロブスカイト型構造における陽イオンと酸素欠損の規則化によって高速な酸化物イオンの伝導経路を形成していることが明らかとなった^[2]。

[1] M. Yashima *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, **2005**, *38*, 854-855; *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*, 1395-1399.

[2] Y.-C. Chen, M. Yashima, J. Peña-Martínez, J. A. Kilner, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2638-2641.

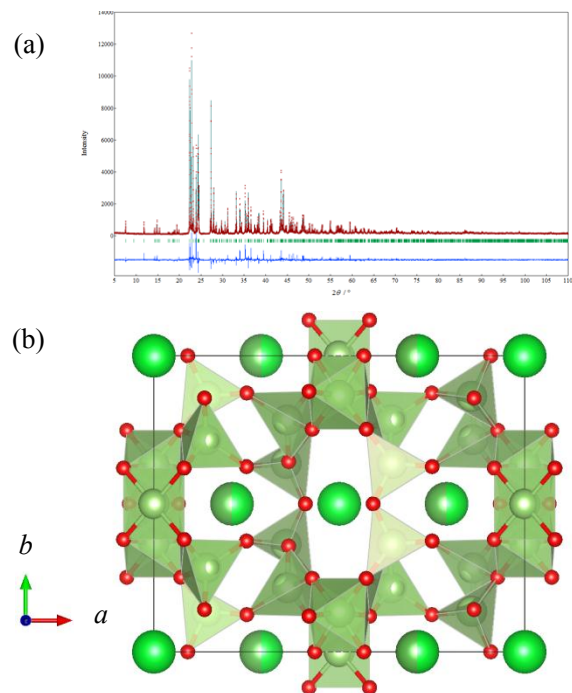


図 1: La-Sr-Ga 系金属酸化物の 1200°C における (a) リートベルト解析の結果と (b) 結晶構造

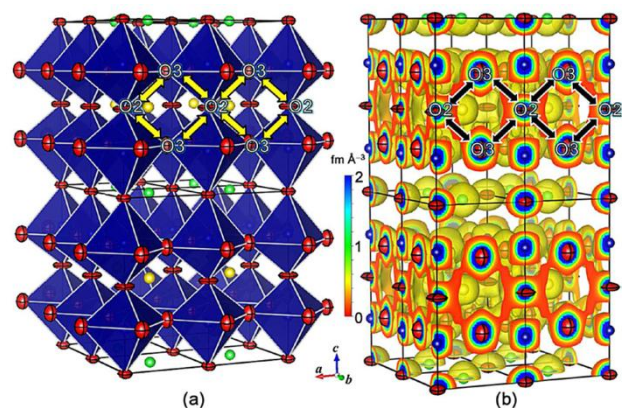


図 2: $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の 1000°C における (a) 結晶構造と (b) 中性子解析で得られた核密度分布。矢印は拡散経路。

yashima@cms.titech.ac.jp

ルチル型遷移金属酸化物の角度分解光電子分光測定 ARPES study of rutile-type transition metal oxides

村岡祐治^{1,*}, 長尾浩樹¹, 脇田高德¹, 小野寛太²

¹岡山大学院自然科学, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yuji Muraoka^{1,*}, Hiroki Nagao¹, Takanori Wakita¹, Kanta Ono²

¹Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

VO₂の示す金属絶縁体転移(転移温度 340K)は、その起源に長く興味もたれている。この転移の起源を電子状態の立場から解明しようと、単結晶を用いた角度分解光電子分光(ARPES)測定が試みられてきた。しかし3次元物質であるVO₂はへき開面が化学的に安定ではなく、また、転移の際に体積が大きく変化し結晶が割れやすい問題も加わり、ARPES測定は困難を極めていた。ところが最近、パルスレーザー堆積法によりTiO₂基板上に堆積したVO₂エピタキシャル成長膜を用いると上記のような単結晶での問題が生じず、光電子分光(PES)測定ができることが報告された。VO₂エピタキシャル成長薄膜が光電子分光測定に有効であることがわかる。そこで我々はVO₂エピタキシャル成長膜を用いてARPES測定を行うことによりVO₂のバンド分散の観測を目指した。本研究では金属相 Γ -X方向を測定対象とした。この方向には、フェルミ準位を横切る複数のバンドの存在が理論計算より予想されている。また、この方向を含む金属相 Γ XRZフェルミ面にはネステイングベクトルの存在が予想されている。金属相 Γ -Xにおけるバンド分散の観測は、パイエルズ転移説の検証につながる。

2 実験

VO₂薄膜はKrFエキシマレーザー(波長248 nm)を用いたパルスレーザー堆積法(PLD法)によりTiO₂基板(001)面上に作製した。作製したVO₂薄膜の物性評価は低速電子線回折観測(LEED)と光電子分光測定により行った。

金属相 Γ -Z方向のARPES測定は、KEK PFBL28Aの軟X線角度分解光電子分光装置により行った。測定時の試料温度は350K(金属相)で、入射光のエネルギーは150eV~230eVまで変化させながら測定した。全エネルギー分解能は100 meVであった。

3 結果および考察

図1に入射光エネルギー155 eVで測定した光電子スペクトルのフェルミ準位近傍の強度変化を示す。

また、各結合エネルギーにおけるMDCもあわせて示した。なお、このエネルギーは、フェルミ面における第4ブリルアンゾーンの Γ 点を与える。 $E_B = 0.2 \sim 0.4$ eVの構造はV 3dバンドによるものである。 E_F 上のMDCをみると、その形状はブロードであった。この3組のピーク対を仮定してフィティングすると、実験スペクトルをよく再現した。現在、他の結合エネルギーのMDCについても同様な解析を行っている。得られる結果は、 Γ -X方向のバンド構造を理解する一歩となるだろう。

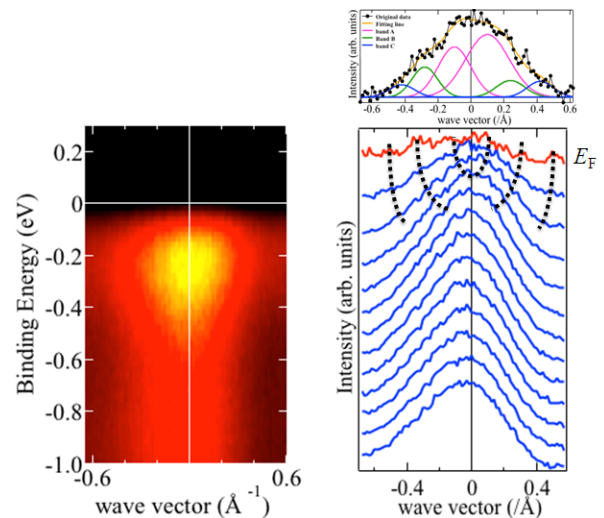


図1: Γ -X方向のE-kマップ(左)とそのMDC(右)

今回の実験で、VO₂薄膜の活用がARPES測定にある程度有効であることがわかった。しかし、課題も見つかった。今回得られたMDCはブロードであり、明瞭なピーク構造は観測できなかった。ピーク構造の判定が困難な理由は、 $k_x = 0$ 付近にピークを持つ、ブロードなバックグラウンドのためである。ピーク構造を観測するには、このバックグラウンドの起源解明とその軽減への対処が必要である。バックグラウンドの起源として、表面構造の乱れが考えられる。実験では、一度大気暴露した試料を用いている。こ

のため試料表面には水などが吸着している。アニールにより表面清浄化を図ってはいるものの、汚れを十分に取りきれていないのかもしれない。このような吸着物が表面の汚染、構造の乱れを引き起こし、結果として高いバックグラウンドを生み出している可能性がある。これには、アニール条件を最適化することで対処が可能になる。また、バルク敏感な測定をすれば、状況が改善すると期待される。

4 まとめ

VO₂ 薄膜を用いて金属相Γ-X 方向の ARPES 測定を行った。現在得られたスペクトルの MDC を解析している最中である。

今回の実験で VO₂ 薄膜の ARPES 測定への有効性がある程度確認できた。しかし、課題も見つかった。ARPES スペクトルのバックグラウンドをできるだけ低く抑えることである。今後、バックグラウンド発生の原因を究明し、適切な対処をすることが、VO₂ 薄膜における APRES 測定への成功の鍵となる。

成果

学会発表（国内）2 件

1. VO₂ 単結晶薄膜の金属相における角度分解光電子分光

長尾浩樹・村岡祐治・石賀敏彦・坪田幸士・脇田高德・小野寛太・組頭広志・横谷尚睦
日本物理学会 2012 年秋季大会
横浜国立大学常盤台キャンパス（神奈川）口頭発表

2. Angle-resolved photoemission spectroscopy measurements for metallic VO₂ thin films

H. Nagao, Y. Muraoka, T. Ishiga, K. Tubota, T. Wakita, T. Yokoya, K. Ono, H. Kumigashira
International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials
Faculty of Science, Okayama University,
(Okayama, Japan) Poster

*ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp

圧電性 Li 固溶(Na, K)NbO₃における Nb 周囲の局所構造解析 Local Structure Analysis of Piezoelectric Li substituted (Na, K)NbO₃

西 智広, 加藤 直樹, 金子 亮介, 下野 義人, 籠宮 功, 柿本 健一
名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

T. Nishi, N. Kato, R. Kaneko, Y. Shimono I. Kagomiya and K. Kakimoto
Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

1 はじめに

Li を固溶させたニオブ酸ナトリウムカリウム ($x\text{LiNbO}_3-(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, LNKN)は、広い温度範囲(室温~約 350°C)で、高い圧電特性の維持が可能である[1]。したがって、自動車のエンジンルームなどに要求される高温環境下で利用可能な鉛フリー圧電体への応用が期待できる。この Li 固溶による NKN の圧電特性の向上には、強誘電性自発分極の起源となる NbO₆ 八面体ユニットの非対称性(正八面体からのずれ)が特に重要な因子であると考えている。すなわち、LNKN における圧電特性の向上には、あきらかに NbO₆ 周囲の局所歪みが関与している。しかし、その直接関与する局所歪みについて、その詳細はこれまで具体的に調べられていない。本研究は、LNKN の NbO₆ 八面体ユニットに着目し、Li イオン導入による具体的な局所歪みを調べるとともに、圧電特性との相関を明らかにすることを目的とする。そのために、局所構造を調べる上で最も有効な手段である XAFS 測定を行った。

2 実験

LNKN セラミックス ($\text{Li}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{NbO}_3$, $x=0-0.08$) は通常の固相反応法で作製した。本焼成条件は、1080-1100°C、3 時間である。作製した LNKN の Nb-K 吸収端付近の EXAFS スペクトルを、KEK-PF の BL9C, BL12 C を用い、透過法で室温にて測定した。得られたスペクトルについて、解析ソフト Athena を用いて規格化した。一方、粉末 X 線回折の Rietveld 法により精密化した原子座標データを用いて、ソフトウェア FEFF による EXAFS スペクトルの理論計算を行った。さらに解析ソフト Artemis を用い、この理論スペクトルと実測値のフィッティングを行った。

3 結果および考察

LNKN($x = 0.4$)の EXAFS スペクトルより得られた動径分布関数を図 1 に示す。粉末 X 線回折により示唆されている LNKN の 2 つの結晶相の空間群を仮定しシミュレーションしたスペクトルも図 1 に併せて示す。図 2 には、各空間群のシミュレーションと実

測値との残差から信頼度因子を見積もった結果を示す。

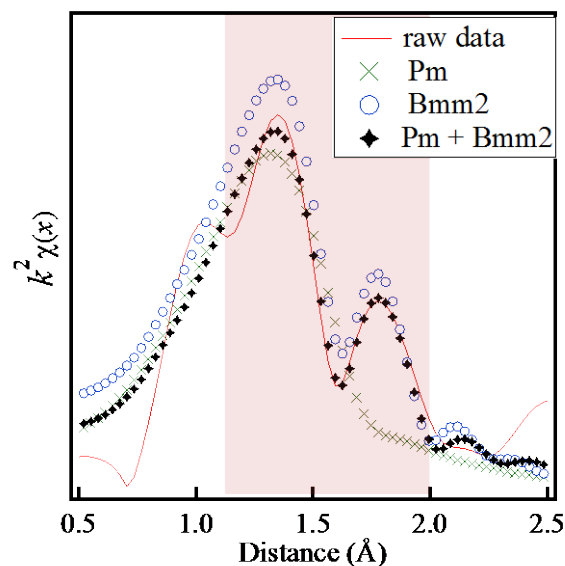


図 1: LNKN($x = 0.4$)の Nb-K 吸収端付近の EXAFS スペクトルより得られた動径分布関数

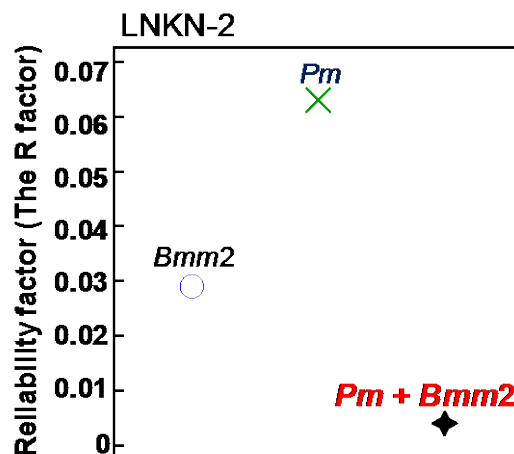


図 2: 各空間群でフィッティングした時の信頼度因子

この結果より、LNKN が $Bmm2$ および Pm 単相と仮定するよりも、 $Bmm2+Pm$ 混晶系と仮定した場合に、より良好なフィッティングが可能であることが分かる。NKN では $Bmm2$ 単相であることから、Li イオンの固溶により、Li イオン周囲に Pm 相が誘起され、近くの NbO_6 八面体にも歪みが導入されたと考えている。この Pm 相は、tetragonality, すなわち c/a 比の増大に寄与する。この c/a 比の増大が、強誘電自発分極の存在をより安定化させると考えている。

4 まとめ

Li を固溶させたニオブ酸ナトリウムカリウム LNKN の XAFS 測定より、Nb 周囲の局所構造解析を行った。この結果より、もともとの $Bmm2$ 相に加え、Li 固溶により Pm 相が誘起されていることが分かった。(2 相共存) この Pm 相が、強誘電自発分極の存在をより安定化するのに寄与していると考えている。

謝辞

本研究は、PF スタッフの方々の多大なご協力のもと得られた成果です。ここに深く感謝を申し上げます。

参考文献

[1] Y. Guo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4121 (2004).

成果

- 1 西 智広, 柿本健一, 籠宮 功, (Li, Na,K)NbO₃ セラミックスの精密構造解析, 日本セラミックス協会 第 25 回 秋季シンポジウム、名古屋大,(2012/9/19-21).
- 2 T. Nishi, K. Kakimoto, I Kagomiya, Crystal Structure of (Li,Na,K)NbO₃ Piezoelectric Ceramics, Electric Materials and Applications 2013, Florida,USA,(2013.1.23-25).

4H-SiC 溶液成長における貫通らせん転位変換 Threading Screw Dislocation Conversion during Solution growth of 4H-SiC

原田 俊太*, 山本 祐治, 関 和明, 肖 世玉, 堀尾 篤史, 武藤 拓也, 古池 大輝, 國松 亮太,
宇治原 徹

名古屋大学工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町
Shunta Harada*, Yuji Yamamoto, Kazuaki Seki, Shiyu Xiao, Atsushi Horio, Takuya Mutoh,
Daiki Koike, Ryota Kunimatsu and Toru Ujihara
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Japan

1 はじめに

SiC は、高い熱伝導率と絶縁破壊電界強度を有するワイドギャップ半導体であり、次世代パワーデバイス材料として期待されている。SiC は同一の組成で、多様な積層構造をとる結晶多形（ポリタイプ）現象を示す材料として古くから知られており[1]、中でも 4H-SiC はパワーデバイス材料として優れた特性を示す。SiC 結晶中の格子欠陥は、パワーデバイスの特性や信頼性を低下させることが知られており[2]、マイクロパイプや転位のない高品質結晶が求められている。

溶液成長法は、熱平衡に近いプロセスであるため、高品質 SiC 結晶を得る方法として近年注目を集めている。これまでの研究で、溶液成長過程においてマイクロパイプが閉塞することや、基底面転位が減少することが報告されている[3], [4]。また、最近の放射光を用いた X 線トポグラフィ法によって、溶液成長過程における欠陥挙動の詳細が解明されつつある[5]。これまでの我々の研究から、(0001) On-axis 種結晶上での溶液成長では、スパイラル成長により数 100 nm 以上のマクロステップに囲まれた島状のヒロックが形成し、これらのマクロステップが横方向にステップフロー成長をした部分では、貫通らせん転位が基底面の欠陥に変換する事が明らかとなっている。

本稿では、貫通らせん転位の変換を促進するために、(0001) から微傾斜を設けたオフ角種結晶を用いて溶液成長を行った結果を紹介する[6]。

2 実験

SiC 結晶成長は、Top Seeded Solution Growth (TSSG) 法によって行った。カーボンるつぼの中で Si を溶解し、温度勾配下で保持し、そこに種結晶を張り付けたディップ軸を挿入する。高温部分でるつぼのカーボンが Si 溶媒中に溶出し、温度の低い種結晶付近で結晶が成長する。種結晶には(0001) Si 面から[1120] 方向に 1.25° のオフ角を設けた 4H-SiC を使用した。成長時間は 3 時間であり、厚さ約 20 μm の単結晶を得た。表面モフォロジーの観察はノマルスキープリズムを用いた微分干渉顕微鏡法、走査型共焦点レーザー顕微鏡法によって行った。欠陥

変換挙動の評価は、KEK-PF BL-15C において、X 線トポグラフィ法により行った。使用した X 線の波長は 0.15 nm、(1128) の反射を用いて原子核乾板に結像した。

3 結果および考察

Fig. 1 に成長後の結晶表面のモフォロジーと結晶成長前後の X 線トポグラフィ像を示す。成長表面はステップバンチングによって、のこぎり歯状のジグザグの形をしたマクロステップが形成していた。マクロステップの高さは約 100 nm であった。また、オフ角を設けた [1120] 方向にステップフロー成長をしていた。

種結晶の X 線トポグラフィ像 (Fig. 1(b)) において、貫通らせん転位は A で示されるような点状のコントラスト、基底面転位は B のような線状のコン

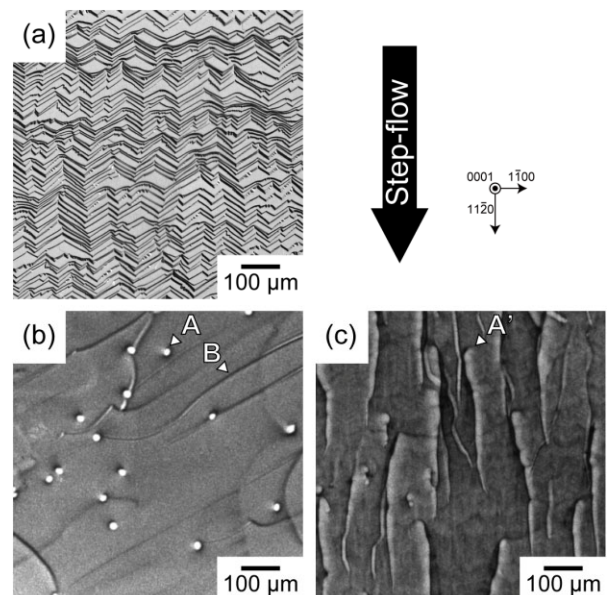


Fig. 1 溶液成長結晶のノマルスキー像 (a)、および種結晶、溶液成長結晶の X 線トポグラフィ像 (b), (c)。X 線トポグラフィ像は、溶液成長前後の全く同一の部分である[6]。Copyright 2012 The Japan Society of Applied Physics.

トラストとして結像される。溶液成長結晶の X 線トポグラフィ像では、貫通らせん転位は一切観察されず、その代わりに種結晶において貫通らせん転位があった場所を起点に、A'のようなステップフロー方向に伸びる線状のコントラストが観察された。このことから、マクロステップのステップフロー成長によって、貫通らせん転位が基底面の欠陥に変換したことがわかる。On-axis 結晶での貫通らせん転位の変換はごくわずかであったが、オフ角を設けた種結晶での成長では、変換率は非常に高く、20 μm の成長で、ほとんどすべての貫通らせん転位が基底面の欠陥に変換していた。

このような貫通らせん転位の変換は高品質化につながるメカニズムである。4H-SiC 溶液成長では、ステップフローによってほとんど全ての貫通らせん転位は基底面の欠陥に変換する。変換後の基底面欠陥は成長するにつれて、結晶の側面よりどんどん外部に掃き出される。したがって、結晶中の貫通らせん転位はどんどん減少していき、最終的に貫通らせん転位のない結晶を得ることが原理的に可能である。本手法では、一度の結晶成長で効率的に貫通らせん転位を低減できることが最大の特徴である。例えば、種結晶のオフ角を 1° 、2 インチ径での成長を考えた場合、約 1 mm の成長を行うだけで、種結晶中の貫通らせん転位が外部に排出され、その上に貫通らせん転位のない結晶を得ることができる。

4 まとめ

放射光 X 線トポグラフィ法により、オフ角種結晶上での 4H-SiC 溶液成長過程において、非常に高い変換率で貫通らせん転位が基底面の欠陥に変換する事が明らかとなった。溶液成長過程における貫通らせん転位の変換現象を用いることで、高品質結晶成長が達成できることが期待できる。

謝辞 (オプション)

放射光 X 線トポグラフィ実験は、KEK-PF BL-15C (共同利用番号 2011G247) において実施した。測定に際して、ご協力をいただいた、AIST の山口博隆氏、KEK の平野馨一氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Jagodzinski, *Acta. Crystallogr.*, **7**, 300 (1954).
- [2] P. G. Neudeck, *Mater. Sci. Forum* **338-342**, 1161 (2000).
- [3] R. Yakimova *et al.*, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **142**, 101 (1996).
- [4] K. Kusunoki *et al.*, *Mater. Sci. Forum* **615-617** 137 (2009).
- [5] S. Kozawa *et al.*, *Mater. Sci. Forum* **679-680** 28 (2011).
- [6] Y. Yamamoto *et al.*, *Appl. Phys. Express* **5** 115501 (2012).

成果 (論文発表)

- 1 **High-Efficiency Conversion of Threading Screw Dislocations in 4H-SiC by Solution Growth**
Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara
Applied Physics Express, **5**, 115501 (3 pages) (2012)
- 2 **Effect of Surface Polarity on the Conversion of Threading Dislocations in Solution Growth**
Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara
Materials Science Forum, **740-742**, 15-18 (2013)
- 3 **Reduction of Threading Screw Dislocation Utilizing Defect Conversion during Solution Growth of 4H-SiC**
S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, T. Ujihara
Materials Science Forum, **740-742**, 189-192 (2013)

* harada@numse.nagoya-u.ac.jp

発光性金属錯体の集積化と多機能化 Assemblies and Functionalization of Luminescent Metal Complexes

小林厚志^{1,2}, 加藤昌子¹

¹北海道大学大学院理学研究院化学部門, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

²JST さきがけ, 〒332-0012 川口市本町 4-1-8

Atsushi Kobayashi^{1,2} and Masako Kato²

¹Division of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, North-10 Wet-8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

²JST PRESTO, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan

1 はじめに

近年、発光性金属錯体を活用した機能性材料の開発が世界各国で精力的に展開されている。金属錯体は、金属イオンが有する電子状態の多様性と有機配位子が有する分子設計性を巧みに組み合わせることで魅力的な物性を発現可能であり、最近では新しい機能性材料を創出する有望な物質群として注目を集めている。我々はこれまでに、蒸気分子を認識し鋭敏な色変化を示すセンシング材料の開発を目的として、金属間相互作用に基づく新たなペイポクロミック金属錯体を新規に合成し、その構造と蒸気応答性の相関について検討してきた。^[1-2] 本稿では、新しい外部刺激応答部として結合異性化に着目した [Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)] 錯体 (H₂dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) の興味深いペイポクロミズムを始め、Co(II)/Co(III) に由来するレドックス活性錯体配位子 [Co(dcbpy)₃]³⁺ を用いた集積体構築など、我々の最近の研究成果について概説する。

2 [Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)] 錯体の結合異性化

チオシアン酸配位子は典型的な両座配位子であり、配位様式の異なる結合異性体を与えることがよく知られている。平面型白金(II)錯体においては、積層構造に応じた光吸収・発光特性を示す発色団として機能するため、チオシアン酸配位子の結合異性が劇

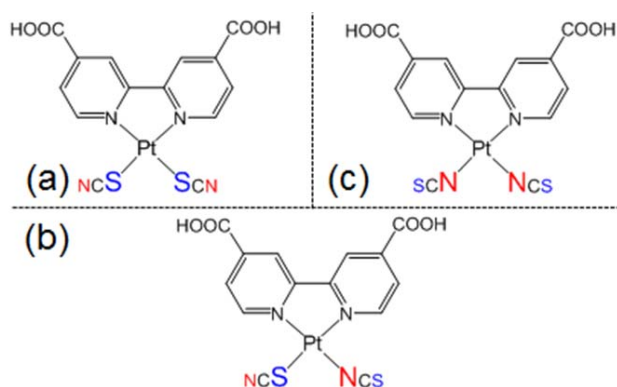


図 1: Pt1 錯体が有する 3 つの結合異性体
(a) Pt1-SS, (b) Pt1-SN, (c) Pt1-NN

的な発光・発色変化をもたらすと期待できる。そこで我々は、クロミック特性を持ち得る種々の平面型白金(II)錯体にチオシアン酸配位子を導入することで、結合異性化による外部刺激応答性の制御を試みた。具体的には、Pt(II)イオンに結合異性化配位子としてチオシアン酸イオンを、補助配位子として 2 つのカルボキシル基を有するピリジン類縁体 H₂dcbpy を導入した [Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)] 錯体 (Pt1) を新たに合成し、その光、熱、蒸気に対する応答性を粉末 X 線回折、IR、NMR 分光、TG-DTA 分析などから検討を行った。

目的とする Pt1 錯体は、[PtCl₂(H₂dcbpy)] 錯体の NaOH 水溶液に KSCN を加えることで橙色固体として得られた。Pt1 錯体は、チオシアン酸配位子の結合異性により、図 1 に示す 3 つの異なる異性体を有する (図 1)。この橙色固体の ¹H NMR スペクトルでは、単一の異性体に帰属されるピークのみが確認され、さらに IR スペクトルから、チオシアン酸の C≡N 伸縮振動(2128 cm⁻¹) が S 配位と帰属出来るた

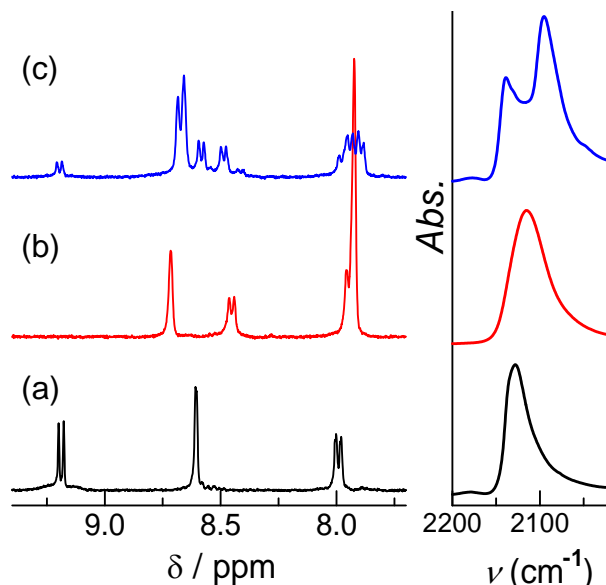


図 2: Pt1 の各異性体の ¹H NMR スペクトル(D₂O) 及び IR スペクトルの ν(C≡N) 振動領域
(a) 合成時, (b) DMF 曝露時, (c) アセトン曝露時

め、得られた橙色固体は単一の異性体 **Pt1-SS** であることが分かった (図 2a)。**Pt1-SS** を DMF 蒸気に曝すと、非発光性橙色固体から発光性赤色固体へと変化するとともに、 ^1H NMR スペクトルが **Pt1-SS** とは異なる単一の異性体に帰属されるものに変化した。同時に、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動も 13 cm^{-1} 低波数側へシフトしたことを考えると、DMF を吸着することで **Pt1-NV** へ結合異性が誘起されたと考えられる (図 2b)。一方、**Pt1-SS** をアセトン蒸気に曝すと、非発光性黄色固体へ変化し、 ^1H NMR スペクトルは、非対称の bpy 環に由来する 6 つのピークが若干の **Pt1-SS** のピークとともに確認された。IR スペクトルにおいて、チオシアン酸 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動 ($2137, 2093\text{ cm}^{-1}$) が 2 つに分裂したことを考慮すると、得られた黄色固体の大部分は **Pt1-SV** であることが分かった (図 2c)。本錯体のいずれの異性体も、暗所下溶液状態では三異性体の混合物へ変化してしまうことを考慮すると、溶媒蒸気に誘起される特異な結合異性化には、固体中における水素結合と蒸気分子のプロトン性や極性が深く関与していると考えられ、それらが競合した結果、蒸気にさらすだけで固体の発色発光状態とともに、分子形状まで変化する興味深いクロミック材料が創出できたと考えている。^[3]

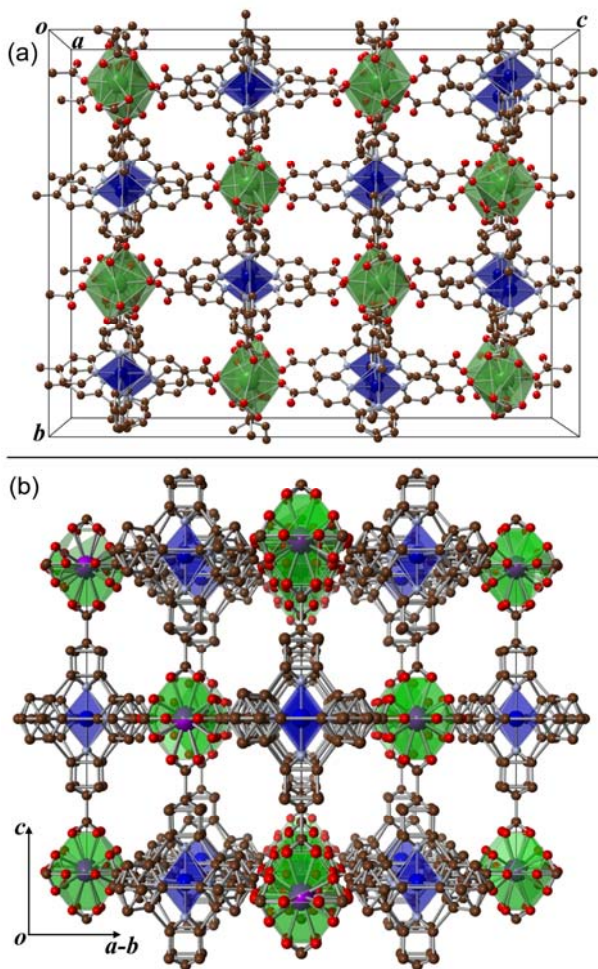


図 3 : **LaCo PCP** の結晶構造
(a) a 軸投影図 (b) $a + b$ 軸投影図。

3 $[\text{M}(\text{bpy})_3]$ 型配位子を基盤とする多孔性配位高分子

多孔性配位高分子(PCP)はナノ細孔を有する集積型金属錯体であり、近年盛んに研究されている。物質の貯蔵、分離、変換等に活用可能なナノ細孔を形成する細孔壁を機能化できれば、新たな化学エネルギー変換系の構築が期待される。そのような観点から本研究では、レドックス能や光増感能など様々な機能を発現する $[\text{M}(\text{bpy})_3]$ 型錯体 ($\text{M} = \text{Ru}^{2+}, \text{Co}^{3+}$, etc, $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) に配位官能基修飾を施した錯体配位子を用いて、PCP 構築を行い、錯体配位子由来の機能を PCP へ導入することを試みた。具体的には、希土類イオンと $[\text{Co}(\text{dcbpy})]^{3+}$ 錯体配位子 ($[\text{Co}]$) からなる PCP、 $\{\text{RE}[\text{Co}(\text{dcbpy})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ (**RECo**; $\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) を新規に合成し、その構造と吸着特性について検討した。

目的とする **RECo PCP** は $[\text{Co}(\text{Hdcbpy})_3]$ 錯体配位子を、液相拡散法により RECl_3 の EtOH 溶液と反応させることで、黄色結晶として得た。図 3 に得られた **LaCo PCP** の結晶構造を示す。いずれの **RECo PCP** も $[\text{Co}]$ 錯体配位子と RE^{3+} イオンが面心立方格子を形成し、 RE^{3+} イオンのイオン半径に応じて 47~55% の空隙率を有する三次元多孔体であることが明らかとなった。興味深いことに、希土類イオンが Nd^{3+} よりも大きな $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ を用いた **RECo** では、 $[\text{Co}]$ 錯体配位子が有する 2 つの光学異性体が結晶内で秩序化するのに対して、 Nd^{3+} 以下の希土類イオンを用いた **RECo** では無秩序化していることが分かった。

次に形成されている多孔質チャンネルの柔軟性を検討するため、**RECo** を真空乾燥後、各種溶媒蒸気下で PXRD 測定を行った。真空乾燥後の PXRD パターンは、図 4 に示すようにアモルファス由来と考えられるブロードなピークが観測された事を考慮する

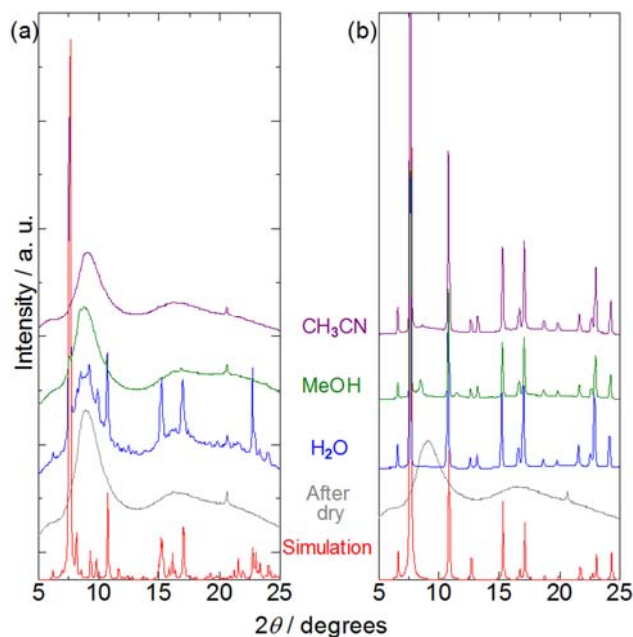


図 4: 各種溶媒蒸気下における PXRD パターン
(a) **LaCo PCP**, (b) **GdCo PCP**, ($\lambda = 1.200(1)\text{ \AA}$)

と、真空乾燥によって多孔質チャンネル内に内包された水分子を取り除くと、多孔質構造が崩壊しアモルファス相へと転移したと考えられる。興味深いことに、このアモルファス固体を水蒸気に曝すと、単結晶 X 線構造解析結果から算出されるシミュレーションとよく一致する回折パターンが出現した。さらに **GdCo PCP** では、**LaCo PCP** とは異なりメタノールやアセトニトリル蒸気下でも、同様の多孔質構造由来の回折パターンが観測された。したがって、**RECo PCP** はゲストの吸脱着によって、アモルファス-結晶相転移を起こす柔軟なネットワーク構造を有し、その構造柔軟性は RE^{3+} イオンに強く依存することが明らかとなった。^[4]

4 まとめ

本研究では、発光性金属錯体の集積化と多機能化を指向し、1) 新しいベイポクロミック材料の創出を目指した **Pt(II)** 錯体の結合異性化挙動と、2) **[M(bpy)₃]**型配位子を基盤とする多孔性配位高分子の構築、の 2 点を検討した。結合異性化反応は光や熱を利用しなければ駆動しなかったが、本研究で新たに合成した **Pt(II)** 錯体 **[Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)]** は、蒸気吸着という新たな刺激によって進行することが明らかとなり、従来の金属間相互作用の変動に基づくベイポクロミズムとは一線を画す新現象と言える。他方、レドックス活性な錯体配位子 **[Co(dcbpy)₃]³⁺** を用いた多孔性配位高分子 **RECo** は高い空隙率 (~50 %) を有し、ゲスト吸脱着に応じたアモルファス-結晶相転移を示す柔軟な **PCP** であることが明らかとなり、**[M(bpy)₃]** 型錯体が有する光増感、レドックス、触媒機能といった多様な物性を **PCP** へ集積可能と期待される。

謝辞

本研究は、本学大学院総合化学院総合化学専攻の学生諸氏（福澤 勇輝氏、鈴木 唯氏）の精力的な取り組みにより進展したものである。蒸気吸着測定では、本学電子科学研究所の野呂 真一郎准教授に大変お世話になった。全ての方々に厚く御礼申し上げます。本研究は科研費特定領域研究「フォトクロミズム」、新学術領域研究「配位プログラミング」、本学 GCOE プログラム「触媒が先導する物質化学イノベーション」、JST さきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」の支援を受けて実施されたものである。

参考文献

- [1] H. Hara *et al.*, Dalton Trans. **40**, 8012 (2011).
- [2] A. Kobayashi *et al.*, Dalton. Trans. **41**, 1878 (2012).
- [3] A. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. **50**, 2061 (2011).
- [4] A. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. **51**, 7508 (2012).

* akoba@sci.hokudai.ac.jp

Pressure effects on hollow iron oxide nanoparticles

M. Mito^{1,*}, N. J. O. Silva², A. Millán³, F. Palacio³, A. Cabot⁴, Ò. Iglesias⁵, A. Labarta⁵

¹Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550, Japan

²Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

³Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

⁴Universitat de Barcelona and Catalonia Energy research Institute, Barcelona, Spain

⁵Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

Pressure effects on hollow iron oxide nanoparticles were investigated through XRD experiments and magnetic measurements. The pressure dependence of coercive field H_c exhibited the minimum at around 3 kbar, whereas the saturation moment M_s showed the maximum at around 9 kbar. The effective anisotropy constant K_{eff} , estimated from $K_{\text{eff}} \sim H_c M_s$, did not change below about 4 kbar, and afterward it exhibited a monotonous increase against the increase of pressure. The change in K_{eff} is qualitatively consistent with that of lattice parameter, suggesting that it originated from the structural deformation of especially the surface.

1 Introduction

Pressure is a thermodynamical parameter on which changes in structural and magnetic properties are commonly observed. In the case of nanoparticles (NPs), pressure induces changes in the transition temperature, changes in susceptibility and magnetization, changes in the hysteresis cycles and changes in the effective anisotropy energy barrier. The effect of pressure in the nanoparticles (NPs) can be divided into the effect of core and surface [1-6]. Core/shell models have been successfully used in the context of magnetic properties of maghemite NPs. These models often consider that the particles are constituted by a bulk-like core and a surface (namely shell). The origin of this surface magnetic behavior is associated to incomplete coordination of superficial ions and to the likely occurrence of surface structure defects

Since maghemite core and shell properties have a different pressure response [1, 2], one can expect that maghemite particles with different geometry have a different behavior with pressure, allowing a better insight on the magnetic properties of core and shell [6]. Hollow maghemite NPs are an exotic and interesting system where the relevance of surface was highlighted and where this geometry effect is expected to be apparent [7, 8]. Accordingly, we investigated the effect of pressure in hollow maghemite NPs, and we compared this effect with that observed in solid maghemite NPs obtained by polymeric-assisted synthesis and non-aqueous routes [6]. Herein we report the pressure effect on hollow maghemite NPs.

2 Experiment

Hollow iron oxide NPs were obtained by the nanoscale Kirkendall effect following a previously reported procedure [7]. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at room temperature as a function of pressure up to 30 kbar using a cylindrical imaging plate diffractometer at the Photon Factory of the Institute of Materials Structure Science at the High Energy Accelerator Research Organization (KEK) [9]. The

wavelength of the incident X-ray was $\lambda = 0.68850(2)$ Å. Pressure was applied using a diamond anvil cell, which consisted of two diamond anvils with flat tips of diameter 0.8 mm and a 0.3-mm-thick CuBe gasket. The pressure was calibrated by the ruby fluorescence method [10]. The maghemite NPs and a few ruby crystals were held along with a pressure-transmitting medium (fluorinated oil, FC77, Sumitomo 3M Co., Ltd.) in a sample cavity of diameter 0.4 mm located at the center of the CuBe gasket. The analysis of the diffraction patterns was performed by Rietveld refinement using the FullProf package [11]. The size effects were treated with the integral breadth method using the Voigt model for both the instrumental and intrinsic diffraction peak shape considering a Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt convoluted with axial divergence asymmetry function to describe the peak shape. The contribution of the finite size of the NPs crystallites to the peaks broadening was taken into account by an isotropic model yielding an average apparent size.

For the magnetic measurements, the pressure was generated by a piston-cylinder-type CuBe pressure cell that was designed to be inserted into a commercial superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (Quantum Design, MPMS) [12]. The maghemite NPs were held in the Teflon cell, which was installed in the pressure cell along with the pressure-transmitting medium (Apiezon-J oil) and a few pieces of superconductor tin used as a manometer. The pressure at liquid-helium temperature was estimated by the shift in the superconducting transition temperature of tin [13]. The ac magnetic response was measured as a function of the temperature and the frequency of the ac field. Under an ac field of 4.0 Oe, the in-phase and out-of-phase components of a series of first-order harmonic components were detected from the Fourier transform of the SQUID voltage, which was measured after modification of the phase delay due to the eddy current of CuBe at each frequency.

3 Results and Discussion

TEM micrographs of the hollow sample show the expected geometry of core/shell hollow/solid NPs with an average diameter of about 8 nm and a low size dispersion. The iron oxide shell has about 3 nm, being polycrystalline. XRD patterns of the hollow sample show the existence of NPs with a spinel structure consistent with magnetite/maghemite (Fig. 1(a)). The patterns can be well reproduced by considering the $P4_332$ space group and a peak broadening due to finite size effects. The average apparent size at room pressure is about 2.2 nm (Fig. 1(b)), in good accordance with the 3 nm crystalline domains observed by HRTEM. The cell parameter decreases monotonically with pressure, whereas the average apparent size has no defined trend having values in the 2.1 to 2.4 nm range (which is probably close to its error bar).

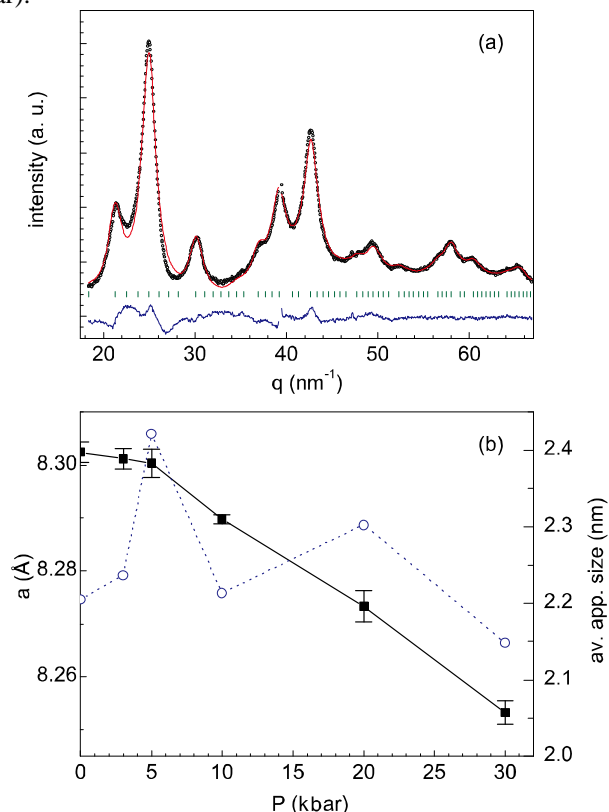


Fig. 1: (a) Room temperature and ambient pressure X-ray diffraction (XRD) pattern of the hollow maghemite NPs. Continuous (red) line corresponds to Rietveld refinement of a spinel as described in the text, vertical lines represent the position of allowed Bragg peaks, while horizontal (blue) line represents the fit residues. (b) pressure dependence of the cell parameter a (left scale, full symbols) and average apparent size (right scale, open symbols); solid lines are eye guides.

At low temperature, magnetization shows hysteresis with field (Fig. 2(a)). The coercive field H_c and the magnetization at the maximum field used in the experiment (denoted as M_s) are pressure dependent, increasing and decreasing with pressure, respectively (Fig. 2(b, c)). Taking into account these two dependencies, it is

possible to evaluate the pressure dependence of the effective anisotropy constant K_{eff} , since $K_{\text{eff}} \sim H_c M_s$. Despite the opposite trends of H_c and M_s , K_{eff} increases with pressure, anticipating a pressure dependence of the anisotropy energy barrier.

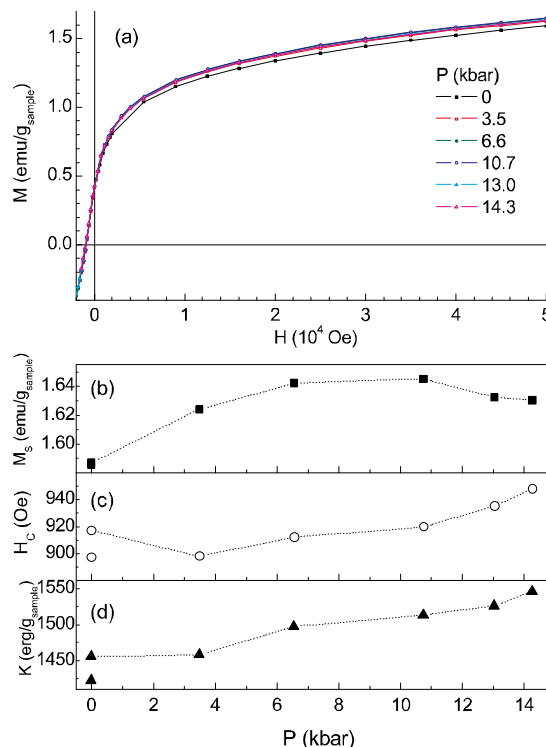


Fig. 2: (a) Field dependence of the magnetization of hollow NPs measured at decreasing fields after zero-field cooling and obtained at selected pressures and $T = 5$ K. Pressure dependence of the (b) magnetization at high field (5×10^4 Oe) M_s obtained at $T = 5$ K, (c) coercive field H_c and (d) effective anisotropy constant K_{eff} . Lines are eye guides for data obtained at increasing pressures. The values obtained at ambient pressure after pressure release are shown as isolated symbols.

Pressure dependence of effective anisotropy constant K_{eff} was qualitatively consistent with that of lattice parameter. It suggested that the pressure response originated from the structural deformation of the surface, which is sensitive to the external strain. In the nano-scale magnet, strain tuning via the particle surface can be a promising approach for artificial manipulation of magnetic properties.

References

- [1] K. Komorida, M. Mito *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 202503 (2009).
- [2] K. Komorida, M. Mito *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 202503 (2009).
- [3] K. Komorida, M. Mito *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e800 (2007).
- [4] M. Mito *et al.*, *J. Appl. Phys.* **113**, 44302 (2013).
- [5] T. Tajiri, M. Mito *et al.*, *J. Appl. Phys.* **110**, 044307 (2011)

- [6] N. J. O. Silva, M. Mito *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **335**, 1 (2013).
- [7] A. Cabot *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10358 (2007).
- [8] A. Cabot *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 094419 (2009).
- [9] A. Fujiwara *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1241 (2000).
- [10] G. J. Piermarni *et al.*, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [11] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [12] M. Mito, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **76**, 182 (2007).
- [13] L. D. Jennings, C. A. Swenson, *Phys. Rev.* **12**, 31 (1958).

* mitoh@tobata.isc.kyutech.ac.jp

脂質および界面活性剤の自己組織化における水の役割

Cooperative role of water on the self-assembly of lipids and surfactants

菱田真史*

筑波大学数理物質系化学域, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

Mafumi Hishida*

Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

1 はじめに

脂質や界面活性剤、高分子、液晶、ゲルといったソフトマターは溶媒中で自己組織化し、ミセルや膜といった特徴的な構造を作ることが知られている。たとえば種々の生体分子は水中で決まった構造を作ることによってその機能を発現していることが知られる。生体分子を含むソフトマターの物性や機能を理解する上で、それらがどのように自己組織化するのかそのメカニズムを明らかにすることが重要である。

これまで自己組織化構造形成は構造間に働く相相互作用 (e.g. van der Waals 相互作用) が決定づけていると考えられてきた。しかし一方で、溶媒中に分散したソフトマターは溶媒和を受け、その周囲にはバルクとは異なる溶媒が存在すると考えられている。このバルクとは異なる溶媒が存在することが、自己組織化に対してどのように影響しているのかについては全く分かっていなかった。そこで今回はもっとも一般的な溶媒である水を用い、バルクとは異なる水、つまり水和水が脂質および界面活性剤の自己組織化構造形成にどのように関わっているのかを明らかにするために実験を行った。

水と状態と構造形成の相関を観測するためには複数の実験を組み合わせることが重要である。我々は水と状態を観測するために、近年急速に発展しつつあるテラヘルツ分光法を用いた。我々はこれを用いることによって脂質の詳細な水と状態を観測できることを先に示しており、その水と状態が nm スケールに及ぶことも示している[1]。この距離スケールは自己組織化構造が変化する際に重要な種々の相互作用が働く距離と同等のため、水と状態がこういった構造変化や相互作用に影響を持つ可能性を示唆している。水と状態の観測と平行して、自己組織化構造の変化がどのように起こるのかを X 線小角散乱法を用いて観測した。それらの結果を組み合わせることで水と状態と構造形成に相関があるのかどうかを観測した。

脂質および界面活性剤の二つの系においてこの相関を研究した。一つ目は、温度変化によってヘキサゴナル構造—ミセル構造—ラメラ構造と自己組織化構造の相転移を見せる非イオン性界面活性

剤を用い、これらの相転移の際に水と状態がどのように変わるのかを調べた。二つ目に、ラメラ相から逆ヘキサゴナル相へと相転移する二種類の中性脂質を用い、それぞれの水と状態の違いを調べた。さらにその違いがそれぞれの脂質における相転移とどのように関わっているのかを調べた。

2 実験

X 線小角散乱は Photon Factory BL6A で行った。カメラ長は約 1 m で X 線の波長は 1.5 Å、検出器は CCD (浜松ホトニクス) を用いた。試料の温度制御はメトラートレド社製の FP900 温度制御システムを X 線散乱用に改良したものをを用いた。また二つ目の実験で行った微小角入射 X 線小角散乱 (GISAXS) は台湾の放射光施設 NSRRC の BL23A で行った。X 線の波長は 0.82 Å、入射角は 0.2° で固定して測定した。カメラ長は約 1.8 m、検出器は CCD (Marreseach) を用いた。サンプルの温度および湿度コントロールはビームライン備え付けのものを用いた。

水と状態の観測に用いたテラヘルツ時間領域分光装置は京都大学 iCeMS 田中グループで作成したものをを用いた。これは我々がこれまでも用いてきたもの[1]と同じであり、バルク水によるテラヘルツ光の吸収を防ぐために全反射分光法を用いて観測を行った。

一つ目の実験では C₁₂E₅ を非イオン性界面活性剤として用いた。水に対する濃度を 45 wt% に固定した。二つ目の実験では中性のリン脂質 POPC (PC 脂質) と POPE (PE 脂質) を用いた。これらの二つの脂質は疎水基が全く同じであり、親水基頭部の化学構造がわずかに異なる。

3 結果および考察

3.1 非イオン性界面活性剤の構造相転移に伴う水と状態の転移[2]

はじめに非イオン性界面活性剤 C₁₂E₅ の水と状態の温度依存性についてテラヘルツ分光法を用いて測定した。温度は 10~70 °C の範囲で 5 °C 刻みで測定を行った。テラヘルツ時間領域分光法では 0.5~2.6 THz の周波数領域で複素誘電率の実部と虚部を決めることができた。純水の結果から虚部の

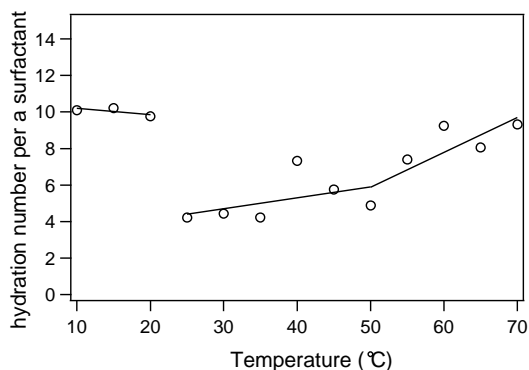


図 1: テラヘルツ分光法によって求めた $C_{12}E_5$ の水和数の温度依存性

スペクトルがどれだけ減少したかを見積もることで、どの程度の量のバルク水が水和水になったかを知ることができる。この手法を用いて界面活性剤一分子に対する水和水の量を求めたものを図 1 に示す。温度変化によって水和水の量が変化していることが分かる。とくに 20 ~ 25 °C において水和数に大きな飛びが、50 °C 付近で傾きが変化していることが分かる。つまりこの 2 点において水和状態が相転移的な挙動を示していると言える。

そこで次に界面活性剤の自己組織化構造が温度変化によってどのように変化するのかを X 線小角散乱を用いて調べた。その結果を図 2 に示す。20 °C 以下ではヘキサゴナル相、25~50 °C ではミセル相、50 °C 以上ではラメラ相を示すプロファイルが得られた。

注目すべき点はこの自己組織化構造の相転移温度 (25 °C、50 °C) が先に得られた水和状態の転移温度とよく合うことである。つまりこのことは、界面活性剤の構造相転移に伴って周囲の水の状態

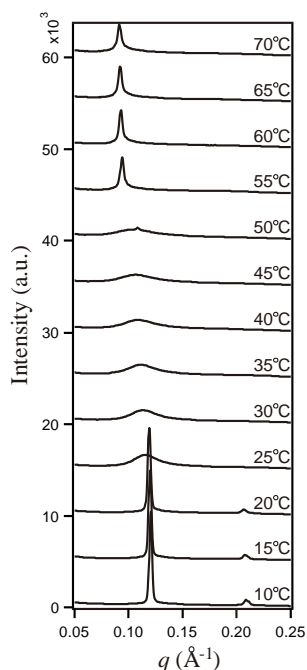


図 2: $C_{12}E_5$ 溶液の X 線小角散乱プロファイルの温度依存性

も転移しているということを示唆している。水和状態の転移が構造の転移を引き起こすのか、その逆なのかは不明であるが、これまでに考えられていたように水はただの均質な溶媒であって、構造の変化には関係がないという考え方は正しくないということが明らかになった。

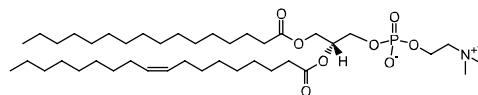
3.2 PC 脂質および PE 脂質の水和状態の違いとそれによって異なる相転移挙動[3]

上記の界面活性剤の結果から、自己組織化構造と水和状態の間には相関があることが分かった。そこで次に、水和状態が異なると構造の変化の様子にどのような違いがみられるのかを中性のリン脂質を用いて実験を行った。PC 脂質と PE 脂質では図 3 のように親水基頭部の構造がわずかに異なる。そこでまずこの二つのリン脂質の水和状態がどのように異なるのかをテラヘルツ分光法を用いて観測した。その結果、そのスペクトルは同じ濃度、同じ温度であっても大きく異なることが明らかになった。これは親水基頭部の化学構造がわずかに異なるだけで水和状態が長距離に渡って大きく異なっていることを示している。

そこでこの水和状態の違いが脂質のラメラ構造の形成およびその構造相転移にどう変わるのかを調べるために、X 線小角散乱によって完全に水和された状態 (バルクに過剰な水が十分ある状態) での膜間距離を、微小角入射 X 線小角散乱によって湿度を変化させて水和状態を無理矢理変化させたときの構造変化の様子を観測した。

まず図 4 に完全水和した条件で、それぞれの脂質のラメラ相での水相の厚みを示す。PC 脂質と PE 脂質では脂質膜の構造は似通っているのにかかわらず、その間に挟まれた水の量は平衡状態で大きく異なることが分かる。次に、それぞれの脂質をフィルム状に基板に作成し、周囲の湿度をコントロールすることによって水和状態を変化させながら膜の構造変化を観察したところ、どちらの脂質でも湿度が高いときにはラメラ相、湿度を下げていくとあるところから逆ヘキサゴナル相が現れることが分かった。なお、このラメラ-ヘキサゴナル相転移は、細胞分裂の際などに生体膜同士が融合する過程の中間状態であると考えられており、そのメカニズムを理解することは重要である。

POPC



POPE

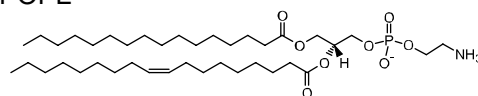


図 3: 中性リン脂質 POPC (PC 脂質) および POPE (PE 脂質) の分子構造

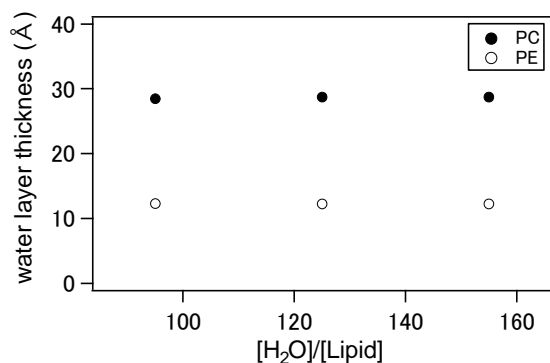


図 4：完全水和条件 ($[H_2O]/[Lipid] > 40 \text{ mol/mol}$)における各脂質ラメラ相での水相の厚み

図 5 に示すのは、湿度を変化させた時のそれぞれの脂質の相転移点での散乱プロファイルである。ここで重要なのは、PC 脂質では湿度が 65%程度で相転移しているのに対して、PE 脂質ではそれが 86%程度と高いこと、また、相転移点での散乱パターンが似たパターンを示していることである。つまり、湿度を下げた時に膜間距離があるところより小さくなったときにこの相転移が起こるが、その膜間距離への達しやすさは各脂質によって異なるということを示している。

先ほどのテラヘルツ分光による水和状態の観測結果と合わせると次のようなことが考えられる。つまり、リン脂質の親水基頭部のわずかな化学構造の違いが長距離に渡って水和状態の変化を引き起こす。その水和状態の違いによって水和水の化学ポテンシャルは当然異なることになる。その結果、完全水和の条件でも膜間に入っていく水の量が大きく異なることになる。さらにそこから湿度を下げたときにも膜間からの水の抜けやすさが異なり、同じ湿度でも到達できる膜間距離が異なることになる。ある膜間距離に到達することがラメラ相から逆ヘキサゴナル相への相転移に重要であるので、水和状態の違いによってこの膜間距離への到達しやすさが大きく異なることになる。つまりまとめると、水和状態が相転移挙動に大きく関わっているということが出来る。

4 まとめ

X 線小角散乱、テラヘルツ分光、微小角入射 X 線小角散乱を相補的に用いることで、界面活性剤および脂質の自己組織化構造の相転移に周囲の水がどのように関わっているのかを調べた。その結果、いずれの場合でも構造相転移と水和状態には大きな相関があることが分かった。これまでソフトマターの自己組織化において水はただのバックグラウンドとして扱われてきたが、実際には積極的に自己組織化に関わっていると言え、それは生体分子にも当てはまると言える。つまり生体中での水の役割の一端を理解したともいえる。しか

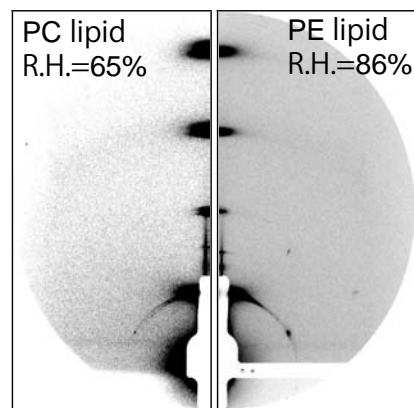


図 5：ラメラ逆ヘキサゴナル相転移点での各脂質の GISAXS プロファイル

し現時点では構造形成と水和状態の間に相関があることが分かっただけで、詳しい関係性についてはほとんど分からない。今後水と状態を取り入れた構造間の相互作用モデルの構築など、理論面も含めた幅広い研究が必要となると考えられる。

謝辞

X 線小角散乱実験は Photon factory BL6A で行われました (課題番号 2009G602 および 2011G516、2011G550)。その際、五十嵐教之准教授 (KEK)、清水伸隆特別准教授 (KEK) には実験サポートで大変お世話になりました。微小角入射 X 線小角散乱は NSRRC (台湾) の BL23A で行われました (課題番号 2011-1-150-5)。その際の実験のサポートでは山田悟史助教 (KEK)、U-Ser Jeng 博士 (NSRRC) に大変お世話になりました。またテラヘルツ分光実験は京都大学 iCeMS 田中グループにて行われました。その際に田中耕一郎教授には実験を教わる場所から結果についての議論まで大変お世話になりました。また各 X 線散乱の実験結果、および全体をまとめた実験結果の考察については筑波大学の齋藤一弥教授、山村泰久准教授と議論させていただき、有意義なご意見を多数頂きました。みなさま大変ありがとうございました。

参考文献

- [1] M. Hishida, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 158102, (2011).
- [2] M. Hishida, K. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 284113, (2012).
- [3] M. Hishida, K. Tanaka, Y. Yamamura, K. Saito *submitted*.

成果 (オプショナル)

- 1 日本分光学会テラヘルツ分光部会 ポスター奨励賞

* hishida@chem.tsukuba.ac.jp

NEXAFS and XPS Study on Carbon Nanotube Formation Process by Surface Decomposition of SiC

Takahiro Maruyama^{1,*}, Takatoshi Yajima¹, and Kenta Amemiya²

¹Department of Applied Chemistry, Meijo University, Nagoya 468-8502, Japan

²Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Carbon nanotube (CNT) growth by surface decomposition of SiC is a unique growth technique, because zigzag-type CNTs are selectively formed only by heating SiC crystals in a vacuum without any catalysts. At the initial stage of CNT formation, nanosized hemispherical structures composed of carbon atoms are formed on SiC surface [1]. These “carbon nanocaps” determined the structure of CNTs, such as the number of walls, diameter and chirality [2]. Therefore, clarifying the formation process of carbon nanocaps would lead to control of the CNT structure. In this study, we carried out XPS and NEXAFS measurements at high temperature to investigate the formation process of carbon nanocaps.

2 Experiment

After HF etching, 6H-SiC(000-1) substrates were placed in a high vacuum chamber. Then, the samples were gradually heated to an intended temperature, followed by annealing under a H₂ ambient for 30 min. The sample temperature was monitored with a pyrometer. After exhausting the H₂ gas, XPS and C K edge NEXAFS spectra were measured at BL-7A, keeping the sample at the heating temperature. The photon energy used for XPS measurements was 430 eV.

3 Results and Discussion

Decomposition process of SiC surface was investigated by XPS measurements. Fig. 1 shows the variation of intensity ratio of Si 2p peak to C 1s peak in XPS spectra measured for SiC(000-1) surfaces, as a function of the heating time. The heating temperatures measured by the pyrometer are also shown. The relative intensity of Si 2p peak decreased rapidly above 1230°C, which was caused by desorption of Si atoms. At 1380°C, the Si peak became negligible, indicating that the surface of SiC was covered with carbon layers. Taking into account the escape length of photoelectron, the thickness of carbon layer were estimated to be larger than 5 nm at this temperature, indicating the formation of carbon nanocaps.

To investigate the crystallization process of carbon nanocaps, we carried out NEXAFS measurements for SiC(000-1) surfaces. In this measurements, we carried out NEXAFS measurements at two incidence angles (30° and 90°), to estimate the orientation of C-C bonds on the SiC surface. Fig. 2 shows the intensity ratios of π^* peaks measured at 30° to that at 90° as a function of the heating

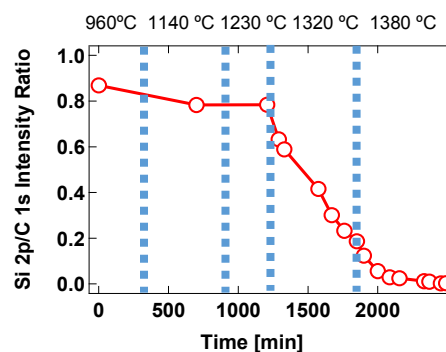


Fig. 1 The intensity ratio of Si 2p peak to C 1s peak in the XPS spectra as a function of heating time.

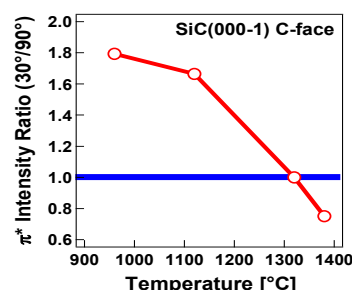


Fig. 2 The relative intensity of π^* peak measured at 30° to that at 90° as a function of temperature.

temperature. Below 1200°C, the relative intensity of normal incidence was weaker than that at 30°. As the temperature increased, the former became larger than the latter, indicating the change of C-C bond orientation. That is, the C-C bonds were parallel to the surface at first, but they inclined and became perpendicular to the SiC surface, as the temperature rose. Taking into account the results of the QM/MD calculation [3], we consider that the graphene flakes formed on the surface were curved by the dangling-bonds on SiC(000-1) face, leading to the orientation change of the C-C bond and that this induced the formation of carbon nanocaps.

References

- [1] M. Kusunoki et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 531.
- [2] T. Maruyama et al. *Chem. Phys. Lett.* **423** (2006) 317.
- [3] Z. Wang et al. *J. Phys. C111*, **12960** (2007).

*takamaru@meijo-u.ac.jp

Technical Research for High Quality X-ray Diffraction Measurement Using Open-flow Cryostat at BL14A

Terutoshi Sakakura¹, Takahiro Nakano¹, Hiroyuki Kimura¹, Yoshihisa Ishikawa², Yukio Noda^{1,*}

¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

²High Energy Accelerator Research Organization, KEK Tokai Campus, 203-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1106

1 Introduction

Accuracy of diffracted intensity and high resolution are the most important two factors for quite accurate electron density measurement in crystals. In this regard, beamline 14A is the most sophisticated facilities. The beamline equips four-circle diffractometer installing avalanche photodiode detector (APD) whose counting loss is less than 1% up to 10^8 cps, and the four-circle diffractometer enables ψ -rotation which is effective to avoid contaminations due to multiple diffractions. Whereas the intrinsic qualification of this beam line is quite high, when open-flow cryogenic cooler is attached and the specimen is cooled, Bragg peak profiles are often splintered and integrated intensities are not correctly measured. The same problem is reported at German synchrotron beamline [1]. Since our aim is to determine the displacement of atoms which account for faint spontaneous polarization growing along b -axis in multiferroic YMn_2O_5 under $\sim 40\text{K}$, the splinter problem must be overcome. Therefore, we tried to investigate the cause of the problem squarely.

2 Experiment

At first, we have tried to detect the cause of splinter of Bragg peak profiles. Si single crystals were spherically grinded and mounted on three types of rod having different thermal conductivity; (A) sapphire rod, (B) borosilicate glass rod, and (C) sapphire rod but whose head is replaced with borosilicate glass rod within $\sim 1\text{mm}$ using epoxy adhesive. These specimens are cooled to $\sim 90\text{K}$ using open-flow cryogenic cooler, and Bragg peak profiles are observed.

The second test was aimed to find the countermeasure and evaluate its effect. Since the first test suggested that the thermal disconnection around the specimen from room temperature gasses can improve the shape of peak profiles, the borosilicate glass rod mounting the specimen on was coated by polyimide film remaining $\sim 1\text{mm}$ from

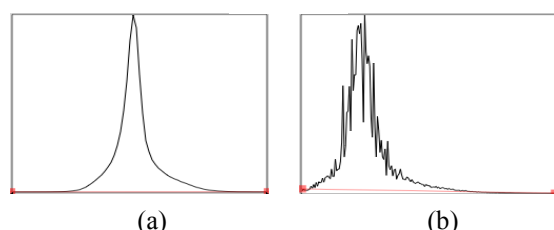


Fig. 1: Bragg peak profiles blocking sheath gas (a) and without blocking (b) using polyimide film.

the top kept uncoated. Then, the specimen was cooled to $\sim 23\text{K}$ using cold He gas flow and integrated intensities were collected using bisect setting and ψ -rotated setting. Spherically shaped single crystal of YMn_2O_5 whose diameter is $245\mu\text{m}$ is used as a specimen, and 0.75392\AA beam monochromated using Si111 double single crystal monochromator is used as incident.

3 Results and Discussion

From the first test, broken Bragg peak profiles were observed for Specimen B and C, whose heads were both borosilicate glass and less conductive thermally. But for Specimen A, profiles were fine. After several other tests, we concluded that the thermal fluctuation near the boundary of the room temperature sheath gas and the cold He gas causes the expansion and contraction of borosilicate glass rod. Since we also confirmed that sapphire rod wormed by room temperature gases could heat the specimen unfavorably, we tried to block the room temperature sheath to hit the borosilicate glass rod. Figure 1 shows the result of before and after the polyimide film coating explained in the former section. Figure 2 shows the $F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$ plots for bisect-setting and ψ -rotated one. Even though, R-factor is still $\sim 2.5\%$ and still have room for improvement, we could solve the structure roughly in both measurements.

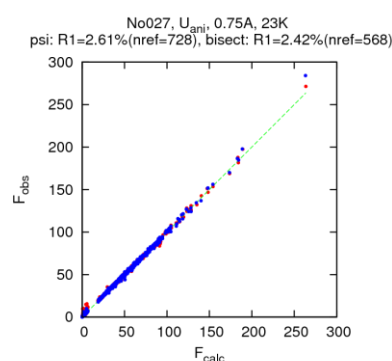


Fig. 2: $F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$ plots for bisecting data collection (in red), and ψ -rotated one (in blue).

References

- [1] Y. Drees *et. al.* *DESY Photon Science Annual Report2010*, http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2010/20101258.pdf

* ynoda@tagen.tohoku.ac.jp

末端水酸基含有液晶の新奇なフラストレイトスメクチック C 相 ～ μ ビーム X 線回折による解析～

高西 陽一¹、木本 泰裕¹、大塚 洋子²、飯田 厚夫³

¹ 京都大学大学院理学研究科物理第一分野 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

² 東京工業大学技術部 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

³ 放射光科学研究施設、〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

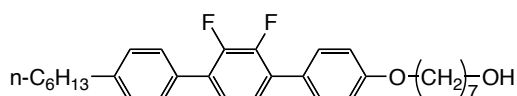
1 はじめに

水酸基を有する液晶分子 I-7 (図 1) においては、3 つの SmC 相(高温側から SmC, SmC', SmC'')が発現することが吉澤らにより報告されている[1]。3 相間の相転移は偏光顕微鏡による組織観察でも明確に観測できる。X 線回折測定(XRD)を行うと、SmC 相にはモノレイヤー周期構造に対応する 1 分子長に近い回折ピークのみが観測され、SmC'相, SmC''相にはバイレイヤー構造の形成を示す 2 分子長に近い回折ピークも観測される[1]。バイレイヤー構造は水酸基同士の水素結合により形成されると考えられるが、SmC'相と SmC''相の構造の違いについてはよく分かっていなかった。

本研究では、水平配向試料を用いて μ ビーム小角広角 X 線回折測定を行うことで SmC'相と SmC''相の構造の違い、特に層内の分子配向を解明し、水素結合によるバイレイヤー構造形成に対する知見を深めることを試みた。

2 実験

使用した液晶は図 1 に示す、末端に水酸基を有する I-7 である。水平配向試料は厚さ 80 μ m の ITO 電極付きガラスにラビング処理を施した 12 μ m のサンドイッチセルに封入し、一様配向ドメインを得た。



Iso 146.5°C N 123.5°C SmA 117°C SmC 109.8°C
SmC' 98.2°C SmC'' 95°C Cryst.

図 1: I-7 の化学構造と相系列。

この配向液晶に対して μ ビーム X 線散乱測定を行った。実験は KEK-PF BL-4A で行った。多層膜モノクロメータで入射 X 線を 14 keV に単色化し、K-B 型集光ミラーにて試料に X 線を照射する。試料位置でのビーム幅は約 3 μ m 四方である。まず試料を入射 X 線に対して垂直な軸で ω 回転させて層構造周期に対応する小角回折が観測される最適なブラッグ条件の角度を見つける。その条件で広角散乱測定を行い、層内分子配向を反映するハローピークを観測した。検出器には I.I+CCD を用いた。層周期

による回折ピークと、層内分子配向を反映するハローのピーク強度は大きな差があるので(約 1000 倍程度)、小角部に約 2.6mm 厚のアルミ円盤を検出器直前に取り付け、層構造回折強度を減衰した。カメラ長は約 16cm、広角散乱測定における一回の積算時間は約 1 時間程度である。

3 結果および考察

図 2 に I-7 の 3 つの SmC 相における、二次元小角 X 線回折像を示す。高温側の SmC 相では 28Å 程度の層周期回折ピーク((002)とする)が観測される(図 2(a))。分子長が 31Å 程度であるので、SmC 相はモノレイヤー構造を形成していることがわかる(図 2(d))。一方一番低温側の SmC''相では、その倍の周期に対応する回折((001)とする)も観測されるようになる(図 2(c))。このことから SmC''相は隣接層間の二分子が会合した、バイレイヤー構造を形成していることがわかる(図 2(f))。注目すべきは中間の SmC'相で、SmC 相で観測されたモノレイヤー構造に起因するピークの他に小角側に分裂したピーク((101),(-101)とする)が観測される(図 2(b))。これは層面内方向にも周期変調が存在していることを示すもので、長軸方向に極性基をもつ液晶分子の SmA 相では以前から観測されていたものである[2]。

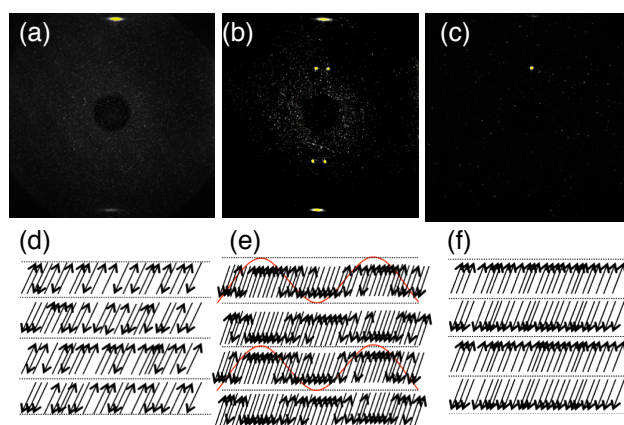


図 2: 3 つの SmC 相の 2 次元小角 X 線回折像 (a~c)と対応すると思われる層構造(e~f)。(a),(d)が SmC 相、(b),(e)が SmC'相、(c),(f)が SmC''相で、矢印は分子の極性基の方向を示す。(e)はモデルの 1 つである。

SmA 相での面内変調構造は、対称性から 1 つしか考えられなかったが、SmC 相では層面方向の対称性が破れているので、考えられる構造は図 3 の様な 3 通りが考えられる。(図 2(e)は図 3(a)に対応する)

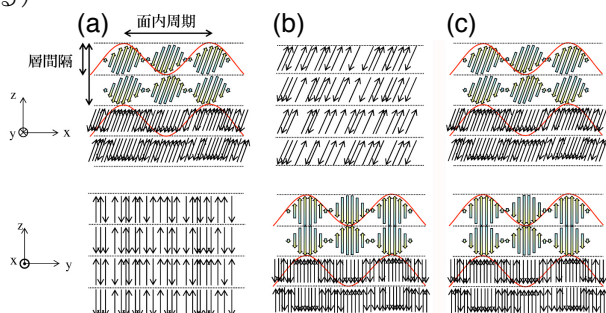


図 3: 考えられる SmC'相の分子配列モデル。(a)は層面内変調周期が分子傾き面方向に、(b)は傾き面に垂直な方向に形成されており、(c)はどちらにも形成されているモデルである。

SmC'相の構造がこれらのどれに対応するのか明らかにするため、小角回折と広角散乱を同時に測定した。結果を図 4 に示す。小角部に面内変調周期に対応する(101), (-101)回折が観測された条件下で広角散乱を測定すると、散乱ピークはほぼモノレイヤー構造に起因する(002)回折ピークに垂直に観測された。またこの相での光学的な傾き角は 13° 程度であることから、この結果より図 3(a)の構造は棄却できる。さらに基板面垂直方向に電場を印加しながら SmC 相より徐冷することで、(101)面をガラス基板面内に垂直な方向に配向させることに成功し、その状態で広角散乱測定を行った所、図 5 に示すように、(002)回折ピークに対して傾いたハローのピークが観測された。このことから、図 3(b)が、SmC' 相の構造に最も適したものであることが結論づけられる。

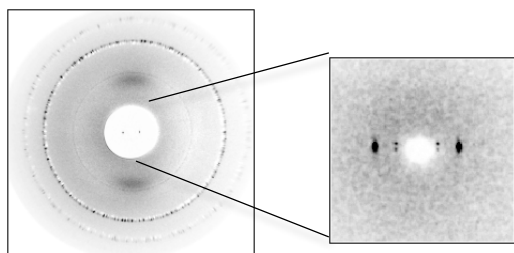


図 4: 電場を印加していない状態での SmC'相の二次元広角散乱像(左)と小角部の拡大像(右)。

4 まとめ

以上の様に、末端水酸基を有する 3 つの SmC 相に関して構造解析を行った。高温側はモノレイヤー構造、低温側はバイレイヤー構造を有しており、中間の SmC'相はその 2 つの構造のフラストレーションによって形成される層面内変調構造をもっていることがわかった。さらに広角散乱測定と小角部の回折方向から、その面内変調方向は分子の傾き面に対して直交した方向であることが明らかになった。

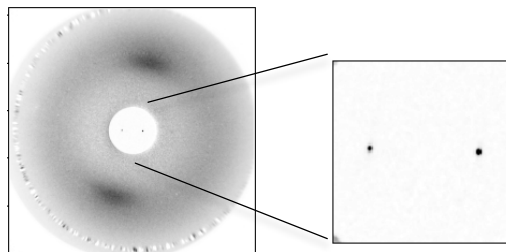


図 5:電場印加処理後の SmC'相の二次元広角散乱像(左)と小角部の拡大像(右)。

謝辞

この研究は主に PF 利用実験課題番号 2011G581 で得た成果である。

参考文献

- [1] A. Yoshizawa, A. Nishizawa, K. Takeuchi, Y. Takanishi and J. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 13304 (2010).
- [2] G. Sigaud, F. Hardouin, M. F. Achard, and A. M. Levelut, *J. Physique* **42**, 107 (1981).

In-situ XAFS Study of Ag Clusters in Ag-type Zeolite-A

Atsushi Nakamura, Masataka Narita, Sho Narita, Yushi Suzuki, Takafumi Miyanaga
Department of Advanced Physics, Hirosaki University, Hirosaki, Aomori 036-8561, Japan

1 Introduction

We studied structural changes of Ag-type zeolite-A in which the mole ratio of Si and Al is 1. The Ag-type zeolite-A cooled to room temperature after heated at 500 C for 24 hours under vacuum or air shows the strong PL (photo luminescence) peaks around 2.1eV. It is reported that the intensity of PL peak is influenced by conditions of the heating step and the kind of atmospheric gas introduced after cooling. As the example the PL curves for various introducing gases are shown in Fig. 1. However, the detail mechanism of PL has not been clear. On the other hand, when the Ag-type zeolite is heated the lattice water molecules are removed, and then the Ag^+ ion is reduced to Ag^0 . It is known that the Ag^0 species forms Ag clusters so it was predicted that the existence of Ag cluster plays an important role on PL mechanism.[1, 2]

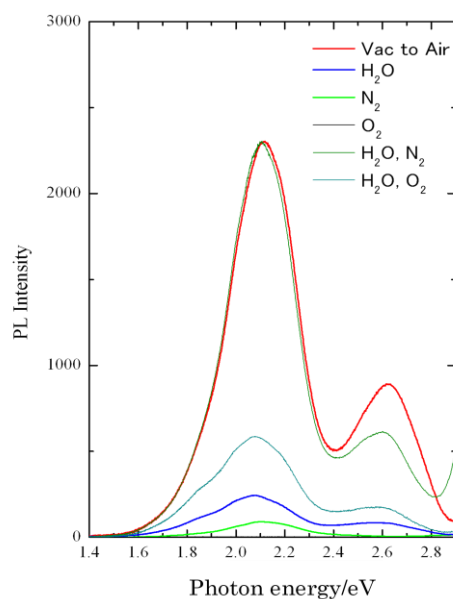


Fig.1: Intensity of PL for various introductory gases.

We have carried out XAFS analysis to study the structure of Ag-zeolite and the role of Ag clusters under various conditions. We investigated the relation between the Ag clusters and the intensity of PL peaks. At the result of previous study, it was concluded that the PL of the Ag-type Zeolite-A is attributed to the Ag clusters [1]. However the conclusion may be somewhat skeptical because the measurement condition of PL and the measurement condition of XAFS analysis are not completely the same. PL intensity measured at 24 hour

passed after air is introduced after cooling. On the other hand, XAFS measurement carried out at almost 1 hour passed after air is introduced because we assumed that the structure of Ag-type zeolite should not change any more than 1 hour. In order to obtain a further exact result, we carried out XAFS measurement at the same condition of PL measurement. And we tried the introduction to other gasses; oxygen, nitrogen, water vapor, and their mixtures to study the origin of the deformation of the Ag clusters.

2 Experiment

We carried out XAFS analysis to study the structure of Ag-zeolite and the role of Ag clusters under various conditions. X-ray absorption spectra of K-edge of Ag were measured at NW-10A with transmission mode. A Si(311) monochromator was used. The EXAFS oscillation function extracted from the X-ray absorption spectra was Fourier transformed by XANADU code [3]. In order to obtain the structural parameters, the EXAFS function was fitted by a non-linear least-squares method using the theoretical parameters calculated by FEFF 8.10 [4].

Figure 2 shows the Ag K-edge Fourier transform spectrum for Ag zeolite-4A at room temperature. measured in atmosphere. The peak around 1.7 Å corresponds to the first neighbor atom of O, the second peak around 2.7 Å corresponds to the second neighbor atom of O and Ag. We carried out 3 shell fitting (1st neighbor atom of O1 and 2nd neighbor atom of O2 and Ag) and investigate the coordination number N and atomic distance r each other. We discuss the existence of Ag clusters by the result of curve fitting.

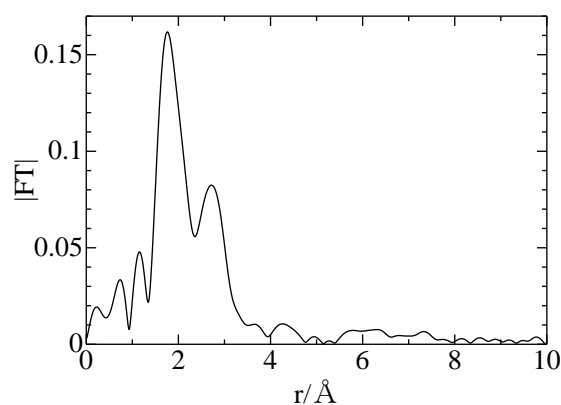


Fig.2: The Ag K-edge Fourier transform spectrum for Ag zeolite-4A measured in atmosphere

Ag type zeolite was heated at 500 C in vacuum. It is reported that Ag clusters were generated by the heating

from the our previous study. After keeping 500 C for 24 hours, they were cooled to room temperature and then various gases are introduced.

3 Results and Discussion

First of all, we show the result of curve fitting before the gases are introduced in Fig.3.

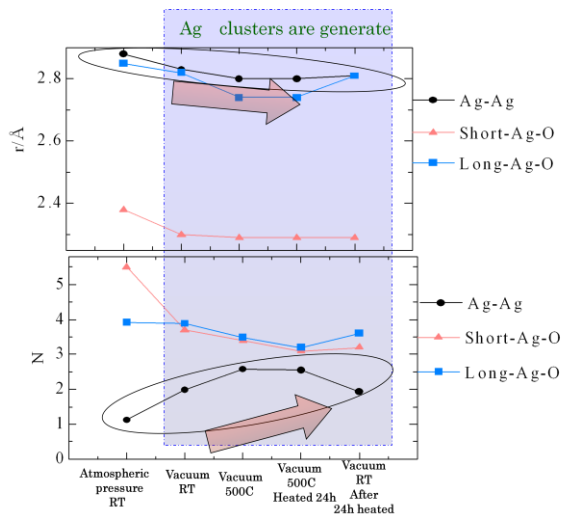


Fig. 3: The change of r and N before the gases were introduced.

It was observed that Ag clusters were generated by heating in vacuum, and the Ag clusters remains after cooling.

Next, we show the result of curve fitting after various gases were introduced. We introduced 4 gases; air, oxygen, water and oxygen, and water and nitrogen. Each curve fitting result is described below. The results are compared with two states; at room temperature in atmosphere and at room temperature in vacuum after heated 24hour.

(I) Air

Figure 4 shows the curve fitting result for the species at 24 hours passed after air were introduced. Strong PL peak is observed when air is introduced. After introducing air, the states of Ag clusters were changed. The value of N and r is similar to the state of room temperature in atmospheric pressure. It indicates the breakdown of the Ag clusters. This result is different from the previous result. It indicated that air lead to break down of Ag clusters, but it needs long time enough to break down the Ag clusters and exists of Ag cluster is not necessary to appear the property of PL.

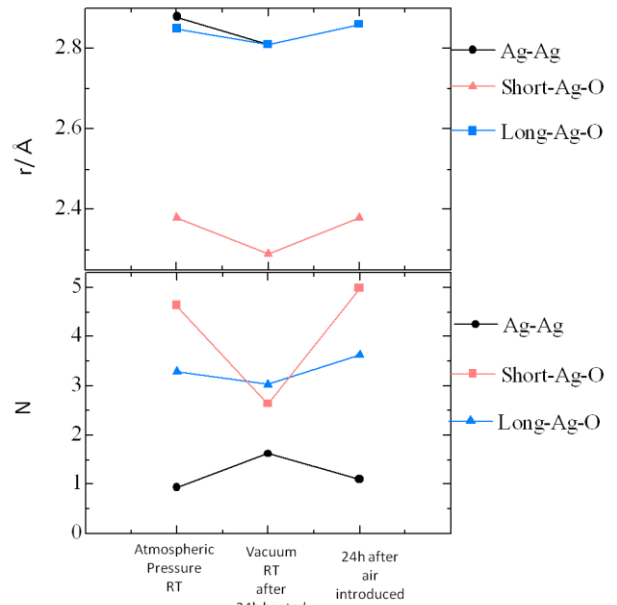


Fig. 4: The change of r and N after the air was introduced.

(II) Oxygen gas

Figure 5 shows the result of curve fitting at 3 hours passed after oxygen introduced. PL peak is not observed when the oxygen is introduced. The values of N and r have not been changed as before the oxygen gas was introduced. It indicated that Ag clusters are exists.

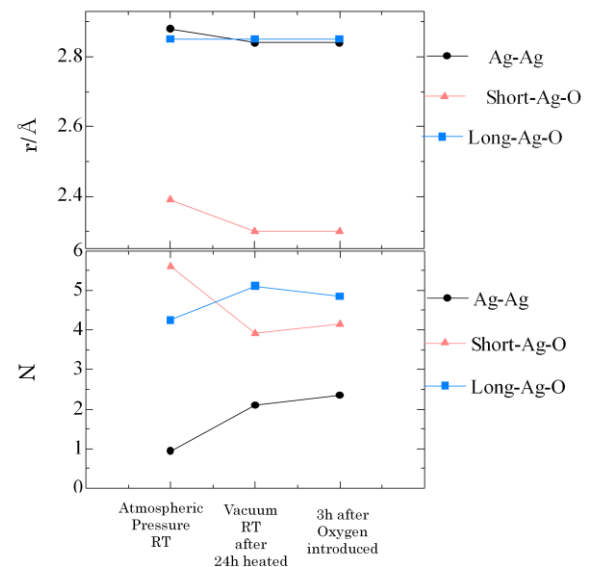


Fig. 5: The change of r and N after oxygen gas was introduced.

(III) Water vapor and Oxygen gas

Figure 6 shows the curve fitting results at 3 hours passed after water and oxygen were introduced. Feeble PL is observed when the water and oxygen were introduced. The result of curve fitting indicated breakdown of the Ag

clusters similar to the case of atmospheric gas is introduced.

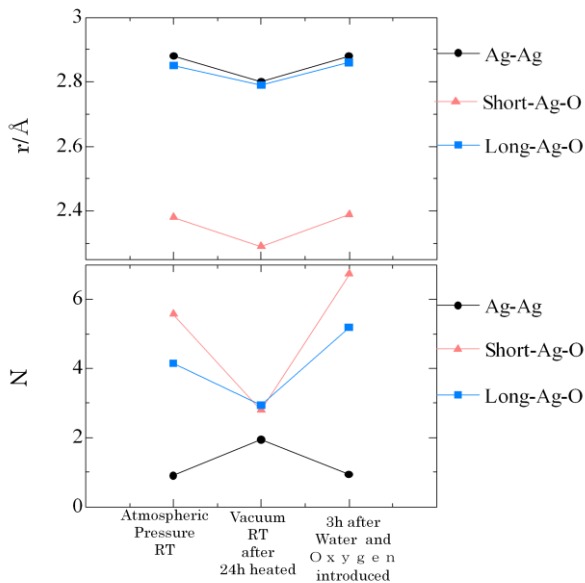


Fig. 6: The change of r and N after water vapor and oxygen gas was introduced.

(IV) Water vapor and nitrogen gas

Figure 7 shows the result of curve fitting at 18 hours passed after the water and nitrogen introduced. Strong PL is observed when water and nitrogen are introduced. The result of curve fitting indicated the breakdown of Ag clusters.

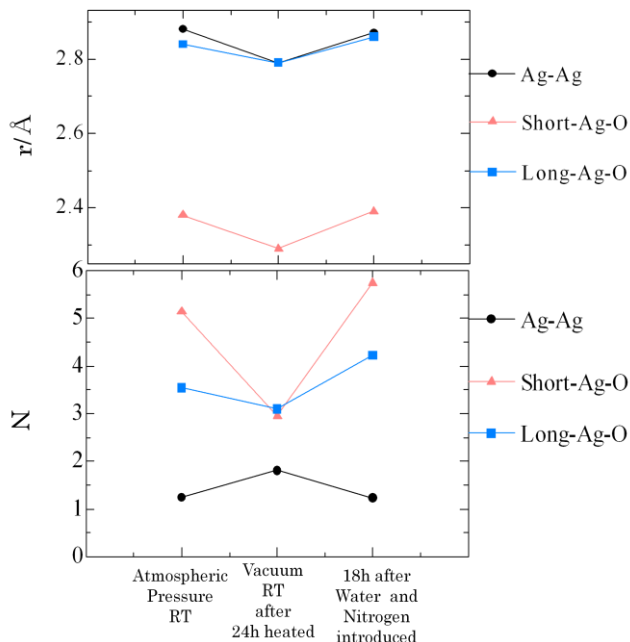


Fig. 7: The change of r and N after water vapor and nitrogen gas were introduced.

These results are summarized in Table 1. The results of the process for the nitrogen gas and for the water vapor are additionally presented. From the present results, it was found that the Ag clusters breakdown when the water vapor is introduced. We consider that the deformation of Ag clusters plays an important role of generation of PL peaks and the framework change by formation and deformation of Ag clusters operates the PL peaks.

Table 1. The relation between the intensity of PL peaks and the existence of Ag cluster for various introductory gases.

	Air	Oxygen	Water	Nitrogen	Water and Nitrogen	Water and Oxygen
Intensity of PL	Strong	Not observed	Weak	Weak	Strong	Weak
Existence of Ag cluster	Not exist	Exist	Not exist	Exist	Not exist	Not exist

References

[1] H. Hoshino, Y. Sannohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itoh, T. Shigeno, Y. Osawa and Y. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn*, **77**, 064712-7 (2008).
 [2] H. Hoshino, *Bull. Fac. Educ. Hirosaki Univ.*, **99**, 55-62 (2008)
 [3] H. Sakane, T. Miyanaga, I. Watanabe, N. Matsushashi, S. Ikeda, Y. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4641 (1993).
 [4] A.L. Ankudinov, J.J. Rehr, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).

*takaf@cc.hirosaki-u.ac.jp

Polarized XAFS study of Al *K*-edge for *m*-plane AlGa_xN filmsT.Miyanaga*¹, T.Azuhata¹, K.Nakajima¹, H.Nagoya¹, K.Hazu² and S.F.Chichibu²¹Department of Advanced Physics, Hirosaki University, Hirosaki, Aomori 036-8561, Japan²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials and Dept. Appl. Phys., Tohoku University, Aoba, Sendai 980-8577, Japan

The abstract is optional; if your report is long and an abstract is necessary, please include it here. If an abstract is not necessary, please delete this sentence.

1 Introduction

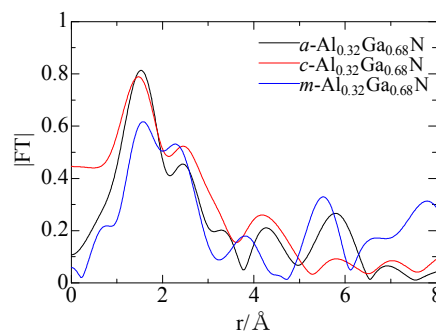
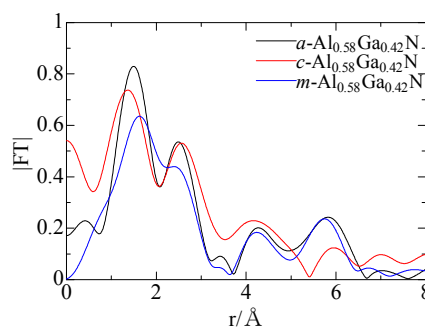
III-nitrides have attracted much attention as materials for blue and ultraviolet light emitters [1]. The most studied member of this group, wurtzite GaN, has a direct band gap of 3.5eV, while pseudo-binary alloy, Al_xGa_{1-x}N, provides a direct gap up to 6.0eV. It is attractive that it covers the wide range of ultraviolet rays. However, its basic physical properties are not fully understood. In this paper, polarized XAFS studies have been carried out for the Al *K*-edge of *m*-plane Al_xGa_{1-x}N thin films. The films (140nm thick, *x*=0.58, 0.32) have been grown up by the NH₃ source molecular beam epitaxy method on *m*-plane GaN substrates [2].

2 Experiment

Al *K*-edge (1560eV) XAFS was measured on BL11A at Photon Factory, KEK, in fluorescence mode using SDD. To measure the polarization dependence XAFS, we set the sample in three alignments: (1) the electric field vector of X ray is parallel to the *a*-axis [11-20], (2) to the *c*-axis [0001], and (3) to the *m*-axis [1-100], respectively.

3 Results and Discussion

Figure 1 and 2 show the Fourier transforms for *a*-, *c*-, *m*-Al_{0.32}Ga_{0.68}N and Al_{0.58}Ga_{0.42}N film, respectively. We analyzed polarization depending XAFS data individually. The step-by-step procedure has been proposed for more precise polarization analyses [3], but in this paper we applied simple two-shell fitting for Al-Al and Al-Ga pairs. The structural parameters are listed in Table.1. For both films, the interatomic distances of Al-Al and Al-Ga for the *a*-axis-polarized spectra are about 3.17 Å which is close to Ga-Ga distance in GaN. On the other hand, those for the *m*-axis spectra are about 3.10 Å which is close to Al-Al distance in AlN. It is suggested that local structures along the *a*-axis of the films are strongly affected by GaN substrates. Next, we estimated the proportion of the second nearest neighbor Al atoms around Al atoms in the films (N_{Al}/N_{Al+Ga}). Those for Al_{0.32}Ga_{0.68}N and Al_{0.58}Ga_{0.42}N films are around 0.6 for each direction, suggesting that Al atoms are almost randomly distributed in the Al_{0.58}Ga_{0.42}N film and are localized in the Al_{0.32}Ga_{0.68}N film within the simple model.

Fig. 1: Fourier transforms for *a*-, *c*-, *m*-, Al_{0.32}Ga_{0.68}N film.Fig. 2 Fourier transforms for *a*-, *c*-, *m*-, Al_{0.58}Ga_{0.42}N film.Table 1. Structural parameters for Al_xGa_{1-x}N EXAFS

	$r_{Al-Al}/\text{\AA}$	$r_{Al-Ga}/\text{\AA}$	N_{Al}/N_{Al+Ga}
<i>a</i> -Al _{0.32} Ga _{0.68} N	3.17	3.17	0.63
<i>c</i> -Al _{0.32} Ga _{0.68} N	3.11	3.18	0.67
<i>m</i> -Al _{0.32} Ga _{0.68} N	3.09	3.10	0.67
<i>a</i> -Al _{0.58} Ga _{0.42} N	3.17	3.18	0.58
<i>c</i> -Al _{0.58} Ga _{0.42} N	3.10	3.11	0.67
<i>m</i> -Al _{0.58} Ga _{0.42} N	3.11	3.12	0.59

References

- [1] F.H.Morkoc and S.N.Mohammad, Science **267**, 51(1995).
- [2] K.Hazu *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 033701 (2010).
- [3] T.Miyanaga *et al.* unpublished.

* takaf@cc.hirosaki-u.ac.jp

Re-entrant Lamellar/Onion Transition with Varying Shear Rate in a Nonionic Surfactant ($C_{14}E_5$)/Water System

Yasutaka OKAMOTO, Mutsumi YAMANOI, Youhei KAWABATA, and Tadashi KATO*

Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

Introduction

There have been reported many studies concerning the effects of shear flow on the structure of the lamellar phase. Among them, the most striking result may be the transition from the lamellar phase to the "onion phase" where all the space is filled by multilamellar vesicles alone [1]. Recently, we have reported the lamellar-to-onion transition with *increasing* temperature under a constant shear rate in the lamellar phase of a nonionic surfactant $C_{16}E_7$ /water system (C_nE_m is an abbreviation of $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$) by using simultaneous measurements of shear stress/small-angle light scattering and shear stress/small angle X-ray scattering (rheo-SAXS) [2, 3]. We have also found the re-entrant lamellar/onion (lamellar-onion-lamellar) transition with varying temperature at the shear rate of 3 s^{-1} in a $C_{14}E_5$ /water system [4]. In the present study, we have performed rheo-SAXS experiments with a stepwise increase and decrease in the shear rate at constant temperature in the same system ($C_{14}E_5$ /water) to find the re-entrant transition along another path.

Experimental

A rheometer AR550 (TA Instruments) is modified for rheo-SAXS experiments. Details of the cell have been reported previously [2]. Measurements were performed on the beamline 6A. The scattered beam was recorded using the CCD area detector covering the scattering vector range from 0.15 to 2.5 nm^{-1} .

Results and Discussion

Figure 1 shows time evolution of 2D SAXS patterns for the radial configuration (we have also measured SAXS in the tangential configuration), shear stress (a), and the diffraction-peak intensity for each direction (b) with a stepwise increase in the shear rate in a $C_{14}E_5$ /water system (35 wt%, 36°C). At the shear rate of 1 s^{-1} , first the most lamellae are oriented with the layer normal along the velocity gradient direction. After 300 s, the peak intensity in the velocity gradient direction takes a small maximum just before the increase in the shear stress and then rapidly decreases. On the other hand, the neutral peak abruptly increases and takes a maximum at about 800 s. As the time elapses further, the intensities in all the directions become equal, corresponding to the formation of onions.

When the shear rate exceeds 200 s^{-1} , the intensities in the velocity gradient and flow directions again deviate from the intensity in the neutral direction. These results suggest that the onion-to-lamellar transition with

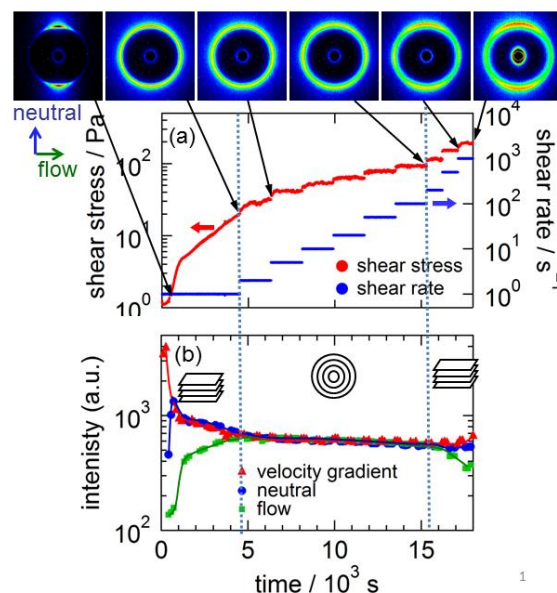


Fig. 1 Time evolution of 2D SAXS patterns for the radial configuration, shear stress (a), and the diffraction-peak intensity for each direction (b) with a stepwise increase in the shear rate (see the scales on the right axis of (a)) in a $C_{14}E_5$ /water system (35 wt%, 36°C).

increasing shear rate. We have also performed rheo-SAXS experiments with a stepwise *decrease* in the shear rate from 1000 to 20 s^{-1} and confirmed that the SAXS pattern becomes isotropic below 200 s^{-1} indicating lamellar-to-onion transition with *decreasing* shear rate.

These results suggest the re-entrant lamellar/onion transition, i.e., lamellar-onion-lamellar transition with varying shear rate. Taking into account the results of our previous studies, we can infer that the onion formation occurs only in the closed region in the temperature-concentration-shear rate diagram.

References

- [1] D. Roux, in "Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow" ed. by M. E. Cates, M. R. Evans, and P. Osborne, Institute of Physics Publishing, Bristol (2000).
- [2] Y. Kosaka, M. Ito, Y. Kawabata, and T. Kato, *Langmuir*, **26**, 3835 (2010).
- [3] M. Ito, Y. Kosaka, Y. Kawabata, and T. Kato, *Langmuir*, **27**, 7400 (2011).
- [4] D. Sato, k. Obara, Y. Kawabata, M. Iwahashi, and T. Kato, *Langmuir*, **29**, 121 (2013).

* kato-tadashi@tmu.ac.jp

マルチフェロイック系マンガ酸化物における光誘起相転移 Photo-induced phase transition in multiferroic manganites

山崎裕一¹、中尾裕則¹、村上洋一¹、十倉好紀^{2,3}

¹KEK-IMSS PF/CMRC, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²東大工, 〒113-8656文京区本郷7-3-1

³理研 CERG, 〒351-0198 和光市広沢 2-1

Yuichi Yamasaki¹, Hironori Nakao¹, Youichi Murakami¹ and Yoshinori Tokura^{2,3}

¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²Grad. School of Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-8656, Japan

³RIKEN CERG, 2-1 Hirosawa, Wako, 351-0198, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト型マンガ酸化物 $R\text{MnO}_3$ (R は希土類イオン) は、A サイトのイオン半径を変化させることによって、様々な磁気構造が現れる。 TbMnO_3 は降温によって共線的な長周期磁気構造かららせん磁気構造への相転移が起こり、それと同時に強誘電性分極が発現する。磁気秩序と強誘電性分極が同時に生じるマルチフェロイック (多重強秩序系) となる。らせん磁気構造では、逆 Dzyaloshinskii-Moriya モデルによって強誘電性分極の発現が説明されている。 TbMnO_3 では磁場を印加することによって強誘電性分極が c 軸から a 軸方向へと 90° 回転することが観測されている[1,2]。さらに GdMnO_3 との混晶により、A サイトの平均イオン半径を調整することでも、強誘電性分極の回転が生じることも知られている[3]。本研究では a 軸方向と c 軸方向にそれぞれ電気分極を生じる強誘電相の相境界近傍の物質となる $\text{Ga}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ において光による相制御を研究した。

2 実験

単結晶の $\text{Ga}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ を FZ 法によって作製した。長周期磁気秩序に由来した超格子反射は、PF の BL-3A の 4 軸回折計を用いて行った。

3 結果および考察

$\text{Ga}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ は 40 K 以下で共線的な長周期磁気構造となり、24 K 以下でスピニングが bc 面内に回転するらせん磁気構造となり、 c 軸方向への電気分極をもつ強誘電相となる。X 線回折実験では、長周期磁気構造に由来した格子歪みを測定し、強誘電性転移に伴って非整合な変調波数になることを観測した。さらに、温度を低下すると、格子変調波数が非整合-整合(IC-C)転移を起こすことを観測した。 TbMnO_3 における磁場印加や、 GdMnO_3 との混晶によって起きる強誘電性分極の回転は、同様に IC-C 転移を伴っていることから、本系でも強誘電性分極の回転を

伴っている可能性が考えられる。強誘電性分極の測定では、 c 軸の強誘電性分極のみしか観測されていないことから、X 線を照射することによって発現したと考えられる。

X 線の照射する効果を明確にするために、X 線を当てずに温度変化させ、その後、X 線を照射し、超格子反射の時間変化を測定した。その結果、10 K では非整合の変調波数であったが、X 線の照射に伴って整合の変調波数へと変換することが観測された。この結果、X 線を照射することで、強誘電性分極が c 軸方向から a 軸方向へと回転したと考えられる。逆に 23 K では、変調波数が整合から非整合へと変換し、X 線の照射によって a 軸方向から c 軸方向への強誘電性分極の回転が起きていると考えられる。

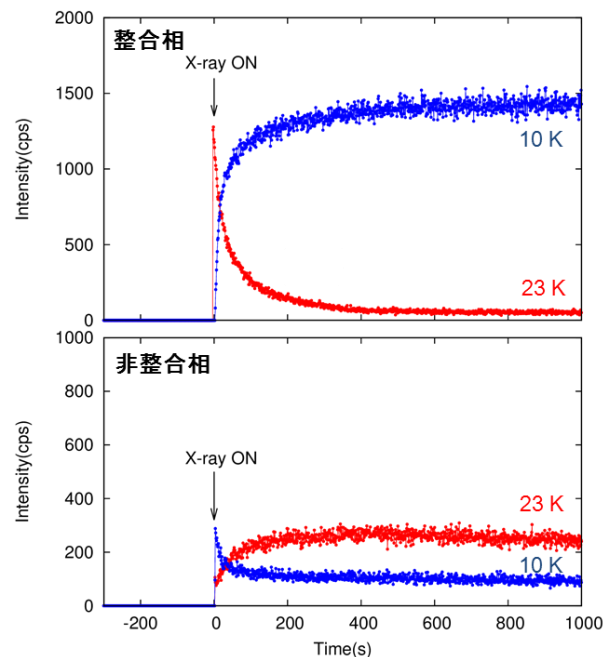


図 1: $\text{Ga}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ における超格子反射の X 線照射時間依存性。

4 まとめ

二つの強誘電相の相境界近傍である $\text{Ga}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ において X 線を照射することによって磁気変調波数に非整合-整合転移が起きることを観測した。X 線の照射によって強誘電性分極の回転が起きていると考えられる。

参考文献

- [1] T. Kimura *et al.*, Nature 426, 55 (2003). .
- [2] T. Arima *et al.*, Phys. Rev. B 72, 100102 (2005).
- [3] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 097204 (2008).

* yuichi.yamasaki@kek.jp

Electronic Properties of N-doped Anatase TiO₂ Films

Masato Emori, Daigo Kusano, Shohei Mano, Akiko Sakino, Tatsuya Iwasaki, Hiroshi Sakama*
 Department of Physics, Sophia University, Tokyo 102-8554, Japan

1 Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) has been attracted much attention as a photocatalyst. However, it can be excited only by ultraviolet light, because of the wide band gap (3.0 - 3.2 eV). For more efficient use of solar energy in photocatalytic reactions, it is necessary to extend the optical response of TiO₂ to the visible light region. One of the effective methods synthesizing visible light active photocatalyst is doping of nonmetal element. Since the report by Asahi et al., N-doped TiO₂ with visible-light activity has been recognized as a appropriate approach because the band gap narrowing is obtained by N2p localized state just above O2p valence band^[1].

According to previous research, the localized state is due to interstitial nitrogen(N_i)^[2]. On the other hand, however, some groups persist that the substitutional nitrogen(N_s) is effective for band gap narrowing while N_i produces deep-level defects in the gap^[3]. Therefore, the most effective approach of it is still controversial.

In the present study, we fabricated N-doped anatase TiO₂ thin films by various methods, and examined the electronic structures by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

2 Experiment

N-doped anatase(001) thin films were epitaxially grown using pulsed laser deposition with a KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm) on LaAlO₃(100), whose in-plane lattice constants are matched to those of anatase TiO₂^[4]. Sintered pellets composed of TiO₂ and TiN were used as PLD targets.

As the other method for fabricating N-doped anatase, sol-gel method was employed. A precursor TiO₂ solution was prepared from a mixture of titanium tetra-n-butoxide monomer and 2-methoxyethanol. CH₄N₂O powder was added to the solution as N source. The solution was deposited on Si(100) substrate by a syringe, and the samples were rotated at 3000 rpm for 50 seconds using a spin-coater. The films were subsequently annealed in the air.

The *in situ* preparation to remove surface contamination involved cycles of Ar⁺ sputtering (2.5kV, 0.5 μ A).

The XPS measurements were performed utilizing synchrotron radiation at Beam Line 3B and 13A of the Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK). A hemispherical electron energy analyzer (HA45, VSW) was used to acquire the spectra with a typical overall energy resolution of c.a. 0.25 eV. The binding energy of the spectra was referenced to the Fermi energy, which was determined from the spectra of the Ta sample holder.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the N1s and valence band spectra of N-doped anatase prepared by (a)PLD, and (b)sol-gel method, respectively. Two different peaks are observed around E_{bin} = 400 eV. It has been reported that the peak at 400 eV and 397 eV were attributed to N_i and N_s, respectively. Figure 1(a) indicates that the nitrogen is merely doped into the interstitial site and the band gap narrowing is hardly observed for N-doped anatase prepared by PLD method. On the other hand, in Fig. 1(b), the N_s peaks are clearly observed, leading to the band gap narrowing for N-doped anatase prepared by sol-gel method.

From these results, we concluded that the N_s contributes the band gap narrowing and that sol-gel method is effective for N doping because CH₄N₂O produces oxygen vacancies in the TiO₂ lattice by reduction, and also acts as nitrogen source.

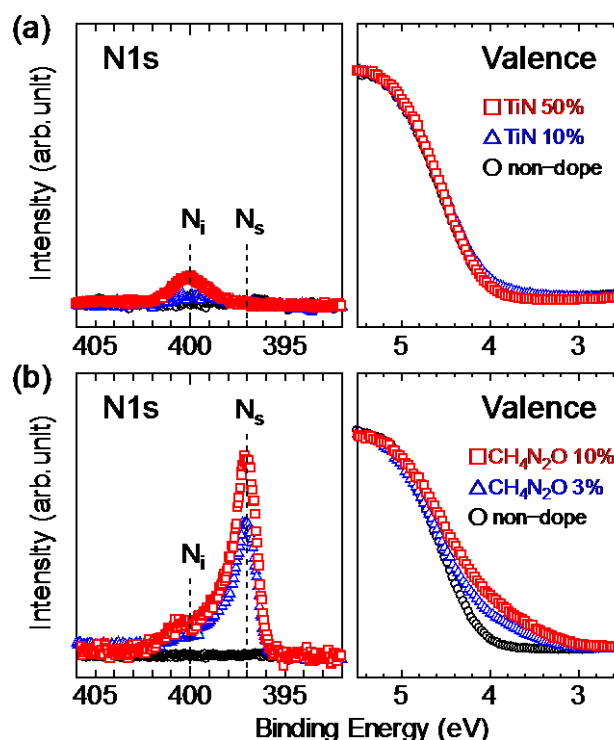


Fig. 1: N1s and valence band region XPS spectra of anatase prepared by (a) PLD, and (b) sol-gel method.

References

- [1] R. Asahi *et al.*, *Science* **293**, 269 (2001).
- [2] M. Batzill *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026103 (2006).
- [3] T. Okato *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 115124 (2005).
- [4] H. Sakama *et al.*, *Thin Solid Films* **515**, 535 (2006).

* h-sakama@sophia.ac.jp

球状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体 フィルムを一軸延伸した際に起こるナノ構造の変化と力学物性の相関

Correlation of Mechanical Properties and Changes in Nanostructures During Uniaxial Stretching of A Sphere-Forming Triblock Copolymer Film

石井 和栄¹, 松下 忠史², 坂本 直紀², 山崎 輝昌², 今泉 公夫², 佐々木 園¹, 櫻井 伸一^{1*}

¹ 京都工芸繊維大学大学院バイオベースマテリアル学専攻, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎

² 旭化成(株), 〒101-8101 東京都千代田区神田神保町 1-105

Yasuha Ishii¹, Tadashi Matsushita², Noki Sakamoto², Terumasa Yamazaki²,
Kimio Imaizumi², Sono Sasaki¹, Shinichi Sakurai^{1*}

¹ Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

² Asahi Kasei Corp., 1-105 Kanda Jinbocho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8101, Japan

1 はじめに

ガラス状のマイクロ相分離構造が球であるような試料は、熱可塑性エラストマーの材料として最適である。これを一軸延伸した場合にどのような構造変化が起こるのかを明らかにするために、延伸過程における2次元 SAXS (2d-SAXS) 測定が有効である。ここでは、シクロヘキサジエン-エチレンブチレン-シクロヘキサジエントリブロック共重合体を試料に用いた場合について得られた結果について述べる。

2 実験

試料のキャラクタリゼーションは、 $M_n = 5.73 \times 10^4$, $M_w / M_n = 1.09$, ポリシクロヘキサジエンの体積分率は 0.293 である。この試料をトルエンに溶解させ、ポリマー濃度 5.0wt% の溶液を作製した。この溶液を室温にてキャストし、膜厚 0.5 mm の as-cast film を作製し、そこから 30 mm × 5.0 mm の大きさで切り取ったものを延伸機に装着した。このとき、初期チャック間距離を 15 mm とした。この as-cast film を用いて、BL-9C と 10C において延伸速度 60 mm / min で一軸延伸させたあと、逆にひずみを除去していく過程で SS 測定と 2d-SAXS 測定の同時測定を室温で行った。

3 結果および考察

得られた SS 曲線を図 1 に示した。ひずみ 6.52 (延伸倍率 7.52) まで延伸速度 60 mm / min で延伸した後、延伸を強制的に 89s 停止した結果、応力は 30%ほど減少した (応力緩和)。その後、チャック間距離を縮め、試料を緩和させたところ、同じひずみ値での応力レベルは延伸時と比べて 60%程度に、また、弾性率は半分以下にまで低下した。この主たる原因は、延伸停止時 (ひずみ 6.52) に起こる応力緩和である。図 5 には同時測定によって得られた

2d-SAXS パターンの変化も示してある。未延伸時、等方的な円環であった1次ピーク ((110)面反射) が、延伸とともに楕円状にひずんでいく様子が明確に捉えられている。1次ピークを与える反射面の間隔が、延伸方向では増大し、延伸と垂直な方向では減少するためである。これは、反射面の間隔 d とピーク位置 q^* の関係が Bragg の反射条件式 ($d = 2\pi/q^*$) で与えられるように反比例の関係であるためであり、1次ピークの位置は延伸方向では小角側に、延伸方向に対して垂直な方向では広角側にシフトしたことに起因する。その結果、延伸と垂直方向に伸びたような楕円状へと 2d-SAXS パターンは変化したと説明できる。試料を α 倍延伸すると延伸方向では面間隔も α 倍になることが予想される。すなわち、面間隔 d と延伸倍率 α は比例関係にあることが期待される。このような変形はアフィン変形と呼ばれ、面間隔という微視的な量が試料の延伸倍率という巨視的な量と比例して変化することを意味する。ゴム材料では変形にともなう体積変化が無視できるので、試料の断面積 (延伸方向に対して垂直な試料断面の面積) は延伸倍率 α に反比例して減少する。さらに、この面内では相似的にサイズが減少すると仮定すると、試料サイズは延伸倍率 α の平方根に反比例して減少する。すなわち、延伸方向に対して垂直な方向では面間隔 d は α の平方根に反比例して減少することになる。これらの関係を式で表すと

$$d_{\parallel} = d_{\parallel 0} \alpha \quad \text{--- (1)}$$

$$d_{\perp} = d_{\perp 0} / \sqrt{\alpha} \quad \text{--- (2)}$$

となる。ここで、 d_{\parallel} は延伸と平行方向の面間隔で、 $d_{\parallel 0}$ は未延伸時 ($\alpha = 1$) における d_{\parallel} の値である。また、 $d_{\perp 0}$ は延伸と垂直方向の面間隔で $d_{\perp 0}$ は未延伸時 ($\alpha = 1$) における d_{\perp} の値である。これらの関係が成立しているかどうかを定量的に吟味するために、2d-SAXS パターンの1次ピーク位置から求

めた面間隔 d を延伸倍率 α に対してプロットし (図 2)、式(2)と(3)の関係を図中に赤色の実線で示した。これにより、延伸倍率 α が 5.3 に至るまでアフィン変形が成立していることがわかった。一方、 $\alpha = 6.52$ で延伸を 89s 停止している間に面間隔は 6%減少し、応力は約 30% 減少した (図 6 にあわせて示した SS 曲線参照)。その後ひずみを緩和させていく過程で、応力も面間隔もともに減少した。面間隔の減少挙動はアフィン変形挙動 (式(1)で示される直線) には従っていないものの、残留ひずみの分だけ平行にシフトすれば、アフィン変形を示す直線と完全に一致した。また、ひずみが 0 になる前に、 $\alpha = 2.3$ において面間隔 d_{\parallel} は変化しなくなった。より詳しく説明すると、延伸時、 $\alpha = 6$ 以上で d_{\parallel} はほとんど変化しなくなるが、逆にチャック間距離を減少させ試料を緩和させ始めると、 d_{\parallel} は即座にこれに追従して減少し始める。この時の d_{\parallel} の減少率が、延伸時の増加率と同程度 (符号が逆) であるということである。当然、 d_{\parallel} は延伸前の値 $d_{\parallel 0}$ 以下にはなり得ないため、 $\alpha = 2.3$ において d_{\parallel} はそれ以下に減少しなくなったものと解釈できる。この時点では応力はまだ完全にゼロにはなっていないため、試

料はまだ少し伸ばされた状態にある。 d_{\parallel} が延伸前の水準 $d_{\parallel 0}$ に戻っているにもかかわらず、試料はまだ少し伸ばされた状態にあるということは、ゴム状の PEB 鎖は物理的架橋点としての役割を果たしているガラス状のポリシクロヘキサジエン球状ドメイン以外の作用によって延ばされていることを示唆している。推測の域を出ないが、このようなゴム鎖が存在している理由は、試料として用いたトリブロック共重合体を溶液キャストしている段階でナノ相分離が起こり、その結果、ナノ構造が固定される際に、PEB ゴム鎖が物理的にからみあったままその末端がガラス状のポリシクロヘキサジエン球状ドメインによって拘束されたためであると解釈することができる。延伸過程終了時の $\alpha = 7.52$ において行った応力緩和過程を解析した結果、緩和せずに残る弾性率 (無限時間経過後の弾性率) が隣接するポリシクロヘキサジエン球状ドメイン間に存在している PEB ゴム鎖の本数から計算される値よりも高いこともわかっており、この事実からも、上述の完全には解きほぐれることのできないような PEB ゴム鎖のからみあいの存在が示唆される。

* shin@kit.ac.jp

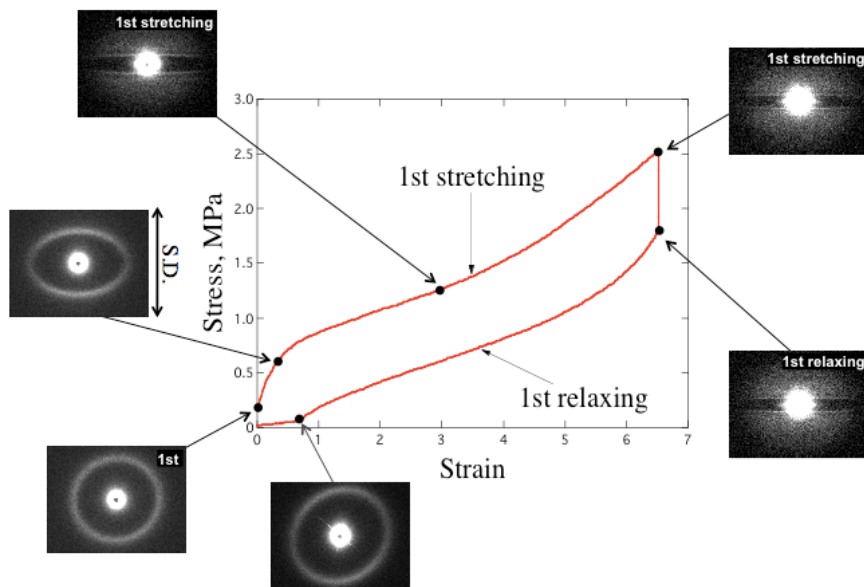


Figure 1. 2d-SAXS patterns and stress-strain curve simultaneously measured in the course of stretching-and-relaxing process.

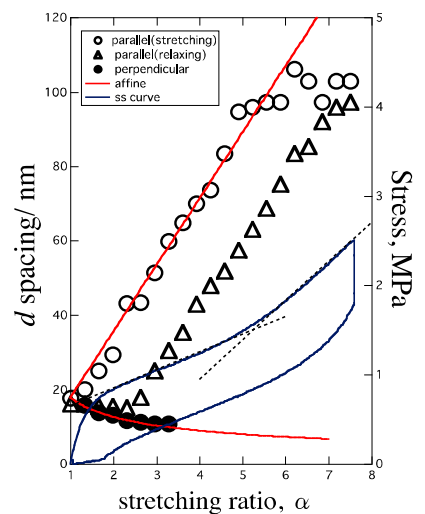


Figure 2. Change in the spacing d for the (110) plane with the stretching ratio.

Structural analysis of a poly(oxyethylene) crystal in poly(*d,l*-lactide) / poly(oxyethylene) blends and its melting behavior

Nguyen-Dung Tien¹, Noriyuki Igarashi², Nobutaka Shimizu², Sono Sasaki¹, Shinichi Sakurai¹

¹Department of Biobased Materials Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585, Japan

²Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba 305-0801, Japan

³Center for Fiber and Textile Science, Kyoto Institute of Technology, , Kyoto 606-8585, Japan

1 Introduction

Poly(lactic acid) (PLA) plays an important role in the family of biodegradable aliphatic polyester due to its various fields of application especially in the drug delivery system or for biomedical products. It has been known that blending of polymers is a cost effective method to improve poor properties of PLA. Since poly(oxyethylene) (PEG) is miscible with PLA in the amorphous phase, it has been incorporated in our research. To investigate the higher-order crystalline structures in blends, we prefer an amorphous/crystalline blends system. Thus, we use non-crystalline PLA (DLPLA) for blending as in our previous work¹. In this study, we report comprehensive melting behavior of the PEG crystallites in DLPLA/PEG blends with various compositions in the heating process.

2 Experiment

Poly(*d,l*-lactic acid) (DLPLA) ($M_w = 75,000 \sim 120,000$, $T_g = 44^\circ\text{C}$) and PEG ($M_w = 20,000$, $T_m = 65.5^\circ\text{C}$) were used in this study. Blend samples were prepared by the solution-cast in a flat Petri dish from a dichloromethane solution having ca. 5 wt% polymer concentration. The blend is referred to as DLx, where x represents the weight percentage of DLPLA in the blend. The SAXS measurements were carried out at BL-6A and BL-9C beamlines of the Photon Factory, KEK, Tsukuba, Japan, which provide the high brilliant synchrotron X-rays.

3 Results and Discussion

We found that the lamellar stacking was much more regular for the blends, especially in case of DLPLA/PEG = 20/80 wt% (DL20) than for the PEG 100% sample as shown in Fig. 1. Furthermore, particle scattering was observed at just only 1°C below T_m of PEG for the PEG 100% sample and other blend samples (except for DL80). By conducting model calculation² of the SAXS profiles near T_m , we could obtain thickness of lamellae (distribution function) as shown in Fig. 2 for all samples (PEG 100%, DL5, DL10, DL20 and DL50). In addition, it was found that the repeating period of crystalline lamellae became longer and longer as the sample temperature approaches to T_m . To explain this intriguing melting behavior, it is noted that the thinner lamellae were already melted away and the thickest ones only remain at that high temperature, which was confirmed in Fig. 2 by observing very sharp lamella-thickness distribution around 33.5 nm for all of the blend samples (except for DL80).

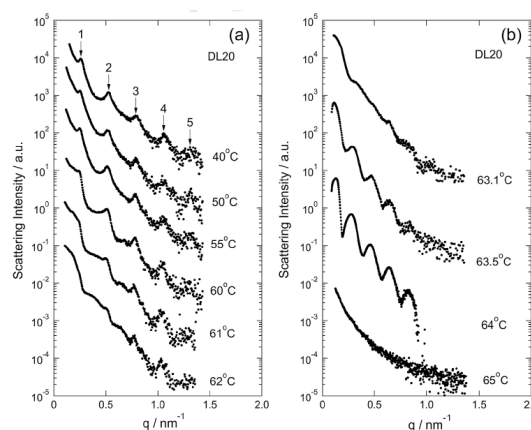


Fig. 1: 1d-SAXS profiles measured during the heating process (a) from 40 to 62°C , and (b) from 63.1 to 65°C for DL20 blend sample.

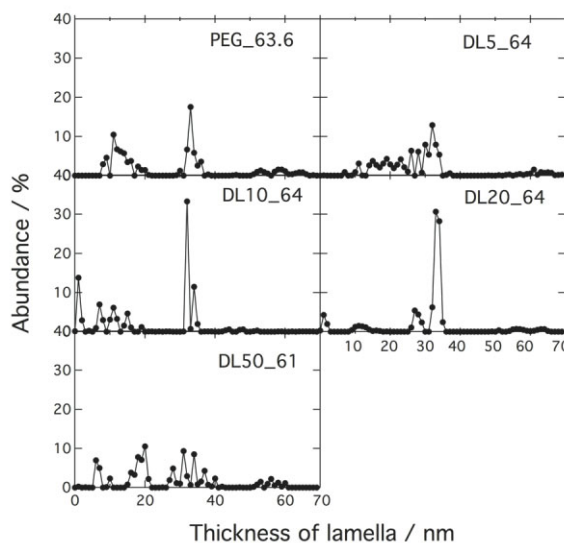


Fig. 2: Change in the abundance of lamellar thickness for blend samples.

References

- [1] T. Tsukuba *et al.*, *Nature* **800**, 12 (2020).
- [2] I. Oho and S. Sakura, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 10101
- [1] N. D. Tien *et al.* *Journal of Physics: Conference Series* **272**, 012007 (2011).
- [2] M. Shibayama *et al.* *Macromolecules* **19**, 740 (1986).

* shin@kit.ac.jp

宇宙塵を模擬した非晶質 MgSiO_3 微粒子の加熱時にみられる構造変化と水和物の結晶化の関係性

Annealing of amorphous MgSiO_3 as an analogue of cosmic dust:
relationship between the structural modification and crystallization of the hydrous silicate.

松野淳也^{1*}, 土山明¹, 小池千代枝², 茅原弘毅³, 小原真司⁴, 北島義典⁵, 吉朝朗⁶, 高橋竜平¹,
今井悠太⁷, 村田敬介⁷

Junya Matsuno^{1*}, Akira Tsuchiyama¹, Chiyoeko Koike², Hiroki Chihara³, Shinji Kohara⁴, Yoshinori Kitajima⁵,
Akira Yoshiasa⁶, Ryohei Takahashi¹, Yuta Imai⁷, Keisuke Murata⁷

¹京都大学, ²立命館大学, ³大阪産業大学, ⁴高輝度光科学研究センター, ⁵高エネルギー加速器研究機構,
⁶熊本大学, ⁷大阪大学

¹Kyoto Univ., ²Ritsumeikan Univ., ³Osaka Sangyo Univ., ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
⁵High Energy Accelerator Research Organization, ⁶Kumamoto Univ., ⁷Osaka Univ.

1 はじめに

宇宙空間には宇宙塵(ダスト)と呼ばれる固体微粒子(直径およそ $0.1 \mu\text{m}$)が存在する。星間空間のダストは非晶質珪酸塩のみから成るのに対し、若い星や晩期型巨星の星周環境では非晶質珪酸塩に加え enstatite (MgSiO_3) や forsterite (Mg_2SiO_4) の結晶質珪酸塩も見られる。これらの結晶は非晶質珪酸塩から結晶化したものであると考えられており、ダスト模擬物質の加熱結晶化速度を調べ、原始惑星系円盤内のダストの温度履歴等について議論されてきた[1-6]。

ダスト模擬物質を合成する方法の一つに熱プラズマ法と呼ばれるものがある。これは熱プラズマ($\sim 10000 \text{ K}$)に原材料を導入することで高温のガスを作成しその後急冷($10^4\text{-}10^5 \text{ K/sec}$)させることでナノ粒子を合成する手法である。Imai (2012)は熱プラズマ法を用いて非晶質 MgSiO_3 のサブミクロン粒子($\sim 0.1 \mu\text{m}$)を合成し、その加熱実験を行ない enstatite 結晶化の活性化エネルギーを求め、星周環境でのダストの結晶化を速度論的に取り扱った[3]。粉末 X 線回折(XRD)のスペクトルは出発物質では非晶質に特徴的なブロードなピークであり(図 1a)、 800°C 、12 時間以上の加熱では enstatite が結晶化した。3 時間の加熱では出発物質のブロードなピークに加えて $2\theta = 9, 35, 60^\circ$ 付近に弱いピークが現れ(図 1b)、6 時間加熱すると消滅し出発物質のものと変わらないスペクトルになった(図 1c)。赤外線(IR)吸収のスペクトルは出発物質では $18 \mu\text{m}$ に O-Si-O の変角振動が見られた(図 2a)が 3 時間加熱では $18 \mu\text{m}$ に加えて $22 \mu\text{m}$ に肩をもち(図 2b)、6 時間では出発物質と同様のピークに戻った(図 2c)。Enstatite の結晶化前に見られたこれらのスペクトル変化は非晶質の構造変化を反映している可能性がある。また IR の $18\text{-}22 \mu\text{m}$ のピーク位置の変化は星周円盤のダスト種の推定に影響を与える可能性がある。

そこで X 線吸収端エネルギー分光(XAFS)法や高エネルギー X 線回折(HEXRD)を用いて結合距離などを調べた。また 800°C 、3 時間加熱試料の XRD はゾ

ルゲル法で合成した非晶質珪酸塩のものとよく似ていた(図 1f, g)。ゾルゲル法は合成時に水が必要であることからこのピークは水が関係している可能性がある。そこで水質変成実験を行い、上に述べた構造変化に対する水の影響を考察した。

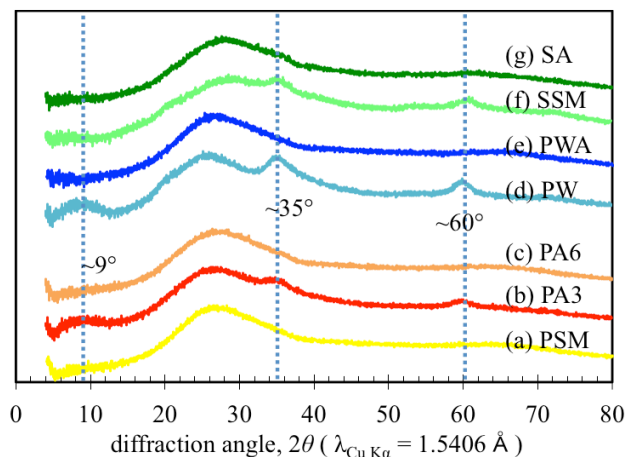


図 1. 粉末 X 線回折スペクトル

(a) 熱プラズマ法で合成した非晶質 MgSiO_3 (PSM) (b) PSM の 800°C 、3 時間加熱試料(PA3) (c) PSM の 800°C 、6 時間加熱試料(PA6) (d) PSM の水質変成実験試料 (PW) (e) PW の 700°C 、3 時間加熱試料(PWA) (f) ゼルゲル法で合成した非晶質 MgSiO_3 (SSM) (g) SSM の 780°C 、3 時間加熱試料(SA)

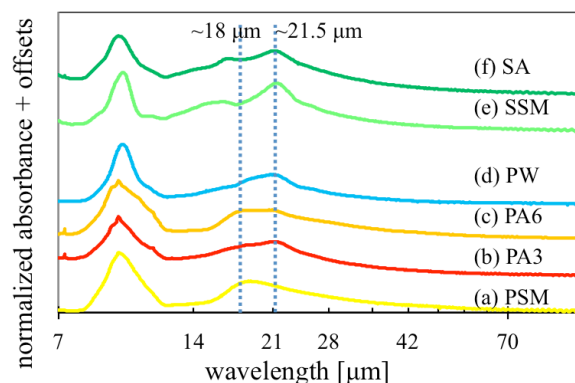


図 2. 赤外線吸収スペクトル

2 実験

熱プラズマ法の原材料には SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用い、 $\text{Mg}:\text{Si} = 1:1$ の組成に調合した。これらをエタノールで分散させスプレーして装置に導入した。また熱プラズマ法は $\text{Ar}-\text{O}_2$ 混合ガス中、大気圧下で行なった。加熱実験では試料を白金るつぼに入れ、空气中、大気圧下で加熱した。水質変成実験では、熱プラズマ法で合成した非晶質 MgSiO_3 とともに 0.5 wt. % の水をテフロン容器に入れ、150 °C、3 週間密封加熱した。XRD は SmartLab (Rigaku) を用いて行なった。管球には Cu を用い、シリコン無反射板に試料を載せて測定した。IR 測定は Nexus 670 (Nicolet) を用いて行なった。中間赤外では試料を KBr 中に、遠赤外ではポリエチレン中に分散させ測定した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の PF 棟 BL-11A, 11B にて行なった。測定法には電子収量法を用いた。HEXRD は SPring-8 の BL-4B2 にておこなった。

3 結果および考察

Mg-K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) のスペクトルは、XRD や IR の結果と同じく、800°C、3 時間の加熱のものが未加熱と 800°C、6 時間加熱のものに比べて特異な形状をしており、1309, 1321, 1337 eV 付近でスペクトルの相対強度が減少していた(図 3a-c)。また、800°C、3 時間加熱の試料はゾルゲル法で合成した試料のスペクトルと良く似ていたが、これを加熱した試料のスペクトルは熱プラズマ試料の未加熱や 800°C、6 時間加熱のものに似ていた(図 3f, g)。HEXRD から得られた全相関関数により、800°C、3 時間の加熱の Mg-O 結合距離(~2.05 Å)が出発物質と 6 時間加熱のもの(~2.00 Å)よりも伸びていることがわかった。XAFS の結果もこれを支持していた。一方、150°C、3 週間、水/岩石比が 0.1 の水質変成実験試料の XRD, IR, XANES は、800°C、3 時間の加熱試料のものとよく似ており、これを加熱した XRD, XANES (IR は試料量が少なく測定できなかった) は出発物質や 800°C、6 時間のスペクトルと類似したスペクトルになった(図 1d, e, 図 2d, 図 3d, e)。このことから enstatite 結晶化前に見られた XRD や IR のピーク変化は水が関係していると考えられる。結晶相同定はできていないが同様の水質変成実験[7]と比較すると、例えば serpentine と stevensite といった含水層状珪酸塩が不規則混合層を作っていることが考えられる。熱プラズマ法の原材料には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いており、非晶質物質が凝縮する際に蒸発して生成された H_2O もしくは OH 分子(もしくは H, O 原子)を取り込んでいる可能性がある。この場合、XRD や IR のピーク変化は以下のように説明できる(図 4) : (1) H_2O や OH 分子等を取り込んだ含水非晶質珪酸塩が凝縮(未加熱)、(2)含水珪酸塩鉱物が含水非晶質珪酸塩から結晶化する(800°C、3

時間加熱)、(3) 含水珪酸塩鉱物が脱水し再び非晶質化する(6 時間加熱)。

星周ガスから凝縮する際に H_2O もしくは OH 分子(もしくは H, O 原子)を取り込むなど、非晶質ダストがこれらの分子・原子を含む可能性は高い。無水珪酸物の結晶化速度に影響を与える可能性が考えられるため、今後の結晶化実験では水の影響を評価することが重要になる。

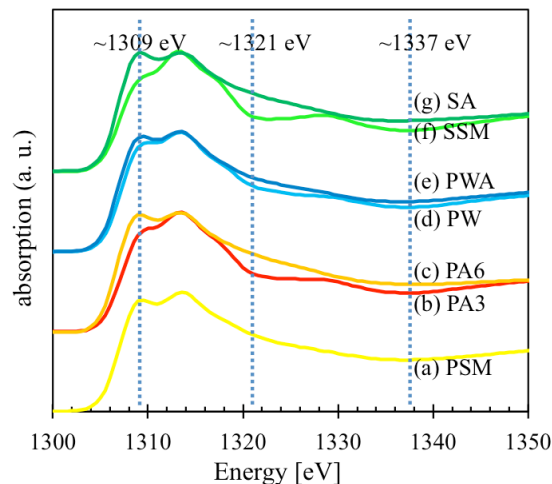


図 3. Mg-K 吸収端の XANES スペクトル

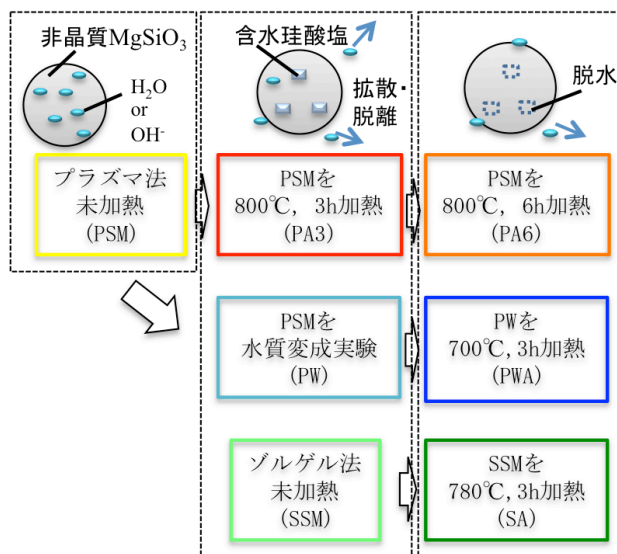


図 4. 含水珪酸塩の結晶化・脱水過程の模式図

参考文献

- [1] Tielens et al. (1997) Ap&SS, 255, 415-426
- [2] Kemper et al. (2004) ApJ, 609, 826-837
- [3] Imai (2012) PhD thesis
- [4] Murata et al. (2009) ApJ, 697, 836-842
- [5] Matsuno et al. (2012) ApJ, 753, 141-147
- [6] Thompson et al. (2012) A&A, 545, A60
- [7] Takahashi et al. (2013), JpGU Meeting, PPS-24-P14

* jmatsuno@kueps.kyoto-u.ac.jp

棒状ポリシランと n-アルカン混合系の形成する
 枯渇作用によるスメクチック相の構造形成機構の解明
 Research on Depletion-effect-driven Formation of Micro-segregated Smectic Liquid
 Crystalline Phases

大越研人^{1,*}, 戸木田雅利², 古賀舞都², 佐藤和徳², 高橋千春², 田中汰久治¹

¹千歳科学技術大学 総合光科学部, 〒066-8655 千歳市美々758 番地 65

²東京工業大学 大学院理工学研究科, 〒305-0801 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kento Okoshi^{1,*}, Masatoshi Tokita², Maito Koga², Kazunori Sato², Chiharu Takahashi², and Takuya Tanaka¹

¹Chitose Institute of Science and Technology, 758-65 Bibi, Chitose, 066-8655, Japan

²Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Tokyo, 152-8552, Japan

1 はじめに

凝縮系物理学の分野では、単純な棒状粒子がその濃厚相において、ネマチック相からスメクチック相さらにはカラムナー柱状相といった高次液晶相へ、段階的な逐次相転移（図1）を示す事が計算モデルを用いた理論的研究により予測されている[1-2]。

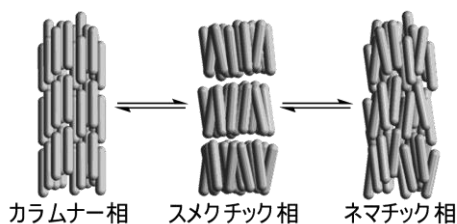


図1 棒状分子の示す液晶相転移

さらに、この系に球状粒子を混合すると、枯渇作用 (Depletion effect) によって球状粒子が層間に分離してスメクチック相を安定化する（図2）と考えられている[3]。

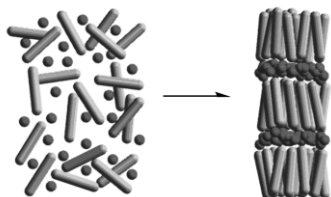


図2 棒状粒子と球状粒子の形成するスメクチック相

このような理論的取り扱いは今でも非常に活発に行われており、未検証の理論的予測が数多く存在するが、これらの予測の多くは、剛体斥力（エントロピー）のみが考慮に入れられており、構造に特異的な分子間相互作用が支配的な現実の系では適当な実験系が存在しなかったため、その実験的検証は殆ど行われてこなかった。

筆者らは、非常に剛直かつ無極性の棒状らせん高分子（ポリシラン（図3））を合成し、その分子量

分布を非常に狭く調製する事によって理論的に予測された液晶相系列が発現することを発見し[4-5]、さらにこの系に低分子化合物を混合すると、理論的予測に従ってスメクチック相の層間に相分離して長周期構造を形成することを見出した。[6-7]



以上の発見に基づき、①ポリシランのスメクチック相をテンプレートにした低分子化合物のナノ相分離構造の自発的な構造形成メカニズムの解明、②発現する 10-50 nm のメゾスコピック領域の層間隔を有する巨大スメクチック相を基板上に展開し、これをテンプレートとして用いた高度に配向が制御された長相関のナノ構造の構築およびその機能の解明、③この構造をテンプレートに用いて無電解めっき法によりディスプレイデバイスに応用可能な大面積可視光ワイヤーグリッド偏光フィルターを製造する技術を開発すること、の3点を目標として研究を行った。

ワイヤーグリッド偏光フィルターとは細い金属線を規則正しく並べたもので、ワイヤーに平行な偏光成分は反射し、垂直な成分は透過する性質を持っており（図4）、現在液晶ディスプレイに用いられている吸収型偏光子と比較して、光の利用効率が非常に高い。

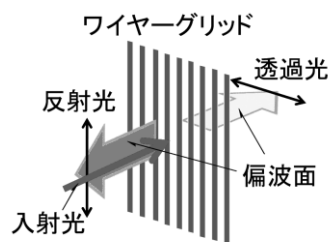


図4 ワイヤーグリッド偏光フィルター

しかし、偏光子として十分な性能を達成するためには、理論的に波長の1/4以下のグリッド間隔が必要で、現状、グリッド間隔 200 nm の赤外光用偏光フィルターが上市されているが、ナノインプリントや蒸着といった高度な加工技術を必要とすることから加工サイズが小さなものに限られてしまう上に高コストであり (A4 サイズで数万~数十万円)、液晶ディスプレイに応用できるような製品は存在していない。本研究で取り扱う枯渇作用によるスメクチック相の相分離構造を液晶配向膜によって基板の上に配向させれば、液晶ディスプレイに応用可能な 10~50 nm 程度のグリッド間隔の大面积可視光ワイヤーグリッド偏光フィルターの製造にテンプレートとして応用できる可能性があり、工業的にも価値の高い成果が期待できる。

2 実験

ポリシランのスメクチック相の層間に分離することが明らかになっている、低分子化合物を混合したときの液晶相の構造を、小角/広角 X 線回折 (実験室設備 (Nano-viewer RIGAKU))、シンクロトロン放射光小角 X 線散乱 (KEK-PF-BL10C 課題番号 2011G633)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、分子量、混合比、温度の関数として系統的に調べ、理論的予測に従って定量的にスメクチック層間に分離する要因について検討した。

3 結果および考察

① 混合する低分子化合物の分子量依存性

炭素数 15 (ペンタデカン) から 44 (テトラテトラコンタン) までの n-アルカン (直鎖飽和炭化水素) をポリシラン (分子量 (M_w) 33500) に 30wt% 混合した時に発現するスメクチック相の層間隔を、シンクロトロン放射光小角 X 線散乱を用いて温度の関数として系統的に調べた (図 5)。

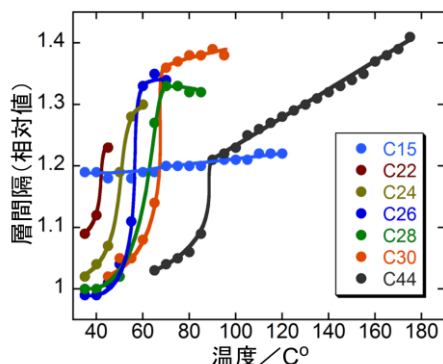


図5 混合するn-アルカンの分子量と層間隔

その結果、混合するアルカンの分子量が 420 (トリアコンタン (炭素数 30)) のとき最も選択的に層間に分離することが分かった。実験室での広角 X 線

回折実験より、分子量がこの値 (420) より少ないと系の均一な希釈が起こり、大きいとマクロな相分離が起こることが明らかとなった。

これらの直鎖アルカンは (ペンタデカンを除いて) 結晶融点を室温以上に持っているため、室温ではマクロに分離した結晶として存在している。(層間隔が急激に増大している温度が結晶融点 (図 5)。) そこで、分子量がトリアコンタンと同程度 (422.81) で室温で液体の多分岐飽和アルカンであるスクワラン (図 6) (炭素数 30) をポリシラン (分子量 (M_w) 20200) に混合して、発現するスメクチック相の層間隔の混合比依存性をシンクロトロン放射光小角 X 線散乱を用いて調べた。混合比ごとの散乱プロファイルを図 7 に示す。

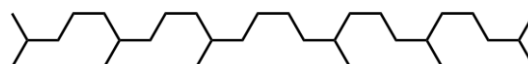


図6 スクワランの構造

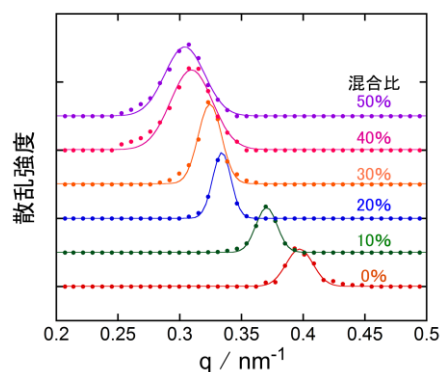


図7 混合サンプルの散乱プロファイル

混合比が増大するに従ってスメクチック相の層構造に由来するレイヤーレフレクションが小角側にシフトしており、スクワランが層間に選択的に分離している様子が分かる。図 8 はこの層間隔の変化をスクワランの混合比に対してプロットしたものである。

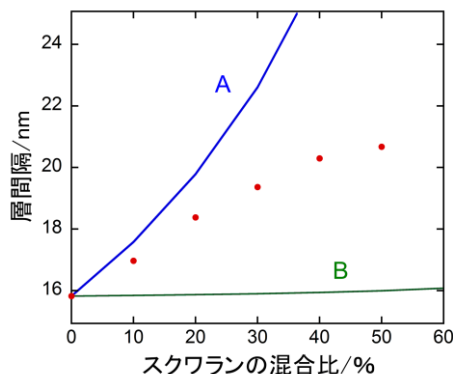


図8 スクワランの混合比に対する層間隔の変化

図中の A (青線) はスクワランがすべて層間に収納された場合、B (緑線) は均一な希釈が起こった場合に計算される層間隔変化を示している。測定された層間隔は混合比にほぼ比例して広がっており、30%

以上混合しても層間隔は増大している。混合比が大きくなるにつれて図中のAからの乖離が大きくなるが、実験室での広角X線回折実験より分子間のラテラルスペーシングは混合によって全く変化しておらず、混合したスクワランは選択的に層間に収納されていると結論できる。

加えて、この層間への選択的な分離はポリシランの分子量の影響をほとんど受けない。図9はスクワランをポリシランに30%混合したときの層間隔の増加率を、ポリシランの分子量に対してプロットしたものである。

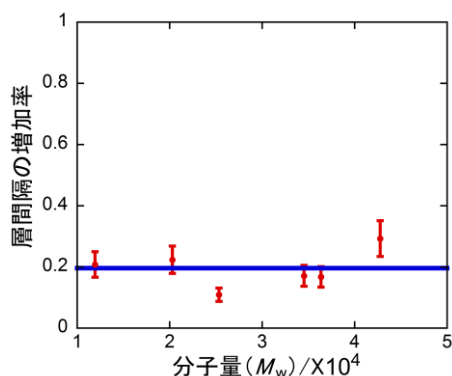


図9 層間隔の増加率の分子量依存性

分子量の大小にかかわらず分子間のラテラルスペーシングが混合によって全く変化しないことは、広角X線回折実験より確認されており、同じように層間への選択的な分離が起こっていることが確認された。

混合サンプルの溶液を基板の上に展開し、AFM観察を行ったところ、層間に選択的に分離している様子を観察することができた(図10)。

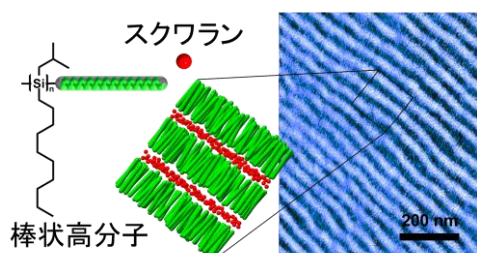


図10 スメクチック層間に相分離したスクワラン

検討したアルカンの自乗平均回転半径を見積もると、ポリシランの直径(2 nm)と同程度であるときに層間への選択的な分離が最もよく起こり、それ以上でも以下でも選択性が悪くなることから、相対的なサイズが重要な因子であることが想像される。

4 まとめ

ほぼ定量的にスメクチック相の層間に分離し、基板上に展開してもその構造をAFMによって確認する事ができるスクワランに、無電解ニッケルめっきプロセスの触媒成分であるパラジウムの錯化剤とし

ての機能を付与するために官能基を修飾し、同様な選択的相分離が起こるかどうかを今後確認する予定である。

参考文献

- [1] M. Hoshino *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 741 (1982).
- [2] A. Stroobants *et al.*, *Phys. Rev. A*, **36**, 2929 (1987).
- [3] T. Koda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 3551 (1996).
- [4] K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **35**, 4556 (2002).
- [5] K. Okoshi *et al.*, *Liq. Cryst.* **31**, 279 (2004).
- [6] K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **43**, 5177 (2010).
- [7] 大越研人, *液晶* **16**, 172 (2012).

成果

- 1 参考文献[7]は 2013 年度 日本液晶学会論文賞Bを受賞した。

* k-okoshi@photon.chitose.ac.jp

Magnetic origin of magneto-dielectric Ba(Co_{0.85}Mn_{0.15})O_{3-δ}

Toshiyuki MATSUI*¹, Ryoichi SHINODA¹, Akihiro IWASE¹, Norie HIRAO², Yuji BABA²

¹Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

²Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

1 Introduction

We have ever investigated the structural, magnetic, and dielectric properties of Mn doped BaCoO_{3-δ}. In particular, Ba(Co_{0.85}Mn_{0.15})O_{3-δ} (BCMO) sintered ceramics was found to exhibit unique physical properties. The BCMO ceramics are ferromagnetic below about 35 K and paramagnetic above that temperature. Moreover, the BCMO ceramics show abrupt increase in resistivity below 35 K. Thus, the BCMO ceramics behave as a ferromagnetic insulator at lower temperature below 35 K, and as a paramagnetic semiconductor above that temperature. However, the details of the magnetic transition occurred at that temperature range has been still uncertain. In the present studies, we have tried to evaluate the magnetic origin of the BCMO ceramic samples using the magnetic Compton scattering (MCP) as well as the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

2 Experiment

BCMO was prepared through a conventional ceramic process from the desired amount of BaCO₃, Co₃O₄ and Mn₃O₄ powders. We have carried out the magnetization measurements using a SQUID magnetometer. The valence state of 3d transition metal ion was measured by soft X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) at KEK-BL27A. MCP measurements were also performed at various temperatures.

3 Results and Discussion

The BCMO samples are found to be mainly consisted of the mixture of the phases with the 10H and 12H hexagonal crystal structures, which is consistent with our previous works. [1] The temperature dependence of the magnetic moment of the samples applying magnetic field of 50 Oe is also shown in Fig. 1. As can be seen in the figure, some kind of magnetic transition can be observed around 30 K. According to the inverse susceptibility ($1/\chi$) versus temperature plot that is shown in Fig. 1(b), the plots form a straight line above 50K suggesting that the Curie-Weiss law dominates. The values of the remanent magnetization at 8K are 0.42 μ_B /f.u.. Consequently, some kind of ferromagnetic-paramagnetic transition occurred at around 30–50K. We also accurately determine the magnetic transition temperature to be 32K by Arrott plot of the magnetization data below 50K.

To investigate the ferromagnetic origin of the BCMO samples, we performed the XPS analysis using synchrotron soft-X-ray radiation of $h\nu=3100$ eV to investigate the valence state of the B site transition metal ions. Figure 2 shows the Mn2p core level spectra of the

samples. Comparing the observed value of the peak shift with the reliable database, the Mn ions are speculated to exist as tetravalent state in the present samples. Since MCP measurements revealed that the phase transition at simply caused by thermal spin fluctuation, the origin of the magnetic ordering of BCMO is expected to be super-exchange coupling of Co⁴⁺(d⁵)-O²⁻-Mn⁴⁺(d³) with bonding angle of 180° and/or Mn⁴⁺(d³)-O²⁻-Mn⁴⁺(d³) with bonding angle of 90° [2]. This is because the Kanamori-Goodenough rule for super-exchange coupling, implies that the exchange interaction for these combinations can be ferromagnetic.

References

- [1] T. Inoue *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3496 (2005).
[2] R. Shinoda *et al.*, *J. Appl. Phys.* **113**, 17E307 (2013).

* t-matsui@21c.osalafu-u.ac.jp

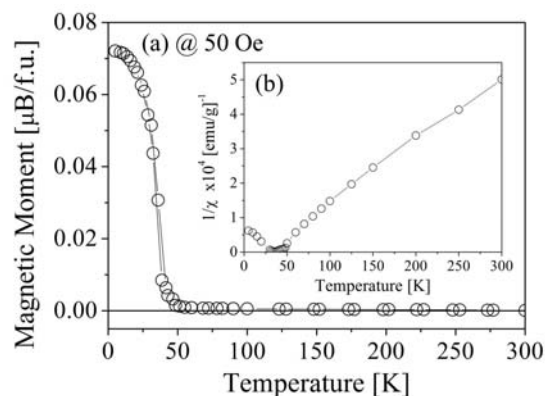


Fig. 1 (a) Temperature dependence of the magnetization at 50 Oe. (b) $1/\chi$ versus T plots

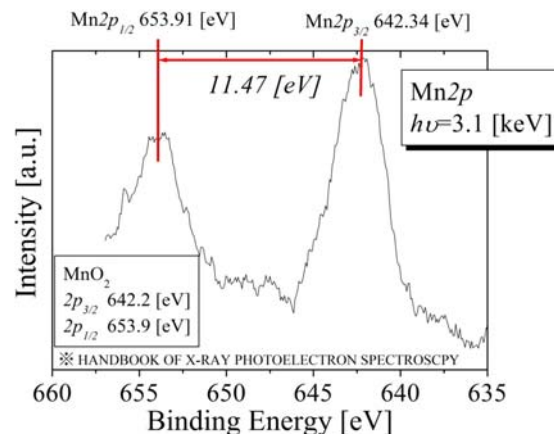


Fig. 2 Mn2p core level XPS spectra using synchrotron soft-X-ray radiation of $h\nu=3100$ eV.

高分解能 X 線粉末回折データに基づく強誘電性鉄酸ビスマス BiFeO_3 の電子密度解析

Electron density analysis of ferroelectric bismuth ferrite (BiFeO_3) using the high resolution X-ray powder diffraction data

藤井孝太郎¹, 加藤 浩輝², 尾本和樹², 八島正知^{1,2*}, Jun Chen³, Xianran Xing³

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

² 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理学専攻
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

³ Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing
Beijing 100083, China

1. 概要

強誘電セラミックスは、圧電素子や記録素子として利用できるように広く注目を集めている^[1]。その一つである鉄酸ビスマス BiFeO_3 は、理論計算により Fe-O や Bi-O 間の共有結合性が強誘電性と関係があると議論されている。しかし、これまで実験的に BiFeO_3 の電子密度分布を明らかにした例はなく、結合に関する詳細は明らかになっていない。本研究では、放射光粉末 X 線回折法と最大エントロピー法(MEM)を組み合わせ、 BiFeO_3 の電子密度分布から結晶構造中の化学結合について調べた^[2]。

2. 実験

BiFeO_3 試料を、固相反応法(空气中 700°Cにおいて 2 時間の焼成)により調製した。高分解能 X 線粉末回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B₂ に設置されている検出器多連装型回折計などで行った。得られた X 線回折データに基づき、リートベルト法による結晶構造解析を行い、電子密度を最大エントロピー法により計算した。

3. 結果および考察

BiFeO_3 の結晶構造には、二種類の Fe-O 結合(Fe-O_a 2.007(4) Å, Fe-O_b 2.044(4) Å)と四種類の Bi-O 結合(Bi-O_a 2.280(4) Å, Bi-O_b 2.533(4) Å, Bi-O_c 3.186(4) Å, Bi-O_d 3.418(4) Å)がある(図 1)。それぞれの結合に沿って描いた電子密度図を描いたところ図 2 に示したように、Fe-O_a, Fe-O_b, Bi-O_a の結合に沿って電子密度のつながりが観測され、共有結合性が高いことが明らかとなった。結合上の最小電子密度を比較すると、Fe-O_a と Fe-O_b はそれぞれ 0.55, 0.61 Å⁻³と同程度であった。一方、Bi-O 結合の最小電子密度は、Bi-O_a 上が 0.58 Å⁻³と他の三種類の値(0.14-0.37 Å⁻³)に比べて有意に高い値であった。この結果は、Bi-O_a の共有結合性がほかの結合に比べて高いことを示しており、それにより Bi の変位(自発分極)が引き起こされていることを直接的に示す証拠となっている。

を

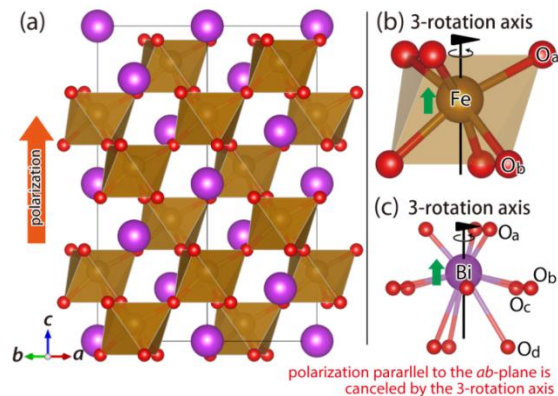


図 1:(a) 精密化された BiFeO_3 の結晶構造と (b) Fe および (c) Bi 周りの酸素配置を示した図。(a)の橙の矢印は自発分極の方向、(b,c)の緑の矢印はカチオンの変位方向を示している。

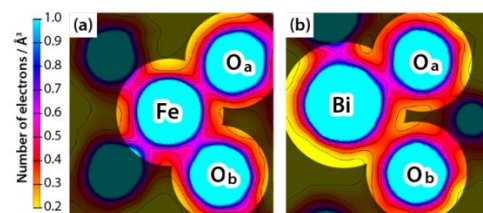


図 2: 実験により得られた BiFeO_3 の MEM 電子密度図。(a) O_a-Fe-O_b および (b) O_a-Bi-O_b の結合に沿って描いている。等高線は、0.2-1.0 Å⁻³の範囲で 0.1 Å⁻³刻みで描いている。

[1] Masatomo Yashima, Shota Matsuyama, *J. Phys. Chem. C*, **116**, (47), 24902-24906 (2012).

[2] Kotaro Fujii, Hiroki Kato, Kazuki Omoto, Masatomo Yashima, Jun Chen, Xianran Xing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (18), 6779-6782 (2013).

yashima@cms.titech.ac.jp

Magnetic and electronic structures of two kinds of transition-metal co-doped SnO₂Jun Okabayashi^{1,*} Shin Kono^{1,2}, and Kiyoshi Nomura²¹Research Center for Spectrochemistry, The University of Tokyo 113-0033, Japan²Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo 113-8656, Japan

1 Introduction

Since the discovery of Co-ion doped TiO₂ diluted magnetic oxides (DMO), room-temperature ferromagnetism in DMOs has opened up a new research field for spintronic applications combining the functionalities of transparency and chemical sensitivity in host oxide materials such as TiO₂, ZnO, and SnO₂. In the doped DMOs, magnetic interaction between the diluted transition metal (TM) ions mediated by oxygen vacancies is also attractive from the perspective of fundamental physics. The physical origin for room-temperature ferromagnetism in DMOs is still debated, although magnetic polaron formation and defect-induced exchange interaction are proposed. Thus, in order to investigate the mechanism for room temperature ferromagnetism, the electronic structures have to be determined explicitly. Recently, we discovered two kinds of TM co-doping enables to tune the magnetic properties at room temperature [1-3]. Here, we aim to discuss not only the synthesis of dilutely Fe–Ni co-doped SnO₂ nanoparticles but also the electronic and magnetic properties [3].

2 Experiment

TM co-doped SnO₂ samples were synthesized by a sol-gel method. 0.1 M of SnCl₂ · H₂O, and 0.01 M of TM salts were dissolved by using citric acid and HCl. Each solution was mixed together with ethylene glycol for the nominal compositions. These solutions were condensed at 80 °C, calcinated at 250 °C for 2 hours, and annealed at 550 °C for 0.5 hours. After milling samples, the samples were finally annealed at 550 °C for 3 hours. The magnetization was measured by vibrating sample magnetization (VSM) at room temperature, XAS was performed at KEK-PF BL-7A (Research Centre for Spectrochemistry, The University of Tokyo).

3 Results and Discussion

X-ray diffraction (XRD) patterns of all samples corresponded to the rutile-type crystalline structure of SnO₂. No other phases were observed within the detectable limit in XRD patterns.

VSM revealed the hysteresis loop at room temperature. Largest saturation magnetization was observed at 1 % Fe and 2 % Ni co-doped case. Here, we note that pure SnO₂ is a diamagnetic material and that the only Fe or Ni doped SnO₂ showed no clear hysteresis loop at room temperature. It suggests that the co-doping of Fe and Ni in SnO₂ was effective for the ferromagnetic ordering as compared with single doping.

The valence states of Ni were determined by XAS. Figure 1 shows the X-ray absorption spectra of the Ni L-edge region in Fe–Ni co-doped SnO₂. Spectra of Ni²⁺ in NiO and Ni-ferrite (NiFe₂O₄) are shown too as references. The line shapes of the references are similar to those in a previous report. The spectrum of Fe–Ni co-doped SnO₂ remains unchanged for all concentrations [3]. Therefore, we confirm that Ni²⁺ valence states are dominant in Fe–Ni co-doped SnO₂. Furthermore, we note that the Fe L-edge cannot be detected by the XAS since the Fe L-edge regions overlap with the M_{4,5}-edge absorption peaks.

The electronic and magnetic properties of Fe ions are also discussed using Mössbauer spectrometry. The isomer shift values revealed the Fe³⁺ states for Fe and Ni co-doped SnO₂.

Although the model of defect-induced ferromagnetism is proposed for the single-ion doping [4], the enhancement of magnetization in co-doping cannot be explained within that model. The double-exchange-like mechanism through the carrier kinetics between electrons in TMs accompanying the self-carrier doping must be considered.

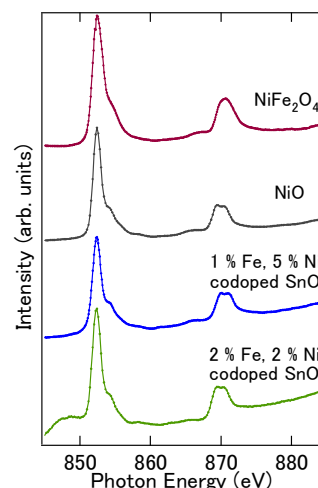


Fig. 1: X-ray absorption spectra of Fe–Ni co-doped SnO₂. As references, spectra of NiO and Ni-ferrite are also shown.

References

- [1] J. Okabayashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51** 023003 (2012).
- [2] J. Okabayashi *et al.*, Hyperfine Interactions **217**, 99 (2013).
- [3] J. Okabayashi *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 073917 (2012).
- [4] J.M.D. Coey *et al.*, Nat. Mater. **4** (2005) 173.

* jun@chem.s.u-tokyo.ac.jp

X線吸収分光による $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の電子構造の研究

Electronic structures of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ studied by x-ray absorption spectroscopy

須田山貴亮^{1*}, 高橋由香利^{1,2}, 山崎裕一¹, 岡本淳¹, 中尾裕則^{1,2}, 村上洋一¹,
浅井晋一郎³, 古田倫靖³, 岡崎竜二³, 安井幸夫⁴, 寺崎一郎³

¹KEK 物構研 PF/CMRC、〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

²CREST, 科学技術振興機構(JST), 〒102-0076 千代田区五番町 7

³名古屋大学理学研究科、〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

⁴明治大学理工学部、〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

T. Sudayama^{1,*}, Y. Takahashi^{1,2}, Y. Yamasaki¹, J. Okamoto¹, H. Nakao^{1,2}, Y. Murakami¹,
S. Asai³, N. Furuta³, R. Okazaki³, Y. Yasui⁴, and I. Terasaki³

¹Photon Factory & CMRC, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

²CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Tokyo 102-0076, Japan

³Department of Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan

⁴Department of Physics, Meiji University, Kawasaki 214-8571, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト構造を持つ LaCoO_3 は高スピン状態 ($S=2$)、低スピン状態 ($S=0$)、さらに室温付近で見られる $S=1$ のスピン状態のように多様なスピン状態をとることで知られており盛んに研究されている。

近年、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ バルク試料において低温で弱強磁性秩序が現れることが報告された[1]。低温においてエンド物質である LaCoO_3 と LaRhO_3 ではどちらも非磁性であるにもかかわらず、その混晶物質において弱強磁性が出現することはとても興味深い現象である。

以前、我々は X 線吸収分光(XAS)による $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.8$)の室温における Co $L_{2,3}$ 吸収端のスペクトルについて報告した[2]。本研究では、前回の結果に加えて、温度変化を測定することにより、電子状態の観点から $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ にて出現する弱強磁性の機構の解明を目指した。

2 実験

高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリーにて固相反応法により作成された多結晶試料 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の X 線吸収分光実験を行った。Rh については BL-11B で全電子収量法により $L_{2,3}$ 吸収端($2p \rightarrow 4d$)、Co については BL-16A にて蛍光収量法を用い、検出器として Photodiode を使用し $L_{2,3}$ 吸収端($2p \rightarrow 3d$)、さらに透過法により K 吸収端($1s \rightarrow 4p$)、酸素については同様な蛍光収量法により K 吸収端($1s \rightarrow 2p$)を用いて測定を行った。

3 結果および考察

XAS の実験結果から $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の Rh, Co イオンはそれぞれ 3 価のまま低温でも変化せず、Co のスピン状態のみが変化する結果が得られた。磁化率の解析をベースとして XAS を解釈すると図 1 のような Co^{3+} のスピン状態の相図が推測できることが分か

った。 Co^{3+} のスピン状態は Rh の濃度が増える수록オーバー的に変化し、さらに低温で $S=1$ の状態が安定な場合に弱強磁性を出現させるのではないかと考えられる。ただし、これは中間スピン状態を示唆する結果ではなくその点については未解明である。

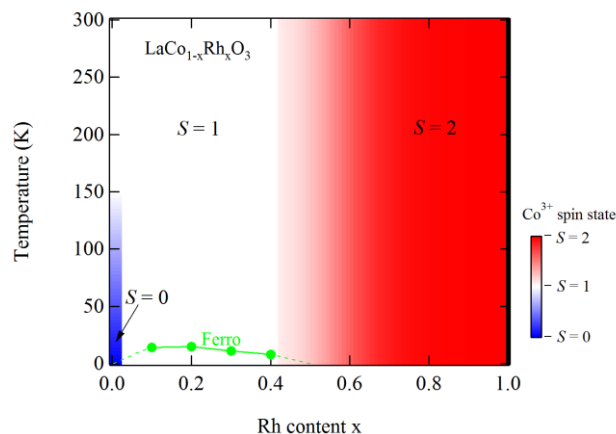


図 1 : 磁化率と XAS 測定から推察される 300 K 以下の $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の Co^{3+} のスピン状態のポンチ絵

4 まとめ

我々は XAS 測定から $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の電子状態についての研究を行った。XAS と磁化測定の結果から Rh 置換により Co^{3+} のスピン状態が大きく変化する様子が観測され、 Co^{3+} の $S=1$ のスピン状態と弱強磁性の関連性が示唆される結果を得た。

参考文献

- [1] S. Asai *et al.*, JPSJ 80 (2011) 104705.
[2] T. Sudayama *et al.*, Photon Factory Activity Report 2011 PART B p247.

* takaaki.sudayama@kek.jp

Uniaxial pressure effects on magnetic and crystal structural phase transitions in a frustrated magnet $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x=0.035$)

Taro Nakajima^{1,*}, Yusuke Iguchi¹, Hiromu Tamatsukuri¹, Setsuo Mitsuda¹, Yuichi Yamasaki² and Hironori Nakao²

¹Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan

²KEK-PF/CMRC, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

A delafossite compound CuFeO_2 (CFO) has been extensively investigated as a model material of a triangular lattice antiferromagnet[1]. Owing to the equilateral triangular arrangement of the magnetic Fe^{3+} ions and antiferromagnetic interactions between them, this system has geometrical spin frustration. To lift the degeneracy due to the magnetic frustration, this system exhibits 'spin-driven' crystal structural transitions associated with the magnetic phase transitions, at low temperatures[2,3]. Specifically, the crystal structure stretches and contracts along [110] and [1-10] directions, respectively. As a result, the original trigonal crystal structure changes into a monoclinic structure. In this report, we have added the subscript 'm' to the monoclinic notation when referring to crystal axes and reciprocal indices. CFO is also known to have high sensitivity to nonmagnetic substitution for the magnetic Fe^{3+} site. While the ground state of this system is a collinear four-sublattice antiferromagnetic state, only a few percent of nonmagnetic Ga^{3+} or Al^{3+} substitution changes it into an incommensurate screw-type magnetic structure[4], which breaks inversion symmetry of the system and accounts for the spin-driven ferroelectricity[5,6].

Quite recently, we have demonstrated that the magnetic phase transitions in CFO can be controlled by application of uniaxial pressure (p), which directly affects the symmetry of the lattice[7]. We have performed neutron diffraction and synchrotron radiation x-ray diffraction measurements on CFO with uniaxial pressure up to 100 MPa applied along [1-10] direction, which is parallel to the a_m axis. As a result, we have found that the magnetic and crystal structural transition temperatures shift toward higher values with increasing p .

In the present study, we have performed synchrotron radiation x-ray diffraction measurements on $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x=0.035$) with uniaxial pressure up to 100 MPa, in order to elucidate the nonmagnetic impurity effects on the strong spin-lattice coupling in this system.

2 Experiment

A single crystal of $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ (CFGO) with $x = 0.035$ of nominal composition was grown by floating zone method[8]. The crystal was cut into a rectangular shape with dimensions of $2.5 \times 2.0 \times 5.0$ mm³. The widest surfaces are normal to the hexagonal (110) direction.

The synchrotron radiation x-ray diffraction measurements on CFGO ($x=0.035$) under applied uniaxial

pressure were carried out at the beamline BL-3A in Photon Factory in High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Japan. The energy of the incident x-ray was tuned to 14 keV. We have recently developed a uniaxial pressure device, which is loaded into a ⁴He cryostat. The mechanism to apply the uniaxial pressure is essentially the same as that of the uniaxial pressure devices used in our previous neutron diffraction studies[7,9]. The direction of p was set to be parallel to the [1-10] direction, which is parallel to the a_m axis. By this experimental setup, we mainly observed the p dependence of the lattice constant b_m , which is parallel to the hexagonal [110] direction.

3 Results and Discussion

Figure 1(a) shows the temperature dependence of the diffraction intensities measured by θ - 2θ scans for the 220 reflection, on cooling in zero uniaxial pressure. The vertical dashed lines show the magnetic phase transition temperatures determined from magnetic susceptibility measurements. As we lower the temperature from the paramagnetic (PM) phase, the system enters a collinear incommensurate magnetic phase, which is referred to as the oblique-partially-disordered (OPD) phase, at $T_{N1} = 14$ K. We have detected no significant structural anomaly at T_{N1} . With further decreasing temperature, the 220 reflection splits into two peaks around 12.5 K, below which the system exhibits another collinear incommensurate magnetic phase referred to as the partially disordered (PD) phase. This is consistent with the previous x-ray diffraction study on $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ with $x=0.0155$ showing that the monoclinic lattice distortion occurs at the magnetic phase transition from the OPD phase to the PD phase[10]. It should be noted that the 220 reflection actually splits into three reflections as illustrated in Fig. 1(c). These reflections are assigned as 040_m , $-6-22_m$ and $6-2-2_m$ using the monoclinic bases for each domain. Because the $-6-22_m$ and $6-2-2_m$ reflections appear at the same 2θ , there are two peaks in the θ - 2θ scan profiles. The splitting of the 220 reflection also indicates that the CFGO sample was in a multi-domain state in zero uniaxial pressure. Around 7.5 K, we found another structural anomaly indicating that the degree of the monoclinic lattice distortion becomes larger. This corresponds to the magnetic phase transition from the PD phase to the ferroelectric incommensurate-magnetic (FE-ICM) phase. Although the phase transition from the PD phase to the FE-ICM phase is identified to be a first-order

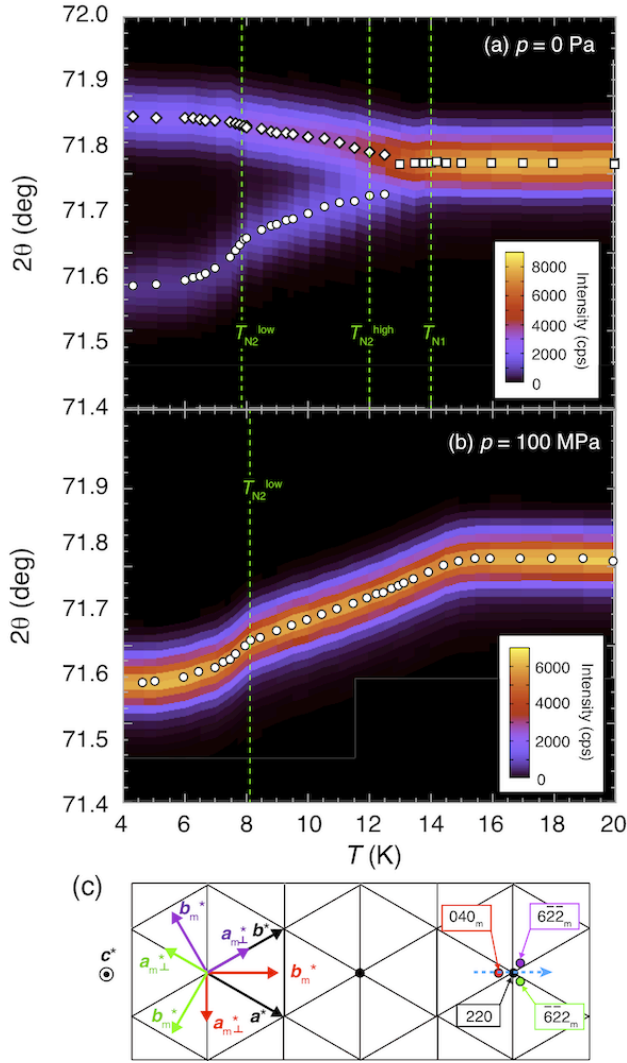


Fig. 1 [(a),(b)] Contour maps showing the temperature dependences of the x-ray diffraction intensities for the 220 reflection of CFGO ($x=0.035$) measured by the θ - 2θ scans on cooling under (a) $p = 0$ Pa and (b) $p = 100$ MPa. (c) The reciprocal lattice map of CFGO (qualitatively) showing the splitting of 220 reflection. A horizontal dashed arrow denotes the direction of the θ - 2θ scan for the 220 reflection. $a_{m\perp}^*$ denotes the c^* -plane-projection of monoclinic a axis. b_m denotes the b_m axis.

phase transition[5], we could not observe the discontinuous change in the lattice constant within the resolution of the present x-ray diffraction measurements.

In Fig. 1(b), we show the temperature dependence of the diffraction intensities measured on cooling under $p=100$ MPa. In contrast to the result for $p=0$, the splitting of the 220 reflection was not observed under $p=100$ MPa. This indicates that the application of p results in the single-domain state, as was demonstrated in the previous studies on CFO and CFGO with uniaxial pressure[7,9].

In Fig. 2, we show temperature variations of the lattice constant b_m under $p = 0$ and 100 MPa. We have found that the trigonal-to-monoclinic structural transition temperature is shifted toward higher value by applying p . We have also measured the p -dependences of b_m at fixed

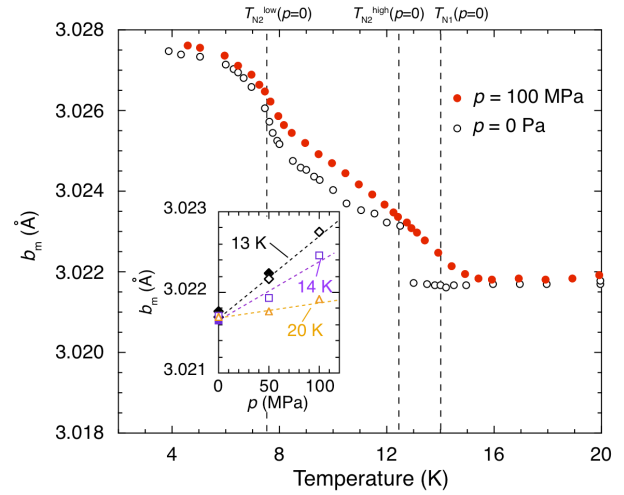


Fig. 2: Temperature dependences of monoclinic b (b_m) on cooling under $p = 0$ and 100 MPa in CFGO ($x = 0.035$). Inset shows the p -dependence of b_m measured at fixed temperatures of 13, 14 and 20 K. The open and filled symbols in the inset show the p -increasing and decreasing processes, respectively.

temperatures of 13, 14 and 20 K, revealing that the b_m linearly increases with p , as shown in the inset of Fig. 2. However, we found that the p -induced changes of b_m are relatively small as compared to those in CFO[11]. This implies that the structural instability associated with the trigonal-to-monoclinic structural transition is reduced by the nonmagnetic substitution. More detailed discussions including comparisons with the results of undoped CFO will appear elsewhere[11].

References

- [1] S. Mitsuda, H. Yoshizawa, N. Yaguchi, and M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. **60** 1885 (1991).
- [2] N. Terada, S. Mitsuda, H. Ohsumi, and K. Tajima: J. Phys. Soc. Jpn. **75** 023602 (2006).
- [3] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang *et al.*: Phs. Rev. B **73** 220404(R) (2006).
- [4] T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi *et al.*: Phys. Rev. B **79** 214423 (2009).
- [5] N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda *et al.*: Phys. Rev. B **78** 014101 (2008).
- [6] S. Seki, Y. Yamasaki, Y. Shiomi *et al.*: Phys. Rev. B **75** 100403(R) (2007).
- [7] T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **81** 094710 (2012).
- [8] T. R. Zhao, M. Hasegawa, and H. Takei: J. Cryst. Growth **166** 408 (1996).
- [9] T. Nakajima, S. Mitsuda, T. Nakamura *et al.*: Phys. Rev. B **83** 220101 (2011).
- [10] T. Nakajima, S. Mitsuda, T. Inami *et al.*: Phys. Rev. B **78** 024106 (2008).
- [11] T. Nakajima *et al.* (unpublished)

* nakajima@nsmsmac4.ph.kagu.tus.ac.jp

アボガドロ定数決定のための単結晶シリコンの結晶評価 Evaluation of Silicon Crystals for the Determination of Avogadro Constant

早稲田篤^{1,*}, 藤本弘之¹, 張小威², 倉本直樹¹

¹産業技術総合研究所 計測標準研究部門, 〒305-8563 つくば市梅園 1-1-1 中央第 3

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Atsushi Waseda^{1,*}, Hiroyuki Fujimoto¹, Zhang Xiaowei² and Naoki Kuramoto¹

¹AIST/NMIJ, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8563, Japan

²KEK/IMSS, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

2011 年に開催されたメートル条約の最高議決機関である国際度量衡総会で、国際単位系 (SI) の 7 つの基本単位のうち、質量、温度、電流と物質量の定義改定に向けた方向性が示された。質量については、基本単位の中で唯一、人工物である国際キログラム原器 (IPK) で定義されているが、これを基礎物理定数に基づく新しい質量の定義に改定しようというものである。

質量の再定義に向けては、X 線結晶密度 (XRCD) 法によるアボガドロ定数の決定と、電気標準であるジョセフソン電圧と量子ホール抵抗を用いたワットバランス法によるプランク定数の決定があり、両研究が進められている。アボガドロ定数は原子の数から、プランク定数はアインシュタインの関係式から質量が再定義できる。アボガドロ定数とプランク定数は、関係式で結ばれており、どちらの実験からも両基礎定数を決定することができる。従って、平行に進めている独立な計測で決められる両物理定数は、不確かさの範囲で一致するはずであるが、現在のところ、XRCD 法とワットバランス法で決めた定数の値に、不一致が存在している (図 1)。この不一致の原因究明と解消を目指し、産総研も参加する新たな国際研究協力やヨーロッパプロジェクトが現在進めている。

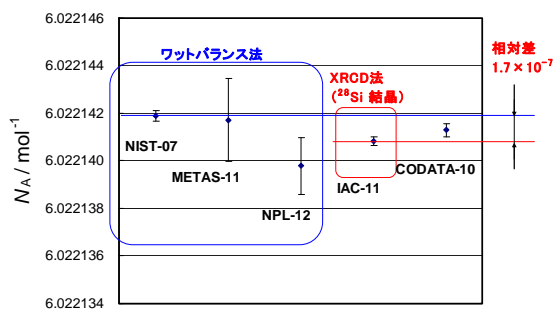


図 1 : アボガドロ定数測定結果

アボガドロ定数決定では、これらの精密測定と共に、用いる単結晶シリコンの結晶完全性、欠陥評価が必須である。我々は KEK-PF において結晶格子面間隔の一様性評価を行っている。

2 アボガドロ定数の決定

アボガドロ定数 N_A は単結晶シリコンの格子定数 a 、密度 ρ 、平均モル質量 M の絶対測定から以下のように決められる。

$$N_A = \frac{8(M/\rho)}{a^3} = \frac{M/\rho}{\sqrt{8}d_{220}^3}$$

ここで d_{220} はシリコン(220)格子間隔である。 d_{220} の絶対測定にはレーザー干渉計を組み合わせた X 線干渉計が用いられるが、試料間比較、分布測定等の相対測定 ($\Delta d/d$) はこれまで、2 結晶回折を用いた X 線格子比較器が用いられてきた。一方、我々が KEK-PF にて新たに開発した、結晶内の等価な指数面の同時反射を活用した自己参照型格子コンパレータ法は、短時間で結晶面内の格子面間隔分布を測定を行い、単結晶シリコンの結晶評価を行うことができる。

3 測定原理

これまで我々が開発してきた単結晶シリコンの格子面間隔分布評価の測定手法は放射光の強度と指向性および波長選択性を生かし、結晶内の等価な指数面の同時反射を活用した自己参照型格子コンパレータ法で高速かつ高精度、高感度に、大面積の結晶に対してマッピング測定を行うものである (図 2)。

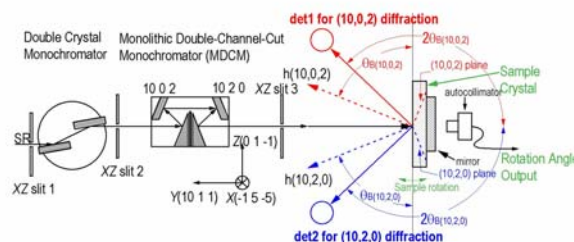


図 2 : 装置の概略図

法線方向の結晶に対して、試料結晶中特定の二つの等価な面指数を用いると、MDCM で特定の波長を選ばれた X 線は、結晶の回転がわずか 10 秒程度の角度範囲で二つの X 線回折反射が得られる。二つの反射角度位置の差 γ が 0.004 秒程度に検出できれば、回折面の面間隔分解能が 1×10^{-9} の不確かさで求められることに対応する。

これまで測定では、自然同位体 Si 単結晶の格子面間隔は相対値で約 4×10^{-8} の分布が見られたが、同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶の格子定数の変化は標準偏差で 4.7×10^{-9} であり、充分均質で様な単結晶であった [1]。測定精度は 3×10^{-9} を達成している。

4 現在の状況

本研究では、 2×10^{-9} 測定精度の向上に向け、現在装置の改良を行っている。測定では熱膨張による格子面間隔の変化を如何に抑えるかが重要となってくる。

- 試料容器の作製と温度制御用循環水の温度安定化

試料温度の均質化を目指し、試料容器を新しく作製した。また、温度調節用循環水についても、冷却系の改良を行っている (図 3)。

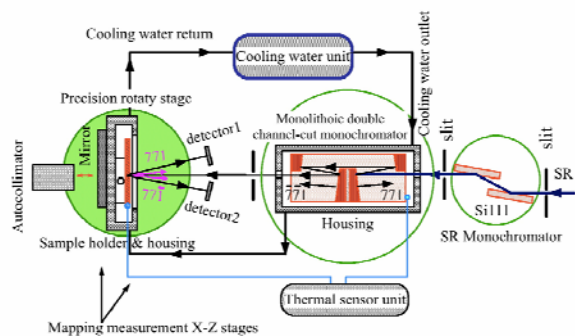


図 3 : 試料温度制御系

- 実験ハッチ内空調の導入

実験ホール内は $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度変動が見られるが、この影響を小さくするとともに、実験ハッチ内を速やかに設定温度にし、温度を安定化させるために、局所空調装置を導入した。

- X 線集光素子の導入

放射光の Z 軸の平行化を行うために、X 線集光素子を導入する (図 4)。簡易的なシミュレーションでは 2 倍~4 倍程度の増強が期待できる。



図 4 : X 線集光素子

5 今後の予定

2013 年度も継続して、温度制御の高度化、X 線集光素子の導入による、測定精度の向上を目指す。温度制御の高度化については、2012 年度中に導入した、新試料容器と実験ハッチ内空調の評価と最適化を行う。また恒温水循環系についても、改良を検討している。最終的に温度制御は室温近傍で $1 \text{ mK} \sim 2 \text{ mK}$ の安定度を目指している。X 線集光素子についても、その効果を検証する。

測定試料については、これまでトップ部分 (4.R1) と、中央部 XINT 結晶の測定を行っている。現在、アボガドロ WG より、KEK-PF 用に新たな測定試料が配布された。同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶インゴットのテール部分の試料 (9.R1) である (図 5)。本試料については無歪研磨を終了しており、測定を行う準備は整っている。測定の高度化とあわせ、これらの試料の結晶評価を行う予定である。

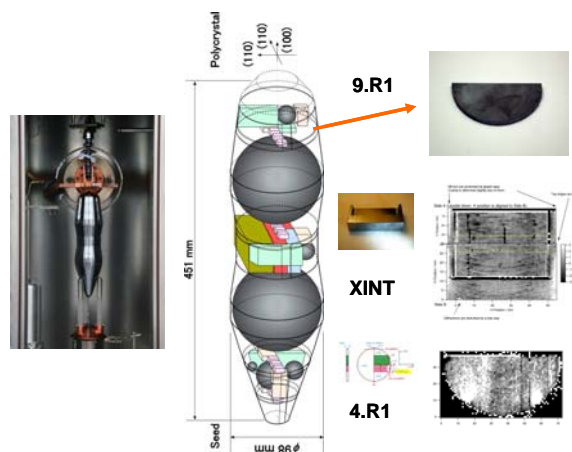


図 5 : ^{28}Si 単結晶インゴット

参考文献

[1] H. Fujimoto, A. Waseda and X. W. Zhang, *Metrologia* **48**, S55 (2011).

* waseda.atsushi@aist.go.jp

一次元三角格子系 CaV_2O_4 の軌道秩序とキャリアドーピング効果
 Carrier doping effect on spin and orbital order in one-dimensional CaV_2O_4
 徳久太一^{1,*}, 逸見和宏¹, 宮坂茂樹¹, 田島節子¹, 中尾裕則², 熊井玲児², 村上洋一²

¹阪大院理 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

²KEK 物構研 PF/CMRC 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

CaV_2O_4 は磁性イオンである $\text{V}^{3+}(3d^2, S=1)$ の周りを O^{2-} が八面体配位した構造を内包しており、これらが稜共有することで、 V^{3+} イオンが擬一次元的な三角格子鎖を形成している。そのため、本系はスピンプラストラレーションとなっている。また V^{3+} は t_{2g} 軌道に軌道自由度を持ち、この自由度を解消するために、低温で軌道秩序が発生する。この軌道秩序に伴いスピンプラストラレーションが解消し、磁気秩序が生じている。本研究では、母物質である CaV_2O_4 と、Ca サイトを一部欠損させホールドーピングを行った試料を作成し、これらの結晶構造や電気抵抗率に表れる軌道秩序の効果を研究した。

2 実験

CaV_2O_4 母物質は浮遊帯域溶融法で単結晶化した。Ca を欠損させた $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ は多結晶体をペレット化して測定に使用した。測定は、SQUID 磁束計による磁化率測定、四端子法での電気抵抗率測定、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-8A での放射光 X 線を用いた単結晶構造解析、及び粉末構造解析を行った。

3 結果と考察

母物質 CaV_2O_4 では、磁化率測定により $T=50\text{K}$ で反強磁性転移が観測された。母物質と同様に、Ca を欠損させた $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ でも、 50K 付近で反強磁性転移が観測された。

母物質 ($x=0$) の電気抵抗率には 150K 付近にキックが観測された。この温度付近で軌道秩序が生じることが報告されており、今回の電気抵抗率の異常は軌道秩序によるものだと考えられる。[1] この電気抵抗率のキックは、Ca の欠損量 x の増加とともに低温へ移行していく。これはキャリアドーピングにより、軌道秩序が抑制されていくことを示唆している。(図 1)

本系では、軌道秩序が発生するとともに、斜方晶 ($Pnma$) から単斜晶 (P_2/a) への構造相転移が生じる。本研究では放射光 X 線を用いた粉末 X 線散乱実験を行い、母物質 CaV_2O_4 の結晶構造変化を明らかにした。粉末 X 線回折で得られた結果は Rietveld 解析によって精密化を行っている。図 2 に示すとおり、

格子定数および角度 β の温度変化から、電気抵抗率に異常が見られたのと同じ $T=150\text{K}$ 付近で、軌道秩序に伴う構造相転移が生じていることが判明した。

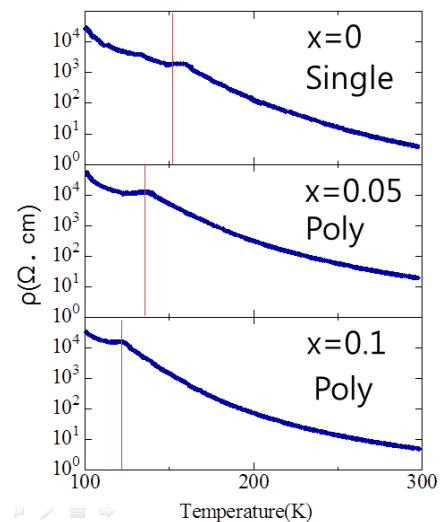


図 1: $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の電気抵抗率の温度依存性。赤線は軌道秩序に伴う異常が観測された温度を示している。

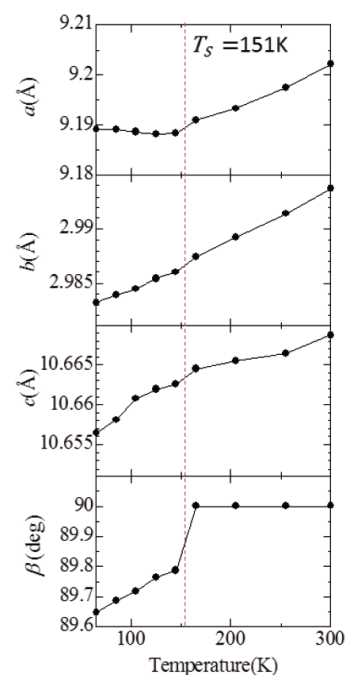


図 2: CaV_2O_4 の格子定数、角度 β の温度依存性。

4 まとめ

一次元三角格子系 CaV_2O_4 の粉末 X 線回折の結果から、軌道秩序に伴う結晶構造変化が 150K 付近で生じていることが判明した。また、電気抵抗率には軌道秩序による異常な振る舞いが観測された。

Ca を欠損させた $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ においても、電気抵抗率に軌道秩序に伴う異常が観測され、Ca の欠損量の増大とともに、この異常が観測される温度が低温へと移行していくことが判明した。これはキャリアドーピングによって、本系の軌道秩序が抑制されることを示唆している。

参考文献

[1] A. Niazi et al., Phys. Rev. B 79, 104432 (2009)

Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ の O 1s, Cr 2p XAS による電子状態研究 O 1s and Cr 2p XAS study of electronic structures of Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄

岡本淳^{1,*}, 高橋由香利¹, 須田山貴亮¹, 山崎裕一¹, 中尾裕則^{1,2}, 櫻井裕也³, Ting-Hui Kao^{3,4},
Hung-Duen Yang⁴, 村上洋一¹

¹ 構造物性研究センター, 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

² CREST, 科学技術振興機構(JST), 〒102-0076 千代田区五番町 7

³ 物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

⁴ 国立中山大學, 〒80424 台湾高雄市鼓山區蓮海路 70 號

J. Okamoto¹, Y. Takahashi¹, T. Sudayama¹, Y. Yamasaki¹, H. Nakao^{1,2}, H. Sakurai³, T.-H. Kao^{3,4},
H.-D. Yang⁴, and Y. Kurakami¹

¹ CMRC, Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

² CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Chiyoda-ku, Tokyo, 102-0076, Japan

³ National Institute for Materials Science, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

⁴ National Sun Yat-sen University, 70 Lienhai Rd., Kaohsiung, 80424, Taiwan, R. O. C.

1 はじめに

カルシウムフェライト型構造 Cr 酸化物 Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ は、Na エンドの傾角反強磁性状態で負の磁気抵抗を示すことで着目されている[1]。NaCr₂O₄ は混合原子価をとり、Cr³⁺と Cr⁴⁺が 1:1 で構成されている[2]。負の磁気抵抗効果は Ca 置換で急激に抑制されることから、Cr⁴⁺の電子状態が負の磁気抵抗効果の原因であると予想され、その Cr 3d バンドや O 2p バンドの電子構造の解明が必要とされている。

2 実験

多結晶試料 Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄(x = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1)と参照試料 Cr₂O₃、CrO₂の O 1s XAS および Cr 2p XAS 測定を Photon Factory, BL-11A にて行った。エネルギー分解能は出射スリットの故障で、~ 1 eV である。真空チャンバーに入れる際に、やすり掛けで試料の表面処理を行った。XAS の測定は全電子収量法(TEY)と蛍光収量法(FY)で、室温と 28 K で行った。

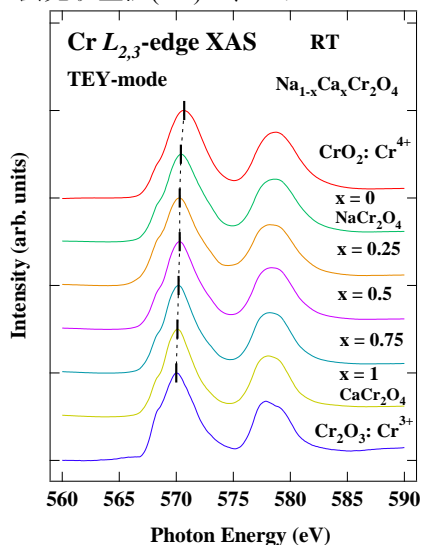


図 1 : Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ と参照試料の Cr 2p XAS

3 結果および考察

Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄と参照試料の Cr 2p XAS を図 1 に示す。Ca ドープが減るにつれ、Cr L₃ XAS ピークが単調に Cr₂O₃の低エネルギー位置から CrO₂の高エネルギー位置にシフトしている。このことから Cr の価数が 3 価から 3.5 価へ変化していることが見て取れる。同様に Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ と参照試料の O 1s XAS を

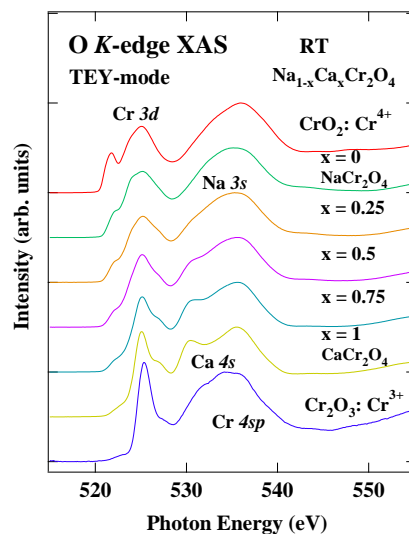


図 2 : Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ と参照試料の O 1s XAS

図 2 に示す。Ca ドープ量が減るにつれ、O 2p 非占有状態と混成している Cr 3d 非占有状態が Cr₂O₃の鋭い構造から CrO₂の広い構造へ近づいていることが分かる。これは、Cr の価数が増大するにつれ、O 2p 軌道のホール密度が増大していることに対応する。

参考文献

[1] H. Sakurai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6653 (2012).

* jun.okamoto@kek.jp

パイロクロア型ニオブ酸化物における共鳴軟 X 線回折 Resonant Soft X-ray Diffraction in Pyrochlore Niobates

鳥越 秀平¹, 花咲 徳亮^{2*}, 野上 由夫¹, 村川 寛², 山崎 裕一³, 中尾 裕則³, 村上 洋一³

¹岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

²大阪大学大学院理学研究科, 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

³放射光科学研究施設/物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Shuhei Torigoe¹, Noriaki Hanasaki^{2*}, Yoshio Nogami¹, Hiroshi Murakawa², Yuichi Yamasaki³,
Hironori Nakao³ and Yoichi Murakami³

¹Dep. of Phys., Okayama Univ., 3-1-1 Tsushimanaka, Kita, Okayama, 700-8530, Japan

²Dep. of Phys., Osaka Univ., 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, 560-0043, Japan

¹Photon Factory/Condensed Matter Research Center, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

パイロクロア型酸化物では、スピンアイスなど幾何学的フラストレーションに起因した興味深い現象が観測される。スピンアイス状態では、遷移金属の四面体頂点にあるスピンの two-in-two-out のように配列している。このスピン自由度を電荷の自由度や原子変位で置き換える事ができれば、新しい電子状態も期待される。ニオブ原子の平均価数が半整数である YCaNb_2O_7 では、粉末中性子回折から two-in-two-out のような Nb 原子の変位の可能性が示唆されている[1]。本研究では $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ を研究対象とするが、大きな誘電率とデバイ的な緩和が観測されているとともに、EXAFS 実験から Nb の原子変位も示唆されている。

2 実験

BL-11B において $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ の Nb L 吸収端近傍の軟 X 線を用いた吸収測定および共鳴回折の実験を行った。また高温下の回折測定は、BL-4C と物構研内のオフラインの設備で行った。単結晶試料はフローティング・ゾーン法で作成した物を用いた。

3 結果および考察

図 1(a)にパイロクロア型ニオブ酸化物における Nb L 吸収端近傍の吸収スペクトルを示す。 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の Nb 価数がそれぞれ 4 価と 5 価である事から、 $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ の価数がおよそ 4.5 価付近であることが分かった。(200)から(310)へ掃引した際に観測した回折強度を図 1(b)の inset に示す。Nb L 吸収端から X 線エネルギーが離れている場合は、強度は小さい値に留まっているが、共鳴エネルギーに近づくと、 $K=0.6$ 付近で強度が増大している事が分かる。共鳴エネルギー近傍で現れた散漫散乱は広い波数領域に広がっており、Nb に起因する局所的秩序の形成が示唆される。また、(200)の周囲で散漫散乱が観測されるのは、Nb 四面体内の Nb が非等価にな

っている事を示しており、EXAFS 実験から明らかになった Nb 原子の変位とも一致している。

図 1(b)に(2.6 0.6 0)における共鳴 X 線回折のエネルギースペクトルを示す。2375eV 近傍の成分は、Background 領域で観測される蛍光由来のスペクトルでは説明がつかず、Nb 由来の共鳴成分が存在することが分かる。この共鳴スペクトルは、図 1(a)の

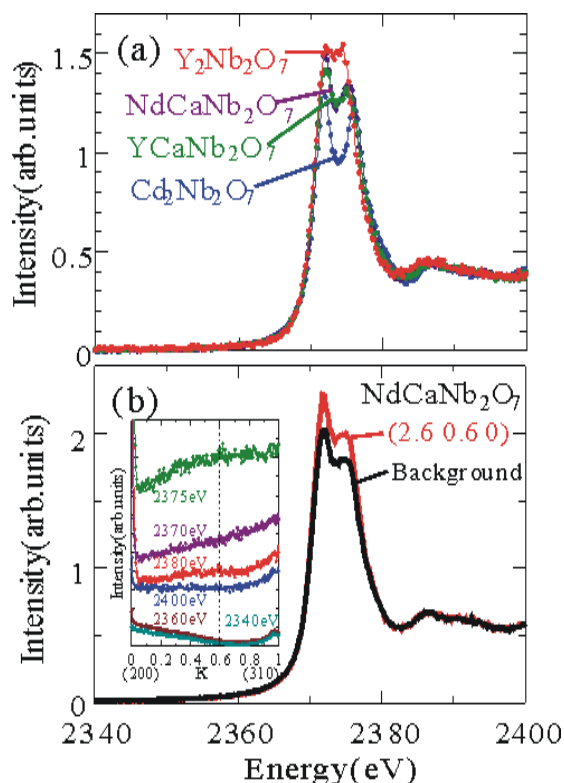


図 1:パイロクロア型ニオブ酸化物における Nb L 端の吸収スペクトル(a)、(200)周囲の X 線回折強度(b) (2.6 0.6 0)における共鳴 X 線回折のスペクトル(c)

Nb 価数の違いに由来する差スペクトルだけでは説明ができず、Nb 原子の変位などの効果も考慮する必要がある。

BL-4C およびオフラインで行った単結晶 X 線回折では、(600)の周囲でも散漫散乱が観測された。この散漫散乱も Nb 四面体の非等価性によると考えられるが、昇温とともに散漫散乱の強度は弱くなり 500°C 以上で散漫散乱が観測されなくなった。高温では Nb の局所秩序が消失している。

4 まとめ

パイロクロア型ニオブ酸化物 $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ における共鳴軟 X 線回折によって、Nb の局所秩序に由来する信号を見出した。これは Nb 四面体頂点の Nb の非等価性に由来するものだが、Nb の価数差だけでは説明できず、Nb 原子の変位の効果も考慮する必要がある。また高温で局所秩序は消失する。

参考文献

- [1] T. M. McQueen *et al.*, *J.Phys.Condens.Matter* 20, 235210 (2008).
- [1] S. Torigo *et al.*, *J.Phys.Conference Series* 320, 012078 (2011).
- [2] 鳥越秀平他, 日本物理学会 2012 年度年会 29aXY-11 (2013 年 3 月).

* hanasaki@phys.sci.osaka-u.ac.jp

$\text{Pr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ のリエントラント金属-非金属転移における
全対称型多極子秩序構造の空間相関
Spatial Correlation of Totally Symmetric Multipole Ordering Structure
on the Reentrant Metal-Nonmetal Transition in $\text{Pr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ru}_4\text{P}_{12}$

岩佐和晃^{1,*}, 佐藤貴宏¹, 斉藤耕太郎¹, 中尾裕則², 村上洋一²

¹ 東北大学大学院理学研究科, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

² 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Kazuaki Iwasa^{1,*}, Takahiro Sato¹, Kotaro Saito¹, Hironori Nakao² and Youichi Murakami²

¹ Tohoku University, 6-3 Aramaki-aza-aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における 63 K での金属-非金属転移が報告され[1]、その機構への電子相関の効果が指摘されてきた。中性子散乱[2]や X 線回折実験[3]により、 f 電子の全対称型高次多極子の反強制的秩序と結晶超格子構造 (bcc \rightarrow sc) の形成が明らかとなり、キャリアとの混成効果が強い f 電子の軌道交替配列がバンドギャップをもたらす新しいタイプの電荷密度波転移と理解された[4]。その後、10-20 % の Ce 置換により、約 45 K 以下の非金属相を経て 10 K 付近以下で再金属化するリエントラントな相転移が報告された[5]。本研究では、この現象を探るため超格子構造の空間相関を放射光 X 線回折実験により調べた。

2 実験

PF BL-3A, BL-4C において 5.94 keV の入射 X 線で、Sn フラックス法で合成した $\text{Pr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ 単結晶の超格子ピークの形状の温度依存性を測定した。

3 結果および考察

BL-4C で測定した非金属相 ($7 < T < 40$ K) における超格子反射 1 1 1 のピークプロファイルを図 1 に示す。横軸は逆格子点(1, 1, 1)周りの[1 -1 0]軸方向の波数を表す。図 1(a)はリエントラント転移温度直上 13 K での測定結果で、分解能 (---) よりも遥かに幅のある裾の広がったピークが見られた (●)。このピークはシャープなローレンチアン(Lrz, ---) とブロードなローレンチアン二乗(Lsq, ---)の二成分で説明できる。一方、図 1(b)に示した金属-非金属転移温度に近い 33 K での測定では、Lsq の相対強度が小さくシャープな Lrz ピークが主要となった。Lrz 成分をもたらす超格子構造は 10^4 Å 程度の相関距離、Lsq 成分は 750 Å 程度の相関距離に対応する。

超格子構造が低温に向かって短距離相関化し、かつ Lsq で表されるピークが主要になるという特徴が明らかになった。リエントラント転移に向かって非

金属相超格子構造のマイクロドメインが発達する前駆的な振る舞いと考えられ、秩序する多極子が Ce 置換により強く揺らいでいることが示唆される。

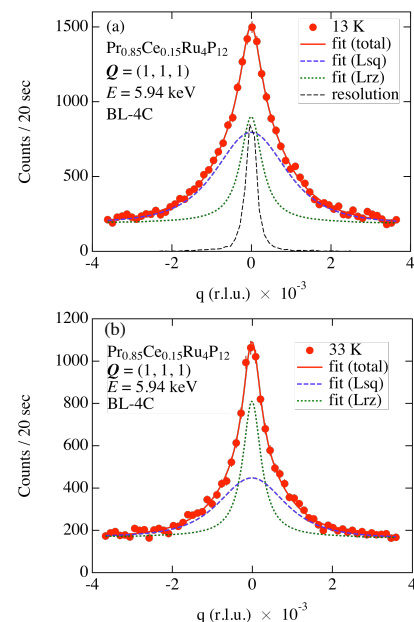


図 1 : $\text{Pr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ の超格子反射ピーク。

4 まとめ

$\text{Pr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ では多極子秩序および超格子構造がマイクロドメイン化する不安定性をもち、リエントラント金属-非金属転移に至る。

参考文献

- [1] C. Sekine *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3218 (1997).
- [2] K. Iwasa *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 024414 (2005).
- [3] C. H. Lee *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 153105 (2004).
- [4] T. Takimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 034714 (2006).
- [5] C. Sekine *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SA024 (2011).

* iwasa@m.tohoku.ac.jp

Spin-orbital superstructure in strained ferrimagnetic perovskite cobalt oxide

J. Fujioka,^{1*} Y. Yamasaki,² H. Nakao,² R. Kumai,² Y. Murakami,² M. Nakamura,³ M. Kawasaki,^{1,3} and Y. Tokura²¹Department of Applied Physics and Quantum-Phase Electronics Center (QPEC), University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113-8656, Japan²Condensed Matter Research Center (CMRC) and Photon Factory, Institute of Materials Structure Science (IMSS), High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba 305-0801, Japan³RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), Wako 351-0198, Japan

1 Introduction

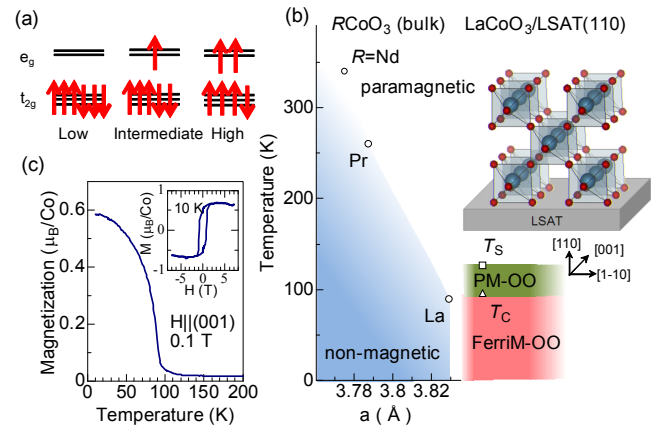
The interplay among charge, spin and orbital degrees of freedom in strongly correlated electron systems provides a unique arena where to produce emergent quantum states such as the multiferroelectricity and unconventional superconductivity. The perovskite LaCoO_3 is known as a prototype of the spin-state crossover material and has received much attention for these decades [1,2]. In this system, the nominally trivalent Co-ion (Co^{3+}) may take three different spin states as shown in Fig. 1(a); the low-spin (LS) state with filled 3d t_{2g} manifold ($S=0$), intermediate-spin (IS) state with active e_g and t_{2g} orbital degrees of freedom ($S=1$), and high-spin (HS) state with active t_{2g} orbital degree of freedom ($S=2$). Although the ground state is nonmagnetic phase with LS-state in the bulk form as shown in Fig 1(b), it has been reported that the spontaneous magnetization is observed in the epitaxial thin film of LaCoO_3 while keeping its insulating nature [3,4]. Several models have been proposed to explain the strain induced magnetization; the chemically inhomogeneous state including ferromagnetic metallic patches originating from unintentionally doped carriers or the ferromagnetism mediated by the orbital ordering. However, to the best of our knowledge, there is no experimental report exploring the microscopic spin-orbital structure for this enigmatic magnetic phase. Here we have investigated the spin-orbital state for the epitaxial thin film of LaCoO_3 by magnetization measurements and resonant x-ray diffraction [5].

2 Experiment

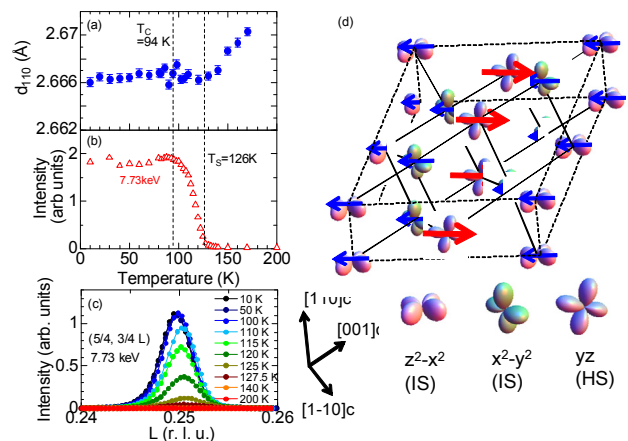
The single crystalline film (60 nm thick) of LaCoO_3 is fabricated on the $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) substrate with (110) orientation by pulsed laser deposition. The synchrotron-radiation x-ray diffraction was performed to detect the fundamental and superlattice reflection at BL-3A and BL-4C, Photon Factory of KEK, Japan.

3 Results and Discussion

Figure 1(c) shows the temperature dependence of magnetization. Magnetization increases at $T_C=94$ K and the spontaneous magnetization is about $0.7\mu_B/\text{Co}$ at 10 K. Figure 2(a) shows the temperature dependence of the out-of-plane lattice constant (d_{110}). With lowering temperature, d_{110} steeply decreases down to 126 K and undergoes



(a) Schematic view of the spin states of Co^{3+} (b) Electronic phase diagrams of the tensile strained LaCoO_3 and the bulk RCoO_3 (R is rare earth element). The circle indicates the typical spin state crossover temperature from nonmagnetic to paramagnetic state. The square and triangle denote the transition temperature of orbital ordering (OO) and that of the ferrimagnetic (FerriM) ordering, respectively. (c) Temperature dependence of in-plane magnetization. Inset shows the in-plane magnetization (M) curve at 10 K.



Temperature dependence of (a) d_{110} and (b) scattering intensity of $(5/4, 3/4, 1/4)$ reflection (c) Profile of $(5/4, 3/4, 1/4)$ reflection (d) The plausible model of spin-orbital ordering.

minimal temperature dependence below 126 K. Moreover, we have identified a superlattice reflection characterized by the propagation vector $q=(1/4, -1/4, 1/4)$ below 126 K. Figure 2(c) exemplifies the profile of superlattice reflection at $(5/4, 3/4, 1/4)$. The intensity gradually increases below 126 K and nearly saturates below T_C [Fig. 2(b)].

These results point to the existence of the structural phase transition at 126 K (T_S), which quadruples the unit cell of pseudo-cubic setting along the [100], [010] and [001] axes. On the basis of the resonant x-ray scattering at Co K-edge, we attributed this structural phase transition to the ordering of Co-3d orbital with IS- or HS-state. Figure 2(d) shows the one plausible model of spin-orbital ordering; the spin and orbital alignment is viewed as the stacking of the two dimensional sheets of IS- and HS-state sites in order of IS \uparrow -IS \uparrow - HS \downarrow -IS \uparrow \cdots spin configuration with $dz^2-x^2-dx^2-y^2$ - $d_{yz}-dx^2-y^2$ \cdots orbital configuration along [1 -1 1] direction. This model is also consistent with the observed net magnetization and result of resonant soft x-ray diffraction [6].

References

- [1] P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B 155, 932 (1967)
- [2] M. A. Korotin et al., Phys. Rev. B 54, 5309 (1996).
- [3] D. Fuchs et al., Phys. Rev. B 75, 144402 (2007).
- [4] J. W. Freeland, J. X. Ma, and J. Shi, Appl. Phys. Lett. 93, 212501 (2008).
- [5] J. Fujioka et al, Phys. Rev. Lett. in press
- [6] Y. Yamasaki et al., unpublished

fujioka@ap.t.u-tokyo.ac.jp

放射光単結晶 X線回折による URu₂Si₂ の構造解析Structural Analyses of URu₂Si₂ by Synchrotron Radiation Single-Crystal X-Ray Diffraction

田端千紘¹, 日高宏之¹, 柳澤達也¹, 横山淳¹, 網塚浩¹, 小林賢介², 熊井玲児², 中尾裕則², 村上洋一²
 北大理, 茨城大理¹, KEK-PF²

1 はじめに

URu₂Si₂ (ThCr₂Si₂ 型体心正方晶, 空間群 *I4/mmm*) は, $T_0 = 17.5$ K で起こる相転移の秩序変数が明らかにされておらず, 25 年以上の間多くの関心を集めてきた物質である[1~3]。この相転移は「隠れた秩序」と呼ばれ, この謎を解明するために様々な理論的・実験的研究が行われてきた。構造相転移の可能性についても調べられており, X 線および中性子回折実験や熱膨張係数測定の実験精度内では, *I4/mmm* からの結晶対称性の低下は観測されていない[4~6]。一方で相転移前後の低温領域における原子座標や原子変位パラメータなどの構造パラメータの変化の有無については, これまで調べられていなかった。我々は構造パラメータを含む結晶構造の観点から, 隠れた秩序に関する手掛かりを得るために, この物質の単結晶に対して放射光 X 線解析を行っている。これまでに PF のビームライン BL8B で行なった実験で, 構造パラメータ (URu₂Si₂ の場合, Si 原子の *z* 座標パラメータと各原子の原子変位パラメータ) が転移温度付近で僅かに変化する振る舞いがみられたが, 温度点が少なく, 測定も 1 つの試料に対してのみであり, この変化が隠れた秩序に本質的なものかを確認する必要があった。そこで, 別バッチの単結晶試料を用いて, より多くの温度点で同様の回折実験を行なった。

2 実験

測定は直径約 30 μ m の単結晶試料を銅ピンの先にワニスで固定したものを使用し, BL-8B に設置されたイメージングプレート (IP) 型回折計を用いて行った。17 keV の X 線を用い, 振動写真法で回折強度データを収集した。測定温度範囲は 6 K~26 K で, 冷却には GM 冷凍機を用いた。

以上の測定から得られた回折強度データに対して, 最小自乗フィッティングプログラム Shelx[8]を用い, 各温度での結晶空間群および構造パラメータの精密化を行った。また, IP 上に得られた回折ピークの半値幅を解析することにより, 相転移に伴う格子歪みの有無を調べた。

3 結果および考察

得られた振動写真上の回折スポットの指数および強度の対称性からとり得る空間群を絞り込み, それぞれについて最小自乗精密化を行なった結果を表に

示す。高温相, 秩序相のいずれにおいても, 最も信頼因子が低下したのはこれまで考えられてきた *I4/mmm* ではなく *I4mm* となった。しかし, *I4/mmm* も同程度まで信頼因子が低下していること, パラメータ数が多いほど信頼因子は小さくなりやすいこと, さらに ²⁹Si-NMR および ¹⁰¹Ru-NQR 実験の結果 (Si サイトは一つのみ, Ru 原子位置に 4 回軸が存在)などを加味すると最適な空間群は *I4/mmm* であると考えられる。ただし, より厳密な議論のためには定量的評価が必要である。

表: 各空間群を仮定して行なった結晶構造精密化での信頼因子

Space group	R_1 at 6 K (%)	R_1 at 24 K (%)
<i>I4/mmm</i>	1.89	2.04
<i>P4₂/nmc</i>	2.18	2.55
<i>I4mm</i>	1.77	1.99

空間群 *I4/mmm* を仮定した精密化によって, 得られた構造パラメータの温度変化を図 1 に示す。Si 原子の *z* 座標パラメータ, 異方性原子変位パラメータともに, 転移温度前後で有意な温度変化はみられない。以前の実験ではこれらの値の転移温度付近での変化がみられたが, それは入射ビーム強度等の実験条件の僅かな変化を拾っていたためと考えられる。(今回の実験では温度スキンの順序を工夫し, そのような系統誤差の影響を受けないようにしている。) 本実験の精度では有意な変化はみられなかったが, URu₂Si₂ は U や Ru などの重元素を含み X 線の吸収効果が大きいので, 回折強度が本質的に変化していたとしても, それが僅かな変化であれば吸収補正に埋もれてしまい検出できなくなっている可能性も考えられる。今後の課題として, 試料を球状に整形すること, より高エネルギーの X 線を用いること等により, 吸収を出来るだけ低減することが望ましい。

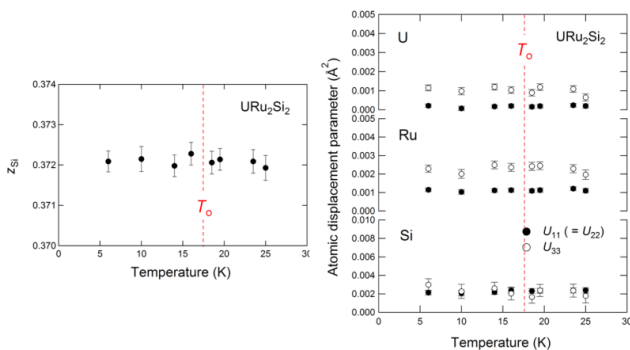


図 1 : Si の z 座標パラメータ (左) と各原子の原子変位パラメータ (右) の温度依存性

以下では、解析ソフトが検出できない程度の微小な格子歪みの可能性を検証するために行なった、ピークプロファイル解析の結果について述べる。図 2 は IP 上に観測された(8,6,0) ピークを回折角方向に切り出したものである。転移温度前後で顕著な幅の広がりは見られない。

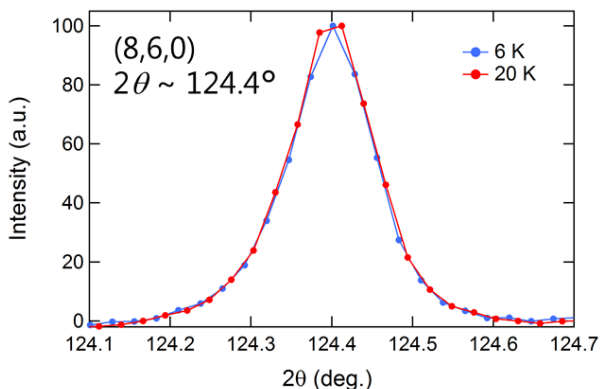


図 2 : (8,6,0) ピークのプロファイル

フィッティングによって得られた半値幅のエラーバーは約 6% となり、このことから 6% 以上ピーク幅が広がるような格子歪みは起こっていないと言える。図 3 のような正方形の c 面の正方形が菱形に歪むような斜方晶歪みが起こり 2 ドメイン構造をとった場合を仮定すると、6% のピーク幅の広がりをもたらす歪みの大きさは、格子定数のずれの割合に換算して、

$$\Delta = \frac{|a' - b'|}{a' + b'} \sim 1 \times 10^{-4}$$

と見積もられる。また、 c 面の正方形が長方形になるような歪み方に対しても同様の解析を行なったところ、起こりうる歪みの大きさは 9×10^{-5} 以下となった。以上より、格子の正方形から斜方晶への低対称化はあっても 1×10^{-4} より小さいことが結論できる。

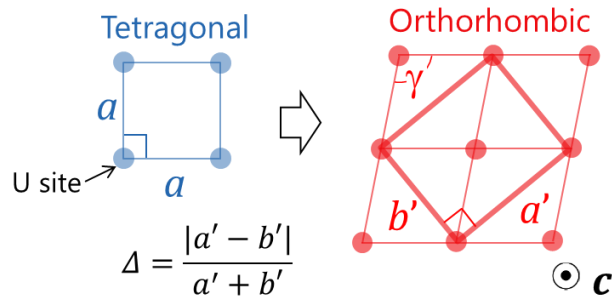


図 3 : 斜方晶歪みの概念図

4 まとめ

PF BL-8B で URu_2Si_2 の単結晶試料における放射光 X 線回折実験を行い、

- 結晶の空間群および構造パラメータの温度変化
- 隠れた秩序に伴う構造相転移 (格子の斜方晶歪み) の可能性

を調べた。空間群はこれまでの報告通り $I4/mmm$ で温度変化せず、構造パラメータにも精度内で温度変化する振る舞いは見られなかった。さらに、 1×10^{-4} 以上の格子定数のずれをもたらすような格子歪みは起こっていないことが分かった。つまり、本実験の精度内では相転移に伴う結晶構造の変化は観測されなかった。今後の課題としては、本実験および解析の手法をさらに発展させて、電荷密度解析を含めた精密構造解析を行ない、相転移に伴う電子密度分布の変化を調べることを行ないたい。そのためには、より波長の短い X 線を用いることや (吸収効果の低減、分解能の向上)、試料形状を工夫すること (吸収効果の低減) が必要である。

参考文献

- [1] T.T.M. Palstra *et al.*, Phys. Rev. Lett. 55, 2727 (1985).
- [2] M.B. Maple *et al.*, Phys. Rev. Lett. 56, 185 (1986).
- [3] W. Schlabit *et al.*, Z. Phys. B 62, 171 (1986).
- [4] N. Kernavanois *et al.*, Physica B 259-261, 648 (1999).
- [5] P.G. Niklowitz *et al.*, Phys. Rev. Lett. 104, 106406 (2010).
- [6] A. de Visser *et al.*, Phys. Rev. B 34, 8168 (1986).
- [7] G. Cordier *et al.*, J. Less-Common Met. 110, 327 (1985).
- [8] Sheldrick, G.M., Acta Cryst. A64, 112-122 (2008).

単結晶ダイヤモンドおよびエピ膜の X 線トポグラフィー転位評価 X-ray topographic study of single crystalline diamond wafers and epitaxial films

加藤有香子*, 梅沢仁

(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門,

〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

Yukako KATO* and Hitoshi UMEZAWA

AIST Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, 1-8-31 Ikeda, Osaka, 563-8577, Japan

1 はじめに

ダイヤモンドは物質中最大の熱伝導率、SiC・GaN よりも数倍高い絶縁破壊電界などにより、高温環境でも高い信頼性で、安定かつ低損失なパワーデバイス材料として有望で、電気機器の低損失化のほかにも、高温環境での利用やシステムの小型化による超低損失インバータの可搬機器への適用が期待されている。

これまで、高温・高電流密度・高耐圧動作が可能なデバイスが試作されたものの[1,2]、材料特性値から試算されるデバイス特性は実現できていない[3]。デバイス電極下にあるコンタクト層(p+層)とドリフト層(p-層)を貫通する転位が、試作デバイスの予想よりも低い特性値の原因の一つで、特に p-層中の転位は、デバイスの耐圧特性との相関が非常に高いと推察される。そこで、我々はダイヤモンド基板および p-層中の転位を、X 線トポグラフィーを用いて評価した。

2 実験

単結晶ダイヤモンド基板(Ib 型)と、ボロンを約 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 添加して成長させた p-層を評価した。p-層は気相合成法(CVD 法)によってダイヤモンド基板の上に成長させた。BL-15C に設置した、X 線トポグラフィーの実験配置図を図 1 に示す。回折面には反射 Bragg 配置[044]、[404]、[113]、[1-13]、および透過 Laue 配置[111]、[220]を用いた。

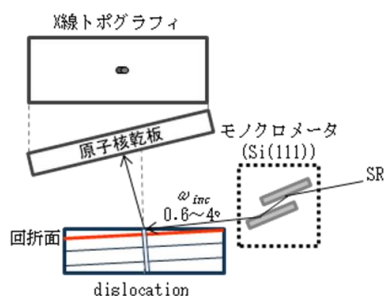


図1 X線トポグラフィー実験配置図

転位は構造のすべり方向(バーガスベクトル)とその滑りの伝搬方向(転位ベクトル)で表す事が出来

る。X 線トポグラフィーの場合、回折ベクトルとバーガスベクトルと像のコントラストが次のような関係にあるため、画像から転位のバーガスベクトルと転位ベクトルを知る事ができる。

$g \cdot b = 0$: 像コントラスト消滅

反射 Bragg 条件では、表面感度を増すための低角入射($\omega_{inc} < 0.5^\circ$)から、深さ方向の評価が可能な条件($1^\circ < \omega_{inc} < 4^\circ$)まで X 線波長を変えることによって転位評価を行うことができるので、エピ膜の評価には反射 Bragg 条件を用いた。

3 結果および考察

図 2 に実験で得られた X 線トポグラフィー像(回折ベクトル: $g = 0-44$)を示す。左図は Ib 型ダイヤモンド基板の X 線トポグラフィー像である。基板の転位密度は約 $4.6 \times 10^4/\text{cm}^2$ 、混合転位が多く見られた。右図は、Ib 基板に $10\mu\text{m}$ 成長させた p-層の X 線トポグラフィー像である。基板から引継いだ転位だけではなく、p-層成長時に新しく発生した転位がみられた。同じ場所の基板のトポグラフィー像ではコントラストが見られず、X 線トポグラフィーだけでは新しい転位の発生原因は特定できなかった。転位密度の増加量は基板中の転位密度に対して約 2%であった。試料全体を撮影した X 線トポグラフィー像を解析した結果、新しく発生した転位の分布に偏りはなかった。

CVD ダイヤモンドは合成過程で、水素や酸素によってグラファイトやアモルファスカーボンを選択的エッチングさせて結晶品質を高める工夫をしているが、X 線トポグラフィー像の解析結果から、合成中の選択的エッチングだけでは p-層中の転位の発生・成長の抑制は困難であることがわかった。

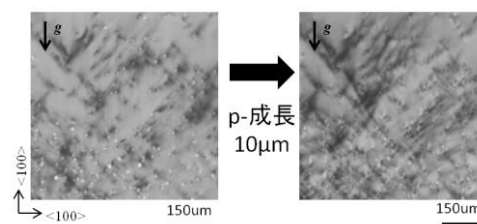


図2 X線トポグラフィー像($g=0-44$)
左)基板 右)p-層

4 まとめ

X線トポグラフィーを用いて、単結晶ダイヤモンド基板とその上に成長させた p-層の転位を評価した。基板と p-層には混合転位が多く見られた。また、今の p-層成長条件では、基板から転位を引継ぐだけでなく、面内分布に偏りなく新しい転位が発生する。転位発生を抑える技術の開発が、今後の課題となる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費の助成を受けたものです。また、ビームライン担当者の平野馨一博士及び産総研の山口博隆博士に対し、深甚の謝辞を申し上げます。

参考文献

- [1] H.Umezawa *et al.*, *Diamond Relat. Mater.*, 24 (2012) 201.
- [2] P.N.Volpe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 223501.
- [3] R.Kumaresan *et al.*, *Diamond Relat. Mater.*, 19 (2010) 1324.

*katou.yukako@aist.go.jp

Anisotropic Thermal Expansion and Cooperative Invar/Anti-Invar Effects in MnNi Alloy

Toshihiko YOKOYAMA*^{1,2}, Keitaro EGUCHI²

¹Institute for Molecular Science, Myodaiji-cho, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

²Department of Structural Molecular Science, The Graduate University for Advanced Studies (Sokendai), Myodaiji-cho, Okazaki, 444-8585, Japan

1. Introduction

An Invar alloy $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ that shows anomalously small thermal expansion over a wide temperature range was discovered by Guillaume in 1897 [1]. The Invar effect has been utilized in various kinds of precision instruments various kinds of precision tools and instruments such as semiconductor and flat-panel-display manufacturing systems, molded imprints, astronomical telescopes and so forth. A phenomenological model of the Invar effect is that there exist at least two types of electronic states in Fe, typically called high-spin (HS) and low-spin (LS) states [2]. In this two-state model, the HS state with a larger atomic radius is slightly more stable at a temperature of 0 K than the LS state. This results in the compensation of thermal expansion due to increasing density of the LS state at higher temperature.

Until now, however, there has been still extensive discussion concerning the detailed origin of the Invar effect. In the recent electronic structure calculation based on the density-functional theory [3], much more complicated electronic structure was proposed, where non-collinear magnetic moments with different magnitudes are distributed, depending on the local environment.

On the other hand, we have very recently investigated the thermal expansion [4] from a different view point of thermal vibration, by combining temperature-dependent EXAFS measurements with the path integral effective classical potential (PIECP) Monte-Carlo (MC) simulations [5]. In this work, we report cooperative anisotropic thermal expansion in face centered tetragonal (fct) $\text{Mn}_{88}\text{Ni}_{12}$ alloy, where one axis shows the Invar effect and the other does the anti-Invar effect [6].

2. Experimental

Powder XRD measurements were performed by using an in-laboratory equipment. The 113 and 311 diffractions were mainly used to yield the fct lattice constants a and c . Mn and Ni K-edge EXAFS spectra were recorded at BL9C with the transmission mode. The measurement temperature range of EXAFS was 11–300 K.

3. Results and discussion

Figure 1 gives the bond distances around Mn and Ni determined by EXAFS. The analysis clearly shows that the environment around Mn is really tetragonally

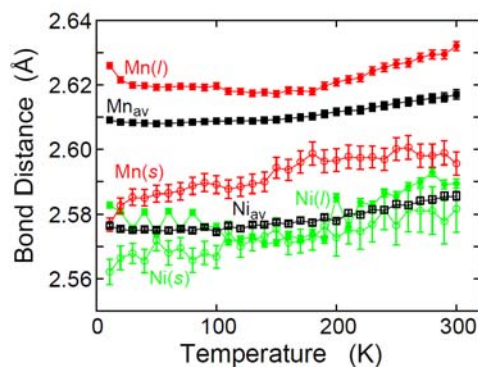


Fig. 1. Experimental bond distances in $\text{Mn}_{88}\text{Ni}_{12}$ determined by the Mn and Ni K-edge EXAFS. l , s , and av denote the longer and shorter bonds and the average, respectively.

distorted with meaningfully different bond distances between $\text{Mn}(l)$ and $\text{Mn}(s)$. On the other hand, the environment around Ni is regarded as cubic because of a negligible difference between $\text{Ni}(l)$ and $\text{Ni}(s)$. It should be noted that in spite of the fact that the average X-ray structure is fct, the local structures of Mn and Ni determined by EXAFS are essentially different.

Figure 2 gives the experimental and PIECP-simulated results for the bond distances and the lattice constants. In the lattice constants in Fig. 2(c), a ($a < c$) shows somewhat larger thermal expansion than usually expected, while the lattice constant c exhibits almost no thermal expansion, indicating cooperative Invar/anti-Invar effects. It is clearly found that in the PIECP simulations, the LS/HS two-state model successfully reproduces all the experimental lattice constants and bond distances. In the tetragonal-axis rotatable LS model, the calculated lattice constant c gradually decreases with temperature, while the experiment shows nearly no thermal expansion. In the tetragonal-axis fixed LS model, where only the Mn LS state is allowed and the Mn axis is fixed at [001], thermal expansion of the lattice constant a is estimated to be too small compared to the experiments. The classic LS/HS model is rather good, but the lattice constants are erroneously temperature dependent even at low temperature, implying the importance of the vibrational quantum effect. In the quantum mechanical LS/HS model, the bond distances as well as the lattice constants agree quite well with the experimental results. This confirms

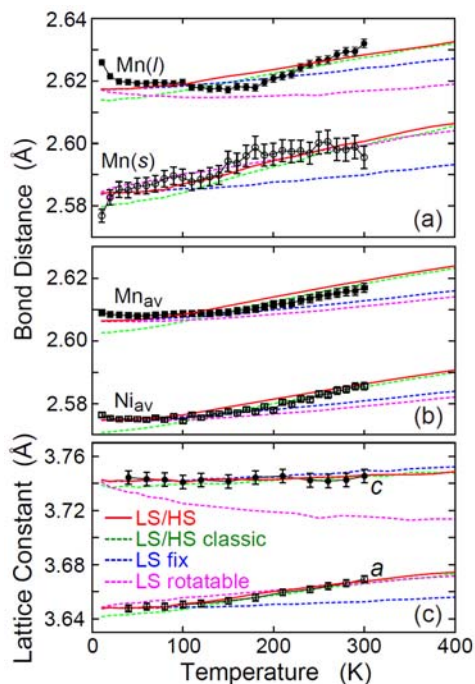


Fig. 2. Simulated bond distances for (a) Mn(*l*) and Mn(*s*) and (b) Mn_{av} and Ni_{av}, and (c) fct lattice constants *a* and *c*, together with the experimental EXAFS and XRD data with error bars. Four kinds of simulated results are depicted: the quantum LS-HS model (red solid line), the classic LS-HS model (green dashed), the tetragonal-axis fixed LS model (blue dashed), and the tetragonal-axis rotatable model (purple dashed).

that the two inequivalent bonds in EXAFS are regarded as the bonds within the *bc/ca* and *ab* planes. Consequently, the present anisotropic thermal expansion is explained by the cooperative Invar/anti-Invar effects in the Mn atom, where the tetragonally distorted more stable LS Mn state gives a smaller atomic radius within the *ab* plane and a larger radius along the *c* axis than the spherical one of the HS state.

In summary, the fct lattice constant *a* ($a < c$) shows somewhat larger thermal expansion than usual, while the lattice constant *c* exhibits almost no thermal expansion. This behavior is explained by the cooperative Invar/anti-Invar effects in the Mn atom, where the tetragonally distorted Mn state coupled antiferromagnetically to the neighboring atoms is more stable than the spherical paramagnetic HS state and resultantly gives a significantly smaller atomic radius within the *ab* plane and a slightly larger radius along the *c* axis than the spherical one of the HS state. The present observation is not a rare case, but similar thermal expansion behaviors can be seen as in Mn₈₇Pd₁₃ and Mn₈₅Zn₁₅, although no discussion has been made so far. The Mn atoms are tetragonally distorted associated with the lattice distortion, while Ni atoms retain cubic symmetry. From the local point of view, it is not unusual that different structural behaviors in randomly distributed different elements are

observed. It should be noted that XRD gives only the average structure and the local structure is not always the same in the random alloy/solid solution systems. Recently, there have been reported several kinds of metal alloys that exhibit anomalous thermal expansion properties like negative or zero thermal expansion. Since these works have been performed based on the lattice thermal expansion, it will be interesting to investigate the thermal expansion from the present view point of local thermal expansion.

References

- [1] C. E. Guillaume, CR Acad. Sci. 125, 235 (1897); E. F. Wasserman, *Ferromagnetic Materials*, edited by K. H. J. Bushow and E. P. Wohlfarth, (Elsevier Science Publishers B.V., 1990), Vol. 5, p. 237.
- [2] R. J. Weiss, Proc. R. Soc. Lond. A **82**, 281 (1963).
- [3] M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov and B. Johansson, Nature **400**, 46 (1999).
- [4] T. Yokoyama and K. Eguchi, Phys. Rev. Lett. **107**, 065901 (2011).
- [5] A. Cuccoli, R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia and P. Verrucchi, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 7891 (1995).
- [6] T. Yokoyama and K. Eguchi, Phys. Rev. Lett. **110**, 075901 (2013).

Research Achievements

This work was introduced as an IMSS topic in <http://imss.kek.jp/news/2013/topics/0207invar/index.html> and also in Japanese newspapers of Nikkan Kogyo Shimbun (Feb. 8, 2013) and in Kagaku Shimbun (Feb. 22).

* yokoyama@ims.ac.jp

高圧下でのスピネル構造におけるヤーン・テラー効果 The Jahn-Teller-effect on the spinel structure at high pressure

興野 純^{1,*}, 中本有紀², 坂田雅文³

¹筑波大学生命環境系, 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

²大阪大学極限量子科学研究センター, 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

³岡山大学エネルギー環境新素材拠点, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Atsushi Kyono^{1,*}, Yuki Nakamoto², and Yasufumi Sakata³

¹Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba)

²KYOKUGEN Center for Quantum Science and Technology under Extreme Conditions Osaka Univ),

³Research Center of New Functional Materials for Energy Production, Storage, and Transport, Okayama University)

1 はじめに

上部マントルの主要構成鉱物であるカンラン石は、地下 400-660 km のマントル遷移層で、変形スピネル構造からスピネル構造に変化する。スピネル構造は、一般式 AB_2X_4 で表され、正四面体配位の A 席と正八面体配位の B 席に、アルカリ金属から遷移金属まで幅広い元素を取り込むことができ、非常に高い構造許容性を持つ。ヤーン・テラー効果を示す遷移金属には、 Cu^{2+} をはじめ、 Fe^{2+} , Ti^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} 等が知られているが、これらの遷移金属も、リングウッドイト(Fe_2SiO_4)や、マグネタイト(Fe_3O_4)、ウルボスピネル(Fe_2TiO_4)、クロマイトスピネル($FeCr_2O_4$)、キュプロスピネル($CuFe_2O_4$)等の A, B 席に占有されている。しかし、スピネル構造は面心立方最密構造であるため、スピネル構造のままではヤーン・テラー歪みは起こらない。圧力が増加しポストスピネル相に変化してはじめて発現する (Kyono et al. PCM 2012)。したがって、スピネル構造におけるヤーン・テラー効果は、地球内部のスピネルーポストスピネル相転移の観点からも興味深い問題である。

2 実験方法

本研究では、 Cu^{2+} のヤーン・テラー効果に着目して、キュプロスピネルの圧力実験を行った。はじめに、 CuO , Fe_2O_3 を混合し、酸素雰囲気中で $1300^\circ C$ で3日間加熱した。合成試料からキュプロスピネルの良質な単結晶を選び薄片を作成し EPMA を行った。分析の結果、化学組成は $Cu^{+}_{0.23}Cu^{2+}_{0.53}Fe^{3+}_{2.24}O_4$ であった。EPMA 試料から単結晶を切り出し、ルビー片と共にメタノール・エタノール・水の混合液でガasket内封入し、KEK PF BL-10Aにて高圧単結晶 XRD 測定を実施した。測定は、 $P = 0.0, 1.8, 2.7, 4.6$ GPaで行った。

3 結果と考察

図 1 に、キュプロスピネルの単位格子体積の圧力依存性を示す。圧力が 2.7 から 4.6 GPa の間の領域で体積変化曲線に明らかな不連続性が確認された。このことから、キュプロスピネルはこの圧力領域で立方晶系から正方晶系へ相転移している可能性が示唆された。Birch-Murnaghan 状態方程式から求めたキュプロスピネルの体積弾性率は、 $K_0 = 178$ (3) GPaであった。これは、磁鉄鉱 ($K_0 = 182-186$ GPa)や、ウルボスピネル ($K_0 = 185$

GPa)、クロマイトスピネル ($K_0 = 209$ GPa)よりもわずかに小さい値であり、このことは、キュプロスピネルが相対的に低い圧力領域においてスピネルーポストスピネル相転移が発生することと調和的な結果であると考えられる。

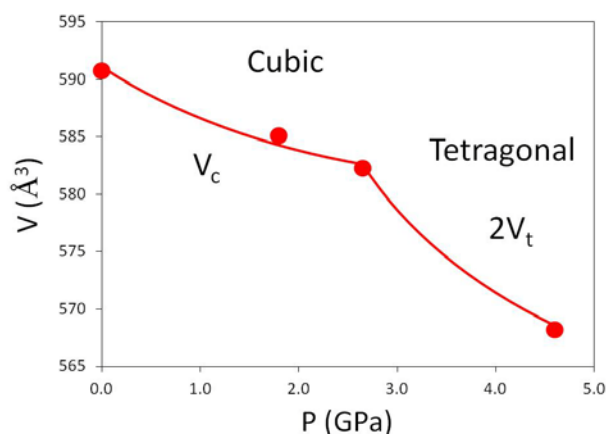


図 1: 単位格子体積の圧力依存性

スピネル構造内におけるヤーン・テラー効果は、これまでに数多くの研究がなされている。結晶場理論から、スピネル構造においてヤーン・テラー効果を示す遷移金属イオンには、四面体配位子場、八面体配位子場の両方でヤーン・テラー効果が活性になる Cu^{2+} や(例えば $CuFe_2O_4$, $CuCr_2O_4$)、四面体配位子場でヤーン・テラー効果を示す Ni^{2+} (例えば、 $NiCr_2O_4$)、八面体配位子場でヤーン・テラー効果を示す Mn^{3+} (高スピン)(例えば $ZnMn_2O_4$)などが知られている。これらのヤーン・テラー効果による配位多面体の歪みによって、スピネル構造では立方晶系から正方晶系に構造変化する。本研究におけるキュプロスピネルの格子定数の圧力変化を図 2 に示す。圧力実験の結果、キュプロスピネルの立方晶系から正方晶系への構造変化後の格子定数は、 $c/a < 1$ になることが解った。これは、ウルボスピネル(Fe_2TiO_4)や、クロマイトスピネル($FeCr_2O_4$)の圧力実験によって観察されるヤーン・テラー効果と同様の結果であった。しかしながら、低温実験によって観察されるヤーン・テラー効果は、格子定数の変化は、その反対の $c/a > 1$ (a 軸方向収縮, c 軸方向伸長)になる。さらに、キュプロスピネル

やウルボスピネル、クロマイトスピネルの低温実験の結果も、 $c/a > 1$ の構造変化を示すことがこれまでの実験から知られている。したがって、圧力誘起によるヤーン・テラー効果は、低温において誘起されるヤーン・テラー効果と配位子場に及ぼす影響が異なる可能性が示唆された。

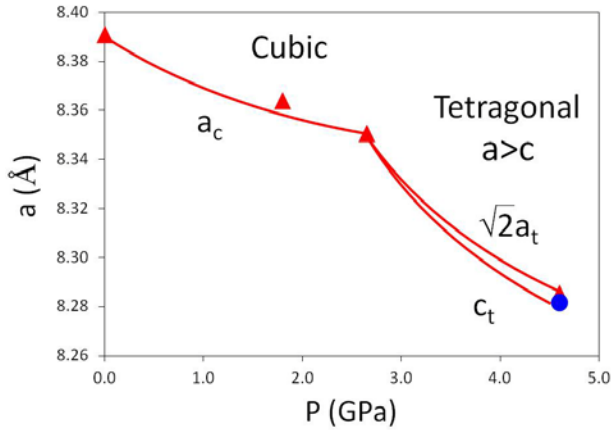


図 2: 格子定数の圧力依存性

単結晶構造解析の結果、キュプロスピネルの B 席はすべて Fe^{3+} で占有されるのに対し、A 席は Cu^{2+} と、わずかな Cu^+ 、残りの Fe^{3+} によって占有されていることが席占有率の精密化から判明した。 Cu^{2+} が四面体配位子場に占有されるときは、 Cu^{2+} はヤーン・テラー効果を示すことが明らかであることから、この構造相転移も A 席の配位環境の歪みが誘起していると考えられる。 図 3 に、正方晶系に構造変化後の A 席内の結合角と最高占有分子軌道(HOMO)を示す。 結晶構造解析と分子起動計算の結果、正四面体に発生した歪みによって、O-Cu-O 結合角が正四面体角の 109.47° から 108.6° に減少した理由は、O-Cu-O 角の間の結合性軌道の形成であると考えられる。

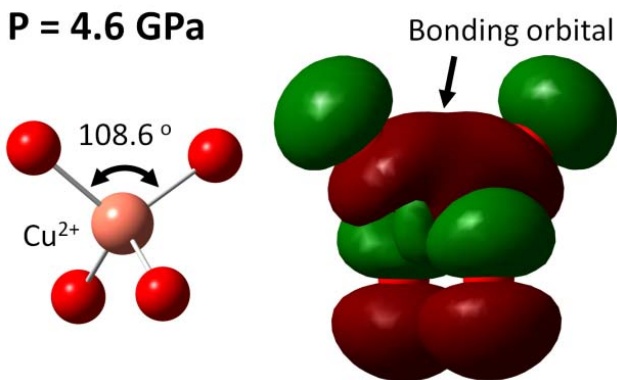


図 3: 四面体席(A 席)の結合角と電子軌道

In Situ Seamless Magnetic Measurements for Solid-State Electrochemical Processes in Prussian Blue Analogues

Hirofumi Yoshikawa^{1,*}, Tetsuya Yamada², and Kunio Awaga¹
¹Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

1 Introduction

Recently, we have developed a novel rechargeable battery, "molecular cluster battery (MCB)", in which the cathode comprises polynuclear metal complexes (molecular clusters) such as polyoxometalates (POMs). It was found that these MCBs can exhibit higher battery capacities than conventional lithium ion batteries. In operando XAFS studies on MCBs of Mn12 and POMs revealed that they exhibit 8 and 24 electron reductions in their discharge, respectively. This means that such super-reduced species ($[\text{Mn}_{12}]^{8-}$ and $[\text{POM}]^{27-}$) are new materials that can be obtained only by solid-state electrochemistry, and it is expected that such electrochemically super-reduced compounds would exhibit novel physicochemical properties. In the present work, we developed an in situ magnetic measurement system under solid-state electrochemical reactions, and applied it to a mixed-valent chromium PBA ferrimagnet with a high T_c of 215 K. Herein, we describe a seamless change in magnetism during a solid-state electrochemical reduction of this compound.

2 Experiment

The quartz battery cell for in situ magnetic measurements with the size of $15 \times 7 \times 5$ mm was fabricated, to fit inside a commercial SQUID susceptometer. This small battery cell consists of an anode (Li), a separator, and a cathode including the Cr PBA. The cathode was prepared as follows: the PBA (10 wt%) and conductive carbon black (70 wt%) were mixed with polyvinylidene difluoride (20 wt%) as a binder. The cell was connected to a charge/discharge device, and then inserted into the SQUID. In situ magnetic measurements were performed as follows: the battery of the PBA was charged or discharged by leading or taking out, respectively, a constant current density of 0.1 mA in the SQUID at room temperature (3.5-1.7 V). At specific voltages versus lithium, we opened the circuit to keep the voltage constant and carried out variable-temperature magnetic measurements under a field of 10 kOe.

This electrochemical processes were examined by in operando Cr K-edge XANES measurements during the charging/discharging, using a special battery cell with an X-ray window in the center, which we developed previously, with a transmission mode at room temperature at the BL-9C of the Photon Factory in KEK.

3 Results and Discussion^[1]

Figure 1 shows the evolution of the temperature dependences of the magnetization for the PBA as a function of voltage. These magnetization values were obtained by subtracting the background contributions

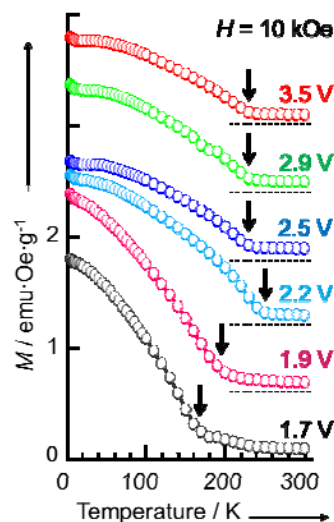


Fig. 1 Temperature dependences of the magnetization for the Cr PBA at various voltages in the discharge.

from the quartz cell and lithium metal. The temperature dependence of the magnetization in the voltage range of 3.5-2.5 V exhibits a quick rise below 215 K. This behavior is the same as that of the initial sample, and the change at 215 K is assigned to a ferrimagnetic transition. In this voltage range, there is no change in temperature dependence of the magnetization. This is consistent with the results of XANES, no electrochemical reaction above 2.5 V. As the voltage decreases from 2.5 V, the transition temperature appears to increase up to 2.2 V and to decrease significantly below that. The observed electrochemical magnetic change in the range of 2.5-1.7 V can be explained by the reduction of Cr ions in the PBA: the valence reduction of Cr ions resulted in changes of both spin numbers and magnetic interactions between Cr ions bridged by CN ligand in the PBA. This phenomenon is consistent with the fact that the valence of Cr ions changes only in the voltage of 2.5-1.7 V.

We succeeded in controlling the redox state of the PBA by solid-state electrochemistry (battery reaction), and observed its seamless magnetic variation.

References

- [1] H. Yoshikawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, DOI: 10.1002/ange.201301084

* yoshikawah@chem.nagoya-u.ac.jp

非イオン界面活性剤水溶液におけるゲル構造
 —ベシクルとネットワークの共存状態の膜構造—
 Gel structures in a nonionic surfactant solution
 - coexistence of vesicle and network structures of bilayers -

川端庸平*, 山内陽介, 永井翔, 林賢利, 加藤直
 首都大学東京, 〒192-0364 八王子市南大沢 1-1

1 はじめに

界面活性剤水溶液におけるクラフト転移は界面活性剤分子疎水基の結晶化現象として知られており、転移に伴って界面活性剤の結晶が析出する。一方、界面活性剤の種類によっては結晶が析出せずに系全体がミクロナスケールで均一となり、ゲル状態を示すこともある。非イオン界面活性剤もそのうちのひとつであり、我々のグループではポリオキシエチレン鎖を親水基にもつ長鎖アルキル基の界面活性剤水溶液系 ($C_{16}E_m : C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_mOH$) において、クラフト温度以下でベシクルやラメラドメインが乱雑に配置したネットワーク型のゲル状構造となることを見出してきている[1,2]。これらの構造形態は親水性の微妙な差異で劇的に変化し、ネットワーク型構造を形成する $C_{16}E_6$ およびベシクルを形成する $C_{16}E_7$ の混合水溶液において、 $C_{16}E_7$ モル分率 0.8 付近で不連続的にベシクルへと形状が変わる。2011 年度までの研究ではベシクルへの転移領域において2つのラメラ構造の共存状態を見出した。

本研究では $C_{16}E_7$ 混合による親水性の変化に伴う 2 分子膜構造について小角・広角 X 線散乱 (SAXS/WAXS) プロファイルの解析から明らかにすることを目的とした。

2 実験

試料には $C_{16}E_6 / C_{16}E_7$ 混合水溶液を $C_{16}E_7$ の混合モル分率 $\gamma_{C_{16}E_7}$ を 0 ~ 1 の間で数点変えた試料を数種類作成した。全界面活性剤濃度は 10wt% とした。試料は厚さ 1mm の銅板に穴を開け、カプトンで挟み込む形で保持した。試料温度は Instec 社の mk1000-TS62 により制御し、それぞれの試料のクラフト温度以下にクエンチ幅を 2°C 程度変化させながら時分割測定を行った。SAXS 測定はビームライン 6A で行った。検出器は PILATUS を用いた。測定波数レンジは $0.3 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ である ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ : 散乱角)。

3 結果および考察

得られた SAXS プロファイルを 2 分子膜の形状因子とラメラ構造のゆらぎを記述する構造因子を仮定したモデルフィッティングで解析を行った[3]。ラメ

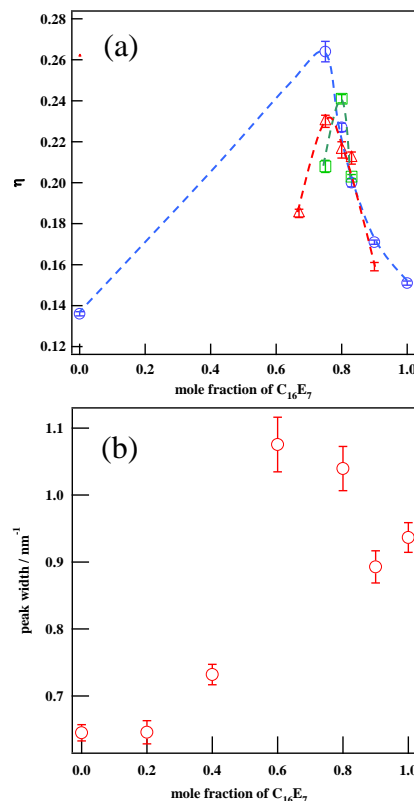


図1 (a) $C_{16}E_7$ 混合モル分率に対する Caille パラメーターの変化 Δ : クラフト温度より 2~3°C 下の温度 \square : 4~5°C 下の温度 \circ : 7~9°C 下の温度。(b) $C_{16}E_7$ 混合モル分率に対する WAXS ピーク幅の変化。

ラ構造のゆらぎの指標となる Caille パラメーター η は以下のように表され、

$$\eta = \frac{q_0^2 k_B T}{8\pi(\kappa B/d)^{1/2}}$$

q_0 は 1 次ピークの q 値、 k は膜の弾性係数、 B は体積圧縮率、 d はラメラ繰り返し距離である。図 1(a) は η の混合分率依存性で、 $C_{16}E_7$ の割合が大きくなると η は単調に増加するが、 $\gamma_{C_{16}E_7} = 0.8$ 付近で極大を持つことがわかった。このことは、仮に B が $\gamma_{C_{16}E_7}$ に依存しない量であるとする、 $\gamma_{C_{16}E_7} = 0.8$ 付近ではラメラ構造を形成している膜が最も柔軟になっている

ことを示している。一方、広角散乱プロファイルに現れる膜面内界面活性剤分子六方晶秩序に起因するブラッグピークの線幅は、図 1(b)のように γ_{C16E7} の増加と共に増加していることがわかった。これは、膜面内における界面活性剤配列秩序が低下していることを示し、この結果と Caille パラメーターの結果を合わせて考えると、 $\gamma_{C16E7} = 0.8$ 付近ではラメラ構造の膜が最も柔軟になっていることが示唆され、実際、 $\gamma_{C16E7} = 0.8$ 付近ではラメラ繰り返し距離が最大になっており、膜の揺らぎによる立体斥力 (Helfrich 斥力) によって膜間が広がったものと考えられる。以上のことから、膜の柔軟性が構造形態を決定するパラメーターの 1 つであると推察される。

参考文献

- [1] Y. Nagai *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12558 (2012).
- [2] Y. Kawabata *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1593 (2012).
- [3] F. Nallet *et al.*, *J. Phys. II*, **3**, 487 (1993).

* youheik@tmu.ac.jp

希土類化合物 RAl_3C_3 における構造相転移と磁場によるドメイン制御 Structural phase transition in RAl_3C_3 and manipulation of structural domains by magnetic fields

松村武^{1,*}, 大坪亨¹, 落合明²

¹ 広島大学大学院先端物質科学研究科量子物質科学専攻, 〒739-8530 東広島市鏡山 1-3-1

² 東北大学大学院理学研究科物理学専攻, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

Takeshi Matsumura^{1,*}, Toru Otsubo¹, and Akira Ochiai²

¹Department of Quantum Matter, AdSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8530, Japan

²Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, 980-8578, Japan

1 はじめに

電子系のスピンの秩序化する過程において、スピンの量子効果が顕著に表れる量子スピン系の研究が多くの研究者から注目されている。具体例の多くは主に d 電子系物質で見られる。それは量子効果が大きい $S=1/2$ のスピン状態が実現することが多く、また結晶構造の低次元性および相互作用のフラストレーション効果によって秩序が抑制されることが多いためである。一方、f 電子系物質においては、磁性を担う電子の状態はスピンと軌道が結合した J 多重項で記述され、多くの場合 J は $1/2$ よりずっと大きい。また、金属的性質をもつことが多く、伝導電子を媒介とする RKKY 相互作用によって相互作用が 3 次元的となり、低次元性が実現することもまれである。そのような一般的な状況の中で、最近 YbAl_3C_3 が量子スピン状態を実現する新しい f 電子系物質として研究されている[1]。

YbAl_3C_3 のもう一つの注目点は、構造相転移とそのドメイン状態である。高温では六方晶($P6_3/mmc$)であるが、80 K で構造相転移を起こし、斜方晶へと転移する。図 1 に逆格子空間の図を示す。高温相では基本反射ピークしか現れないが、80 K 以下では図に示すように 3 種類の斜方晶ドメインが形成される。これらに対応した X 線回折ピークも実際に観測されている[2]。注目すべき点は、この構造ドメインが磁場で選択可能である点である。BL-3A で行った磁場中 X 線回折によれば、図 1 で磁場を $\Psi=60^\circ$ の方向にかけた状態で温度を下げると、青 (\blacktriangle) で示したドメインだけが出現し、赤 (\blacksquare) と緑 (\bullet) のドメインは現れない。磁場をゼロにしてもこの状態は保持される。さらに驚くべきことに、青 (\blacktriangle) ドメインだけが選択されたこの状態で、低温相のまま、今度は磁場を $\Psi=0^\circ$ の方向にかけると、ある磁場で赤 (\blacksquare) ドメインの状態へスイッチする。この様子を示したのが図 2 である。 Yb の磁気モーメントは非常に小さく、しかもこの現象が起こるのは常磁性状態であり、どのような磁気的作用が働いてこのような構造の変化が起こるのか興味深い。

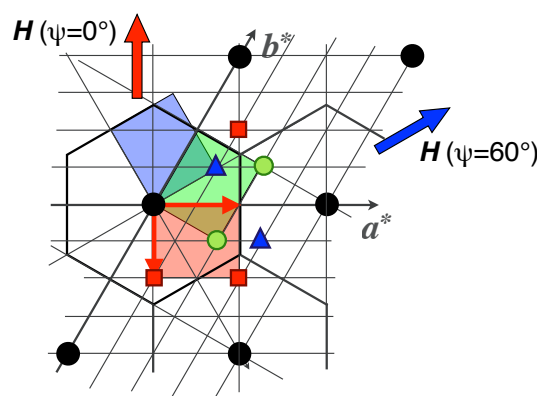


図 1 : YbAl_3C_3 の逆格子点 (\bullet) と低温相で現れる斜方晶の Bragg 点。3 つのドメインが形成される。

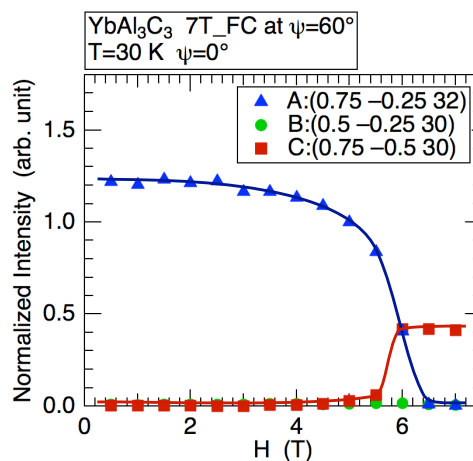


図 2 : 低温相における構造ドメインのスイッチング。

本課題の研究目的は、このような構造相転移が他の RAl_3C_3 系でも起こるのかどうか、また、磁場によるドメイン選択やスイッチングなどの現象が起こるのかどうかを調べることで、磁気相互作用と構造に関する理解を深めることである。

2 実験

RAl_3C_3 (R=Lu, Yb, Tm, Er, Dy)について、密封タンクステンるつぼを用いて作製された、六角形の表面をもつ試料を用いて、BL-8B の IP カメラを用いた振動写真法により、低温で現れる超格子反射ピークを探索し、どのような構造相転移が起こっているかを調べた。

3 結果および考察

実験の結果、すべての RAl_3C_3 で低温で構造相転移が観測された。ただし、R=Lu, Tm, Er では、超格子反射の指数は R=Yb とは異なっていた。さらに、R=Dy での構造相転移は 2 段階であり、中間相が R=Lu, Tm, Er と同じで、低温相が R=Yb と同じであることがわかった。R=Dy での相転移にともなう超格子反射ピークの出現と消滅の様子を図 3 に示す。また、図 4 には超格子の様子を示す。この構造は、六方晶のままでも解釈はできるが、恐らく斜方晶になっているものと思われる。磁場をかけるなど、ドメイン占有率の変化を調べる実験が必要である。

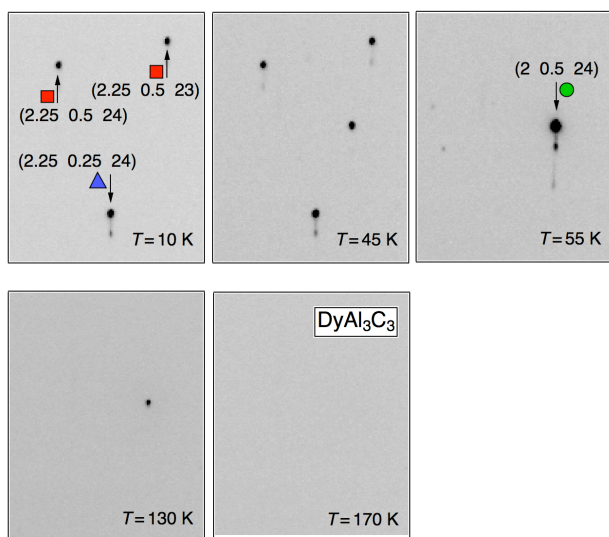


図 3 : DyAl_3C_3 で観測された 2 段階の構造相転移。

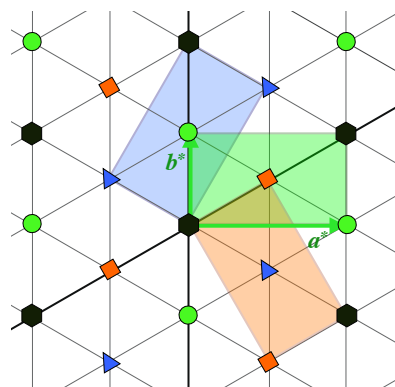


図 4 : LuAl_3C_3 , TmAl_3C_3 , ErAl_3C_3 , および DyAl_3C_3 の中間相での超格子反射ピーク。

現在のところ、R=Dy の低温相の空間群は R=Yb と同じ Pbca であると考えられるが、強度の弱いピークの正確な測定ができておらず、同定には至っていない。他の化合物についても同様であり、恐らく斜方晶であると思われるが、空間群の同定には至っていない。

弱い常磁性状態にもかかわらず磁場によって構造ドメインが制御できるのはなぜかという疑問が残るが、磁気異方性を利用して粉末試料を配向させることができるように、やはり弱いながらも磁気異方性と関係しているのではないかと考えられる。まだ R=Yb しか磁場中 X 線回折は行っていないが、非磁性の R=Lu や一重項非磁性基底状態の R=Tm, 大きな磁気モーメントを持つ R=Er, Dy についても磁場でドメインがどう影響されるかが明らかにされれば、あまり例のない重要な情報を含む結果になるものと期待される。

4 まとめ

電気抵抗や帯磁率から構造相転移の存在が予想されている RAl_3C_3 (R=Lu, Tm, Er, Dy)について、低温での X 線回折実験を行い、振動写真法により、構造相転移によって出現する超格子反射ピークを観測した。R=Lu, Tm, Er については、低温相の構造は R=Yb とは異なっており、より単位胞の大きな構造であった。R=Dy ではそこからもう一度相転移を起こして R=Yb と同様な構造に転移することがわかった。今後は、X 線回折実験を磁場中で行い、相転移後の超格子反射ピークが磁場方位によってどのように生き残り消滅したりするかを調べる予定である。

参考文献

- [1] K. Hara *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 144416 (2012).
- [2] T. Matsumura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn* **77**, 103601 (2008).

* tmatsu@hiroshima-u.ac.jp

Crystalline Morphology Formed in Binary Blends of Crystalline-Crystalline Diblock Copolymers and Crystalline Homopolymers

Satoru Gondo, Takuya Sakurai, and Shuichi Nojima*

Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, H-125, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan

1 Introduction

In binary blends of A-B block copolymers and A homopolymers, the A homopolymer takes different miscible states in the microdomain structure; A homopolymers are uniformly mixed with A blocks (wet brush) or localized between A blocks (dry brush) [1]. In this study, we examine the crystalline morphology formed in binary blends of crystalline-crystalline diblock copolymers, poly(ϵ -caprolactone)-*block*-polyethylene (PCL-*b*-PE), and PCL homopolymers, where the PE blocks crystallize first on quenching from a lamellar microdomain structure to set a hard lamellar morphology in the blend, followed by the crystallization of PCL chains (PCL blocks + PCL homopolymers). We discuss the effect of the advance crystallization of PE blocks on the subsequent crystallization of PCL chains for different miscible states of PCL homopolymers.

2 Experimental

Samples: PCL-*b*-PE copolymers and PCL homopolymers were synthesized using anionic polymerization. The blends with various volume fractions of PCL homopolymers ϕ_{homo} were prepared using a solvent-casting method with benzene as a common solvent.

Measurements: The morphology formed in the blends was investigated using synchrotron small-angle X-ray scattering (SR-SAXS), which was performed at beam line BL-10C in KEK-PF. The melting temperature of PCL chains was obtained using differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 10 °C/min.

3 Results and Discussion

Figure shows the SAXS curves of blends with $\phi_{\text{homo}} = 0$ (neat copolymer), 0.19, and 1 (neat homopolymer) at 120 °C, 70 °C, and 30 °C. Several scattering peaks are observed at 120 °C, where PE blocks and PCL chains are amorphous. The angular positions of these peaks correspond exactly to a ratio of 1:2:3:4, indicating a lamellar microdomain structure is formed in the blends. Similar SAXS curves are observed for the blends with various ϕ_{homo} . When the blends are quenched to 70 °C to crystallize PE blocks, the primary SAXS peak shifts to smaller s and the higher-

order peaks completely disappear. This fact clearly indicates that the lamellar microdomain structure formed at 120 °C is replaced with the hard lamellar morphology by the crystallization of PE blocks (PE lamellar morphology). When the blends are quenched further into 30 °C to crystallize PCL chains, the SAXS curves are almost similar to those observed at 70 °C, suggesting that the PCL homopolymers are not expelled from the PE lamellar morphology and crystallize there.

It is found from DSC measurements that the PCL chains form a mixed crystal in the PE lamellar morphology when the PCL homopolymers are uniformly mixed with PCL blocks in the lamellar microdomain structure (wet brush). However, the PCL chains form separate PCL crystals in the PE lamellar morphology when the PCL homopolymers are localized between PCL blocks (dry brush).

[1] S. Koizumi *et al.*, *Macromolecules* **27**, 6532-6540, 1994.

* snojima@polymer.titech.ac.jp

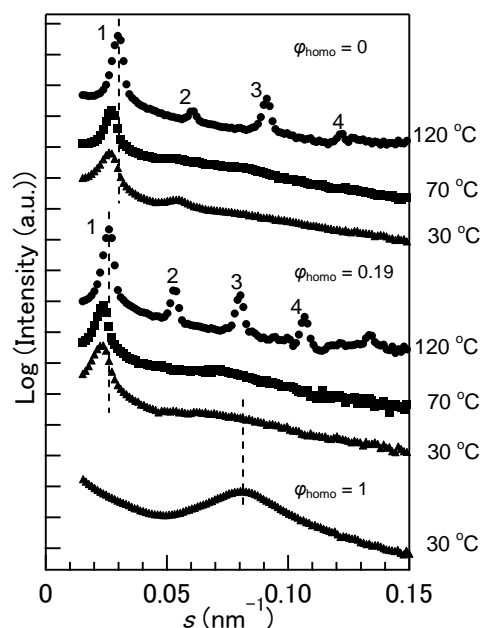


Figure. The SR-SAXS curves of blends with $\phi_{\text{homo}} = 0$, 0.19, and 1 measured at 120 °C, 70 °C, and 30 °C.

糖系界面活性剤のクラフト転移に伴うゲル状膜構造に対する フィタニル基の効果

Effects of phytanyl chains on the gel-like bilayers in a sugar surfactant solutions below the Krafft temperature

川端庸平*, 山内陽介, 永井翔, 林賢利, 加藤直
首都大学東京, 〒192-0364 八王子市南大沢 1-1

1 はじめに

我々の研究グループでは、ポリオキシエチレン系界面活性剤 $C_{16}E_6$ と $C_{16}E_7$ ($C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_mOH$, $m = 6$ or 7) 水溶液系において、クラフト温度以下で $C_{16}E_6$ 系ではラメラ相の巨大なネットワーク構造を、 $C_{16}E_7$ 系ではベシクル構造が形成されることを見出している (図 1) [1,2]。このような構造形態は親水基のオキシエチレン鎖の柔軟かつ嵩高い構造によるものであると考えており、疎水基の結晶化・ゲル化が親水基によって阻害された結果であると推察している。また、これら 2 つの構造の違いは親水基の付加モル数によるものであり、ラメラ膜の成長を促進するか阻害するかによって構造形態が決まると考えている。これらの考えに基づくと、 μm スケールの特徴的な構造形態は、他の界面活性剤水溶液系でも形成される可能性が大いにある。クラフト転移は、同じ非イオン界面活性剤で親水基に糖骨格を有する糖系界面活性剤水溶液でも起こるが、一般にクラフト温度が高く結晶化しやすいことがわかっている。一方フィタニル鎖などのイソプレノイド型の疎水基を有する糖系界面活性剤を混合するとクラフト温度が低下し、結晶化を阻害する効果があることがわかっている。

そこで、本研究では糖系界面活性剤水溶液におけるクラフト転移について、フィタニル鎖を有する糖脂質の混合効果を小角 X 線散乱(SAXS)を用いて調べることを目的とした。

2 実験

糖系界面活性剤 hexadecyl- β -maltoside ($C_{16}G_2$) (Anatrance Inc.) と糖脂質 1-O-(3,7,11,15-tetramethyl hexadecyl)- β -D-xyloside (β XP)(理研横浜研究所羽藤正勝博士から譲渡)を水に溶解させ、全界面活性剤濃度($C_{16}G_2+\beta$ XP)を 10wt%および 5wt%に調整した。 β XP 濃度は全界面活性剤濃度に対して 1-10wt%で混ぜた。試料は厚さ 1mm の銅板に穴を開け、カプトンで挟み込む形で保持した。試料温度は Instec 社の mk1000-TS62 により制御し、それぞれの試料のクラフト温度以下にクエンチ幅を 2°C程度変化させながら時分割測定を行った。SAXS 測定はビームライン 6A で行った。検出器は PILATUS を用いた。測定波数レンジは $0.3 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ である ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ :散乱角)。

3 結果および考察

図 1 は β XP 濃度 10wt%での SAXS プロファイルの温度依存性である。クラフト温度 25°C以下で L_{β} 相 (ゲル状ラメラ相) 由来のブラッグピークが $q \sim 1.34 \text{ nm}^{-1}$ 付近に出現し、繰り返し距離 4.7 nm のラメラ構造であることがわかった。この繰り返し距離は β XP 0%すなわち、 $C_{16}G_2$ 単独水溶液系での繰り返し距離とほぼ同じものである。一方、14-18°C付近で上記主ピークの low-q 側 1.13 nm^{-1} に小さなピークが現れ、このピークに対応すると思われる 2 次ピークが $q \sim 2.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近に出現していた。つまり、この温度領域では 2 つの周期構造を持つラメラ構造の共存状態であることを意味し、 $C_{16}G_2$ を主成分とする 2 分子膜ラメラ構造と $C_{16}G_2 \cdot \beta$ XP が混在するラメラ構造が形成されていることが推測される。また、図 2 で示すような β XP 濃度・温度相図状に共存状態が現れる領域を描くと図で示す通りとなり、顕微鏡観察によってベシクル様の球状構造 (図中顕微鏡写真) が出現する条件とほぼ一致した。

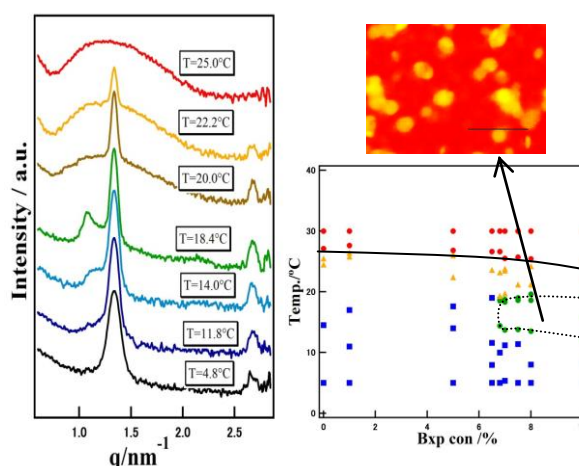


図 1 β XP 濃度 10wt%での SAXS プロファイルの温度依存性 (左図) と、 β XP 濃度・温度相図 (右図)。

参考文献

- [1] Y. Nagai *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12558 (2012).
[2] Y. Kawabata *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1593 (2012).

* youheik@tmu.ac.jp

Development of Twist Structure during Dry Spinning of Carbon Nanotubes

Masatoshi Shioya*, Yoshiki Sugimoto, Masaki Koyama

Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S8-34 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

1. Introduction

For the practical application of carbon nanotubes (CNTs), it is required to organize CNTs into the assembled structure that provides effective stress transfer between CNTs. This study has focused on a twisted CNT yarn and the development of yarn structure during dry spinning of the yarn has been studied with small-angle X-ray scattering (SAXS).

2. Experiment

A mat of single-walled CNTs with a diameter of 1.7 nm was cut into a rectangle 3 mm wide and 17 mm long and twisted into a yarn at a constant length by applying a slight tension for removing sagging. The inclination angles, α , of the CNTs at the surface of the yarn calculated based on $\tan \alpha = \pi DT$ from the yarn diameter, D , and the twist number, T , were 31.6° and 48.6° at $T = 588$ and 941 turns m^{-1} , respectively. During the twisting of the yarn, SAXS measurements were carried out until the yarn broke.

3. Results and Discussion

When the CNT yarn is twisted, CNTs tend to incline from the yarn axis and a tensile stress arises under the condition of constant yarn length. Simultaneously, the yarn diameter decreases so that the length of the helix along which CNTs lie is kept constant. As shown in Fig. 1, the yarn diameter decreases with twisting up to the twist number of about 600 turns m^{-1} , while it is almost unchanged with higher twisting. It is considered that slippage between CNTs or bundles of CNTs takes place with higher twisting. Under the condition of constant yarn length, the decrease in the yarn diameter represents the densification of the yarn which contributes to enhancing stress transfer between CNTs.

Fig. 2 shows azimuthal SAXS intensity distributions of the CNT yarn at various twist numbers. The increase in the scattering intensity with twisting except for near break is caused by the densification of the yarn. Fig. 3 shows the Hermans orientation function, f , determined from the intensity distributions shown in Fig. 2. The Hermans orientation function is defined as $f = (3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1)/2$ where φ is the angle between the CNT axes and the yarn axis and $\langle \rangle$ stands for taking the average. It is found that the orientation function takes a maximum at the twist number of about 600 turns m^{-1} . It is considered that although the decrease in the orientation function is caused by the inclination of CNTs with twisting, the tensile stress straighten undulating CNTs at the early stages of twisting.

* shioya.m.aa@m.titech.ac.jp

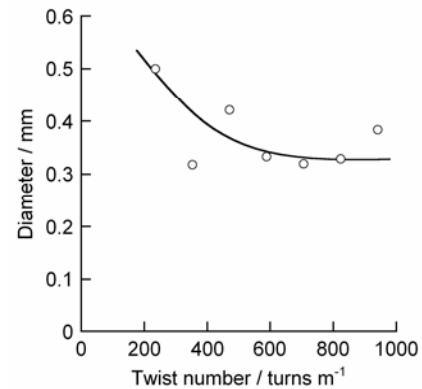


Fig. 1 Diameter of CNT yarn versus twist number.

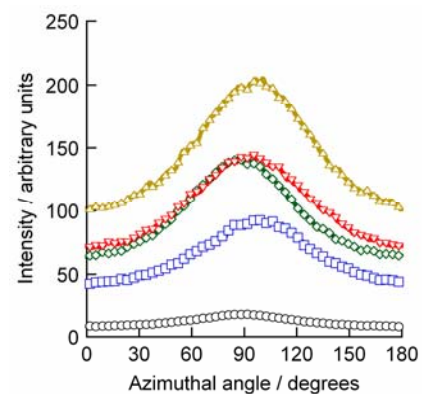
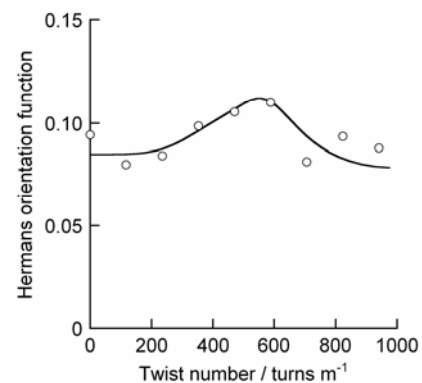
Fig. 2 Azimuthal SAXS intensity distributions of CNT yarn at twist numbers (○) 0, (□) 235, (◇) 471, (△) 706 and (▽) 941 turns m^{-1} .

Fig. 3 Hermans orientation function of CNT yarn versus twist number.

Doping dependence of electron correlation in $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ studied by angle-resolved and resonance photoemission spectroscopy

Leo Cristobal C. Ambolode II^{1,*}, Masafumi Horio¹, Hakuto Suzuki¹, Shin-ichiro Ideta¹,
Teppei Yoshida¹, Atsushi Fujimori¹, Kanta Ono², Hiroshi Kumigashira²,
Liang Liu¹, Takuya Mikami¹, Teruhisa Kakeshita¹, Shin-ichi Uchida¹
¹Department of Physics, University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan
²Photon Factory, IMSS, KEK, Ibaraki 305-0801, Japan

1 Introduction

FeTe is expected to have the strongest electron correlation among the iron-based superconductors and the electron correlation may show strong orbital dependence [1,2]. FeSe on the other hand is expected to show only moderate electron correlation and its orbital dependence comparable to other iron-based superconductors [1]. Alloying FeTe with FeSe may give us insight on how the electron correlation and the orbital dependence change with doping. To investigate this issue, we have performed resonance and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) experiments on $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.4, 1$).

2 Experiment

Samples were synthesized using the Bridgman method. Only polycrystals were synthesized for FeSe samples while single crystals were obtained for the rest of the compositions. Angle-resolved and resonance photoemission measurements were performed at beam line 28A of Photon Factory, KEK using circularly polarized light of $h\nu = 80$ eV. The samples were cleaved *in situ* under the base pressure of better than 9×10^{-9} Pa.

3 Results and Discussion

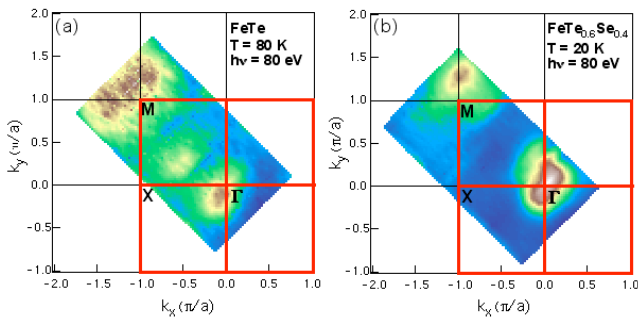


Fig. 1: Photoemission intensity distribution integrated over the energy window $E_F - 10 \text{ meV} < E_F + 10 \text{ meV}$ for (a) FeTe and (b) $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ as a function of the two-dimensional wave vector taken at 80 K and 20 K, respectively with 80 eV photons. The red line marks the boundary of the first Brillouin zone.

Figure 1 shows the momentum distribution of photoemission intensity for (a) FeTe and (b) $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$

at the Fermi energy. The data were taken at 80 K and 20 K, respectively with 80 eV photons. Similar to other iron-based superconductors, the spectral weight around Γ and M points is mostly located in the near- E_F region. The spectra are characterized by a broad feature, which is suggested to be due to strong electron correlation in this compound [3].

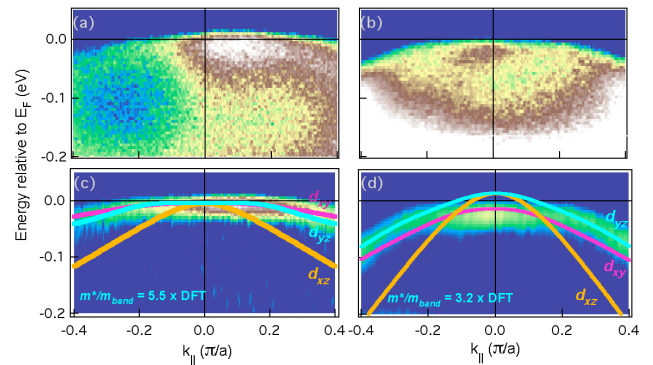


Fig. 2: (a),(b) Intensity plot near E_F for FeTe and $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, respectively. (c),(d) Second-derivative plot of momentum distribution curves (MDCs) for FeTe and $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, respectively, together with the calculated band dispersions [4].

Shown in Fig. 2(a) and 2(b) are the ARPES intensity in the near- E_F region for FeTe and $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, respectively. Near the Fermi level, two band dispersions with d_{yz} and d_{xz} orbital characters are observed around the Γ point. Features near E_F qualitatively agree with the calculated band structure after being reduced along the energy direction by a renormalization factor. The renormalization factor is found to be orbital dependent with the d_{yz} -orbital band more strongly renormalized than the d_{xz} -orbital band. For $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, the mass renormalization factors for d_{yz} and d_{xz} are 3.2 and 2, respectively. Note that the d_{xz} orbital contributes a nearly straight dispersing feature and thus cannot be recognized from the energy distribution curves (EDCs) (not shown here) as well as on the second-derivative of EDCs. Only the d_{yz} -orbital band is clearly seen in the second-derivative plot of EDCs shown in Figs. 2(c) and 2(d) for FeTe and $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, respectively. In addition to the orbital dependence of the mass renormalization, it is also doping dependent. The mass renormalization factor for d_{yz}

for FeTe is about 5.5, which is larger than in FeTe_{0.6}Se_{0.4}. This result suggests that the substitution of Se into FeTe weakens the strength of electron correlation as exhibited by the decrease of the mass renormalization factor for the d_{yz} orbital band.

* ambolode@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

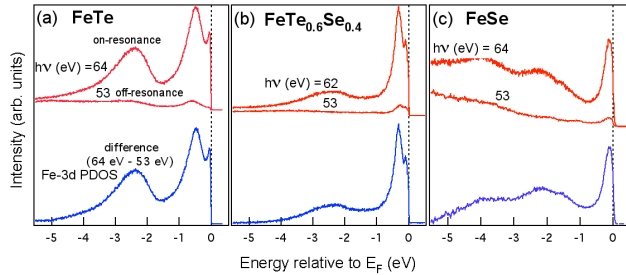


Fig. 3: Fe 3d PDOS of (a) FeTe, (b) FeTe_{0.6}Se_{0.4}, and (c) FeSe determined by subtracting the off-resonance from the on-resonance spectra.

At the binding energy of about 0.3 – 1 eV (not shown here), d_{z^2} orbital band can also be observed, at least for FeTe. The d_{z^2} orbital band is renormalized with a factor of 1.8, which also shows the orbital-dependence of the mass renormalization and that deep bands are weakly correlated when compared to the bands near the Fermi level. However for FeTe_{0.6}Se_{0.4}, deeper binding energy bands is not clearly observed. To further clarify the renormalization effect on the d_{z^2} orbital, we have performed resonance photoemission spectroscopy. Figure 3 shows the Fe-3d partial density of states (PDOS) of (a) FeTe, (b) FeTe_{0.6}Se_{0.4} and (c) FeSe. The partial density of states (PDOS) for the Fe-3d electrons is taken from the difference between the on-resonance and off-resonance valence band spectra. Near the Fermi level, a region up to ~ -1 eV, two distinct features can be clearly seen in FeTe and FeTe_{0.6}Se_{0.4} while only one merged structure can be observed in FeSe. The energy position of the strongest peak shifts towards the Fermi level with increasing Se concentration. The shift of the peak position with Se substitution is qualitatively consistent with the ARPES result and the DFT calculation [4]. This peak structure can then be attributed mainly to the d_{z^2} orbital band. The d_{z^2} orbital band is expected to be weakly correlated but in order to determine the quantitative value of the correlation and its doping dependence, careful analysis, like the phenomenological self-energy correction, should be done.

In conclusion, we have investigated the electron correlation of FeTe_{1-x}Se_x ($x = 0, 0.4, 1$) by resonance and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). The mass renormalization is indeed orbital and doping dependent consistent with the DMFT calculation [1].

References

- [1] Z. P. Yin *et al.* Nat. Mater. 10, 932 (2011).
- [2] A. Tamai *et al.* Phys. Rev. Lett. 104, 097002 (2010).
- [3] Y. Zhang *et al.* Phys. Rev. B 82, 165113 (2010).
- [4] A. Subedi *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 79, 044705 (2010).

Suppression of the antiferromagnetic pseudogap in the electron-doped high-temperature superconductor $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$

Masafumi Horio^{1*}, Tepei Yoshida¹, Hakuto Suzuki¹, L.C.C.Ambolode II¹, Atsushi Fujimori¹, Daiki Otsuki¹, Takashi Mizokawa², Kanta Ono³, Hiroshi Kumigashira³, Hiroaki Anzai⁴, Masashi Arita⁴, Hirofumi Namatame⁴, Masaki Taniguchi^{4,5}, Yosuke Mori⁶, Akira Takahashi⁶, Tadashi Adachi⁶, and Yoji Koike⁶

¹Department of Physics, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

²Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-0882, Japan

³Photon Factory, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁴Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-0046, Japan

⁵Department of Physical Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-0046, Japan and

⁶Department of Applied Physics, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

1 Introduction

In the underdoped region of the electron-doped high-temperature superconductors (e-HTSCs), a large pseudogap of order ~ 100 meV opens due to AF order or strong AF correlation. Angle-resolved photoemission (ARPES) studies have shown a pseudogap opening around the "hot spot", that is, the crossing point between the Fermi surface and the AF Brillouin zone (BZ) boundary [1]. Since the discovery of the e-HTSCs, it has been known that annealing in a reducing atmosphere plays an essential role to realize superconductivity. As-grown samples are non-superconducting antiferromagnets and by annealing, the AF phase shrinks, and superconductivity appears [2]. ARPES studies revealed that annealing reduces the intensity of the AF folded bands and the spectral intensity generally increases at E_F [3,4]. Nevertheless, the pseudogap of the antiferromagnetic origin at the "hot spot" has been seen in all the e-HTSCs from underdoped to overdoped region studied so far [5]. Therefore, the AF pseudogap has been considered as a universal phenomenon and the relationship between the antiferromagnetism and superconductivity has been extensively discussed for the e-HTSCs.

In a previous study, Brinkmann *et al.* [6] annealed thin single crystals of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO) sandwiched by PCCO polycrystals and realized superconductivity with low Ce concentrations down to 4%. Recently superconductivity was found even at zero-doping in thin films and powdered samples of e-HTSCs [7,8]. Inspired

by these studies, Adachi *et al.* [9] further improved annealing method, and annealed single crystal of $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10$) with the sample surface protected by the powders of the same composition [9]. Although samples of this composition have not shown superconductivity in previous studies [10], their samples showed a T_c as high as 27.0 K. In order to clarify the changes induced by the annealing, we have performed ARPES measurements on single crystals of $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10$) with varying annealing conditions.

2 Experiment

Single crystals of $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10$) were synthesized by the floating zone method. The actual Ce content was confirmed to be $x=0.100$ by the inductively coupled plasma (ICP) method. Three kinds of samples were prepared; as-grown, weakly annealed, and annealed samples, among which only the annealed one showed superconductivity and the T_c was 27.0 K. The "weakly annealed sample" was annealed at 650 K for 24 hours, and the "annealed sample" was at 800 K for 24 hours.

ARPES experiment was performed at beamline 28A of Photon Factory with $h\nu=55\text{eV}$. The samples were cleaved *in situ* at $T=15\text{K}$ in an ultra-high vacuum of 2×10^{-10} Torr.

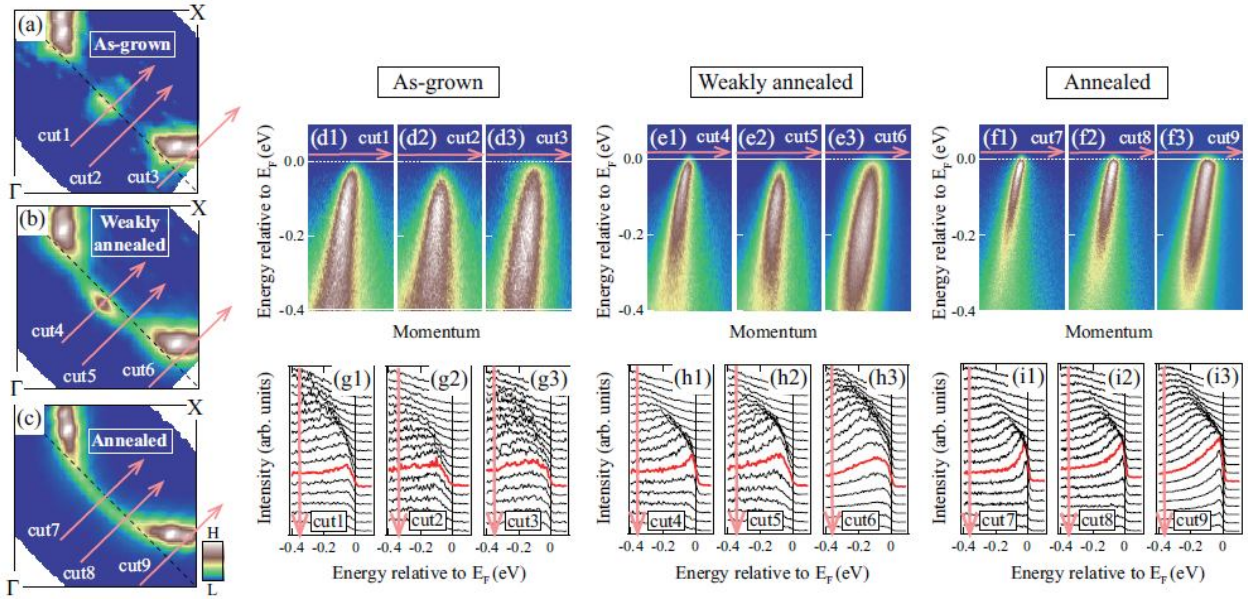


FIG. 1: ARPES spectra of $\text{Pr}_{1.2}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$. (a)-(c): Fermi surface mapping of as-grown, weakly annealed, and annealed samples, respectively. The intensity is integrated over $\sim 10\text{meV}$ with respect to E_F . The suppressed intensities at the "hot spots", the crossing points between the Fermi surface and the AF Brillouin zone boundary, are fully recovered in the annealed sample. (d1)-(d3), (e1-e3), (f1)-(f3): Intensity plot in energy-momentum space for each sample. The position and the direction of the cuts are indicated in (a)-(c). (g1)-(g3), (h1)-(h3), (i1)-(i3): EDCs plotted along the cut for each sample. The AF pseudogap that is still observed in the weakly-annealed sample is suppressed in the reduction annealed sample.

3 Results and Discussions

In Fig. 1(a)-(c), Fermi surface mappings of as-grown, weakly annealed, and annealed samples are shown. For the as-grown sample, the intensity at the "hot spot" is strongly suppressed due to stabilized AFM in this sample. The intensity partially recovers by weak annealing, but nodal and anti-nodal regions are still disconnected. This means removal of apical oxygen is not enough and the influence of AF correlation still remains strongly. However, in the annealed sample, the suppressed intensity at the "hot spot" is fully recovered, and Fermi surface gets continuous on the entire momentum region. This Fermi surface is completely different from that of the previous studies on superconducting samples with low Ce concentration which looks rather similar to that of the present weakly-annealed sample. Changes induced by reduction annealing is clear also in Figs. 1(d1)-(d3), (e1)-(e3), (f1)-(f3), (g1)-(g3), (h1)-(h3), and (i1)-(i3) where the intensity plot in energy-momentum space and EDCs along the cuts through the node, "hot spot", and anti-node for each sample are shown. For the as-grown and weakly annealed samples, the peak is shifted toward higher binding energies at the "hot spot" and the antinode due to the splitting of the band caused by AF correlation. On the other hand, the annealed sample shows a clear quasi-particle peak on the entire Fermi surface, and the pseudogap is closed.

We have also measured two additional annealed samples and fitted the Fermi surface of the three annealed samples to the tight-binding model:

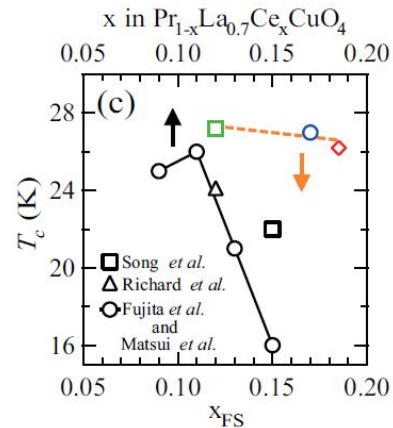


FIG. 2: T_c 's of three annealed samples plotted against x_{FS} which denotes the doping level estimated from the area of fitted Fermi surface. For comparison, the T_c 's of $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ samples used in the previous neutron scattering and ARPES studies [3,4,11] are also plotted against nominal Ce concentration.

$$\begin{aligned} \varepsilon - \mu = & \varepsilon_0 - 2t(\cos k_x a + \cos k_y a) - 4t' \cos k_x a \cos k_y a \\ & - 2t''(\cos 2k_x a + \cos 2k_y a). \end{aligned}$$

The doped electron concentration estimated from the area of the fitted Fermi surface x_{FS} was found in the range from $x_{\text{FS}} = 0.12$ to 0.185 , significantly larger than that is expected from the nominal Ce concentration of $x=0.10$. Because about 1% oxygen is known to be removed from the sample by annealing, the origin of the additional electron doping cannot be explained at this moment. In

Fig. 2, the T_c 's of the three reduction annealed samples are plotted against the electron concentration. In Fig. 2, T_c 's of the $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ samples which were used in the previous neutron scattering [11] and ARPES studies [3,4,12] are also plotted with respect to the nominal Ce concentration. In the previous studies, the T_c decreases with increasing Ce concentration. On the other hand, the present samples maintain the high T_c 's compared to all the previous samples up to highest $x_{\text{FS}}=0.185$. This indicates that the suppression of the AF pseudogap rather than high electron doping concentration is essential for the enhancement of T_c in the course of reduction annealing.

In conclusion, we have performed ARPES measurements on $\text{Pr}_{1.2}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ samples with varying the annealing condition. Samples were annealed by a new method and achieved a T_c as high as 27.0 K. Annealing samples didn't show the signature of the AF pseudogap which is typical for e-HTSCs, indicating that the suppression of AFM is responsible for the enhancement of the T_c . This result may continuously connected to the superconductivity at zero-doping recently observed in thin film and powder samples of e-HTSCs [7,8].

Acknowledgement

This work was supported by A3 Foresight Program from the Japan Society for the Promotion of Science and a Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Area "Frontier of Materials, Life and Particle Science Explored by Ultra Slow Muon Microscope".

References

- [1] N. P. Armitage *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 147003 (2001).
- [2] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Nature (London) **337**, 345 (1989).
- [3] P. Richard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 157002 (2007).
- [4] D. Song *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 144520 (2012).
- [5] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 224514 (2007).
- [6] M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach, and K. Westerholt, Phys. Rev. Lett. **74**, 4927 (1995).
- [7] A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133**, 427 (2005).
- [8] S. Asai, S. Ueda, and M. Naito, Physica C **471**, 682 (2011).
- [9] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).
- [10] X. F. Sun *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 047001 (2004).
- [11] M. Fujita *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 107003 (2008).
- [12] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 017003 (2005).

* horio@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

アンジュレータ白色 X 線照射による Au イオンの還元 Reduction of Au ions in aqueous solution by irradiation of undulator white X-ray

中川貴^{1,*}, 清野智史¹, 大久保雄司¹, 久貝潤一郎¹, 山本孝夫¹, 仁谷浩明², 丹羽尉博²

¹大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Takashi Nakagawa¹, Satoshi Seino¹, Yuji Ohkubo¹, Junichiro Kugai¹, Takao A. Yamamoto¹,
Hiroaki Nitani², Yasuhiro Niwa²

¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ., 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 緒言

ナノ粒子の合成には数多くの方法が報告されているが、我々のグループは放射線（電子線、ガンマ線）を貴金属イオン溶液に照射し、炭素材や酸化物などの担体上に貴金属ナノ粒子を析出させ、医療・バイオ分野や触媒に応用する研究に取り組んでいる^[1, 2]。しかし、担体を分散させた溶液中での放射線照射による貴金属イオン還元過程はよくわかっていない。この還元過程を追跡するために、NW2A の強力な白色 X 線を利用して、金イオンを還元しつつ、Au-L_{III} 端の DXAFS 測定を行った。

2 実験

ビームラインは PF-AR の NW2A を使用した。アンジュレータの GAP 長は 32 mm で、ポリクロメータは Au-L_{III} 端の DXAFS 測定ができるよう調整した。HAuCl₄ を濃度が 80 mM となるように氷結脱気した純水に溶解し、窓にカプトン膜を用いた透過長が 6 mm のアクリル製の溶液セルに入れた。図 1 に示すように、溶液セルを白色 X 線が当たるポジションに配置し、溶液を攪拌しながら放射光を照射した。担体効果を検証するために、カーボン粒子を添加しなかった場合と疎水性のカーボン粒子を添加した場合、親水化処理したカーボン粒子を加えた場合の 3 条件で比較実験を行った。また、カーボン粒子を添加しなかった溶液については、GAP 長 24 mm での実験も行った。表 1 に実験条件の詳細を示す。

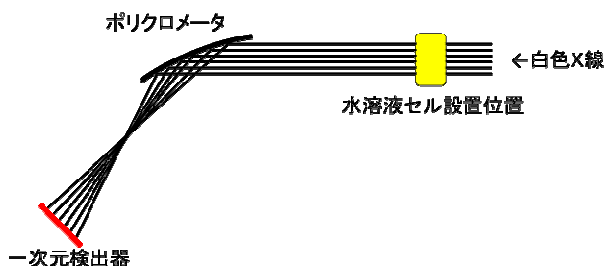


図 1 H AuCl₄ 水溶液セルの実験配置

3 結果と考察

行った 4 通りのいずれの実験でも、いずれも Au イオンはメタルへ還元された。しかし、条件により Au メタルが析出する場所が異なることがわかった。表 2 に各実験における Au メタルの析出状況をまとめる。溶液中にカーボン粒子がない場合は、GAP 長が 24 mm でも 32 mm でも、図 2 に示すように窓材のカプトンの X 線が当たっているところのみに線状に Au メタルが堆積した。疎水性のカーボン粒子を分散させた場合は、図 3 に示すようにカプトンへの堆積は観測されず、カーボン粒子表面に Au メタルが析出することがわかった。一方で、親水化したカーボン粒子を分散させたときは、図 4 に示すように、カプトン窓も含めセル表面全体にめっきされるように Au メタルが析出した。これらのことから、還元反応は固体表面が親水性か疎水性かとは無関係に、X 線の当たっている固液界面で起こり、還元された金は疎水性の固体表面に析出していくことがわかった。



図 2 カーボン粒子無しの H AuCl₄ 水溶液に、GAP 長 24 mm で白色 X 線を 24 分照射した後のカプトン窓の写真。X 線のあたったところに線状に Au メタルが堆積していることがわかる。



図 3 疎水性カーボンを分散させた H AuCl₄ 水溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を 22 分照射した後のカプトン窓の写真。カーボン粒子は着いているが、X 線のあたっていたところへの Au メタルの析出は見られない。

表1 実験条件

実験番号	Au イオン濃度	溶液量	GAP 長(mm)	ビーム照射幅(mm)	分散担体	照射時間(min.)
①	80 mM	1.6 mL	24	25	なし	24
②			20			
③			32	10	疎水性カーボン	22
④					親水化カーボン	10

表2 各実験での Au の析出場所

実験番号	カプトン窓への Au の析出	アクリルセルへの Au の析出	担体への Au の析出
①	あり	なし	—
②	あり	なし	—
③	なし	なし	あり
④	あり	あり	不明



図4 親水化カーボン粒子を分散させた H_{Au}Cl₄ 水溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を 10 分照射した後のカプトン窓 (上) およびアクリルセルの写真 (下)。X 線の当たっていない部位も金めっきされたような状態になっている。

カーボン粒子を添加しない場合や、親水性のカーボン粒子を添加した場合は、カプトン窓に Au メタルが析出していき、X 線のパス上に Au の濃度分布が生じてしまうため、解析不能な XAFS スペクトルしか得られなかったが、疎水性カーボン粒子を分散させた系では、非常に良好な XANES スペクトルを観測することができた。図 5 に疎水性のカーボン粒子を加えた場合の放射光照射中の Au-L_{III} 端の XANES スペクトルの変化を示す。白色 X 線の照射とともに H_{Au}Cl₄ が Au メタルに還元されていくことがわかる。図 6 には H_{Au}Cl₄ (0 分のスペクトル) と Au foil のスペクトルの線形結合フィッティングから求めた比率を示す。22 分後には Au イオンはほぼすべて金属に還元されていることがわかる。したがって、照射条件を整えると白色 X 線の照射でイオンを還元し、その過程を DXAFS 測定が追跡できることが明らかとなった。

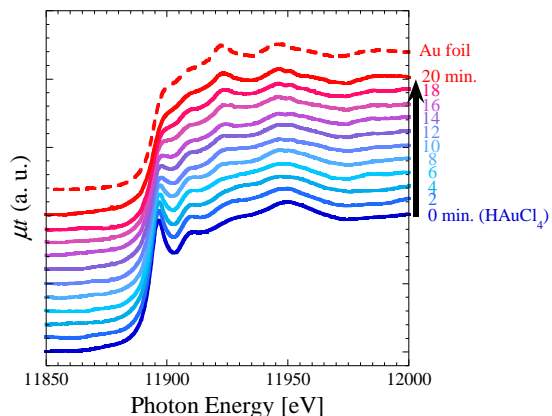


図5 疎水性カーボン粒子を分散させた H_{Au}Cl₄ 溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を照射したときの Au-L_{III} 端の XANES スペクトルの時間変化

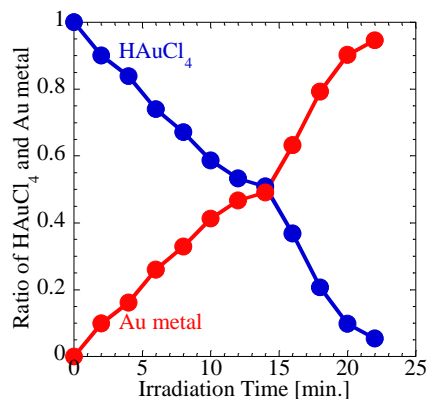


図6 疎水性カーボン粒子を分散させた H_{Au}Cl₄ 溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を照射したときの溶液中の H_{Au}Cl₄ と Au メタルの割合の時間変化。

4 まとめ

- 本研究より以下のことが明らかになった。
 - 白色 X 線で Au イオンを金属に還元できた。
 - DXAFS 測定から、還元過程でのイオンと金属の割合を評価できた。
 - Au イオンは X 線のあたっている固液界面で還元し、疎水性表面に析出することがわかった。

参考文献

[1] Satoshi Seino et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 144-150.
 [2] Satoru Kageyama et al., *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 5275-5287.
 * nakagawa@mit.eng.osaka-u.ac.jp

XAFS study on PtCo/C catalyst synthesized by electron-beam irradiation

Yuji OHKUBO^{1,*}, Satoru KAGEYAMA¹, Satoshi SEINO¹, Takashi NAKAGAWA¹, Junichiro KUGAI¹, Hiroaki NITANI², and Takao A. YAMAMOTO¹¹Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan²Institute of Materials Structure Science, KEK-PF, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan**Introduction**

PtCo nanoparticles are one of the most promising materials as a cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEFCs) [1]. We challenged the synthesis of the carbon-supported PtCo bimetallic nanoparticle (PtCo/C) catalysts by an electron-beam irradiation reduction method (EBIRM) [2] because EBIRM is suitable for the mass-production of nanoparticle catalysts.

In order to investigate the relationships between the structure and catalytic activity, the structures of PtCo/C were characterized by TEM, ICP-AES, and the techniques of XRD and XANES, and the catalytic activity of PtCo/C was evaluated by LSV. In this report, only the results of XANES analysis are presented.

Experimental

Three kinds of PtCo/C samples were synthesized by an EBIRM under different Pt/Co millimolar ratios (i.e. Pt/Co = 0.50/0.00, 0.50/0.25, and 0.50/2.00). Aqueous 50-mL solutions that contained H₂PtCl₆, CoCl₂, carbon black powder (Vulcan XC-72R), 2-propanol, and NaOH were prepared in 100-mL glass vials. The glass vials that contained the precursor solution were then irradiated with a 4.8 MeV electron beam for several seconds at a commercial facility in order to reduce the metal ions. After irradiation was complete, the powder in each solution was separated from the supernatant by suction filtration and was dried at 70°C for one night. The obtained PtCo/C samples were denoted here as Pt_{0.50}Co_{0.00}/C, Pt_{0.50}Co_{0.25}/C, and Pt_{0.50}Co_{2.00}/C, respectively.

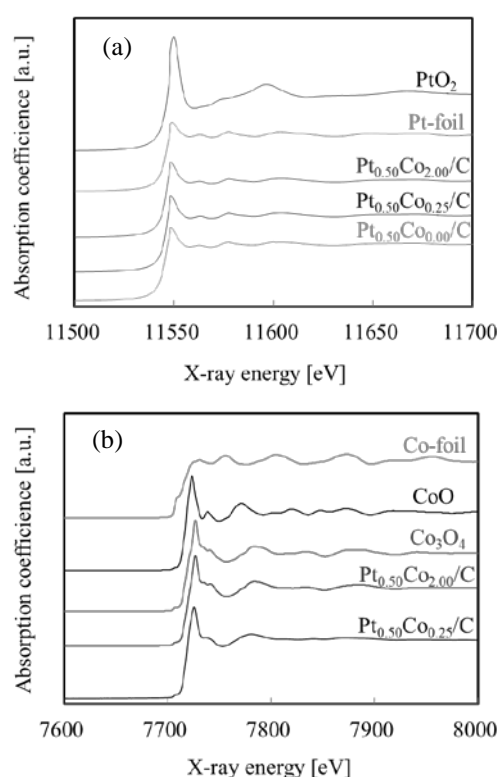
The XANES spectra around the Pt-L_{III} edge (11550 eV) and Co-K edge (7730 eV) were measured at the NW10A beam line of PF-AR. The X-ray beam was focused using a Si(311) crystal monochromator. The obtained PtCo/C samples were shaped into 7-mm-diameter pellets. The pellets were subsequently placed into the X-ray path. All XANES measurements were performed in air at room temperature in transmission mode. The Athena software (ver. 0.8.056) was utilized for the XANES analysis.

Results and Discussions

Figure 1 shows the normalized Pt-L_{III} edge and Co-K edge XANES spectra of the PtCo/C samples synthesized by an EBIRM under different Pt/Co millimolar ratios. Table 1 shows the Pt-foil/PtO₂ and Co-foil/CoO/Co₃O₄ ratios of the PtCo/C samples, as calculated from linear combination fitting using the XANES spectra of reference materials. The Pt-foil ratios of all the PtCo/C samples were approximately 90%, which means that most of Pt exist as a metal. In contrast, Co-foil ratios of Pt_{0.50}Co_{0.25}/C

and Pt_{0.50}Co_{2.00}/C were 0%, which indicates that Co exist as an oxide.

Although LSV results are not shown in this report, LSV results indicated the catalytic activity increases as the Co concentration increases, and the improvement of the catalytic activity was explained by the XANES results. Thus, XANES analysis was useful for characterization of catalytic nanomaterial.

Fig. 1: XANES spectra (a) Pt-L_{III} edge (b) Co-K edge.Table 1: Pt-foil/PtO₂ and Co-foil/CoO/Co₃O₄ ratios.

Sample ID	Pt-foil [%]	PtO ₂ [%]	Co-foil [%]	CoO [%]	Co ₃ O ₄ [%]
Pt _{0.50} Co _{0.00} /C	90	10	—	—	—
Pt _{0.50} Co _{0.25} /C	87	13	0	44	56
Pt _{0.50} Co _{2.00} /C	88	12	0	0	100

References

- [1] T. Toda et al., *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3750.
 [2] S. Seino et al., *J. Nanopart. Res.* **10** (2008) 1071.

* okubo@mit.eng.osaka-u.ac.jp

Study on the ion-irradiation induced ferromagnetism in CeO₂ by means of SQUID magnetometer and synchrotron radiation X-ray spectroscopy

Akihiro Iwase^{1,*}, Takanori Kishino¹, Kohki Shimizu¹, Norito Ishikawa²,
Yoshihiro Okamoto², Yuji Baba², and Norie Hirao²

¹Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka, 599-8531, Japan

²Japan Atomic Energy Agency(JAEA), Tokai, Ibaraki, 319-1195, Japan

1 Introduction

Recently, we have found that CeO₂, which is intrinsically non-magnetic at room temperature, becomes ferromagnetic by the irradiation with high energy heavy ions[1]. In this report, we show the results of the x ray photo emission spectroscopy (XPS) and the extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements, and discuss the origin of the ion irradiation induced ferromagnetism in CeO₂.

2 Experiment

CeO₂ bulk pellets were synthesized by using a conventional ceramic process. The dimension of the samples was 5 mm in diameter and 0.5 mm thick. They were irradiated with 200 MeV Xe ions at the tandem accelerator of JAEA Tokai Research Center. The maximum fluence was $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$. After the irradiation, the magnetization of the samples were measured as a function of external magnetic field at room temperature. The chemical state of Ce atoms and the atomic arrangement around Ce atoms were estimated by using XPS and EXAFS measurements at BL27A and BL27B of KEK-PF, respectively.

3 Results and Discussion

Fig. 1 shows the saturation magnetization of CeO₂ samples as a function of Xe ion fluence. The saturation magnetization increases with increasing the ion fluence, reaches the maximum value and then decreases for the higher fluences. The result of the XPS measurement shows that the valence state of some Ce atoms changes from 4+ to 3+ by the ion irradiation.

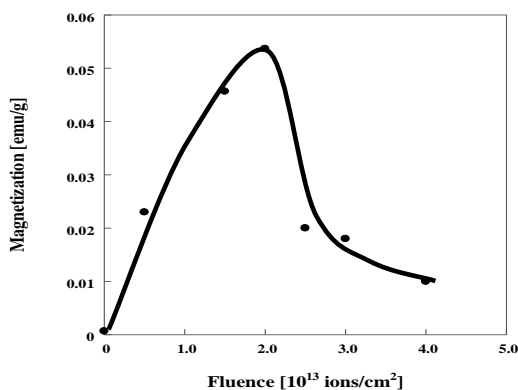


Fig. 1: Saturation magnetization of CeO₂ as a function of Xe ion fluence.

To keep the charge balance in the sample, the decrease in Ce valence have to be accompanied by the existence of O vacancies. Therefore, the experimental result of XPS measurement means that O vacancies are produced by the irradiation. As Ce³⁺ atom has only one 4f electron. we have tentatively concluded that the irradiation induced ferromagnetism of CeO₂ is attributed to the unpaired 4f electrons around Ce³⁺ atoms. The quantitative analysis has never been done yet.

As can be seen in Fig. 1, the irradiation-induced magnetization decreases for higher ion fluences. Fig.2 shows the EXAFS-FT spectra near Ce-L₃ absorption edge for unirradiated sample and the sample irradiated to the fluence of $3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$. In the figure, two peaks are observed. The left peak corresponds to O atom and the right one corresponds to Ce atom. The decrease in peak height for the both peaks means that the atomic arrangement around Ce atoms are disordered by the ion irradiation. This result suggests that the decrease in magnetization for higher fluences is due to the disordering of atomic arrangements and therefore the decrease in magnetic ordering.

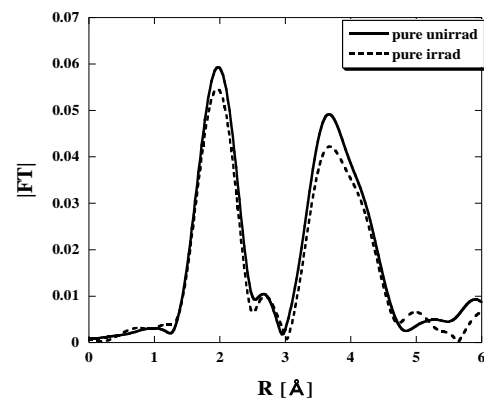


Fig. 2: EXAFS-FT spectra for unirradiated CeO₂ (solid line) and that for CeO₂ irradiated to the fluence of $3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ (dashed line).

Reference

- [1] K. Shimizu *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B286*, 291
Fig. 1: This is the logo of the Photon Factory.
(2012).

* iwase@mtr.osakafu-u.ac.jp

^{57}Fe 核共鳴前方散乱による SrFe_2As_2 の電子状態研究 Electronic properties of SrFe_2As_2 studied by ^{57}Fe nuclear resonant forward scattering

池田修悟^{1,2*}, 小林寿夫^{1,2}

¹ 兵庫県立大学院物質理学研究科, 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

² 多重極限物質科学研究センター, 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

Shugo Ikeda^{1,2*} and Hisao Kobayashi^{1,2}

¹ Graduate School of Material Science, University of Hyogo, 3-2-1 Koto, Hyogo, 678-1297, Japan

² Center for Novel Material Science Under Multi-Extreme Conditions Graduate School of Material Science University of Hyogo, 3-2-1 Koto, Hyogo, 678-1297, Japan

1 はじめに

臨界温度が 26 K の超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が発見されて以来、世界中で FeAs 系化合物の研究が加速している[1]。典型的な FeAs 系化合物の一つである正方晶 SrFe_2As_2 は、斜方晶への構造相転移と Fe サイトの反強磁性秩序が、一次相転移として約 200 K で同時に現れる[2]。中性子散乱実験から、約 $1\mu\text{B}$ の Fe の磁気モーメントが斜方晶の a 軸方向を向いており、伝搬ベクトル q が $[1,0,1]$ である、ストライプ型の反強磁性構造を持つことが分かっている[3]。静水圧を加えると、両相転移温度が減少し、消失する近傍の 5~7 GPa の範囲で、臨界温度が約 30 K のバルクの超伝導が現れる。また超伝導は、元素置換によっても発現することが報告されている。FeAs 系化合物の超伝導状態は、従来の BCS 理論では説明できず、クーパー対形成機構としてスピンや軌道の揺らぎが挙げられている。しかし最終的な結論は出しておらず、この分野の主な研究課題となっている。この点を解明するには、微視的な視点から超伝導相内の Fe の電子状態、中でもスピン状態を調べることが必要である。さらに元素置換が超伝導秩序変数の対称性に影響を与えるという理論的な指摘があるため、静水圧下による実験が望ましい。これまでに ^{75}As 核における圧力下 NMR 測定が行われており、超伝導転移温度以下で、内部磁場が存在するサイトと存在しないサイトが微視的に共存する特殊な電子状態が形成されていることが指摘されている[4]。

そこで我々は、磁性を担う Fe 核自身の微視的情報を得ることができる ^{57}Fe 核共鳴前方散乱実験を用いて、圧力下における SrFe_2As_2 の電子状態を調べたので、その結果について報告する。

2 実験

核共鳴前方散乱実験は、meV 程度に単色化された放射光により対象核をコヒーレントに励起させ、その崩壊過程で放出される γ 線の強度を時間スペクトルとして観測する分光測定の一つである。対象核のエネルギー準位が、超微細相互作用により分裂して

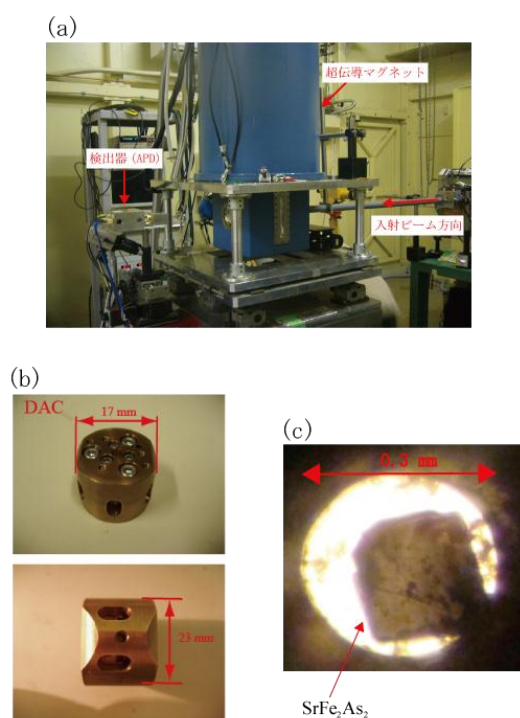


図 1: (a) 超伝導マグネットを用いて核共鳴前方散乱実験を測定している様子。(b) ダイヤモンドアンビルセルと(c) その試料空間。

いと、各準位の僅かなエネルギー差のために、互いに干渉しあい、量子ビートが現れる。また放射光は偏光しているため、単結晶試料を用いた測定の場合、超微細相互作用の主軸方向と入射ビームの角度により、時間スペクトルが変化する。この時間スペクトルを解析すれば、磁気秩序に伴う内部磁場や電場勾配の大きさと向きを決めることができる。

核共鳴前方散乱実験は、高い輝度を持つ放射光を用いるため、通常の R I 線源を用いるメスbauer分光に比べ、強磁場・超高压力などの極限環境下において、短い測定時間で S N の良いスペクトルを得

ることができる。現在 PF-AR NE1 では、図 1 に示すような OXFORD の超伝導マグネットとダイヤモンドアンビルセルを用いて、3 K, 20 GPa, 7 T までの多重極限環境下において実験が可能である。

3 結果及び考察

図 1 (a) は、単結晶試料 SrFe_2As_2 の 3.1 GPa において得られた ^{57}Fe 核共鳴前方散乱の時間スペクトルである。144 K では山が 2 つ程度の単調なスペクトルであるが、134 K の低温では複雑な量子ビートが観測されている。これは、磁気秩序に伴う内部磁場が Fe のサイトに現れたことを意味している。同様の測定をそれぞれの圧力で行い、磁気秩序温度 T_0 の圧力依存性を求めた結果が、図 1 (b) の赤丸のデータである。図 1 (b) の緑と青のラインは、参考文献 [2] で報告された圧力下電気抵抗と交流帯磁率から得られた圧力相図である。図 1 (b) から明らかなように、我々が核共鳴前方散乱実験から求めた 4 GPa までの T_0 は、過去の結果と、誤差の範囲内で一致している。さらに我々は、超伝導が発現すると報告されている 5.5 GPa においても、内部磁場を観測することができた。また得られた T_0 は、 T_{sc} よりも高い 60 K 近傍である。この転移温度は、過去の NMR の結果とは異なっている [4]。より加圧を行った 6.0 GPa では、内部磁場は完全に消失する。以上の結果は、 SrFe_2As_2 の圧力誘起超伝導相内には、磁性と共存する相と超伝導のみが存在する相に分かれていることを示唆する結果である。

この点をより詳細に調べるために、最低温度 3 K において時間スペクトルの圧力依存性を測定した結果が図 1 (c) である。2.6 及び 5.0 GPa では、図 1 (a) と同様に、細かい量子ビートが観測されており、磁気秩序が存在していることが分かる。さらに量子ビートの周期は、2.6 GPa よりも 5.0 GPa の方が長くなっている。これは内部磁場が圧力に伴い減少していることを示している。冒頭で述べたストライプ型の磁気構造を想定することで、2.6 GPa と 5.0 GPa の時間スペクトルが解析できることから、5 GPa まで磁気構造は大きく変化していないことが分かる。解析から得られた 5.0 GPa の内部磁場は、常圧力下の内部磁場に比べて約 6 割程度まで減少している。一方 6.0 及び 6.9 GPa の時間スペクトルは、図 1 (a) の 144 K の時間スペクトルと形状が良く似ていることから類推される通り、内部磁場の無い常磁性状態を考慮することで解析ができた。次に超伝導と共存すると考えられる 5.5 GPa の時間スペクトルは、反強磁性状態 (2.6 GPa 及び 5.0 GPa) と超伝導・常磁性状態 (6.0 及び 6.9 GPa) のいずれの時間スペクトルとも形状が異なっている。ビートの周期の短さから、内部磁場が存在することは、ほぼ間違いない。つまり 5.5 GPa の磁気構造は、常圧のストライプ型から変化しており、それに伴う内部磁場の方向の変化を観測していると考えられる。現在は、様々な磁気構造を仮

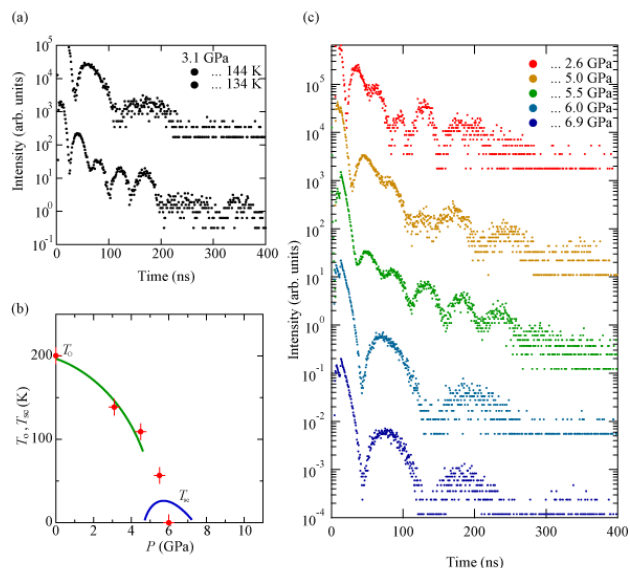


図 1: (a) 3.1 GPa における時間スペクトル。(b) 核共鳴前方散乱実験から得られた圧力相図。緑と青の線は、参考文献 [2] のデータ。(c) 各圧力下における 3 K での時間スペクトル。

定して、5.5 GPa の時間スペクトルの解析を試みている段階である。

4 まとめ

本研究は、単結晶試料を用いた ^{57}Fe 核共鳴前方散乱実験によって、 SrFe_2As_2 の磁性の圧力変化を調べた。その結果、圧力に伴い内部磁場は減少するが、5.0 GPa までは、常圧のストライプ型の磁気構造から大きく変化していないことが明らかとなった。また超伝導が発現する 5 から 7 GPa では、磁性が存在する相と存在しない相に分かれており、超伝導と共存する磁性は、常圧とは異なる磁気構造を持つことを示唆する結果も得た。以上の結果は、超伝導の発現に、Fe サイトの磁性が重要であることを示唆している。5.5 GPa の時間スペクトルの解析を進めることで、超伝導発現に重要な磁性について、より詳細な議論ができるであろう。

5 謝辞 (オプション)

本研究では、PF-AR NE1 のビームライン担当者である張小威氏、亀掛川卓美氏及び APD 検出器を開発して頂いた岸本俊二氏に協力して頂きました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] K. Matsubayashi *et al.* *JPSJ.* **78**, 073706 (2009).
- [3] K. Kneko. *et al.* *PRB.* **78**, 212502 (2008).
- [4] K. Kitagawa. *et al.* *PRL.* **103**, 257002 (2009).

放射線還元法により繊維表面に担持した銀化学状態の解析 Analysis on chemical state of Ag on textile fabrics synthesized by radiochemical process

清野智史^{1*}, 中川貴¹, 大久保雄司¹, 久貝潤一郎¹, 山本孝夫¹, 仁谷浩明²

¹大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Satoshi Seino¹, Takashi Nakagawa¹, Yuji Ohkubo¹, Junichiro Kugai¹, Takao A. Yamamoto¹, Hiroaki Nitani²

¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ., 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

放射線を利用した化学的手法により、繊維を担体としてその表面に銀ナノ粒子を強固に担持固定化できることを見出し、優れた抗菌性能と洗濯耐久性を付与できることを見出した¹。しかし、繊維表面において銀がどのような化学状態で担持しているかは分かっておらず、またその抗菌メカニズムとの相関も不明である。本研究では、繊維表面に担持した銀の化学状態を、XANES 解析により評価することを目的とした。

2 実験

綿布を銀水溶液に含浸させ、脱水処理により余剰の硝酸銀水溶液を除去した後、電子線を照射した（エネルギー：4.8MeV、線量率：3 kGy/sec、吸収線量：40 kGy）。照射は日本電子照射サービス株式会社で実施した。照射後、水洗・脱水・乾燥を経て、銀担持繊維を得た。得られた繊維の抗菌性試験は JIS L 1902 に準拠して実施した（定量試験；菌液吸収法、生菌数測定；混積平板培養法）。

繊維表面に担持した銀の化学状態の評価は XANES 解析（Photon Factory-Advance Ring for Pulse X-rays ビームライン NW10A）により行った。実験の様子を図 1 に示す。繊維 1g に対し銀担持量が数 μg と微量であるため、検出感度が高く、かつ化学種の特定が可能な SSD 蛍光 XAFS を適用した。実験の様子を図 1 に示す。

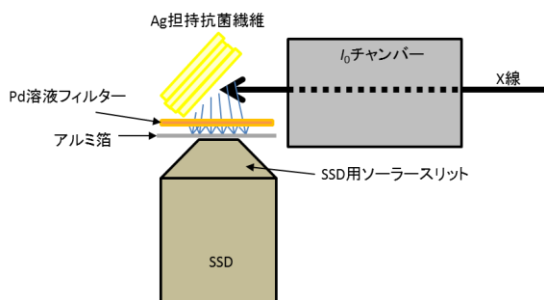


図 1：銀担持繊維の SSD 蛍光 XAFS の模式図

3 結果および考察

1 回洗濯後の繊維、1 回洗濯した後にオートクレーブした繊維、1 回洗濯した後にオートクレーブし菌液に含浸した繊維の 3 種類を対象に調査した。得られた Ag-K 端蛍光 XANES スペクトルを図 2 に示す。繊維表面に担持した銀は、主に金属状態で存在することが明らかとなった。また、抗菌試験時に実施するオートクレーブ処理後、また菌液との接触後にも、金属状態を維持していることが明らかとなった。繊維表面において存在する金属状態の銀ナノ粒子が、その高い抗菌性に寄与していることが示唆された。

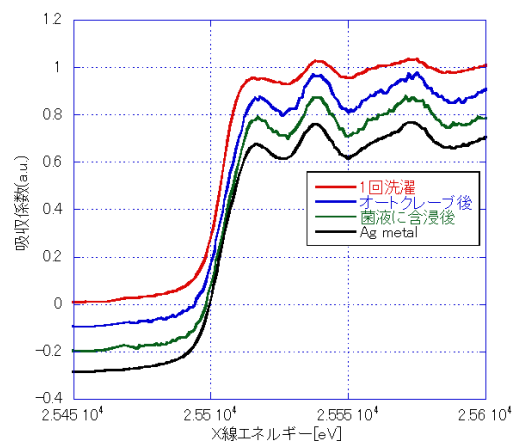


図 2：銀担持繊維の XANES スペクトル

4 まとめ

放射線還元法では、金属状態の銀が繊維表面に担持していることが明らかとなった。今後、EXAFS 解析へと展開し、銀化学状態の詳細な解析を実施し、その抗菌メカニズムを明らかにしたい。

参考文献

[1] 清野他；日本防菌防黴学会第 39 年次大会、11Ap-06

* seino@mit.eng.osaka-u.ac.jp

NiO 磁気ナノ微粒子の遷移金属ドーブ効果

と XAFS による局所構造解析

Transition Metal ion doping effect on NiO magnetic nanoparticles and local structure analysis by XAFS measurements

黒川瑛宜, 矢野真也, 蜂巢将也, 竹内宏賢, 矢納拓弥, 小沼一紀, 近藤貴哉,
三池和成, 宮坂俊樹, 森一将, 一柳優子*
横浜国立大学, 〒240-8501, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

1. はじめに

酸化物半導体である ZnO、In₂O₃、TiO₂ や GaAs などに数%磁性原子を置換したものを希薄磁性半導体という。これらの物質から室温強磁性を出現した報告がされている¹。しかしながら、数%という微量の磁性原子をドーブしているため、不純物の評価が困難であり、不純物の有無を明らかにする手法の確立が必要である。これまで当研究室では、XAFS 測定を用いることで、ヤーンテラー効果の解消² やスピネル構造のサイト分布変化³ などの電子状態や結晶構造変化を観測してきた。

本研究では、NiO ナノ微粒子に Fe, Co, Mn をドーブしたことによる磁気特性の変化を観測した。また、XAFS 測定結果を解析することによって、不純物の評価を行った。さらに、得られた局所構造と磁気特性との相関について検証することを目的とした。

2. 実験

NiCl₂·6H₂O, MCl₂·H₂O (M = Fe, Co, Mn), Na₂SiO₃·9H₂O をモル比 Ni : M : Si = 0.95 : 0.05 : 1 で秤量し、湿式混合法を用いて作製した。また、粒径を約 4 nm 程度になるよう焼成温度を調整した。XRD から結晶構造を同定し、XRF 測定から各イ

オンの含有量を定量化した。また、磁化測定および KEK-PF の BL-9C にて XAFS 測定を行った。

3. 結果と考察

XRD 測定から、各サンプルとも NaCl 構造であり、粒径約 4 nm であると算出した。また、XRF 測定から各サンプルの含有量が Table 1 のように求まった。

Table 1 各イオンのモル比

	Ni / mol %	M / mol %
NiFeO	95.4	4.6
NiCoO	95.5	4.5
NiMnO	96.1	3.9

Fig.1 に示した磁化の温度依存性から、Fe と Co をドーブしたサンプルでブロッキング温度がそれぞれ 40K から 49 K, 52 K へ上昇した。これは、ドーブ原子の NaCl 構造内での磁化容易軸が異なることによって磁気異方性が増加したためであると考えられる。5 K において全てのサンプルが強磁性的挙動を示し、300 K では常磁性的挙動を示した。また、Fe をドーブした NiFeO でドーブによる磁化の増加率が最大であることが分かった。

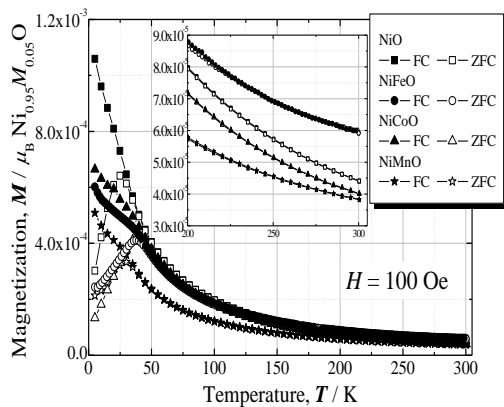


Fig.1 各サンプルの磁化の温度依存性

XANES スペクトルから、Ni イオンが 2 価であること、Co イオンが 2 価、Fe イオンが 3 価、Mn イオンが 2 価と 3 価の混合状態であることが判明した。この結果と XRF から得られたモル比を用いて電荷中性定理からサンプル中の Ni 空孔量を算出した。その結果、3 価の Fe をドーブした NiFeO で Ni 空孔の生成が促進されていることが明らかになった。

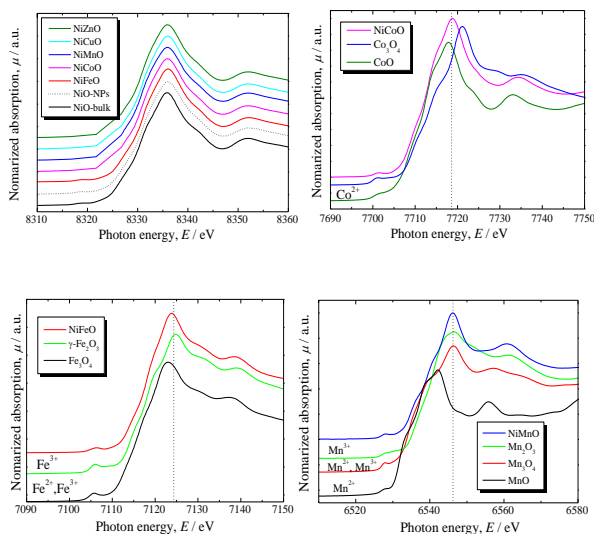


Fig.2 各サンプルの XANES スペクトル

また EXAFS スペクトルから、スペクトル形状を比較することにより、酸化物不純物の有無を確認することに成功した。さらに作製した NiO ナノ微粒子を標準試料としてカーブフィッティングを行い、ドーブしたことによる局所構造変化を解析した。その結果を Table 2 に示した。Fe 吸収端の結果か

ら、Fe 原子は Ni サイトに 3 価でドーブされていることが明らかになった。また Co 吸収端の結果から、Co 原子は Ni サイトだけでなく、一部格子間にドーブされていることが示唆された。得られた局所構造と磁気特性から、ドーブ原子周囲の酸素配位数の減少により超交換相互作用が減少し、5 K において最大磁化を減少させたことが明らかになった。また 300 K において、有効磁気モーメントの増加により NiFeO の磁化が増加したと考えられる。これは、Ni 空孔量と相関性があることから Ni 空孔の寄与による磁気相互作用が誘起されたと考えられる。

Table 2 各吸収端における第一配位ピークのカーブフィッティング結果

Sample	吸収端	配位数 / 個	原子間距離 / Å
理論値		6	2.084
NiFeO	Ni	6	2.08
	Fe	4	2.02
NiMnO	Ni	6	2.09
	Mn	3	1.88
NiCoO	Ni	6	2.09
	Co	4	2.01

4. 結論

Fe と Co ドープによりブロッキング温度の上昇に成功した。5 K で強磁性、300 K で常磁性的挙動を示した。XAFS 測定により、わずか数% 存在する不純物の評価が可能であることを示した。また、NiFeO の磁化と局所構造の相関性から、空孔を生成することによって磁気特性が向上する傾向がみられた。

参考文献

1. H. Ohno, *Science* **281** (1998)
2. S. Kimura, Y. Ichiyanagi, et al., *Thermochimica Acta*, **532** (2012) 119-122.
3. Y. Moro, Y. Ichiyanagi, et al., *Surface and Interface Analysis*, **42** (2010) 1655-1658.

Size Regulation of Supported Ni Nanocluster Catalyst by Using Alcoholate as Bifunctional Reagent

Nobuyuki Ichikuni*, Hirotake Kitagawa, Takayoshi Hara and Shogo Shimazu
Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 Introduction

Great attention has been paid to the metal nanocluster due to the both scientific interests and the potential applications in industrial fields. Ni element is one of the most useful catalyst materials since it is active for many reactions as well as abundant. Development of the catalysis will be expected by reducing the Ni particle size down to nanocluster since nanocluster has a larger population of low-coordination sites and may have a specific property. However, conventional preparation methods of supported Ni catalysts may give the metal particle size larger than 10 nm, and hence, the development of the size regulated Ni nanocluster preparation is expected.

In this study, we demonstrate the preparation and control the size of supported Ni nanocluster catalyst by changing alkyl chain length of alcoholate. The cluster size of Ni was determined XAFS analysis.

2 Experimental

Alcoholate stabilized Ni colloid was prepared as in the literature [1]; in this study, five different alcohols were applied as alcoholate precursors; 2-propanol (C3), 2-butanol (C4), 2-pentanol (C5), 2-octanol (C8) and 2-decanol (C10). The obtained Ni colloid was impregnated into Al₂O₃ powder (Aerosil, alumina-C) and stirred for 3 h, followed by solvent removal, washing with distilled water and drying *in vacuo* overnight. The Ni loadings were regulated to 3 wt%.

Ni K-edge EXAFS were collected at PF BL-9C with Si(111) double crystal monochromator in a transmission mode. Curve-fitting analysis of k^3 -weighted EXAFS oscillations in k -space were performed by the program REX2000 (Rigaku Co.). Model parameters for curve-fitting analysis were extracted from bulk Ni metal.

3 Results and Discussion

FT of Ni K-edge EXAFS oscillations (k^3 -weighted) are shown in Fig. 1. Coordination number (CN) for Ni-Ni coordination at around 0.21 nm were calculated by use of model parameters. The CN decreased with the lengthening alkyl chain length from C3 (CN=8.5) to C8 (CN=7.3). However, lengthening of alkyl chain length longer than C8, the CN became large as 10.3 (C10). Alcoholate has two competing function, one is reducing agent of the Ni(II) ion to Ni(0) and the other is stabilizing agent of the resulting Ni(0) clusters. The reducing ability was quantitatively estimated by the color-change time during the preparation process (from green to black), and

determined as following order; C3 > C4 > C5 > C8 > C10. On the other hand, in terms of stabilizing effect, alcoholate with long alkyl chain length can prevent the cluster from the aggregation. On the basis of the above consideration, the formation of the smallest Ni nanoclusters by use of C8 can be explained between these two competing effects [2].

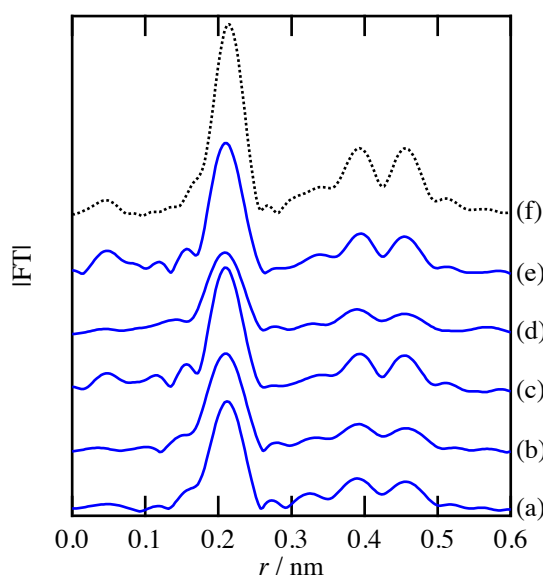


Fig. 1. FT of k^3 -weighted Ni K-edge EXAFS for supported Ni catalysts and reference compounds; (a) col Ni/Al₂O₃(C3), (b) col Ni/Al₂O₃(C4), (c) col Ni/Al₂O₃(C5), (d) col Ni/Al₂O₃(C8), (e) col Ni/Al₂O₃(C10), (f) Ni foil.

Acknowledgement

This study was supported by a Grand-in-Aid of Scientific Research from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and technology of Japan (23560928).

References

- [1] P. Gallezot, C. Leclercq, Y. Fort, P. Caubère, J. Mol. Catal. **93**, 79 (1994).
- [2] H. Kitagawa, N. Ichikuni, S. Xie, T. Tsukuda, T. Hara, S. Shimazu, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **10**, 648 (2012).

* ichikuni@faculty.chiba-u.jp

バナジウム酸塩化合物系レア・アースフリー蛍光体の XAFS 解析 XAFS analyses for rare-earth-free phosphors based on vanadate compounds

松嶋雄太, 廣岡正大, 柿沼直翔

¹ 山形大学大学院理工学研究科 〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16

Yuta Matsushima, Masahiro Hiro-oka, Naoto Kakinuma
Chemistry and Chemical Engineering, Yamagata University
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata Yamagata, 992-8510, Japan

1 はじめに

筆者らはこれまで、希土類元素を含まない蛍光体—レア・アースフリー蛍光体—として、バナジウム酸イオン(VO_4)³⁻を蛍光中心に利用したバナジウム酸塩による新規蛍光体の開発を行っている。これまでに、濃青色蛍光体 $\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ を始め、青白 $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ 、緑 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、黄緑 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、黄色 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ を合成してきた[1,2]。これらの一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体では、共通して VO_4 クラスタが蛍光中心として機能するにも関わらず、塩を形成する陽イオンの種類と結晶構造により発光色が大きく変化するという特徴がある。

これらのレア・アースフリー蛍光体の特性を更に向上させるためには、①発光色の制御、②発光効率の向上、③励起波長のチューニング技術の確立、が欠かせない。特に現状の課題は、なぜ塩を形成する陽イオンの種類によって発光色が変化するか? という点である。結晶構造データベース(ICSD)によれば、いずれの化合物においても蛍光中心となるバナジウム酸は孤立した VO_4 クラスタの形で存在しており、平均構造を見る限り蛍光体ごとの相違は見られない。機能物質の特性は、欠陥などによって引き起こされる局所的な配位環境の歪みの影響を受けることが多く、特に蛍光体では、XAFS 法における蛍光中心元素の周囲の配位環境の解析が発光メカニズム解明に強力なツールとなり得る。そこで、今回 V K 吸収端における X 線吸収微細構造解析(XAFS)によるメカニズム解明を試みた。その途中経過を報告する。

2 実験

塩化物熱分解法と液相沈殿法を用いて各種バナジウム酸アルカリ土類塩化合物は合成した[1,2]。XAFS 測定は、KEK-PF の XAFS ステーション(BL-9A, 9C)にて行われた。イオンチャンバーを用いた通常の透過法で、各種バナジウム酸塩化合物における V K 吸収端吸収スペクトルを測定した。

3 結果および考察

図 1 に各種バナジウム酸塩化合物の V K 吸収端における XANES スペクトルの比較を示す。実線は室温において蛍光を示すバナジウム酸塩化合物を表し、破線は非発光性のバナジウム酸塩化合物を表す。

しかしながら、XANES スペクトルにおいて発光性と非発光性の化合物の明瞭な違いは見られず、また、発光波長と XANES スペクトルにも相関は認められなかった(図 1)。一部のバナジウム酸塩化合物について EXAFS 解析により V-O 距離を精密化し、発光波長エネルギーとの相関を調べたところ、図 2 のようにパラボリックな変化を示すことがわかった。現在、これらの結果の解釈を含め、結晶構造の情報とも照らし合わせながら詳細な検討を行っている。

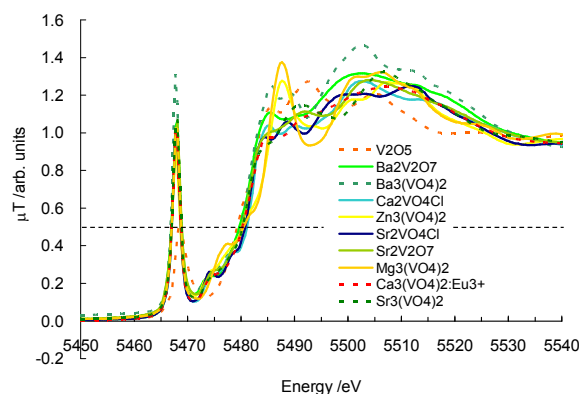


図 1 各種バナジウム酸塩化合物の V K XANES スペクトル

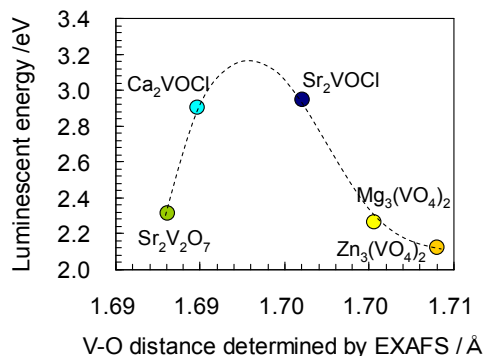


図 2 EXAFS 解析により求められた発光性のバナジウム酸塩化合物の V-O 距離と発光エネルギーの関係

参考文献

- [1] Y. Matsushima et al., ECeS XIII (Limoges, France), Abstract p.619 [Poster-II B-92] (2013).
- [2] M. Hirooka et al., IUMRS-ICEM2012 (Yokohama, Japan), Program#A-9-P26-022 (2012).

Sm 添加 TiO₂ 薄膜の PL 特性と局所構造解析Photoluminescence and local structure analysis of Sm-doped TiO₂ thin films趙新為¹, 櫻井淳平¹, 大槻卓也¹, 相澤 豊¹, 原子進¹, 平尾法恵²¹東理大理, 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3²日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4Xinwei Zhao¹, Junpei Sakurai¹, Takuya Ohtsuki¹, Yutaka Aizawa¹, Susumu Harako¹, Norie Hirao²,¹Advanced Device Laboratories and Department of Physics, Tokyo University of Science, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan²Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Naka, Ibaraki, 319-1195, Japan

1 はじめに

酸化物半導体である TiO₂ はアナターゼ型(A 型)で 3.2 eV、ルチル型(R 型)で 3.0 eV のワイドバンドギャップを持ち、可視領域の発光に対し母材として有効利用できる。結晶構造の制御された TiO₂ 薄膜に Sm を添加した試料は室温でも強く発光し、その発光は結晶構造依存性を示している。この原因は Sm 周辺の局所構造にあると考えられる。今回、XAFS を用いて局所構造の解析を行ったので報告する。

2 実験

Sm 添加 TiO₂ 薄膜は Q スイッチ YAG(第 4 高調波:266 nm)を用いたレーザーアブレーション法により作製した。アブレーションターゲットは TiO₂:Sm₂O₃(1 wt%:7.38×10¹⁹/cm³)、酸素雰囲気中(1×10⁻² Torr)及び真空中(1×10⁻⁷ Torr)において Si(100)基板上に 300 nm 積層した。その後、光学活性化のため酸素雰囲気中でアニール処理(A 型:650 °C, 5 min, R 型:600 °C, 30 min)を施し、XRD 測定から結晶構造の決定と結晶性の評価を行った。発光特性の評価には PL 測定、局所構造の評価には蛍光 XAFS を用いた。XAFS は Sm L₃ 吸収端及び Ti K 吸収端の測定を行った。

3 結果および考察

XRD の結果から、試料はそれぞれ、A 型、R 型の結晶構造を示した。Fig.1 に可視領域の室温 PL スペクトルを示す。A 型、R 型ともに Sm³⁺イオンの鋭い発光が見られたが、波長 613 nm における強度(A 型が R 型の 40 倍)及びスペクトル形状が異なり、Sm 周辺の対称性が変化していると考えられる。Sm の L₃ 吸収端における XAFS 測定の結果から XAFS スペクトルの振動部分を抽出し、フーリエ変換を行って

得られた動径構造関数を Fig.2 に示す。アニール処理前後及び TiO₂ の結晶構造の異なる試料で第一隣接元素の配位距離及び配位数に違いが現れた。この発光中心周辺の局所構造変化が発光特性に影響を及ぼしていると考えられる。

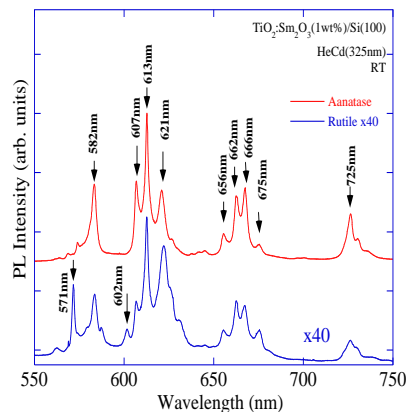


Fig. 1. PL spectra of Sm in annealed TiO₂ thin films.

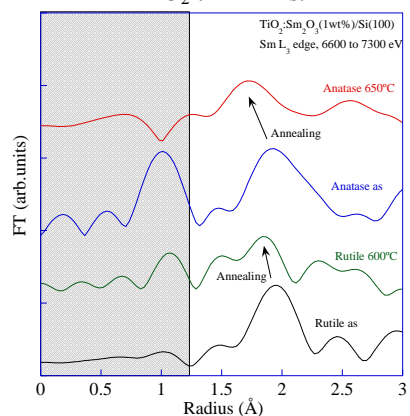


Fig. 2. Radial structural function around Sm of Sm-doped TiO₂ thin films

参考文献

- [1] T. Tsukuba *et al.*, *Nature* 800, 12 (2020).
 [2] I. Oho and S. Sakura, *Phys. Rev. Lett.* 120, 10101 (2018).

E-mail: xwzhao@rs.kagu.tus.ac.jp

アルミニウムK吸収端近傍での透過 SAXS 測定の試み A trial measurements of SAXS intensity at the K absorption edge of aluminum

奥田浩司^{1,*}, 白井涼¹, 山本崇善¹, 北島義典²

¹京都大学工学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiroshi Okuda^{1,*}, Ryo Shirai, Takayoshi Yamamoto and Yoshinori Kitajima²

¹Dept. Mater. Sci. Eng. Kyoto University, 606-8501 Kyoto Japan.

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

小角散乱法は金属中のナノクラスター、微小析出物などを定量評価するうえで有用な手法である事から、特に時効析出型アルミニウム合金では析出量やサイズなどの評価に使われてきている。しかしその適用対象は典型的には Al-Cu、Al-Mg-Zn、Al-Zn などの比較的軽い元素が含まれる合金系に限られており、同じ時効硬化性合金であり、使用頻度も高い Al-Mg-Si 系合金では放射光ではほとんど試みられる事がなかった。その理由は、Al-Mg-Si 合金では Al 中に Mg-Si 合金析出物が形成され、さらに初期のクラスターの組成は Mg:Si がほぼ 1 : 1 になっている場合が多いという、X 線小角散乱の評価にはきわめて不都合な合金であるためである。熱処理後期には Mg₂Si の組成に近い析出物が形成されるようになり、この場合には Al に対してある程度コントラストがあることから X 線小角散乱法による報告例もある。しかし組織制御の観点からは長時間熱処理後に現れる Mg₂Si の組成をもつ析出物ではなく、クラスター形成初期の 1 : 1 に近い組成を持つものや、あるいはそれ以外の Si クラスターなどの別組成を持つものの分別評価が重要であることは明らかである。

このような Al-Mg-Si 合金中の MgSi クラスターなどの初期析出物の評価を目的として Al 吸収端を利用した異常小角散乱測定の実現をめざし、まず標準試料による Al-K 吸収端近傍での小角散乱測定の実証をおこなった。

2 実験

測定は透過小角散乱測定のための回折計を作成し、BL-11A に設置しておこなった。小角散乱強度測定はフォトダイオードによる θ - 2θ 測定によりおこなった。回折計部分は低コストの試作機で始めたため、高分子窓によって上流とは真空分離されている。小角散乱強度の確認をおこなう目的で Al の吸収端近傍の波長でアルミナナノ粒子およびカーボンの散乱パターンを測定した。図 1 に本実験で用いた回折計の BL-11A での測定中の外観を示す。

3 結果および考察

アルミナナノ粒子を利用した小角散乱強度測定では典型的な粉末粒子からの散乱パターンが測定され、その散乱強度は Al の K 吸収端直下 5eV の条件では吸収端から 40 eV 離れた条件と比べて散乱強度が明瞭に減少していることが確認できた。一方、現状では上流のどこかを光源とすると考えられる可視光の迷光が一部の角度範囲で除去できておらず、パスの遮蔽などの対策を試行しているところである。また、散乱強度の規格化についても標準試料として適当なものを探索的に検討しているところである。



4 まとめ

グレーティング領域の軟 X 線による小角散乱実験を θ - 2θ 法による測定で試行した。標準試料として散乱強度が十分強いと期待されるアルミナナノ粒子、GC などの試料の散乱強度を測定した結果、強度の強い試料については PhotoDiode による回折計での測定で十分な散乱強度が得られることがわかった。現在より散乱コントラストの弱い試料に関する定量測定を進めている。

謝辞

本研究で用いた Al 合金試料は神戸製鋼所(株)より提供を受けた。

参考文献

[1] 例えば M.Murayama et al., Acta Mater. 47, 1537(1999).

*okuda.hiroshi.5a@kyoto-u.ac.jp

Mg85Y9Zn6 多結晶鑄造材における L P S O 組織の発達過程

Development of Long-Period Stacking Ordered microstructures in Mg85Y9Zn6 Polycrystalline alloys during annealing examined by small-angle diffraction/scattering measurements

奥田浩司^{1,*}, 堀内俊希¹, 丸山稔貴¹, 山崎倫昭², 河村能人²

¹京都大学大学院工学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

²熊本大学大学院, 〒305-0801 熊本市黒髪

Hiroshi Okuda^{1,*}, Toshiki Horiuchi¹, Toshiki Maruyama¹, Michiaki Yamasaki² and Yoshihito Kawamura²

¹Dept. of Mater. Sci. Eng. Kyoto University, Sakyo-ku Kyoto 606-8501 Japan

²Dept of Mater. Sci. Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto 305-0801, Japan

1 はじめに

Mg合金は比重が小さい軽量構造用合金として注目されている。構造用材料と言う観点からは機械的強度と信頼性が実用上重要な因子である。Mg-R-E-TM合金、本課題ではMg-Y-Zn合金は熱処理によって長周期積層構造(LPSO)とよばれる規則構造が形成されることが約10年ほど前に示され[1,2]、機械的な強度もLPSO構造形成によって向上することが確認されている。本課題で調べるMg-Y-Zn3元系は合金を鑄造した段階でLPSO構造が形成されている、TYPE Iと分類される合金であり、他方で鑄造時にはLPSOは存在せず、熱処理によって構造が形成されるTYPE IIと呼ばれる合金も存在する事が知られている。電子顕微鏡による観察から、LPSO構造が明確に形成されている状態では試料組成と熱処理条件に依存して10H, 14H, 18R, 24Rなどの長周期積層構造が形成されており、複数の周期構造が共存することが知られている。一方、このような長周期の秩序構造がどのようなキネティクスによって形成されているのか、また、どのような熱力学的な特徴からこのような特徴的な構造が形成されるのかといった点については未解明の部分が多く残されている。そこで本課題では熱処理によるLPSO組織の変化を小角領域の回折を中心にした手法で調べた。

2 実験

本実験では図1に示すようにLPSOドメイン(結晶粒)を示す小角散乱領域、積層欠陥に対する組成変調周期(例えば18Rであれば6周期ごと、14Hであれば7周期ごと)に対応する組成変調ブラッグ回折(小角回折)、および積層欠陥部分への溶質偏析が面内で秩序配列を起こしている事に対応した面内規則回折スポットの3つの階層にわたる小角散乱/回折を測定した。

6Aは波長固定であるため、面内回折に対応する回折スポットをPilatus300kに収まるカメラ長を前提

とすると、カメラ長約25cm程度となる。そこで小角散乱最下流の真空槽の内部に回折計を設置し、試料方位を変化させながらLPSO起源の小角回折の変化に注目した測定をおこなった。熱処理条件としては400℃および500℃での等温熱処理による変化を調べた。

3 結果および考察

小角部分のLPSOからの回折パターンの例を図2に示す。図には18Rに相当する6倍周期と10Hに相当する5倍周期の長周期濃度変調を示すリングパターンと6回対称の比較的半値幅の大きな回折パターンが重畳して現れている。6回対称パターンは積層欠陥の存在する偏析層内の二次元規則化構造に対応するもので、その半値幅はLPSOの濃度変調に対応する1次回折ピークと比較してはるかに広いことがわかる。これは組成変調としてのLPSOの形成は比較的広い(厚い)ドメインがAsCastの状態ですでに形成されているのに対して面内の規則化については比較的小さな規則ドメインの状態にあるためと考えられる。このようなドメインがc軸方向にはきわめて広い半値幅しか持たないという特徴も得られており、現在ドメイン構造とOD構造の両面からの検討をすすめている。また、LPSOの周期に関しては400℃の熱処理により、長時間熱処理で10Hのピークが消失して18Rのみが残る事が明らかになった。これはY9Zn6の組成では再安定なLPSO構造は18Rであることを示している。また、18Rと10H構造が同じ動径上にストリークでつながって共存している結晶粒が多く見出され、18Rと10Hが同じ結晶粒内で超伝導酸化物の例にみられるようにIntergrowthの形で共存している事が示唆された。現在LPSO形成ごく初期の偏析構造を調べるための静的構造解析と高角側の信号との同時測定のための条件選定をすすめている。

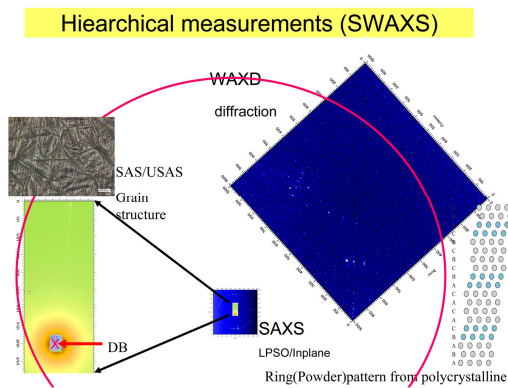


図 1 : LPSO 組織の階層構造に対応する小角散乱-小角回折-高角回折パターンの例[3]。

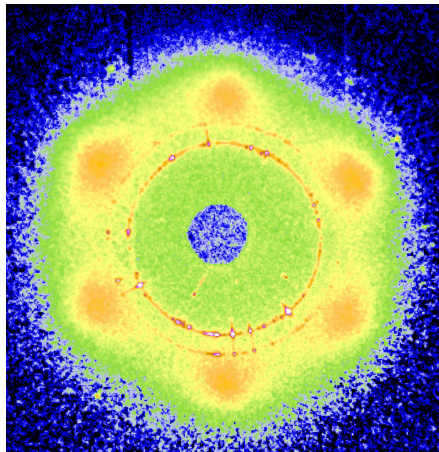


図 2 : AsCast 多結晶材の小角回折パターンの例[4]。

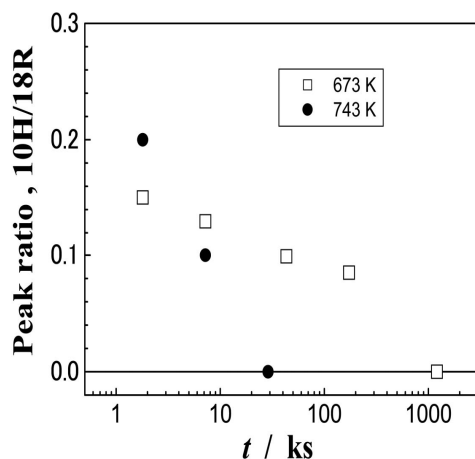


図 3 : 熱処理による L P S O 周期の異なる 2 相の相対体積率の時間変化[4]。

4 まとめ

$Mg_{85}Y_9Zn_6$ の組成を持つ多結晶 Mg 鋳造合金の熱処理による L P S O 組織の変化を小角散乱/回折法に

よって調べた。Mg (h c p) の c 軸方向に形成される長周期構造は A s C a s t の状態から比較的厚いドメインを形成する一方、偏析層の二次元規則化についてはドメインサイズが小さく、熱処理により成長する事が明らかになった。今後 L P S O 形成初期の構造変化を詳細に調べる事により、濃度変調と構造変調 (積層欠陥) との関係を明らかにしてゆく。

謝辞

本研究は文科省科学研究費補助金、新学術領域研究「シンクロ L P S O の材料科学」課題番号 23109005 の補助をうけた。

参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, and T. Masumoto: Mater. Trans., 2001, **42**, 1172.
- [2] A. Inoue, Y. Kawamura, M. Matushita, and J. Koike: J. Mater. Res., 2001, **16**, 1894
- [3] H.Okuda, S. Ochiai Metall. Mater. Trans. **44A**(2013) 94.
- [4] H.Okuda, T.Horiuchi, T.Maruyama, S.Ochiai, M.Yamasaki, Y.Kawamura Scripta Mater. **68** (2013) 575.

*okuda@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

XAFS analysis of Cu-Ti alloys after thermal and chemical treatment

Ai NOZAKI, Takashi KAMEGAWA, Tetsutaro OHMACHI, Hiromi YAMASHITA*

Divisions of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering,
Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Introduction

Amorphous alloys have a non-equilibrium state and crystallize by heating. The thermal treatment at appropriate temperature brings about a structural rearrangement of amorphous alloy, which leads to structural transformation of amorphous alloy into various intermediate states. The alloys in intermediate crystalline states have potential to show specific properties different from those of amorphous and crystalline alloys.

The amorphous alloy prepared by rapid quenching method has quite low surface area. Preparation of skeletal catalyst by extracting a component selectively from multi-component alloys by chemical treatment has been applied to obtain metal catalysts with high surface area. In this study, the relationship between the catalytic performance of skeletal Cu and the structural transformation of Cu-Ti amorphous alloy caused by thermal treatment was investigated. Skeletal Cu catalysts were prepared from Cu-Ti alloys via heating at various temperatures and following HF treatment for extraction of Ti.

Experimental

An amorphous CuTi (denoted as amor-CuTi) alloy in the shape of ribbon was prepared from crystalline mother alloy by the rapid quenching method. The heat treatments of amor-CuTi were carried out in a temperature range from 473 to 873 K under vacuum for 2 h. These heated samples were denoted as CuTi(t) (t=473-873 K). For extraction of Ti moieties, amor-CuTi and heated CuTi(t) were treated with aqueous HF solution, and then thoroughly washed with ion-exchanged water. The catalytic performances of samples were tested by hydrogenation of *p*-NP to *p*-AP as a model reaction.

XAFS spectra at Cu K-edge were measured in the transmission mode at 298 K. Obtained data were examined using the analysis program (Rigaku REX2000).

Results and Discussion

The crystallinity of amor-CuTi and CuTi(t) was investigated by XRD measurements. The amor-CuTi and heated CuTi below 573 K only showed a similar broad peak (halo). After heating at 673 K, three sharp diffraction peaks were observed, showing the existence of CuTi crystalline phase. These XRD patterns exhibited that amor-CuTi began to crystallize between 573 K and 673 K.

The local structure of amor-CuTi, CuTi(573) and CuTi(873) was investigated by XAFS measurements. As shown in Figure 1, Fourier transform of EXAFS spectra of amor-CuTi, CuTi(573) and CuTi(873) exhibited a peak

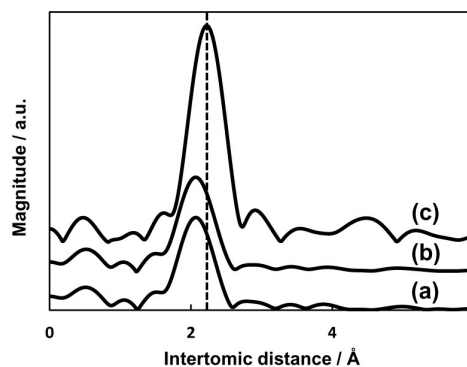


Figure 1 Fourier transforms of EXAFS spectra of (a) amor-CuTi, (b) CuTi(573) and (c) CuTi(873).

attributed to the contiguous Cu-Cu bond. The peak intensity of CuTi(873) was higher than that of amor-CuTi and CuTi(573). XRD investigations showed that CuTi(873) had crystalline phase. The increase of peak intensity of CuTi(873) was caused by crystallization of amor-CuTi. Figure 1 also showed the peak shift of CuTi(873) (at ca. 2.2 Å) to longer atomic distance than that of amor-CuTi and CuTi(573) (at ca. 2.1 Å). In amorphous phase, Cu and Ti atoms were packed more densely than that of crystal, since the atomic arrangement of amorphous alloy is similar to that of liquid. The atomic arrangement of amorphous alloy was considerably different from that of crystalline alloy in the structural order.

The SEM images and EDX data clearly showed the formation of porous structure and successful extraction of Ti moieties through the HF treatment of untreated and heated samples.

The catalytic performances of skeletal Cu catalysts prepared from heated amor-CuTi at various temperatures were tested by hydrogenation reaction of *p*-NP to *p*-AP. The catalytic activities of skeletal Cu catalysts increased with increasing heating temperature and maximized at 573 K. This might be caused by structural transformation of amor-CuTi. The thermal treatment at 573 K was effective leading to atomic migration in the amorphous alloy. This atomic migration causes the difference in the catalytic activity. At higher temperatures above 573 K, a decrease in the catalytic activity was observed. This change might occur due to the crystallization and the grain growth. The thermal treatment at lower than crystallization temperature of amor-CuTi strongly enhances the catalytic activity of skeletal Cu catalyst.

References

[1] A. Nozaki, T. Kamegawa, T. Ohmichi, H. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2013, in press.

* yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

コバルトフェライト薄膜の軌道磁気モーメントと垂直磁気異方性 Measurement of orbital moment in cobalt-ferrite thin films with strong perpendicular magnetic anisotropy

柳原英人^{1*}, 新関智彦¹, 内海優史¹, 鈴木和也¹, 喜多英治¹, 酒巻真珠子², 雨宮健太²

¹筑波大学数理物質系物理工学域、〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

薄膜形状においてその磁化の容易軸が反磁場に打ち勝ち、膜面垂直方向を向くようないわゆる垂直磁化膜は、今日ではハードディスクドライブ (HDD) の記録層や、スピントロニクスに不可欠である。その起源は薄膜と基板等との界面における対称性の低下に起因した界面磁気異方性とバルクの結晶構造そのものの低対称性に起因した結晶磁気異方性に分類される。また、基板との格子不整合によってその界面部分に導入される結晶ひずみに伴い誘起される磁気異方性もある。一般的に結晶方位と磁化の軸とは、スピン軌道相互作用で結び付いており、強い磁気異方性の発生には強いスピン軌道相互作用の存在が必要条件である。

本研究では、立方晶である Co フェライトが MgO(001) 上にエピタキシャル成長した時に現れる強い垂直磁気異方性について調べている。基板との格子不整合により、磁気弾性効果を通じて強い磁気異方性が生じると考えられているが、実際に Co イオンに残る軌道角運動量を調べた例はない。そこで Co フェライト薄膜中の Co イオンに大きな軌道角運動量が残っていることを直接検証することを目的とし、X線磁気円二色性 (XMCD) 実験を行った。

2 実験

試料には、スパッタリング法を用いて MgO(001) 単結晶基板上に成膜したエピタキシャル薄膜をもちいた。Co と Fe の組成比は、化学量論比(1:2)よりも Fe が多い 1:3 となるように設計した。室温における磁化測定、磁気トルク測定を行い一軸性の垂直磁化膜であることと、その異方性定数を確認した。

XMCD 実験は PF-16A でを行い、室温において Fe および Co の L 端での左右円偏光の X 線吸収スペクトル(XAS)を測定した。全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いて、膜面垂直方向に±12 kOe の磁場を印加することで XMCD スペクトルを得た。

3 結果および考察

Figure 1 に Fe および Co の L 吸収端での XAS および XMCD スペクトルを示す。Fe の XAS は、 γ -Fe₂O₃ 薄膜のそれとよく似た形状であった。XMCD スペクトルは、スピネル構造の A 位置と B 位置に

Fe³⁺が存在してそれらの磁気モーメントが相殺し、B 位置に残る僅かな Fe²⁺の寄与を反映したものであった。一方、Co の XMCD のスペクトルは、定性的に大きな軌道モーメントの存在を示唆するものであった。総和則を用いた予備的な解析では、Co の L_z と S_z は、1 イオンモデルから予想される値の半分以下であり、定量的にはあまり良い一致は見られなかったが、 L_z/S_z はモデルから期待される値と同程度の大きさを示した。

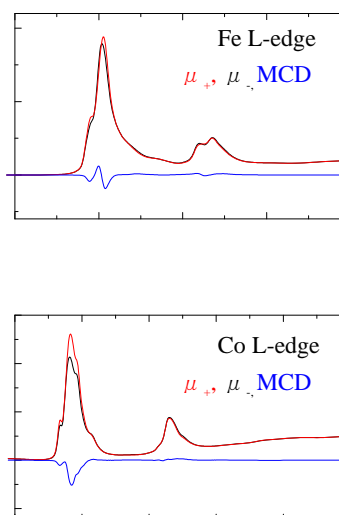


Figure 1 : Fe、Co の L 端での XAS および XMCD スペクトル

以上であることから、総和則を用いた解析では L_z と S_z が期待される値より小さくなるものと理解される。また、軟 X 線が表面敏感なプローブであることから、表面構造が薄膜内部と異なっている可能性も検討する必要がある。

謝辞

本研究は、文部科学省元素戦略プロジェクト「複合界面制御による白金族元素フリー機能性磁性材料の開発」の一環として行われた。

Structural phase transitions in spinel compound $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ Hiroki Ishibashi*, Hiroki Iwane, Shogo Kawaguchi and Yoshiki Kubota
Osaka Prefecture Univ., Sakai, Osaka 599-8531, Japan

1 Introduction

Spinel vanadium oxides AV_2O_4 , in which A^{2+} and V^{3+} ions are located at the tetrahedral (A-site) and octahedral (B-site) sites, have received considerable attention in the last decade because of their peculiar physical properties. Among such vanadium spinels, when the A site occupies magnetic ions (e.g., $\text{A} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+}), it is known to show orbital ordering accompanied by the lattice distortion as well as ferrimagnetic ordering. In particular, FeV_2O_4 is a unique compound in which both Fe^{2+} and V^{3+} ions have orbital degrees of freedom. FeV_2O_4 exhibits successive phase transitions from cubic to tetragonal ($c < a$: tetraHT) due to $3z^2 - r^2$ orbital ordering (OO) of Fe^{2+} ions at 140 K, from tetraLT to orthorhombic (ortho) accompanied by ferrimagnetic transition at 110 K, and from ortho to tetragonal ($c > a$: tetraLT) accompanied by OO of V^{3+} ions at 60 K[1,2]. On the other hand, CoV_2O_4 , in which Co^{2+} does not have orbital degrees of freedom, shows ferrimagnetic transition at ~ 145 K and another phase transition at ~ 60 K, which may be due to the OO of V^{3+} ions. However, the detailed crystal structure at low temperatures of CoV_2O_4 has not been reported. In the present study, we examined the substitution effect of Co^{2+} for Fe^{2+} at A-site in FeV_2O_4 and the detail of the crystal structure of CoV_2O_4 at low temperatures.

2 Experiment

The polycrystalline samples of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ were prepared by a solid state reaction in an evacuated silica tube. Temperature dependences of the powder diffraction patterns were measured using a Debye-Scherrer camera installed at a beamline of BL-8B station. The high-angular resolution powder diffraction experiments were performed for CoV_2O_4 down to 80 K using a diffractometer with multiple detector system at a beamline BL-4B₂ station in order to examine the existence of the structural transition.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the temperature dependences of lattice constants estimated by the Le Bail analysis using the whole pattern data obtained by the BL-8B beamline. For $x = 0.1$, the successive structural transitions of cubic-to-tetraHT, tetraHT-to-ortho, and ortho-to-tetraLT occur at ~ 110 K, ~ 100 K and ~ 80 K, respectively as shown in Fig. 1(a). These phase transitions are similar to those observed in FeV_2O_4 though the transition temperatures are slightly different. On the other hand, the only structural transition of cubic-to-tetraLT is observed at ~ 100 K for $x = 0.2$ and 0.3, and at ~ 80 K for $x = 0.5$, as shown in Fig. 1(b-d). Our magnetic measurements show that the ferrimagnetic transition temperatures are close to the structural

transition ones of tetraHT-to-ortho for $x = 0.1$ and cubic-to-tetraLT for $x = 0.2$ and 0.3. Even for $x = 0.5$, structural transition still occurs, however, the transition temperature (~ 90 K) is lower than that of ferrimagnetic transition temperature (~ 125 K). Similar phase transitions are observed in the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ system[3], however, the transition temperatures of cubic-to-tetraLT rapidly decrease with increasing x , and the transition disappears for $x = 0.5$. This difference suggests that the magnetic moments at A-site play an important role to stabilize the tetraLT phase, which is consistent with that the tetraLT phase is stabilized by a spin-orbit coupling of Fe^{2+} ions.

On the other hand, the high-resolution x-ray diffraction experiments for CoV_2O_4 indicate that the peak splitting due to the lattice distortion was not observed within its resolution down to 80 K. The diffractions measurements below 80 K and the detailed structural analysis of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ system are now in progress.

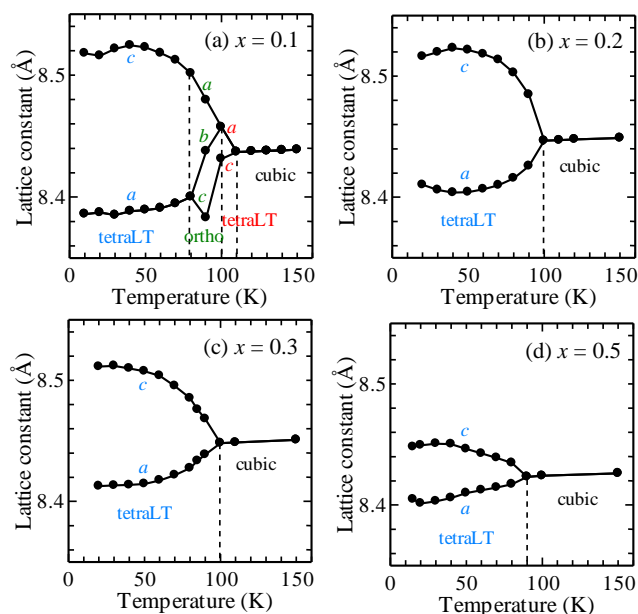


Fig. 1: Temperature dependences of lattice constants of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ for (a) $x = 0.1$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.3$ and (d) $x = 0.5$.

References

- [1] T. Katsufuji *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114711 (2008).
- [2] Y. Nii *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 125142 (2012).
- [3] H. Ishibashi and Y. Kitadai, *J. Phys. Conf. Ser.* **391**, 012095 (2012).

* hiroki@p.s.osakafu-u.ac.jp

Angle-resolved Photoemission Study of a Delafossite Oxide CuCrO_2 Kouta Konishi,¹ Mario Okawa,¹ Takumi Yokobori,¹ Satoshi Oozono,² Takashi Shinmura,² Tetsuji Okuda,² Kanta Ono,³ Noriaki Hamada,⁴ and Tomohiko Saitoh^{1,*}¹Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan²Department of Electrical and Electronics Engineering, Kagoshima University, Kagoshima, Kagoshima 890-0065, Japan³Photon Factory, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan⁴Department of Physics, Tokyo University of Science, Noda, Chiba 278-8510, Japan

1 Introduction

Delafossite oxides CuMO_2 (M = metal element) have interesting and useful physical properties both from fundamental and applicational points of view. For example, CuAlO_2 is the first p -type transparent oxide semiconductor [1], while CuFeO_2 is a typical multiferroic compound [2]. Moreover, it has recently been noticed that these delafossite oxides have also considerable potential for thermoelectric materials [3] as an analogue of the thermoelectric Na_xCoO_2 [4] because of its layered structure of edge-shared MO_6 octahedrons. Hole-doped $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ is a candidate for such thermoelectrodes; CuCrO_2 has three $3d$ electrons at the Cr^{3+} ions under the O_h local symmetry which completely fill up the narrow $\text{Cr } 3d t_{2g}$ (majority spin) band and thus steep density of states (DOS) at the Fermi level (E_F) may be realized near the t_{2g} band edge in the hole-doped system $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, which has one of the highest conductivity among delafossite oxides [3]. In terms of the k -resolved electronic structure, this should correspond to the pudding-mold band structure that is predicted to govern a large thermoelectric power in Na_xCoO_2 [5]. We have recently published a comprehensive study on the electronic structure of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [6]. In this report, we briefly report our research on the k -resolved valence-band electronic structure of this system by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) as a continuation of the previous angle-integrated study.

2 Experiment

Single crystals of CuCrO_2 were prepared by the standard solid-state reaction [3]. ARPES measurements in the range of the $\text{Cr}/\text{Cu } 3p\text{-}3d$ resonance ($h\nu=40\text{--}90$ eV) were performed at BL-28A of Photon Factory in KEK, and BL-1 at HiSOR as well. The samples were fractured *in situ* in the main chamber right before measurements in ultrahigh vacuum (better than 2.0×10^{-8} Pa) at 300 K. The intensity of the spectra was normalized using photon current of the exit mirror. The energy resolution of about 30 meV and the E_F location were both determined by Gold Fermi edge.

3 Results and Discussion

The right panel of Figure 1 shows the second-derivative plot of ARPES spectra of CuCrO_2 along the $\Gamma\text{--}M$ symmetry line taken with 70-eV photons. The overall experimental dispersion relation fairly matches the first-principles band-structure calculations with GGA scheme [7] shown in the left panel. However, there exist important differences between the experiment and the theory; the experimental lowest-energy electronic bands (red dots) are located far below E_F compared with the theory. This results in the situation that the lowest- and the second lowest-bands (blue dots) almost merge together while these two are well separated at the Γ point in the theory shown in the middle panel. Since it is established that the lowest-energy bands mainly have the $\text{Cr } 3d$ character [6], the deep location of this band would be caused by a large Coulomb repulsion U in the $\text{Cr } 3d$ states. Also, the lowest-energy bands are very flat compared with the theory, which probably comes from the same reason.

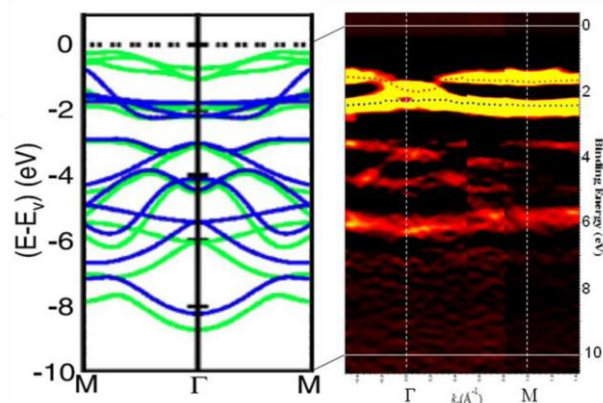


Fig. 1: Right Panel: Second-derivative plot of ARPES spectra of CuCrO_2 along the $\Gamma\text{--}M$ symmetry line taken with 70-eV photons. Left Panel: First-principles band-structure calculations of CuCrO_2 with GGA scheme [7].

References

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature* **389**, 939 (1997).
- [2] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401(R) (2006).
- [3] T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, and N. Terada, *Phys. Rev. B* **72**, 144403 (2005).
- [4] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [5] H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, H. Weng, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B* **84**, 041411(R) (2011).
- [6] T. Yokobori, M. Okawa, K. Konishi, R. Takei, K. Katayama, S. Oozono, T. Shinmura, T. Okuda, H. Wadati, E. Sakai, K. Ono, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, N. Hamada, and T. Saitoh, *Phys. Rev. B* **87**, 195124 (2013).
- [7] A. Maignan, C. Martin, R. Fresard, V. Evert, E. Guilmeau, S. Hebert, M. Poienar, and D. Pelloquin, *Solid State Commun.* **149** (2009) 962.
- [8] H. Iwasawa, K. Yamakawa, T. Saitoh, J. Inaba, T. Katsufuji, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 067203.
- [6] T. Arnold, D. J. Payne, A. Bourlange, J. P. Hu, R. G. Egdell, L. F. J. Piper, L. Colakerol, A. De Masi, P.-A. Glans, T. Learmonth, K. E. Smith, J. Guo, D. O. Scanlon, A. Walsh, B. J. Morgan, and G. W. Watson, *Phys. Rev. B* **79**, 075102 (2009).

* t-saitoh@rs.kagu.tus.ac.jp

α -YbAl_{0.76}Fe_{0.24}B₄ の軟 X 線光電子分光 Soft-X Ray Photoemission Spectroscopy of α -YbAl_{0.76}Fe_{0.24}B₄

大川万里生^{1,*}, 和達大樹², 坂井延寿³, 小野寛太³, 組頭広志³, 久我健太郎⁴, 中辻知⁴, 齋藤智彦¹

¹ 東京理科大学理学部第一部, 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

² 東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

³ 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁴ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Mario Okawa^{1,*}, Hiroki Wadati², Enju Sakai³, Kanta Ono³, Hiroshi Kumigashira³, Kentaro Kuga⁴, Satoru Nakatsuji⁴, Tomohiko Saitoh¹

¹ Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

² Department of Applied Physics and Quantum-Phase Electronics Center, University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan

³ Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

⁴ Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan

1 はじめに

β -YbAlB₄ は, Yb 系として初めて報告された重い電子系超伝導体 ($T_c = 80$ mK) である[1,2]. この物質は, ゼロ圧力・ゼロ磁場下で量子臨界点が存在し, その量子臨界現象が従来のモデルでは説明できない特異な振る舞いをすることから注目を集めている[1,3]. 硬 X 線光電子分光による Yb 3*d* 準位の測定結果からは Yb 価数が 2.8 価以下という, 量子臨界性を示す物質としては強い価数揺動状態にあることが明らかとなり[4], 量子臨界現象における価数揺らぎの役割も示唆されている. 一方, 結晶構造の異なる α -YbAlB₄ は基底状態が Fermi 液体金属であるが, Al-Fe 置換を 1~2% 行うことで, β -YbAlB₄ と同様の量子臨界現象を誘起することができ, さらに Fe をドーピングすることで反強磁性が現れる. したがって, α -Yb(Al,Fe)B₄ は Fe ドープ量を化学的に変化させることで, 基底状態を Fermi 液体から量子臨界点をまたぎ磁気秩序へ制御できることから, 磁場・圧力などの外部パラメータが導入困難な実験に適した系であるといえる. ただし, 物性の組成変化を調べる以上は, ドープする元素の素性を明らかにしておくことは重要である.

本研究では, 高ドープ試料で Fe 2*p* 内殻を軟 X 線光電子分光を用いて測定し, ドープ Fe の性質について調べた.

2 実験

α -YbAl_{0.76}Fe_{0.24}B₄ 単結晶は Al フラックス法により作成した. 軟 X 線光電子分光実験は PF BL2C ビームラインで行った. 試料表面は, *in situ* で試料を破断して得た. 測定温度は室温, エネルギー分解能は 300 meV である. 入射光エネルギーは 1200 eV とした.

3 結果および考察

図 1 に α -YbAl_{0.76}Fe_{0.24}B₄ の Fe 2*p* 内殻スペクトルを示す. Fe 2*p*_{3/2} ピークが 707.3 eV, Fe 2*p*_{1/2} ピークが 720.3 eV に位置し, ピーク形状は非常にシャープかつ非対称である. このピーク位置及びスペクトル形状は Fe metal の Fe 2*p* と酷似している[5]. したがって, α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄ においては, ドープされた Fe は Fe metal であり, 少なくとも低ドープ組成では化学圧としてのみ働いていることが示唆される.

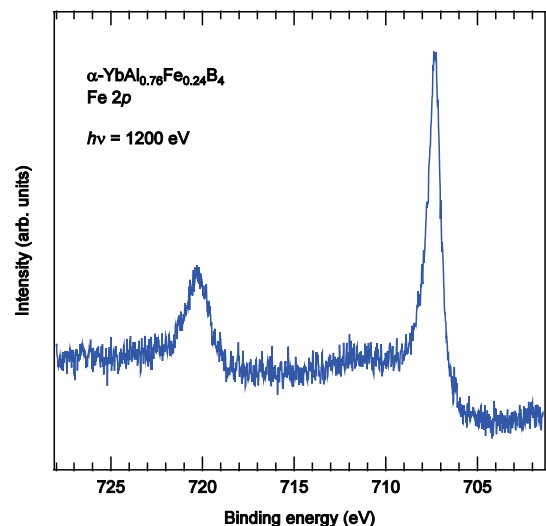


図 1 : α -YbAl_{0.76}Fe_{0.24}B₄ の Fe 2*p* 内殻スペクトル.

参考文献

- [1] S. Nakatsuji *et al.*, *Nature Phys.* **4**, 603 (2008).
- [2] K. Kuga *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 137004 (2008).
- [3] Y. Matsumoto *et al.*, *Science* **331**, 316 (201).

[4] M. Okawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 247201 (2010).

[5] C. S. Kuivila *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **32**, 99 (1988).

* m-okawa@rs.tus.ac.jp

柔軟剤モデル溶液の希釈による平板ラメラ→ベシクル転移における 転移点近傍の構造観察

Structure observation of planar lamellar to vesicle transformation in diluted fabric softener model liquids

川端庸平*, 林賢利, 山内陽介, 永井翔, 加藤直
首都大学東京、〒192-0364 八王子市南大沢 1-1

1 はじめに

ジアルキル型カチオン界面活性剤であるエステルアミド塩酸塩(以下 EA)はポリオキシエチレン系界面活性剤である $C_{12}E_{21}$ ($C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$, m =平均21) との複合水溶液にて非常に安定な平板ラメラ構造を形成する。この安定性の高さと繊維への吸着能が高いことから柔軟剤としての応用がなされているが、柔軟機能発現には未解明な部分が多い。特に、洗濯槽中での高希釈状態の構造形態は未知である。我々の研究グループではこの希釈構造を偏光・蛍光顕微鏡、動的光散乱(DLS)、小角/広角 X 線散乱(SAXS/WAXS)、低温透過型電子顕微鏡(cryo-TEM)を用いて明らかにすることをこれまでの研究の目的としてきた。最近のこれらの研究で、1 wt%以下の希薄領域において球状分散体が存在することが明らかとなっており、平板ラメラ相からベシクルへの転移であると考えている。

本研究課題では、SAXS プロファイルの解析から希釈構造を特定することと同時に、転移点近傍での構造変化を明らかにすることを目的とした。

2 実験

実験試料として EA (17wt%) / $C_{12}E_{21}$ (2.5wt%) 混合水溶液を作成し、混合比率を変えずに希釈し、その構造を観察した。試料は厚さ 1mm の銅板に穴を開け、カプトンで挟み込む形で保持した。試料温度は室温 (25°C) とした。SAXS 測定はビームライン 6A で行った。検出器は PILATUS を用い、測定波数レンジは $0.07 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ である ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ : 散乱角)。

3 結果および考察

図 1 は EA 溶液の希釈による SAXS プロファイル形状の変化を示したものである。ベース溶液 (EA17%) における SAXS プロファイルではラメラ構造由来のブラッグピークが 4 次の回折まで確認された。希釈によりブラッグピーク強度が減少すると共にピーク位置が低 q 側 ($q=2\pi/d$, d : 繰り返し距離) にシフトし、ラメラ繰り返し距離は 30 nm 程度まで膨潤した。図 2 は繰り返し距離の EA 濃度依存性で、濃度と共に指数関数的に繰り返し距離が増大していることがわかった。

同時に測定した WAXS プロファイルでは二分子膜の存在を示すピークが認められたことから、ブラッグピークが観測されない 5 wt%以下では二分子膜が一枚膜として存在していることが分かった。また、ブラッグピークが消滅した EA 5 wt%以下の濃度領域において散乱プロファイルの 2 分子膜の形状因子を用いた解析では、疎水基の長さが 2.15 nm、親水基長が 0.46 nm で膜厚 5.22 nm の 2 分子膜を形成していることがわかった。

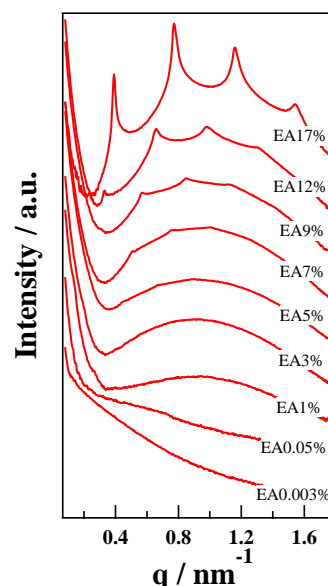


図 1. 希釈による SAXS プロファイル形状の変化

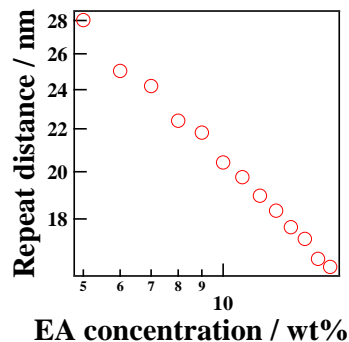


図 2. 繰り返し距離の EA 濃度依存性

* youheik@tmu.ac.jp

Analysis of Self-assembled Structure of Synthetic Polypeptide Hydrogel

Katsuhiro Yamamoto* and Yuka Mori

Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Aichi 466-8555 Japan

1 Introduction

Animal-derived materials such as collagen and Engelbreth-Holm-Swarm (EHS) gels are widely used as scaffolds for tissue engineering because of their general compatibility with living tissues. However, such animal-derived materials can cause allergic reactions and carry dangerous pathogens including prions that cause a variety of neurodegenerative diseases in humans and animals. Therefore, alternative sources of animal-derived scaffolds are required.

Self-assembling peptides are one of the candidate materials to solve these problems. The complete sequence of a self-assembling peptide was originally found in a region of alternating hydrophobic and hydrophilic residues in zotuin, which is characterized by a stable β -sheet conformation that undergoes self-assembly into nanofibers. The nanofibers form interwoven matrices that further form a hydrogel scaffold. Self-assembling peptides are a complete chemically synthesized material. Therefore, the use self-assembling peptide hydrogels can minimize the risk of biological contamination.

Here, we will report the structure analysis of the hydrogels which forms in water of pH ~ 7 by small/wide angle X-ray scattering (SWAXS).

2 Experiment

The sequence of the synthesized peptide was $[\text{CH}_3\text{CO}]$ -RLDLRLALRLDLR- $[\text{NH}_2]$ (SPG-178, R = arginine, L = leucine, D = aspartic acid, A = alanine). The isoelectric point of the SPG-178 peptide was designed to be 11.5 by employing four cationic arginine and two anionic aspartic acid residues. Furthermore, leucine residues were employed to increase the hydrophobic interaction among the SPG-178 peptides, which was the main driving force of the self-assembly, and stabilize the hydrogel formation.

The fiber structure of the hydrogel containing SPG-178 of 1.5 wt% was analyzed by SWAXS.

SWAXS detector was the Dectris PILATUS300K and 100K for SAXS and WAXS, respectively.

3 Results and Discussion

SAXS profile of the hydrogel (SPG-178) of 1.5wt% was shown in Figure 1a. The solid line was calculated SAXS profile as assuming that self-assembled peptide formed nanofibers with diameter of 5 nm. The theoretical scattering profiles fitted well with experimental one. The size of 5 nm was consistent with the lateral size of the fiber observed TEM observation and the self-assembling peptide model illustration (the chain length of one SPG-178 molecule) in Figure 2b. WAXS profile was simultaneously measured with SAXS. The WAXS profile of the SPG-178 hydrogel was shown in Figure 2. In the WAXS profile, the sharp diffraction peak was observed.

This peak can be attributed to the formation of β -sheet structure of the peptide assembled. The formation of β -sheet in the hydrogel was also confirmed by FT-IR.

The nanofiber in the hydrogel was easily destroyed to be shorter one under irradiation of ultrasonic wave. The peptide can be reconstructed after stopping the irradiation. We are investigating the real time formation behavior of the gel.

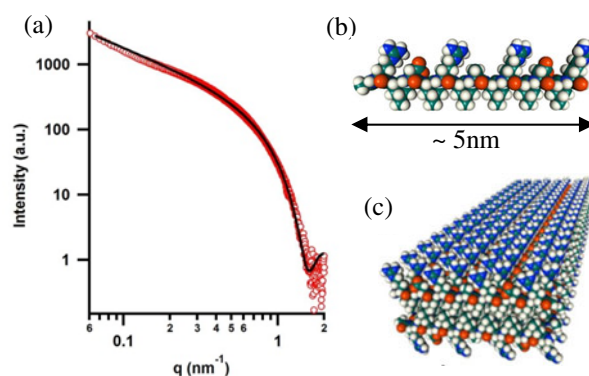


Figure 1. SAXS profile (a) of SPG-178 hydrogel (1.5wt%) and calculated scattering intensity (line). Molecular model of single SPG-178 (b) and self-assembled peptide fiber (c).

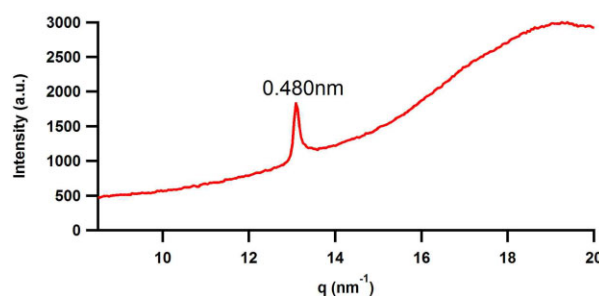


Figure 2. WAXS profile of the self-assembled SPG-178.

* yamamoto.katsuhiro @nitech.ac.jp

Yb-L_{III} edge XANES Studies on Valence fluctuation in YbIn_{1-x}Sn_xCu₄(x=0~1.0)

Koichi HIRAOKA*¹, Tao ZHUANG¹, Makio KURISU¹, Tatsuo KAMIMORI¹, Kensuke KONISHI¹,
Ikuo NAKAI²

¹Ehime Univ., Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

²Tottori Univ., Tottori, Tottori 680-8522, Japan

1 Introduction

YbInCu₄ exhibits a first-order valence phase transition at $T_v=42\text{K}$ [1]; the Yb valence changes from +2.9 above T_v to +2.7 below T_v [2]. The valence transition in YbInCu₄ is very sensitive to temperature, pressure, magnetic field and substitution. In this report, we investigate effects of substituting Sn for In on the temperature variation of Yb valence in YbIn_{1-x}Sn_xCu₄ by measuring Yb-L_{III} edge XANES spectra.

2 Experimental Details

Single crystal samples of YbIn_{1-x}Sn_xCu₄(x=0, 0.1, 0.5, 1.0) were made by self-flux method. They were crushed to powder, and the powdered samples were used. The XANES spectra were obtained by a transmission mode at the facilities of XAFS beam line BL-9C in PF-KEK. The XANES spectra were measured in the temperature range from 10 K to 300 K.

3 Results and Discussion

Figures 1 and 2 show the Yb-L_{III} XANES spectra of YbIn_{1-x}Sn_xCu₄ at 11 K and 300 K, respectively. The envelope of XANES spectrum, which is composed of divalent and trivalent Yb profiles, considerably changes for x=0.5. The result shows that the ratio of Yb²⁺ increases with increasing the Sn content x. The Yb valence varies from +2.84 for x=0.1 to +2.49 for x=1.0 at 11 K. The effect of temperature on the Yb valence is less remarkable than that of the Sn substitution, suggesting that the valence of Yb ion is fluctuating in the whole temperature range. The peak at 8948 eV becomes less distinct for x=0.5 and 1.0, and this is probably explained by a crystal field effect[3]. It is to be added that the Yb valence of YbSnCu₄ is a comparatively low value of +2.5.

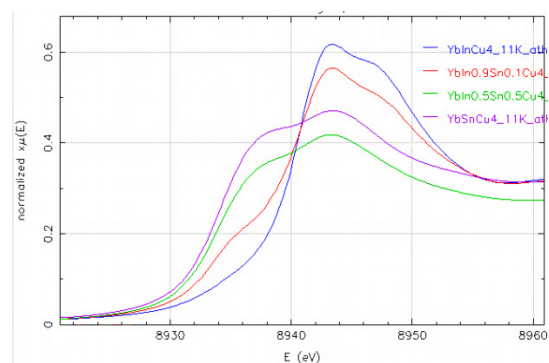


Fig. 1 Yb-L_{III} edge of YbIn_{1-x}Sn_xCu₄ at 11 K.

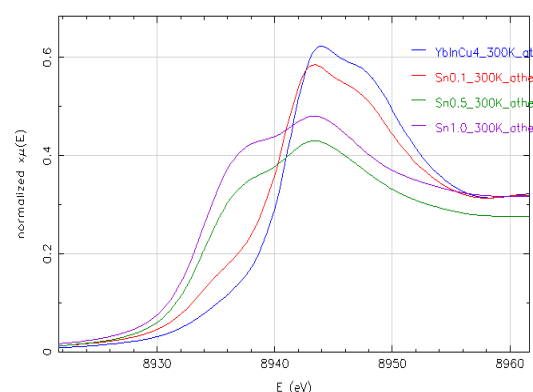


Fig. 2 Yb-L_{III} edge of YbIn_{1-x}Sn_xCu₄ at 300 K.

References

- [1] I. Felner and I. Nowik, Phys. Rev. B 33, 617 (1986).
- [2] H. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. 93, 246404 (2004).
- [3] I. Felner *et al.*, Phys. Rev. B 35, 6956 (1987).

*hiraoka@eng.ehime-u.ac.jp

Local structure of mixed metal Nb based oxynitrides $(\text{Nb}, A)_x(\text{O}, \text{N})_y$ ($A = \text{Sr}, \text{Ni}$)Yuji MASUBUCHI*¹, Shinichi KIKKAWA¹, Teruki MOTOHASHI¹,
Takashi TAKEDA², Kei-ichiro MURAI³, and Akira YOSHIASA⁴¹Hokkaido Univ., Sapporo 060-8628, Japan²NIMS, Tsukuba 305-0044, Japan³Tokushima Univ., Tokushima 770-8506, Japan⁴Kumamoto Univ., Kumamoto 860-8555, Japan

1 Introduction

Niobium oxynitride doped with main group elements of Mg, Al and Si were recently found out to crystallize in rock salt structure [1]. They showed superconducting behavior below ~ 17 K. Magnesium oxide MgO crystallizes in rock salt structure as the superconducting δ -NbN. On the other hand, partial substitution of silicon oxide SiO₂ for the niobium nitride introduced cationic vacancy in the rock salt type lattice. X-ray absorption spectroscopy for the niobium K-edge was studied on the rock salt type niobium oxynitrides. Fourier transform of EXAFS spectra showed the first and second nearest neighbors around Nb at around 0.17 nm and 0.27 nm, respectively, for all samples. The peak profile was broader in the niobium oxynitride doped with silicon oxide than in the other oxynitrides. Silicon oxide might cause a relatively large displacement from ideal octahedral 4a site in the rock salt structure. Both nickel and strontium oxide also crystallize in rock salt structure NiO and SrO, respectively. Ionic radius of Ni ion is similar to that of Mg ion. In this study, nitridation of niobium oxide coexistent with nickel and the local structure around the niobium atom was investigated.

2 Experiment

NbCl₅ was dissolved with Ni(NO₃)₂·6H₂O in a molar ratio of (1-x):x, $x = 0.0$ and 0.1 , in 20 mL of anhydrous ethanol in which an equimolar amount of citric acid was added as a complexing agent. The viscous gel was fired at 600 °C for 7 h and then nitrided at 800 °C and 1300 °C for 10 h under NH₃ flow of 50 ~ 100 mL/min as reported in Ref. [1].

Crystalline phases were characterized using powder x-ray diffraction (XRD). X-ray absorption of Nb and Ni K-edges were measured in transmission mode at the beam line NW-10A and 9C, respectively, in Photon Factory. The spectrum was analyzed using REX2000 software [2].

3 Results and Discussion

Single phase of rock salt type niobium oxynitride was obtained by nitridation at 800 °C without Ni additive. Its second nearest neighbor around Nb is unclear in its Fourier transform compared with that for NbN reference. Anionic vacancy in the rock salt type Nb(O,N) induced at lower nitridation temperature decreased the crystallinity and disturbed the long range ordering as reported in Ref. [3]. Nb₅N₆ secondary phase was observed with the rock salt type Nb(O,N) by nitridation with Ni additive at 800

°C, similarly to a nitridation of Fe-Nb oxide [4]. Its Fourier transform is different from that for Nb(O,N) obtained without Ni due to the formation of hexagonal Nb₅N₆. The coexisting Ni was observed as Ni metal elucidated by XRD and XAFS studies. Higher nitridation temperature at 1300 °C transformed the rock salt type Nb(O,N) to hexagonal ϵ -NbN irrespective of Ni additive.

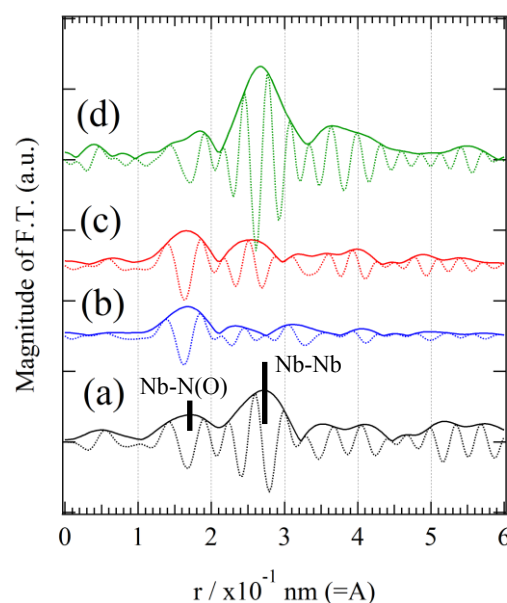


Fig. 1 Fourier transforms of the Nb K-edge EXAFS for niobium oxynitrides obtained at 800 °C without Ni (b), at 800 °C with Ni (c) and 1300 °C without Ni. That of rock salt type NbN reference is shown in (a).

References

- [1] Y. Ohashi, et al., *J. Solid State Chem.*, **184**, 2061 (2011).
- [2] T. Taguchi, et al., *Phys. Scr.*, **T115**, 205 (2005)
- [3] S. Yamamoto, et al., *J. Alloys Compd.*, **482**, 160 (2009).
- [4] J. D. Houmes, et al., *J. Solid State Chem.*, **127**, 267 (1996).

* yuji-mas@eng.hokudai.ac.jp

Sm³⁺添加ガラス蛍光体の発光効率 – Sm³⁺周辺局所構造の影響 –Luminescence efficiency of Sm³⁺ doped glass phosphor
– Influences of local structure around Sm³⁺ –瀨 真悟^{1*}, 大島弘嗣¹, 坪田光治¹, 田渕雅夫²¹名古屋大学大学院工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町²名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

1 はじめに

近赤外広帯域光源は、農業における分光分析や光干渉断層撮影装置 (Optical Coherence Tomography: OCT) 等の光源として用いられている [1, 2]。近赤外線は生体に対する透過率が比較的高く、これらの応用に適している。また、分光分析では多波長の信号を処理するため、また OCT では深さ方向の分解能がスペクトルの半値幅に反比例するため、いずれの応用においても広帯域光源が望ましい。

そこで我々は、近赤外広帯域蛍光体と LED とを組み合わせた新しい近赤外広帯域光源を提案している。これまでに、Sm³⁺添加ガラスと Pr³⁺添加ガラスとを積層することで、760~1200 nm にわたる非常に広帯域の発光が得られることを報告した[3]。

現在、これらのガラス蛍光体の発光効率は最大でも数%であり、市販の蛍光体に比べて低い。そこで、発光中心である希土類イオンの周辺局所構造と発光効率の関係性を明らかにし、近赤外ガラス蛍光体の高発光効率化の指針を得ることを目指している。

2 実験

Sm₂O₃、Bi₂O₃、ZnO、CaO、H₃BO₃ の各粉末を所定の組成 (1Sm₂O₃-49.5Bi₂O₃-49.5B₂O₃ [mol%]、1Sm₂O₃-49.5ZnO-49.5B₂O₃ [mol%]、1Sm₂O₃-49.5CaO-49.5B₂O₃ [mol%])になるように秤量した後、アルミナ坩堝を用いて大気雰囲気下 1250 °C で 10 分間熔融した。熔融液をステンレス板に滴下、プレスして試料を作製した。そして、作製した試料に対して、Sm³⁺の発光特性の評価と XAFS 測定を行なった。XAFS 測定は、試料を乳鉢で粉碎した後、室温で Sm L_{III} 吸収端に対して蛍光法で行なった。

3 結果および考察

3 つの試料の発光効率測定結果と、XAFS スペクトルを解析して得られた原子間距離を表 1 に示す。

Sm³⁺の発光効率は、Bi₂O₃ 系ガラスが最大であった。また、3 つの試料間に、発光スペクトルの大きな変化は観察されなかった。

XAFS スペクトル解析では、全ての試料で Sm³⁺の最近接原子は O であり、その原子間距離もほぼ変わ

らない。これは発光スペクトルに大きな差が見られないことに対応していると考えられる。ところが、Bi₂O₃系ガラスでは B より Bi が Sm に近接しており、ZnO 系と CaO 系ガラスでは Zn や Ca より B が Sm に近接している。ここで、フォノンによる非輻射遷移という観点では、Sm³⁺の発光効率の変化を説明し難い(一般に、Zn-O 結合のフォノンエネルギーは、Bi-O のフォノンエネルギーより低い)ため、Bi₂O₃系ガラスにおいて、B より Bi が Sm に近接していることが、Sm³⁺の発光効率に良い影響を与えていると考えられる。

表 1: 各試料の発光効率と原子間距離

	Bi ₂ O ₃ 系	ZnO 系	CaO 系
Sm ³⁺ 発光効率	2.1	1.3	1.0
Sm-O距離 [Å]	2.319	2.305	2.265
Sm-B距離 [Å]	2.987	2.940	2.883
Sm-Bi距離 [Å]	2.749	—	—
Sm-Zn距離 [Å]	—	3.076	—
Sm-Ca距離 [Å]	—	—	3.114

4 まとめ

修飾酸化物を Bi₂O₃、ZnO、CaO と変化させた場合、スペクトルは大きな変化は見られず、発光効率が変化した。XAFS 測定では、Sm³⁺と O の距離はほとんど変化しないが、Sm³⁺と Bi、Zn、Ca の距離が変化している結果が得られた。Bi₂O₃系ガラスにおいて、B より Bi が Sm に近接していることが、Sm³⁺の発光効率に良い影響を与えていることが示唆された。

参考文献

- [1] H.W. Siesler, et al., "Near-Infrared Spectroscopy-Principles, Instruments, Applications", WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
 [2] A.F. Fercher, et al., Rep. Prog. Phys., 66 (2003) 239.
 [3] K. Oshima, et al., Physica Status Solidi C, 9 (2012) 2340.

* fuchi@nagoya-u.jp

Study on Magnetic Properties and Electronic Structures of Diluted Magnetic Semiconductor Multilayers

Masato YASUMOTO^{1*}, Hiro NAKAYAMA², Isao SAKAMOTO², Yasuhiro INADA³
and Masaki KATAYAMA³

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, Japan

²Hosei University, Koganei, Tokyo 184-8584, Japan

³Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

1 Introduction

Dilute magnetic semiconductor (DMS) is an attractive material for the spin-dependent semiconductor or so-called spintronics. In the DMS the transition metal are diluted within the non-magnetic materials [1]. Although the origin of ferromagnetism in the DMS has been reported and accumulated now, the unique properties of the DMS have not revealed perfectly yet. The DMS are fabricated with the sol-gel method, the ion-implantation method, molecular beam epitaxy and so on [2~4].

We have been studying the unique properties of the DMS composed of multilayered structure of the Fe doped ZnO layers (ZnOFe) and the host layer (ZnO) with XRD, XPS and RBS analysis [5]. In this study, we investigated the local structure of the ZnOFe/ZnO multilayer DMS by using the XAFS spectroscopy.

2 Experiment

The ZnOFe/ZnO multilayer was deposited on a Si (111) substrate with the helicon plasma sputtering process. The ZnOFe layer was deposited by co-sputtering of the ZnO and the Fe targets, while the ZnO layer was deposited by the ZnO target. The two targets have same deposition rate of 0.057 nm/sec in the sputtering process. The layer structure is 30 bilayers of ZnOFe/ZnO layers. The six samples were fabricated, where the thickness of the ZnOFe layer are changed to 0.34 nm, 0.68 nm, 1.03 nm, 1.37 nm, 1.82 nm and 2.28 nm, although the thickness of all ZnO layers are constant of 6.84 nm. Thus, the nominal Fe atomic concentrations of ZnOFe/ZnO multilayers indicate 1.2 at%, 2.3 at%, 3.3 at%, 4.3 at%, 5.4 at% and 6.5 at%, respectively.

The XANES measurements of the ZnOFe/ZnO thin film were performed with the 19-elements Ge-SSD (silicon drift detector) at the BL-12C, KEK-Photon factory. The XANES spectra in this experiment were measured at the fluorescent-XAFS mode for the diluted samples. The energy range is 4 ~23 keV and the energy resolution is 2×10^{-4} (dE/E). The Ge-SDD detector for the fluorescent measurement was placed to the perpendicular to the incident X-ray beam.

3 Results and Discussion

Fig. 1 shows the Fe K-edge XANES spectra for the ZnOFe/ZnO multilayer thin films. The main peak around 7118 eV correspond to the 1s to 4p transition and pre-edge peaks around 7110 eV can be assigned to 3d-4p hybridized state. The main peaks around 7120 eV were shifted to the lower energy with increasing of the Fe concentration.

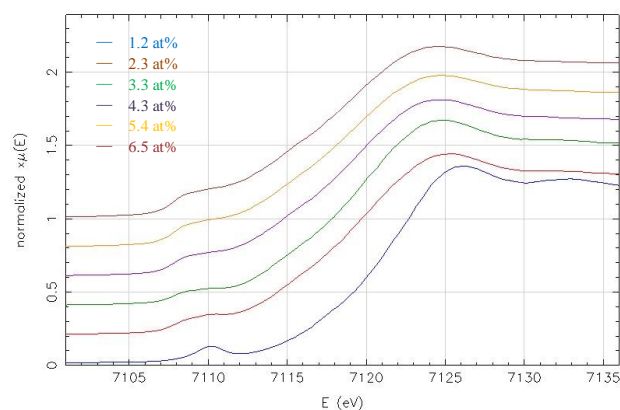


Fig. 1: XANES spectra of ZnOFe/ZnO multilayered DMS which are the nominal Fe atomic concentrations indicate 1.2 at%, 2.3 at%, 3.3 at%, 4.3 at%, 5.4 at% and 6.5 at%

References

- [1] S. B. Ogale, *Adv. Mater.* **22** (2010) 3125.
- [2] H. Liu, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 145803.
- [3] L. Xu, X. Li, *J. Cryst. Gr.* **312** (2010) 851-855.
- [4] R. Saleh, *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater* **324** (2012) 665-670.
- [5] H. Nakayama, *et al.*, to be published in Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors 2012.

*m.yasumoto@aist.go.jp

Si 2p core levels – a fingerprint of the π electrons in epitaxial silicene

Rainer FRIEDLEIN*, Antoine FLEURENCE, Kohei AOYAGI, Yukiko YAMADA-TAKAMURA

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Japan

Introduction

While the recently discovered epitaxial silicene is the Si analogue of epitaxial graphene, its structural and electronic properties are considered to be distinct from those of his cousin [1,2]. As we have reported in our previous PF report (18A/2010G571) for silicene on ZrB₂(0001) thin films, atomic-scale buckling is associated with a variation of the sp²/sp³ ratio in between the three chemically distinguishable atoms which in turn leads to chemical shifts visible in the Si 2p core levels energies [1]. On the other hand, the electronic structure and also the final state screening response may be affected by the close contact of silicene with the metallic substrate.

Experimental

High-resolution, Si 2p core-level photoelectron spectra of epitaxial silicene on ZrB₂(0001) thin films prepared on Si wafers have been obtained with the SCIENTA SES200 analyzer at BL13A using three different photon energies. The normal emission geometry has been employed.

Results

The normal emission Si 2p photoelectron spectra obtained with photon energies of 130, 340 and 700 eV are shown in Figure 1. For 130 eV, the spectrum of the doublet resembles the one reported previously [1]. Owing to the higher resolution, however, for both the 2p_{1/2} and 2p_{3/2} lines, two peaks are well separated from each other. As compared to the binding energy of the bulk component in sp³-hybridized silicon [3], binding energies in silicene are 200 - 460 meV lower. This is consistent with the occurrence of an efficient core-level screening due to the presence of the low-energy π -electronic valence band structure resulting from a large degree of sp² hybridization.

In the spectrum obtained with the photon energy, $h\nu$, of 700 eV, at the high-energy side of the spectrum, the tail structures gains spectral weight and becomes even structured. An enhancement of spectral intensity is found in two groups of features that are split by 0.6-0.7 eV. Note that within the uncertainty of the evaluation, the splitting follows the spin-orbit splitting such that these two features may be attributed to shake-ups associated with the 2p_{3/2} and 2p_{1/2} main lines, respectively. These shake-up features, denoted s₁, s₂, s₃ and s₄, are observed at a binding energy approximately 1.95 eV higher than the main peaks. This energy is close to the prominent peak at

1.7 eV in the calculated optical absorbance that is related to the predicted high optical transition strength between π bands at the *M* point of non-reconstructed, free-standing silicene [4]. In order to allow for this good agreement, the substrate must exert only a minor influence on the π bands at energies away from the Fermi level.

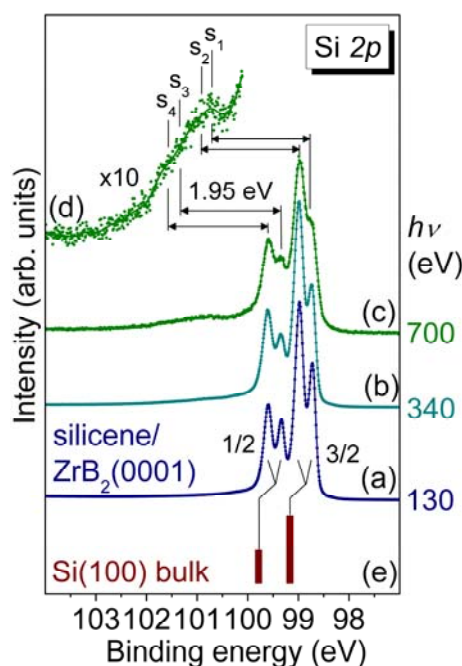


Fig. 1: Normal-emission Si 2p photoelectron spectra of silicene on a thin ZrB₂(0001) film obtained at (a) $h\nu = 130$ eV, (b) 340 eV, and (c) 700 eV. (d) Magnification of the spectrum plotted as (c). (e) The binding energies of Si atoms in the bulk of sp³-hybridized silicon single crystals [3].

References

- [1] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura, Phys. Rev. Lett. **108**, 245501 (2012).
- [2] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 155501 (2012).
- [3] F. J. Himpsel, P. Heimann, T.-C. Chiang, D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1112 (1980).
- [4] F. Bechstedt, L. Matthes, P. Gori, O. Pulci, Appl. Phys. Lett. **100**, 261906 (2012).

*friedl@jaist.ac.jp

Superconducting gaps in overdoped $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

Walid Malaeb^{1,*}, Yukiaki Ishida¹, Takeshi Kondo¹, Kozo Okazaki¹, Yuuichi Oota¹, Haruyoshi Yamamoto¹, Takahiro Shimojima², Kunihiro Kihou³, Chul-Ho Lee³, Akira Iyo³, Hiroshi Eisaki³, Shigeyuki Ishida³, Masamichi Nakajima³, Shin-ichi Uchida⁴, Hideto Fukazawa⁵, Taku Saito⁵, Yoh Kohori⁵, Hiroshi Kumigashira⁶, Kanta Ono⁶, and Shik Shin¹

¹Institute for Solid State Physics (ISSP), University of Tokyo, Kashiwa-no-ha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

²Department of Applied Physics, University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

⁴Department of Physics, University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

⁵Department of Physics, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan

⁶KEK-Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Iron-pnictide superconductors have been extensively studied by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) especially the compound $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (BaK) [1,2,3]. However, there is still little consensus on the superconducting (SC) gaps mainly due to the photon energy dependence and the complicated line shape observed in the ARPES data of this compound. In order to get more insight into this issue, using ARPES we have investigated the SC gaps in overdoped (OD) BaK compound which has been less explored by ARPES compared to the optimally-doped case.

2 Experiment

The samples under study were high-quality single crystals of OD BaK with $x \sim 0.5$ grown by the KAs flux method. ARPES measurements were performed at BL-28A of Photon Factory (PF) with $h\nu = 34$ eV with a VG-Scienta SES-2002 used as electron analyzer. The Fermi level (E_F) calibration of the samples was done by referring to that of gold and the energy resolution was set to ~ 8 -10 meV. The samples were cleaved at a temperature $T \sim 12$ K in an ultra-high vacuum.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the ARPES data of BaK with $x \sim 0.5$: The FS map around the Brillouin zone (BZ) center is displayed in panel (a1) and the energy-momentum (E-k) plot of the cut represented by the black arrow in panel (a1) taken below T_c is displayed in panel (b1) and the corresponding energy distribution curve (EDC) at the Fermi momentum (k_F) point of the inner hole-like band is displayed in panel (c1). Similar data corresponding to the electron pocket at X point of the BZ is displayed in panels (a2), (b2) and (c2) respectively. In order to estimate the SC gap size, we fit the EDCs with a BCS spectral function represented by a black solid line. From this fit, we estimate the SC gap size to be ~ 3 meV on the hole-like band (c1) and ~ 10 meV on the electron-like band

(c2). These results support a two-gap scenario in BaK compound which should be considered while discussing the superconductivity in iron-pnictides based on the spin-fluctuation scenario that expects a similar SC gap size on both the hole and electron FS sheets connected by a nesting vector [3,4]. Moreover, here we have estimated the SC gap size at only one kz value ($kz \sim \pi$) corresponding to $h\nu = 34$ eV [2], which requires that we extend this work to other kz values by considering different photon energies which is now under progress.

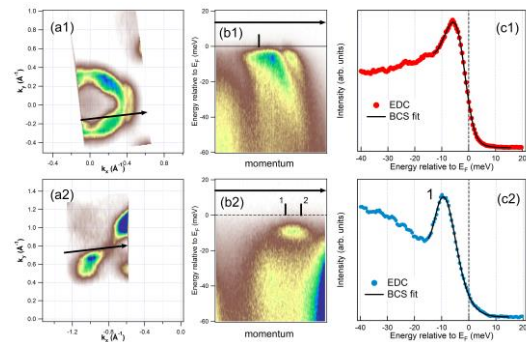


Fig. 1: ARPES data of BaK with $x \sim 0.5$ measured at BL-28A of PF with $h\nu = 34$ eV at $T \sim 12$ K: (a1) FS map around the BZ center. (b1) E-k plot of the cut represented by the black arrow in panel a1. The black bar indicates the k_F position determined from the momentum distribution curve (MDC) peak position. (c1) Raw EDC corresponding to the E-k plot in panel b1 and its fit with a BCS spectral function (black solid line). (a2-c2) Similar data taken on the electron pocket.

References

- [1] W. Malaeb *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 165117 (2012).
- [2] D.V. Evtushinsky *et al.*, arXiv: 1204.2432.
- [3] H. Ding *et al.*, *Europhys. Lett.* **83**, 47001 (2008).
- [4] K. Kuroki *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 224511 (2009).

* malaeb@issp.u-tokyo.ac.jp

Chemical state of copper in Pt-Cu catalysts synthesized by radiolytic process during preferential CO oxidation

Junichiro Kugai^{1,*}, Satoshi Seino¹, Takashi Nakagawa¹, Yuji Ohkubo¹, Hiroaki Nitani², Takao A. Yamamoto¹

¹Graduate school of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871, Japan

²Institute of Materials Structure Science, KEK, Ibaraki 305-0801, Japan

1 Introduction

Radiolytic process is a simple one-pot method to synthesize nanoparticles where the aqueous solution of metal salts is simply irradiated with electron beam for several seconds. Pt-Cu catalysts synthesized in this way consist of Pt-Cu alloy and CuO_x phases, which realize high activity and selectivity in preferential CO oxidation (PROX) in H₂-rich stream [1]. Our previous study revealed that the formation of metal-CeO₂ interface is suppressed by the presence of sulfate in the precursor solution, alloying of Pt-Cu is enhanced, and the selectivity to CO oxidation is improved [2]. However, the copper species effective for the improved performance was still unclear. To investigate the chemical state of copper during the reaction, Cu *K*-edge XAFS spectra were collected in-situ PROX atmosphere using a self-assembled in-situ cell for the fluorescence mode.

2 Experiment

The catalyst A and B were prepared by a radiolytic process where an aqueous solution containing 0.1 mM H₂PtCl₆, 0.1 mM CuSO₄ (or 0.1 mM CuCl₂ for the catalyst B), and CeO₂ powder dispersed in it was irradiated with 4.8 MeV of electron beam (20 kGy) at a commercial facility. The obtained powder was separated by filtration, washed, and dried at 80°C. The catalyst C was prepared similarly, but with five times of metal precursor concentrations without CeO₂ powder, and mechanically mixed with CeO₂ after the drying at 80°C.

X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements were performed using a synchrotron radiation ring in fluorescence mode at PF-BL12C, PF-KEK. The data was analyzed by the software Athena. The FEFF calculations were conducted on Artemis.

3 Results and Discussion

Table 1 shows catalyst composition measured by ICP-AES and average oxidation states estimated from linear combination fitting of XANES from our previous study.

Table 1: Catalyst composition and oxidation state

sample	Pt (wt.%)	Cu (wt.%)	oxidation state (Pt)	oxidation state (Cu)
A	2.7	1.0	0.76	1.6
B	2.4	0.82	2.12	1.7
C	2.3	0.54	0.33*	1.2

* Value of samples from a different batch

Compared to the sample A, both Pt and Cu in sample B were more oxidic and those in sample C were more metallic. Thus, the presence of CeO₂ support oxidizes when Pt-Cu is immobilized on it in the synthesis stage. The more oxidic feature in sample B shows sulfate protects Pt-Cu from oxidation by CeO₂. The Cu *K*-edge XANES spectra of these catalysts collected in air at 25°C, in H₂ at 100°C, in PROX gas at 100°C are presented in Fig. 1. All the catalysts were significantly reduced in H₂ and PROX conditions. However, the copper were not completely metallic. The Fourier transform of EXAFS showed the presence of Cu-O bonds even in the PROX gas at 100°C. Since capping oxygen on the Pt-Cu alloy surface would be reduced easily, the strong Cu-O bond is of CuO_x phase possibly located on the alloy surface. From our recent reports that mechanical mixture of Pt-Cu and CeO₂ exhibits comparable PROX activity and higher CO₂ selectivity than CeO₂-supported Pt-Cu [3], CuO_x in contact with Pt-Cu alloy is suggested to be the active site on the Pt-Cu system. The in-situ cell is being modified for high S/N ratio for EXAFS analysis.

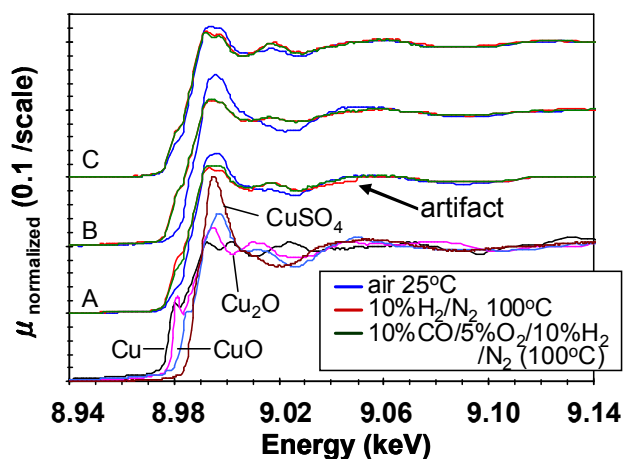


Fig. 1: In-situ Cu *K*-edge XANES spectra.

References

- [1] J. Kugai *et al.*, Appl. Catal. A:Gen. **406**, 43 (2011).
- [2] J. Kugai *et al.*, J. Phys. Chem. C **117**, 5742 (2013).
- [3] J. Kugai *et al.*, Catal. Lett. (2013) in press.

* kugai@mit.eng.osaka-u.ac.jp

Formation of 13-atom Cu cluster revealed by XANES

H. Oyanagi^{*1,2}, Z. H. Sun^{1,2*}, Y. Jiang^{1,2*}, M. Uehara³, H. Nakamura³, K. Yamashita³, Y. Orimoto³, L. Zhang³, C. Lee³, A. Fukano¹, and H. Maeda^{3,4,5}

¹Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan, ²National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230029, People's Republic of China, ³Measurement Solution Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 807-1, Shuku-machi, Tosu, Saga 841-0052, Japan, ⁴Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan, ⁵CREST, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8, Hon-chou, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

Introduction

In order to control the properties of nanoparticles and clusters through their size, the mechanism of nucleation and growth needs to be clarified. In this work, we studied the local structure of Cu nanoparticles and clusters by XANES spectra taken at reaction steps (dissolving with solvent, ligand exchange and reduction) and compared with the data for reference materials and multiple scattering (MS) calculation, taking the Cu system as a model system.

Methods and results

Cu nanoparticles and clusters were synthesized by a wet-chemical reduction method in organic solution[1]. The copper stock solution, denoted as Cu-(hfac)₂, was prepared by dissolving Cu(II) hexafluoroacetylacetonate [Cu(hfac)₂] with diethylene glycol diethyl ether (DEGDEE). The Cu-(hfac)₂ solution was reacted with oleylamine (OLA) as a ligand and finally mixed with a reductant, diphenylsilane (DPS). The Cu K-XANES spectra were sequentially taken at each step, *i.e.*, i) after the dissolving with a solvent, ii) after a ligand exchange reaction and iii) after adding DPS. We also measured reference compounds CuO (Cu²⁺) and Cu metal (Cu⁰) in both transmission and fluorescence modes. All XANES measurements at the Cu K-edge were performed at the NW2A station of AR, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba.

The incidence angle of the x ray irradiation and the fluorescence take-off angle were both 45°. For the calculation of XANES with *n*-atom clusters, we used the *ab initio* multiple-scattering code FEFF8.20. For the MS calculations, model structures with 13-135 atoms assuming a fcc structure starting from a 13-atom NC with a cubo-octahedron symmetry with a constant Cu-Cu distance (2.52 Å) of the fcc structure.

Figure 1 summarizes the calculated XANES spectra for the model *n*-atom clusters (*n*=13-135) compared to the experimental data. The results for a fcc metal reproduces the characteristic near-edge features (B, C) around 9000 eV which appear only when *n* exceeds 43. As smaller clusters (*n* < 19) have a single peak at this energy, the

presence/absence of the first peak around 9000 eV can serve as a signature of a small cluster (*n* < 19). Focusing on small *n*-atom clusters (*n* < 19), the density functional theory (DFT) calculation is in progress aimed at the symmetry-dependent MS calculation.

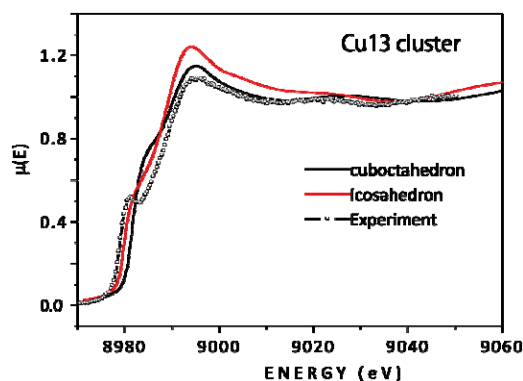


Fig.1 Symmetry dependence of XANES spectra

Our XANES calculation was based on imaginary cubo-octahedron pathway which smoothly connect to a fcc structure neglecting the size-dependent bond length. Although other polymorphs (hcp and icosahedron) are less likely in terms of total energy and packing fraction, conclusion on symmetry must be reserved [2]. A study on symmetry-dependent stability with the presence of ligand interaction will appear elsewhere. Consideration of geometrical stability with the presence of ligand molecules would correctly describe stability and chemical affinity of small magic clusters around Cu₁₃. Symmetry dependence of the MS calculation for DFT coordinates is illustrated in Figure 1.

References

- [1] M. Uehara, *unpublished*.
- [2] H. Oyanagi et al., 111, 084315 (2012).

* h.oyanagi@aist.go.jp

Self-Assembly of Gold Nanoparticle Grafted with Two Immiscible Polymers

Daisuke Kawaguchi^{1,*}, Tatsuhiro Nakano² and Yushu Matsushita²¹Education Center for Global Leaders in Molecular Systems for Devices,
Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan²Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

1 Introduction

It is of importance to control the spatial distribution of nanoparticles to construct functional materials such as all-optical storage, photovoltaic and plasmonic devices. Many efforts have been devoted to control the spatial distribution of nanoparticles at nanometer scale using self-assembly of layer-by-layer of polyelectrolytes, synthetic polymers and DNA *etc.* Among these methods, block copolymers have most often been utilized for the fabrication because they form mesoscale three-dimensional ordered structures in bulk so-called microphase-separated structures. The basic manner of using the microphase-separated structures is either to incorporate nanoparticles into microdomains or to make them segregated in the phase-separated interfaces. For the former case, two methods have been employed: one is blending nanoparticles with block copolymers and another is *in-situ* synthesis of nanoparticles in microdomains. For the latter case, the selective spatial distribution of nanoparticles near the polymer/polymer interface has been achieved by utilizing interfacial segregation of nanoparticles in microphase-separated structures, which is controlled by the combination of loss entropy and thermodynamic interactions between nanoparticle surface and constituent polymers. Recently, the segregation of gold nanoparticles (AuNPs) was accomplished in the middle of microdomains using supramolecular block-graft copolymers. However, in all cases, block copolymers were used as templates for assembly of nanoparticles without possessing their own ability to self-assemble.

To the contrary, if nanoparticles are able to hybridize with immiscible polymers with more than two components, the nanoparticle-polymer hybrids can be expected to attain the ability to self-assemble into ordered structures with nanometer scale and their nanoparticles are forced into the phase-separated interfaces without templates. Such hybrids must be similar to multi-component star polymers which form microphase-separated structures and their junction points align in the interfaces.

Here we demonstrate how to hybridize AuNPs with two immiscible polymers composed of polyisoprene (I) and polystyrene (S) controlling the polymer composition via multi-step "grafting-to" methods using amine-thiol ligand exchange and alkyne-azide click reaction. The hybrid comprised of AuNP, I and S (AuNP-IS) with symmetric polymer composition forms a lamellar structure of I and S

and the AuNPs are located at the I/S phase-separated interface.

2 Experiment

Thiol-terminated polyisoprene (I-SH) and ethynyl-terminated polystyrene (S-yne) with Mw of 55kDa and 60 kDa, respectively, were prepared by living anionic polymerizations and a subsequent chain end modification. 1-azidoundecan-11-thiol (Az-SH) was prepared following the previous reports and used as a ligand having clickable site. AuNP capped with dodecylamine ligands were prepared by single-phase approach, whose average diameter is 2.8 ± 0.3 nm evaluated by TEM observation. The hybridization of AuNP with I and S was conducted as follows. First, the ligand-exchange reaction from dodecylamine to Az-SH was conducted varying the Az-SH/AuNP feed ratio. Successively, I-SH was grafted onto the AuNP surface covered with the mixed ligands of dodecylamine and Az-SH. In this case, dodecylamine is selectively substituted for I-SH due to the difference in the bond strengths of amine-gold and thiol-gold. S-yne was grafted onto the hybrids composed of AuNP and I-SH via alkyne-azide click reaction between Az-SH and S-yne. The crude hybrid products of AuNP-IS were purified by fractional precipitation and preparative gel permeation chromatography (GPC) to obtain AuNP-IS hybrids with no residual homopolymers. The preparation and characterization of AuNP-IS was described in detail in the supporting information. The AuNP-IS hybrids were described with ϕ_s value, where ϕ_s is the average volume fraction of S component determined by ¹H NMR and mass densities of I and S.

3 Results and Discussion [1]

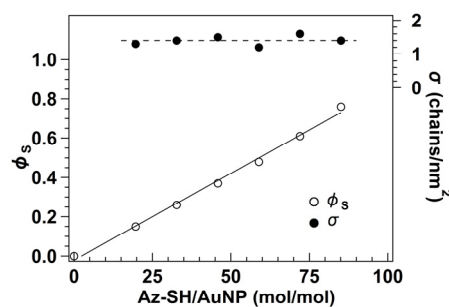


Fig. 1: Volume fraction of S (ϕ_s , open circles) and total grafting density of I and S chains on AuNP (σ , filled circles) as a function of the feed ratio of Az-SH/AuNP.

The average diameter of AuNP is 2.8 ± 0.3 nm. The M_w s of I and S are 55k Da and 60k Da, respectively.

Figure 1 shows the relationship between Az-SH/AuNP feed ratio and polymer composition in AuNP-IS hybrids. The ϕ_s value linearly increases with increasing the Az-SH/AuNP feed ratio whereas the overall grafting density (σ) is constant to be 1.4 ± 0.1 chains \cdot nm $^{-2}$, that is, independent of the feed ratio. This means that the amount of the grafted I-SH chains can be determined by the amount of the grafted Az-SH, and that the amount of the grafted S chains is also limited by the excluded volume effect of I chains preexisted on the AuNP surface. Picking up the AuNP-IS hybrid with $\phi_s = 0.48$ (AuNP-IS-0.48) as an example, the numbers of the grafted S and I chains are estimated to be 15 each since the surface area of AuNP is calculated to be 24.6 nm 2 based on the average AuNP diameter. Hence, AuNP-IS-0.48 can be regarded as “the two-component 30-arm star copolymers with AuNP as a junction point”.

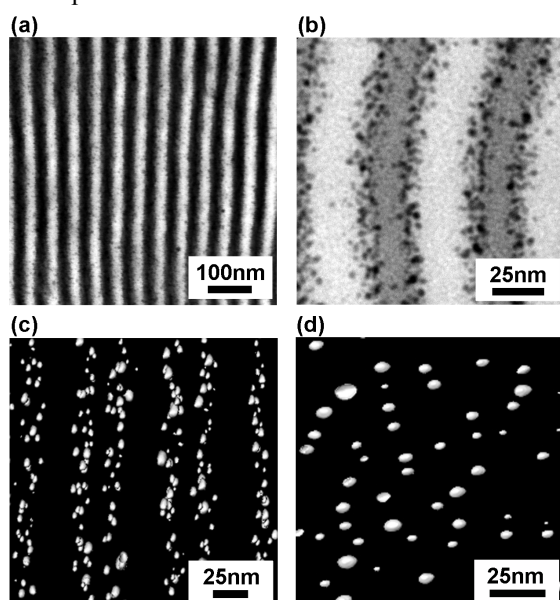


Fig. 2: TEM micrographs of AuNP-IS hybrid in bulk. **a**; AuNP-IS-0.48 and **b**; its magnified one. Since the samples were stained with OsO_4 , I and S phases appear dark and bright, respectively. AuNPs appear black dots in **b** due to the highest electron density among the components. **c** and **d**; reconstructed TEMT images, where the white dots correspond to AuNPs. The observing directions in **c** and **d** are defined as edge-view and through-view, respectively. **d** is obtained by rotating **c** by 90° about the vertical axis and by extracting the information about the AuNPs distributed in the same plane.

The structure of AuNP-IS-0.48 was examined using transmission electron microscopy (TEM) (Figure 2). Figure 2(a) shows an alternating lamellar structure consisting of I and S phases and having a domain spacing (D) of ~ 55 nm. Figure 2(b) represents the enlarged TEM image of AuNP-IS-0.48, where AuNPs are observed as

black dots at the interfaces between I and S phases observed as gray and white, respectively. To confirm the spatial dispersion of AuNPs in the bulk evidently, we observed a non-stained AuNP-IS-0.48 sample by transmission electron tomography (TEM). A snapshot of the reconstructed TEMT image displays that AuNPs are aligned in the longitudinal direction (Figure 2(c)), where this observing direction is defined as edge-view. This is consistent with Figure 2(a) which shows that AuNPs are forced into the I/S interfaces. On the other hand, a snapshot of the reconstructed TEMT image observed from through-view represents the two dimensional dispersion of AuNPs with the average nearest neighbor distance of ~ 15 nm (Figure 2(d)). Hence, these results clearly demonstrate that the AuNPs are anisotropically distributed at the phase-separated interface in alternating lamellar structures formed by the constituent grafted polymers of I and S onto AuNP.

The structure of AuNP-IS-0.48 in large area was also examined by small-angle X-ray scattering (SAXS). The corresponding 2D SAXS pattern of AuNP-IS-0.48 from edge-view geometry depicts a strong anisotropy shown in Figure 3(a). Taking the sector average (azimuthal angle $\mu = 0^\circ \pm 5^\circ$ and $180^\circ \pm 5^\circ$) for the AuNP-IS-0.48 with respect to the transverse direction, the integer order peaks were observed (Figure 3(b)). Note that the intensities of even number peaks are relatively higher than those of odd number ones. This is in stark contrast to the SAXS pattern from lamellar structures of symmetric diblock copolymers showing the relative intensities of odd number peaks are much higher than those of even number peaks. This result clearly indicates that the regular array of AuNPs in mesoscale leads to the characteristic SAXS profile.

To quantify the structure of AuNP-IS-0.48, the SAXS intensity profile for the transverse direction was analyzed using the paracrystal method. The microphase-separated structure of AuNP-IS-0.48 observed from the edge-view direction can be regarded as ABCB four-layer type lamellar structure of an ABC triblock copolymer based on TEM image shown in Figure 2. Assuming that the number of lamellae in a grain is large enough, the SAXS intensity ($I(q)$) of the lamellar structure can be approximated by

$$I(q) \propto P(q)Z(q)q^{-2} \quad (1)$$

where q is scattering vector defined by $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, λ and 2θ being the wavelength of the x-ray and the scattering angle, respectively. $P(q)$ and $Z(q)$ are the form factor and the lattice factor, respectively. The form factor of the one-dimensional particle of ABCB type lamella ($P(q)_{\text{Lam_ABCB}}$) is given by

$$P(q)_{\text{Lam_ABCB}} = \iint \left\{ k_1 \frac{\sin(qx/2)}{(qx/2)} \exp\left(-\frac{\sigma^2 q^2}{2}\right) - k_2 \frac{\sin(qy/2)}{(qy/2)} \exp\left(-\frac{\sigma^2 q^2}{2}\right) \right\}^2$$

$$\times \exp\left\{-\frac{[x-(2d_2+d_3)]^2}{2\sigma_x^2}\right\} \exp\left\{-\frac{(y-d_3)^2}{2\sigma_y^2}\right\} dy dx \quad (2)$$

where d_1 , d_2 , and d_3 are the thicknesses of I phase, S phase, AuNP phase, and interface, respectively. k_1 denotes the electron density difference between AuNP and I phase while k_2 is that between S and I phases (cf. Figure 3(c)). σ is related to the interfacial thickness t by the relation, $t = (2\pi)^{1/2}\sigma$. The integration interval is $0 \sim 2d_3$ for y and $0 \sim 2(2d_2 + d_3)$ for x . The lattice factor for one-dimensional lamellar structure ($Z(q)_{Lam}$) with domain spacing ($\bar{D} = d_1 + 2d_2 + d_3$) is given by

$$Z(q)_{Lam} = \frac{1 - |F(q)|^2}{1 - 2|F(q)|\cos(q\bar{D}) + |F(q)|^2} \quad (3)$$

$$|F(q)| = \exp\left(\frac{-g^2\bar{D}^2q^2}{2}\right) \quad (4)$$

$$g \equiv \sigma_D/D \quad (5)$$

where g is Hosemann's g parameter defined by eq (5). The σ_D is the standard deviation of D assuming a Gaussian distribution of D . In addition, the scattering from each AuNP also contributes to the total SAXS intensity. The form factor for the AuNP ($P(q)_{AuNP}$) is given by

$$P(q)_{AuNP} = \left[k_3 \frac{3}{q^3 R^3} [\sin(qR) - qR \cos(qR)] \right]^2 \quad (6)$$

where R is the radius of the AuNP and k_3 is the electron density difference between AuNP and I or S phases. In this case, since the electron density of AuNP is much higher than those of I and S phases, the electron density difference between I and S phases is assumed to be negligibly small. On the whole, the total SAXS intensity ($I(q)$) is given by,

$$I(q) = A \times (P(q)_{Lam_ABCB} \times Z(q)_{Lam} + P(q)_{AuNP}) \quad (7)$$

where A is a scale factor.

The solid line in Figure 3(b) is calculated from eqs (1)~(7) and is in good agreement with the experimental values. Hence, it is reasonable to consider that one dimensional electron density profile shown in Figure 3(c) reflects the actual concentration profile. The thickness of AuNP phase evaluated by this method is 2.3 nm, which corresponds to the diameter of AuNP. This fact strongly indicates that AuNP aligns at S/I interfaces in a broad range. Furthermore, thicknesses of I and S phases are 23.6 and 24.8 nm, respectively, resulting in D of 53.0 nm. Hence, SAXS data of AuNP-IS-0.48 are in good agreement with TEM observation.

In contrast to the SAXS pattern from edge-view, the 2D SAXS pattern from through-view shows an isotropic pattern (Figure 3(d)). Figure 3(e) shows the circular-averaged SAXS intensities obtained from Figure 3(d). A broad peak was observed at around $q \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$, and the associated correlation length calculated from $d = 2\pi/q$ is 13 nm. This is again in good agreement with the interparticle distance of AuNPs evaluated from the TEM

image shown in Figure 2(d). Besides, the longitudinal sector-averaged 1D SAXS profile taken from Figure 3(a) is similar to the circular-averaged SAXS profile from through-view. Hence, these results strongly support the self-assembled structure of AuNP-IS-0.48 schematically shown in Figure 3(f).

In conclusion, we have demonstrated a concept for preparing metal nanoparticle-polymer hybrids composed of AuNP, polyisoprene and polystyrene by multi-step "grafting-to" methods and alkyne-azide click reaction. Their polymer composition can be controlled by varying the Az-SH/AuNP feed ratio, where the φ_s value linearly increases with increasing the feed ratio. The AuNP-IS hybrid with symmetric polymer composition forms an "alternating lamellar" structure of I and S phases, where the AuNPs are selectively located at the I/S interfaces because AuNP acts as a pseudo-junction point of a multi-arm star copolymer. These results constitute an important step towards making functional materials such as plasmonic devices by self-assembly.

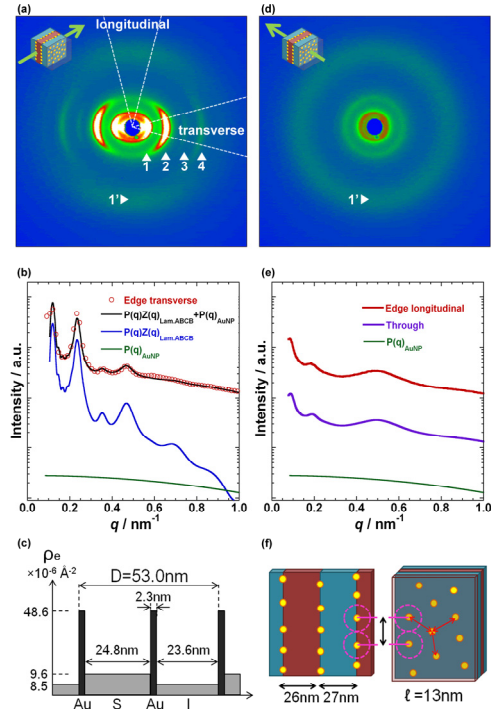


Fig. 3: SAXS patterns of AuNP-IS hybrid with $\varphi_s = 0.48$. a; 2D SAXS pattern from edge-view showing an anisotropic pattern. b; The sector-averaged intensities with the sector angle of $\pm 5^\circ$ with respect to the transverse direction. In b, the open circles are experimental values and the solid line is calculated one from eqs (1)~(7) based on the model 1D electron density profile shown in c. d; 2D SAXS pattern from through-view shows an isotropic pattern. e; The comparison of the circular-averaged intensities from d with the sector-averaged ones from a with the sector angle of $\pm 5^\circ$ with respect to the longitudinal direction.

Acknowledgement

This research was in part supported by the Grant-in-Aids for young scientist (A) (No.22685013) and scientific research (A) (No.22245038) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan. The authors thank Kunihito Koumoto, Chunlei Wan and Keiko Ohta in Department of Applied Chemistry, Nagoya University for helping TGA measurements. The authors are also grateful to Shigeo Arai and Kohei Matsuoka for the reconstruction of 3D-TEM tomography.

Reference

[1] T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Matsushita, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6798-6801 (2013).

* kawaguchi@molecular-device.kyushu-u.ac.jp

液晶ブロック共重合体が形成する階層構造の光再配向過程の 斜入射 X 線散乱小中角同時測定

Simultaneous Measurement of Photoreorientation Motions for Liquid Crystalline and Microphase Separated Structures in a Liquid Crystalline Block copolymer Thin Film by Grazing Incidence X-ray Small- and Medium Angle Scattering

佐野誠実¹, 永野修作^{2,*}, 原光生¹, 篠原佑也³, 雨宮慶喜³, 関隆広¹

¹名古屋大大学院工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

²名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

²東京大学大学院新領域創成科学研究科, 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5

Masami Sano¹, Shusaku Nagano^{1,*}, Hara Mitsuo^{1,2}, and Takahiro Seki¹

¹Nagoya University Venture Business Laboratory, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan

²Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan

³Graduate School of Frontier Science, the University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8561, Japan

1 はじめに

ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、光の回折限界を超えた周期構造を形成し、配向制御によりナノリソグラフィやナノテンプレートなどへの応用が期待されている。当研究グループでは、液晶性アゾベンゼンブロック共重合体(P5Az10MA-*b*-PBMA, Figure 1)薄膜のマイクロ相分離シリンダー構造が、液晶温度下の偏光照射にて、何度でも繰り返し面内一軸配向を制御できるアクティブ光配向制御を提案している¹⁾。この動的な光配向は、スケールの異なる液晶相とシリンダー構造の2つの構造(階層構造)が協同的に動くことで、これらの再配向が誘起されると考えられる。本研究は、このアクティブ光配向の動的なメカニズムを解析するため、偏光照射下の斜入射 X 線散乱測定により、これら2つの階層構造の動きを同時測定する光学系の構築とその観測を行った。

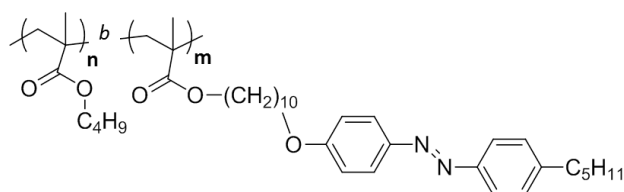


Figure 1. P5Az10MA-*b*-PBMA

2 実験

P5Az10MA-*b*-PBMA は、PBMA シリンダー構造を持つものを ATRP 法により合成した。ブロックポリマー薄膜をスピコート法にて調製し、液晶温度下、基板上面から直線偏光可視光 (LPL) を照射することによりアゾベンゼンの液晶相およびマイクロ相分離構造の一軸配向を誘起した。照射する偏光方向を 90 度変え同様の操作を行い、一軸再配向が誘起される

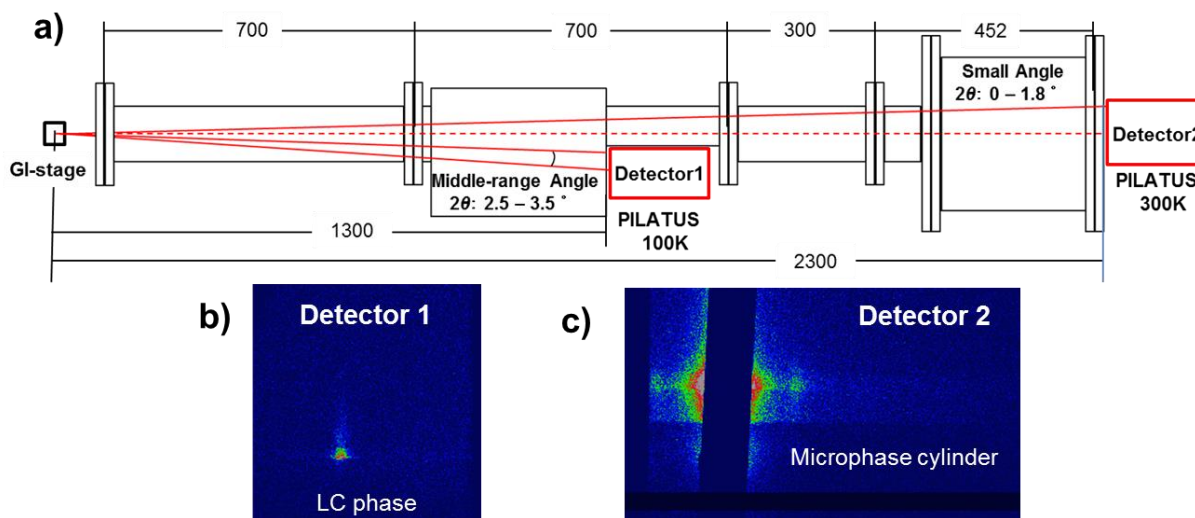


Figure 2. Optical setting for the GI-SMAXS measurement (a), typical 2D scattering image of Detector 1 (b) and Detector 2 (c)

ことを確認した。これら照射過程のスメクチック液晶相およびマイクロ相分離構造の光再配向過程を斜入射 X 線散乱測定により小中角同時測定(GI-SMAXS)を行った。この測定は、KEK Photon Factory BL-6Aにて行った。上から見た光学系を Figure 2 に示す。P5Az10MA-*b*-PBMA からの散乱は、液晶相($2\theta = \text{ca. } 3^\circ$)およびマイクロ相分離構造($2\theta = \text{ca. } 0.2^\circ$)ともに面内方向のみに観察される¹⁾。図中に示したセッティングにより、 $2\theta = 2.5 - 3.5$ の中角領域を PILATUS 100K にて、小角領域を PILATUS 300K にて同時観測が可能であり、偏光照射下にて散乱ピークの 2θ と強度の *in-situ* 同時観察が行える。

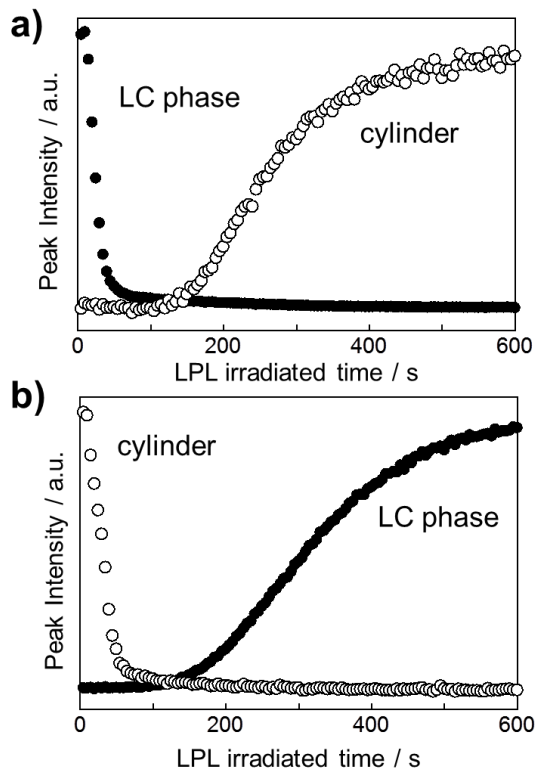


Figure 3. Time-course profiles of the scattering intensity normalized to the maximum. a) Decay process of the smectic Az LC (closed circle) and enhancement process of the PBMA cylinders (open circle) detected with the incident X-ray beam perpendicular to the linear polarized light (LPL) field. b) Enhancement processes of LC phase and decay process of the cylinders with the opposite LPL conditions.

3 結果および考察

Figure 3 に測定した散乱強度の時間プロファイルを示す。面内一軸配向した薄膜では、P5Az10MA ブロックのスメクチック液晶相のラメラ構造に起因する散乱とマイクロ相分離シリンダー構造に由来する散乱は、それぞれ直角方向に観察される¹⁾。したがって、側鎖のアゾベンゼン分子は、照射直線偏光の電場に対して、垂直に光再配向するため、照射偏光に対して入射 X 線が平行方向の時、液晶相の散乱が、垂直方向の時、シリンダー構造の散乱が観察される。

Figure 3a により、面内一軸配向により中角領域に観察されていた液晶相の散乱強度が、偏光照射により減衰し、それとともない小角領域のシリンダー構造の散乱が増加してくる様が同時観察できたことがわかる。また、照射偏光の向きを 90° 変えると、それぞれ逆の振る舞いをすることが確認できた。これらの時間プロファイルから、液晶相およびマイクロ相分離構造由来の散乱は、ほぼ同期し、協同的に動いていることが見て取れる。詳しく見ると、液晶相およびシリンダー構造の時間プロファイルは、ともに減衰過程がより速く、増強過程が遅いことがわかる。これは、液晶相およびシリンダー構造の配向消失過程は速く、これらの再配向構造ドメインの成長はそれに比べて遅いことがわかった。

以上の結果から、GI-SMAXS 同時測定できる測定系を構築し、液晶相およびマイクロ相分離構造の光再配向過程をリアルタイム観察した。これにより詳細な階層構造の光再配向ダイナミクスの議論が可能となった。

4 まとめ

GI-SMAXS 同時測定できる測定系を構築し、P5Az10MA-*b*-PBMA 薄膜の液晶相およびマイクロ相分離構造の光再配向過程のリアルタイム観察できることが可能となった。

謝辞

本実験に使用した小中角同時測定用真空パスの設計に際し、物質構造科学研究所 清水伸隆氏、森 丈晴氏には、ご助言とご尽力をいただきました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 5884–5888.

* snagano@apchem.nagoya-u.ac.jp

Electric Field induced Chiral Smectic sub-phase observed by Resonant X-ray Scattering

Atsuo Iida¹ and Yoichi Takanishi²

¹Photon Factory, Institute of Material Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

²Kyoto University, Kitashirakawaoiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

1 Introduction

In chiral smectic (tilted) C liquid crystals, one dimensional layer structure is realized and the average tilt angle depends on the material and the temperature. The molecular tilt direction (the director) among adjacent layers characterizes various phases in chiral smectic C phases such as ferroelectric (SmC^*), antiferroelectric (SmC_A^*) and ferrielectric phases. Since these smectic phases also undergo the electric field induced phase transition, the phases and their layer structure in the field induced transition have been also studied to reveal the interaction mechanism which realizes the intriguing phase transition. The chiral smectic intermediate phase appearing under the electric field has the possibility of revealing a new insight into the successive phase transition [1]. In order to identify the smectic phase, resonant X-ray scattering (RXS) has been the most powerful technique [2].

In this report, the device geometry sample cell and X-ray micro-beam RXS are adopted to identify the phases appearing near the field induced phase transition and to investigate the layer structure.

2 Experiment

The liquid crystal used was the (*S,S*)-bis-[4'-(1-methylheptyloxycarbonyl)-4-biphenyl] 2-bromoterephthalate which contains a bromine atom in the central core part, and is sandwiched between 80 μm thick glass plates coated with indium tin oxide as an electrode. The phase sequence of the material is Iso 201.3°C SmA 155°C $\text{SmC}\alpha^*$ 151.5°C SmC^* 147°C $\text{SmC}_A^*(qT=1/2)$ 145°C $\text{SmC}_A^*(qT=1/3)$ 142°C $\text{SmC}_A^*(qT=0)$. The detailed characterization of this new chiral smectic liquid crystal was reported previously [3]. The applied electric field was a square wave form with 20Hz.

Resonant X-ray scattering (RXS) experiments were performed on the beam line 4A using a KB focusing system. The incident energy was set at the absorption edge of Br (13.48 keV) and the beam size was about $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. A pixel array detector (Pilatus-100K, DECTRIS) located at 80 cm from the sample (focusing point) was used for the measurement.

3 Results and Discussion

At 141°C, RXS showed a 1/2 order satellite reflection (Fig.1) and SmC_A^* phase was confirmed to be realized up to the applied field of $\pm 20 \text{ V}$. After the coexistence of 1/2 order and $m/3$ ($m=1, 2$) order reflection phases, only $m/3$ order reflections exist as shown in the figures up to \pm

40V applied field. When the applied field increased around $\pm 44\text{V}$, the phase boundary between $\text{SmC}_A^*(qT=1/3)$ and SmC^* appeared. Though the satellite peaks due to the $m/3$ order were still strong, the weak scattering or diffuse streak running along the layer normal can be observed. With the further increase in the applied field, the phase transition to the ferroelectric phase occurred and the satellite reflections vanished.

The detailed measurement of the diffuse streak showed that it consisted of weak reflections corresponding to the 12-layer periodicity, which might suggest the transient sub phase occurred in the field induced phase transition.

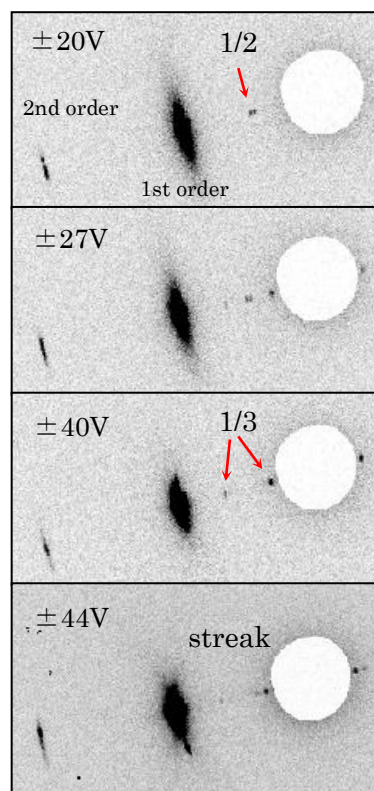


Fig. 1: Resonant X-ray scattering from a chiral smectic liquid crystal as a function of the square wave form applied electric field at 141°C. White circles correspond to the central direct beam stop. Red arrows show the RXS satellites.

References

- [1] K. L. Sandhya *et al.*, *Liq. Cryst.* **36**, 1101 (2009).
- [2] R. Mach *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1015 (1998).
- [3] Y. Takanishi *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21**, 4465 (2011).

* atsuo.iida@kek.jp

Development of a simple method of monochromatic X-ray magnetic diffraction for magnetic multilayer films

Hidefumi Shimoyama¹, Hiromi Watanabe¹, Kenta Hiiragi¹,
Kosuke Suzuki¹, Hiroshi Ssakurai¹, Keiichi Hirano² and Masahisa Ito^{1,*}
¹Graduate School of Eng., Gunma Univ., Kiryu 376-8515, Japan
²Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

X-ray magnetic diffraction (XMD) experiments have been performed by using elliptically-polarized white X-rays on PF-BL-3C. In this method diffracted X-rays are apt to be contaminated with fluorescent X-rays. Especially for multilayer samples fluorescent X-rays are occasionally more intense than diffracted X-rays. Therefore we need to develop a monochromatic XMD method which is almost free from fluorescent X-rays.

We had developed a monochromatic XMD method by using a phase plate and a double crystal monochromator [1]. In this study we aim to develop a simpler method of XMD by using only a double crystal monochromator.

2 Experiment

We have utilized the XMD experimental system on PF-BL-3C. Experimental setups of the conventional white X-ray method and a simple monochromatic X-ray method using a Si(111) double crystal monochromator are shown in Fig. 1 (a) and (b). The sample was a single crystal of Fe and we have measured diffraction intensity of 220 reciprocal lattice point in horizontal scattering plane with 90° scattering angle. The X-ray energy for Fe 220 diffraction is 8.65keV, and the Bragg angle of Si (111) plane for this X-ray energy is 13.2°.

3 Results and Discussion

First we have measured the diffraction intensity for various vertical positions of the slit together with the sample. This intensity corresponds to the one of the vertical component of elliptically polarized X-rays. The result is shown in Fig. 2. The intensities of both methods are normalized by their minimum values. The origin of the horizontal axis represents the vertical position of the electron orbital plane of the storage ring. In Fig. 2 both methods provide similar profile. This suggests that the incident X-ray polarization is not altered much by the monochromator in this case.

Next we have measured the magnetic effect (flipping ratio) R of the diffraction intensities accompanied by reversing the magnetic field direction. The R values have been measured for various vertical positions of the slit and sample. The result is shown in Fig. 3. Though slight asymmetry is seen in the profile of monochromatic X-ray method, which will be discussed elsewhere, the monochromatic XMD method by using only a double crystal monochromator is shown to be essentially possible.

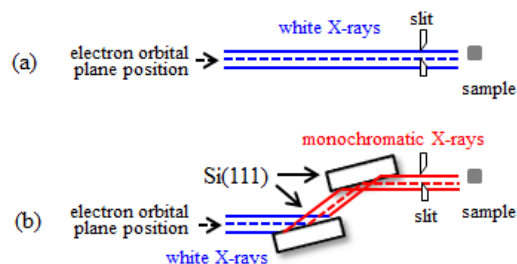


Fig. 1 (a) White X-ray method. (b) monochromatic X-ray method using a double crystal monochromator.

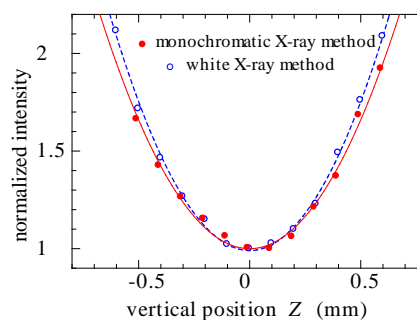


Fig. 2 Fe 220 diffraction intensities measured for various vertical positions of the slit together with the sample.

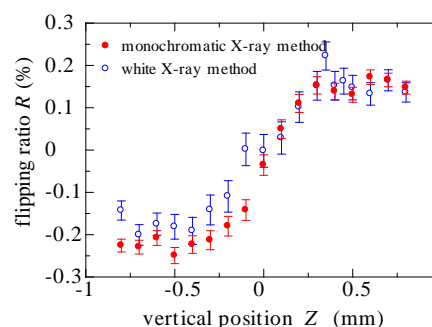


Fig. 3 Flipping ratios values for various vertical positions.

Acknowledgement

The authors thank Prof. X. Zhang for kind help and useful discussion in the experiment at the Photon Factory.

References

- [1] M. Ito and K. Hirano, *J. Phys.:Cond. Matter* **9**, L613 (1997).

* itom_phys@gunma-u.ac.jp

可視光照射下で水素生成に活性な CGSe 光触媒の XAFS 分析 XAFS analysis of CGSe photocatalysts for H₂ evolution under visible light irradiation

久富 隆史, 熊谷 啓, 浅井 智裕, 堂免 一成*

東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Takashi Hisatomi, Hiromu Kumagai, Tomohiro Asai, and Kazunari Domen

School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

1 はじめに

CuGaSe₂, CuGa₃Se₅, CuGa₅Se₈などのCGSe系カルコゲナイド化合物はp型半導体として機能し、粉末を粒子転写法¹⁾などの適当な方法で固定化した光触媒電極は可視光照射下での水からの水素生成反応に活性を示す²⁾。CGSe系化合物のp型半導体特性の発現にはCuの価数や占有率が影響していると考えられているほか、Ga/Cu比に応じてバンド構造が変化することが確かめられており、物性に興味を持たれる。そこで、Ga/Cu比の異なるCGSe系化合物光触媒を合成し、Cu-K殻とGa-K殻のXAFSを測定した。

2 実験

CGSe系化合物(Ga/Cu=1-5)はCu₂SeとGa₂Se₃を真空封管中で1127 Kで10時間加熱して合成した。試料のXAFSはBL-7Cを用いて標準的な透過法セットアップで測定した。計算量のCGSe系化合物を適量のBNと混合してペレット化し、メンディングテープで保護した。

3 結果および考察

合成した試料はカルコパイライト構造に帰属されるXRDパターンを示した。図1に示す通り、(110)面に帰属されるXRD回折ピークはGa/Cu比が増加するに従い、高角度側にシフトした。これは、量論比であるCuGaSe₂(Cu/Ga=1)の構造から、Cu空孔を有するCuGa₃Se₅(Cu/Ga=3)、CuGa₅Se₈(Cu/Ga=5)のようなディフェクト相に移行していくためだと考えられる。Ga/Cu=1.5, 2のような中間的な仕込み組成では、CuGaSe₂とCuGa₃Se₅の中間の相とみられる未知の回折ピークが見られた。

フーリエ変換後のCu-K殻EXAFS振動には2.2 Å付近にCuの最近接原子であるSeに由来すると考えられるピークが見られたが、Ga/Cu比が変化しても結合距離や配位数に大きな変化がなかった。また、X線吸収端のエネルギーにも変化がなかった。Cuの微細構造や化学状態はGa/Cu比によらずほぼ一定であった。

図2にフーリエ変換後のGa-K殻EXAFS振動を示す。2.2 Å付近に見られるピークはGaの最近接原子のSeと考えられる。Ga/Cu比の増加に伴い、このピークの強度が相対的に減少していることから、Ga

に対するSeの寄与が低下していることが考えられる。これはディフェクト相形成におけるSe/Ga比の変化に対応している。また、3.5 Å付近のピークはGaに近接するCuのものと考えられ、Ga/Cu比の増加と共に減少している。これはGa/Cu比の増加に伴うCu空孔の形成に対応すると考えられる。Cu空孔を占有する可能性のある他の原子の影響や、構造と水素生成反応の関係は、今後反応過程の分析を含めて検討していく。

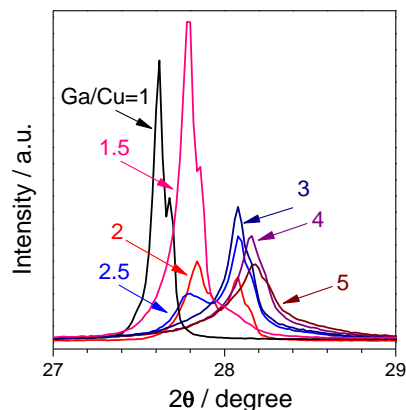


図1: Ga/Cu比の異なるCGSe粒子のXRDパターン

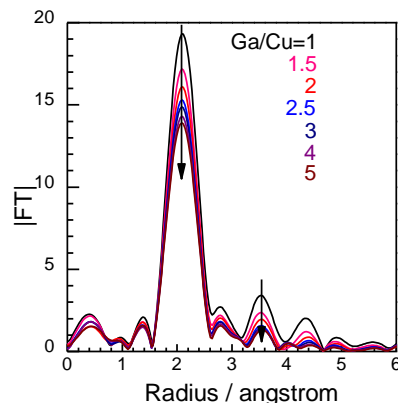


図2: CGSe化合物のフーリエ変換後のGa-K殻EXAFS振動

参考文献

- [1] T. Minegishi *et al.*, *Chem. Sci.* **4**, 1120 (2013).
- [2] H. Kumagai *et al.*, 2012 MRS Fall Meeting (Poster presentation)

* domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

XAFS analysis of Lithium-ion battery materials with tunnel-type structure

Kunimitsu Kataoka^{1,*}, Mikito Mamiya¹, Norihito Kijima¹, Junji Akimoto¹
¹Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, 305-8565, Japan

Introduction

Lithium manganese oxide $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ has been extensively investigated as one of the positive electrode materials for secondary lithium batteries [1]. This compound can be prepared by an ion-exchange method using the corresponding sodium manganese oxide $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ as the parent compound. The electrochemical measurements for $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ showed an initial discharge capacity of 166 mAh/g between 4.8 and 2.5 V. In addition, the specific capacity and discharge profile were improved by an additional lithium insertion treatment in molten $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ salt at low temperature ($\text{Li}_{0.55}\text{MnO}_2$) [2]. Recently, we have successfully prepared the $\text{Li}_{0.81}\text{MnO}_2$ sample having the original $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ -type framework structure by LiI treatment of the as-prepared $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$ sample. The electrochemical measurements for $\text{Li}_{0.81}\text{MnO}_2$ showed an initial discharge capacity of 200 mAh/g between 4.8 and 2.5 V.

To clarify the Li-ion insertion materials of $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$, X-ray absorption fine structure (XAFS) studies have been made.

Experimental

The $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ sample was prepared from $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ via Na^+/Li^+ ion-exchange reaction using LiNO_3 as a molten salt at 270°C for 10 h in air. Additional lithium inserted $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$ sample was next prepared by heating as-prepared $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ sample in molten $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ at 270°C for 10 h in air. The $\text{Li}_{0.82}\text{MnO}_2$ samples were synthesized by reacting 10mol% excess of LiI (99.9% pure) with the as-prepared $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$ sample in acetonitrile at 80°C for 5 h and 10 h, respectively. After LiI treatment, the samples were washed with acetonitrile, and then dried at 120°C for 12 h in a vacuum.

Mn K-edge XAFS of samples were measured by transmission mode using synchrotron radiation at beam line BL-9C of Photon Factory. The Athena software was used for the analysis of XAFS data.

Result and Discussion

The crystal structure of Li_xMnO_2 ($x = 0.44$ and 0.82) maintains the parent $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ -type tunnel framework as shown in Figure 1. The Li-ion of Li_xMnO_2 filled in the tunnel space. About $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$, we have confirmed that it exists in the tunnel space in the previous report [1]. About $\text{Li}_{0.81}\text{MnO}_2$, chemical composition was confirmed by chemical analysis. The electrochemical measurement result changed surely. However, we were not able to confirm whether excessive lithium was inserted in tunnel space. Because observation of Li-ions is difficult by powder X-ray diffraction.

Figure 2 demonstrates Mn K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of the manganese oxides, $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ and $\text{Li}_{0.81}\text{MnO}_2$. Evidence of reduction to lower valent Mn-ions after Li-ion insertion was detected by these XANES spectra. So valence of Mn at $\text{Li}_{0.81}\text{MnO}_2$ is below $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$. It was confirmed that excess lithium ions are inserted in the tunnel space from this result.

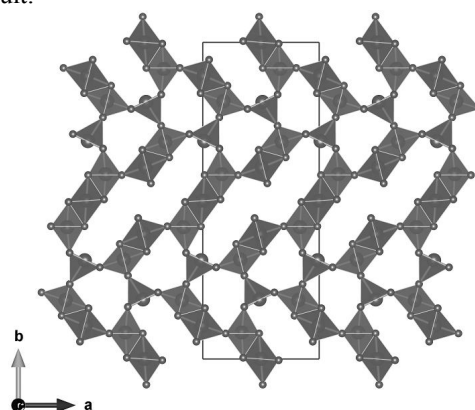


Figure 1. Crystal structure of the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ -type tunnel framework.

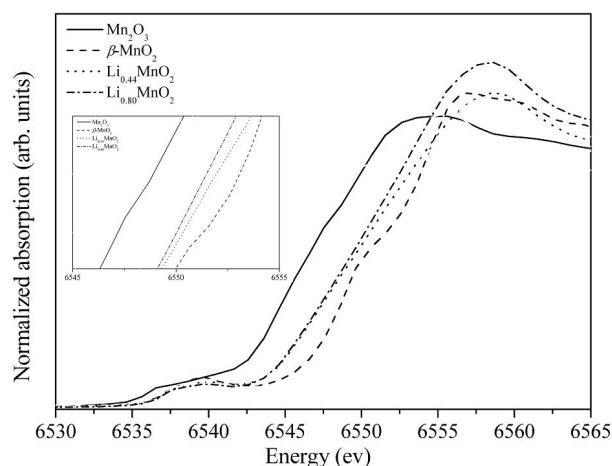


Figure 2. Mn K-edge XANES spectra of the manganese oxides and $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ -type Li_xMnO_2 ($x=0.44$ and 0.80).

References

- [1] J. Akimoto et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A554 (2005).
- [2] J. Awaka et al., *J. Power Sources*, 174, 1218 (2007).

kataoka-kunimitsu@aist.go.jp

一軸応力セルを用いた蛍光 X 線ホログラフィーによる
Ti-Ni-Fe 形状記憶合金の局所構造解析
Analysis of local structure of Ti-Ni-Fe shape memory alloys
by X-ray fluorescence holography with uniaxial stress cell

寺井 智之^{1,*}, 林 好一², 細川 伸也³, 八方 直久⁴, 尾崎 徹⁵

¹大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

²東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

³熊本大学大学院自然科学研究所, 〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1

⁴広島市立大学 大学院情報科学研究科, 〒731-3166 広島県広島市安佐南区大塚東 3-4-1

⁵広島工業大学 工学部, 〒731-5143 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1

Tomoyuki Terai^{1,*}, K. Hayashi², S. Hosokawa³, N. Happo⁴ and Toru Ozaki⁵

¹Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan

²IMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

³Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555, Japan

⁴Hiroshima City University, 3-4-1 Otsuka-higashi, Aanamiku, Hiroshima, 731-3166, Japan

⁵Hiroshima Institute of Technology, 2-1-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima, 731-5143, Japan

1 はじめに

これまでのマルテンサイト変態の研究において、この問題と密接に関係する現象として前駆現象と呼ばれるものが報告されている。この前駆現象が最もよく研究されている合金として、代表的な形状記憶合金として知られている TiNi 合金がある^[1,2]。この TiNi 合金には、R 相^[3]、B19^[4]、B19'^[5]の 3 種類のマルテンサイトが生成するが、前駆現象が報告されているのは主に R 相変態に関するものである。この前駆現象に関しては、 $1/3\langle 110 \rangle$ 付近において TA_2 フォノン分散曲線が温度低下とともに軟化することが Moine らによって報告されており^[6]、その軟化位置と R 相に特徴的な反射位置に近いことが解っている。さらに、Murakami らは Ti-48Ni-2Fe(at.%) に対しエネルギーフィルタを用いて弾性散乱による散漫散乱を抽出し、その温度依存性を調べた^[7-11]。その結果、温度の低下に伴い散漫散乱の現れる位置は非整合位置から整合位置へと変化し、R 相変態温度である 274K において不連続的に整合位置へと変化し、位置固定されると結論付けた。以上のことから、 TA_2 フォノン分散曲線の軟化、散漫散乱の異常は R 相変態への前駆現象であるとの見方がなされているが、R 相が 1 次相変態であり母相との物理的関係を熱力学的な観点以外に持たないとすると、連続性ならびに均一性を持つ散漫散乱やフォノン分散曲線の軟化は R 相とは無関係である可能性がある。すなわち、これらの現象は R 相への前駆現象ではなく、R 相とは全く異なる現象の可能性もある。

ここで Choi らは Ti-(50-x)Ni-xFe($2 \leq x \leq 20$ at.%) について変態挙動ならびに物性についての調査を行い、

Fe 濃度の増加により R 相変態は抑制され、Fe 濃度 6at.% において 2 次的な非整合 - 整合相変態が現れることを見出した(図 1)^[12]。また、Yamamoto による Ti-(50-x)Ni-xFe(at.%) に対するバンド計算より、これらの合金のフェルミ面にはネスティングベクトル $(110)^*$ が存在することが見出されている。

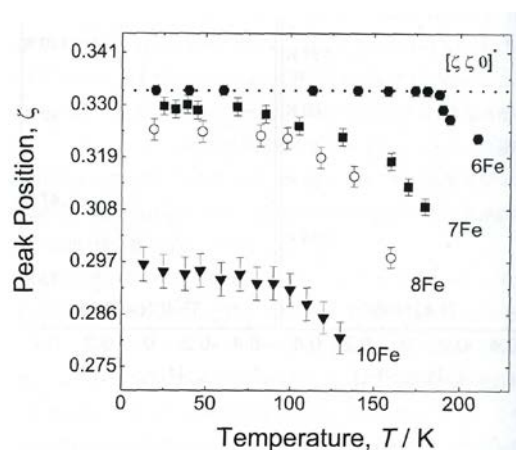


図 1 Ti-(50-x)Ni-xFe(at.%) における散漫な衛星反射のピーク位置が示す温度依存性^[21]。6Fe は約 180K において非整合相から 3 倍周期の整合相への変態を示している。

以上のことを考慮すると Ti-(50-x)Ni-xFe(at.%) においてフェルミ面のネスティング効果により電子系の変調構造(電荷粗密波)が出現し、それが格子系に作用して変調構造が現れ、組成および温度がある条件を満たした場合に整合周期を持つ整合相が出現すると考えられる。ただし、このことを確かめるためには非整合相ならびに整合相に対して直接その変調構

造を観察する必要がある。このような原子レベルの変調構造を調べる方法として高分解能電子顕微鏡観察がある。しかしながら、非整合相および整合相に現れる原子変位が格子定数よりずっと小さいと考えられること、ならびに原子変位方向が揃ったドメイン(バリエーション)のサイズが 10nm 程度であり高分解能電顕観察用試料の薄片化(~10nm)の影響を受ける可能性があることから非整合相および整合相の変調構造を観察するには高分解能電子顕微鏡観察はあまり適していないと考えられる。このような中距離の秩序構造を観察する方法として蛍光 X 線ホログラフィー法がある。この方法を用いると固体中の特定元素の蛍光 X 線を用いて測定元素の周囲数 nm 内に存在する原子の実空間像を得ることが可能である。Huらは Ti-44Ni-6Fe(at.%)単結晶内の Ni サイトに存在すると考えられる Fe 原子の蛍光 X 線を用いて、母相(B2 構造)および整合相における Fe 原子周囲の原子像を得た¹¹⁾。その結果、母相においては最近接の Ti 原子の原子像強度が非常に弱くなっていること、さらに整合相において B2 構造と同じ位置に Ti および Ni の原子像が見られることおよび Fe 原子から約 1nm の範囲以内においてのみ原子像の強度が母相のそれと比較して相対的に強くなっていることが見出された。これらの結果は母相において既に TA₂ フォノン分枝の軟化に対応した原子変位が現れていることならびに整合相におけるドメイン構造の出現に対応していると考えられる。しかしながら、フェルミ面のネスティングに起因した変調構造を観察するためには非整合相に対して蛍光 X 線ホログラフィーを行い、局所構造を明らかにする必要がある。

本研究ではかなり広い範囲でも非整合相が安定に存在する Ti-42Ni-8Fe(at.%)単結晶を作製し、それに対して蛍光 X 線ホログラフィーを行い、その母相および非整合相における局所構造を明らかにすることを目的とする。

2 実験

Ti-42Ni-8Fe(at.%) 合金はスポンジチタン(99.7mass%)、粒状ニッケル(99.9mass%)、および電解鉄(99.9wt.%)を原料とし、アーク溶解により作製した。アーク溶解はアルゴン雰囲気中で行い、均一な組成のインゴットを得るために 5 回反復溶解した。アーク溶解により得られたインゴットを石英管に真空封入し、1273K で 24 時間均一化処理を行い、氷水中に焼き入れた。それを用いて FZ 法により [110] 方向に単結晶を育成した。その後、放電加工機でそれぞれの測定に適した形状の試料に切り出し、表面をエメリー紙で研磨した。その試料を再び石英管に真空封入し、1273K で 1 時間の溶体化処理を行い、氷水中に焼き入れた。さらに、熱処理の際に生じた試料表面の酸化膜を取り除くため、電解研磨を施し、最終的な試料とした。なお、電解液は 95vol.%CH₂COOH-5vol.%HClO₄ 混合液を用い、電圧は約 20V、電流は約 0.4A の条件下で行った。作製

した試料が非整合相への変態を起こすことを確かめるために透過電子顕微鏡を用いて電子線回折を行い、非整合な散漫散乱が存在することを確認した。

蛍光ホログラフィー実験は PF の BL6C にて行った。モノクロメータを使い、入射する X 線のエネルギーを、Ni の蛍光を見る際には 8.5keV~13.0keV まで 0.25keV ステップで変化させ、Fe の蛍光を見る際には 7.5keV~12.0keV まで 0.25keV ステップで変化させ測定を行った。また、試料の回転角 Φ を 0° ~ 360° まで、ビーム入射角 θ を 0° ~ 75° まで 1° ステップで変化させた。試料はクライオスタットを用いて 100K または 225K まで冷却し、蛍光 X 線を FeK α 用のトロイダル型の湾曲グラファイト単結晶とアバランシェフォトダイオードを組み合わせて検出した。得られたデータから、蛍光 X 線を入射 X 線の強度によって規格化し、バックグラウンドを減算する処理を施したホログラム振動のデータを得て、Pm3m 結晶対称性を用いて完全像へと拡張し、そこから原子像の 3 次元像を再生した。実験装置の配置と写真をそれぞれ図 2 および 3 に示す。

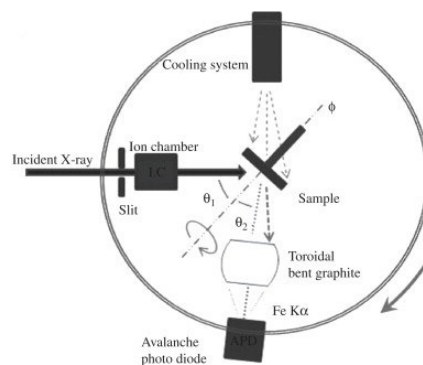


図 2 装置の光学的配置図



図 3 BL-6C バッチ内の測定装置の写真

3 結果および考察

8Fe 合金の母相および非整合相の局所構造を明らかにするために、Ni、Fe 原子に対して 225K、100K の温度での蛍光 X 線ホログラフィー測定を行った。得られたホログラムより得られて原子像イメージを、母相、非整合相それぞれについて Ni/Fe 面($z=0$)と Ti 面($z=1.5$)について Ni 原子および Fe 原子からの蛍光

X線を用いて再生したものを図4および5に示す。さらに、TiNi合金のNiをFeでランダムに置換したB2型構造の理論計算モデルを図6に示す。

Ni中心の原子像イメージよりも、Fe中心の原子像イメージの方が比較的明瞭な図が得られたのは、TiFe合金はマルテンサイト変態を示さない合金であり、B2型構造で安定な状態であるため、原子の振動の影響が少なかったためであると思われる。また、どちらの原子を中心にしても225Kと100Kで大きな違いは見られないが、図6に示した理論計算モデルと比較すると、Ti面の最近接原子の見え方に大きな違いがあることが解る。以前Huらによって調べられた6Fe合金では、母相において非常に弱かった最近接原子の強度が整合相では大幅に増加していることに注目しており、Ti原子の最近接像について位置変動に基づく一つのモデルを考えている。それによると、XAFSから求められたFe-Ti結合長を2.61Åとし、動径方向の平均2乗変位が100Kと225Kでほぼ変わらないことから、角度方向の振動がより大きく変化している。今回の実験で得られた非整合相のデータも母相と同じく、Ti原子の最近接増の強度が非常に低いため、角度方向の振動の影響を受けているのだと考えられる。

また、Huらは整合相と母相のNi/Fe面原子像イメージの比較をし、整合相では半径8Åの範囲内で原子の振動がフリーズしたクラスター構造となっていることを述べている^[13]が、100Kと225Kでのz=0における原子像イメージに対して図7のような補助線を引いてみると、(110)方向に3倍周期に近い構造が現れているのが解る。このことは、電顕観察からも解るように、電気抵抗の極小値(180K)付近において非整合相への変態が開始されると思われていたのが、実際には225Kにおいても既に3倍周期に近い変調構造が現れていることを示している。また、Ni中心の原子像イメージの遠方と近方の原子像強度について注目すると、温度の低下に伴って振動が抑制され、遠方の原子像強度は増加しているのに対し、近方の原子像強度は低下している。このことは、近方の原子は温度の低下に伴って、フォノンの軟化による格子振動の影響を強く受けているためだと思われる。

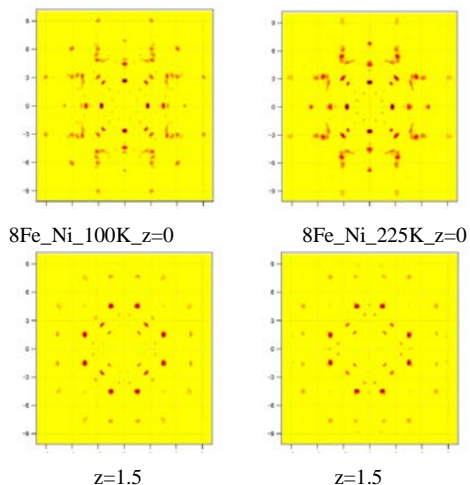


図4 Niの蛍光X線による原子像イメージ

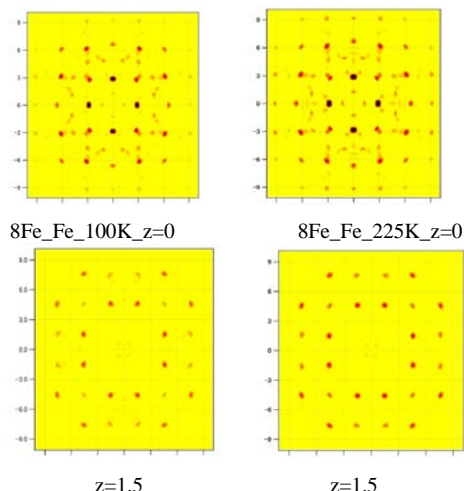


図5 Feの蛍光X線による原子像イメージ

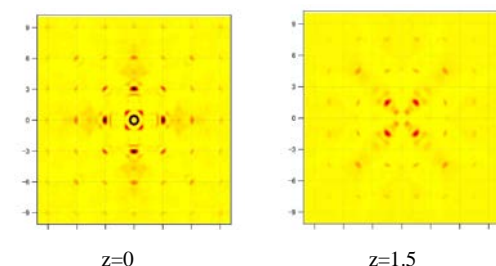


図6 シミュレーションによるNi蛍光X線イメージ

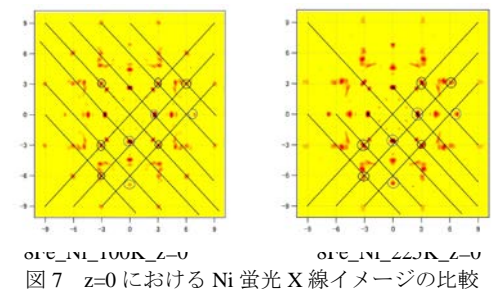


図7 z=0におけるNi蛍光X線イメージの比較

4 まとめ

広い温度範囲においても非整合相が安定に存在するTi-42Ni-8Fe(at.%)合金に対して蛍光X線ホログラフィー法を用いて実験、解析を行い、以下の知見を得た。

- (1) 8Fe合金におけるTi原子の最近接原子像の強度の低さは、過去に6Fe合金の整合相と母相の比較から得られた知見と併せて考えると、Ti原子の<110>方向の振動に大きな影響を受けていると考えられる。
- (2) 過去の研究において、6Fe合金の(001)面の整合相の原子像の強度は母相のそれに比べて増大しており、振動のフリーズしたクラスター構造をしていると結論付けられたが、8Fe合金では非整合相と母相は原子像の見え方に大きな違いはなかった。これは、8Fe合金の電顕観察および

電気抵抗測定の結果から予想されている変態開始温度 180K 以上の温度(225K)において既に 3 倍周期に近い変調構造が現れていることを示している。

- (3) 8Fe 合金の(001)面について、温度低下に伴って遠方の原子像強度が増加しているが近方の原子像強度は低下している現象が見られる。このことは、フェルミ面のネスティングによる格子の変調により、ナノメートルサイズのクラスターを形成しており、その変異が温度の低下に伴って大きくなっているためと考えられる。

謝辞

この実験は BL-6C を用いて行われたものであり、BL-6C に関連する全ての PF のスタッフおよび関連する各研究グループの皆様のご厚意および協力に深く感謝致します。

参考文献

- [1] M.Nishida and C.M.Wayman : Matellography 21 (1988) 255.
- [2] T.Honma and H.Takei : J. Jpn. Inst. Met. 39 (1975) 175.
- [3] F.E.Wang, W.J.Buehler and S.J.Pickart: J. Appl. Phys. 36 (1965) 3232.
- [4] Y.Shugo, F.Hasegawa and T.Honma: Bull Reseach Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University 37 (1981) 79 [in Japanese]
- [5] W.Bührer, R.Gotthardt, A.Kulik, O.Mercier and F.Staub: J.Phys. F 13 (1983) L77.
- [6] P.Moine, J.Allain and B.Renker: J.Phys F: Met Ohys 14 (1984) 2517.
- [7] Y.Murakami and D.Shindo: Mater. Trans, JIM 40 (1999) 1092
- [8] W.Cai, Y.Murakami and K.Otsuka: Mater. Sci. Eng. A 273-275 (1999) 186.
- [9] D.Shindo and Y.Murakami: Sci. Technol. Adv. Mater. 1 (2000) 117.
- [10] Y.Murakmai and D.Shindo: Philos. Mag. Lett. 81 (2001) 631.
- [11] Y.Murakami and D.Shindo:Abstract Book of JIM Spring Meeting, Narashino (2001) 350.
- [12] 「Ti-Ni 系形状記憶合金における非整合-整合変態とその前駆現象」崔美善 博士論文 2005 年
- [13] W.Hu and K.Hayashi: Phys.Rev. B 80 (2009) 060202.

成果

- 1 日本物理学会誌 68 巻 4 号、p217-225
林好一「原子分解能ホログラフィー」

Co ドープ $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜の X 線磁気円二色性 X-ray magnetic circular dichroism of Co-doped $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin films

吉松公平^{1*}, 和達大樹², 原田尚之³, 高橋文雄¹, 原野貴幸¹, 芝田悟朗¹,
石上啓介¹, 門野利治¹, 小出常晴⁴, Mikk Lippmaa³, 藤森淳¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

² 東京大学量子相エレクトロニクス研究センター, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

³ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

⁴ 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Kohei Yoshimatsu^{1*}, Hiroki Wadati², Takayuki Harada³, Yukio Takahashi¹,
Takayuki Harano¹, Goro Shibata¹, Keisuke Ishigami¹, Toshiharu Kadono¹,
Tsuneharu Koide⁴, Mikk Lippmaa³, and Atsushi Fujimori¹

¹ Department of Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-0033, Japan

² QPEC, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

³ ISSP, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwa, 277-8581, Japan

⁴ KEK-PF, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、ホールドープ量や A サイトの平均イオン半径に依存して多彩な物性を示す[1]。その中で巨大磁気抵抗効果は、外部磁場により応答制御が可能なることから新規スピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。その反面保磁力が小さく、トンネル磁気抵抗効果 (TMR) デバイスに必要な独立磁化反転が難しいといった問題を抱えている。しかしながら最近、Co ドープした $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ (PCMO) を強磁性層に用いることで保磁力を増大させた TMR デバイスで 120% を超えるトンネル磁気抵抗比を実現したことが報告された[2]。そこで本研究では、Mn 酸化物における Co ドーピングが電子・磁気状態に与える影響を明らかにするため、X 線吸収分光 (XAS) および X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行った。

2 実験

Co ドープ PCMO ($\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$; PCMO $0 \leq y \leq 0.3$) 薄膜はパルスレーザー堆積法により $\text{Nb-SrTiO}_3(001)$ 基板上に作製した。作製した薄膜の磁気特性は SQUID により評価し、キュリー温度は 75 K ($y = 0$) から 120 K ($y = 0.3$)、磁化の大きさはおよそ $1.5 \mu_B/\text{u.c}$ であった[2]。

XAS および XMCD 測定は、PF の BL16A2 で我々のグループが建設改良を進めているベクトル型マグネット XMCD 装置[3]を用いて行った。全ての測定は全電子収量法を用いて測定温度 20K で行った。XMCD 測定は磁場 1 T 下で放射光を左右円偏光に切り替えることで行った。XAS スペクトルは左右円偏光で得られたスペクトルの平均と定義した。

3 結果および考察

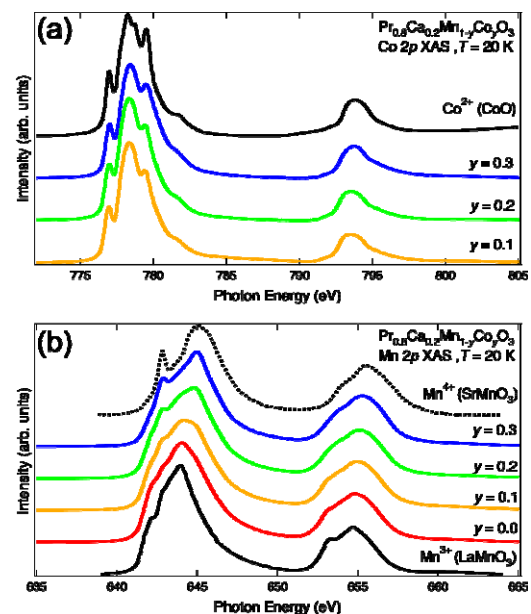


図 1. PCMO 薄膜の XAS スペクトル。(a) Co 2p および(b)Mn 2p XAS スペクトル。

図 1 に PCMO 薄膜 ($0 \leq y \leq 0.3$) の XAS スペクトルを示す。図 1(a) の Co 2p XAS スペクトルでは、スペクトル形状が Co 組成に依らないことが見て取れる。これらスペクトルから Co イオンの価数を見積もるために CoO の Co 2p XAS スペクトルと比較したところ、非常に良い一致を示すことが明らかとなった。CoO において Co イオンは +2 価の高スピン配置を取っていることから、PCMO の Co イオンも同様の電子状態であると考えられる。対照的に図 1(b) の Mn 2p スペクトルは Co 組成の増大に伴い、その形状が系統的に変化している。これらのスペクトルと

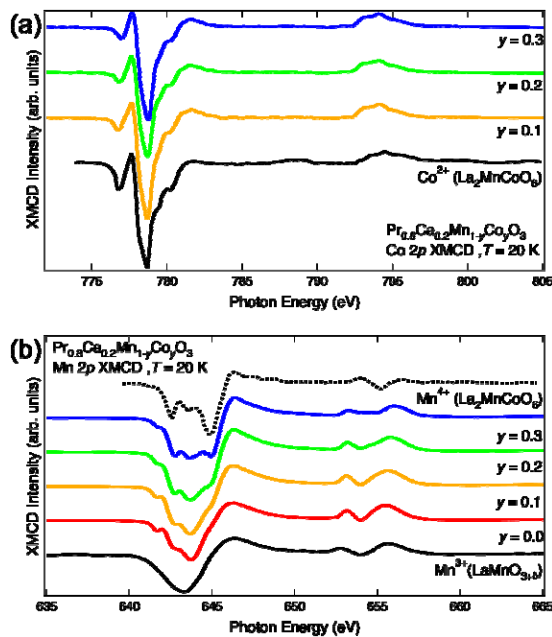


図 2. PCMCO 薄膜の XMCD スペクトル。(a) Co 2p および (b) Mn 2p XMCD スペクトル。

Mn^{3+} (LaMnO_3) と Mn^{4+} (SrMnO_3) の Mn 2p XAS スペクトルと比較すると、Co 組成の増大に伴い Mn 2p XAS スペクトルの形状が +4 価寄りに変化していることがわかる。これは形式価数が +3.2 であった Mn サイトが Co^{2+} に置換されたことで、残りの Mn イオンにホールがドーピングされたためと考えられる。

次に、PCMCO の磁気状態を明らかにするために測定した XMCD スペクトルを図 2 に示す。Co 組成 $0.1 \leq y \leq 0.3$ において Co と Mn の XMCD スペクトルの L_2 , L_3 端のピーク強度の正負が一致していることから、Co と Mn のスピンの向きが揃っていることが分かる。図 2(a) の Co 2p XMCD スペクトルでは XAS スペクトルと同様に Co 組成依存性が見られず、全て Co^{2+} の高スピン状態を取っていると考えられる。一方で、図 2(b) の Mn 2p XMCD スペクトルでは Co 組成の増大とともに Mn^{4+} に特徴的な構造が L_2 端に現れている。これらの結果から、 Co^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} のスピンの向きが揃っており強磁性的に結合していることが分かる。

PCMCO における Co, Mn サイトの磁気状態の定量評価を行うために、磁気総和則[4]を用いた解析を行った。その結果を図 3 に示す。Co サイトの磁気状態は定量的にも Co 組成に依存せず、スピン磁気モーメントがおおよそ $1 \mu_B/\text{Co}$ 、軌道磁気モーメントがおおよそ $0.25 \mu_B/\text{Co}$ であった。一方で、Mn サイトは軌道磁気モーメントがほとんどゼロであり、スピン磁気モーメントはホールドーピングに伴う d 電子数の減少にも関わらず、Co 組成が増加すると僅かに増加している。さらに Co, Mn の組成比と磁気モーメント

の大きさから PCMCO の全体の磁化を求めたところ、SQUID の結果と一致していることが明らかとなった。

以上の結果から PCMCO における Co 置換の効果は以下のように考えられる。Co 組成の増加に伴い Mn イオンの価数が増加していることからホールドーピングの役割を果たしている。しかしながら、 $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の相図[5]を考えると、 $y = 0.2$ ($\text{Mn}^{3.5+}$), 0.3 ($\text{Mn}^{3.7+}$) は強磁性にはならず、Co サイトが単なるホールのドーパントだけではこれらの結果を説明できない。金森-Goodenough 則[6]によると Co^{2+} と Mn^{3+} は強磁性的な超交換相互作用を示すことから、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の二重交換相互作用とあわせて Co^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} が強磁性的にカップルすることで、系全体が強磁性的な振る舞いを示すと考えられる。また、PCMCO で見られた保磁力の増大は、Co イオンが持つ大きな軌道磁気モーメントにより説明できる。軌道磁気モーメントにより結晶磁気異方性が生じ、保磁力の増大を引き起こしていると考えられる。

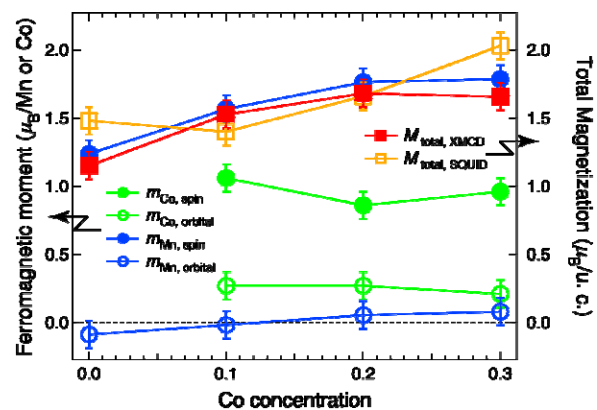


図 3. Co 組成に対する PCMCO の磁気状態のプロット。

4 まとめ

PCMCO 薄膜において Co ドーピングが電子・磁気状態与える影響を XAS および XMCD 測定により明らかにした。その結果 Co ドーピングの役割として、1) Mn イオンへのホールドーピング、2) Co^{2+} - Mn^{4+} の強磁性超交換相互作用、3) 軌道磁気モーメントによる磁気異方性が明らかとなった。これらが複雑に絡み合う事で系の特異的な磁性が発現していると考えられる。

参考文献

- [1] M. Imada *et al.*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] T. Harada *et al.*, Adv. Funct. Mater. **22**, 4471 (2012).
- [3] J. Fujihira *et al.*, Cryo. Super. Soc. Jpn. **48**, 233 (2013).
- [4] B. T. Thole *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [5] Tomioka *et al.*, Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
- [6] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).

*k-yoshi@apc.titech.ac.jp

Preparation of Contaminant-free Copper Sulfide Surfaces for Adsorption Study of 2-methyl-2-butene

K. Ozawa*

Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Tokyo

1 Introduction

Adhesion between rubber and brass is one of subjects for research and development of automotive tires, because brass-plated steel cords are embedded in the tires to give a mechanical strength while maintaining flexibility. It has long been recognized that strong rubber-brass adhesion originates from the formation of a copper-sulfide layer at the rubber/brass interface. X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction measurements have revealed the Cu-to-S ratio of 1.8 - 2 [1]. Our recent photoelectron spectroscopy study [2] have further shown that the copper-sulfide layer has a hierarchical structure; although CuS is a dominant species throughout the adhesion layer, Cu_xS ($x \approx 2$) is formed with a relatively high density at the rubber side of the interface. The results of these studies imply that Cu_xS rather than CuS must be responsible for strong adhesion.

Two interaction mechanism between rubber and copper sulfide is proposed; one is the mechanical or physical interaction, which is realized by rubber penetration into dendrically structured copper sulfide to form tight interlocking, and the other is the chemical interaction by the formation of covalent bonds. With importance of the latter interaction in mind, the present study aims to shed the light on chemical bonding between rubber and copper sulfide at an atomic level so that a simple question why rubber- Cu_xS ($x \approx 2$) bonding is stronger than rubber-CuS bonding will be answered.

2 Experimental

Our strategy to examine the chemical interaction at the rubber/copper sulfide interface is as follows. (1) 2-methyl-2-butene is used as a model molecule of rubber (*cis*-polyisoprene) as shown in Fig. 1. (2) CuS and Cu_2S pellets prepared by compressing high purity (99.99 %) powder of CuS and Cu_2S are used as substrates. (3) After cleaning the substrate surfaces using surface science techniques, the surfaces are exposed to vapor of 2-methyl-2-butene. (4) Chemical state analysis of Cu, S and C is carried out by photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy measurements.

3 Results and Discussion

Obtaining clean substrate surfaces is important so that we first examined whether the surfaces of the pellets can be chemically cleaned by annealing and Ar^+ sputtering while maintaining the chemical structure and composition of copper sulfides. Carbon is the main contaminant on the Cu_2S surface followed by oxygen as recognized in the Auger electron spectrum in Fig. 2. Ar^+ sputtering (2 and

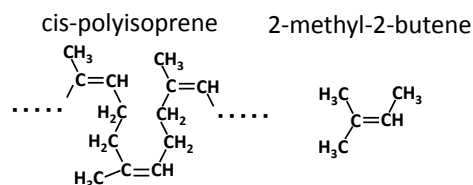


Fig. 1 Chemical formulas of *cis*-polyisoprene and 2-methyl-2-butene.

3 keV, 60 min) and annealing (330°C, 60 min) completely remove the O atoms, whereas a small amount of C exits even after the extensive treatments. The Cu/S ratio is unchanged throughout the treatments, indicating no preferential sputtering, accumulation or desorption occurs. Valence band and S 2p core-level photoemission spectra (Fig. 2) have lineshapes characteristic of Cu_2S . Therefore, although there remains a small amount of C (less than 10% of the Cu atomic density), the contaminant-free Cu_2S can be obtained without changing the stoichiometry and atomic structure of Cu_2S .

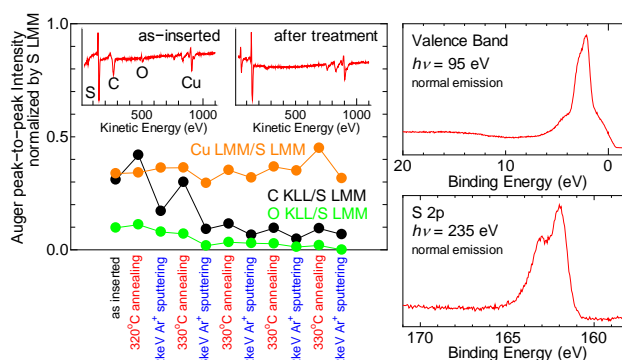


Fig. 2 (Left) Variation of the Auger peak-to-peak intensities normalized by the S LMM intensity, and Auger electron spectra before and after the cleaning treatments. (Right) Photoelectron spectra in the valence band and S 2p core-level regions of Cu_2S after the cleaning procedure.

Acknowledgement

Financial support from The Yokohama Rubber Co. Ltd. is appreciated.

References

- [1] B. Crowther (Ed.), "Handbook of Rubber Bonding" Para Technology Ltd., UK (2001).
- [2] K. Ozawa *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **264**, 297 (2013); **268**, 117 (2013).

* ozawa.k.ab@m.titech.ac.jp

Direct Observation of Orbitally Ordered Ti-3d^t Electrons in YTiO₃Terutoshi Sakakura^{1,*}, Takahiro Nakano¹, Hiroyuki Kimura¹, Yukio Noda¹, and Yoshihisa Ishikawa²¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan²High Energy Accelerator Research Organization, KEK Tokai Campus, 203-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1106

1 Introduction

Perovskite-type ferromagnet YTiO₃ with $T_c \sim 30\text{K}$ is one of the typical compounds showing orbital ordering of 3d transition electrons. Since the source of magnetic moment in this compound is the motion of 3d^t electrons of Ti³⁺, it is interesting how orbital ordering affect the magnetic property of this compound. So far, ordered orbitals are observed by methods such as resonant X-ray scattering, polarized neutron diffraction or other analogous techniques. However, those techniques are based on somewhat rigid assumptions and rather indirectly observe electrons. Conventional but quite accurate X-ray diffraction technique can observe electrons more directly. From these backgrounds, we tried to observe ordered Ti-3d^t electrons using single-crystal X-ray diffraction using synchrotron radiation.

2 Experiment

The four-circle diffractometer equipped at beam line 14A was used to investigate the ordering state of Ti-3d^t electrons at room temperature. The incident beam was monochromated to 0.75220Å by Si111 double single crystal monochromator and focused by platinum coated curved fused quartz mirror. The specimen was ground to a sphere of 120µm in diameter. Every Bragg intensity is collected at calculated four-circle angle using the psi-scan simulation software MDC to avoid multiple diffraction [1]. The diffracted intensities were counted by avalanche photodiode detector (APD) whose counting error is less than 1% up to 10⁸ cps [2]. Reflections in hemisphere of reciprocal space are all collected up to $2\theta < 132^\circ$.

3 Results and Discussion

Orbitally ordered Ti-3d^t electrons are clearly observed using deformation electron density map which subtracting calculated reference electron density from observed one. Using a model electron density excluding contribution from Ti-3d^t, Figure 1 is illustrated. The yellow flower-like figure is the observed Ti-3d^t electrons illustrated as isoelectron density surface of $1.5e\text{\AA}^{-3}$. Blue balls are Y atoms and gray rods are bonds from Ti to O. Since four embryos are stretching towards the closest Y³⁺ from Ti, and the result is consistent with reports using other methods, it is confirmed that single crystal X-ray diffraction technique using high-quality data is one of the suitable tool for the investigation of orbital ordering.

To observe the difference above and below T_c ($\sim 30\text{K}$), we are trying to improve the data quality for low

temperature measurement using open-flow cryogenic cooler attachment [3].

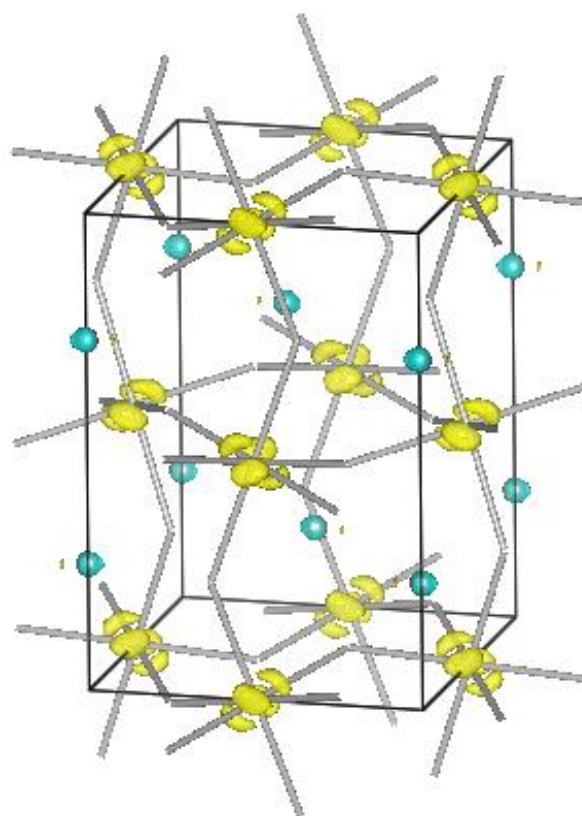


Fig. 1: Directly observed orbitally ordered Ti-3d^t in YTiO₃ illustrated as the isoelectron density surface of $1.5e\text{\AA}^{-3}$.

Acknowledgement

This work has been supported by Grants-in-aid of Scientific Research on (A) (21244051), and challenging Exploratory Research (23654098).

References

- [1] K. Tanaka *et al.*, *Acta Cryst.* **A50**, 246-252 (1994).
- [2] S. Kishimoto, N. Ishizawa and T. P. Vaalsta, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 384 (1998).
- [3] T. Sakakura *et al.*, *PF Activity Report 2012*. **30B**, BL14A/2011G549. (2013)

* sakakura@tagen.tohoku.ac.jp

BaIr_{1-x}Ru_xO₃ の格子定数の温度変化 The temperature dependence of lattice parameter in BaIr_{1-x}Ru_xO₃

伊藤駿^{1*}, 岡村卓真¹, 五十嵐太一¹, 浅井晋一郎¹, 岡崎竜二¹, 谷口博基¹,

寺崎一郎¹, 安井幸夫², 小林賢介³, 中尾裕則³, 熊井玲児³, 村上洋一³

¹名古屋大学理学研究科, 〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

²明治大学理工学部, 〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

³高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

1 はじめに

BaIrO₃ は Ir₃O₁₂ 三量体構造を持つ単斜晶物質である[1]. 単位格子内で IrO₆ 八面体が面共有して Ir₃O₁₂ 三量体を形成し, 三量体同士は頂点共有して c 軸にほぼ平行な準一次元チェーンを作り出している. また, 格子が歪んでいるため, 隣り合う三量体同士は結晶学的に非等価である. BaIrO₃ は 183 K で弱強磁性転移を示し, 同時に電気抵抗率や熱起電力にも異常を示すことが報告されている. 今回, 本物質における相転移と結晶構造の関係を調べるために多結晶試料 BaIr_{1-x}Ru_xO₃ (x = 0, 0.1) の放射光 X 線回折実験を行ったので, その結果を報告する.

2 実験

BaIr_{1-x}Ru_xO₃ (x = 0, 0.1) の多結晶試料は固相反応法で作製した. 放射光 X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構の光子ファクトリーのビームライン 8A で行い, 305 K から 33 K までの回折パターンの温度変化を測定した. 温度変化には He ガスの吹き付けを利用した. 得られた回折パターンの解析にはリートベルト解析用プログラム RIETAN-FP[2]を使用した. また, カンタム・デザイン社製の MPMS によって室温以下の磁化率の温度変化を測定し, 自作の測定装置を用いて電気抵抗率と熱起電力の温度依存性を測定した.

3 結果および考察

数%の置換によって, 試料の電気抵抗率, 熱起電力及び磁化率は大きく減少した. また, 試料の転移温度は, 2%の置換で約 30 K 減少しており, 希釈効果では説明ができないほど大きく変化している. 各置換試料における転移温度は電気抵抗率, 熱起電力および磁化率からそれぞれ求め, それらは誤差の範囲で一致し, 弱強磁性と輸送現象における転移が同時に起こることを示した.

図 1, 図 2 にそれぞれ BaIrO₃ と BaIr_{0.9}Ru_{0.1}O₃ の格子定数の変化率を示す. 縦軸は 305 K における格子定数からの変化率を表している. BaIrO₃ では温度低下に伴って c 軸長が伸びる振舞いが見られるが, BaIr_{0.9}Ru_{0.1}O₃ ではこの振舞いは抑制されている. ま

た, c 軸長以外の格子定数の変化率には置換による大きな変化は見られない.

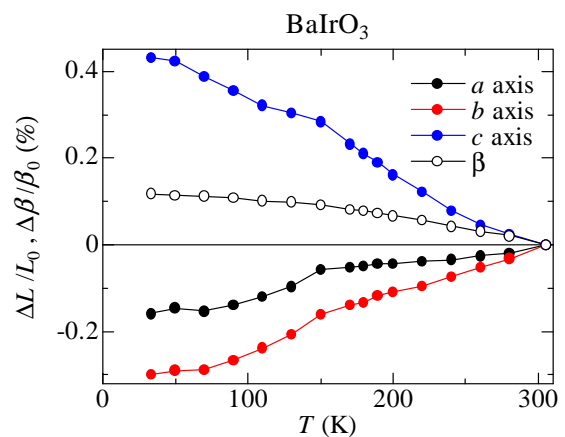


図 1 : BaIrO₃ の格子定数の変化率

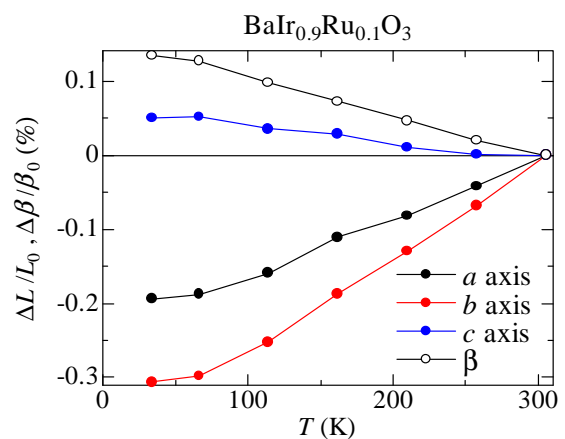


図 2 : BaIr_{0.9}Ru_{0.1}O₃ の格子定数の変化率

本物質は, 転移温度以上では三量体に電子が局在することによる Mott 絶縁体状態であり, 温度低下に伴う格子歪みによって非等価な三量体間のエネルギー

ギ一差が広がることにより三量体間で電荷が移動し、電荷移動型絶縁体への相転移が起こるとするモデルが提唱されている[3]. この Mott 絶縁体 - 電荷移動型絶縁体転移モデルからは、格子定数の温度変化が小さくなれば転移温度が下がることが予想される. 今回の結果はこのモデルと一致する振舞いであると考えられる.

また、リートベルト解析によって BaIrO_3 の Ir の原子位置を決定し、Ir-Ir 間距離の温度依存性を調べたところ、温度低下とともに伸びる振舞いを見せる三量体と、長さのほぼ変化しない三量体が存在していることを発見した. これは温度の低下とともに三量体間で電荷の移動が起こっていることを示唆し、モデルから予想される振舞いと一致する.

参考文献

- [1] B. L. Chamberland, *Journal of Less-Comm Metals*. **170**, 93 (1991).
- [2] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [3] 中野智仁, *高圧力の科学と技術*. **18**, No.1 (2008).

* itou.shun@d.mbox.nagoya-u.ac.jp

XAFS 法による水分解用 $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ 光電極の反応過程の検討

Study on reaction process of $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ photoanodes for water splitting by XAFS

久富隆史¹, 増田卓也², 浅井智裕¹, 西村直之¹, 片山正士¹, 魚崎浩平², 堂免一成^{1,*}

¹ 東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

² 物質・材料研究機構, 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Takashi Hisatomi¹, Takuya Masuda², Tomohiro Asai¹, Naoyuki Nishimura¹, Masao Katayama¹,
Kohei Uosaki², and Kazunari Domen^{1,*}

¹ School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

² National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

1 はじめに

半導体光触媒を用いた可視光照射下での水分解反応は再生可能エネルギーである太陽光を利用した水素製造の観点から注目を集めている。最近、 LaTiO_2N に CoO_x をアンモニア雰囲気下での加熱処理により担持することで、犠牲試薬存在下での酸素生成半反応の効率が飛躍的に向上すること[1]、粒子転写法により LaTiO_2N 光アノードを作製することで、従来の光電着法に比べて光電流値が飛躍的に向上すること[2]が当研究室により明らかにされた。しかしながら、 CoO_x 助触媒の反応メカニズムは明らかではない。そこで本研究では、 CoO_x を担持した LaTiO_2N を光電極の反応環境下での Co 種の電子状態および局所構造の評価を行った。

2 実験

既報をもとに LaTiO_2N の合成と CoO_x (5 wt%) の担持を行った[1,2]。得られた CoO_x 担持した LaTiO_2N 粉末を粒子転写法により電極化した[2]。この時、コンタクト層、集電層には Ta, Ti をそれぞれ用いた。電極面はカーボンテープを用いてグラッシーカーボン (GC) に転写した。さらに、 $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}/\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Carbon tape}/\text{GC}$ の表面と裏面で十分な導通をとるために、試料を窒素気流中 300°C で加熱した。

XAFS の測定には in-situ XAFS 測定用光電気化学セルを用いた。電解質水溶液として NaOH で pH 12 に調整した 1 M Na_2SO_4 水溶液を循環させ、グラッシーカーボンを通じて光電極の電位を制御しながら暗下及び光照射下で Co-K 殻 XAFS を蛍光法で測定した。対極には Pt を、参照極には Ag/AgCl を使用した。蛍光の検出には多素子半導体検出器を用いた。光源には朝日分光社製 300W キセノン光源 MAX-302 を用い、420 nm より長波長側の可視光を照射した。

3 結果および考察

図 1 に $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ 光電極電解質水溶液中での XANES スペクトルを示す。暗下において電極電位を +0.3 V vs. RHE から貴な電位にしていくことで X 線吸収端が高エネルギー側にシフトし、Co 種が酸化される様子が観察された。Co 種の局所構造の予備的解析の結果、第一配位圏、第三配位圏の配位数がそれぞれ増加、低下したことが示唆された。しかし、Co 種は混合物であると考えられ、さらなる実験と解析が必要である。Co 種の化学状態は電位を +0.3 V vs. RHE に戻しても元に戻らず、化学変化は非可逆的であった。光照射下において吸収端のエネルギーには明確なシフトは観察されなかった。しかし、EXAFS 振動には不可逆的な変化が認められた。今後、試料の追加測定を行うことで Co 種の状態変化を詳細に解析することを試みる。

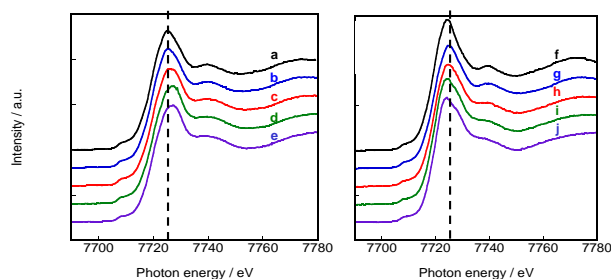


図 1 : $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ の Co-K 殻 XANES スペクトル。(a) +0.3 V, 暗下; (b) +0.6 V, 暗下; (c) +0.9 V, 暗下; (d) +1.2 V, 暗下; (e) +0.3 V, 暗下; (f) +0.3 V, 暗下; (g) +0.9 V, 暗下; (h) +0.9 V, 光照射; (i) +1.1 V, 光照射; (j) +1.1 V, 暗下。(a)から(j)の順に同じ試料を測定。電位は RHE 基準。

参考文献

- [1] F. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8348 (2012).
[2] T. Minegishi *et al.*, *Chem. Sci.* **4**, 1120 (2013).

* domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

極性層状半導体 BiTeI のサブ表面領域における 2次元電子構造 2-dimensional electronic structure at sub-surface region in polar semiconductor BiTeI

坂野昌人^{1,*}, Mohammad Saeed Bahramy², 片山明彦¹, 村川寛³, 金子良夫²,
小野寛太⁴, 組頭広志⁴, 下志万貴博¹, 有田亮太郎^{1,2}, 永長直人^{1,2}, 十倉好紀^{1,2}, 石坂香子^{1,2}

¹ 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻, 〒113-8656b 文京区本郷 7-3-1

² 理化学研究所 創発物性科学研究センター, 〒351-0198 和光市広沢 2-1

³ 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻, 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

⁴ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

M. Sakano^{1,*}, M. S. Bahramy², A. Katayama¹, H. Murakawa³, Y. Kaneko²,

T. Shimojima¹, R. Arita^{1,2}, N. Nagaosa^{1,2}, Y. Tokura^{1,2}, and K. Ishizaka^{1,2}

¹ Dept. of Applied Phys., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-8656, Japan

² RIKEN CEMS, 2-1 Hirosawa, Wako, 351-0198, Japan

² Dept. of Phys. Osaka Univ., 1-1 Machikaneyamacho, Toyonaka, 560-0043, Japan

⁴ Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK),
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

近年、スピントロニクスや新規電気磁気効果の研究の進展にともない、固体中の電子に働くスピン軌道相互作用が注目されている。時間反転対称性と空間反転対称性が守られた系において電子のスピンは 2 重縮退を示す。しかし、空間反転対称性が破れた系では、スピン軌道相互作用を介してスピンの縮退が解けるため、ゼロ磁場下において電子の運動量と結合したスピン分極が生じる。そのような自発的なスピン分極を示す系の代表例として、1960 年代の極性を有するウルツ鉱構造における電子構造の研究に端を発するラシュバ効果があげられる[1, 2]。

本研究で対象とした BiTeI(空間群 $P3m1$)は、Bi, Te および I 原子がそれぞれ三角格子を成し、順番に積層した極性層状構造を有する半導体である[3, 4]。図 1.(a), (b)に、結晶構造とブリルアンゾーンをそれぞれ示した。空間反転対称性の破れた結晶構造と、Bi というスピン軌道相互作用の大きな原子の存在から、BiTeI はバルク結晶において巨大なラシュバ型スピン分裂バンド構造が期待される。

これまで BiTeI において、ヘリウム放電管($h\nu = 21.2$ eV)を用いた角度分解光電子分光・スピン分解角度分解光電子分光によって、巨大なラシュバ型スピン分裂を示す伝導帯が観測された[5]。分裂の大きさを表すラシュバパラメータは $\alpha_R = 3.8$ eVÅ と見積もられ、過去最大規模のスピン分裂が実現していることがわかった。一方、観測された伝導帯の底のエネルギーは、第一原理バンド計算の結果とホール測定から得られるキャリア数から見積もられるエネルギーに比べて~200 meV 深かった。このことから、観測された伝導帯は、サブ表面領域のバンドベンディングによって形成された 2次元電荷蓄積層における 2次元バンド構造であると考えられた。実際に、

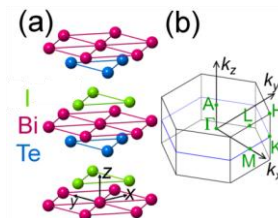


図 1 : 極性層状半導体 BiTeI の結晶構造(a)とブリルアンゾーン(b)

レーザー($h\nu = 6.994$ eV)を用いた高分解能角度分解光電子分光によって、サブ表面に形成された伝導帯が 2次元量子化構造を有していることがわかっている[5]。本研究では、BiTeI のバルクとサブ表面における 3次元/2次元電子構造を分離観測し、定量的な解析を行うため、真空紫外放射光を用いた波長依存角度分解光電子分光を行った。

2 実験

本研究で用いた BiTeI 単結晶はブリッジマン法により作成した。ホール係数から見積もられるキャリア数は $n_H = 4 \times 10^{19}$ cm⁻³であり n 型の縮退半導体である。第一原理バンド計算とキャリア数から、バルクのフェルミ準位は伝導帯の底部から 0.142 eV 直上に位置すると見積もられる。

真空紫外光($h\nu = 60 \sim 82$ eV)を用いた波長依存角度分解光電子分光は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー-BL-28A において行った。光電子分析器には、静電半球型アナライザー-VG-Scienta社 SES2002を用いた。エネルギー分解能は 20 ~ 30 meV に設定し、測定は 15 K にて行った。試料は真空槽内で室温において劈開した。

3 結果および考察

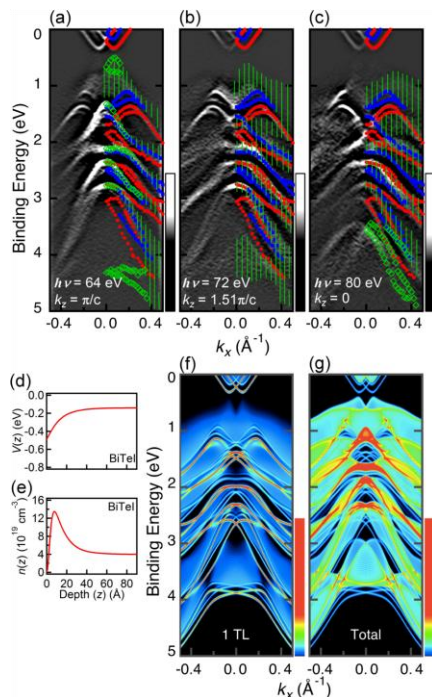


図 2 : (a)-(c) BiTeI における、 $k_z = \pi/c, 1.51\pi/c$, および 0 に対応した、角度分解光電子分光像を 2 階微分したものである。波長依存を示すバルクのバンド構造(波長依存を示さない量子化サブバンド構造 $n = 1, 2$)のピーク位置を、緑(赤、青)を用いて示した。(d)、(e)ポアソン・シュレディンガー方程式から得られた、BiTeI のサブ表面におけるポテンシャルとキャリア密度の深さ依存性。(f)、(g)ポアソン・シュレディンガー方程式によって得られた、最表面 Te-Bi-I 1 トリプルレイヤー (1TL) と 20 TL 合計までにおける電子構造。

図 2 (a) - (c) は、 $h\nu = 64, 72$, および 80 eV で得られた BiTeI の k_y 方向の角度分解光電子分光像を 2 階微分したものである。それぞれ $k_z = \pi/c, 1.51\pi/c$, および 0 に対応している。波長依存すなわち k_z 分散を示す光電子強度(緑で示す)は、3 次元的なバルクの電子構造に由来すると考えられる。これらのバンド分散の形状は、バルク敏感な軟 X 線角度分解光電子分光の観測結果と良い一致を示す[6]。一方、それに加え、図中には結合エネルギー $0 \sim 4$ eV にかけて、波長依存を示さない 2 次元的なバンド構造(赤、青)が見られる。この 2 次元構造の形状は、バルクのバンド計算では再現できないものである。

観測された 2 次元電子構造のうち、フェルミ準位を横切る伝導帯は 2 つに分裂した明瞭な量子化サブバンド (それぞれ赤、青で示す) を形成している。さらに、結合エネルギー $0 \sim 4$ eV の広いエネルギー領域にかけて形成される価電子帯の 2 次元電子構造を解析するため、ポアソン・シュレディンガー方程式を用いた解析を行った[5]。この解析手法は様々な半導体表面で用いられており、表面近傍でのバンドベンディングを仮定することにより、バルクの第一

原理バンド計算を基に、サブ表面の 2 次元バンド構造を計算することができる。実験によって得られた伝導帯の 2 次元サブバンド構造を最も良く再現するバンドベンディングポテンシャルおよび対応する電子密度プロファイルを図 2 (d)、(e) に示す。最表面から ~ 2 nm にかけて、バルクと比べて約 3 倍の密度で電子が蓄積されていることがわかる。この電子蓄積層に閉じ込められた、最表面 Te-Bi-I 1 トリプルレイヤー (1TL) における電子構造の計算結果を図 2 (f)、バルクのバンド構造の射影成分が顕著になる 20 TL までの計算結果を図 2 (g) に示す。これらを見ると、伝導帯のみならず価電子帯においても明瞭な 2 次元量子化サブバンド構造 ($n = 1, 2$) が形成されていることがわかる。図 2 (a)-(c) における赤、青のピークプロットはそれぞれサブバンド構造 $n = 1, 2$ に対応し、いずれもポアソン・シュレディンガー方程式を用いた計算結果[図 2 (f)、(g)]により非常によく再現することができる。以上の結果から、BiTeI の表面近傍において、伝導帯、価電子帯を含む幅広いエネルギー領域において閉じ込め効果による 2 次元電子構造が実現することが明らかになった。

4 まとめ

極性層状半導体 BiTeI において真空紫外放射光を用いた波長依存角度分解光電子分光を行い、バルクの 3 次元バンド構造と、サブ表面の 2 次元バンド構造をそれぞれ分離観測した。サブ表面における 2 次元バンド構造は、バンドベンディングによる閉じ込めを考慮したポアソン・シュレディンガー方程式を用いた計算によって良く再現された。最表面から厚さ ~ 2 nm に存在する電荷蓄積層の中に、結合エネルギー $0 \sim 4$ eV にかけて量子化サブバンド構造 ($n = 1, 2$) が形成されていることが明らかとなった。

謝辞

KEK-PF で実験を進めるにあたり、小野寛太氏に多大なる技術支援を受けました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] E. I. Rashba, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 1109-1122 (1960).
- [2] Y. S. Bychkov and E. I. Rashba, *JETP Lett.* **39**, 78-81 (1984).
- [3] A. V. Shevelkov *et al.*, *J. Solid State Chem.* **114**, 379-384 (1995).
- [4] A. Tomokiyo *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 291-298 (1977).
- [5] K. Ishizaka *et al.*, *Nature Mater.* **10**, 521 (2012).
- [6] M. Sakano *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 085204 (2012).

成果

- 1 M. Sakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 107204 (2013).

* skn.mst.88.66@gmail.com

Thermoresponsive structural change in porous PEG/PNIPAm binary gels

Nobuhiro Sato*, Yojiro Oba, and Masaaki Sugiyama
 Research Reactor Institute, Kyoto University, Osaka 590-0494, Japan

1 Introduction

Much attention has been given to polymer gels due to their potentiality for intelligent biocompatible materials. We have been studying radiation-induced fabrication of polymer gels with complicated structure, such as multi-component gels and porous gels. The merit of radiation-induced reaction in the preparation of polymer gels is that chemical additives such as reaction initiators, crosslinkers, or catalysts, are unnecessary, which leads to the reduction of impurities in final product gels. Moreover, it is also known that radiation-prepared gels show less structural inhomogeneity. Those advantages are favorable for fabricating advanced functional materials made of polymer gels.

Until now, we have succeeded in preparing binary gels composed of poly(ethylene glycol) (PEG), a common polymer for hydrogels, and poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAm), a well-known thermoresponsive polymer, by the two-step γ -ray irradiation method, and their porous gels have also been synthesized in the same way as these binary gels. Swelling behavior of these gels were already investigated. The swelling experiments demonstrated that radiation-prepared binary gels are also shrunk in the same manner as PNIPAm gels, and the degree of shrinking is smaller for porous gels in comparison with nonporous gels. From this result, it is suggested that PNIPAm chains in the porous gels are localized in the pore space. However, more direct evidence was needed to prove that picture. Therefore we employed the small-angle X-ray scattering (SAXS) measurement to clarify nano-meter scale structure of those gels.

In this report, we describe the SAXS analysis of radiation-prepared PEG/PNIPAm binary gels at temperatures lower and higher than LCST of PNIPAm.

2 Experiment

A PEG aqueous solution (10 wt%) was irradiated with a 60-kGy dose of γ -rays at a dose rate of 1 kGy/h in the absence of oxygen, and a PEG matrix gel was obtained. Then, a NIPAm monomer solution was impregnated into the PEG matrix gel and after that γ -rays (3 kGy at 1kGy/h) were irradiated to it again. After purification, a PEG/PNIPAm binary gel was obtained. In the porous gel preparation, silica microparticles (200 nm and 1000nm in diameter) were mixed into the PEG aqueous solution under ultrasonic irradiation and then decomposed by the HF treatment after the PEG gelation.

The SAXS experiment was done at BL-10C, Photon Factory. The samples gels that were fully swollen in the water was placed in the measurement cell and scattering

data were collected at several temperatures ranging from 20–40 °C.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows scattering profiles of PEG/PNIPAm binary gels in the swollen state. At 20 °C, lower than LCST of PNIPAm, all the scattering profiles are almost the same irrespective of the presence of the pores. These profiles are also similar to that of a pure PEG gel. This fact indicates that there is little structural difference among those gels in the swollen state.

When the temperature is raised above LCST of PNIPAm, the scattering profiles becomes quite different from the above result. Although the pure PEG gel shows no definite change at 40 °C, PNIPAm-incorporated gels give scattering profiles with steep rise in the low q region. This clearly exhibits that PEG gels become thermoresponsive due to radiation-incorporation of PNIPAm chains. However, the steep rise observed in the low q region is different among three scattering curves shown in Figure 1. The slope value of the low- q rise for the two porous gels are larger than that for the nonporous gels. The rise curves for the porous gels are well fitted with the $I \propto q^{-4}$ relationship, Porod's law. From this fact, we can say that porous gels have clear phase-separated structure at higher temperatures, which suggests that PNIPAm chains are localized in the pore space.

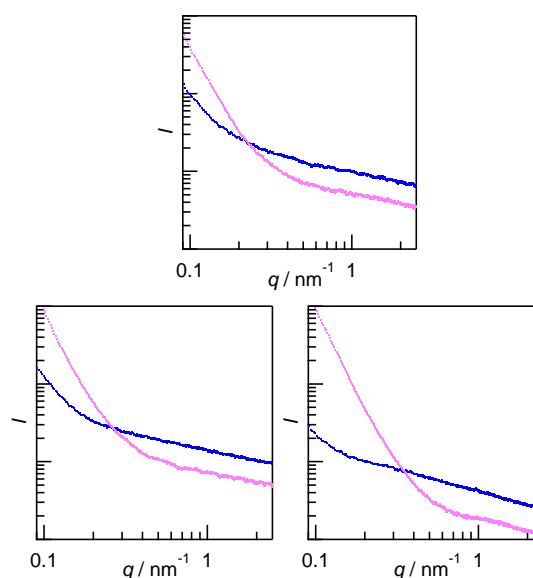


Figure 1. SAXS profiles of PEG/PNIPAm binary gels in the swollen state. The blue and red lines correspond to 20 and 40 °C, respectively. (Top) nonporous gel, (Bottom left) small-pore gel, and (Bottom right) large-pore gel.

* sato-n@rri.kyoto-u.ac.jp

Local Structure Analysis of Co in Co-Oxide Nanogranular films

Yojiro Oba^{1,*}, Kenji Sakurai², and Shigehiro Ohnuma³

¹Kyoto University Research Reactor Institute, Kumatori 590-0494, Japan

²National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

³Research Institute for Electromagnetic Materials, Sendai 982-0807, Japan

1 Introduction

Nanogranular film composed of Co particles embedded in oxide matrix is an attractive magnetic material, especially in the field of soft magnetic materials used at the GHz range [1,2]. Since the nanostructures of the Co-oxide nanogranular films are closely related with their physical properties, the characterization of the nanostructures is important. So far, the nanostructures of the Co-oxide nanogranular films have been characterized by a transmission electron microscope (TEM), an X-ray diffraction (XRD) and a small-angle scattering (SAS). One of the most important issues in the Co-oxide nanogranular films is a possible intermixing of Co into the amorphous oxide matrix. The Co dispersed in the matrix probably causes the change in the physical properties, such as a reduction in magnetization, a modulation of magnetic coupling, and change in transport properties. However, the previous experimental techniques like TEM and XRD are not suitable to detect the possible intermixing. The X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy can estimate the chemical states and local structure of Co. That information is useful to elucidate the function of Co in the nanogranular film. Therefore, the XAFS analyses of the Co in the Co-oxide nanogranular films were performed in this study.

2 Experiment

Samples were prepared by a radio frequency magnetron sputtering method [1,2]. Co K-edge XAFS spectra were obtained in fluorescence mode at the beamline BL-9C of the Photon Factory, the High-Energy Accelerator Research Organization. The films were measured at room temperature. A Lytle detector with a Fe filter was used. The spectra were analyzed with the IFEFFIT ver.1.2.12 (Athena ver.0.8.061).

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the XANES spectra at the Co K-edge of a typical Co-Pd-Si-O nanogranular film and Co-Nb-O films. The spectrum of reference metallic Co has a small white line at ~7720 eV and a large pre-edge shoulder at ~7710 eV, while the spectra of reference Co₃O₄ and CoO have large white lines and small pre-edge peaks. Compared with those spectra of references, the spectrum of the Co-Pd-Si-O nanogranular film is close to that of metallic Co. This probably indicates that Co in the Co-Pd-Si-O nanogranular film is almost metallic. On the other

hand, the spectra of the Co-Nb-O are divided into three types. This clearly shows that there are three chemical states in the Co-Nb-O nanogranular films. The first type of the spectrum is very similar to that of Co-Pd-Si-O. Thus, this type of the film is probably composed of metallic Co. The second type has large white line similar to the reference Co oxides. The third type shows intermediate spectra of the first and second types. Therefore, the three types observed in the Co-Nb-O films probably correspond to the metallic, oxidized, and intermediate states of the Co-Nb-O nanogranular films.

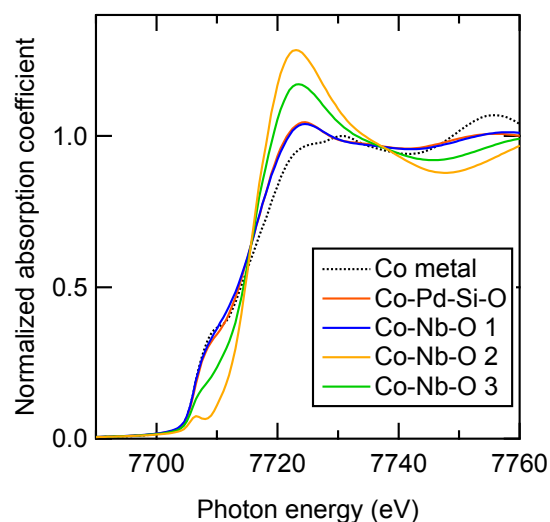


Fig. 1: XANES spectra of the Co-Pd-Si-O film and the Co-Nb-O films.

Acknowledgement (option)

We thank PF staffs for their help with experiment. This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 22604003.

References

- [1] S. Ohnuma, N. Kobayashi, H. Fujimori, and T. Masumoto, *J. Phys. Conf. Ser.* **191**, 012020 (2009).
- [2] S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori, *J. Magn. Soc. Jpn.* **23**, 240 (1999).

* oba@rri.kyoto-u.ac.jp

Electronic structure of Zn-substituted BaFe₂As₂ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy

Shin-ichiro IDETA^{1,*}, Tepei YOSHIDA^{2,3}, Masamichi NAKAJIMA^{3,4}, Walid Malaeb⁵, Takahiro Shimojima¹, Kyoko Ishizaka¹, Atsushi FUJIMORI^{2,3}, Hiroshi Kumigashira⁶, Kanta ONO⁶, Kunihiro KIHOU^{3,4}, Yasuhide TOMIOKA^{3,4}, C. H. LEE^{3,4}, Akira IYO^{3,4}, Hiroshi EISAKI^{3,4}, Toshimitsu ITO^{3,4}, Shin-ichi UCHIDA^{2,3}

¹Department of Applied Physics, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

²Department of Physics, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

³JST, Transformative Research-Project on Iron Pnictides (TRIP), Chiyoda, Tokyo, 102-0075, Japan

⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, 305-8568, Japan

⁵Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba, 277-8581, Japan

⁶Photon Factory, KEK, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

1 Introduction

The role of substituted transition-metal atoms in the electronic structure has been one of the most important but difficult issues in the iron-based superconductors (Fe-SCs). Based on supercell calculations within the density functional theory (DFT), Wadati *et al.* have studied the spatial distribution of extra electrons in Co-, Ni-, Cu-, and Zn-substituted BaFe₂As₂ and found that the extra electrons are located at the Co, Ni, Cu, and Zn sites [1]. Our recent angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurement has revealed that deviation from the rigid-band model gradually develops in going from Co-, Ni-, to Cu-substituted BaFe₂As₂ [2]. For Zn substitution, according to the rigid-band model, the doped electron number is expected to be four times as large as that of Co doping, and at the same time the impurity potential is expected to be stronger than Co, Ni, and Cu. Here, we report the electronic structure of Zn-doped BaFe₂As₂ revealed by ARPES [3].

2 Experiment

High-quality single crystals of Ba(Fe_{1-x}Zn_x)₂As₂ with $x = 0.08$ and 0.25 were grown by the self-flux method. The Zn concentration was determined by energy dispersive X-ray (EDX) analysis. ARPES measurements were carried out at beamline 28A of Photon Factory using linearly polarized light ranging from $h\nu = 34\text{--}80$ eV. A Scienta SES-2002 analyzer was used with the total energy resolution of $15\text{--}20$ meV. The crystals were cleaved *in situ* at $T = 20$ K in an ultrahigh vacuum of $\sim 5 \times 10^{-11}$ Torr.

3 Results and Discussion

In order to estimate the FS volumes quantitatively, Fermi surface (FS) mapping in the k_z - k_{\parallel} plane was performed by changing the photon energy as shown in Fig. 1. Here, the intensity asymmetry observed with respect to the $k_{\parallel} = 0$ line is due to photoemission matrix-element effects. Figures 1(a) and 1(c) show the hole FS mapping on the k_z - k_{\parallel} plane at $T = 20$ K for the $x = 0.08$ and 0.25 samples, respectively, and Figs. 1(b) and 1(d) are their second derivatives. With changing photon energy,

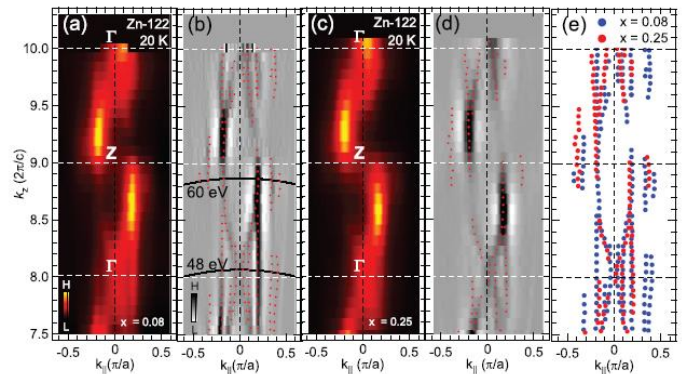


Fig. 1: Fermi-surface mapping of Zn-substituted BaFe₂As₂ in the k_{\parallel} - k_z plane below $T_N \sim 135$ K. (a), (c) Hole FSs around the center of the Brillouin zone. (b), (d) Second-derivatives of the intensity maps in (a) and (c), respectively. Red dots denote positions of the Fermi momentum (k_F). k_F 's deduced from panels (b) and (d) are shown in panel (e).

the hole FSs show strong three dimensionality, and are folded due to antiferromagnetic order [3], similar to the previous ARPES and de Haas-van Alphen studies of BaFe₂As₂ [4,5]. This indicates that the electronic structure of BaFe₂As₂ near the Fermi level (E_F) is not affected by the Zn substitution because the strong impurity potential of Zn binds all the extra $3d$ electrons around -10 eV below the E_F .

References

- [1] H. Wadati *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 157004 (2010).
- [2] S. Ideta *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 107007 (2013).
- [3] S. Ideta *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 201110(R) (2013).
- [4] T. Shimojima *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057002 (2010).
- [5] T. Terashima *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 176402 (2011).

* ideta@ap.t.u-tokyo.ac.jp

A サイト秩序型マンガン酸化物 $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$ における電荷軌道整列の温度変化 Temperature change of the charge and orbital ordered state in A-site ordered perovskite manganite $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$

佐賀山基^{1*}, 有馬孝尚¹, 佐々木崇², 山田重樹²

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻, 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5

² 横浜市立大学大学院生命ナノシステム研究科物質システム専攻,

〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸 22-2

Hajime SAGAYAMA^{*1}, Taka-hisa ARIMA¹, Takashi SASAKI², Shigeki YAMADA²

¹ Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

² Faculty of Science, Yokohama City University, 22-2 Seto, Kanazawa, Yokohama 236-0027, Japan

1 はじめに

REAE MnO_3 (RE は三価希土類イオン、AE は二価アルカリ土類イオン) は巨大磁気抵抗効果に代表される興味深い物性を示すことから、盛んに研究が行われている。通常、RE と AE は無秩序に A サイトを占有するが、 $\text{AE}=\text{Ba}$ の場合には試料育成環境を調整することにより RE と Ba が空間的に秩序化することが見出された ($\text{REBaMn}_2\text{O}_6$)。A サイトが秩序化することにより電荷軌道秩序を起こす転移温度は大幅に上昇するのみならず、その空間配置も大きく変化する [1]。当初は純良単結晶の育成が困難であり、多結晶試料あるいは微小単結晶を用いて電荷軌道整列状態に関する研究が進められた。しかし最近になって横浜市立大山田グループがフローティングゾーン法により $\text{RE}=\text{Sm}$ の純良大型単結晶の育成に成功した。特に磁気特性ではそれまでの粉末試料とは異なる振る舞いが報告され、A サイト秩序型マンガン酸化物におけるスピン、電荷、軌道の秩序状態に関して再考が求められている [2]。

本研究では、同じく山田グループにより育成された純良単結晶 $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$ に関し、その電荷軌道整列の温度変化に関する情報を得るために X 線回折実験を行った。 $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$ では温度下降に伴い 420K で電荷と軌道占有自由度が秩序化し、200K において再配列すると考えられている。帯磁率において電荷軌道整列の変化に対応する異常が報告されているが、加えて、20K における急峻なピークが観測されている [3]。今回は特に 20K 前後において電荷軌道整列に変化があるかを調べることを目的として、実験を行った。

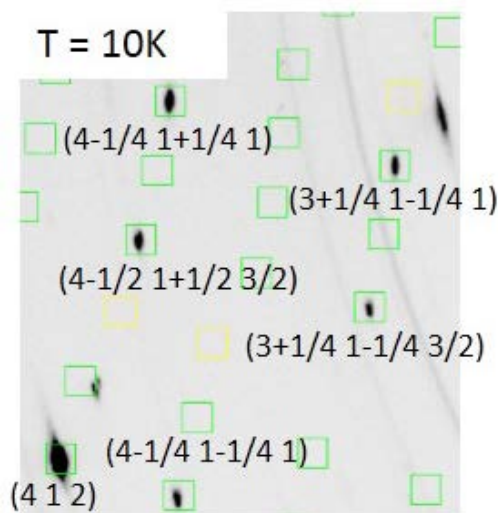
2 実験

山田研において育成された純良単結晶を用い、He 循環型冷凍機を用いて 10K まで冷却した。BL8B に設置されている大型 IP 回折計を用いて通常の X 線振動写真測定を行った。用いた X 線のエネルギーは 18keV、振動角は 6 度、露光時間は 30 分である。

3 結果および考察

試料温度 $T = 10\text{K}$ において得られた振動写真を図 1 に示す。単純ペロブスカイト構造を基本格子として $(1/4 \ 1/4 \ 1/2)$ の超格子反射が観測された。これは報告されている電子線回折の結果と一致し [4]、いわゆる CE 型に電荷と軌道が整列していることを示唆するものである。 $T = 10\text{K}$ と 50K において測定結果を比較したところ、反射の強度と位置に関して有意な変化はなかった。このことから、20K における帯磁率の極大に Mn の d 電子は寄与しておらず、おそらくは Tb の磁気モーメントの秩序化に起因するものと考えられる。

図 1 : $T = 10\text{K}$ における X 線振動写真。



参考文献

- [1] T. Nakajima *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **63**, 913 (2002).
- [2] S. Yamada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 113711 (2012).
- [3] 佐々木崇 他, 日本物理学会.
- [4] T. Arima *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 140408(R) (2002).

Electronic structure of $\text{K}_{1.08}\text{Ni}_{2.01}\text{Se}_{1.92}$ studied by angle-resolved photoemission spectroscopyQin Fan^{1*}, Zirong Ye¹, Min Xu¹ and Donglai Feng¹¹State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, and Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, People's Republic of China

1 Introduction

The discovery of iron-based superconductors with the superconducting transition temperature up to 55K in iron pnictides has generated great interests^[1,2]. However, the sibling Ni-based compounds only possess relatively low transition temperature. It is intriguing to figure out why T_c is low in the Ni-based compounds, which may facilitate understanding the high- T_c superconductivity in iron-based ones. Recently the newly discovered KNi_2Se_2 superconductor was found to exhibit several remarkable physical properties. At high temperatures, the material has high resistivity and constant magnetic susceptibility, indicating Pauli paramagnetic response. Structural analysis reveals that the material has at least three distinct subpopulations of Ni-Ni bond lengths. At temperature below 20 K, the structural distortions disappear, and the material enters a coherent heavy-fermion-like state with effective electron mass $m^* \sim 10m_e$. When cooling down to 1K, superconductivity emerges.^[3-5]

2 Experiment

Single crystals of $\text{K}_{1.08}\text{Ni}_{2.01}\text{Se}_{1.92}$ were grown by self-flux method with nominal composition K:Ni:Se = 1.02:2:2. Prereacted NiSe and K pieces were added together into the alumina crucible and then sealed in a Fe crucible. They were heated to 1000 °C, kept at this temperature for 3 hours, then cooled to 600 °C with 4 °C/h. The dark pink single crystal is sensitive to the air. All the preparation work must be done in Ar-filled glove box.

With the high performance of Beamline 28A in Photon Factory, we have systematically studied the electronic structure of KNi_2Se_2 . High-quality data were collected. By changing the tilt, we could map out the Fermi surface of KNi_2Se_2 . By further conducting photon energy

dependent measurements, we could obtain the Fermi surface topology in three-dimensional (3D) Brillouin zone.

3 Results

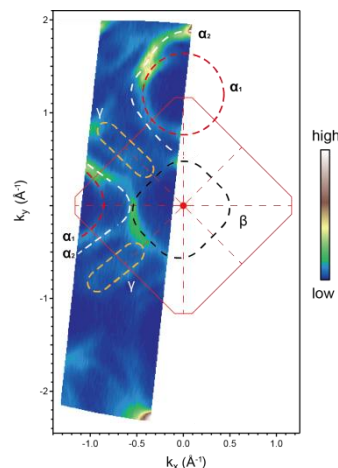


Fig. 1: Photoemission intensity distribution integrated over $[E_F - 10 \text{ meV}, E_F + 10 \text{ meV}]$ window for $\text{K}_{1.08}\text{Ni}_{2.01}\text{Se}_{1.92}$ taken at 60K with 75 eV photons in circular experimental geometry.

The photoemission intensity maps of $\text{K}_{1.08}\text{Ni}_{2.01}\text{Se}_{1.92}$ at the Fermi energy is displayed in Fig.1. The data of Fig.1 were taken with 75eV photons in the circular experimental geometry. The Fermi surface is consisted of electron pockets. The Fermi crossings are determined and four main features are labeled as $\alpha_{1,2}$, β , γ . According to our results, $\alpha_{1,2}$ are the electron pockets surrounding zone corner. β represents the pocket around zone center. While, γ corresponds to another slim ellipse electron pocket around X. This agrees with that $\text{K}_{1.08}\text{Ni}_{2.01}\text{Se}_{1.92}$ is an electron-doped material.

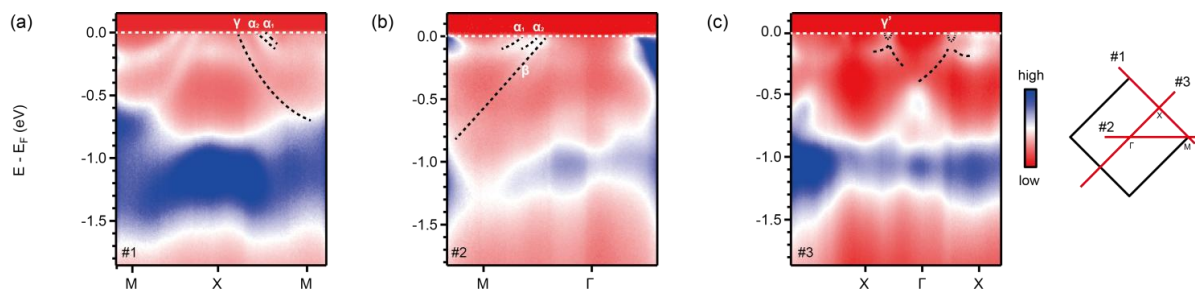


Fig. 2: (a)-(c) Photoemission data along the M-X, Γ -M, Γ -X direction taken with 75eV photons in circular polarization geometry at 60K.

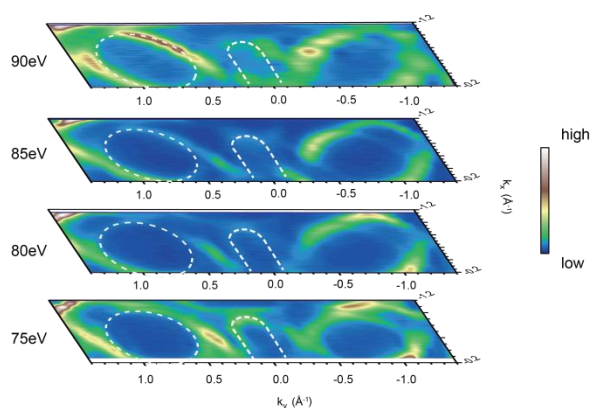


Fig. 3: Fermi surface taken with 75eV, 80eV, 85eV and 90eV photons, respectively at 60K.

Now we turn to the low-lying band structures. The data were taken with 75eV photon energy in circular light at 60K. Taking the inner potential of 13eV, 75eV corresponds to the Γ point. Fig. 2 shows the photoemission intensity taken along high-symmetry directions. In the M-X direction, three electron-like bands, named α_1 , α_2 and γ , are observed. The $\alpha_{1,2}$ bands are close to each other at the Fermi energy. In the Γ -M direction, besides α_1 , α_2 bands, another band named β is resolved. In the Γ -X direction, there is another small electron-like band named γ as illustrated in Fig. 2(c). The $\alpha_{1,2}$, β and γ band are attributed to the electron pockets surrounding M, Γ and X, respectively. β and γ look like hole-like bands, actually they are electron-like bands around M. The band bottoms of $\alpha_{1,2}$, β and γ approach ~ 0.2 eV, ~ 0.9 eV, and ~ 0.7 eV below Fermi energy, respectively.

The observed band structure also agrees well with the theoretical calculation which is reported by Feng Lu et al. The renormalization factor Z is ~ 1.8 , indicating that this material is a weak correlation system.^[6]

To determine the Fermi surface topology in the 3D momentum space, through changing the photon energy, we have mapped out the Fermi surface as shown in Fig. 3. The data in figure 3 is taken at 60K and with 75eV, 80eV, 85eV, 90eV photons, respectively. It is shown that the Fermi surface is almost unchanged with the photon energy, indicating the 2D character of the KNi_2Se_2 system.

References

- [1] Y.Kamihara et al., J.Am.Chem.Soc. 130,3296(2008).
- [2] X.H.Chen et al., Nature(London) 453,761(2008).
- [3] J.R.Neilson et al., Phys.Rev.B 86, 054512 (2012).
- [4] H.C.Lei et al., <http://arxiv.org/abs/1211.1371>(2012).
- [5] J.R.Neilson et al., J.Am.Chem.Soc. 134, 7750 (2012).
- [6] F.Lu et al., J.Phys.:Condens.Matter 24,495501 (2012).

* 11110190010@fudan.edu.cn

放射光 XRD による液晶構造をもつ導電性高分子の微細構造の解明 Evaluation of Micro-Structure of Conducting Polymers with Liquid Crystal Order by Synchrotron XRD

後藤博正^{1,*}, 新田祐介¹, 川畑公輔¹, 川島裕嗣¹, 熊井玲児²

¹筑波大学数理物質系 物質工学域, 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiromasa Goto^{1,*}, Yusuke Nitta¹, Kohsuke Kawabata¹, Hirotsugu Kawashima¹, and Reiji Kumai²,

¹Division of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,
Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

液晶中で合成した導電性高分子は液晶の構造を転写しながら成長するので、液晶に似た微細構造をもつ。顕微鏡レベルではその光学構造を評価することができるが、分子レベルでの微細な構造が明らかになっていない。もし、この構造を知ることができれば、キラリティーの発生の解明になることと、ポリマーの構造を通し、液晶分子がいかなる形で分子集合しているかが明らかになる。KEKの放射光による構造解析ができれば導電性高分子の成長メカニズムや液晶についての新しい知見が得られる。本研究は液晶、導電性高分子、X線による構造解析にまたがるテーマあり、KEKの放射光によるX線回折なくして解明は難しい。



図1. コレステリック液晶

ヘリカルポリマーは不斉炭素をもたないにもかかわらず、光学活性を示す。これは液晶構造を転写した三次元構造的な不斉構造によるものである。ヘリカルポリマーは生命現象とも関連があり、特に不斉構造をもつ高分子の解明は新しい光学材料の開発につながる意義深いものである[1,2]。

本研究では放射光 XRD を用いて液晶電解液中で合成したキラルポリマーの構造解析を行った。

本研究で用いる液晶はヘリカル構造をもつコレステリック液晶である。この液晶は、分子同士が互いに会合しながら少しづつずれて 3 次元的に螺旋構造

をもつ。その模式図を図1に示す。

結果および考察

高分子の合成は液晶中電解重合により行った。高分子の偏光顕微鏡写真を図2に示す。

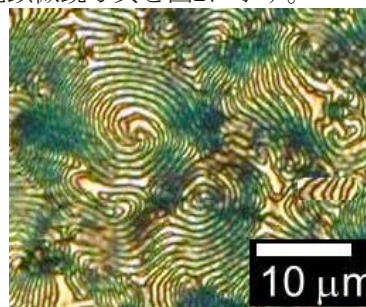


図2. 液晶中から得た導電性高分子の偏光顕微鏡写真

本高分子はフィルム状であるが、液晶と非常によく似た模様を示す。これは液晶中で高分子の成長反応が進行し、液晶の 3 次元的なガイドに従って螺旋構造をもつ高分子が形成されたためであると思われる。XRD 測定は 18 keV (0.6889 Å), 60 min, $\omega = \pm 45^\circ$ の条件で行い、汎用の XRD 測定では見られなかった、鋭いシグナルが $2\theta = 19.44^\circ$ (2.0402 Å) に見られた。高分子の種類を変えた結果、このシグナルの位置が変動した。このことより、液晶中から得た高分子は周期的な構造を形成していることと、モノマーの成長速度や結晶性の違いにより、螺旋状態の異なることが分かった。今後は、このデータを解析するとともに、理論計算を行い、モデルを作成する予定である。

参考文献

- [1] H. Goto, A. Wang, S. Nimori, K. Kawabata, *Liq. Cryst.* accepted.
[2] H. Goto, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 253901 (2007).
E-mail: gotoh@ims.tsukuba.ac.jp

In situ observation of sintering in CaO-Fe₂O₃ system at high temperatures

Masao KIMURA^{1,*}, Reiko Murao¹, Toru Takayama¹ and Noriai Ohta²

¹Adv. Tech. Res. Lab., Nippon Steel & Sumitomo Metal Co., Chiba 293-8511, Japan

²Nippon Steel & Sumikin Technology Co., Chiba 293-0011, Japan

1 Introduction

Phase equilibrium of Fe₂O₃-CaO system has a great importance in the process of iron making. Sintered iron ores with lime stone are used as raw material for a blast furnace. The process of sintering proceeds at a temperature higher than 1773 K and the sintered ores are cooled down before the thermal equilibrium attained. The required properties for sintered ores, such as the mechanical strength and the reactivity with reduction gas, are largely affected by the types of coexisting phases and their fractions, and its microstructure. Thus *in situ* observation of the change of structure during sintering processes is of a great importance.

2 Experiment

A special reaction cell for *in situ* X-ray diffraction was developed [1]. Powder specimens are heated in various gas up to $T = 1773$ K. The reaction cell was mounted on a special goniometer [2] which can maintain the specimen in a near-horizontal position while scanning a detector in both an in-plane and out-of-plane directions [3]. An area detector, PILATUS® (PIXEL APPARATUS for the SLS, DECTRIS and Rigaku), was used in order to measure a part of diffraction Debye-ring in a short period.

Powder specimens, a mixture of Fe₂O₃ and CaO with various ratios, were mounted in the center of the reaction cell. They were heated in air up to to $T = 1773$ K, and the change in the diffraction patterns were measured using an X-ray beam with a size of 1×1 mm² and $\lambda = 0.178897$ nm. Experiments were conducted at a bending beam-line of BL-6C at PF, KEK, Tsukuba, Japan.

In situ and real-time observation of microstructures were performed using an *in situ* laser microscope.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows typical X-ray diffraction patterns measured by *in situ* XRD for the specimen with Fe₂O₃:CaO = 90:10 (mass%) when heated from 300 to 1773 K with a rate of 5.0×10^{-1} K/s. This rate was determined to simulate the heating condition of an industrial sintering process for iron making, and is rather faster than that to obtain the equilibrium state.

The CaFe₂O₄ phase was formed at $T = 1355$ K because solid-solid diffusion becomes fast enough in the stable CaFe₂O₄ phase. On further heating, the CaFe₂O₄ reacted with α -Fe₂O₃ and formed CaFe₄O₇ ($\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaFe}_4\text{O}_7$) at $T = 1513$ K. On further heating, the mixture of CaFe₂O₄, CaFe₄O₇, and Fe₂O₃ reacted with each other and formed a liquid phase at $T = 1558$ K. The overheating phenomena were clearly observed *in situ* for

the reactions $\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaFe}_4\text{O}_7$ and $\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{CaFe}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{liquid}$.

In situ XRD measurements were carried out for specimens with different CaO/Fe₂O₃ ratios. *In situ* microstructure observation was performed extensively for the cooling process, where crystallization of calcium ferrites from the molten oxide is affected by the specimen's composition and a cooling rate.

In situ observation both of crystal structure and microstructure successfully revealed the effects of heating and cooling rates on the sintering reaction in the CaO-Fe₂O₃ system with special attention to overheating and overcooling phenomena. The first continuous cooling transformation (CCT) concept for iron ore sintering was proposed to understand overcooling phenomena when the molten oxide cooled down to room temperature and magnetite (Fe₃O₄), hematite (Fe₂O₃), and various types of calcium ferrite were formed. This concept can be a guideline for controlling sintering processes [1].

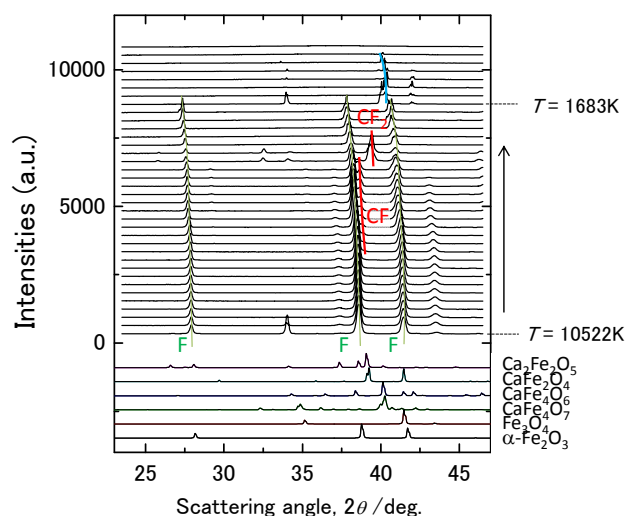


Figure 1 Temperature evolutions of X-ray diffraction patterns measured by *in situ* XRD for the specimen with Fe₂O₃:CaO = 90:10 (mass%) when heated from 300 to 1773 K with a rate of 5.0×10^{-1} K/s.

References

- [1] Kimura, M., & Murao, R.: ISIJ Int. in print (2013).
- [2] Kimura, M., Kihira, H., Ohta, N., et al.: Corros. Sci., 47, 2499-2509 (2005).
- [3] Kimura, M., Acosta, A., Fujioka, H., et al.: J. Appl. Phys., 93(4), 2034-2040 (2003).

* kimura.67m.masao@jp.nssmc.com

Local structural analysis of Fe and Mn in steel-making slag

Reiko Murao^{1,*}, Masao Kimura¹ Toru Takayama¹ and Kengo Noami²

¹Adv. Tech. Res. Lab., Nippon Steel & Sumitomo Metal Co., Chiba 293-8511, Japan

²Nippon Steel & Sumikin Technology Co., Chiba 293-0011, Japan

1 Introduction

Characteristics of molten slag, such as viscosity and wettability are affected by its silicate network structure. Basicity, CaO/SiO₂ (mass ratio) is generally used as a simple index for slag characteristics. Local structure of silicate is affected by additive cations. Some cation species, which can be tetrahedrally coordinated by oxygen atoms play as the network former and substitute Si in the SiO₄ units in the silicate network. others, which are coordinated by more than five oxygen plays as network modifier. Since steel-making slag contains various cation species other than Ca, *e.g.*, Mn, Al etc., the basicity should be described as [Network modifier / Network former] strictly. In this study, local structure of each cation in steel-making slag was investigated by XANES spectroscopy, to judge whether these elements are the network former or the modifier.

2 Experiment

Steel-making slag samples were taken from the test converter. Part of chemical analysis results of the sample were shown in Table 1. Reagent grade α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO and MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ were used as references. Each sample and reference was powdered with an agate mortar and pestle then mixed with hexagonal boron nitride (BN) powder and hand pressed into a tablet with 7mm-thick in diameter and 2-3mm in thickness so as to $\Delta\mu t$ at the target absorption edge become nearly equal 1.

Fe *K*-edge and Mn *K*-edge XAFS and XANES measurements were carried out at the 9A beam line in Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (IMSS, KEK). All the measurements were made in air at room temperature with the transmission mode. Incident X-ray was monochromated with a Si(111) double-crystal monochromator, and high harmonics were eliminated by detuning the monochromator as the primary X-ray intensity become 70% of that at full tuned. The energy resolution was about 0.4 eV. The intensities of incident and transmitted X-rays were measured with a 170-mm-long and a 310-mm-long ion chambers those were filled with 100% N₂ gas. The X-ray energy was calibrated by setting the first inflection of the Fe *K*-edge for an iron metal foil to 7.112 keV.

The EXAFS data analyses were performed using REX2000 ver2.5.6 [2]. The backgrounds of XAFS spectra in the pre-edge and post-edge regions were removed by a Victreen function and a cubic spline function. The

environmental radial distribution functions (RDF) around Fe and Mn were obtained by Fourier transformation of the background removed XAFS spectra in the range $20 \leq k \leq 105 \text{ nm}^{-1}$.

Table 1: Chemical composition of sample (mass%)

Sample	Total Fe	MnO	SiO ₂	CaO	C/S
Slag A	12.3	12.4	13.7	42.9	3.1

3 Results and Discussion

Figure 1 shows normalized Fe *K*-edge XANES spectra ($\Delta\mu t=1$) of Slag A and references. Although, peak position of pre-edge and white line for slag A are close to those of Fe^{II}O, peak intensity of pre-edge of sample A is stronger than that of FeO. Figure 2 shows environmental radial distribution function (RDF) around Fe (RDF_{Fe}) obtained by Fourier transformation of Fe *K*-edge XAFS spectra. The RDF_{Fe} of slag A shows both Fe^{II}-O correlation in Fe^{II} oxides and Fe-Fe correlations in metal Fe. This results indicate that slag samples contain both Fe^{II} and Fe⁰.

Fe⁰ / (Fe⁰ + Fe^{II}) ratio of slag A is 8, which calculated by the least-square fitting of XANES spectra as sums up of those of metal Fe and Fe^{II}O. Considering oxidation reaction occurred in the converter during the oxygen blowing process, impurity elements in molten iron are oxidized and floated into molten slag layer. Also, iron would be partially oxidized and molten iron particle may be included in slag samples in this study.

Figure 3 shows normalized XANES spectra ($\Delta\mu t=1$) of Slag A and references. Pre-edge position and oscillation features of slag A were close to Mn^{II}O. Figure 4 shows RDF around Mn (RDF_{Mn}) obtained by Fourier transformation of Mn *K*-XAFS spectra. The RDF of slag A show Mn^{II}-O and Mn-Mn correlations correspond to Mn oxides, and Mn-Mn correlation correspond to metal Mn was not observed.

Comparing energy position of pre-edge of reference Mn oxides, pre-edge position of slag A was observed at energy correspond to Mn^{II}, and the absorption edge was between MnO and Mn₃O₄. Thus Mn in steel making slag A is Mn^{II} and may be octahedrally coordinated and play as the network modifier.

Both of Fe^{II} and Mn^{II} cations may work as network modifiers in the silicate network. Thus, in case of properties of slag was discussed with ratio of network modifier and network former cations, basicity of slag A can be expressed as molar ratio; (Ca+Fe^{II}+Mn^{II})/Si.

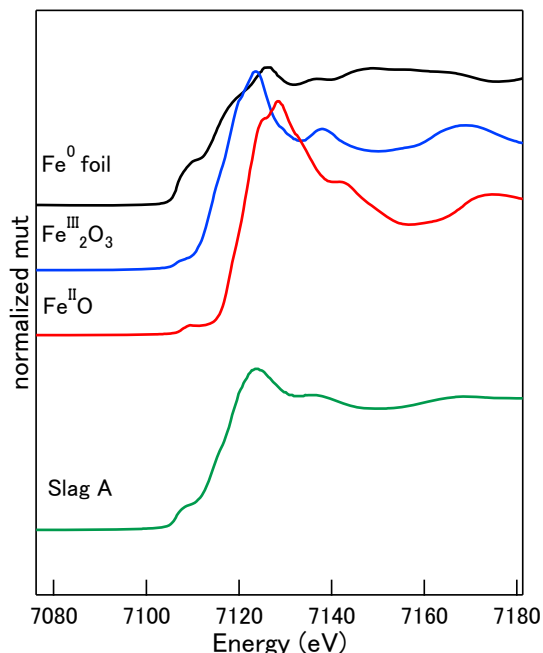


Fig. 1: Fe K-edge XANES spectra of Slag A

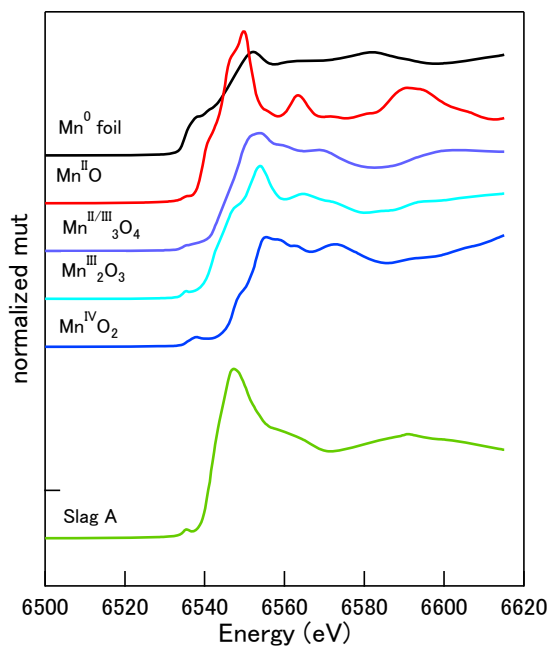


Fig. 3: Mn K-edge XANES spectra of Slag

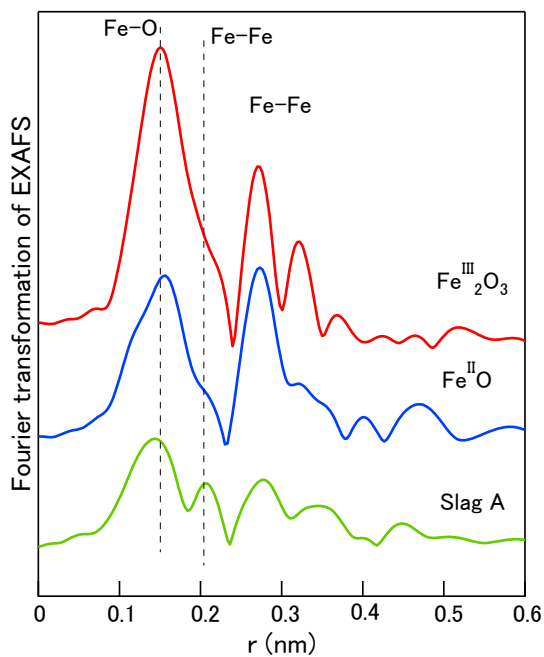


Fig.2: Radial distribution function around Fe obtained from Fourier transformation of EXAFS spectra.

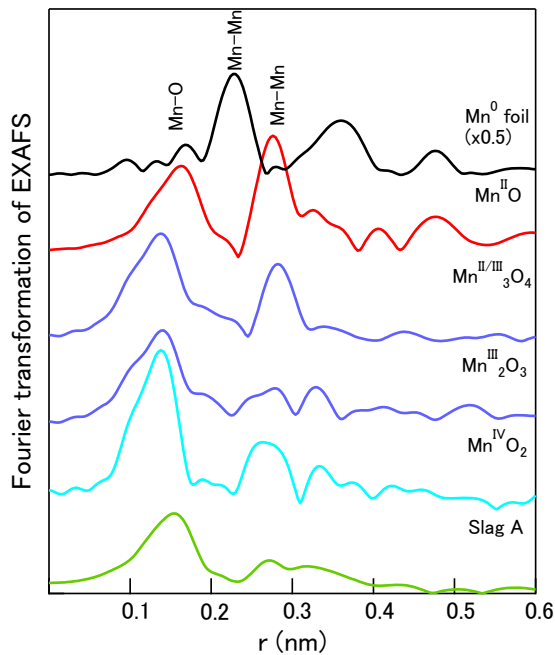


Fig. 4: Radial distribution function around Mn obtained from Fourier transformation of EXAFS

Steel-making slag contains various cation species to some extent, and EXAFS analysis has been shown one of powerful method for analyze each cation species. Further study will be conducted to clarify process dependence of local structure of cation species in steel-making slag.

References

- [1] E. Verein Deutscher, "Slag atlas 2nd ed.", Verlag Stahleisen, 1995.
- [2] T. Taguchi, *et al.*, Physica Scripta, **T115**, 205-206, 2005..

* murao.5gg.reiko@jp.nssmc.com

In-situ small angle X-ray scattering study of order-disorder transition of semi-fluorinated block copolymer in supercritical carbon dioxide

Hideaki Yokoyama^{1,*}

¹University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan

1 Introduction

Supercritical carbon dioxide (scCO₂) has been drawing a lot of attentions as a potential substitute for conventional organic solvents.[1] Recently, several studies have focused on scCO₂ as a medium to tune morphologies of block copolymers or polymer blends.[2] CO₂ can swell various polymers and enhance miscibility between different polymers. In general, swelling of block copolymers in CO₂ can affect phase behavior of block copolymers, which is similarly observed in conventional solvents. Such an effect depends on miscibility of each domain toward CO₂; when the domains are similarly swollen, CO₂ behaves like a neutral solvent to screen the interaction between the domains. For example, screening unfavourable interaction enhances miscibility of poly(styrene-*b*-isoprene) (PS-PI), and its upper order-disorder transition (UODT) temperature decreases in CO₂. [3] In contrast, when there is large difference in the degree of CO₂ swelling between the domains, CO₂ can promote phase separation, similar to conventional selective solvents. CO₂-induced depression of lower disorder-order transition (LDOT) temperature has been reported for block copolymers with polystyrene (less CO₂-philic) and *n*-alkyl methacrylates (more CO₂-philic), which similarly exhibit LDOT in their neat bulk.[4-6]

Our group has reported the swelling-induced OOT using poly(styrene-*b*-perfluorooctylmethyl methacrylate) (PS-PFMA).[7-9] In addition, regardless of swelling selectivity, CO₂ swelling drastically promotes re-organization of the microphase-separated structure of strongly-segregated block copolymers, which is kinetically trapped in vacuum due to extremely large χN .

2 Experiment

We investigated CO₂-induced order disorder transition of poly(methyl methacrylate-*b*-perfluorooctylmethyl methacrylate) (PMMA-PFMA) by *in situ* SAXS. PMMA-PFMA (18,300-10,100 g mol⁻¹) was synthesized via sequential living anionic polymerization. PMMA is more CO₂-philic than PS but still much less CO₂-philic than PFMA, so PMMA-PFMA has smaller swelling selectivity compared to previously reported PS-PFMA, which showed OOT with increasing pressure of CO₂.

In-situ SAXS experiments were performed at 6A beamline of Photon Factory in KEK. The bulk samples were placed in a stainless steel high-pressure vessel with diamond windows. The vessel was connected to a high-pressure liquid chromatography pump (JASCO PU-2080) and a back pressure regulator (JASCO SCF-Bpg). *In-situ* X-ray scattering analysis was performed through the

diamond windows at 60 degree C under pressure of CO₂. Scattering from the windows was negligible. An image intensifier accompanied with a charge coupled device (CCD) camera was used as an X-ray detector. The scattering images were calibrated by collagen from chicken tendon.

3 Results and Discussion

In situ SAXS was performed to measure the swollen structure. PMMA-PFMA was pressurized stepwise at 90 °C. Up to 20 MPa, each profile shows a single Bragg peak without higher order ones, indicating that the structure lacks long-range order. While $d = 2\pi/q_1$, where q_1 is the position of each first order Bragg peak, increased monotonically with CO₂ pressure, phase transition was not observed. However, the Bragg peak disappeared completely at 25 MPa, suggesting that ODT was induced. Here we define the poorly ordered bicontinuous structure with a single Bragg peak as "ordered" structure and the structure without even a first order Bragg peak as "disordered" structure. The lack of well-defined ordered structure has been often found in block copolymers with fluorinated domains due to its extremely large interaction parameter to conventional polymers, which do not allow block copolymer molecules to diffuse and rearrange into well-ordered domains. We interpreted that ODT was induced in the range 20-25 MPa. The summary of phase registration is shown in Fig.1.

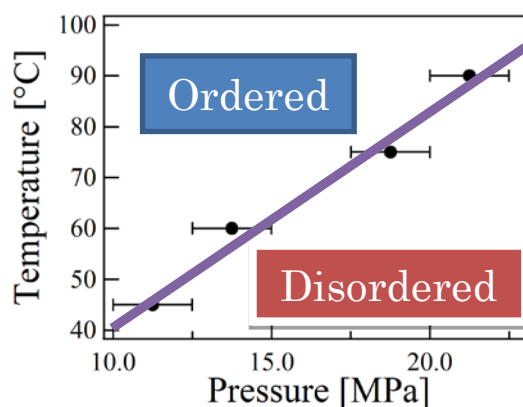


Fig.1 Phase diagram of PMMA-PFMA in CO₂. The line was drawn simply to guide the eye.

We found that χ parameter depresses so significantly by swelling in CO₂ that PMMA-PFMA is transformed into disordered phase. While PMMA-PFMA does not exhibit LDOT, PMMA-PFMA in CO₂ clearly shows LDOT behaviour, in which disordered phase appears at lower

temperature as shown in Fig.1. Appearing disordered phase at lower temperature is the signature of the effect of CO₂, which becomes denser and swell polymers more at lower temperature.

References

- [1] D. L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. Han, M. J. Wingert, L. J. Lee and K. W. Koelling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 6431-6456.
- [2] T. A. Walker, D. J. Frankowski and R. J. Spontak, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 879-898.
- [3] B. D. Vogt, G. D. Brown, V. S. RamachandraRao and J. J. Watkins, *Macromolecules*, 1999, **32**, 7907-7912.
- [4] J. J. Watkins, G. D. Brown, V. S. RamachandraRao, M. A. Pollard, and T. P. Russell, *Macromolecules*, 1999, **32**, 7737-7740.
- [5] B. D. Vogt, V. S. RamachandraRao, R. R. Gupta, K. A. Ravery, T. J. Francis, T. P. Russell and J. J. Watkins, *Macromolecules*, 2003, **36**, 4029-4036.
- [6] K. A. Lavery, J. D. Sievert, J. J. Watkins, T. P. Russell, D. Y. Ryu and J. K. Kim, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6580-6583.
- [7] H. Yokoyama, L. Li, C. Dutriez, Y. Iwakura, K. Sugiyama, H. Masunaga and H. Okuda, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8626-8631.
- [8] T. Shinkai, K. Sugiyama, K. Ito and H. Yokoyama, *Soft Matter*, 2012, **8**, 5811-5817.
- [9] T. Shinkai, K. Sugiyama, K. Ito and H. Yokoyama, *Soft Matter*, 2012, **8**, 5811-5817.

* yokoyama@molle.k.u-tokyo.ac.jp

Structural Study of Organic Salts Effect on the Trimeric Surfactant Aggregates

Takumi Kusano¹, Kazuhiro Akutsu², Hiroki Iwase², Tomokazu Yoshimura³, and Mitsuhiro Shibayama¹¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-8581, Japan²Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS), 162-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki, 319-1106, Japan³Nara Women's University, Kitauyanishi-machi, Nara, 630-8506, Japan

1 Introduction

Trimeric surfactants of quaternary ammonium bromide ($3C_n\text{trisQ}$, in which n represents hydrocarbon chain lengths), which consisted of three hydrocarbon chains and three hydrophilic groups connected by spacer chains, were successfully synthesized¹. They show unique physicochemical properties, such as lower critical micelle concentration and higher efficiency in lowering the surface tension, compared with monomeric and gemini surfactants. Previously, we investigated the aggregation behavior of $3C_{12}\text{trisQ}$ in order to discuss the effect of spacer chain on the growth of micelles². We observed a sphere-to-rod transition without adding salt at the low surfactant concentration². In this study, we investigated the aggregation behavior of $3C_{12}\text{trisQ}$ in the sodium salicylate (NaSal) solution using small-angle X-ray scattering (SAXS) and rheology measurements.

2 Experiment

The rheological experiments were performed on a stress control rheometer (MCR-501, Anton Paar, Austria) in a viscosity and viscoelasticity measurement mode.

SAXS experiments were performed on the BL-10C beamline at PF, Japan. The used wavelength is 1.488\AA and the sample-to-detector distance was 1 m. The scattered X-rays were collected on a R-Axis VII (RIGAKU).

3 Results and Discussion

Fig. 1(a) shows the shear-rate dependence of the viscosity for $3C_{12}\text{trisQ}$ with varying the ratio of NaSal (salt) and surfactant volume fractions (ϕ_S/ϕ_D) from 0 to 0.13 in $\phi_D = 0.0068$. At $\phi_S/\phi_D = 0$ to 0.04, the viscosity is the same value that for water. At $\phi_S/\phi_D = 0.05$, the viscosity was higher than that for water. At $\phi_S/\phi_D = 0.075$ to 0.1, the viscosity monotonically decreased with increasing the shear-rate, which is well-known as shear thinning. This behavior is typical in wormlike micelle solutions. These results indicate that $3C_{12}\text{trisQ}$ shows a sphere-to-rod transition with increasing NaSal concentration. On the other hand, at $\phi_S/\phi_D = 0.13$, the viscosity decreases. This behavior is a typical behavior for vesicle systems.

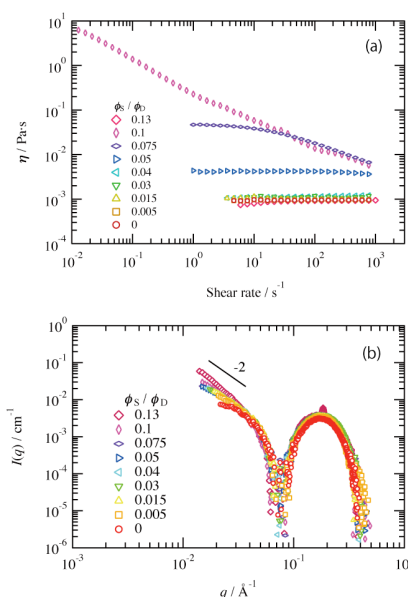


Fig. 1: (a) The shear rate dependence of viscosity and (b) the SAXS profiles for $3C_{12}\text{trisQ}$ in NaSal solution

Fig. 1(b) shows NaSal concentration dependence of SAXS results for $3C_{12}\text{trisQ}$ in $\phi_D = 0.0068$. At $\phi_S/\phi_D = 0$ to 0.13, scattering intensity increases with increasing NaSal concentration (ϕ_S) in the q -range of $0.01\text{ \AA}^{-1} < q < 0.04\text{ \AA}^{-1}$, which indicates that the size of aggregates formed by $3C_{12}\text{trisQ}$ increase with NaSal concentration. At $\phi_S/\phi_D = 0.13$, SAXS profiles show an asymptotic behavior of q^{-2} in the q -range of $0.01\text{ \AA}^{-1} < q < 0.04\text{ \AA}^{-1}$. The SAXS results indicate that $3C_{12}\text{trisQ}$ forms vesicles.

References

- [1] T. Yoshimura *et al.*, *Langmuir*, **28**(25), 9322-9331 (2012)
- [2] T. Kusano *et al.*, *Langmuir*, **28**, 16798-16806 (2012)

Research Achievements

第1回物構研サイエンスフェスタ(2013/3/14-15,つくば国際会議場)
ポスター発表 学生奨励賞受賞
「三鎖型界面活性剤の形成する会合体構造への塩の効果」○草野巧巳、岩瀬裕希、吉村倫一、柴山充弘

Crystal Structure of *Sus scrofa* Quinolinate Phosphoribosyltransferase in Complex with Nicotinate Mononucleotide

Soo Hyun Eom*

School of Life Sciences and Steitz Center for Structural Biology, Gwangju Institute of Science & Technology, Gwangju 500-712, Republic of Korea

1. Introduction

Quinolinate phosphoribosyltransferase (QAPRTase) is an essential enzyme in the first step of NAD⁺ biosynthesis, catalyzing the transfer of the phosphoribosyl moiety from PRPP to QUIN to generate NAMN. Here, we report the 2.1 Å resolution crystal structure of *Sus scrofa* QAPRTase (*Ss*-QAPRTase) in complex with NAMN [1]. Our results represent the first crystal structure of a mammalian hexameric QAPRTase with its reaction product and may provide structural information useful for understanding the mode of binding of NAMN with eukaryotic QAPRTases and for designing drugs specifically targeting the QAPRTases of pathogenic bacteria rather than those of mammals.

2 Experiment

The co-crystals of the *Ss*-QAPRTase with NAMN were grown in reservoir solution (100 mM Tris-HCl, pH 8.0, 16–24% (w/v) PEG 8000, 150–200 mM ammonium acetate, and 5 mM NAMN) at room temperature (294±1 K) using the hanging-drop vapor diffusion method. The X-ray diffraction data were collected on the 18B beamline at the Photon Factory (Tsukuba, Japan). The data set was processed and scaled with HKL2000 [2]. The *Ss* QAPRTase–NAMN cocrystal diffracted to 2.1 Å and belongs to the *P*321 space group with cell dimensions $a = b = 119.1$, $c = 93.7$ Å, $c = 120.0^\circ$. The structure was solved via molecular replacement with PHASER [3] using the dimeric structure of human QAPRTase (PDB ID: 2JBM) as the search model.

3 Results and Discussion

Overall Structure and NAMN Binding Site

The monomer of *Ss*-QAPRTase comprises ten β -strands and twelve α helices arranged into two structural domains, the N-terminal open-face β -sandwich domain (N-lobe) and the C-terminal α/β -barrel domain (C-lobe) (Figure 1). The secondary structure elements of the N-lobe consist of β 1, β 2, β 3, β 10, and α 1– α 5. The top layer of the sandwich is a four-stranded antiparallel β sheet consisting of β -strands β 1, β 2, β 3, and the end of the C-

terminal β 10 strand. Helices (α 3– α 5) form the second layer of the sandwich. The N-terminal domain is a triple-layered sandwich, as the N-terminal α 4– α 5 helices stacks on the top of helix α 2. The N-terminal domain ends with the longest a helix, α 5, which also marks the start of the α/β -barrel. The C-terminal domain is an α/β -barrel structure consisting of six β strands and seven α helices.

The NAMN binding sites are located at the interfaces between the N-lobe of one subunit and the C-lobe of the other subunit in a dimer and are composed of residues from both subunits. The 3-carboxyl group of nicotinate moiety and the phosphate group occupy the basic pockets, whereas the hydroxyl groups of ribose ring make hydrogen bonds with the cavity consisting of Glu201 and Asp222 (Figure 2). The nicotinate ring of NAMN is located between the β 4 and β 5 strands, and the ribose phosphate groups extend across the barrel toward β strands β 8 and β 9 (Figure 1). The ribose hydroxyl group oxygen atoms of NAMN are within hydrogen-bonding distance of Glu201 and Asp222. The phosphate group of NAMN makes hydrogen bonds with the main chain nitrogens of Gly249, Gly250, and Gly270 and the side chain nitrogens of Lys139, Asn223, and Gln274. In addition, Arg138, His160, Arg161, and Lys171 form a basic pocket and contribute to the hydrogen interaction with the 3-carboxyl group of the nicotinate moiety of NAMN.

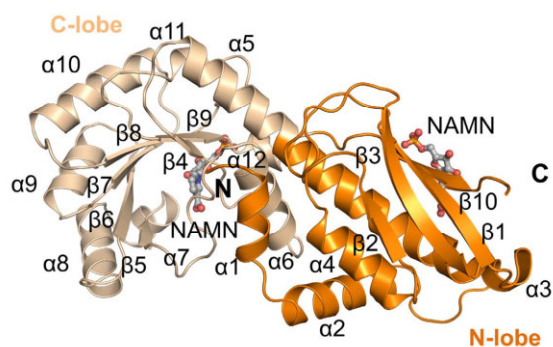


Figure. 1 Overall structure of monomer *Ss*-QAPRTase-NAMN complex. NAMN is shown as gray sticks.

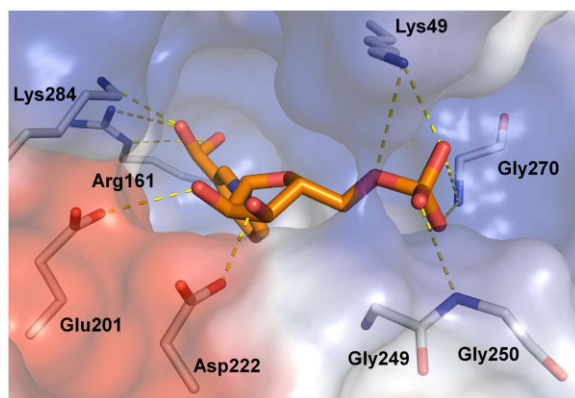


Figure. 2 Surface representation of the *Ss*-QAPRTase active site. The surface of the protein is colored based on the electrostatic potential. NAMN (orange) and residues in the active site are shown in sticks. The hydrogen bonds between a ligand and the active site residues are shown as dashed yellow lines.

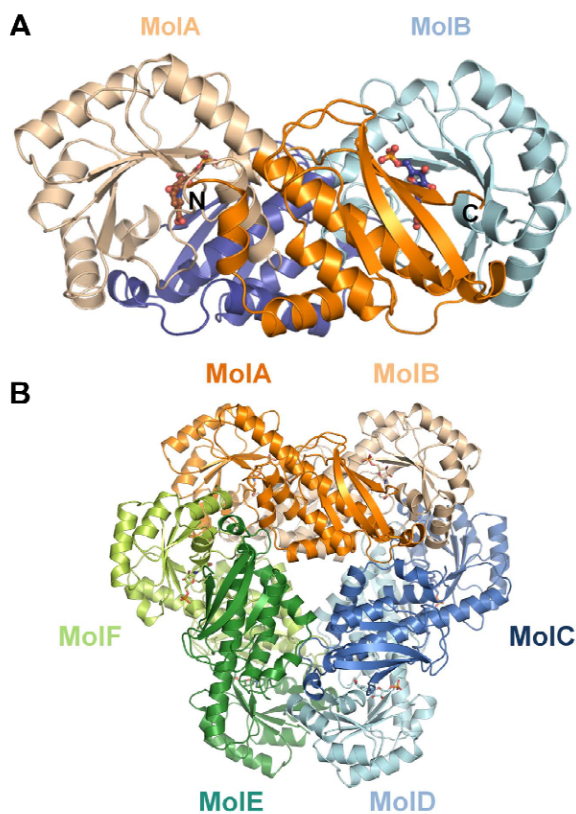


Figure. 3 Dimer and hexamer organization of *Ss*-QAPRTase. (A) *Ss*-QAPRTase dimer structure. The other subunit is displayed in blue. (B) Hexamer structure. Dimer subunits were colored in orange, blue, and green. The lighter color indicates the other subunit of each dimer.

Dimer and Hexamer Organization

Ss-QAPRTase forms a dimer via interaction between the N-lobe of one subunit and the C-lobe of the adjacent subunit (Figure 3A). The dimeric interface of *Ss*-QAPRTase buries approximately 3200 Å² of the protein surface, which represents approximately 23.6% of the total accessible

surface area of each subunit. The root mean square deviations (RMSDs) between corresponding C_α atoms of two subunits in the asymmetric unit is 0.44 Å. Dimerization is thought to be important in increasing substrate specificity and proper enzymatic function, as has been shown in all prior QAPRTase structures.

Ss-QAPRTase forms a hexamer organized as a trimer of dimers (Figure 3B). The three dimers of porcine QAPRTase form a hexamer with a triangular structure. The hexamer has approximate dimensions of 110×110×60 Å. The surface area of *Ss*-QAPRTase that is buried by the hexamer formation is approximately 2900 Å² per dimer, which represents approximately 14% of the total surface area. Ionic and van der Waals interactions are the predominant contributors to the stabilization of the dimer and hexamer structure, respectively, rather than other non-covalent bonds.

4. Acknowledgement

We thank Professor N. Sakabe and Drs. N. Igarashi and N. Matsugaki for their kind support during data collection at BL18B of the Photon Factory (Tsukuba, Japan).

References

- [1] Youn, H.-S., Kim, M.-K., Kang G. B., Kim, T. G., Lee, J.-G., An, J. Y., Park, K. R., Lee, Y., Kang, J. Y., Song, H.-E., Park, I., Cho, C., Fukuoka, S., Eom, S. H. (2013) *PLoS One*. 8: e62027.
- [2] Otwinowski, Z., Minor, W. (1997) *Methods Enzymol.* 276: 307–326.
- [3] McCoy AJ, Grosse-Kunstleve RW, Adams PD, Winn MD, Storoni LC, et al. (2007) *J. Appl. Crystallogr.* 40: 658–674.

* eom@gist.ac.kr

Crystal structure analyses of haloalkane dehalogenase LinB from *Sphingobium* sp. MI1205

Masahiko Okai, Jun Ohtsuka, Fabiana Lica Imai, Tomoko Mase, Koji Nagata, Masaru Tanokura*
Department of Applied Biological Chemistry, Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
University of Tokyo, Tokyo 113-8657, Japan

1 Introduction

Several β -HCH-degrading bacteria whose β -HCH degrading enzymes can be utilized for bioremediation have been identified. LinB_{MI} and LinB_{UT} are haloalkane dehalogenases isolated from *Sphingobium* sp. MI1205 and *Sphingobium japonicum* UT26, respectively, that can cleave the carbon-halogen bond in β -HCH. LinB_{MI} and LinB_{UT} share 98% sequence identity, with only 7 different amino acid residues (at positions 81, 112, 134, 135, 138, 247, and 253) out of 296 residues, but these enzymes exhibit different enzymatic properties. LinB_{MI} catalyzes the two-step dehalogenation and converts β -HCH to 2,3,4,5,6-pentachlorocyclohexanol (PCHL) and further to 2,3,5,6-tetrachlorocyclohexane-1,4-diol (TCDL) [1], whereas LinB_{UT} catalyzes only the first-step dehalogenation of β -HCH to PCHL [2] and cannot degrade PCHL further.

The crystal structure of LinB_{UT} has been described, whereas the crystal structure of LinB_{MI} has not. To investigate how the seven residues that are different between LinB_{MI} and LinB_{UT} contribute to their different enzymatic properties, we performed X-ray crystallographic studies of LinB_{MI}.

2 Experimental

The expression plasmids of wild-type LinB_{MI} and the seven mutants (carrying T81A, V112A, V134I, T135A, L138I, H247A, and I253M) were constructed using the vector pAQN. The best crystals of the wild-type LinB_{MI} were obtained by mixing 1.0 μ l of the protein solution (25 mg ml⁻¹) and 1.0 μ l of the reservoir solution (100 mM Tris-HCl (pH 8.0), 20% (wt/vol) PEG 4000, and 200 mM CaCl₂) at 5°C. Similarly, the crystals of the seven mutants of LinB_{MI} were obtained by mixing 1.0 μ l of the protein solution (25 mg ml⁻¹) and 1.0 μ l of the reservoir solution (100 mM Tris-HCl (pH 7.8 to 8.1), 17 to 20% (wt/vol) PEG 4000, and 200 mM CaCl₂) at 5°C. The crystal of wild-type LinB_{MI} belonged to the space group *P*2₁2₁2 with the following unit cell dimensions: *a* = 50.4 Å, *b* = 72.1 Å, and *c* = 73.5 Å. It contained one LinB_{MI} molecule per asymmetric unit. The Matthews coefficient and the solvent content were 1.96 Å³ Da⁻¹ and 37%, respectively. The crystals of the seven mutants had the same space group, *P*2₁2₁2, with unit cell dimensions similar to those of the crystal of wild-type LinB_{MI}.

3 Results and Discussion

We have solved the crystal structures of wild-type

LinB_{MI} at a 1.60-Å resolution and of the seven mutants at 1.75- to 2.10-Å resolutions by molecular replacement. The LinB_{MI} molecule existed as a monomer in the crystal (Fig. 1) and consisted of two domains, the core domain and the cap domain. The core domain (residues 2 to 132 and 214 to 295) had a typical α/β -hydrolase fold, as seen in other haloalkane dehalogenases. Unlike the core domain, the cap domain varied in the number and orientations of helices among haloalkane dehalogenases, and the cap domain (residues 133 to 213) of LinB_{MI} was composed of four 3₁₀ and six α -helices. The crystal structures of the wild type and the seven mutants of LinB_{MI} were very similar to one another, with root mean square deviations (RMSDs) for C α atoms (residues 2 to 295) of 0.095 to 0.31 Å. However, the structural comparisons among wild-type LinB_{MI}, LinB_{UT}, and the seven mutants of LinB_{MI} indicated that each mutant except the T81A mutant caused a small conformational change in the access tunnels or the active site that resulted in a reduction in the first and second-step dehalogenation activities of LinB_{UT} compared with those of LinB_{MI}.

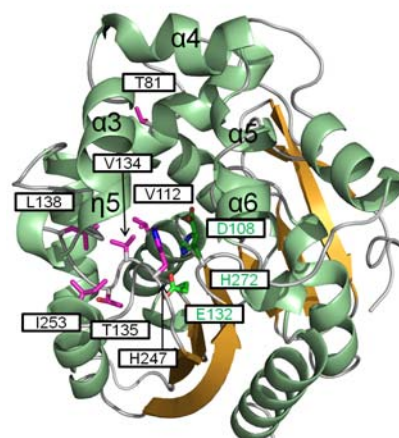


Fig. 1: Structure of wild-type LinB_{MI}.

References

- [1] Ito *et al.*, *Arch. Microbiol.* **188**, 313–325. (2007).
- [2] Nagata *et al.*, *Appl. Environ. Microbiol.* **71**, 2183–2185. (2005).

*amtanok@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

Interactive Crystallization Behavior of Double Crystalline Block Copolymers with Close Crystallizable Temperatures

Liang Huang, Gaito Kiyofuji and Shuichi Nojima*

Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, H125, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan

1 Introduction

Morphology formation in double crystalline diblock copolymers is extremely complicated due to an interplay between two kinds of crystallization starting from the molten microdomain structure. The relative position of crystallizable temperatures of two blocks is an important factor to control the crystallization behavior. In our previous work¹, we investigated the non-isothermal crystallization behavior of crystalline-crystalline diblock copolymers with close crystallizable temperatures, poly(β -propiolactone)-*block*-polyethylene (PPL-*b*-PE), and found that when the crystallization rate of one block was large, that of the other block was small, suggesting simultaneous crystallization. In this study, we investigate the isothermal crystallization behavior of PPL-*b*-PE.

2 Experiment

Samples Four PPL-*b*-PE copolymers were synthesized using anion polymerization. The samples were named as PL-PE10, PL-PE15, PL-PE20, and PL-PE51, where the numeral in the sample code represents the mole% of 1,2-addition for ethylene monomers in PE blocks. The volume fraction of PPL blocks was around 0.5 for all copolymers

Measurements The microdomain structure was investigated using small-angle X-ray scattering with synchrotron radiation (SR-SAXS), which was performed at beam line BL-10C in KEK-PF. The isothermal crystallization behavior was also observed using time-resolved SR-SAXS, and independently using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

3 Results and Discussion

The SR-SAXS curves from molten and crystallized samples have several scattering peaks, the angular positions of which exactly correspond to a ratio of 1: 2: 3. This indicates that the lamellar microdomain structure is formed in the melt and the lamellar morphology after crystallization. Fig.1 shows the time (t) dependence of the primary peak intensity (black) and long period (blue) for PL-PE10 and PL-PE51 when isothermally crystallized at 55 °C. For PL-PE10, the long period is almost constant (41 - 42 nm) irrespective of t , indicating that the lamellar microdomain is preserved during the crystallization of PPL blocks. This fact suggests that the advance crystallization of PE blocks makes the microdomain structure stable against the subsequent crystallization of PPL blocks. In addition, the primary peak intensity increases monotonously with increasing t at small t (< 230 s).

The long period of PL-PE51 increases significantly at the early stage of crystallization of PPL blocks. That is, it increases from 42 nm to 47 nm, as shown in Fig.1-b. It is interesting to find that the crystallization time when the long period sharply increases corresponds to the peak intensity minimum for PL-PE51 (arrow). We can successfully explain this fact by considering that lamellar microdomains are replaced with the crystallized lamellar morphology by the crystallization of PPL blocks.

We concluded from these results that the prompt crystallization of PE blocks coupled with the strong block incompatibility reinforced the lamellar microdomain structure and made it stable against the subsequent crystallization of PPL blocks to result in double crystallized lamellar microdomains.

1 J. Matsumoto et al., *Photon Factory Activity Report 2010*, **28**, 162(2011).

*snojima@polymer.titech.ac.jp

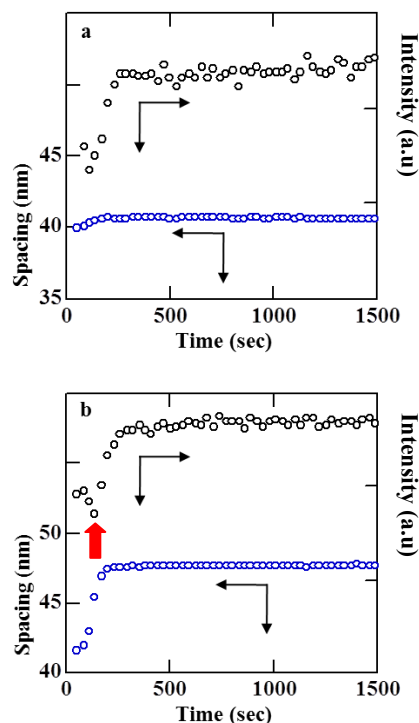


Fig. 1: Long period and primary peak intensity plotted against crystallization time for PL-PE10 (a) and PL-PE51 (b) isothermally crystallized at 55 °C.

Crystallographic analysis of haloalkane dehalogenase DatA from *Agrobacterium tumefaciens* C58

Tomoko Mase, Hideya Yabuki, Masahiko Okai, Jun Ohtsuka, Fabiana Lica Imai, Masaru Tanokura*
Department of Applied Biological Chemistry, Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
University of Tokyo, Tokyo 113-8657, Japan

1 Introduction

Haloalkane dehalogenases (HLDs) are enzymes that catalyze the hydrolytic cleavage of carbon-halogen bonds in halogenated compounds to form the corresponding alcohol and halide-ion products.

Agrobacterium tumefaciens is a plant pathogen with the characteristic ability to transfer a defined segment of DNA to a host plant, generating gall tumors [1]. The gene encoding DatA is located on the Ti plasmid of *A. tumefaciens* C58 as open reading frame *atu6064*. The haloalkane dehalogenase DatA from *A. tumefaciens* C58 (34 kDa) belongs to the HLD-II subfamily and the SSG-IV subfamily. Both subfamilies have a characteristic catalytic pentad composed of Asp-His-Glu (the catalytic triad involved in the hydrolysis reaction) and Asn-Trp (the residues forming the halide-binding site that stabilizes the released halide ion). Interestingly, DatA differs from other known enzymes in these subfamilies in that one of the residues in its halide-binding site is a tyrosine (Tyr109) instead of the tryptophan that is conserved in the other members. There is no structural information that shows that tyrosine contributes to the stabilization of the released halide ions in HLDs. To elucidate the role of the tyrosine residue (Tyr109) in the catalytic mechanism of DatA, we have crystallized and performed preliminary X-ray diffraction analysis of DatA from *A. tumefaciens* C58.

2 Experimental

A DatA expression plasmid constructed by inserting the *datA* gene (GenBank accession No. BAJ23993) under the control of the *tac* promoter into the pAQN vector [2] was transformed into *Escherichia coli* Rosetta (DE3) cells for protein expression. Recombinant DatA was purified by two column-chromatography steps. In the initial trials, crystals of DatA appeared after a few days in a drop consisting of equal volumes of protein solution and solution No. 38 of Wizard I (0.1 M CHES pH 9.5, 1.0 M potassium sodium tartrate, 0.2 M lithium sulfate) at 293 K. The best crystal of DatA was obtained using a reservoir solution consisting of 0.1 M CHES pH 8.6, 1.0 M potassium sodium tartrate, 0.2 M lithium sulfate, 0.01 M barium chloride at 293 K.

3 Results and Discussion

The best crystal diffracted X-rays to 1.70 Å resolution. The crystal belonged to the primitive tetragonal space group *P422*, with unit-cell parameters $a = b = 123.7$, $c = 88.1$ Å. The crystal contained two molecules per

asymmetric unit according to the Matthews coefficient ($V_M = 2.45 \text{ \AA}^3 \text{ Da}^{-1}$), corresponding to a solvent content of 49.9%. The data-collection statistics are summarized in Table 1. Molecular replacement searches were performed using the program MOLREP from the CCP4 program package. The coordinates of the haloalkane dehalogenase Rv2579 from *Mycobacterium tuberculosis* (PDB entry 2qvb), which showed 37% sequence identity to DatA, were used as a search model. Model building and refinement are in progress.

Table 1: Data collection statistics for DatA.

Beamline	Photon Factory NE-3A
Space group	<i>P422</i>
Unit-cell parameters (Å)	$a = b = 123.7$, $c = 88.1$
Wavelength (Å)	1.0000
Resolution (Å)	50 – 1.70 (1.75 – 1.70)
No. of observations	1563053 (72718)
No. of unique reflections	75138 (5375)
Data completeness (%)	99.8 (97.7)
Redundancy	20.8 (13.5)
$R_{\text{merge}}^{\dagger}$	0.053 (0.362)
$\langle I \rangle / \langle \sigma(I) \rangle$	43.7 (8.6)

Values in parentheses are for the highest-resolution shell.
 $R_{\text{merge}}^{\dagger} = \sum_{hkl} \sum_i |I(hkl)_i - \langle I(hkl) \rangle| / \sum_{hkl} \sum_i I(hkl)_i$, where $I(hkl)_i$ is the intensity of reflection hkl and $\langle I(hkl) \rangle$ is the mean intensity of reflection hkl .

References

- [1] Wood *et al.*, *Science* **294**, 2317-2323 (2001).
- [2] Hasan *et al.*, *Appl. Environ. Microbiol.* **77**, 1881-1884 (2011).

*amtanok@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

Crystallographic and NMR evidence for flexibility in oligosaccharyltransferases and its catalytic significance

James Nyirenda¹, Shunsuke Matsumoto¹, Takashi Saitoh¹, Nobuo Maita², Nobuo N Noda³, Fuyuhiko Inagaki³, and Daisuke Kohda¹

¹Kyushu University, Fukuoka 812-8582, Japan

²Tokushima University, Tokushima 770-8503, Japan

³Hokkaido University, Sapporo 060-0812, Japan

1 Introduction

Asparagine-linked glycosylation (N-glycosylation) of proteins is widespread not only in eukaryotes, but also in archaea and some eubacteria. Oligosaccharyltransferase (OST) creates the oligosaccharide-asparagine bond by transferring glycan from a lipid-linked oligosaccharide (LLO) to asparagine residues in the N-glycosylation sequon, Asn-X-Ser/Thr ($X \neq \text{Pro}$). OST is a multi-subunit membrane protein complex in higher eukaryotes, and a single-subunit membrane protein in lower eukaryotes, archaea and eubacteria. The catalytic subunit of the OST enzyme has a common evolutionary origin, but is referred to as STT3 in eukaryotes, AglB in archaea, and PglB in eubacteria. The STT3/AglB/PglB proteins consist of an N-terminal multi-span transmembrane region and a soluble C-terminal, globular domain. Multiple STT3/AglB/PglB proteins may be encoded in a single genome. As exemplified by the AglBs referred to in this study, *Archaeoglobus fulgidus* contains three paralogs. We discriminate among these archaeal paralogs with a letter plus an optional number, such as L (long) or S1 (short, number 1).

We previously determined the crystal structures of the C-terminal globular domains of *Pyrococcus furiosus* AglB-L [1], *Archaeoglobus fulgidus* AgB-S1 [2], and *Campylobacter jejuni* PglB [3]. The comparison of the three crystal structures unexpectedly revealed significant local variations in the conformations of about 25-residue segments in the C-terminal globular domains [2].

2 Experiment

The C-terminal domain of *P. horikoshii* AglB-L was crystallized in 0.1M bis-Tris propane-HCl (pH 7.5), containing 0.2 M sodium citrate and 15% w/v PEG3350, at 293 K in hanging drops within 4 days. The C-terminal domain of *A. fulgidus* AglB-S2 was crystallized in 0.1 M MES-NaOH (pH 6.0), containing 0.1 M MgCl₂ and 10% w/v PEG3350, at 293 K in hanging drops within 1 day. Crystals were soaked in the reservoir solutions containing 20% glycerol for *P. horikoshii* AglB-L and 20% ethylene glycol for *A. fulgidus* AglB-S2, for cryoprotection.

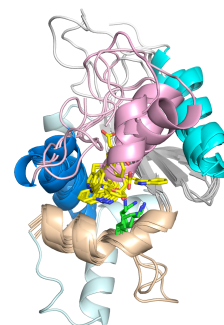
Structure determinations were performed by the molecular replacement. The *P. horikoshii* AglB-L crystals belonged to the space group $P2_12_12_1$ with unit cell parameters, $a = 83.5 \text{ \AA}$, $b = 94.8 \text{ \AA}$, $c = 186.4 \text{ \AA}$, and diffracted to a resolution of 2.7 \AA at beamline 17A, PF. The structure was refined to R/R_{free} of $0.171/0.214$. The *A. fulgidus* AglB-S2 crystals belonged to the space group

$P3_1$ with unit cell parameters, $a = b = 111.2 \text{ \AA}$, $c = 36.7 \text{ \AA}$, and diffracted to a resolution of 1.94 \AA at beamline 17A, PF. The structure was refined to R/R_{free} of $0.188/0.219$. The atomic coordinates have been deposited in the Protein Data Bank, with the accession code 3VU1 and 3VU0.

3 Results and Discussion

We have determined two crystal structures of the C-terminal globular domains of archaeal AglBs, *P. horikoshii* AglB-L and *A. fulgidus* AglB-S2 [4]. The one-to-one structural comparison of the five crystal structures indicated that the C-terminal globular domains of the AglB/PglB proteins contained a special plastic segment (Fig. 1), and identified the resting state conformation of the plastic segment, free of crystal contact effects. We characterized its dynamic properties in solution by ¹⁵N NMR relaxation analyses. Intriguingly, the mobile region contains the binding pocket for the recognition of the +2 Ser/Thr residue in the consensus sequence. In agreement, the flexibility restriction forced by an engineered disulfide crosslink abolished the enzymatic activity, and its cleavage fully restored activity. These results suggest the necessity of multiple conformational states in the reaction. The dynamic nature of the Ser/Thr pocket could facilitate the efficient scanning of N-glycosylation sequons along nascent polypeptide chains

Fig. 1: Superposition of the CC structural unit in the five crystal structures of the C-terminal globular domains of the AglB/PglB proteins. The region that exhibits large plasticity includes the WWDYG motif (yellow side chains) and the following α -helical and loop regions (pink backbones). The overall structure of the *A. fulgidus* AglB-S2 was overlaid in pale cyan, as a visual aid.



References

- [1] M. Igura *et al.*, EMBO J **27** (2008) 234.
 - [2] S. Matsumoto *et al.*, Biochemistry **51** (2012) 4157.
 - [3] N. Maita *et al.*, J. Biol. Chem. **285** (2010) 4941.
 - [4] J. Nyirenda *et al.*, Structure **21** (2013) 32.
- * kohda@bioreg.kyushu-u.ac.jp

Crystal Structure Analysis of ADP-ribosylating Enzyme and Substrate Protein Complex

Hideaki Tsuge* and Toshiharu Tsurumura

Faculty of Life Sciences, Kyoto Sangyo University, Kamigamo-Motoyama, Kyoto 603-8555, Japan

1 Introduction

ADP-ribosylating toxins (ADPRTs) facilitate scission of the N-glycosyl bond between nicotinamide and the N-ribose of NAD and transfer the ADP-ribose moiety to target proteins. ADPRTs are classified into four families based on their respective targets. Type IV ADPRTs (Ia, C2I, and SpvB) ADP-ribosylates actin and this activity severely reduces the ability of actin to undergo polymerization, leading to disruption of the cytoskeletal architecture and cell death. Recently we resolved the first crystal structure of Ia in complex with actin and the non-hydrolyzable NAD⁺ analog β TAD [1]; however, the structures of the NAD⁺ bound form (NAD⁺-Ia-actin) and the ADP-ribosylated form (Ia-ADP-ribosylated (ADPR)-actin) remain uncertain. Here we report high-resolution structures of NAD⁺-Ia-actin and Ia-ADPR-actin obtained by soaking apo-Ia-actin crystal with NAD⁺ under different conditions.

2 Experiment

We were able to produce small apo-Ia-actin crystals, after which we refined the crystallization conditions to grow larger crystals. Using these crystals, we applied the soaking with NAD⁺ under different conditions, and we obtained each data set of NAD⁺-Ia-actin and Ia-ADPR-actin at 1.75 Å and 2.2 Å resolution, respectively [2]. Specifically, soaking apo-Ia(wt)-actin crystals with 10 mM NAD⁺ in cryo-protectant containing 30% ethylene glycol for 30 min at room temperature yielded NAD⁺-Ia-actin, while soaking the complex with 10 mM NAD⁺ in mother liquor for 30 min at room temperature yielded Ia-ADPR-actin.

3 Results and Discussion

With NAD⁺-Ia-actin, the difference map showed a clear NAD⁺ electron density (**Fig 1**). With Ia-ADPR-actin, the 2Fo-Fc maps showed obvious differences from NAD⁺-Ia-actin, including the presence of an ADP-ribosylated arginine density instead of NAD⁺ (**Fig 2**). In NAD⁺-Ia-actin, the NAD⁺ conformation is highly folded, as is seen in all ARTs. That is, the ADP moiety was gripped by Ia via Asn335, Gln300, Arg295 and Arg352, and the folded nicotinamide makes a hydrogen bond with the Arg296 main chain carbonyl and nitrogen. In Ia-ADPR-actin, the ADP moiety is gripped by the same residues as in NAD⁺-Ia-actin, but N-ribose was largely moved to Arg177 of actin after nicotinamide cleavage. It is important to note that there are no water molecules close to NC1 of N-ribose, which suggests that actin prevents unfavorable reactions from proceeding (NADase) by making water

molecules unavailable. Thus we revealed the structure of the NAD⁺-Ia-actin and Ia-ADPR-actin complexes, providing insight into the reaction mechanism of ADP ribosylation.

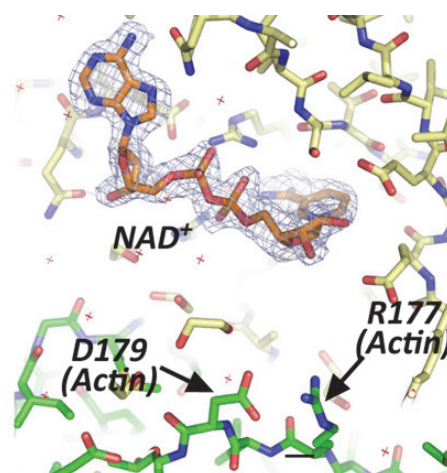


Fig. 1: NAD⁺ 2Fo-Fc density

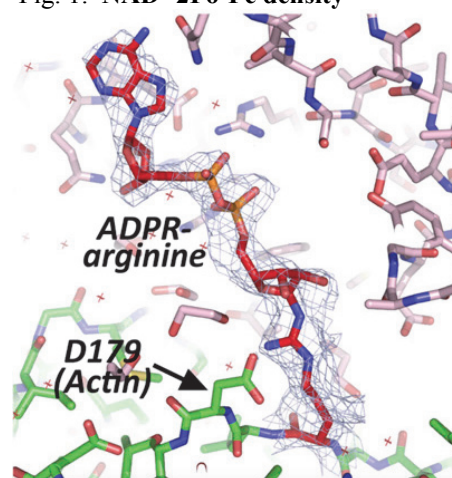


Fig. 2: ADP-ribosylated arginine 2Fo-Fc density

Acknowledgement

We thank the staff at KEK-PF for the data collection. This work supported in part by a Strategic Research Foundation Grant-aided Project for Private Universities, MEXT of Japan and Grants-in-Aid for Scientific Research, MEXT of Japan.

References

- [1] Tsuge H *et al.*, *Proc Natl Acad Sci USA*, **105**, 7399-7404 (2008)
- [2] Tsurumura T *et al.*, *Proc Natl Acad Sci USA*, **110**, 4267-4272 (2013)

* tsuge@cc.kyoto-su.ac.jp

自然免疫系 RNA 認識受容体 TLR8 の結晶構造解析 Crystallography of innate immune TLR8 receptor recognizing viral RNA

大戸梅治*, 丹治裕美, 清水敏之
東京大学大学院薬学系研究科

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

1 はじめに

自然免疫は微生物やウイルスの感染に対する生体の初期防御反応であり、微生物の構成成分は主に Toll-like receptor (TLRs) などの受容体により認識され、様々な免疫応答を引き起こす。

TLR8 (および TLR7) は、ウイルス由来の一本鎖 RNA を認識する受容体であり、炎症、抗ウイルス応答を引き起こす。また、TLR7/8 は、合成低分子化合物によっても活性化されることが知られており、これらの TLR7/8 を活性化または阻害する化合物は、抗ウイルス薬、がん、アレルギーに対する治療薬として働くことが期待されている。これまで、TLR7/8 がどのようにして RNA またはこれらの低分子化合物により活性化され細胞内へ情報を伝えるのかについての詳細な機構は不明であった。本研究では、リガンド非結合型 TLR8 と合成低分子リガンド結合型 TLR8 の結晶構造を分解能 2.0~2.7 Å で明らかにした。

2 実験

ヒト TLR8 細胞外ドメイン全長の C 末端にプロテイン A タグを付け、キフネンシン存在下でショウジョウバエ S2 細胞を用いて分泌発現を行った。精製サンプルを用いて結晶化を行い、リガンド非結合型で 1 種、リガンド結合型で 5 種 (CL097, CL075, R848 form1, R848 form2, R848 form3) の結晶が得られた。TLR8/R848 form1 の結晶の重原子誘導置換体 (Pt, Cs) を作成して位相を決定し、他の結晶構造は分子置換法で構造解析を行った。最終的にリガンド非結合型は 2.3 Å、リガンド結合型は 2.0-2.7 Å で構造決定した。

3 結果および考察

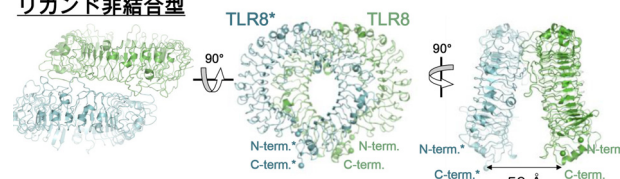
TLR8 は発現させた時点でロイシンリッチリピート (LRR) 14 と LRR 15 の間の長い挿入ループ (Z-loop) の部分で切断されていた。TLR8 の単量体構造では、Z-loop で切断を受けているにも関わらず、N 末端側と C 末端側が会合した一連の馬蹄形の LRR 構造を保持していた。

結晶構造では、リガンド非結合状態、リガンド結合状態、いずれも 2 量体であった。いずれも 2 分子の C 末端同士が近接した m 字型の 2 量体を形成していた。C 末端同士の距離はリガンド非結合状態が約 50 Å であるのに対して、リガンド結合状態では約

30 Å と接近していた。リガンドは 2 量体中の、2 回軸で関係づけられる 2 ヶ所に結合していた。リガンド非結合状態では、2 量体界面は 1,290 Å² であるのに対して、リガンド結合状態では 2,150 Å² と顕著に増大していた。リガンドが結合することでより安定な 2 量体へと構造変化して、それに伴い、2 分子の C 末端同士が近接する。さらに、細胞内のシグナル伝達ドメインである TIR ドメインが近接しシグナルが伝わるのが予想される。

上記の 2 量体の再構成によるシグナル伝達機構は、これまで考えられてきたリガンド依存的に TLR が 2 量体化するという機構とは異なるものである。この機構は TLR8 に特異的なのか、それとも、TLR7, TLR8, TLR9 のサブファミリーに共通していることなのか、今後の研究で明らかにしていく予定である。

リガンド非結合型



リガンド結合型 (CL097)

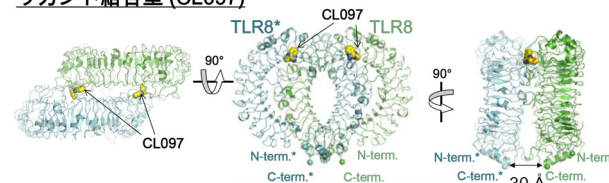


図 1 : TLR8 の 2 量体構造

謝辞

PF のビームラインスタッフの方々にはいつも大変お世話になっております。感謝いたします。

参考文献

[1] Tanji, H., Ohto, U., Shibata, T., Miyake, K., and Shimizu, T. (2013). Structural reorganization of the dimer of Toll like receptor 8 induced by agonistic ligands. *Science* **339**, 1426-1469.

* umeji@mol.f.u-tokyo.ac.jp

突起膜形成のタンパク質構造基盤

Structural analyses of the proteins that generate membrane protrusion

伊藤弓弦^{1,*}, 末次志郎¹¹ 東京大学分子細胞生物学研究所, 〒113-0032 東京都文京区弥生 1-1-1Yuzuru Itoh^{1,*} and Shiro Suetsugu¹¹Institute of Molecular and Cellular Biosciences, the University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0032, Japan

1 はじめに

細胞膜や内膜に結合し、膜を変形させるタンパク質ドメインとして BAR ドメイン群 (N-BAR、F-BAR、I-BAR) が注目されている。これらは共通して三日月状の立体構造をとり、細胞の内側から膜に結合して、立体構造に応じた曲率で膜を変形させ、陥入構造や突起構造を形成する (図 1)。BAR ドメイン群のうち、N-BAR ドメインと F-BAR ドメインがクラスリン被覆ピット等の陥入構造の形成を担い、I-BAR ドメインがフィロポディア等の突起構造の形成を担う。

ヒトは 70 種類以上の BAR ドメインタンパク質を有しているが、I-BAR ドメインを持つタンパク質は 3 種類しか存在しない。そのため、I-BAR ドメインだけでは多様な細胞突起構造に対応しきれないと考えられている。実際、F-BAR ドメインを持つタンパク質である srGAP と GAS7 は、他の F-BAR ドメインタンパク質と異なり、細胞突起を誘導することが報告されている [1] [2]。また、N-BAR ドメインタンパク質である Pick1 も神経突起の形成に関与するため [3]、突起膜形成を担う可能性がある。

本課題では、細胞突起を誘導するタンパク質の結晶構造解析を行い、F-BAR または N-BAR でありながら突起膜を形成するメカニズムの解明を目指した。

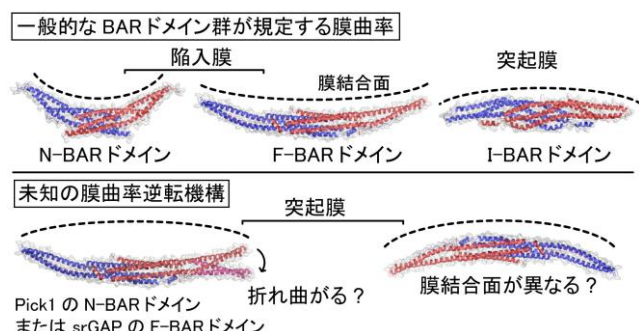


図 1 : BAR ドメイン群が規定する膜曲率

2 実験

Pick1, srGAP, GAS7 を大腸菌内で発現させて精製し、結晶化を試みた。得られた結晶を BL-5A、

BL-17A, NE3A, NW12A において、X 線回折実験を行った。

3 結果および考察

Pick1 は、全長および N-BAR ドメイン断片の発現と精製は成功したが、結晶を得ることはできなかった。

srGAP は、ヒトに存在する 4 つのパラログのうち、3 つの発現、精製、結晶化を試みた。srGAP は N 末端側に F-BAR ドメイン、中央に GAP ドメイン、C 末端側に SH3 ドメインを持っている (図 2)。F-BAR ドメインのみ、F-BAR ドメインと GAP ドメインを含む領域、F-BAR ドメインから SH3 ドメインまでの領域をそれぞれ発現させ、精製することができた。それらの結晶化を試みたところ、srGAP3 の F-BAR ドメインのみ結晶化に成功した (図 3)。しかしながら、結晶が小さかったため回折データを収集することはできなかった。結晶の大型化を試みているが今のところ成功していない。今後も結晶化条件の検討を続け、構造決定に十分な回折データの収集を目指す。

GAS7 は N 末端側に SH3 ドメイン、C 末端側に F-BAR ドメインを持つタンパク質である。全長と F-BAR ドメイン断片の発現、結晶化を試みたところ、どちらも比較的大型の結晶を得ることができた (図 3)。また、位相決定のためのセレノメチオニン置換体の結晶化にも成功している。2012 年度では回折データを収集できなかったが、今後、構造決定に成功する可能性は高いと考えている。

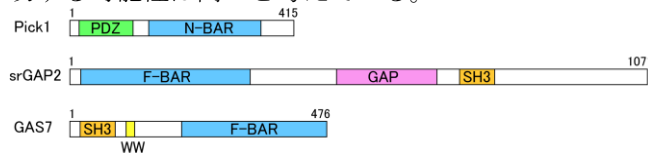


図 2 : ドメイン構成

4 まとめ

課題の有効期間中に構造決定することはできなかったが、今後、構造決定に成功する可能性が高いと思われる。

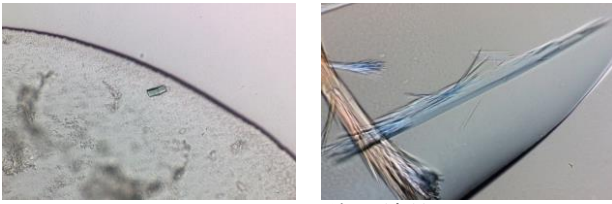


図 3 : F-BAR ドメイン断片の結晶
(左 : srGAP3、右 : GAS7)

参考文献

- [1] S. Guerrier *et al.*, *Cell* **138**, 990 (2009).
- [2] J. You *et al.*, *J. Biol. Chem.* **285**, 11652 (2010).
- [3] D. Rocca *et al.*, *Nat. Cell. Biol.* **10**, 259 (2008).

* yuzuruitoh@iam.u-tokyo.ac.jp

出芽酵母由来 Tup1 の N 末端ドメインの結晶構造解析 Crystal structure of Tup1 N-terminal domain from *Saccharomyces cerevisiae*

松村浩由^{1*}, 中村太一¹, 日下菜花², 田中直子², 井上豪¹, 向由起夫²

¹大阪大学大学院工学研究科、〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

²長浜バイオ大学バイオサイエンス学科、〒526-0829 滋賀県長浜市田村町 1266

1 はじめに

Tup1-Cyc8 コリプレッサーは、真核生物に広く保存された転写抑制因子であり、性分化、グルコース、酸素、DNA 損傷などによって制御される 180 種類以上の遺伝子の転写抑制に関わっている。Tup1-Cyc8 は、自己 4 量体化した Tup1 と 1 分子の Cyc8 から構成されており、RNA ポリメラーゼを含む転写装置やヒストン H3/H4 と相互作用することで転写抑制を行うと考えられている。

これまで我々は、Tup1-Cyc8 全長の構造解析に取り組んできたが結晶が得られなかったため、Tup1 の N 末端ドメインに着目し X 線結晶構造解析に取り組んだ。Tup1 の N 末端ドメイン(1-92 残基)は、Cyc8 との結合と自己四量体の形成に必須のドメインであるため機能面で特に重要とされてきたが、その立体構造は不明であった。

2 実験

組み替え大腸菌を用いて Tup1 の N 末端ドメイン(1-92 残基)を発現させ、精製した後、結晶化を行った。結晶化方法としては、シッティングドロップ蒸気拡散法を用い、沈殿剤として 10 % (v/v) 2-propanol と 0.2 M LiSO₄、緩衝液 0.1 M phosphate-citrate (pH 4.2) を用いた。得られた単結晶を、KEK BL1A, 17A にて X 線回折実験を行った。その結果、1.9Å 分解能の回折強度データを収集することができた。さらに、SeMet 置換体結晶を作製し、SAD 法によって位相を決定した。最終的に 1.9Å 分解能で Tup1 の N 末端ドメインの構造を決定した[1]。

3 結果および考察

構造解析の結果、Tup1 の N 末端ドメインは 1 本の α -ヘリックスを形成しており、さらにそれが 4 本集合してテトラマーを形成している様子が明らかとなった(図 1)。各 α -ヘリックスは逆平行の 4 ヘリ

ックスバンドルを形成しており、テトラマー分子の大きさは約 130 × 25 × 25 Å であった。

Tup1 の N 末端ドメインのテトラマーはコイルドコイルと呼ばれるモチーフによって安定化されていた。このモチーフは 7 残基の反復構造からなっており、その反復構造のうち 1、4、7 番目に位置する疎水性アミノ酸が隣接分子との相互作用に関わることが知られている。Tup1 の N 末端ドメインの構造では、これら疎水性アミノ酸のほとんどが N 末端および C 末端に局在していることが分かった。さらに、これらのアミノ酸を変異すると Cyc8 との相互作用、ならびに Tup1 の転写抑制能が欠損することが分かった。このように、これらの疎水性アミノ酸が、構造・機能の両面においての重要であることが明らかとなった。

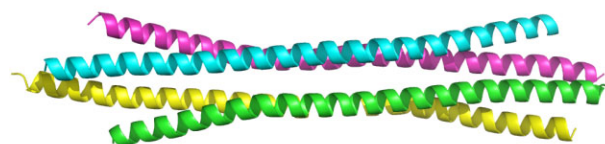


図 1 : Tup1 の N 末端ドメインの立体構造

4 まとめ

本研究によって Tup1 の自己集合様式、ならびにその構造安定性と機能との相関が明らかとなった。

謝辞

ビームラインサイエンティストの方々には回折強度データの収集に当たり大変御世話になりました。この場をお借りし深く感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Matsumura, et al., *J. Biol. Chem.* **287**, (2012) 75-86. * matsumura@chem.eng.osaka-u.ac.jp

Crystallization and preliminary X-ray analysis of L-serine 3-dehydrogenase complexed with NAD(P)⁺ from *Pyrobaculum calidifontis*

Kazunari Yoneda*¹, Haruhiko Sakuraba², Tomohiro Araki¹, Toshihisa Ohshima³

¹Department of Bioscience, School of Agriculture, Tokai University, Aso, Kumamoto, Japan

²Department of Applied Biological Science, Faculty of Agriculture, Kagawa University, 2393 Ikenobe, Miki-cho, Kita-gun, Kagawa761-0795, Japan

³ Department of Biomedical Engineering, Osaka Institute of Technology, Osaka, Japan

Introduction

L-Serine dehydrogenase (L-SerDH; EC 1.1.1.276) catalyzes the dehydrogenation of L-serine in the presence of NAD(P)⁺. This enzyme catalyzes dehydrogenation at the β -carbon (C3) position of L-serine. The suspected product of the reaction is 2-aminomalonnate semialdehyde, which nonenzymatically decomposes into 2-aminoacetaldehyde and CO₂.

Currently, no L-SerDH has been so far reported in archaea, the third domain of life, or in hyperthermophiles. Within the genomic sequence of an aerobic hyperthermophilic archaeon, *Pyrobaculum calidifontis*, we found a gene (open reading frame identification number Pcal_0699) whose predicted amino acid sequence exhibits 36% identity with that of *P. aeruginosa* L-SerDH. Moreover, we succeeded in the expression of the gene in *E. coli* and confirmed that the gene product surely exhibits L-SerDH activity [1]. The *P. calidifontis* enzyme is probably the most thermostable L-SerDH described to date, which makes this enzyme potentially useful for stereospecific synthesis of L-serine and measurement of L-serine in foods and in a variety of other environments. The structure information of this thermostable L-SerDH may be available for the development of its application. In the present study, we describe the crystallization and preliminary X-ray analysis of *P. calidifontis* L-SerDH, as well as the expression of the gene in *E. coli*, as a first step in the structural analysis of L-SerDHs from archaeal strains.

Materials and Methods

Initial screening for crystallization was carried out with CrystalScreen and CrystalScreen 2 at 293 K using the sitting-drop vapor diffusion method.

The NAD(P)⁺-dependent L-SerDH crystal was flash-cooled in liquid nitrogen at 100 K. Diffraction data were collected at 1.57 Å resolution using monochromated radiation of wavelength 1.0 Å and an ADSC CCD detector system on the NE3A beamline at the Photon Factory, Tsukuba, Japan. The oscillation angle per image was set to 1°. The crystal-to-detector distance was 184 mm. The data were processed using *HKL-2000*.

Results and Discussion

The diffraction-quality crystal (maximum dimensions of 0.6 × 0.2 × 0.1 mm; Fig. 1) was obtained within two weeks using a reservoir solution composed of

1.9-2.0 M ammonium sulfate, 100 mM acetate buffer (pH 4.5).

The crystals belonged to the monoclinic space group C2. The R_{merge} value in the highest resolution shell (5.9%) indicates that the crystals are diffracting far better than 1.57 Å (Fig. 2). Assuming one protein molecule in the asymmetric unit, the crystal volume per enzyme mass (V_M) and the solvent content were calculated to be 3.0 Å³ Da⁻¹ and 59.8%, respectively, which are within the frequently observed ranges for protein crystals.

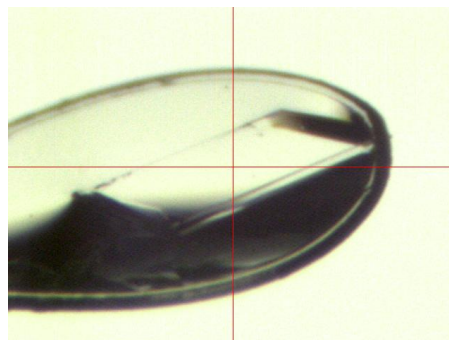


Figure1 Monoclinic crystal of *P. calidifontis* L-SerDH. Maximum dimensions of the crystal are 0.6 × 0.2 × 0.1 mm.

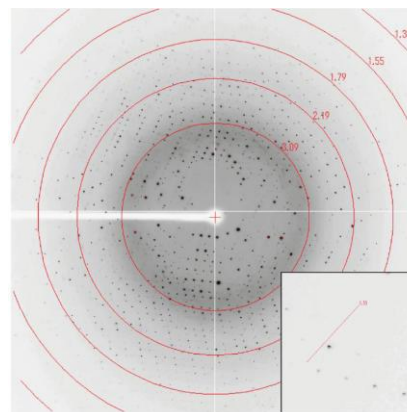


Figure2 X-ray diffraction of a *P. calidifontis* L-SerDH crystal. The high-resolution area is enlarged (insert).

References

- [1] K. Yoneda *et al.*, *Acta Crystallographica Section F* (2013) **F69**, 134-136.

* kyoned@agri.u-tokai.ac.jp

ヤムイモ貯蔵タンパク質 Dioscorin の X 線結晶構造解析 X-ray Crystallography of Yam Storage Protein Dioscorin

薛友林¹, 宮川拓也¹, 澤野頼子¹, 秦野賢一², 田之倉 優^{1,*}

¹ 東京大学大学院農学生命科学研究科, 〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1

² 群馬大学工学部, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

You-Lin Xue¹, Takuya Miyakawa¹, Yoriko Sawano¹, Ken-ichi Hatano² and Masaru Tanokura^{1,*}

¹ Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

² Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

1 はじめに

ヤムイモ (*Dioscorea* sp.) に含まれる全タンパク質の 85% を占めているのが、dioscorin と呼ばれる貯蔵タンパク質である。我々はこれまでに、*Dioscorea japonica* から dioscorin の 4 種類のアイソフォームを同定し、それらが糖鎖修飾を受けていることを明らかにした[1]。D. japonica 由来の dioscorin はそのアイソフォームの種類によらず、トリプシン阻害活性、炭酸脱水素酵素 (carbonic anhydrase, CA) 活性、デヒドロアスコルビン酸 (dehydroascorbate, DHA) 還元活性などの複数の生化学的な活性を有しており、CA 活性及び DHA 還元活性は、dioscorin の糖鎖修飾により増強されることも示されている[1]。また、Dioscorin はマクロファージを活性化し免疫調節作用を示すことも報告されている。Dioscorin のアミノ酸配列からは、dioscorin が各活性に対応した複数のドメインにより構成されている可能性は示唆されておらず、dioscorin の多機能性の理解には立体構造の取得が不可欠である。本研究では、dioscorin の各活性を担う機能部位の同定、各活性の構造基盤及び酵素反応メカニズムの解明を目指し、Photon Factory のビームラインを利用して dioscorin の X 線結晶構造解析を実施した。

2 実験

D. japonica からクローニングした dioscorin アイソフォーム 4 (dioscorin-4) を pET28a ベクターに挿入し、大腸菌 Rosetta(DE3) でタンパク質発現を行った。His タグを利用した Ni アフィニティー精製後に thrombin を用いて His タグを除去し、さらにイオン交換カラムに供することで、dioscorin-4 を SDS-PAGE 上でほぼ単一にまで精製した。20 mg/ml に濃縮した dioscorin-4 について結晶化スクリーニングを行い、最終的に 0.1 M CAPS (pH 10), 0.2 M lithium sulfate, 1.8 M ammonium sulfate を沈殿剤溶液として 5°C で蒸気拡散法により結晶化した。30% ethylene glycol を含む抗凍結剤を用いて結晶を液体窒素下で凍結し、PF AR-NW12 ビームラインにおいて X 線回折実験を行い、XDS で X 線回折データを処理した。

3 結果および考察

波長 1.0000 Å、露光時間 2 秒で分解能 2.11 Å の X 線回折データを取得した (図 1)。空間群は C222₁ で、格子定数は $a = 83.5$ Å, $b = 156.8$ Å, $c = 83.6$ Å であった[2]。Neisseria gonorrhoeae 由来炭酸脱水素酵素の結晶構造 (PDB id: 1KOP, 相同性 32%) を鋳型として MOLREP を用いて分子置換を行い、dioscorin-4 の結晶構造を決定した。非対称単位中に 2 分子の dioscorin-4 が観測され、この結晶構造から dioscorin-4 は単一のドメイン構造であることが示された。さらに、典型的な炭酸脱水素酵素の構造と比較し、触媒部位を構成するアミノ酸残基が異なることが明らかになった。

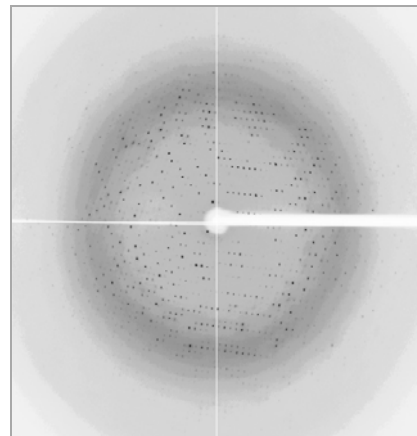


図 1 : Dioscorin の X 線回折像

4 まとめ

Dioscorin-4 の結晶構造を分解能 2.11 Å で決定したことにより、dioscorin の多機能性を説明する構造基盤の解明が進むものと期待される。

参考文献

- [1] Y.L. Xue *et al.*, *Plant Sci.* **183**, 14-19 (2012).
[2] Y.L. Xue *et al.*, *Acta Crystallog. Sect F*, **68**, 193-195 (2012).

* amtanok@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

超濃厚・超低塩濃度水溶液中でのリゾチームのコロイド結晶化・結晶化 とそれらの結晶構造解析

Colloidal crystallization, crystallization and structure analysis of highly concentrated lysozyme molecules in very dilute electrolyte solution

鈴木良尚^{1*}, 山田悠介²

¹徳島大学ソシオテクノサイエンス研究部、〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1

²KEK-PF 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

ほとんどのタンパク質結晶は沈殿剤を使って結晶化されているが、多くの“柔らかい”タンパク質が結晶化できていない。これは、主に構造が大きく揺らいだまま無理やり引力によりひきつけたことによる不規則な凝集体形成ものと考えられる。

もし、タンパク質結晶を通常の引力結晶ではなく、斥力的な相互作用を利用したコロイド結晶にすることができるのであれば、これらの柔らかいタンパク質の結晶化の可能性は増加すると考えられる。

筆者らは、沈殿剤を用いず、濃縮のみによって得られたニワトリ卵白リゾチームが針状の単結晶の回折スポットから、格子定数レベルでは、NaClによる塩析によって、数多く報告されている従来の結晶と変わらない、斜方晶系結晶であることを明らかにした。2012年度は、更なるデータ収集と、構造解析により、従来の塩析結晶との違いがあるかどうかを確認した。

2 実験および構造解析

本研究では、モデルタンパク質としてニワトリ卵白リゾチーム（生化学工業、6回再結晶）を、更なる精製なしに用いた。0.6 gのリゾチームを15 mLの超純水（抵抗率 > 18.2 MΩcm）に溶解し、遠心濃縮を3回行って脱塩し、最終濃度が 300 mgmL⁻¹程度になるようにすると 25°Cで結晶化した。その結晶スラリーから、0.1 – 0.2 mmのナイロンループを用いて比較的大きな結晶を掬い上げて、~ 90 mgmL⁻¹リゾチーム、~ 40 mgmL⁻¹グリセロールの水溶液で洗い、フラッシュクーリングを行って、KEK-PF BL-5Aにおけるシンクロトン放射光を使って振動写真を撮影した。

実際には、波長 1.00 Åの放射光を用いて、1°振り、1秒露光、1.7 Åまでの分解能で 0 ~ 180°までの撮影を行った。その結果、きれいな単結晶からの回折斑点を得ることができた[1]。

得られた回折データを使って、構造解析ソフトウェア CCP4i の molrep, refmac を使って、分子置換および構造精密化を行い、WinCoot0.7 を使って構造の修正を行った。分子置換法の際には PDB ID: 2ZQ3 の構造を用いた。

3 結果および考察

得られた電子密度マップの一部を図1に示す。

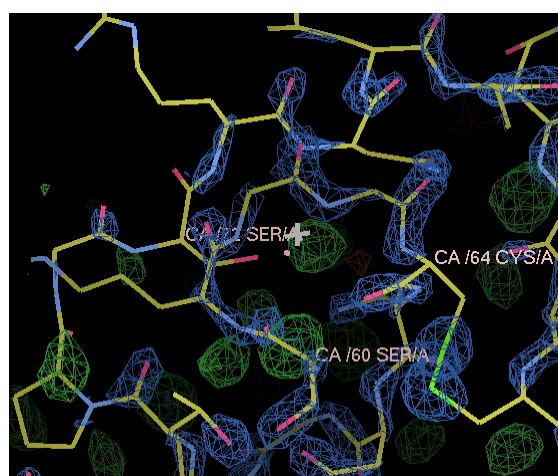


図 1: 沈殿剤フリーで得られたリゾチーム結晶の電子密度マップの一部。クロス部位には 2ZQ3 では Na⁺がアサインされている。

この結晶は、P2₁2₁2₁で、a = 30.49 Å, b = 57.99 Å, c = 67.28 Åの格子定数を持つ。これに対して分子置換で出発モデルとした 2ZQ3 は、結晶中に Na⁺が含まれる、a = 57.54 Å, b = 67.49 Å, c = 30.39 Åの格子定数を持つ。図1のクロス部には、この結晶では Na⁺がアサインされているが、本研究の結晶は超純水 (>18.2 MΩcm) を用いて 5回透析しているため、ラフに見積もっても物質質量で 10⁻⁶倍程度に減少しており、格子中にはほとんど存在しないはずである。また、周囲の水分子の酸素原子と同程度の電子密度を示していることから、沈殿剤フリーの結晶においては、沈殿剤イオンが水分子に置き換わって結晶化していることが示唆される。

参考文献

- [1] 鈴木良尚, 津下英明, 沈殿剤フリーのタンパク質結晶化法の開発, 日本物理学会 2012 年年会 25aCK-10.
- [2] 鈴木良尚, 沈殿剤フリーで結晶化したリゾチーム結晶の構造解析, 第 42 回結晶成長国内会議 10aD01.

* suzuki@chem.tokushima-u.ac.jp

X-ray diffraction analysis of micrometeorites recovered from Antarctica

Ken Tazawa, Tomoki Nakamura, Takaaki Misu, and Moe Matsuoka
Tohoku University, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

1 Introduction

Antarctic micrometeorites (AMMs) are extraterrestrial dust particles, formed early in the history of the solar system. They have asteroidal and cometary origins, and represent the dominant source of extraterrestrial matter accreted by the Earth.

The 39th Japanese Antarctica Research Expedition conducted a large-scale micrometeorite collection in the ice field around the Yamato Mountain (Yada et al., 2000). In this report, we describe the results of mineralogical analysis of micrometeorites recovered from Antarctica.

2 Experiment

Several hundreds of lithic particles, recovered from ice field in Antarctica, were picked up under a binocular microscope, and 120 particles were identified as AMMs based on SEM/EDS chemical analysis and attached to the tops of carbon fibers 5 μ m in diameter. We have carried out X-ray diffraction analysis of AMMs at beamline 3A and experimental procedures are detailed in Nakamura et al., 2011.

We selected a few AMMs according to the results of diffraction analysis X-ray which escaped high temperature heating during the atmospheric entry, and embedded them in epoxy resin. After that, we sliced the samples to produce ultrathin section with ultramicrotomy. The ultrathin sections were analyzed by 200-KeV FE-TEM equipped with EDS, which is able to determine nano-scale mineralogy. Rest of the particles, which remained in the resin, were polished and analyzed by EPMA/WDS, which is able to determine the local and bulk chemical composition. We accomplished this multistage detailed analysis, and revealed the mineralogy and the physicochemical properties of each small cosmic dust particle.

3 Results and Discussion

We found out a particle named KTP2H6 (Fig.1) which comes from D-type asteroids, and escaped severe heating during the atmospheric entry. Tagish lake meteorite is also known as the D-type asteroid origin, but such meteorites are very rare. KTP2H6's diffraction pattern is shown in Fig.2. Saponite and magnetite are the major phases. Saponite crystallizes when anhydrous minerals, such as olivine and pyroxene, are aqueously altered in the asteroid, and it decomposes by heating at low temperature. That means KTPH2 well preserves pristine information of a D-type asteroid and contributes for understanding of mineralogical variation of the D-type asteroids.

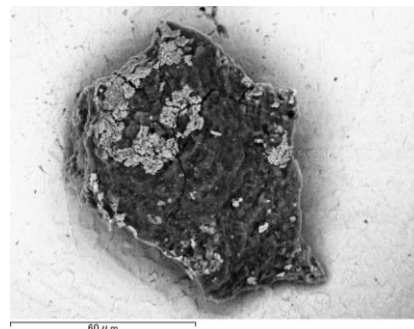


Fig. 1: Back-scattered electron image of KTP2H6, consisting of saponite (dark) and magnetite (blight).

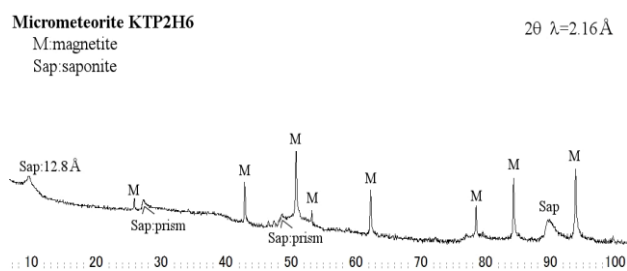


Fig. 2: X-ray diffraction pattern of KTP2H6

Acknowledgement

We thank Drs. Nakao and Yamazaki for technical support during X-ray diffraction analysis.

References

- Yada T. and Kojima H. (2000) *Antarct. Meteorite res.*, 13, 9-18.
Nakamura T. et al. (2011) *Science* 333, 1113-1116.

* b3sm6023@s.tohoku.ac.jp

Development of X-ray Molecular Orbital Analysis with highly accurate Synchrotron Radiation

Kiyoaki Tanaka^{1,*}, Yasuyuki Takenaka², Isao Kagomiya³ and Shunji Kishimoto⁴

¹Nagoya Industrial Science Research Institute, 1-12 Yotsuya Toori, Chikusa-ku, Nagoya, 464-0819, Japan

²Hokkaido University of Education Hakodate, 1-2 Hachiman-chou, Hakodate, 040-8567, Japan

³Graduate School of Materials Science & Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-machi, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

⁴Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

Under top-up operation of PF super accurate structure factor measurement became possible at BL14A, where four-circle diffractometer and APD are installed and programs for the measurement avoiding multiple diffraction are utilized. In order to assure the accuracy of the measurement highly accurate measurement of CeB₆ suppressing the statistical counting errors of all reflections less than 0.1% were successfully performed. XAO analysis revealed electron population on 4*f* and 5*d* orbitals at room temperature. Highly accurate structure factors are also necessary for X-ray molecular orbital analysis (XMO). Part of the recent results of the XMO analysis of diformohydrazido, (NHCHO)₂, is also stated.

1 Introduction

Highly accurate measurement of X-ray diffraction intensities under top-up operation became possible with the four-circle diffractometer installed at BL-14A equipped with an APD detector. BL-14A has also excellent programs made mainly by one of the authors, (Y.T.), which enable to measure effectively intensities avoiding multiple diffraction (MD).^[1] Accordingly it is especially effective for the electron density measurement of heavy-atom compounds like rare-earth complexes and super conductors, since the effect of MD easily exceeds 1% of the observed structure factors in these compounds but the contribution of 4*f* or 5*d* electrons to structure factors is approximately 1% or less. The APD detector has made it possible to measure linearly up to 10⁷ cps, as well as to reduce background to extremely low level. These characteristics made the diffractometer at BL14A one of the most accurate device in the world. In the present article highly accurate measurement of structure factors of all the reflections of CeB₆ with the statistical counting errors less than 0.1% is first reported.^[2] Then our recent research on XMO analysis is reported.

X-ray atomic orbital analysis(XAO)^[3] was applied to the investigation of the electron density distribution (EDD) of CeB₆. While conventional X-ray crystal structure analysis assumes each atom in the unit cell as the unit of diffraction of X-rays, XAO divides each atom further into sub-shells of *s*-, *p*-, *d*- and *f*-electrons, which share atomic position and atomic displacement parameter (ADP) and treat them independently to each other keeping the electro-neutrality of the unit cell. Atomic orbital and electron population of electrons in each sub-shell are refined with the least-squares method incorporating the constraint of orthonormal condition of orbitals.^[4]

Molecular orbitals (MO) are expressed as a linear combination of atomic orbitals. The coefficients are

determined by applying the least-squares method incorporating orthonormal relationships between orbitals in X-ray molecular orbital analysis (XMO). However all the coefficients cannot be determined by XMO, since the contribution of small coefficients to electron density is less than the experimental error. Therefore highly accurate structure factors are needed for the XMO analysis. The SR experiment at BL14A is essentially necessary for these investigations. In the present article present status of the XMO study on diformohydrazido (DFH) is briefly stated.

2 Highly accurate measurement with the statistical counting error of all reflections less than 0.1%

2.1 Experimental

In synchrotron-radiation measurements the chance for multiple diffraction (MD) to occur is expected to be rare since the incident beams diverge only a little. In fact FWHM (full width at half maximum) of CeB₆ crystal with the radius of 38mm is 0.017°. However in heavy-atom crystals it easily exceeds 1%. Therefore PF14A equipped with a 4-circle diffractometer with APDdetector which has one-order higher linear response to the incident X-rays than IP was selected since MD effect can be avoided with the ψ -scan, which can be done at PF14A after modifying the machine-controlling program. When we do the super-accurate structure-factor measurement, MD can't be neglected at all.

As the first step to the super accurate measurement, structure factors of all the reflections were measured with their statistical counting error less than 0.1% or more than 2.5x10⁵ counts for each reflection. 5899 reflections with $\sin\theta/\lambda$ up to 1.37Å⁻¹ were measured in five days at room temperature. When reflections deviated more than 2% from the mean of the symmetry related reflections, they were measured again.

The reference reflections were not fluctuated more than 0.5% after the intensity normalization using the monitor counts measured with an ionic chamber. The stability of the incident beams is highly important for super accurate measurement

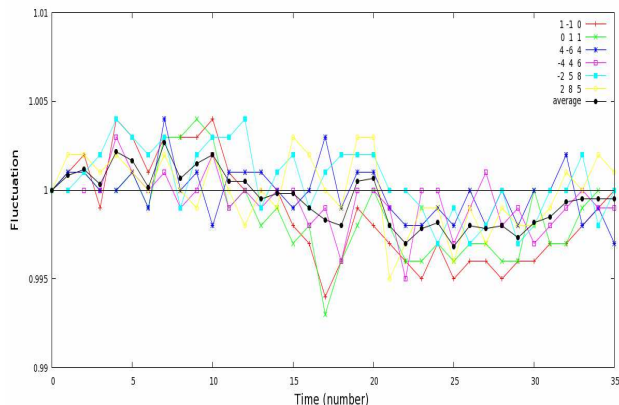


Fig. 1 Fluctuation of 7 reference reflections in five days
Top and bottom lines indicate $\pm 1\%$ fluctuation

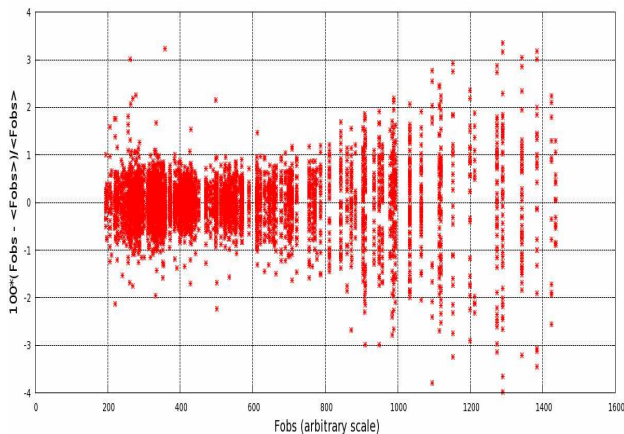


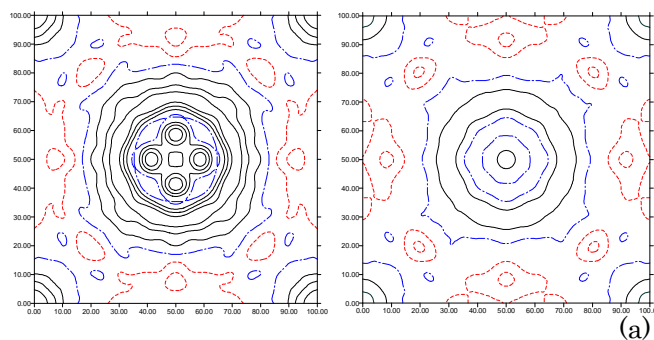
Fig. 2 The ratio of deviation of F_{obs} from the mean value of its equivalent reflections to F_{obs} , $(F_{obs} - \langle F_{obs,equiv} \rangle) / F_{obs}$ (vertical axis) and F_{obs} , (abscissa)

and the present experiments also aims to test how effective the top-up operation is. Reference reflections measured were stable during the five days as illustrated in Fig. 1. Deviation from the mean of the equivalent reflections $(F_{obs} - \langle F_{obs,equiv} \rangle) / F_{obs}$ against $\langle F_{obs,equiv} \rangle$ are plotted in Fig.2. Evidently strong reflections deviate more than weak ones due to the anisotropic extinction effect in contrast to conventional measurements.

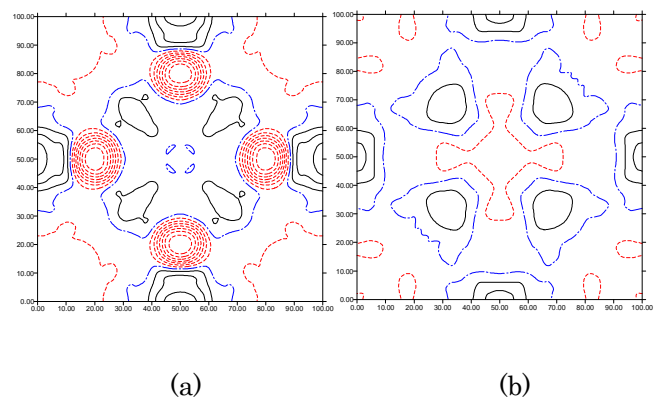
2.2 Results and Discussion

R factor after the conventional spherical-atom refinement assuming Ce^{3+} and B_6^{3-} are 0.536%. After the XAO analysis R factors reduced to 0.424%. Difference densities on (001) plane around Ce before the XAO analysis are illustrated in Figs.3 (a) and (b). Those around the B_4 moiety

near the origin of the unit cell after the XAO analysis are shown in Figs. 4(a) and (b). There are peaks along $\langle 100 \rangle$ directions around Ce in Fig. 3(a) indicating $4f-\Gamma_8(J=5/2)$ electrons and also spherical and positive area surrounding the $4f$ -EDD indicating 5d electrons. They are explained well by XAO analysis exhibiting $0.66(2)$ $4f-\Gamma_8(J=5/2)$ electrons and $0.57(2)$ $5d-\Gamma_8(J=3/2)$ electrons. The XAO analysis also revealed that the large negative holes around B in Fig. 3(b) corresponds to vacant $B-2p_x(=2p_y)$ orbitals after the electron transfer from B to Ce. The top-up operation of PF succeeded to suppress the fluctuation of reference reflection less than 0.5% for five days as shown in Fig. 1. It, together with the excellent soft wares, makes us believe that the most accurate experiments are possible at BL14A. It is amazing that strong low order reflections deviate more than weak high order reflections. It indicates the anisotropic extinction correction is still important in future electron density analysis. It is desirable to have experimental method to correct for extinction.



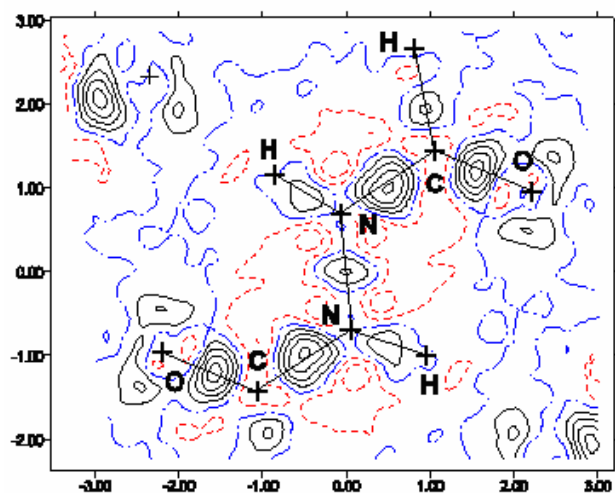
(b)
Fig. 3 Difference density around Ce (a) before and (b) after the XAO analysis. Contours at $0.1e\text{\AA}^{-3}$. Negative, zero and positive contours in red, blue and black lines



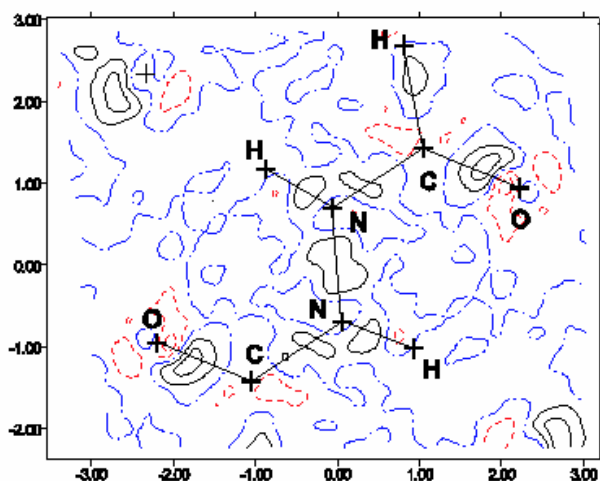
(a) (b)
Fig.4 Difference density around B (a) before and (b) after the XAO analysis. Contours are the same as in Fig. 3.

3. XMO analysis of DFH

XMO analysis of DFH has been extensively studied using 4479 reflections measured at 100 K with the laboratory X-rays avoiding MD. Since non-linear least-squares method needs approximate values of MO, starting MO was calculated with HONDO. Since cusp at the nuclear position is not exactly represented by GTF used in MO theory, big negative hole is usually left at the nuclear positions of the difference density map. To avoid cusp problem, well-tempered basis functions by Huzinaga et al.^[5] were employed. (10,10,1,1,1,1/5,1,1,1,1) for C,



(a)



(b)

Fig. 5 Difference density on the molecular plane of DFH (a) before and (b) after the XMO analysis. Contours at $0.1e\text{\AA}^{-3}$. Negative, zero and positive contours in red, blue and black.

N and O atoms, which produce near Hartree-Fock wave functions, were successfully applied to eliminate high and sharp cusp-peaks at the nuclei.

For H atoms contracted GTF basis set (2,1,1,1) by Stewart^[6] was used. Accordingly MO's for $(\text{NHCHO})_2$ are expressed in terms of $142=(6+5\times 3)\times 6+4\times 4$ basis functions and $326=(24+9\times 3)\times 6+5\times 4$ GTF's. C_{2h} symmetry assumed for DFH and frozen core model reduce the number of unknown coefficients to 117. The XMO analysis reduced R-factor to 0.018 from 0.026 of spherical-atom refinement. Difference densities on the molecular plane before and after XMO analysis are illustrated in Figs. 5(a) and (b). Peaks due to the N-N, N-C, C-O bonds and lone pairs of the O atom reduced significantly. Moreover C-H bonds extends after XMO analysis from $0.901(3)\text{\AA}$ to $1.072(9)\text{\AA}$, however N-H bond extends slightly from $0.873(3)\text{\AA}$ to $0.924(10)\text{\AA}$. The reason for shorter N-H bond seems to be due to the N-H...O intermolecular hydrogen bond, which is neglected in the present XMO analysis. However when the coefficients less than 0.18 were refined as the unknown parameters, least-squares refinement diverged. Since the square of each MO corresponds to the density of electrons of the MO, $0.18^2=0.032$ (electrons) seems to be too small when they are distributed around the corresponding atom or bond. Although the value may become a little smaller when correlation between coefficients are carefully treated, it is the accuracy of intensity measurement that decide how small are the coefficients we can refine is. Thus the XMO analysis may presents an opportunity to test the accuracy of the measurement of each beam line.

The measurement at BL14A of diffraction intensities of DFH was tried at room temperature. However we do not succeed the measurement partly because number of significant reflections at room temperature is not enough due to large ADP's to do XMO analysis. Therefore the experiment at 100K is now planned combined with the neutron diffraction measurement of ADP's.

References

- [1] Y. Takenaka, T. Sakakura, K. Tanaka & S. Kishimoto, *Acta Cryst. C*, (2008).
- [2] Y. Takenaka, T. Sakakura, K. Tanaka & S. Kishimoto: to be published. (2013).
- [3] K. Tanaka, R. Makita, S. Funahashi, T. Komori & ZawWIn, *Acta Cryst. A* **64**, 437-449 (2008).
- [4] K. Tanaka, *Acta Cryst. A* **44**, 1002-1008 (.1988).
- [5] S. Huzinaga, M. Klobukowski and H. Tatewaki, *Can. J. Chem.*, **63**, 1812-1828 (1985).
- [6] R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **50**, 2485-2495 (1969).

The effects of pressure on the δ -AlOOH and post-transition phase up to 14 GPa

Takahiro KURIBAYASHI^{1*}, Asami Sano-Furukawa², Toshiro Nagase³

¹Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku Univ., Sendai 980-8578, Japan

²JAEA, Tokai, Ibaraki 305-, Japan

³The Tohoku University Museum, Tohoku Univ., Sendai 980-8578, Japan

Introduction

δ -AlOOH is a high-pressure polymorph of AlOOH. δ -AlOOH was first synthesized by Suzuki et al. (2000) [1] at 1600°C and 21 GPa conditions using a Kawai type multi-anvil apparatus. Crystal structure of δ -AlOOH is a distorted rutile type structure with space group $P2_1nm$ and has hydrogen bonding in its structure. Previous researchers were reported that δ -AlOOH is stable under wide PT conditions such as 18-130 GPa and < 2300 K [2, 3]. The phase is recognized as an important phase in the view of the carriers and reservoirs of hydrogen in the Earth's deep interior. However, the previous powder X-ray diffraction study [4] implied the pressure-induced phase transition of δ -AlOOH around 10 GPa, but it is not clear. Also, Ab-initio calculations [5-6] suggested that the space group of δ -AlOOH would be changed from $P2_1nm$ to $Pnmm$ by rearrangements of hydrogen, yielding symmetric hydrogen bonding under high-pressure conditions. Recently, the phase transition of δ -AlOOH around 8.2 GPa has been confirmed by our experiments [7]. They also suggested that hydrogen bond in the post-phase should not be symmetrized but be located disorderly at the crystallographic equivalent sites near inversion center.

In this report, we showed that some results of a high-pressure single-crystal X-ray diffraction measurements on δ -AlOOH and post-transition phase up to 14 GPa in order to investigate the pressure effects on each axial length of δ -AlOOH and the post-transition phase.

Experimental Procedure

The sample used for this study was synthesized at 18 GPa and 900-1000°C kept by 1 hour using a Kawai-type multi-anvil apparatus installed in Tohoku University. A single crystal of δ -AlOOH (30 $\mu\text{m} \times 30\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ in size) was mounted in a modified Merrill-Bassett type diamond anvil cell. A fluid mixture of 4:1 Methanol and Ethanol was used for the pressure medium and a SUS301 stainless plate was used for a gasket. Pressure was determined by using the EOS of δ -AlOOH [4]. X-ray diffraction experiments were performed using the automated four-circle X-ray diffractometer installed at the beam line BL-10A, Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization. The wavelength ($\lambda=0.6513 \text{ \AA}$ and 0.8010 \AA) of synchrotron radiation was calibrated by the unit cell volume of the NIST ruby standard crystal at ambient temperature. Unit cell parameters of δ -AlOOH at each pressure point were determined from 15-34 centered reflections in the 2θ

range between 11.9° and 34.9° and were determined up to around 14 GPa.

Results and Discussion

The pressure evolution of the a/b and b/c ratios of δ -AlOOH at each pressure point were shown in Fig 1. The b -axis is stacking direction of oxygen layer. As the results from the analysis of X-ray diffraction intensity dataset, δ -AlOOH with space group $P2_1nm$ changed to the post-phase with space group $Pnmm$ around 8.2 GPa. No discontinuity was observed in the volume change around 8.2 GPa. These plots suggested that the compression mechanism was changed after transition.

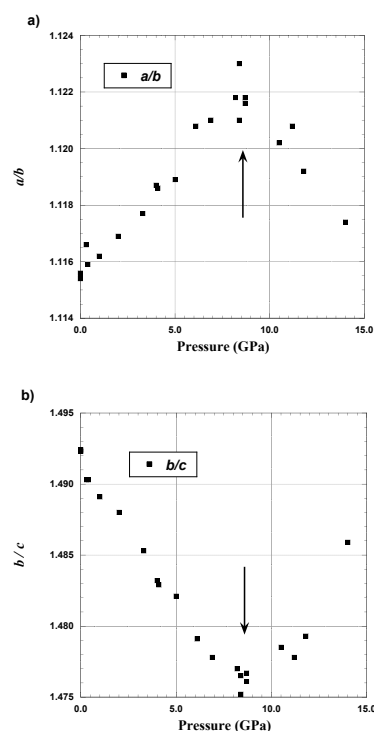


Figure 1. Pressure evolutions of the axial ratios of δ -AlOOH and the post-transition phase, a) a/b and b) b/c .

References

- [1] Suzuki et al. (2000) *Phys. Chem. Mineral*, **27**, 689-693. [2] Ohtani et al. (2001) *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 3991-3993. [3] Sano et al. (2008) *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L03303. [4] Sano-Furukawa et al. (2009) *Amer. Mineral.*, **94**, 1255-1261. [5] Tsuchiya et al. (2002) *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1909. [6] J. Tsuchiya and T. Tsuchiya (2002) *Phys. Rev. B.*, **83**, 054115. [7] Kuribayashi et al. (2013) in submission.

* t-kuri@m.tohoku.ac.jp

Single crystal X-ray diffraction experiments of a silica clathrate mineral chibaite

Koichi Momma^{1,*}, Ritsuro Miyawaki¹, Takahiro Kuribayashi², and Toshiro Nagase³¹National Museum of Nature and Science, 4-1-1 Amakubo, Tsukuba 305-0005, Japan²Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan³The Tohoku University Museum, Sendai 980-8578, Japan

1 Introduction

Chibaite is a new silica clathrate (clathrasil) mineral found from Late Miocene tuffaceous deposits in Boso Peninsula [1]. It has the MTN type framework structure with hydrocarbon molecules such as methane, ethane, propane, and 2-methyl-propane contained in its cage-like voids. Space group symmetry of the MTN-type clathrasil at high temperature is $Fd\bar{3}m$, which is the highest symmetry of the framework topology, while its actual symmetry at room temperature is lower than that and depends on guest species [2]. In order to determine the actual symmetry of chibaite at room temperature and to reveal guest-host interactions that are affecting the symmetry, single-crystal X-ray diffraction study was performed.

2 Experiment

Single crystals of chibaite were picked up from thin sections of the samples under crossed-polar optical microscope. They were optically isotropic or nearly isotropic. Single-crystal X-ray diffraction study was performed using laboratory diffractometer equipped with imaging plate detector and focusing mirror (Rigaku R-Axis RAPID-II with VariMax), and four-circle automated diffractometer at BL10A.

3 Results and Discussion

From Single-crystal X-ray diffraction experiments with R-Axis, a space group $F4_132$ were suggested based on extinction conditions of reflections. However, this space group was not known as symmetry of MTN-type clathrasils at any temperature. Further experiments at BL10A revealed clear splitting of some diffraction profiles, demonstrating that the cubic $F4_132$ is not a true structure but the crystal is actually a pseudomerohedral micro twinning of a lower symmetry structure. On the other hand, another sample was found to be cubic $Fd\bar{3}$ or $Fd\bar{3}m$ at the experimental condition at BL10A, while 420 reflection, which violates extinction conditions of $Fd\bar{3}$ and $Fd\bar{3}m$, was observed at laboratory experiments. From these observations, it was found that tetragonal to cubic phase transition occurs near room temperature, around 20-30°C, and the exact transition temperature varies with samples. Details of data collection and the results of refinement for room temperature tetragonal phase are summarized in Table 1.

Epitaxial intergrowth of chibaite with DOH-type silica clathrate mineral was also confirmed by step scan

measurements along reciprocal axes of chibaite. (111) plane of chibaite is oriented parallel with (001) of the DOH-type mineral, and $[1\bar{1}0]$ of chibaite is parallel with $[110]$ of the DOH-type mineral.

Table 1. Summary of data collection and refinements.

Temperature	300(5) K
Radiation	0.7-1.0 Å, MoK α
Empirical Formula	C ₃ H ₁₂ O ₃₄ Si ₁₇
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.03 mm
Space Group	$I4_1/a$ (#88)
Unit cell dimensions	$a = 13.7474(3)$ Å $c = 19.4428(5)$ Å
Volume	$V = 3674.5(2)$ Å ³
Z	4
D_{calc}	1.933 g/cm ³
$F(000)$	2160
Absorption coefficient μ	6.975 cm ⁻¹ (MoK α)
Max. and min. trans. factor	0.968 - 1.000
Diffractometer	R-AXIS RAPID
$2\theta_{\text{max}}$	60.0°
No. of Reflections Measured	22292
Independent reflections	Unique: 2767 ($R_{\text{int}} = 0.0379$)
Corrections	Lorentz-polarization, Absorption
Structure Solution	Charge flipping method
Refinement	SHELX97 [3]
No. Variables	128
Reflection/Parameter Ratio	21.62
Residuals: R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0684
Residuals: R (All)	0.0741
Residuals: wR_2 (All)	0.2217
Goodness of Fit Indicator	1.808
Largest diff. peak and hole	0.60 e/Å ³ and -0.84 e/Å ³

References

- [1] K. Momma et al., *Nat. Commun.*, **2**:196 (2011).
- [2] K. Knorr and W. Depmeier, *Acta Cryst.*, **B53** 18 (1997).
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64**, 112 (2008).

* k-momma@kahaku.go.jp

Refinements of the crystal structure of Li-bearing tetra-silicic fluoro micas

Ritsuro Miyawaki^{1,*}, Koichi Momma¹, Masako Shigeoka¹,
Kazumi Yokoyama¹, Yukiyasu Tsutsumi¹, Maki Okube²,
Akira Yoshiasa³, Shun-ichi Ohta⁴, Satoshi Matsubara¹

¹National Museum of Nature and Science, Tsukuba305-0005, Japan

²Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan

³Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

⁴Topy Industries, Tokyo 141-8634, Japan

1 Introduction

Potassium Tetra Silicic Fluoro Micas (K-TSFMs) are chemically related to yangzhumingite [$\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$] [1] and tainiolite [$\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$], and are synthesized as non-swelling mica for paint and lubricant materials. K-TSFM often contains Li in synthesized crystals as well as natural minerals. The Li^+ (0.76 Å) occupies the octahedral sites replacing the Al^{3+} (0.535 Å) in the di-octahedral micas to relax the misfit in dimensions between octahedral and tetrahedra sheets. On the contrary, the introduction of Li^+ (0.76 Å) into Mg^{2+} (0.72 Å) site must conduce a slight enlargement of the octahedral volume in K-TSFMs.

2 Experiment

The crystals of K-TSFMs were grown from melt in magnesia crucibles. Starting materials, K_2SiF_6 , LiF , MgO , SiO_2 , were melt, mixed and kept to 1450°C for 20 min. Electron microprobe showed the chemistry, with the stoichiometric estimation of Li, for 4 samples; $\text{K}_{1.0}\text{Mg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_4\text{F}_2$ (I-YZM), $\text{K}_{0.8}\text{Mg}_{2.6}\text{Si}_4\text{O}_4\text{F}_2$ (V-YZM), $\text{K}_{0.7}\text{Li}_{0.3}\text{Mg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_4\text{F}_2$ (Li-YZM), and $\text{K}_{0.9}\text{Li}_{0.5}\text{Mg}_{2.3}\text{Si}_4\text{O}_4\text{F}_2$ (TNL). I-YZM has the composition close to ideal formula of yangzhumingite. V-YZM shows the deficiency of K and excess of Mg. Li-YZM is synthetic equivalent of the type specimen of yangzhumingite suggesting a partial substitution of Li^+ for K^+ . TNL is an intermediate between V-YZM and the ideal tainiolite.

Single crystal X-ray diffraction data were obtained by three ways; a Rigaku VariMax RAPID with curved IP detector employing Mo $K\alpha$ radiation monochromatized

by a confocal multilayer optics, a Rigaku AFC7R conventional 4-circle diffractometer with monochromatized Mo $K\alpha$ radiation generated by a rotary anode, and a 4-circle diffractometer specially designed for synchrotron radiation at BL-10A, PF, KEK. The lattice parameters determined with synchrotron ($\lambda = 1.00030$ Å) data are given with averaged interatomic distances in Table 1.

3 Results and Discussion

The refinements of the crystal structures suggest that the octahedral volumes are comparable to each other in these crystals. It is worth noting that the octahedral interatomic distances [$\text{Mg}-(\text{O},\text{F}) \approx 2.06$ Å] are smaller than those [$\text{Li}-(\text{O},\text{F}) \approx 2.12 \sim 2.25$ Å] in the Li-micas, such as polyolithionite, trilithionite and norrishite.

References

- [1] R. Miyawaki *et al.*, *Eur. J. Mineral.* **23**, 467 (2011).
[2] H. Toraya *et al.*, *Z. Kristallogr.* **144**, 42 (1976).

* miyawaki@kahaku.go.jp

Table 1. Lattice parameters and mean interatomic distances of K-TSFMs.

	I-YZM	V-YZM	Li-YZM	TNL	I-YZM[2]	Yangzhumingite[1]
a (Å)	5.2472	5.2475	5.2526	5.2499	5.253(1)	5.249(4)
b (Å)	9.0871	9.0947	9.0917	9.0902	9.086(2)	9.095(5)
c (Å)	10.1484	10.1545	10.1480	10.1566	10.159(1)	10.142(5)
β (°)	99.871	99.932	99.887	99.888	99.89(3)	99.96(6)
V (Å ³)	476.73	477.36	477.43	477.50	477.7	476.9(5)
d_{060} (Å)	1.515	1.516	1.515	1.515	1.514	1.516
K-O (Å)	3.108	3.100	3.110	3.114	3.111	
Si-O (Å)	1.626	1.629	1.624	1.626	1.625	
Mg1-O,F (Å)	2.057	2.068	2.060	2.058	2.062	
Mg2-O,F (Å)	2.058	2.064	2.060	2.057	2.064	

Crystal structures of swelling minerals

Toshiro Nagase^{1,*}, Takahiro Kuribayashi², Koichi Monma³, and Isao Kusachi⁴

¹The Tohoku University Museum, Tohoku Univ., 6-3 Aoba, Sendai 980-8578 Japan

²Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku Univ., Sendai 980-8578, Japan

³National Museum of Nature and Science, 4-1-1, Amakubo, Tsukuba, Ibaraki 305-0005, Japan

⁴Department of Earth Sciences, Faculty of Education, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

1 Introduction

Swell minerals, example for smectite, are used for functional materials. Most swell minerals have layer structures and molecular water exists within the layer. The water move from or into the interlayer, and the structure was changed with the water content. Swelling minerals are also nanometer-sized crystal grain. Therefore, details of the crystal structure have not been clarified.

An unknown mineral with a Ca-B-Si-O-H component was discovered from Fuka Mine, Okayama prefecture, Japan. The unknown mineral has swelling characteristics, and the lattice parameters are changed under dry and wet conditions. We propose here a study based on X-ray diffraction analyses to elucidate the crystal structure of the swelling minerals.

2 Experiment

The examined sample was collected from Fuka Mine, Okayama, Prefecture, Japan. The mineral occurs in crystalline limestone near gehlenite–supurrite skarns. The samples are aggregates up to several ten millimeters in width, which are comprised of sub-micron sized crystals.

X-ray diffraction experiments were performed using the automated four-circle X-ray diffractometer installed at the beam line BL-10A, Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization. The wavelength ($\lambda = 0.7785 \text{ \AA}$) of synchrotron radiation was calibrated by the unit cell volume of the NIST ruby standard crystal at ambient temperature.

Powder X-ray diffraction patterns were measured by a convenient diffractometer at Tohoku University and by using the imaging plating system on the BL-10A.

3 Results and Discussion

All X-ray reflections from the crystal are weak and broad. Firstly, Laue photographs were taken by using the imaging plate system. Obtained Laue photographs was shown in Figure 1. And then some reflections were collected by the four-circle X-ray diffractometer. On the basis of the reflection data, the electron diffraction pattern, which was obtained by using a transmission electron

microscope, was indexed (Figure 2). Electron diffraction analyses showed the mineral to be orthorhombic. By using the results of the Laue camera analyses, and the lattice parameters was refined from powder X-ray diffraction patterns; $a = 7.223(1)$, $b = 11.23(1)$, $c = 12.29(1) \text{ \AA}$, $V = 996.9(1) \text{ \AA}^3$.

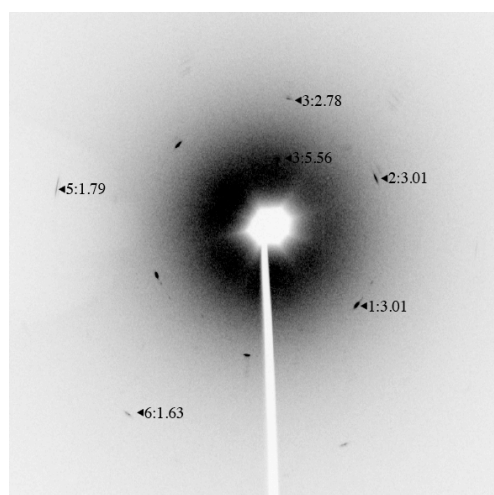


Fig. 1: Laue photograph of the Fuka unknown mineral.

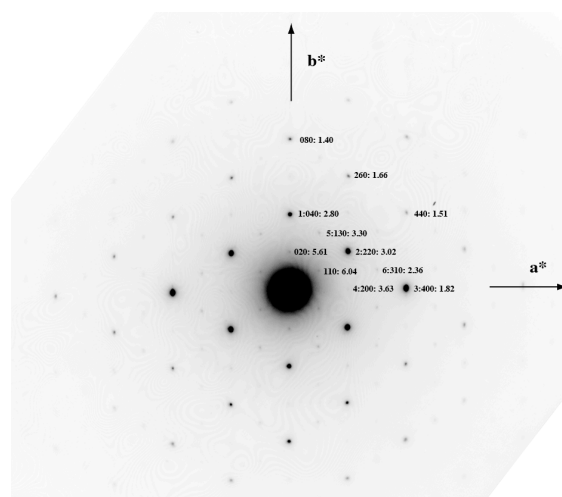


Fig. 2: SAED pattern (a^* - b^*) of Fuka unknown mineral.

* nagase@m.tohoku.ac.jp

ペルオキシソーム膜蛋白質輸送機構の構造生物学的研究 Structural study for the peroxisomal membrane protein targeting mechanism

丹羽一

九州大学大学院理学研究院生命科学部門, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

Hajime Niwa

Department of Biology, Faculty of Sciences, Kyushu University Graduate School,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581, Japan

1 はじめに

ペルオキシソームは真核生物に普遍的に存在する細胞内小器官で、極長鎖脂肪酸の β 酸化をはじめ、生体に不可欠な多くの代謝機能を担っている。ペルオキシソーム形成不全は Zellweger 症候群のような重篤な神経疾患を引き起こすことが知られているが、これまでヒトでは、ペルオキシソームと呼ばれるペルオキシソーム形成必須蛋白質が 14 種同定されている [1]。そのうち 9 種までがペルオキシソーム膜上に局在する膜蛋白質である。

ペルオキシソーム膜蛋白質 (Peroxisomal Membrane Protein, PMP) は細胞質で合成され、シャペロン機能を持ったペルオキシシン Pex19p と結合し、ペルオキシソームへと運ばれる。それぞれ PMP には 1 つまたは 2 つの Pex19p 結合領域があり、Pex19p 結合配列を介して PMP と結合した Pex19p は、ペルオキシソーム膜上のペルオキシシン Pex3p を標的にペルオキシソームに移行する。これまで Pex19p の N 末ペプチドと Pex3p 細胞質領域との共結晶構造が報告されており、Pex19p の N 末領域が Pex3p と相互作用することが分かっている。しかし PMP を結合した Pex19p がペルオキシソーム膜上の Pex3p と相互作用するだけでは十分ではない。PMP には、Pex19p 結合部位以外にペルオキシソーム局在に重要な配列があることが分かっている。例えばペルオキシシン Pex11 では、N 末 180 アミノ酸を欠失してもペルオキシソームに限定局在出来るが、N 末 210 アミノ酸を欠くとペルオキシソームへの局在の特異性が失われ、ミトコンドリアにも誤局在してしまうようになる。N 末 210 アミノ酸欠損でも、Pex19p 結合部位を含み、Pex19p とは安定な複合体を形成できるので、Pex19p との複合体形成だけではペルオキシソームへの限定局在に十分でないことがわかる。また別のペルオキシシン Pex14p は、Pex19p と安定な複合体を形成するにも関わらず、ペルオキシソームに局在出来なくなる欠損変異があることが我々の研究からわかっている。更に Pex16p は Pex19p-Pex3p の相互作用なしで膜に挿入されるなど、Pex19p を介した PMP 膜挿入メカニズムは単純ではない。

これまで PMP 結合に直接関わる Pex19p-C ドメインの結晶構造は報告されているが、PMP 結合には Pex19p 全長が必要な場合が多く、全長構造解析が待

たれている。そこでまず我々はヒト Pex19p 全長の構造解析に着手した。Pex19p は His タグリコンビナント蛋白質として大腸菌でよく発現する。更に構造的に不安定であると考えられる Pex19p-N 末領域を保護するために、N 末 GST 融合蛋白質としても発現、精製した。

2 実験

2-1) 蛋白質発現、精製

His-Pex19p、GST-Pex19p の大腸菌発現系は、それぞれ pCold1、pGEX6P-1 ベクターの NdeI/XhoI 部位に、PCR で増幅させた Pex19p (15-280aa) をコードする領域を挿入し、これを大腸菌 Rosetta2(DE3) に形質転換して構築した。終濃度 0.1 mM IPTG で発現誘導し、15°C、24 時間培養し、集菌した。GST-Pex19p は、50 mM Tris-HCl (pH8.0)、0.5 M NaCl で細胞を懸濁、超音波破碎後、遠心し、上清をグルタチオンアフィニティークラムにかけ、5 mM グルタチオンで容出させた。これを更にゲル濾過 (superdex200) に通し、分子量的に均一の試料を結晶化に用いた。最終試料の組成は 20 mM Tris-HCl (pH8.0)、150 mM NaCl、0.1 mM DTT。同様に His-Pex19p は、グルタチオンカラムの代わりにニッケルカラムを用いて精製した。終濃度 20 mg/ml 程度まで濃縮し、結晶化に用いた。

2-2) 蛋白質表面リジン残基のメチル化

Walter et al., (2006) [2] を基本とした。蛋白質試料を 1 mg/ml に希釈し、1 mlにつき、20 μ l の 1 M Dimethylamine-borane complex (ABC)、40 μ l の 1 M formaldehyde を加え、穏やかに攪拌、4°C で 2 時間置いた。この操作を 2 回繰り返し、1 mlにつき 10 μ l の ABC を加え、4°C で終夜置いた。ゲル濾過 (superdex200) で試薬を分離、精製し、濃縮後、結晶化に用いた。

3 結果および考察

GST-Pex19p は蛋白質とリザーバー溶液 (0.1 M Tris-HCl (pH8.5)、20 % PEG3350、0.2 M NaF) を等量混合し、ハンギングドロップによる蒸気拡散法で結晶を得た。この結晶を NW12A で回折実験を行った結果、回折点はまったく得られなかった。His-Pex19p ではこれまで結晶が得られていない。また表

面リジン残基のメチル化は、どちらの試料も効果が見られなかった。これらのことは、N 末の構造的な不安定性が大きく影響しているのではないかと考えられる。

今後、GST-Pex19p 結晶の更なる条件検討を行うと同時に、MBP 融合による N 末領域の安定化も試みる。Pex19p の部分構造解析から 15 残基目からヘリックスであることは分かっている。そこで活性にも必須でない N 末端の 14 アミノ酸を削り、MBP の最後のヘリックスと直結させることで、長いヘリックスをし、構造の安定化を計る。ヘリックス構造の性質上、リンカーの長さが 1 残基違うだけで MBP との相対配置が 90 度変わって来るので、現在 2-6 残基の 5 種類のリコンビナント蛋白質を作り、結晶化を行っている。また別種の Pex19p での結晶化も進めている。

参考文献

- [1] Fujiki, Y. *Encyclopedia of Life Sciences* pp1-9 (2011)
- [2] Walter et al., *Structure* 14 pp1617-1622. (2006)

低結晶性微小クリノゾイサイトの局所構造

Detailed structural analysis of low-crystallinity and small size clinozoisite

永瀧真理子^{1,*}, 吉朝朗², 中塚晃彦³, 奥部真樹⁴¹ 山口大学大学院理工学研究科, 〒753-8512 山口市吉田 1677-1² 熊本大学大学院自然科学研究科, 〒860-8555 熊本市黒髪 2-39-1³ 山口大学大学院理工学研究科, 〒⁴ 東京工業大学応用セラミックス研究所, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259Mariko Nagashima^{1,*}, Akira Yoshiasa², Akihiko Nakatsuka³, and Maki Okube⁴¹ Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi, 753-8512, Japan² Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ., Kumamoto, 860-8555, Japan³ Graduate School of Science and Engineering, Ube, 755-8611, Japan⁴ Materials & Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, 226-8503, Japan

1 はじめに

クリノゾイサイトは、変成岩やペグマタイト、スカルン鉱床構成鉱物として重要な主要造岩である緑簾石族鉱物のひとつである。本鉱物群は、近年資源として最重要物質であるレアアースのリザーバーとしてもよく知られており、これまでよく研究されてきた鉱物のひとつである^[1]。1950年代半ばに緑簾石の結晶構造が解かれて以降、60年以上にわたって本鉱物の研究は盛んにおこなわれてきたが、低結晶性のクリノゾイサイトの存在は2011年に当該課題責任者(MN)によって初めて報告された^[2]。希土類元素に富む緑簾石族鉱物である褐簾石では、少量含まれた放射性元素によりメタミクト化(非晶質化)が起こるといことは良く知られているが、本研究であつかう事象はそれとは全く異なる。

本研究で扱う低結晶性クリノゾイサイトは結晶～非晶質の境界領域に位置づけられ、本試料の存在は、“放射性元素に起因しない非晶質化”の可能性を示唆しており、これは他の鉱物に起こり得る現象であることを示唆する。したがって、本研究でCr, Vに富む緑簾石の非晶質的特性の実態と原因を解明することは、緑簾石族鉱物の解明のみにとどまらない高い普遍性を持つ。

そこで本研究は、放射性元素に起因しない低結晶性微小クリノゾイサイトの非晶質的特性の実態と原因を解明するために、フィンランド Outokumpu 産 Cr, V に富む低結晶性クリノゾイサイトを研究対象とした検討を行う。結晶の成因に起因する組成的・構造的不均質さから、微小試料を用いて、構造の精密化を行い、非晶質化の原因を明らかにすることが重要である。放射光4軸単結晶回折装置(BL-10A)で測定することにより、通常 CCD 型 X 線単結晶回折計よりも精度および強度の高いデータを測定し、詳細な結晶構造および電子密度分布を検討し、結晶のキャラクタリゼーションを行う。また加熱による再

結晶化プロセスを追い、非晶質化の現象とその現象の原因と普遍性・特殊性の解明を目指す。

2 実験

微小クリノゾイサイト結晶は、電子線マイクロプローブアナライザーによる化学分析で高い Cr₂O₃, V₂O₃ 含有量が得られた箇所を選定し、通常、電子顕微鏡の試料作製に用いる FIB で結晶(40×25×20 μm)を取り出し、ガラスプローブにマウントした。今回対象とした結晶の化学式は以下のようにあらわされる： $\text{Ca}_{1.96}(\text{Al}_{2.01}\text{Cr}_{0.65}\text{V}^{3+}_{0.36}\text{Fe}^{3+}_{0.01})\text{Si}_{2.99}\text{O}_{12}(\text{OH})$ (Z = 2)。

予察的な研究として、結晶の回折強度測定を4軸単結晶回折装置(BL-10A)で波長 0.800960Å、室温条件下で行った。

3 結果および今後の予定

予察的に得られた格子定数は、 $a = 8.9256\text{Å}$, $b = 5.6525\text{Å}$, $c = 10.1611\text{Å}$, $\alpha = 89.921^\circ$, $\beta = 115.160^\circ$, $\gamma = 90.013^\circ$ であり、結晶は単斜晶系と考えられる。単斜晶系としたときの格子体積 V は約 464.01Å^3 である。この値は、化学組成($\text{Me}^{3+} = 1.02\text{ apfu}$)から見積もられる格子体積(461Å^3)^[2]よりも大きく、典型的な低結晶性クリノゾイサイトの特徴を示す。

今後、精密測定を行い本試料の結晶化学的特徴の詳細を明らかにし、加熱実験を行うことで再結晶化のプロセスを追う。

参考文献

- [1] e.g. A. Liebscher and G. Franz ed., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* vol. 56 Epidotes, Mineralogical Society of America (2006).
[2] M. Nagashima et al., *Eur. J. Min.* **23**, 731-743 (2011).

* nagashim@yamaguchi-u.ac.jp

High Pressure Phase Transition in Room Temperature Ionic Liquids

Hiroshi Abe^{1,*}, Yusuke Imai¹, Takahiro Takekiyo², Yukihiro Yoshimura² and Nozomu Hamaya³

¹ Dept. of Mater. Sci. & Eng., National Defense Academy, Yokosuka 239-8686, Japan

² Dept. of Appl. Chem., National Defense Academy, Yokosuka 239-8686, Japan

³ Graduate School of Hum. & Sci., Ochanomizu University, Tokyo 112-8610, Japan

Under high pressure, room temperature ionic liquid (RTIL) shows the superpressurized effect on compression process. The RTIL is *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate ([DEME][BF₄]). On the other hand, on decompression process, crystal polymorphism was observed. The crystal structures at high pressure are different from those at low temperature.

1 Introduction

[DEME][BF₄] is one of quaternary ammonium RTILs (Fig. 1). At low temperature and ambient pressure, two kinds of crystal structures of [DEME][BF₄] were determined by X-ray diffraction [1]. When crystallization occurred on cooling, monoclinic and orthorhombic structures coexist without a lattice mismatch.

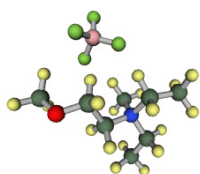


Fig. 1: [DEME][BF₄].

2 Experiment

High-pressure X-ray diffraction measurements were carried out with the diamond anvil cell (DAC) on beamline BL-18C of the Photon Factory at the High Energy Accelerator Research Organization in Japan. The incident X-ray beam was collimated to be 100 μm in diameter. The incident wavelength was estimated to be 0.061872 nm calibrated with a CeO₂ standard polycrystalline. The pressure was monitored by the spectral shift of the *R*₁ fluorescence line of the ruby balls. The observed X-ray diffraction patterns were analyzed by *FOX*, which is characterized by *ab initio* crystal structure determinations.

3 Results and Discussion

On compression at room temperature, no crystallization were observed up to 7.6 GPa as shown in Fig. 2(a) [2]. Superpressurized phenomenon was found even under Coulomb interaction dominant circumstance. On decompression process, crystal appeared at 0.8 GPa (Fig. 2(b)). Closed circles reveal the observed intensity, while red curves are obtained by *FOX*. Further decompression

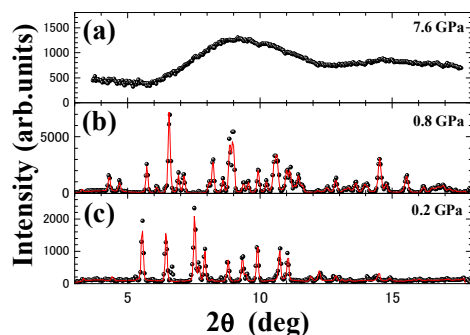


Fig. 2 Observed X-ray diffraction patterns at (a) 7.6 GPa, (b) 0.8 GPa and (c) 0.2 GPa.

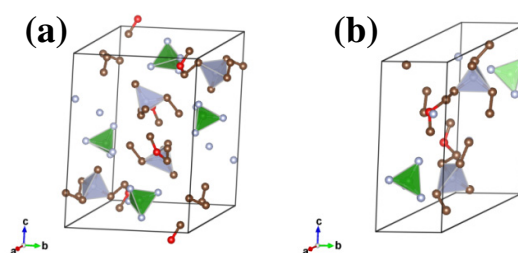


Fig. 3 Crystal structure at (a) 0.8 GPa and (b) 0.2 GPa.

causes the solid-solid phase transition judging from the different X-ray diffraction pattern (Fig. 2(c)). The crystallographic data of both crystals are summarized in Table 1. By losing *c*-glide, phase I (0.8 GPa) transforms to phase II (0.2 GPa) without varying the β angle. Consequently, *b* lattice parameter of phase II becomes the half value of phase I. Since high pressure crystals are not the same as the low temperature ones, pressure effect is entirely different from thermal one in the [DEME][BF₄].

Acknowledgement

Authors appreciate Prof. A. Shimizu of Soka University and Prof. T. Hanasaki of Ritsumeikan University for helpful discussion.

Table 1: Crystallographic data.

<i>P</i> (GPa)	Space group	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	β (°)	<i>Z</i>	ρ (g/cm ³)
0.8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0.791	1.081	1.342	107.9	4	1.42
0.2	<i>P</i> 2 ₁	1.032	0.521	1.147	107.6	2	1.32

References

- [1] Y. Imai, H. Abe and Y. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B* **113**, 2013 (2009).
 [2] Y. Yoshimura, H. Abe, Y. Imai, T. Takekiyo and N. Hamaya, *J. Phys. Chem. B* **117**, 3264 (2013).

* ab@nda.ac.jp

氷-アルカリハライド系物質の高圧下の挙動 H₂O-salt systems under high pressure and low temperature

鍵裕之^{1,*}, 山口祐¹, 小松一生¹, 町田真一^{2,#}

¹ 東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

² 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

[#]現在: 総合科学研究機構 東海事業センター

Hiroyuki Kagi^{1,*}, Yu Yamaguchi¹, Kazuki Komatsu¹ and Shin-ichi Machida^{2,#}

¹ Graduate School of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, 113-0033, Japan

² Geodynamic Research Center, Ehime University, Matsuyama, Ehime, 790-8577, Japan

[#] Present Affiliation: Comprehensive Research Organization for Science and Society

1 はじめに

海氷が塩辛くない真水からできていることからわかるように、これまで氷の結晶構造には塩不純物は取り込まれないと信じられてきた。近年、過冷却によりガラス状態になった LiCl 水溶液から成長した氷VIIの格子体積が、純粋な氷VIIと場合と比べて有意に大きくなることなどから、氷VIIの構造中に Li⁺や Cl⁻が取り込まれるという報告がされた[1]。しかし、他の塩が取り込まれるかどうか、塩の添加によって氷の安定領域がどのように変化するか、と言った問題は依然として解明されていない。本研究課題では、低温・高圧状態の氷へのアルカリハライドの取り込みの様子を精密な格子定数の測定から明らかにする試みを進めた。ここでは、イオンを取り込んだ氷VIIの構造や形成条件などを明らかにするために、主として MgCl₂-H₂O 系について低温高圧下粉末 X線回折その場測定を行った結果について述べる。

2 実験

MgCl₂ と H₂O がモル比で 1:25 となる MgCl₂ 水溶液を調製し、実験に用いた。高圧発生には Cu-Be 合金製の DAC を用い、ダイヤモンドアンビルは type Ib、キュレット径 600 μm のものを、ガスケットはステンレス(SUS301, 200 μm)を用いた。XRD 測定は KEK-PF, BL-18C で行い、入射 X 線(λ=0.6181 nm)は 100 μm φ のコリメータで絞り、2θ=30° までの回折パターンをイメージングプレート上に記録した。

He 循環型クライオスタット(LTS-22 RMC) でセル温度を制御した。圧力はメンブレンを用いて He ガスで制御し、発生圧はルビー蛍光法により測定した。試料室の温度は K 型熱電対で測定し、圧力 0.4 GPa、温度 300 K から出発し、100 K まで温度を低下させ、続いて温度一定で 4 GPa まで圧力を増加させ、圧力を保ちながら再び温度を室温付近まで上昇させた。

3 結果および考察

同一の温度圧力パスから得られた、異なる 2 種類の実験結果を示す。一つは冷却過程において、MgCl₂ 水溶液の結晶化なしに、液体から直接ガラス化が起こり、アモルファス状態となった (Run-1)。Fig. 1a に Run-1 の代表的な XRD パターンを示す。100 K まで冷却しても結晶、氷や塩の水和物由来のシャープな回折パターンは観測されず、アモルファス状態に変化した。昇温過程では、255 K で結晶化が起こり、氷 VIII の安定領域で、氷 VII が観測された。得られた氷 VII の体積は状態方程式から期待される値と比較して 7-8% 大きい値となった。この結果は、氷 VII の構造中に塩が取り込まれたことを強く示唆する。

もう一方の測定では、冷却過程で液体から一旦氷 Ih の結晶化が起こり、1.9 GPa でアモルファス化した (Run-2, Fig. 1b)。温度を上げる過程で、135 K で氷VIIの結晶化が起こったが、この体積は状態方程式による計算値と同程度であった。さらに、265 K において、氷VIIIと共存しながら、新しく氷VIIのピークが出現した。この氷VIIの体積は共存している氷VIIIよりも 7-8% 程度大きかった。この結果は、より低温で生成した氷VIIは塩を含まず、265 K で結晶化した氷VIIは塩を含むことを示唆する。

4 まとめ

ここで得られた結果はアモルファス状態における構造の違いが、結晶相として出現した氷VII相の塩の取り込み過程に影響をもたらしていることを示唆しているかもしれない。今後は、他の塩についても系統的に研究を発展させる予定である。

参考文献

[1] S. Klotz, L. E. Bove1, T. Strässle, T. C. Hansen, A. M. Saitta1, Nature Materials 8, 405 (2009).

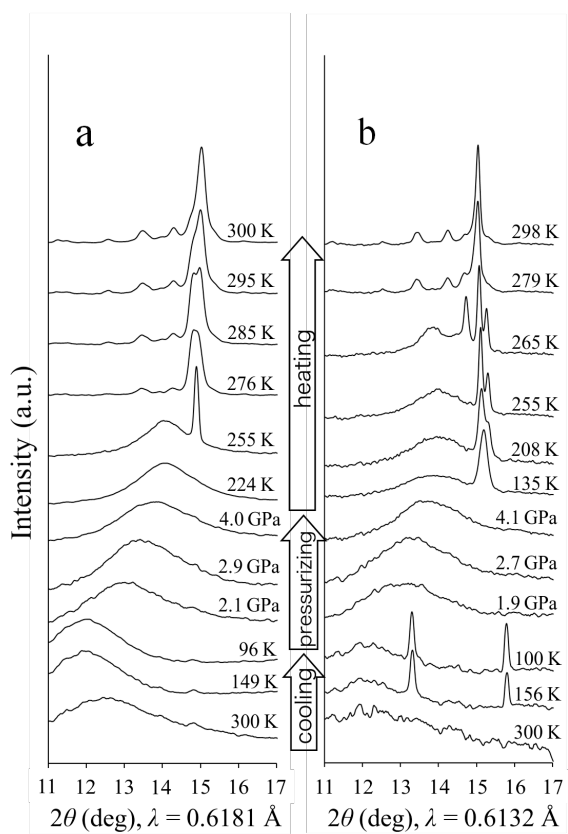


Fig. 1. Representative X-ray diffraction patterns of MgCl₂-H₂O system

*kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

NaAlSi₃O₈ ガラスの圧力による構造変化 Local structural change in NaAlSi₃O₈ glass with pressure

山田 明寛^{1,*}, 井上 徹², 亀卦川 卓美³

¹滋賀県立大学工学部ガラス工学研究センター, 〒522-8533 彦根市八坂町 2500

²愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

³物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Akihiro Yamada^{1,*} Toru Inoue² and Takumi Kikegawa³

¹Center for Glass Science and Technology, University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka, Hikone, 522-8533, Japan

²Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577, Japan

³Institute of Structure and Material Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

長石類は地球の浅い部分に存在する主要な鉱物である。長石類の中で Na 端成分である albite (NaAlSi₃O₈)はその融液、ガラスについての物性測定が圧力下においても比較的多く行われている。鉱物場合と同様に、圧力に夜融液、ガラス中の局所構造の配位状態の変化は様々な物性変化を引き起こす要因であると考えられ、高圧下での構造変化を調べることは物性変化との関連を知る上でも興味深い。特に Al の圧力誘起の高配位数化は、Si のそれより比較的低い圧力で生じると予想されるため、様々な測定で調べられてきた。それらの結果によると、およそ 8 GPa で融解、急冷されたガラスでは数%の 5 配位の Al を含むことが明らかにされている。ところが、ガラス、融液の高圧下での構造は減圧過程でそのほとんどが失われることが示唆されており、圧力下での構造を知るためにはその場観察が必要不可欠である。そこで本研究では、大容量のマルチアンビル型高圧発生装置と、放射光 X 線を組み合わせて NaAlSi₃O₈ ガラスの圧縮による構造変化をその場観察した。

2 実験手法

実験試料は Na₂CO₃ と Al₂O₃、SiO₂ を NaAlSi₃O₈ 組成となるよう秤量し、電気炉(MoS₂ 加熱体)を用いて 1300°C で融解、その後空気中に取り出し、急冷することでガラスを得た。尚、融解前に 900°C で 9 時間保持することで Na₂CO₃ 中の二酸化炭素を十分揮発させた。合成されたガラスは、多量の気泡を含んでいたため、粗く粉末にし、高圧セル中に封入した。高温高圧実験は、NE5C ビームライン設置の MAX80 キュービック型マルチアンビルプレスに 6-6 型加压方式を組み合わせた二段型加压方式で行った。プレス側一段目の炭化タングステン製アンビルの先端は 27 mm□を用い、背面 18 mm□の二段目アンビル先端は圧力に応じて 6-3 mm の範囲で使い分けた。圧力伝達媒体は二段目アンビル先端サイズに応じて一辺 9-5 mm の立方体ボロンエポキシを使用した。発生圧力は NaCl または MgO を圧力標準物質として

それらの状態方程式を用いて計算した。使用した X 線は白色 X 線で、構造解析にはエネルギーは 30 keV-80keV の範囲を使用した。圧力決定のための回折測定には 2θ=8° または 6° を使用し、ガラスの回折測定は 3°-30° の範囲の約 9 点で回折測定をし、散乱ベクトル $Q (=4\pi E \sin\theta / 12.398, E: X \text{ 線のエネルギー}, \pi: \text{円周率}, \theta: \text{回折角の半分})$ の広い範囲での回折測定を行った。白色 X 線で得られたガラスの回折パターンは Funakoshi (1997)[1]で開発された解析ソフトによって強度の規格化を行い、構造因子を得た。更に得られた構造因子をフーリエ変換することによって、動径分布関数を算出し、実空間での局所構造に関する情報を得た。

3 結果および考察

図 1 に室温圧縮での NaAlSi₃O₈ ガラスの構造因子の変化を示す。キュービック型高圧発生装置の幾何学的な自由度と 6-6 型加压方式による高荷重までの実験によって、15 GPa までの圧力範囲で 20 Å⁻¹ 以上にわたる範囲での構造因子を得ることができた。

図 1 : NaAlSi₃O₈ ガラスの構造因子、S(Q)

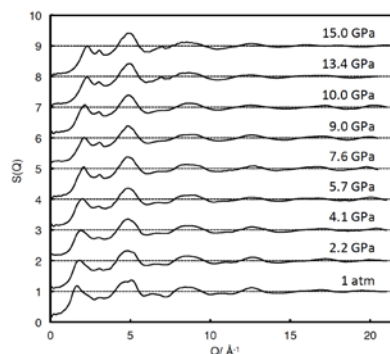
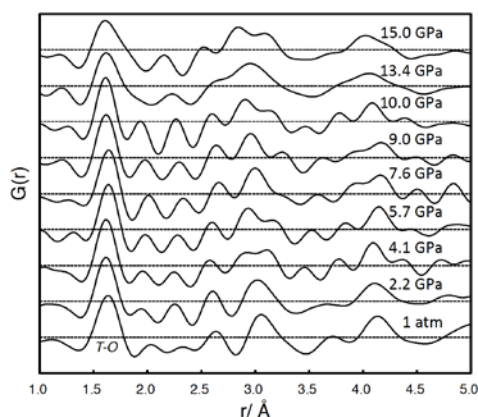


図 2 に各構造因子をフーリエ変換した動径分布関数を示す。動径分布関数中のおよそ 1.6 Å 付近にみられるピークは Si-O あるいは Al-O 原子間に由来するピークである。両原子間距離は互いに 4 配位の構造をとり、良く似た距離であるため、一本のピークとして現れることが知られている(図 2 中 T-O)。図

中の T-O ピークの幅は、10 GPa の圧力まで 1 atm のそれと比較して、圧力とともに小さくなっているように見える。一方、13.4 GPa より高い圧力のデータでは、明らかにピークの長距離側に肩を持つようにピーク幅が広がっている。T-O ピークの右肩に置ける約 2 Å にみられるフーリエ変換の打ち切りによるゴーストピークの影響を完全に除くことはできないが、T-O ピークの幅が 10-13.4 GPa の圧力領域で不連続に広がったことは明らかである。この幅の広がりには Si-O あるいは Al-O 四面体の配位数がより高い状態に移りつつあることを示唆している。例えば、6 配位構造を持つ SiO₂ stishovite 中の Si-O 結合距離は 1.75-1.8 Å の結合距離をもつ。また、Al の 6 配位構造を持つ jadeite は 1.8-1.99 Å の範囲の結合距離を示す。また、SiO₂ ガラスの室温圧縮の研究から、Si-O 結合距離の長距離化(高配位数変化)は 15-20 GPa で生じる事が報告されており [2]、本研究とはわずかにずれがある。この事から、今回の実験で見られた T-O ピークのブロードニングは Al-O 構造単位の配位状態の変化に寄るところが大きいと考えられる。このような局所構造の変化が比較的狭い圧力領域で

[2] 船守、佐藤, *PF NEWS*, **28**, 25-29 (2010).



不連続に生じることから、この圧力領域での物性にも急激な変化が生じる可能性が示唆される。

図2 : NaAlSi₃O₈ ガラスの動径分布関数, G(r). 図中 T-O は Si-O, Al-O を示す。

4 まとめ

NaAlSi₃O₈ ガラスの高圧 X 線回折による動径分布解析を行った。6-6 型加圧方式の導入により、キュービック型マルチアンビルプレスを用いて、15 GPa までの圧力領域での非晶質系の構造解析が可能になった。動径分布関数中の第一ピーク T-O (T=Si, Al) のピーク幅は 10 GPa までわずかに小さくなる傾向を示したが、13.4 GPa から突然ブロードニングを生じる。この変化は Al-O の構造単位の高配位数化によるものと考えられ、この圧力領域での NaAlSi₃O₈ ガラスの物性変化が急激に変化する事を示唆している。

参考文献

[1] K. Funakoshi, *PhD thesis*, Tokyo Inst. Technol. (1997).

魚類由来 III 型不凍タンパク質水溶液における圧力効果 Influence of a type III Antifreeze Protein on Ice under Pressure

坂下真実^{1,*}, 西宮佳志¹, 近藤英昌¹, 津田 栄¹,
山脇 浩², 藤久 裕司², 後藤 義人²

¹(独)産業技術総合研究所 生物プロセス, 〒062-8517 札幌市豊平区月寒東 2-17-2-1

²(独)産業技術総合研究所 計測フロンティア, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

1 はじめに

不凍タンパク質(antifreeze protein: AFP)は、氷結晶表面に特異的に結合する機能をもったタンパク質である。1969年に南極魚の血清成分として発見されて以来[1]、昆虫、植物、菌類、バクテリアなどさまざまな低温適応生物に存在することがわかってきた[2]。AFPはこれらの生物が低温で生き残るのを助けている。これまで常圧低温で生成する氷 Ih に対して AFP の結晶成長抑制機能が調べられてきたが、AFP と氷の相互作用の本質についてはまだ十分には解明されていない。本研究では、AFP 水溶液に圧力をかけた際の変化を顕微鏡で観察するとともに、AFP 存在下における水および氷の高圧構造変化を粉末 X 線回折測定によって詳細に調べた。また、加圧によって AFP の機能が影響を受けるかどうかを調べた。

2 実験

試料には魚類(ナガガジ)由来 III 型不凍タンパク質(Notched-fin eelpout AFP: nfeAFP)のアイソフォーム 6 番、nfeAFP6 を用いた。大腸菌 BL21(DE3)に nfeAFP6 を発現させ、菌体破碎した後、陽イオン交換クロマトグラフィーによって精製した[3]。緩衝液成分の影響を除くため、最後に高純度精製水で透析した。試料の加圧にはダイヤモンド・アンビル・セルを用いた。試料水溶液を封入したセルを KEK-PF, BL-18C に持ち込み、室温高圧下における粉末 X 線回折測定を行った。また、ピストン・シリンダーで 1.3 GPa まで加圧した試料を回収し、氷結晶の成長速度を測定した。

3 結果および考察

透明な AFP 水溶液に圧力をかけていくと、約 1 GPa で試料部が濁り始めた。この圧力でしばらく待ってもグレインの成長等の変化は見られなかった。圧力を少し下げると細かい粒の数が減少し、再び圧力を上げると粒の数が増加した。氷のグレインの成長が見られないことから、通常の水から氷 VI への変化とは異なる状態にあることが考えられる。さらに圧力をかけると、約 1.8 GPa で固化が始まった。一部が固化した後、液体と固体が共存する圧力は 1.5 GPa であった。試料が液体から固体へ変わる過程の粉末 X 線回折パターンの変化を図 1 に示す。液

体状態 (0.3 GPa) で回折角 $2\theta = 12^\circ$ 付近に観測されるブロードなピークは、加圧により連続的に広角側へシフトした。試料部が濁り始めた 1 GPa 前後では、回折パターンの大きな変化は見られなかった。固化が始まった 1.8 GPa では結晶性のピークが複数現れた。これらのピークは氷 VI の回折線に対応する。試料部の濁りの原因はわからないが、通常より高い圧力で氷 VI が現れることがわかった。

1.3 GPa までの加圧後に回収した試料において、常圧低温での氷の結晶成長速度は加圧前の水溶液とほとんど同じ値を示した。AFP の氷 Ih に対する結晶成長阻害効果は加圧前後で変わらないと考えられる。

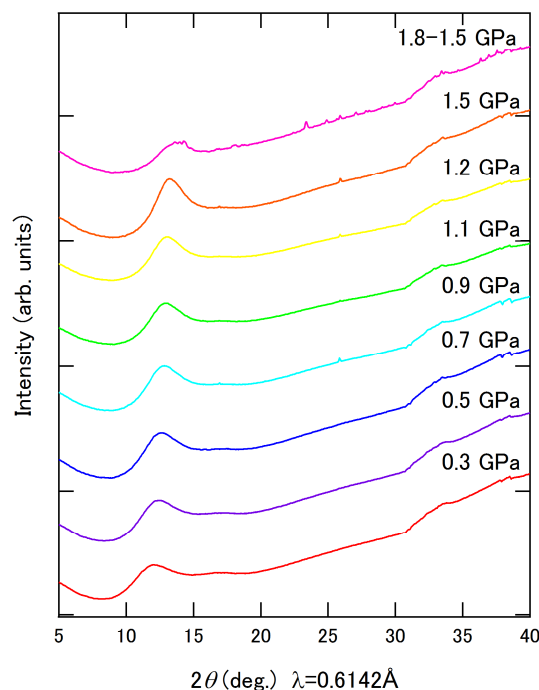


図 1 : 高圧力下で固化した nfeAFP6 水溶液の粉末 X 線回折パターン。

参考文献

- [1] A.L. Devries and D.E. Wohlschlag, *Science* **163**, 1073 (1969).
- [2] Z. Zongchao and P.L. Davies, *Trends Biochem. Sci.* **27**, 101 (2002).
- [3] Y. Nishimiya, et al., *FEBS J.* **272**, 482 (2005).

* m.sakashita@aist.go.jp

高温高圧下における新規シリサイドの探索 New Silicide Search at High Pressures and High Temperatures

今井 基晴^{1*}

¹(独)物質・材料研究機構、〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Motoharu Imai

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

1 はじめに

近年、欧州ではローズ (RoHS) 指令により Pb、Hg、Cd 等の毒性の強い元素の使用は制限されていることから、資源埋蔵量が多く、毒性の少ない低環境負荷型の元素から構成される物質が次世代の材料として注目されている。地殻中の元素存在度を大きい順に 10 元素表すと、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、Ti、Mn、Mo となる。そこで、資源・環境の視点から新たな機能材料として、地殻存在度第 1 位である Si の化合物シリサイドが注目されている[1]。現在では Mg_2Si 、 $\beta-FeSi_2$ 、Si クラスレートが熱電材料として、 $BaSi_2$ 、Si クラスレートが太陽電池材料として注目されている。この様な状況を鑑みると、新シリサイドを発見しその物性を明らかにすることは新機能材料探索として意義深い。今まで高温・高圧下において、大気圧下での安定相とは異なる結晶構造を持つシリサイドが合成されてきた。例えば、 $BaSi_2$ では、室温・大気圧で安定である $BaSi_2$ 相 $BaSi_2$ から $EuGe_2$ 相 $BaSi_2$ 、 $SrSi_2$ 相 $BaSi_2$ が高温・高圧下で合成される。出発物質である $BaSi_2$ 相 $BaSi_2$ はエネルギーギャップ約 1.1eV を持つ半導体であるが、高温・高圧合成された $SrSi_2$ 相 $BaSi_2$ はナローギャップ半導体であり、 $EuGe_2$ 相 $BaSi_2$ は超伝導を示す金属である。この様に高温・高圧下で合成された物質は出発物質とは異なる物性を示す。

我々は、高温・高圧環境を利用して Mg-Si 系新化合物の探索を行っている。Mg は地殻存在度第 5 位である。大気圧下で報告されているバルクとして存在している Mg-Si 系化合物は、 Mg_2Si のみである。先に述べたように、 Mg_2Si は熱電材料として注目されている。本研究では高温・高圧下において Mg_2Si がどのような振る舞いを示すか、X 線回折法によって調べる。

2 実験

高温高圧下でのその場観察は、高エネルギー加速器研究機構 PF-ARNE5C ビームラインでマルチアンビル型高圧発生装置 MAX80 を用いて行った。X 線回折はエネルギー分散法で行った。試料は BN カプセルに充填した。温度はアルメルークロメル熱電対を用いて、圧力は NaCl の格子定数から見積もった。

室温で約 7.0GPa まで加圧した後、加熱・冷却を行い、この過程で X 線回折によるその場観察を行った。

3 結果

室温・7.2GPa では Mg_2Si の相転移は観測されなかった。この圧力で加熱をしていくと新しい相からの回折パターンが 670K から観測された。この相転移は 970K で完了した。この高温・高圧相は 1470K で直接熔融した。高温・高圧相の結晶構造について現在検討中である。

参考文献

- [1] 今井基晴、環境エネルギー材料ハンドブック、8.2 節 (オーム社、2011)
- [2] M. Imai, T. Kikegawa, Chem. Mat. **15** (2003) 2543.
- [3] M. Imai, T. Hirano: J. Alloys Compds **224** (1995)111.
- [4] M. Imai, K. Hirata, T. Hirano: Physica C **245** (1995) 12.

* IMAI.Motoharu@nims.go.jp

スクッテルダイト化合物 $Mm_xCo_4Sb_{12}$ (Mm =ミッシュメタル) の高温高圧下における合成過程 X 線その場観察

In situ x-ray observation of synthesis process for skutterudite compound $Mm_xCo_4Sb_{12}$ (Mm = mischmetal) under high-temperature and high-pressure

関根ちひろ*, 加藤弘昂, 川田友和, 桑山貴幸, 金澤昌俊, 松井一樹
室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Chihiro Sekine* Hirotaka Kato, Tomokazu Kawata, Takayuki Kuwayama,
Masatoshi Kanazawa and Kazuki Matsui

Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585, Japan

1 はじめに

スクッテルダイト化合物は熱電変換材料への応用が期待されている物質である。非充填スクッテルダイト化合物の一般形は、 TX_3 もしくは $\square T_4X_{12}$ (T : 遷移金属元素, X : プニコゲン元素, \square : 空隙) で表される。この空隙には希土類元素 R を充填することが可能であり、 X 原子が形成するカゴの中で R 原子が独立した熱振動 (ラットリング) を起こし、格子の熱伝導を低減させると考えられている。熱電変換材料の性能は性能指数 $Z=S^2/\rho\kappa$ (S : ゼーベック係数, ρ : 電気抵抗率, κ : 熱伝導率) で評価され、これに絶対温度 T を乗じた無次元性能指数 $ZT \geq 1$ が実用化の目安となっている。

性能向上のための充填に用いられる希土類元素は近年のレアアース問題などにより価格が高騰していることが難点である。そこで本研究では、複数の希土類が含まれる合金であるミッシュメタル(Mm)を用いた。 Mm は分離コストを省くことができるため安価であり、また、ランダムネスの導入やラットリング効果の増大により格子熱伝導率が低下し、熱電性能の向上が期待できる。本研究では、空隙に希土類元素などを部分的に充填させることで高い性能指数を示す $CoSb_3$ に、高温高圧合成法により、 Mm を充填させた $Mm_xCo_4Sb_{12}$ の合成を目指し、高温高圧下 X 線その場観察実験により、 $Mm_xCo_4Sb_{12}$ の合成条件を探ることを目的とした。

2 実験

X 線その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学実験施設 AR-NE5C において行った。圧力発生はキュービックアンビルプレス MAX80 と 6-6 アンビルセルを組み合わせで行った。出発物質には Mm , Co , Sb の各元素粉末を 0.4:4:12 の比で混ぜた混合物を用いた。X 線回折実験には半導体検出器 (SSD) と白色 X 線を用い、エネルギー分散法により行った。

3 結果および考察

Mm , Co , Sb 混合物の圧力 4.5GPa の各温度における X 線回折パターンは、室温~450°C の範囲では出

発物質である Co , Sb および Mm の主成分である Ce の回折線が見られるが (図 1(a))、450°C 以上で徐々に出発物質のピークが消失していき、560°C ですべてのピークにスクッテルダイト構造の面指数をつけることができた (図 1(b))。さらに加熱を続けると、760°C 付近で不純物ピークが発生し、820°C ですべてのピークが消失し熔融状態になった。

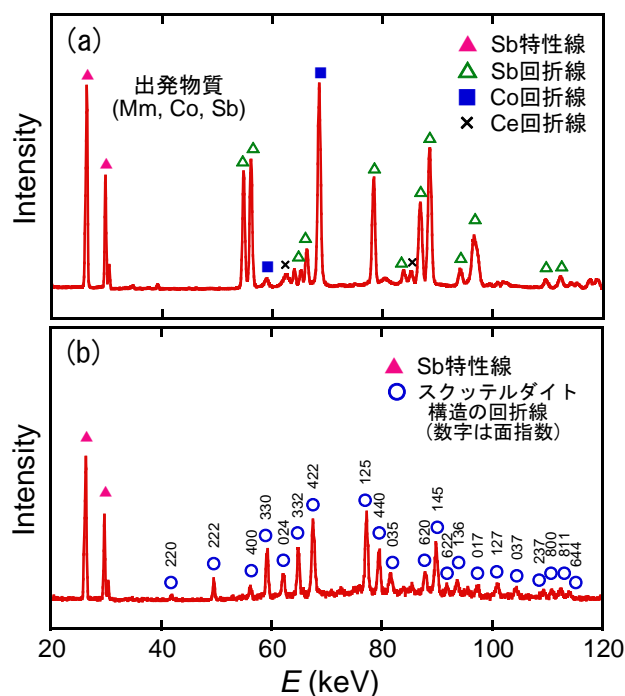


図1 (a) 圧力 4.5GPa, 室温における出発物質 (Mm , Co , Sb) の X 線回折パターン (b) 4.5GPa, 560°C における X 線回折パターン

4 まとめ

X 線その場観察実験により、不純物の成長を抑制し、 $Mm_{0.4}Co_4Sb_{12}$ の純良試料を得るための条件が、4.5GPa では 560°C~760°C の温度範囲であることを見出した。

* sekine@mmm.muroran-it.ac.jp

放射光 X線回折法による高圧・高温環境下 DLC 被膜の構造解析 Structural Analysis of Diamond-Like Carbon under High Pressure and High Temperature by Synchrotron X-Ray Diffraction

平山朋子^{1*}, 江口友梨², 佐伯宏一², 松岡 敬¹, 亀卦川卓美³

¹同志社大学 理工学部 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3

²同志社大学大学院 理工学研究科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3

³高エネルギー加速器研究機構 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Tomoko Hirayama^{1*}, Yuri Eguchi², Koichi Saeki², Takashi Matsuoka¹ and Takumi Kikegawa³

¹Doshisha University, 1-3 Miyakodani, Tataru, Kyotanabe 610-0394, Japan

²Graduate School of Doshisha University, 1-3 Miyakodani, Tataru, Kyotanabe 610-0394, Japan

³KEK, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

1. 緒言

DLC (Diamond-like Carbon) は、ダイヤモンドに類似の性質を持つアモルファスカーボンの総称であり、高硬度、低摩擦、耐焼付性等、機械摺動部に求められる多くの特性を備えている。また、窒素やケイ素などの添加元素を制御することにより、更なる材料特性の向上を図ることができる。そのため、工業分野においては、切削工具や軸部品等の摺動性能の向上に広く用いられている。

DLC はグラファイト構造を形成する sp^2 結合と、ダイヤモンド構造を形成する sp^3 結合が混在した非晶質固体であり、その特性は sp^2 , sp^3 の割合で変化することが知られている。一方、機械摺動部のような苛酷なトライボロジー環境下において、摺動面は高温、高圧状態に晒されるが、そのような高温・高圧状態における DLC の構造に関しては未だ不明な点が多い。高温・高圧下における構造変化を明らかにすることは、より汎用な機械摺動部における DLC の使用の指針を与えると考えられる。そこで、本研究では、放射光 X線回折法を用いて、高温・高圧下における DLC の構造変化を調査することとした。

2. 実験方法

2.1 試料およびサンプルセルの構成

本研究では、プラズマ CVD 法 (Chemical Vapor Deposition) により高分子基材 (ポリビニルアルコール) 上に蒸着された水素含有 DLC (a-C:H) および PBII 法 (Plasma Based Ion Implantation) により同基材上に成膜されたシリコン添加型 DLC (a-C:H:Si) の 2 試料を用意した。両者ともに、水素を 30-35%程度含む組成比となっている。高分子基材上から丁寧に剥ぎ取り、試料とした。

サンプルセルの構成を図 1 に示す。セルの外寸は $16 \times 16 \times 16 \text{mm}^3$ であり、DLC を詰めた直径 8mm のテフロン容器をセル中央に埋め込んだ^[1]。圧力同定には塩化ナトリウムプレートを用いた。高温実験用の

セル (図 1 右) には、さらにヒータとなるグラファイトプレートと電極となる純金箔および温度検出に用いるアルメル・クロメル熱電対を X線の光路上に重ならないよう配置して取り付けた。

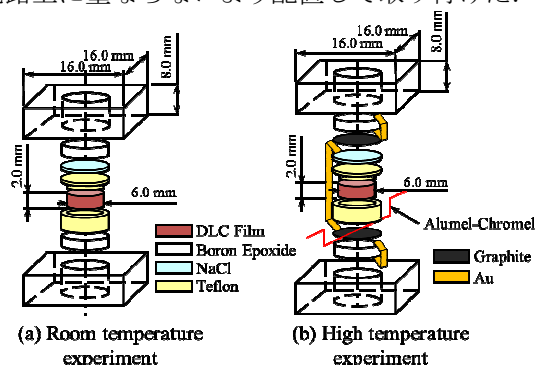


Fig. 1 Assembly of specimen

2.2 実験装置

本研究では、高温・高圧下で放射光 X線回折実験を行うことができる一段圧縮加圧方式のキュービクマルチアンビル型高温高圧発生装置を使用した。実験には高エネルギー加速器研究所機構 (KEK) 内の PF-AR (Photon Factory Advanced Ring) に設置された AR-NE5C 高温高圧実験ステーションの専用装置 MAX80 を用いた。

2.3 実験条件

a-C:H に関しては、 20°C 下において、常圧、60tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後に測定を行った。また、 200°C 下において、5tonf, 40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後、さらに空冷後に測定を行った。

a-C:H:Si に関しては、 20°C 下において、常圧、40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後に測定を行った。また、 200°C 下において、5tonf, 40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後、さらに空冷後に測定を行った。

ただし、各条件につき、 $2\theta = 2, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25^\circ$ の 13 角度において、カウント数の最大値が 3000 に達するまで測定を継続した。

3. 解析方法

3.1 構造因子および二体分布関数の導出^[2]

測定された X 線散乱強度について、原子散乱因子から各元素の寄与を決定し、測定条件から求められる強度で規格化することにより、散乱ベクトル Q の関数として構造因子 $S(Q)$ を決定した。

また、非晶質のような短範囲規則構造をもつ物質は距離 r の関数として表される数密度分布 $\rho(r)$ を用いて記述するのが一般的である。中でも、数密度分布をその平均値で無次元化した二体分布関数 $g(r)$ は、構造因子 $S(Q)$ とフーリエ変換で結びついており、本研究でも $g(r)$ で構造を評価することとした。

3.2 ガウス関数を用いたカーブフィッティング

散乱強度プロファイルから構造を読み取ることが困難な非晶質系についても、構造因子や二体分布関数を導出することでおおよその構造を知ることができる。しかし、そのままでは定量評価を行うことは困難である。これは、各元素の散乱への寄与が単純に組成比に比例しないことに因る。

そこで、 j 番分子が中心分子から距離 r_j を中心として、ある標準偏差 l_j で分布しているとの仮定を認めると、数密度分布の関数である二体分布関数 $g(r)$ はガウス関数の足し合わせとして表される。また、第 1 近接原子について加圧による原子間距離の収縮はほぼ生じないので、第 1 近接についてガウス関数に基づくカーブフィッティングを行い、評価することとした。

DLC の構造評価には sp^2/sp^3 比が広く用いられる。前述したように、各元素の散乱への寄与率が不明であるため、フィッティングにより得られる情報を定量的に評価するのは困難であるが、本研究では、 sp^2 結合、 sp^3 結合についてはフィッティングの面積比が存在比とほぼ等価であるものと考え、 $g(r)$ におけるピーク面積比から sp^2/sp^3 比の算出を行った。

4. 結果および考察

4.1 a-C:H に関する結果および考察

室温下での実験において、塩化ナトリウム結晶からの回折 X 線のピークフィッティングにより、60tonf、120tonf 加圧状態での圧力値は 0.862GPa、1.64GPa と算定された。同様に、200°C 下での実験において、5tonf、40tonf、80tonf、120tonf 加圧状態、除荷後、空冷後の圧力値は 0.180GPa、0.280GPa、0.790GPa、1.22GPa、0.340GPa、0.270GPa と算定された。

得られた二体分布関数において、 $r=1.4, 2.5\text{\AA}$ 近傍に大きなピークが現れた。その値から、それぞれ第 1、第 2 近接原子に対応していると言える。また、得られた二体分布関数は、 $r>5.0\text{\AA}$ において $g(r)=1.0$

への収束を見せており、短範囲規則構造の特徴をよく表すものであった。

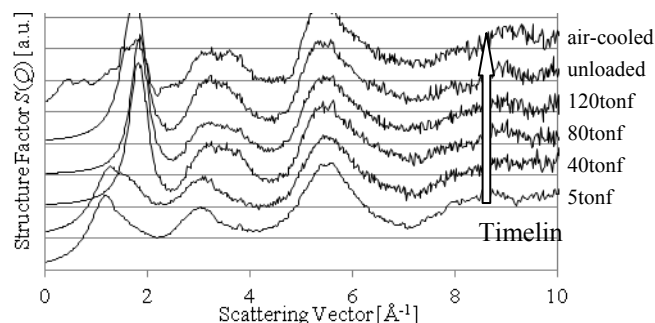


Fig. 2 Structure factor of a-C:H at 200°C

一方、室温下および 200°C 下での実験における構造因子 $S(Q)$ の変化を比較すると、その挙動には大きな差異が見受けられた。200°C 下での実験で得られた構造因子を図 2 に示す。縦軸は構造因子 $S(Q)$ 、横軸は散乱ベクトル Q である。室温下での実験結果においては、 $Q=1.2, 3.0, 5.6\text{\AA}^{-1}$ 付近にピークが見られ、加圧してもその値に大きな変化は生じなかったが、200°C 下での実験実験においては、始めに見られた同様の 3 つのピークが 0.790GPa を境に高波数側へとシフトし、同時に 1 つ目のピークが極端に先鋭化した。これより、加圧に伴う構造の規則化が生じたと言える。その後、空冷によりピーク値は元と同程度に戻ったが、ピーク位置は高波数側にシフトしたままであり、不可逆な構造変化が生じたことが見て取れる。一般に DLC の使用限界温度は 300°C 以上とされ、また、温度に伴う DLC の構造変化に関する研究報告において、300°C 程度では構造変化がほとんど生じていない様子が示されている^[3]。よって、本実験において観測された顕著な不可逆変化は、高温・高圧状態でのみ生じる現象である可能性もある。

また、得られた二体分布関数に対し、 $r=[1.2, 1.6]$ の区間でカーブフィッティングを行った。その面積比から求めた sp^2/sp^3 比を図 3 に示す。縦軸が sp^2/sp^3 比を、横軸が圧力値を表す。

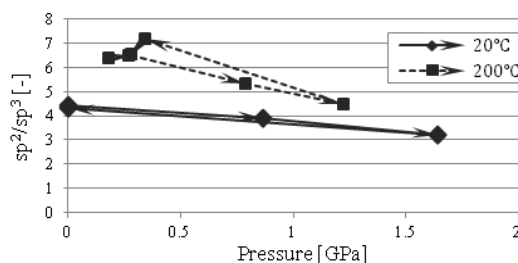


Fig. 3 Relation between pressure and sp^2/sp^3 ratio for a-C:H

まず、圧力増加に伴い sp^2/sp^3 比が減少している様子が見て取れる。すなわち、加圧により DLC の内部構造が sp^3 化したと言える。さらに、200°C 下での

実験における sp^2/sp^3 比は一様に室温での値よりも高い値を示した。すなわち、昇温により構造が sp^2 化したと言える。また、除荷後の結果において、室温、 200°C 下実験ともに加圧前の sp^2/sp^3 比の値に戻ったことから、加圧による構造変化は温度に関わらず可逆的であったと言える。

4.2 a-C:H:Si に関する結果および考察

室温下での実験において、40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態での圧力値は 0.470GPa, 0.950GPa, 1.25GPa と算定された。同様に、 200°C 下での実験において、5tonf, 40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後および空冷後での圧力値はそれぞれ 0.100GPa, 0.660GPa, 0.890GPa, 1.30GPa, 0.100GPa と算定された。

得られた二体分布関数において、 $r=1.7, 2.9\text{\AA}$ 近傍に大きなピークが現れた。これらは、a-C:H のときと同様、第 1, 第 2 近接原子に対応していると考えられる。また同様に、 $r>5.0\text{\AA}$ において $g(r)=1.0$ への収束が見られた。

次に室温下、 200°C 下実験における構造因子 $S(Q)$ の変化を比較すると、その挙動はほぼ一致した。 $Q=2.5, 4.5\text{\AA}^{-1}$ 付近にピークが見られ、加圧してもその値に大きな変化は生じなかった。4.1 節で述べた a-C:H の挙動とは対照的であるが、これは Si を添加したことによる材料特性の変化に因るものと考えられる。実際、a-C:H:Si は耐熱性が向上するとの研究報告もあり^[4]、本実験の結果はそれをよく示していると言える。

得られた二体分布関数に対して、 $r=[1.3, 1.9]$ の区間でカーブフィッティングを行うことによって求めた sp^2/sp^3 比を図 4 に示す。縦軸が sp^2/sp^3 比を、横軸が圧力値を表す。加圧による sp^3 化が見て取れる一方、a-C:H と同様、この変化は圧力に対して可逆的であった。また、a-C:H:Si においては、昇温による有意な構造変化は見られなかった。

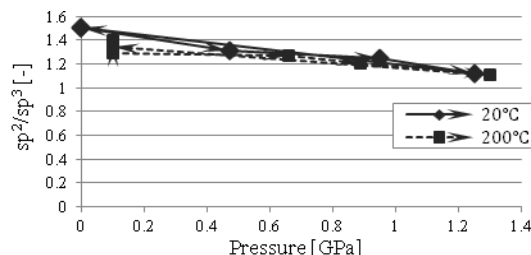


Fig. 4 Relation between pressure and sp^2/sp^3 ratio for a-C:H:Si

5. 結言

- (1) a-C:H の二体分布関数において、 $r=1.4, 2.5\text{\AA}$ 付近に第 1, 第 2 近接原子を示す大きなピークが現れた。また、加圧に伴う sp^3 化は可逆的である一方、昇温による sp^2 化は不可逆であった。
- (2) a-C:H:Si の二体分布関数において、 $r=1.7, 2.9\text{\AA}$ 付近に第 1, 第 2 近接原子を示す大きなピーク

が現れた。a-C:H:Si の構造因子においては、室温と 200°C でふるまいに差異は生じず、a-C:H:Si が a-C:H に比べて耐熱性に優れることを構造の観点から示すことができた。また、a-C:H と同様、加圧に伴う sp^3 化は可逆的であった。

参考文献

- [1] K. Tsuji et al., *Review of Scientific Instruments*, 60 (1989) 2425.
- [2] T. Hattori et al., *Physical Review B*, 68 (2003) 224106.
- [3] Y. Tokuta et al., *Tribology Online*, 7 (2012), 119.
- [4] M. Ikeyama et al., *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 53 (2006) 635.

* thirayam@mail.doshisha.ac.jp

Structural Phase Transition in Fe_2SiO_4 Shigeaki Ono^{1,*}¹ Institute for Research on Earth Evolution (IFREE), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), Yokosuka 237-0061, Japan

1 Introduction

Olivine, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, is the most abundant mineral in the upper mantle. Its polymorphic transitions from olivine to wadsleyite and from wadsleyite to ringwoodite are believed to be responsible for the seismic discontinuities at 410 and 520 km depths. Determination of the phase diagram for olivine is therefore of particular interest to the study of the physical state and the chemical composition of this region of the earth's interior. Fayalite (Fe_2SiO_4), the end-member of the solid-solution of olivine, has the *Pnma* symmetry. Therefore, the physical properties associated with the phase transitions of fayalite play an important role in understanding the composition, structure, and dynamics of the earth's mantle.

2 Experiment

The starting material was Fe_2SiO_4 , fayalite, synthesized from a starting mixture composed of finely powdered Fe_2O_3 and SiO_2 . The mixture was heated at 1273 K for 24 h at an oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) of one log unit lower than the wüstite-magnetite (WM) buffer. High-pressure X-ray diffraction experiments were performed using a multi-anvil high-pressure apparatus. The cubic anvil assembly was compressed using a "Max III" high-pressure apparatus, and was combined with a synchrotron radiation source located at the KEK in Japan. The diffracted X-rays were detected using a germanium solid-state detector at an angle of $2\theta = 6.0^\circ$. A cylindrical graphite heater was inserted into the octahedral pressure medium and enclosed within a ZrO_2 sleeve for thermal insulation [1]. The powdered sample and gold, which was used as pressure calibrant, were loaded directly into the graphite heater, which also served as a sample capsule. The pressure was determined from the unit cell volume of gold using the equation of state for gold. After reaching the required temperature, we performed in situ measurements using the synchrotron X-rays. The duration of heating was 1-3 hours. Determination of the stable phase in each experimental run was carried out by observing the X-ray diffraction pattern of the sample. To check the identification of each phase in the in situ experiments, the recovered samples were also examined using micro Raman spectroscopy.

3 Results and Discussion

We performed approximately 25 experimental runs, and the boundary determined in this study is in general agreement with that reported in previous high-pressure experiments. However, the value of our dP/dT slope [1] was more positive than that in previous in situ experiments. It is likely that the discrepancy between previous and our high-pressure experiments is due to the kinetics of the structural phase transition. In previous in

situ experiments, the P-T condition was changed several times during each run while observing the transition from the fayalite to the spinel structure. It is known that a metastable overshoot (ΔP or ΔT) is required to provide a sufficiently large energy driving force to overcome a nucleation and/or growth barrier for the transition. To avoid any influence of the kinetic effect, we used the same heating cycle as that used in conventional quench experiments.

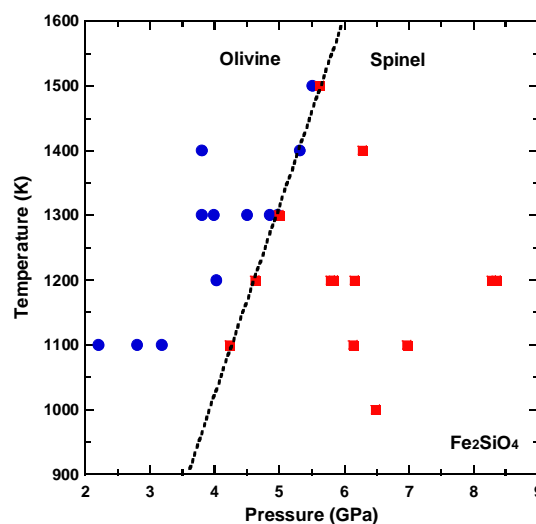


Fig. 1: Experimental results and phase boundary of the fayalite-spinel transition in Fe_2SiO_4 . The solid circles and squares denote the conditions where the fayalite and spinel phases were stable, respectively. The dashed line shows the inferred phase boundary between the fayalite and spinel phases.

Acknowledgement

We thank the PF staffs for their help in carrying out the experiments.

References

[1] S. Ono *et al.*, Phys. Chem. Minerals (in press)

* sono@jamstec.go.jp

NaTrF₃(Tr=Co, Ni)の高圧ポストペロブスカイト転移 Postperovskite transition in NaTrF₃ under high pressure

遊佐 齊^{1*}, 亀掛川卓美²

¹物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hitoshi Yusa^{1,*} and Takumi Kikegawa²

¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ポストペロブスカイト相(pPv)が MgSiO₃ 組成で報告されて以来[1]、同構造への相転移の探索は酸化物ペロブスカイト(Pv)において数多くおこなわれてきた。その中で、GdFeO₃型 Pv 構造における斜方歪みの増大が pPv 構造への相転移への条件の一つとして語られている[2]。フッ化物 Pv における pPv 相への転移は酸化物 Pv より低い圧力で起こることが知られており[3,4]、かつ室温で pPv へ相転移をおこす例が報告されているため、その場観察により相転移機構を追跡するには有利である。そこで、我々は、NaTrF₃(Tr=Co, Ni)における pPv 相転移について高圧下でその場観察をおこなってきた。前年では、NaCoF₃ について報告したが、本年は、NaNiF₃ についても報告し、類似組成との比較をおこなった結果についてまとめる[5]。

2 実験

高圧下粉末 X線その場観察実験に用いた試料は、川井型高圧装置において 15GPa, 1273K で合成した NaNiF₃ および NaCoF₃ ペロブスカイト相(GdFeO₃型)である。実験は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、室温ではメタノール・エタノール・水混合溶液を圧力媒体として、高温では、レーザー加熱時の無用の反応を防ぐために、圧力媒体を用いずにおこなった。AR-NE1にて30keVの単色 X線により、イメージングプレート(IP)により回折 X線を検出した。解析は GSAS による多相プロファイルフィットによりおこなった。なお、圧力スケールには試料中に混合した金の回折線を用いた。

3 結果および考察

NaCoF₃, NaNiF₃ 双方とも室温では 11-12GPa で pPv 相への転移が始まったが、20GPa に至っても Pv 相が残存した[5]。しかしながら、レーザーで加熱をおこなえば、15GPa 程度でも容易に pPv 単相へ転移することから、これは、カイネティクスの問題と考えられる。図1に NaNiF₃ の P-V プロットを示す。双方の構造の体積差は他の多くの Pv, pPv と同様 2%程度である。図2に NaNiF₃ pPv の格子定数の変化を回折パターンとともに示す。非常に異方的に圧縮されることがわかる。

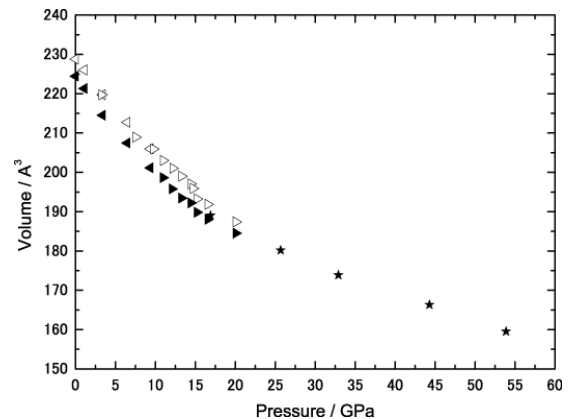


図1：NaNiF₃における P-V プロット。白抜きは Pv を示す。三角はアルコール媒体中での室温圧縮、星印はレーザー加熱によるアニール後の体積を示す。

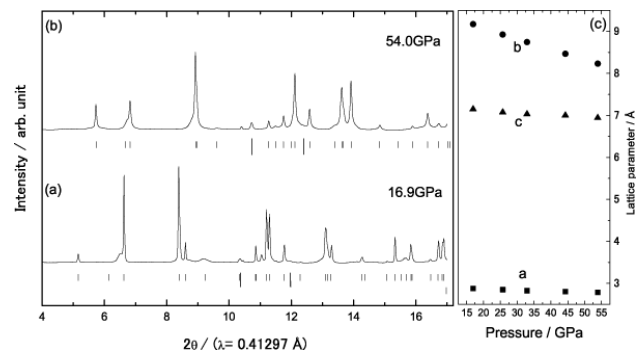


図2：レーザー加熱によりアニールされた後の NaNiF₃ pPv 相の回折パターン(a),(b)と格子定数の圧力変化(c)

格子定数から MF₆ 八面体の回転角(Φ)を計算したところ、図3に見られるとおり、圧力とともに一様に増加していく傾向が見られた。相転移開始圧力での Φ は 25-27° となり、他のフッ化物や他の酸化物 Pv の場合とほぼ同等であることが確認された。一方、NaZnF₃ と NaMgF₃ に比べ回転角の圧力応答が大きいことが確認された。このことは、相転移圧力が他の Pv に比べ低いことと調和的である。

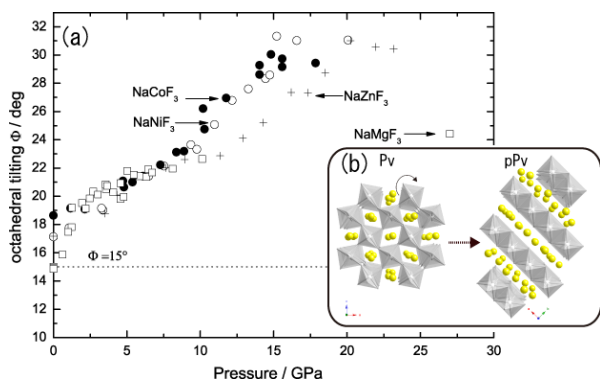


図3：格子定数から計算した NaTrF_6 ペロブスカイトにおける TrF_6 八面体の回転角(a)と相転移メカニズム(b)。比較のために NaMgF_3 [3], NaZnF_3 [4]の結果も載せた。矢印は相転移開始圧力。

4 まとめ

NaTrF_6 フッ化物の pPv 転移が MgSiO_3 等の酸化物に比べ、著しく低圧側で起こる理由は、Na-F の大きなイオン性に起因している。その結合の弱さが pPv 転移を引き起こす TrF_6 八面体回転角に大きく影響することに繋がる。

謝辞

実験に用いた試料は、学習院大学白子雄一博士により合成されました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] M. Murakami, K. Hirose, K. Kuwayama, N. Sata, and Y. Ohishi, *Science*, 304, 855 (2004)
- [2] S. Tateno, K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohishi, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 181, 54 (2010)
- [3] C. D. Martin, W. A. Crichton, H. Liu, V. B. Prakapenka, J. Chen, and J. B. Parise, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L11305 (2006)
- [4] S. Yakovlev, M. Avdeev, and M. J. Mohamed, *J. Solid State Chem.*, 182, 1545 (2009)
- [5] H. Yusa, Y. Shirako, M. Akaogi, H. Kojitani, N. Hirao, Y. Ohishi, and T. Kikegawa, *Inorg. Chem.*, 51, 6659 (2012)

* yusa.hitoshi@nims.go.jp

X-ray diffraction study of RRu_2Al_{10} ($R=La, Ce, Yb, Lu$) under high pressure

Yukihiro Kawamura^{1*}, Takuma Kawai¹, Satoshi Yamaguchi¹, Yusuke Nishijima¹, Junichi Hayashi¹, Keiki Takeda¹, Chihiro Sekine¹, Hiroshi Tanida², Masafumi Sera² and Takashi Nishioka³

¹Muroran Institute of Technology, Muroran, Hokkaido 050-8585, Japan

²Department of ADSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530, Japan

³Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University, Kochi 780-8520, Japan

1 Introduction

RRu_2Al_{10} ($R=La, Ce, Yb, Lu$) crystallizes in the orthorhombic $YbFe_2Al_{10}$ -type (space group $Cmcm$ No. 63) crystal structure [1]. $CeRu_2Al_{10}$ exhibits a long range ordering (LRO) at unusually high temperature ($T_0 \sim 27$ K) [2-3]. The LRO suddenly disappears under pressure at 4 GPa. The sudden disappearance of LRO against pressure suggests that structural change could be happened at 4 GPa. On the other hand, $YbRu_2Al_{10}$ does not exhibit any particular order at ambient pressure. Yb^{3+} has one hole in 4f electron orbit while Ce^{3+} has one electron. Yb ion of $YbRu_2Al_{10}$ is in the intermediate valence state [4]. Thus, $YbRu_2Al_{10}$ may exhibit pressure-induced valence transition. In order to investigate a structural change on $CeRu_2Al_{10}$ and $YbRu_2Al_{10}$, we performed synchrotron X-ray diffraction study at room temperature under high pressure. In addition, we also measured $LaRu_2Al_{10}$ and $LuRu_2Al_{10}$ as a reference material of $CeRu_2Al_{10}$ and $YbRu_2Al_{10}$, respectively.

2 Experiment

Single crystals of RRu_2Al_{10} ($R=La, Ce, Yb, Lu$) were grown by using Al self-flux method. The single crystals of RRu_2Al_{10} were crushed into a fine powder. The X-ray diffraction measurements under high pressures were conducted using synchrotron radiation. An imaging plate was used as a detector. The pressure was applied by diamond anvil-type pressure cell. A 4:1 mixture of methanol/ethanol was used as a pressure-transmitting medium. The applied pressure was determined by a ruby fluorescence method.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction patterns of $YbRu_2Al_{10}$ under pressure. Although each peak is shifted to higher angle with pressure, no peak splitting or disappearance is observed. $CeRu_2Al_{10}$ shows the same behaviour. These indicate no structural change in both compounds. Fig. 2 shows pressure dependence of volume on $LaRu_2Al_{10}$, $CeRu_2Al_{10}$, $YbRu_2Al_{10}$ and $LuRu_2Al_{10}$. Each volume monotonically decreases with pressure, which indicates no structural modification up to 10 GPa. While the volume of $YbRu_2Al_{10}$ and that of $LuRu_2Al_{10}$ is almost the same at ambient pressure, the volume of $YbRu_2Al_{10}$ is smaller than that of $LuRu_2Al_{10}$ over 4 GPa. This result suggest that valence of Yb in $YbRu_2Al_{10}$ gradually changes with pressure. Since the valence changes against pressure can lead valence transition, X-ray diffraction study over 10 GPa is needed.

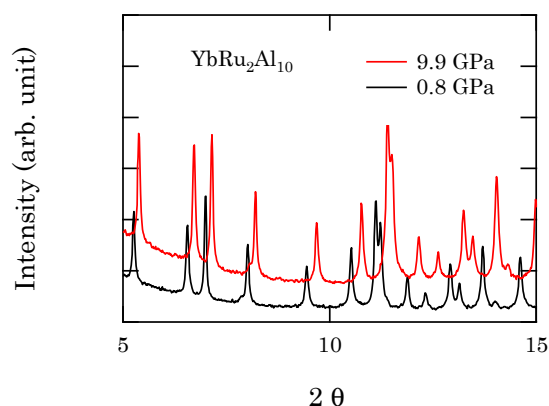


Fig. 1: X-ray diffraction pattern of $YbRu_2Al_{10}$ under 0.8 GPa (black) and under 9.9 GPa (red).

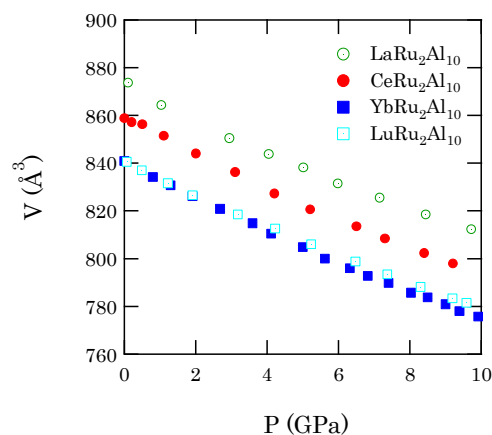


Fig. 2: Pressure dependence of volume on $LaRu_2Al_{10}$ (open circle), $CeRu_2Al_{10}$ (closed circle), $YbRu_2Al_{10}$ (closed square), $LuRu_2Al_{10}$ (open square).

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the support from Muroran Institute of Technology (a grant for the Kidorui (Rare Earth) Program).

References

- [1] V. M. T. Thiede *et al.*, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 125.
- [2] A. M. Strydom : *Physica B* **404** (2009) 2981.
- [3] T. Nishioka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn* **78** (2009) 123705.
- [4] M. Sera *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn* **82** (2013) 024603.

* y_kawamura@mmm.muroran-it.ac.jp

NaBH₄·2H₂O の高温高压挙動 High-pressure/high-temperature behavior of NaBH₄·2H₂O

中野智志^{1*}, 亀卦川卓美²

¹物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Satoshi Nakano^{1,*} and Takumi Kikegawa²

¹National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

プロトン・アクセプター型水素をつくる金属水素化合物とプロトン・ドナー型水素をつくる-OH 基や-NH 基との間に生じる相互作用は、二水素結合と呼ばれ、水素結合と同等の強度と指向性を持つことが報告されている。例えば、NH₃BH₃ や NaBH₄·2H₂O の水素原子間距離は、それぞれ 2.02 Å、1.77-1.95 Å と、水素原子のファンデルワールス半径の 2 倍 (2.4 Å) よりかなり短い[1]。これらの物質は水素密度が高く水素貯蔵物質としての期待が持たれており、二水素結合の構造・物性への寄与を明らかにすることは新規水素貯蔵物質の設計において重要である。

高密度状態での二水素結合物質の挙動としては、NH₃BH₃ の高压 X 線回折や高压ラマン散乱が報告されているが、NaBH₄·2H₂O については未知である。そこで本研究では、NaBH₄·2H₂O の高压下における X 線回折実験を行い、その構造変化を調べた。

2 実験

試料は注文合成し、キュレット径 300-600 μm のアンビルを持つ DAC に導入した。ガスケットは穴径 150-250 μm のレニウム (約 70 μm) を用いた。圧力媒体は一部の実験を除いて用いなかった。高压粉末 X 線回折実験は、KEK-PF BL-18C および AR-NE1 において、E = 20 keV および 30 keV で行った。室温で約 14 GPa まで加圧し回折パターンを得た。

3 結果および考察

Fig.1 に室温高压下における X 線回折図形を示す。NaBH₄·2H₂O は約 4 GPa で構造が壊れ、結晶水を持たない NaBH₄ の回折ピークと H₂O (ice VII) の回折ピークが現れた。これは二水素結合の切断による分解が起こったことを示す。さらに加圧すると、NaBH₄ は、ice VII の存在とは無関係に、6, 7 GPa で既知[2] の高压相転移を起こした。約 11 GPa からの除圧課程では、NaBH₄ の低密度相への転移が順次起こった後、2.8 GPa で出発試料 NaBH₄·2H₂O の回折線が再び現れた。これは、圧力の減少により NaBH₄ と H₂O (ice VII) が反応し、再び NaBH₄·2H₂O が生成したことを示す。室温での圧力チューニングで結晶水を持

つ化合物を生成する例は少なく、これは二水素結合の寄与によると考えられる。なお、NaBD₄·2D₂O も同様の挙動を示し、同位体効果は認められなかった。

次に、1 GPa の圧力で昇温したところ、約 100°C で圧力の減少を伴い回折パターンが変化した。180°C 昇温後のパターンはクエンチ後も変わらず、スポッティだったパターンは室温での加圧でリングパターンとなったが、NaBH₄ や H₂O とは異なった。すなわち、100°C での構造変化は、常圧における圧力誘起分解・合成とは異なる構造変化と考えられた。

今後、中性子回折実験などで水素原子の挙動と二水素結合の距離の変化を調べる予定である。

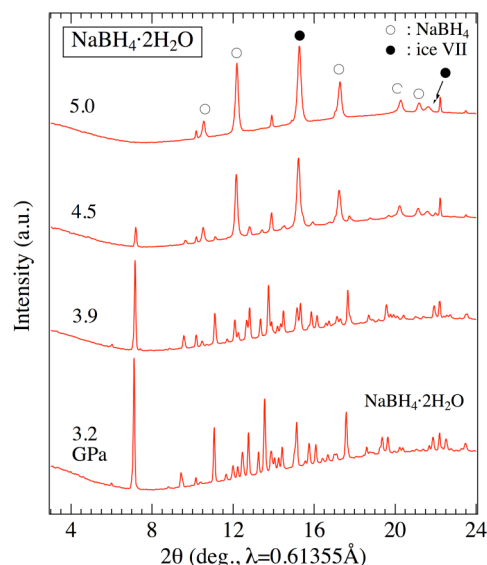


Fig.1 NaBH₄·2H₂O の室温高压 X 線回折図形の変化

謝辞

本研究の一部は文科省科研費新学術領域「高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学」の助成を得て行われた (23103706)。

参考文献

- [1] Y. Filinchuk, et al.: Eur. J. Inorg. Chem. **2008**, 3127.
[2] Y. Filinchuk, et al.: PRB, **76**, 09214 (2007).

* nakano.satoshi@nims.go.jp

高圧力下における I および VIII 型 Si クラスレートの 構造相転移とラットリング振動

Phase Transition and Rattling vibration of Type I and VIII Si Clathrates under High Pressure

久米徹二^{1*}, 今枝佑太¹, 中野智志², 佐々木重雄¹, 清水宏晏¹, 岸本堅剛³, 小柳剛³

¹岐阜大工、〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

²物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

³山口大院 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1

1 はじめに

半導体クラスレートは 14 族（一部 13 族に置換）の宿主原子によって形成された多面体ケージで構成される。各ケージは主にアルカリやアルカリ土類元素をゲスト原子として内包する。I 型構造を代表とするクラスレート構造の多くは、2 種類以上のケージにより構成されるが、VIII 型の場合、1 種類のケージで構成される。Sr₈Al_xGa_{16-x}Si₃₀ は Al と Ga の組成比によって I 型と VIII 型を作り分けることが可能であり、Ga リッチでは I 型構造、Al リッチでは VIII 型構造になる。本研究課題では I および VIII 型のケージの種類による構造安定性の違いおよびクラスレートの物性を決めているラットリング振動の知見を得るため高圧 XRD およびラマン散乱を行った [1]。

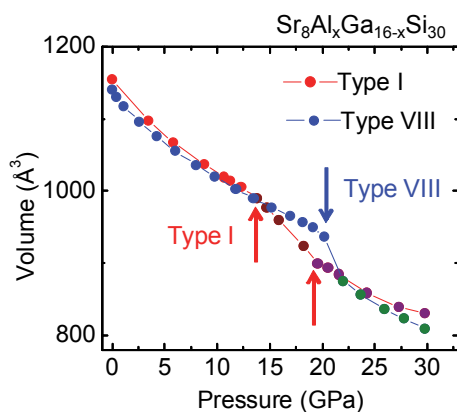


図 1 : I 型および VIII 型クラスレートの単位胞体積の圧力依存性。

2 実験

Si 系クラスレート Sr₈Al₇Ga₉Si₃₀ (I 型) と Sr₈Al₈Ga₈Si₃₀ (VIII 型) を試料とし、高圧発生装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。圧力媒体として He または Ne を用い、高圧 XRD 実験を PF-BL18 にて、ラマン散乱実験は岐阜大学で行った。試料の圧力はルビー蛍光法を用いた。

3 結果および考察

図 1 に I 型および VIII 型クラスレートのセル体積の圧力依存性を示す。I 型では圧力 12 GPa、20 GPa、VIII 型では 20 GPa に構造相転移を示すことが明らかになった。また、30 GPa 付近で I 型 VIII 型共に非晶質になるが、これは可逆的である事も確認された。図 2 はラマン測定によって得られたラットリング振動数を XRD 測定の結果を元に計算されたゲストフリースペース（ゲスト-宿主距離から、ゲストとホストの原子半径を引いたもの）の関数で表わしたものである。ゲスト原子のラットリング振動がケージの形状に依らず、ゲスト-ホストの距離にのみ依存する事が初めて明らかになった。

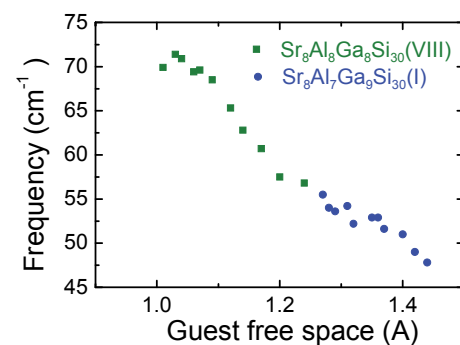


図 2 : I 型および VIII 型クラスレートの単位胞体積の圧力依存性。

4 まとめ

本課題により、初めて構造 VIII 型クラスレートの圧力誘起相転移が明らかになった。また、異なるクラスレート構造のラットリング振動が、ゲストフリースペースにより統一的に理解される事が本課題により初めて明らかになった。

参考文献

- [1] Y. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, K. Kishimoto, N. Ikeda, T. Koyanagi, J. Phys.: Conf. Ser. 377, 012037/1-5 (2012).

*kume@gifu-u.ac.jp

X-ray diffraction study on structure of liquid Fe-C under pressure

Satoru Urakawa^{1,*} and Takumi Kikegawa²¹Department of Earth Sciences, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan²Photon Factory, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Physical properties of molten iron alloys, such as density and viscosity, are fundamental to understand the dynamics of core of terrestrial planets. Structural study of molten iron alloys is fundamental to understand those properties. Sanloup et al. [1] reported that compressibility of liquid Fe-5.7wt% C increases around 5 GPa. They interpreted it as a result of liquid-liquid transformation in the vicinity of the δ - γ -liquid triple point of Fe (5.2 GPa). There is, however, no direct study of structure of liquid Fe-C at high pressures. Here we report the results of the first study of the structure of Fe-3.5wt% C melt under pressure using synchrotron radiation.

2 Experiment

High-pressure and high-temperature X-ray diffraction experiments were conducted by energy-dispersive x-ray diffraction method using the cubic-press MAX 80 at AR-NE5C. Diffraction patterns of Fe-C melt were acquired at fixed Bragg angles between 3° to 20°. Data were collected at the pressure range from 2 to 6.5 GPa.

3 Results and Discussion

Diffraction patterns acquired at different Bragg angle are connected to derive the structure factor $S(Q)$ shown in Fig.1. Structure factor of liquid Fe-C at high pressures resembles those at 0.1 MPa [2] and does not change much with pressure. Correlation function $g(r)$, which was obtained by Fourier transform of $S(Q)$, are also shown in

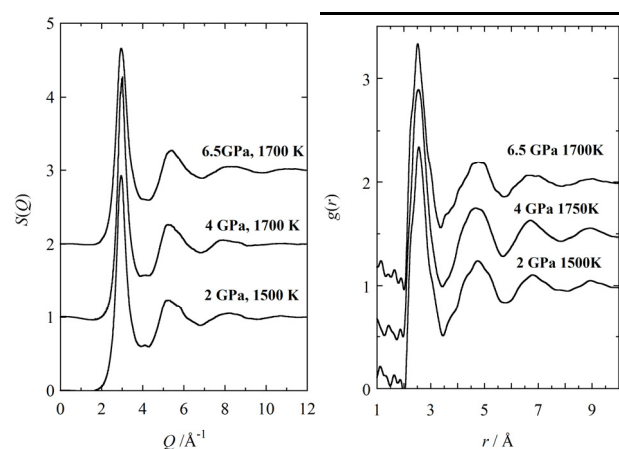


Fig. 1: Structure factor $S(Q)$ and total correlation function $g(r)$ for liquid Fe-3.5wt% C.

Fig. 1. The first peak of $g(r)$ is a mixed correlation of pairs Fe-C and Fe-Fe [3]. The first peak position r_1 of $g(r)$ corresponds to a Fe-Fe correlation. Small hump around 2.2 Å is related to a pair Fe-C. The correlation function does not change much with pressure, except for r_1 . The first peak position decreases clearly with increasing pressure.

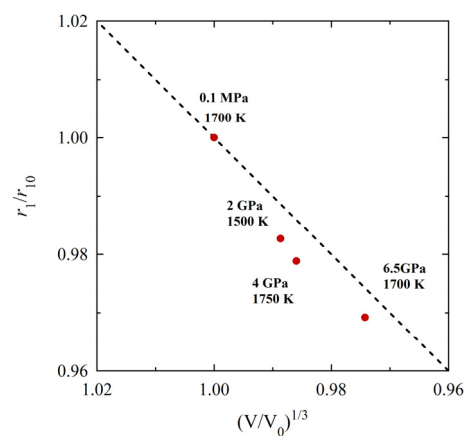


Fig. 2: Relationship between nearest neighbor distance and volume for liquid Fe-3.5wt% C.

The near neighbor distance r_1 of liquid Fe-C decreases linearly with $V^{1/3}$, indicating the uniform compression of this liquid (Fig. 2). The coordination number of nearest neighbor of liquid Fe-C is nearly constant to be about 13 within this pressure range.

Thus, we have not found any evidence of liquid-liquid transition in Fe-3.5wt% C composition up to 6.5 GPa, while the compressibility change was reported for more C-rich composition [1].

References

- [1] C. Sanloup et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **306**, 118-122 (2011).
- [2] Y. Waseda et al., *Tetsu to Hagane*, **61**, 54-70 (1975).
- [3] D.K. Belashchenko et al., *High Tem. Mater. Proc.*, **30**, 297-303 (2011).

* urakawa@cc.okayama-u.ac.jp

Pressure dependence of the viscosity of lunar magma

Akio Suzuki^{1,*}

¹Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

1 Introduction

Viscosity of silicate melt is a fundamental property, which controls many volcanic processes, including rates of melt extraction, ascent, and magma mixing. Therefore, viscosities of various silicate melts have been extensively measured under ambient pressure. However, detailed knowledge about the relation between the pressure dependence of viscosity and the pressure-induced structural change of melt is still insufficient.

Titanium is one of the minor components in terrestrial magmatic liquids. However, titanium is a major constituent of lunar magmas and has a significant influence on the physical properties. Titanium in silicate melt is regarded as a tetrahedrally-coordinated cation (T-cation) at ambient pressure. Because the viscosity change at high pressure is estimated to be affected by the structural change of TO₄-network, it is very interesting to know the influence of Ti on the pressure dependence of viscosity.

Lunar volcanic rock is characterized by the variety of Ti content. In this study we investigated the viscosity of K₂TiSi₄O₁₁ (KTS4) melt for an analogue material for the lunar magma.

It has been reported that titanium possesses various coordination states (four, five or sixfold coordinated) in silicate liquid depending on the composition, temperature and pressure. Because the viscosity of silicate liquid depends on the degree of polymerization, the coordination change of the network-forming cations under pressure may affect the viscosity change. In this study, the viscosity of melt with KTS4 composition was measured by in-situ falling sphere method at high pressure. The structures of KTS4 glasses quenched from melts at high pressure were investigated using XANES (X-ray absorption near edge structure) spectra by Paris et al. [1].

2 Experimental

A glass with KTS4 composition was synthesized from a mixture of dried powders of reagent grade oxides (SiO₂, TiO₂) and carbonate (K₂CO₃). This mixture was melted at 1200 °C for 5 minutes after the decarbonation for 12 hours at 700°C. To ensure the homogeneity, the grinding and melting was repeated three times.

Viscosity was measured by the falling sphere method on the basis of Stokes' law with the Faxén correction. The falling sphere was observed by using an X-ray camera, and the velocity was measured from the video image. In situ falling sphere experiments have been started using a cubic-type apparatus. It is, however, impossible to measure the radius of container at the experimental

condition, because the transparent X-ray image can be obtained through the gap of tungsten carbide anvils. To measure the inner radius of the container in situ, we chose a Kawai-type apparatus and a molybdenum container. In our experiments we observed the expansion of radius by melting of the sample and the shrinking by quenching. Therefore, it is quite important to measure the inner radius of container in situ to correct the wall effect. An advantage of this method is monitoring the sphere in situ. The experiments were performed at AR-NE7A station at the Photon Factory, KEK, Japan. The settling velocity of a platinum sphere was measured in X-ray images. X-ray diffraction data of a pressure marker was collected by the energy-dispersive method using a pure-Ge solid state detector soon after the observation of the sphere falling. The pressure at the run condition was determined by using the equation of state for MgO.

3 Results and discussion

We observed that the viscosity of KTS4 melt decreased up to 3.3 GPa. However, viscosity increased with increasing pressure above 4.2 GPa. It is known that the height of the pre-edge peak depends on the coordination of oxygen around titanium. On the basis of XANES spectra of KTS4 glasses, Paris et al. [1] showed that the coordination number of titanium increased with increasing pressure. Xue et al. [2] carried out a ²⁹Si NMR study on K₂Si₄O₉ (KS4) glass prepared at high pressure. They showed that the abundance of five- and six-coordinated silicon in the KS4 glass quenched at 4 GPa are only 1.5 and 0.2 %, respectively. Therefore, the formation of higher-coordinated silicon is not expected in KTS4 melt. The viscosity minimum of KTS4 melt between 3.3 and 4.2 GPa suggests that the melt becomes depolymerized by the coordination change of titanium under high pressure.

References

- [1] E. Paris et al., *Phys. Chem. Minerals* **21**, 510 (1994).
- [2] X. Xue et al., *Am. Mineral.* **76**, 8 (1991).

* a-suzuki@m.tohoku.ac.jp

Ca(OD)₂ の高温高压下での構造変化 Structural variation of Ca(OD)₂ at high pressure and high temperature

永井隆哉^{1,*}, 増田愛美², 佐野亜沙美³, 飯塚理子⁴, 鍵裕之⁴

¹北海道大学大学院理学研究院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

²北海道大学大学院理学院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

³原子力開発研究機構, 〒319-1195 東海村白方白根 2-4

⁴東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

Takaya Nagai^{1,*}, Manami Masuda², Asami Sano-Furukawa³, Riko Iizuka⁴ and Hiroyuki Kagi⁴

¹ Faculty of Sci., Hokkaido Univ., N10W8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

² Graduate School of Sci., Hokkaido Univ., N10W8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

³JAEA, 2-4 Shirane Shirakata, Tokai-mura, 319-1195

⁴ Graduate School of Sci., Univ. of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, 113-0033, Japan

1 はじめに

Ca(OH)₂は、もっともシンプルな結晶構造を持つ含水鉱物のひとつで、condroditeなどより複雑な結晶構造を持つ含水鉱物の基本構造として理解することができるため、地球内部に存在する含水鉱物の高温高压下での構造変化挙動を知ることは重要である。しかしながら、X線回折実験によるCa(OH)₂の状態方程式、高温高压下での相変化、融解などについての研究が数多くあるにもかかわらず、高温高压下で結晶構造がどのように変化するかの研究は極めて少ない。昨年、J-PARCに高温高压下での中性子散乱実験に特化した新しいビームライン (PLANET) が完成し、実験が開始された。このPLANETでの最初の実験のひとつとしてCa(OH)₂の高温高压下での結晶構造変化を調べることになった。

一般に、室温で試料を加圧すると、非静水圧性が増加するため、回折線が太くなり、回折パターンの質が著しく低下することが知られている。一方、温度を上昇させるとアニーリング効果により非静水圧性が低下し、回折線がシャープになることがわかっている。本研究では、高温高压下での結晶構造をRietveld法で解析するため、どのような温度圧力変化で、アニーリング効果が現れるかを予め知っておくことは非常に重要である。そこで、AR-NE5Cに設置されたMAX80を使って、高压下での回折線の半値幅の温度変化を調べ、そのデータを参考にし、PLANETでの実験温度圧力条件を決定した。

2 実験

最終的に中性子回折実験を行うため、CaO粉末とD₂Oを用いた水熱合成でCa(OD)₂を合成した。重水素化が完全に進んだことは、赤外吸収スペクトルを測定することで確認した。

MAX80において、合成したCa(OD)₂の回折線の半値幅の温度変化に伴う挙動を高压下3 GPaで調べた。高压セルは、放射光高压実験でよく一般的なボ

ロンエポキシのセルを用い、温度はカーボンのチューブヒーター、圧力構成にはNaClを用いた。

3 結果

図1から、300°Cくらいでアニーリングの効果が明らかである。図2は、図1の結果を参考にし、3 GPa, 500°Cでアニーリングした後、温度を下げながら測定していった中性子回折TOFパターンである。

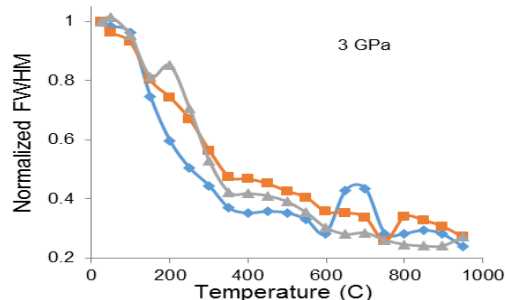


図1: 3 GPaでのCa(OD)₂の001(青), 101(茶), 102(灰)回折線のFWHMの温度変化。室温で3 GPaまで加圧したときのそれぞれのFWHMで規格化してある。

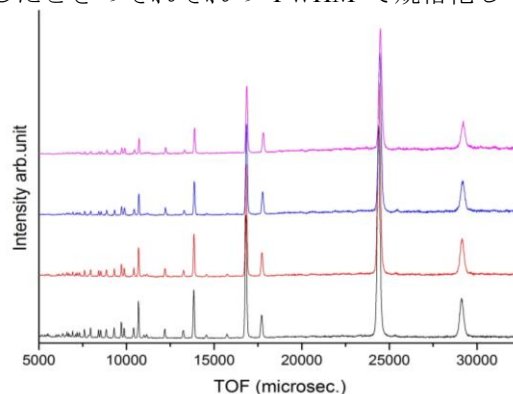


図2: PLANETでの中性子回折パターン。上から3 GPa, 500, 300, 160, 27°Cのデータ(測定順)。

* nagai@mail.sci.hokudai.ac.jp

MgSiO₃- MnSiO₃-CaSiO₃系ペロブスカイトの相関係

Perovskite phase relation in the MgSiO₃- MnSiO₃-CaSiO₃ system

李林¹, 永井隆哉^{2,*}, 浜根大輔³, 岡田卓³

¹北海道大学大学院理学院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

²北海道大学大学院理学研究院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

³東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

Lin Li^{1,*}, Takaya Nagai², Daisuke Hamane³ and Taku Okada³

¹Graduate School of Sci., Hokkaido Univ., N10W8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

²Faculty of Sci., Hokkaido Univ., N10W8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

³ISSP, Univ. of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8581, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト構造を持つケイ酸塩（ケイ酸塩ペロブスカイト）は、地球の下部マントルの主要構成鉱物であると考えられている。その主な化学成分は MgSiO₃ と CaSiO₃ である。一般的にペロブスカイト構造を持つ物質には、様々な元素が比較的容易に固溶することが知られており、その固溶量が発現する物性をコントロールすることもある。しかしながら、大変興味深いことに MgSiO₃ と CaSiO₃ は、相互にほとんど固溶せず、下部マントルにおいても、MgSiO₃ 成分を主とした相と CaSiO₃ 成分を主とした相が独立に存在すると考えられている。

Fujino et al. (2008)は、MnSiO₃ という新しいケイ酸塩ペロブスカイトが下部マントル条件下で安定になることを発見した[1]。我々は、PF 課題(2008G012, 2010G060)において、この MnSiO₃ 成分が MgSiO₃ ペロブスカイトと連続固溶体を形成することを明らかにし[2]、また、CaSiO₃ ペロブスカイトともかなり広い組成領域の固溶体を形成することを明らかにしてきた。そこで本課題では、MnSiO₃ 成分が、MgSiO₃ ペロブスカイトと CaSiO₃ ペロブスカイトのどちらに分配されるのかを明らかにすることを目的として研究を進めている。

2 実験

MgSiO₃ : MnSiO₃ : CaSiO₃ = 10 : 1 : 10、2 : 1 : 2 の組成のゲルを出発試料として準備した。試料準備の最後に CO₂-H₂ ガス混合法で酸素雰囲気制御し、Mn²⁺に変換する処理を施した。

高圧発生には、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、2枚の NaCl ペレットに試料のゲルをサンドイッチ状にはさみ加圧した。また、高圧下の加熱には、東大物性研のファイバーレーザーを用いた。DAC の両面からレーザーを照射し、試料を約 1500 ~ 1800K で 15 ~ 55 分加熱した。試料に金をコーティングすることで、レーザー吸収体とした。

高温高圧合成後、加圧状態のまま、試料を大気圧に取り出した後、AR-NE1A で角度分散法による X 線回折測定を行い、生成物の同定を行った。その

後、研究室に試料を持ち帰り、分析型透過電子顕微鏡(ATEM)を用い、生成物の化学組成を分析した。

3 結果

図に高圧高温合成実験後の X 線回折パターン¹の 1 例を示す。高圧下では、2 つのペロブスカイト相が共存していることが確認され、大気圧に回収後は、ペロブスカイト相が 1 相だけ確認できる。ATEM 分析により、2 つのペロブスカイト相は Mn を固溶する MgSiO₃ と CaSiO₃ であり、Mn を固溶する MgSiO₃ は quenchable 相であり、Mn を固溶する CaSiO₃ は unquenchable 相である。また、定量分析結果は、Mn を固溶した MgSiO₃ と CaSiO₃ は各々、Ca と Mg を相互にある程度固溶する興味深い結果を示唆している。

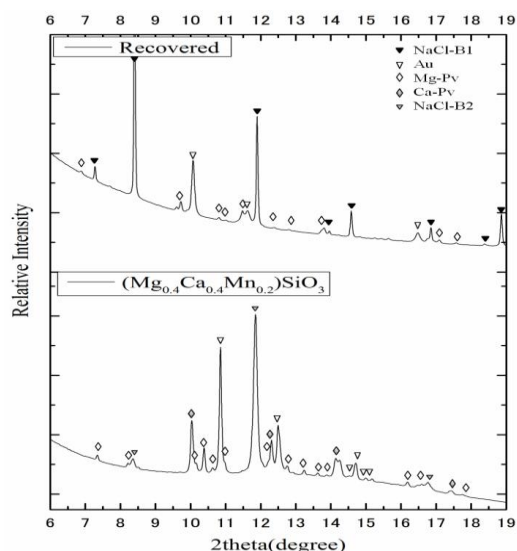


図 バルク組成(Mg_{0.4}Ca_{0.4}Mn_{0.2})SiO₃ の出発試料の高圧高温合成後の X 線回折パターン (下 : 47 GPa, 上 : 回収試料)

参考文献

- [1] K. Fujino et al., *Am. Mineral.*, **93**, 653 (2008).
[2] L. Li, *Phys. Chem. Minerals*, accepted (2013).

* nagai@mail.sci.hokudai.ac.jp

高圧下でのフォルステライトの粒径依存クリープ Grain-size sensitive creeps of forsterite at high-pressure

西原遊^{1,*}, 大内智博¹, 川添貴章¹, Dirk Spengler¹

¹愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

Yu Nishihara^{1,*}, Tomohiro Ohuchi¹, Takaaki Kawazoe¹ and Dirk Spengler¹

¹GRC, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577, Japan

1 はじめに

これまで、地球上部マントルに相当する高温下では粒界拡散クリープと転位クリープの2つの変形機構がカンラン石の主要な変形機構であるといわれてきた(e.g. [1])。しかし、最近の粒径を制御した精密な変形実験によって転位律速粒界すべりの重要性が指摘されている(e.g. [2])。さらに、従来粒界拡散クリープとみなされてきた変形機構でも粒界すべりが重要な役割を果たしているとの指摘もある[3]。これらの粒界すべり関連クリープなどの粒径依存型クリープの実験的研究は低圧下 ($P < 300$ MPa) に限られており、上部マントル深部に相当する高圧下でのカンラン石の流動特性の全貌は明らかになっていない。このため、本研究ではカンラン石の端成分フォルステライト (Mg_2SiO_4) の細粒多結晶を試料として高温高圧変形実験を行い粒径依存クリープの力学的挙動を明らかにし、上部マントル中における支配的な変形機構を解明することを目指した。

2 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構、PF-AR、NE7 に設置されている DIA 型変形装置 (D-CAP) を用いて行った。直径 1.5 mm、高さ 1.0 mm に成型した平均粒径 $d = 1.0 \mu\text{m}$ のフォルステライト (90%) + エンスタタイト (10%) 焼結多結晶を、先端 5 mm の WC アンビルを用いた MA6-6 加圧方式により加圧し、(Mg,Co)O 圧力媒体に組み込んだグラファイト発熱体により加熱した。加熱中の温度は WRe 熱電対により測定した。変形実験は $T = 1473\text{--}1573$ K、 $P = 3.0\text{--}5.3$ GPa、歪速度 $9 \times 10^{-6}\text{--}2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、含水量 $< 50 \text{ H}/10^6 \text{ Si}$ の条件で行った。実験中の試料の差応力は 50 keV の放射光単色 X 線を用いた 2 次元 X 線回折により、歪は X 線ラジオグラフィにより決定した。

3 結果および考察

得られた歪速度-応力(σ)の関係を 0.1, 300 MPa でのデータ[3]と組み合わせて解析した。図 1 に解析の結果を示す。本研究の変形条件は、低応力側の拡散クリープ(応力べき指数 $n = 1$)[3]と高応力側の転位律速粒界すべり($n = 3$)[2] の境界付近であったと解釈される。このため、両変形機構のレオロジー構成方程式を組み合わせて、実験データにフィットし流動則

パラメータの最適値を得た。解析の結果、フォルステライトの拡散クリープと転位律速粒界すべりの活性化体積はほぼ等しくともに約 $8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と求められた。この結果をもとに見積ると、典型的なアセノスフェア上部マントル条件($d \sim 3 \text{ mm}$, $\sigma \sim 3 \text{ MPa}$)では拡散クリープと転位クリープが支配的となり、深部由来のせん断を受けたカンラン岩の変形条件($d \sim 100 \mu\text{m}$, $\sigma \sim 30 \text{ MPa}$)では転位クリープのみが支配的となることが明らかになった。

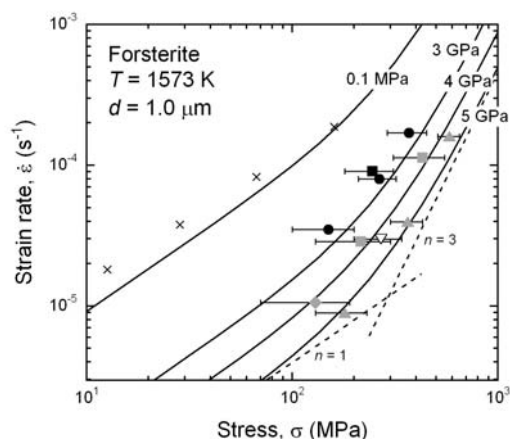


図 1 : 平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のフォルステライトの $T = 1573$ K における歪速度-応力関係。黒、灰色、白抜きシンボルはそれぞれ $P = 3, 4, 5$ GPa でのデータを表す。×は文献[3]による $P = 0.1$ MPa でのデータを表す。曲線は流動則構成方程式のフィットを表す。

謝辞

東京大学地震研究所の田阪美樹氏、平賀岳彦准教授には出発物質を提供していただいた。また、KEK の亀卦川卓美講師及び東北大学理学部の鈴木昭夫准教授、大谷栄治教授には多くのご支援を頂いた。

参考文献

- [1] S. Karato, *Deformation of Earth Materials* (2008).
- [2] L. Hansen et al., *J. Geophys. Res.* **116**, doi:10.1029/2011JB008220 (2011).
- [3] M. Tasaka et al., *J. Geophys. Res.* (2013) in press.

* yunishi@sci.ehime-u.ac.jp

Transformation to a tetragonal structure of filled ice Ic hydrogen hydrate under low temperature and high pressure

Hisako Hirai^{1,*}, Shingo Kagawa¹, Takehiko Tanaka¹, Satoshi Nakano², Takumi Kikegawa³, Michika Ohtake⁴, Yoshitaka Yamamoto⁴

¹Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

²National Institute for Material Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

³Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, 305-8569, Japan

1 Introduction

Hydrogen hydrates have been reported to be potentially ubiquitous in space as icy bodies. Also, one type of hydrogen hydrates, i.e. the clathrate structure, has recently received significant interest as an environmentally clean hydrogen storage material. A high-pressure phase of hydrogen hydrate takes a filled ice Ic structure [1] (referred to as HH-C2). The host framework of HH-C2 is a diamond-like structure similar to ice Ic, in which hydrogen molecules (guest) occupy small voids in the host ice framework. The host ice framework of HH-C2 is similar to that of ice Ic described above; thus, HH-C2 is thought to have a cubic structure. However, a recent theoretical study using first principle calculations predicted that the cubic structure of HH-C2 transforms to tetragonal under high pressure and low temperature [2].

In this study, low-temperature and high-pressure experiments were performed to clarify the phase changes of HH-C2 in the previously unexplored region from 5 to 50 GPa at 30 to 300 K. This will confirm the existence of the theoretically predicted tetragonal phase and determine the range of conditions that support its presence.

2 Experiment

Clamp-type diamond anvil cells and a helium-refrigeration cryostat were used to attain high pressure and low temperature conditions, respectively. Re gaskets were used to avoid reactions with H₂. Pressure measurements were made via the ruby fluorescence method and the diamond Raman method using an on-line measurement system. Temperature measurements were made using a silicon semiconductor thermometer and chromel-alumel thermocouples. The initial samples were prepared by gas-loading method. The samples were characterized via X-ray diffractometry (XRD) at BL-18C at the Photon Factory (KEK).

3 Results and Discussion

Below 20 GPa, all diffraction lines were indexed as the HH-C2 cubic structure. Above 20 GPa, the 220, 311, 400, and 331 diffraction lines that describes the cubic structure began to split to a higher angle; these splitting diffraction lines were indexed as 220 and 202, 311 and 113, 400 and 004, and 331 and 313 for the tetragonal structure. While, the 111 diffraction line did not split at these conditions.

Similar splitting of the lines were observed at low temperature region. Therefore, the XRD study revealed that the cubic filled ice Ic structure transformed to a tetragonal at over a wide low-temperature and high-pressure region. From the distribution of the cubic and tetragonal structures, the boundary between the two structures can be inferred to exist along the points at ~20 GPa and 300 K, 15 GPa and 200 K, and 10 GPa and 100 K (dashed line in Figure 1). Above 40 GPa, another high-pressure phase was observed, which is consistent with our previous study [3].

A possible reason for the formation of the tetragonal structure is discussed below. A candidate for the reason is symmetrization of hydrogen bonds of host framework as inferred in the previous study [3]. However, in the present experiments the tetragonal structure was observed at very low pressure, even at 10 GPa at 100 K. If the tetragonal structure is induced by symmetrization, of hydrogen bond the present results imply that this occurs at very low pressures in the low temperature region. At such low pressures, the oxygen–oxygen distance is much longer than that expected for symmetrisation of hydrogen bond. Therefore, there must be a more reasonable explanation for the change to the tetragonal structure. The vibrational modes of the

hydrogen molecules in the cubic HH-C2 structure are thought to be rotating freely with spherical symmetry at ambient conditions. Change in the rotational modes of the hydrogen molecules from spherical to asymmetrical one is likely to be induced at low temperature and high pressure. Such change might result in deformation of the cubic lattice to a tetragonal one.

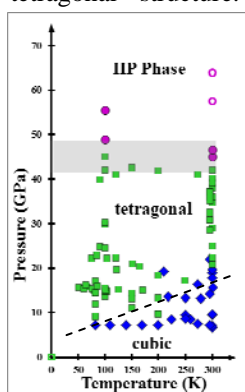


Fig. 1: Phase changes.

References

- [1] W. Vos, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 524 (1996).
 - [2] J. Zhang, et al., *J. Chem. Phys.*, **137**, 084505 (2012).
 - [3] S. Machida et al., *J. Chem. Phys.* **129**, 224505 (2008).
- * hirai@sci.ehime-u.ac.jp.

Mg₂Si の高压合成と結晶構造

High-pressure Synthesis and Crystal Structure of Mg₂Si

森嘉久^{1,*}, 貝原裕司¹

¹岡山理科大学理学部, 〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1

Yoshihisa Mori^{1,*} and Yuji Kaihara¹

¹Okayama University of Science, 1-1 Ridai, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan

1 はじめに

Mg₂Si は中温領域にゼーベック係数のピークを有する N 型半導体の熱電材料で, その構成元素が環境にやさしい元素であるため, 近年活発に研究・開発が進んでいる. しかしながら Mg₂Si の合成は, その Mg₂Si の融点(1358 K)と Mg の沸点(1363 K)が高温領域で近接しているために非常に困難である. そこで我々は, 高压技術を活用して Mg₂Si の合成を試みている. 本研究の目的は, 出発原料の Mg と Si 粉末から Mg₂Si が高压下で合成される様子を高温高压 XRD 実験で明らかにすることである.

2 実験

高温高压 XRD 実験は NE5C ビームラインの MAX80 装置を使用した. 試料は Mg 粉末(粒径~50 μm)と Si 粉末(粒径~150 μm)の混合試料で, その試料を BN カプセルに封入した. 中央位置には熱電対を配置し, 対称位置に圧力評価のための NaCl と MgO の混合粉末を置いた.

実験は, 常温常圧の状態からまず圧力を 1 GPa まで昇圧し, 温度を徐々に上げながら 973 K まで昇温した後, 常温常圧に戻すプロセスで, 随時 XRD 実験を行った.

3 結果および考察

高温高压 XRD の結果を Figure に示す. 常温(300 K)での回折線は出発試料の Mg と Si 回折線として指数付けが出来た. 1 GPa で加熱すると 573 K で既に Mg₂Si が合成されていることが分かる. 常圧における合成実験では[1], Mg₂Si の合成温度は 823 K であったが, それよりも低い合成温度であり, 圧力によって反応が促進されたと考えられる. 更なる温度上昇で Mg と Si のピークが減少するとともに Mg₂Si の回折線強度は増加した. Mg の融点以上の 973K では, 50keV 辺りにブロードなピークが存在しており, Mg の一部が液体状態になるとともに, 未反応の Si も少し残っていることが分かった. その後, 常温に戻すと, Mg₂Si はクエンチされたが, 未反応物としての Si や Mg からの回折線も見られた. 常圧合成で問題となった MgO 酸化物からの回折線は, 出発原料においてすでに出現しているが, 温度上昇とともにそ

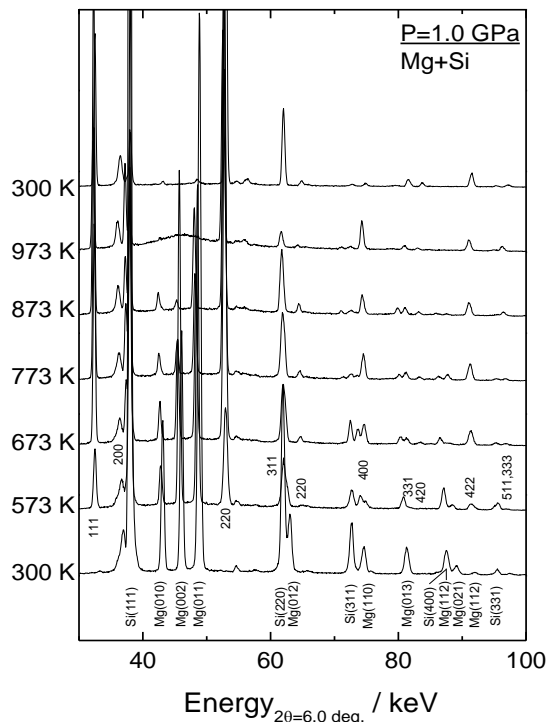


Figure EDX diffraction patterns of Mg₂Si under high-temperature at 1 GPa. The starting material was a mixture of Mg and Si powders. Mg₂Si was synthesized at 573 K, and a broad peak appeared at 973 K. The quenched sample included not only Mg₂Si but also MgO and Si.

これらの回折線強度が増すことはなかった. BN カプセルを使用した高压合成によって, 酸化を抑制したものと考えられる.

4 まとめ

1GPa における高温 XRD 実験により, Mg₂Si が合成される温度を明らかにした. この結果により, Mg₂Si の高压合成の条件を決定する上で多くの知見を与えることが可能となった.

参考文献

[1] Y. Mori *et al.*, *Journal of Electronic Materials*, accepted

* mori@das.ous.ac.jp

Plastic deformation of ice VII at high pressure

Tomoaki KUBO*¹, Naoki Noguchi², Masahiko NODA¹, Naoko DOI¹, Takumi KATO¹,
Takumi KIKEGAWA³, William DURHAM⁴

¹Dept. of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University, Fukuoka, Fukuoka 812-8581, Japan

¹Dept. of Applied Chemistry, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan

²KEK-PF, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³Dept. of Earth, Atmospheric, and Planetary Sciences, MIT, Cambridge, MA, United States

1 Introduction

It is necessary to construct flow laws of high-pressure ices to understand the convecting interiors of large icy moons and planets. Ice VII is stable over large pressure ranges and possibly major constituent of the icy mantle of super-Calisto-size icy planets. Rheology of high-pressure ices has been studied by using a gas-medium deformation apparatus up to several hundreds MPa. To expand the pressure range in the interior of the large icy objects, we conducted a synchrotron radiation study on high-pressure ice rheology

2 Experimental method

Plastic deformation experiments of ice VII were carried out by using a deformation-DIA (D-DIA) apparatus installed at NE7A of Photon Factory, Japan (Shiraishi et al., HPR2011). We used monochromatic X-ray (50 keV, collimated to 100-500 microns) and obtained two-dimensional X-ray diffraction (2D-XRD) patterns every 3-5 minutes using imaging plate (IP). Differential stress of the sample in uniaxial compression can be measured from distortions of Debye ring on IP. X-ray radiography image is used to determine the sample strain during plastic deformation. Changes of grain size can be observed from the number of diffraction spots on 2D-detector.

3 Results and discussion

We first compressed water enclosed in teflon capsule using D-DIA at 300K, and synthesized relatively coarse-grained ice VII. Then, the polycrystalline ice VII was uniaxially deformed at 3-15 GPa, 300-650K (Figure 1), and constant strain rates of around $1.5\text{-}6.3 \times 10^{-5}/\text{s}$. The total strain reached up to 34%. The number of diffraction spots increased with plastic strain, which may indicate dynamic recrystallization of ice VII in the dislocation creep regime. Stress-strain curves were measured based on the analysis of the lattice strain recorded on 2D detector (Figure 2). The stress, pressure, and temperature dependence of the strain rate were analysed to construct the flow law of ice VII. The P dependence of the ice VII viscosity is much weaker than that of ice VI (Durham et al., JGR1996), suggesting that the viscosity increase in the deep interior of icy bodies is modest. It has been known that the diffusion mechanism in water ice changes at high pressures from molecular to ionic migration (e.g.,

Katoh et al., 2002). It has also been suggested that a plastic ice phase may appear when heating ice VII above several GPa (c-p transition shown in Figure 1; e.g., Takii et al., 2008). These changes may affect the ice VII rheology in super-Calisto-size icy planets. Further experiments and quantitative analysis of the obtained creep data are indispensable to know the effects on the plastic deformation of ice VII.

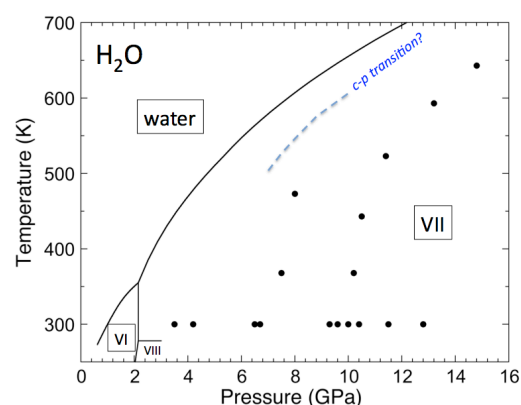


Figure 1 P-T conditions of deformation experiments of ice VII conducted in the present study.

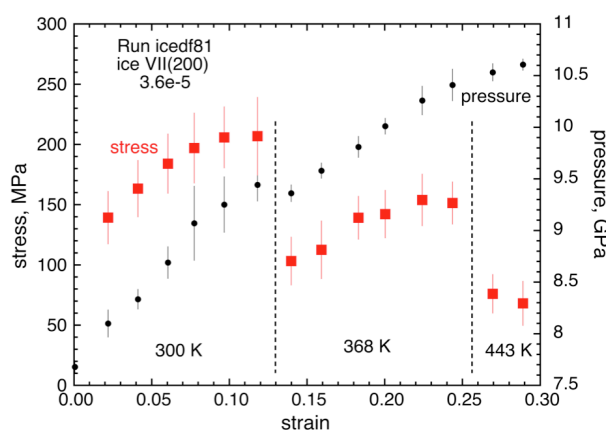


Figure 2 An example of the stress-strain data of ice VII obtained at the strain rate of $3.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ from the synchrotron X-ray deformation experiments at high pressure and temperature.

* kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

Structure of full-length class I chitinase from rice revealed by X-ray crystallography and small-angle X-ray scattering

Yuichiro Kezuka^{1,*}, Masaki Kojima², Takeshi Watanabe³ and Takamasa Nonaka^{1,*}

¹Department of Structural Biology, School of Pharmacy, Iwate Medical University, Yahaba, Iwate 028-3694, Japan

²Laboratory of Bioinformatics, School of Life Science, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, Hachioji, Tokyo 192-0392, Japan

³Department of Applied Biological Chemistry, Faculty of Agriculture, Niigata University, Niigata, Niigata 950-2181, Japan

1 Introduction

Chitinases (EC 3.2.1.14) catalyze the degradation of chitin, a linear β -1,4-linked homopolymer of *N*-acetylglucosamine (GlcNAc). Chitin is a major component of fungal cell walls including those of fungal plant pathogens. Chitinases are believed to hydrolyze the chitin chains in cell walls and inhibit fungal growth.

OsChia1b is a plant class I chitinase from rice, and is composed of an N-terminal chitin-binding domain (ChBD) and a C-terminal catalytic domain (CatD) connected by a linker peptide. The antifungal properties of class I chitinases have been well characterized *in vitro*. These investigations showed that full-length class I chitinases exhibit 3–5 times higher antifungal activity than their CatDs alone corresponding to class II chitinases. Transgenic plants constitutively express OsChia1b showed increased resistance to fungal disease. However, the detailed mechanism of antifungal activity is not well understood.

Structural information for full-length class I chitinases is currently unavailable. Therefore, the spatial relationships between the two functional domains have not been reported. In this study, we report on the structure of full-length OsChia1b analyzed by X-ray crystallography and small-angle X-ray scattering (SAXS).

2 Experiment

Recombinant OsChia1b was overproduced in *Escherichia coli* and purified as described earlier [1]. SAXS experiment was carried out using a CCD based X-ray detector (Hamamatsu Photonics K. K., Shizuoka, Japan) installed at beamline BL-15A [2]. The detector was set at a distance of 1.0 m from the sample position, and the wavelength of the X-ray was 1.5 Å. The data were measured at a series of protein concentrations from 3.0 to 10.0 mg/ml at 25°C. Detailed experimental and data processing procedures were described previously [2]. Preliminary SAXS experiment was carried out at BL-10C on the proposal No. 2006G204.

3 Results and Discussion

Crystal structure of full-length OsChia1b was solved at 2.0-Å resolution [2]. In this structure, there were two regions constructed, Glu33-Cys74 and Asp87-Asn330,

which approximately corresponded to ChBD and CatD, respectively. The linker peptide was not built due to the absence of electron density, suggesting its conformational flexibility.

To characterize the structure of full-length OsChia1b in solution (in the absence of crystal packing effects), SAXS experiment was performed. All scattering profiles of OsChia1b from different protein concentrations showed linear behavior at a small q^2 region ($\leq 0.0025 \text{ \AA}^{-2}$) in the Guinier plot (Fig. 1a). The Radius of gyration (R_g) and molecular mass values were estimated to be 22.9 Å and 28.8 kDa after an extrapolation to zero concentration to eliminate the interference effect. The experimental distance distribution function, $p(r)$, displayed asymmetric bell-shaped profiles with a maximum dimension of 86 Å (Fig. 1b), which was longer than that of 75 and 65 Å calculated from the two full-length OsChia1b candidates in the crystal. The difference in maximum dimensions in the crystal and solution strongly suggests that the conformational flexibility of the linker peptide can be considered to cause the conformational extension and the variability of the domain arrangement of OsChia1b. These results imply the importance of flexibility of the linker for the antifungal activity of class I chitinases.

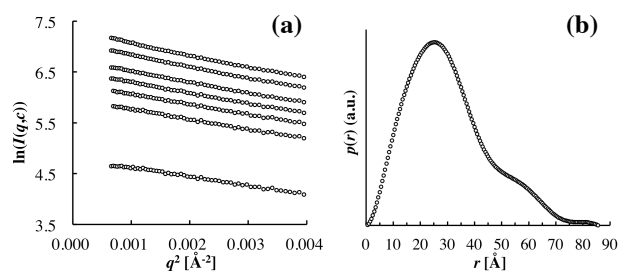


Figure 1 SAXS analysis. Guinier plot (a) and distance distribution function (b).

References

- [1] Kezuka *et al.*, *Protein Pept. Lett.* 11, 401-405 (2004).
- [2] Kezuka *et al.*, *Proteins* 78, 2295-2305 (2010).

* ykezuka@iwate-med.ac.jp, tnonaka@iwate-med.ac.jp

BL-5A, BL-17A, NW-12A, NE-3A/2007G551, 2009G557, 2011G571

枯草菌の GABA 代謝に関わる酵素群の X 線結晶構造解析
X-ray crystallographic study of the proteins
involved in the utilization of γ -aminobutyrate in *Bacillus subtilis*.

後藤 勝^{1*}¹ 東邦大学理学部, 〒274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1

1 はじめに

枯草菌では、抑制性の神経伝達物質である γ -アミノ酪酸 (GABA) を唯一の窒素源として利用できることや、GABA 透過酵素についての詳細が研究されているが、GABA 代謝系を担う他のタンパク質についてはそれほど研究が進んでいない。その GABA 代謝を担うのが、GABA アミノ基転移酵素 (GABA-AT) とコハク酸セミアルデヒド脱水素酵素 (SS-DH) である。それら 2 種の酵素は、培地中の GABA で発現誘導されるオペロンにコードされていることが知られており、GABA-AT と SS-DH のオペロンの上流にコードされている GabR が、そのオペロンの転写制御因子として働いている^[1]。更に、オペロンのプロモーター部位に結合した GabR は、ピリドキサル-5'-リン酸 (PLP) と GABA の存在下でプロモーターとの相互作用が低下し、GABA-AT と SS-DH の転写を活性化させることが明らかになっている^[2]。

このように枯草菌の GABA 代謝には、2 種類の PLP 依存性たんぱく質が関わっているが、その性質は異なっている。GABA-AT は PLP 依存性酵素ファミリーの Fold type I に属する酵素として一般的ともいえる基質二重認識を発揮し、GABA と 2-ケトグルタル酸からコハク酸セミアルデヒドと L-グルタミン酸を生成する反応を触媒する。一方、GabR は N 末端の DNA 結合ドメインと C 末端の PLP 依存性アミノ基転移酵素ドメインをもつキメラタンパク質であり、GABA をリガンドとして認識および結合し転写の制御をおこなうが、酵素反応は触媒せず、コハク酸セミアルデヒドを生成しない。我々は、この GABA-AT と GabR の機能発揮のメカニズムを解明するために、X 線結晶構造解析に取り組んでいる。

2 実験方法

GABA-AT および GabR は、大腸菌をもちいた大量発現系により調製し、His-tag を付与したタンパク質を Ni または Co をもちいたアフィニティークロマトグラフィーによって精製した。測定にもちいた全ての結晶は、室温にてハンギングドロップ蒸気拡散法により得た。GabR の立体構造は、水銀および白金をもちいた重原子多重同形置換法によって決定した位相から得られた電子密度をもとに構築した。

GABA-AT の三次元構造は、ブタ由来の GABA-AT を初期モデルとした分子置換法により決定した。

3 結果および考察

2.3 Å 分解能で決定した GabR の結晶構造は、C 末端の PLP 依存性アミノ基転移酵素ドメインによるサブユニット相互作用によりダイマーを形成しており、それぞれのサブユニットの DNA 結合ドメインは、離れた位置に存在している。このことは、バクテリアの転写制御因子の多くがダイマーを形成し、その DNA 結合ドメインが近接していることと比べて珍しいコンホメーションを採っているといえる。この DNA 結合ドメインの配置は、GabR の認識配列である 51bp の塩基対の両端に結合配列があることから、GabR の機能のために都合が良いと考えられるが、得られた構造とその 51bp の塩基対の結合モデルを予想してみたところ、このままの構造では、DNA 結合ドメイン間が離れすぎていることがわかり、GabR は DNA と結合した場合にコンホメーション変化をすることが示唆された。GABA-AT は、2 種類の性質の違う基質である GABA と L-グルタミン酸をそれぞれ補酵素の PLP と結合させ有機合成した反応中間体アナログとの複合体の結晶構造を決定し、活性部位の Glu224 残基の側鎖のコンホメーション変化が基質の二重認識機構の鍵であることを明らかにすることができた。

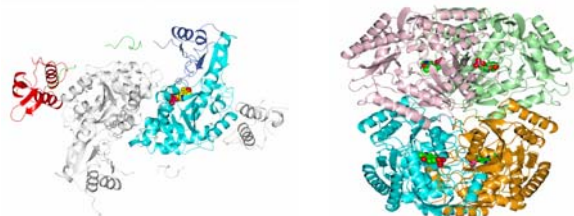


図 1 : 全体構造 (左) GabR、(右) GABA-AT

参考文献

- [1] Belitsky, B. R., and Sonenshein, A. L. *Mol. Microbiol.* **45**, 569-583 (2002).
[2] Belitsky, B. R. *J. Mol. Biol.* **340**, 655-664. (2004).

* goto@biomol.sci.toho-u.ac.jp

Structure of highly active T107A mutant of cytochrome P450 Vdh in complex with vitamin D₃

Yoshiaki Yasutake^{1,*}, Taiki Nishioka², Tomohiro Tamura¹

¹Bioproduction Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Sapporo 062-8517, Japan

²Graduate School of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060-8589, Japan

1 Introduction

Vitamin D₃ (VD₃) is a secosteroid that plays an important role in many physiological systems in our human body. VD₃ is obtained from the diet or is synthesized from 7-dehydrocholesterol within the skin in response to sunlight. VD₃ is further converted to the active forms of VD₃: 25-hydroxyvitamin D₃ (25(OH)VD₃) in the liver, and then to 1 α ,25-dihydroxyvitamin D₃ (1 α ,25(OH)₂VD₃) in the kidney. Both steps are catalyzed by cytochrome P450s. The hydroxylated VD₃ and its derivatives are currently used as drugs for treating the symptoms of many diseases, such as rickets, osteomalacia, osteoporosis, hypoparathyroidism and psoriasis. Currently, microbial conversion system using actinomycete *Pseudonocardia autotrophica* cells is a practical use for the production of 25(OH)VD₃ and 1 α ,25(OH)₂VD₃ [1]. *P. autotrophica* possesses a vitamin D hydroxylating cytochrome P450 (P450 Vdh (CYP107BR1)). However, the catalytic activity of Vdh is very low, because VD₃ is a nonnative substrate for Vdh. To develop the more efficient biocatalytic production of hydroxylated VD₃ by using the recombinant system, we have obtained the highly active mutant of Vdh (Vdh-T107A) by engineering the putative ferredoxin binding site. The Vdh-T107A exhibited exceptionally high VD₃ 25-hydroxylating activity and was ~80-fold more active than the wild-type Vdh. To investigate the structural basis for the activity enhancement by such a trivial mutation on the molecular surface, we have undertaken the crystallographic analysis of the Vdh-T107A.

2 Methods

Vdh-T107A was overexpressed by *Escherichia coli*, and purified by Ni-affinity and anion-exchanging chromatography. Crystals of Vdh-T107A mutant were obtained by hanging-drop vapor diffusion method. Plate-shaped crystals (0.20 × 0.40 × 0.02 mm) were obtained in the solution containing 0.1 M Bis-Tris, pH 6.0–7.0, 0.2 M NaCl, and 15–20% PEG 3350. X-ray diffraction data were collected on the beamline BL-5A at the Photon Factory, by using the Quantum210r detector (ADSC). Prior to data collection, the crystal was soaked in a cryoprotectant solution supplemented with 20% glycerol and flash-cooled under a nitrogen gas stream at 100 K. The crystal of the Vdh-T107A belongs to the space group C222₁, with unit-cell dimensions $a = 61.4$, $b = 105.5$, and

$c = 142.0$ Å. The structure of Vdh-T107A was determined by the molecular replacement method with the program MOLREP. The X-ray model of Vdh-K1 (PDB code, 3A50 [2]) was used as a search model.

3 Results and discussion

The structure of Vdh-T107A complexed with VD₃ was determined by the molecular replacement to a resolution of 2.57 Å. The final refined model consists of amino-acid residues 2-403, heme cofactor, VD₃, and 36 water molecules with a crystallographic R factor and R_{free} factor of 0.187 and 0.231, respectively. The data collection and refinement statistics are summarized in Table 1. Atomic coordinates of Vdh-T107A were deposited in PDB under accession code 2VRM.

Table 1. Data collection and refinement statistics.

Data collection statistics	
Beamline	BL-5A, PF
Wavelength (Å)	1.0000
Resolution (Å)	50–2.57 (2.6–2.5) ^a
Unit-cell dimensions	
a, b, c (Å)	61.4, 105.5, 142.0
α, β, γ (°)	90.0, 90.0, 90.0
Space group	C222 ₁
Unique reflections	14,156
R_{sym}^b	0.048 (0.557) ^a
Completeness (%)	98.6 (92.3) ^a
Redundancy	5.8 (5.6)
Mean $I/\sigma(I)$	24.2 (3.1) ^a
Refinement	
Resolution range (Å)	50–2.57
R_{work}^c	0.187
R_{free}^d	0.231
Total number of atoms	3,212
Average B -factor (Å ²)	76.7
r.m.s.d. bond distances (Å)	0.008
r.m.s.d. bond angles (°)	1.93

We have previously reported the structure of wild-type Vdh and its highly active quadruple mutant Vdh-K1 generated by directed evolution [2]. Crystal structure analyses showed that wild-type Vdh forms an open conformation, while the Vdh-K1 exhibits a closed conformation, both in the presence and absence of substrate. Interestingly, the structure of Vdh-T107A was

well superimposed on that of Vdh-K1 with a root mean square deviation (rmsd) of 0.7 Å for 390 C α atoms (Figure 1). The results clearly show that Vdh-T107A also forms a closed conformation similar to Vdh-K1. The conformational dynamics between an open and closed state of P450 is considered to exist in solution, and thus, similar to Vdh-K1, the T107A mutation might lead to the shift in the conformational equilibrium towards a closed state. The molecular dynamic simulation is currently underway to demonstrate how such a trivial mutation contributes to the conformational dynamics of P450 fold.

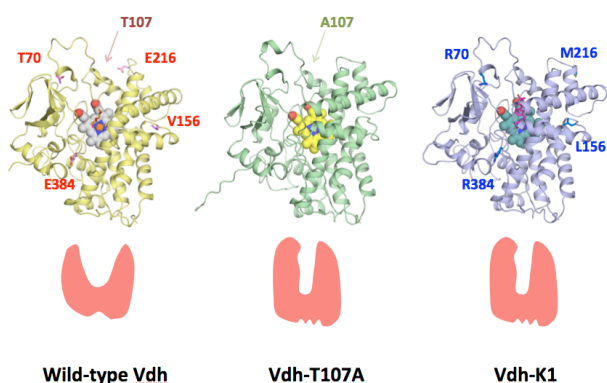


Figure 1. Comparison of structures between wild-type Vdh (open form), Vdh-T107A (closed form) and Vdh-K1 (closed form).

4 Conclusion

The crystal structure of Vdh-T107A showed a closed state similar to that of Vdh-K1, which is a highly active quadruple mutant generated by directed evolution. It is likely that the T107A mutation is responsible for the shift in the conformational equilibrium in solution from the open to the closed state of P450 fold. Highly efficient biocatalytic synthesis of hydroxylated VD₃ is expected by using the Vdh-T107 mutant.

Acknowledgements

We are grateful to the beamline scientists at the Photon Factory (Tsukuba, Japan) for their kind assistance with X-ray diffraction experiments.

References

- [1] J. Sasaki *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **38**, 152–157 (1992).
- [2] Y. Yasutake *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **285**, 31193–31201 (2010).

* y-yasutake@aist.go.jp

ポンプ-プローブ X線溶液散乱法を用いた二量体ヘモグロビンの
協同的構造ダイナミクスの直接観察

Direct Observation of Cooperative Protein Structural Dynamics of Homodimeric
Hemoglobin with Pump-Probe X-ray Solution Scattering

足立伸一^{1,*}, Kyung Hwan Kim², Srinivasan Muniyappan², Key Young Oang², Jong Goo Kim², 野澤
俊介¹, 佐藤篤志¹, 腰原伸也³, Robert Henning⁴, Irina Kosheleva⁴, Hosung Ki², Youngmin Kim²,
Tae Wu Kim², Jeongho Kim², Hyotcherl Ihee²

¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)

³東京工業大学、⁴The University of Chicago

1 はじめに

血液中で酸素分子を運搬するタンパク質であるヘモグロビン分子に短時間のレーザー光を照射し、照射後に進行するタンパク質の分子構造変化を、ポンプ-プローブ X線溶液散乱法によって追跡した。レーザー照射による一酸化炭素分子の光解離をトリガーとして、ヘモグロビン分子が 100 億分の 1 秒(100 ピコ秒)から 100 分の 1 秒(10 ミリ秒)程度の時間内に徐々に構造変化し、二つのユニット間の距離が短くなるとともに、二つのユニットが相対的にねじれる運動により形を変化する様子が、100 億分の 1 秒精度の X線動画として直接観測された。この手法は、生体環境に極めて近い室温の水溶液中で、様々なタンパク質が実際に働く自然な姿を動画として捉えることを可能とする画期的な手法であり、生命活動にとって重要なタンパク質の分子機能を解析するための新技術として大いに期待される。

2 実験

この実験では、一酸化炭素分子が結合した二量体ヘモグロビンを含む溶液にレーザー光と X線をほぼ同じタイミングで繰り返し照射して X線散乱データを測定することにより、最終的にタンパク質の構造変化の情報を取り出すことができる。NW14A は周期長が異なる 2 つのアンジュレーターが設置されているが、測定に十分な X線強度を保つために 2 つのアンジュレーターのギャップを閉じることで 15.7 keV (0.79Å)の高強度 X線を作り出し、なおかつ、溶液散乱曲線の高分解能な測定が可能となるように、X線多層膜ミラーを用いることでエネルギースペクトルが 5%エネルギー幅の対称構造を持つようにした。この際、1 パルスあたりの X線フォトン数は 3×10^8 photons/pulse である。PF-AR リングから発せられる 100 ピコ秒パルス X線の周波数は 794 kHz であるが、ヘモグロビンにおける光励起状態が基底状態へ緩和する時間を考慮し、かつレーザーの周波数に合わせたポンプ-プローブ測定を行うため、X線はチョッパーと高速シャッターによって 10 Hz に間引

かれてサンプルに入射する。ヘモグロビンの励起には、光パラメトリック増幅器で 532 nm に波長変換した光を用いるが、ピコ秒～ナノ秒、およびナノ秒～ミリ秒の時間スケールの変化を追跡する際は、それぞれ NW14A に設置されている Ti:Sapphire フェムト秒レーザー、および Nd:YAG ナノ秒レーザーを用いて時間分解測定を行っている。フェムト秒レーザーを用いる時はその高い先頭値強度によるサンプルへのダメージを考慮し、光学グレーティングによって数ピコ秒のパルス幅に伸ばしてからサンプルを励起している。ここで、レーザーのエネルギー密度は $\sim 0.5 \text{ mJ/mm}^2$ に調整され、レーザーと X線は、ほぼ同軸からサンプルに入射し、サンプル表面においてマイクロメートルの位置精度で両者が重なるように調節される。X線サンプル表面散乱イメージは 165mm 径を持つ二次元 CCD 検出器 (MarCCD 165, MarUSA) を用いて測定された。He パスを用いることでバックグラウンドとなる空気散乱を抑え、カメラ長を $\sim 300 \text{ mm}$ にすると q 値が $0.15 \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ の散乱イメージを取得できるため、ヘモグロビンの光反応における構造変化を $d = 0.1 \text{ \AA}$ 程度の分解能で捉えることが可能となる。

3 結果および考察

本研究では、常温で試料にレーザー光を照射し、二量体ヘモグロビン分子内のヘムと一酸化炭素の結合を切断して、瞬間的に一酸化炭素がタンパク質から解離した状態を作り出した。そして、この過渡的な状態から始まるタンパク質の構造変化を、時間分解 X線溶液散乱法を用いて、レーザー光と X線の時間を系統的にずらしながら逐次観測した。図 1 における、エラーバー付きのプロットで示した各時間における差分スペクトルは、光励起前のリファレンス溶液散乱曲線との差分を取ったものであり、赤線は解析によって得られたフィット結果である。解析は各時間点における“ヘモグロビンの構造”と“ヘモグロビンと溶媒との相互作用”を分子動力学シミュレーション、および量子化学計算によって見積り、

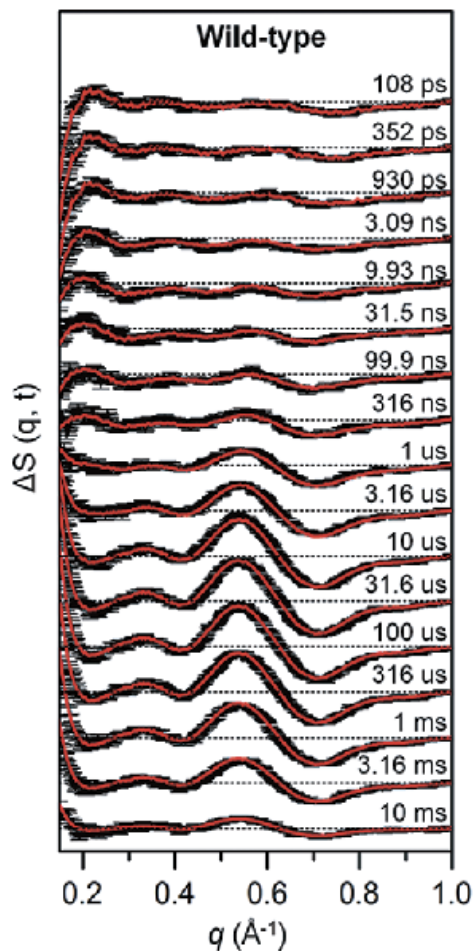


図1：溶液散乱の差分スペクトル。

そこで得られた値を元にグローバル・フィッティングによるを行うことで構造解析を行う進められる。反応進行度の時間変化を特異値分解法により詳しく解析すると、光励起後 100 ピコ秒～10 ミリ秒の時間スケールにおける励起状態において 3 つの独立な中間状態 (I_1 , I_2 , I_3) が存在し、それぞれの比率が刻々と変化している様子が、さらには一つのユニットから一酸化炭素が光解離した状態と、両方のユニットから解離した状態が存在し、それらの状態は同じ構造変化を引き起こすことが明らかになった。図 2 は中間状態の構造における 2 つのユニットの距離（それぞれのヘム間の距離）、相対的な角度、および、

構造変化によってユニット間界面において出し入れされる水分子（赤丸）の数を示したものである。波長 532 nm のパルスレーザー照射による一酸化炭素の光解離をトリガーとして、R 型に類似した解離状態である I_1 中間状態がは光励起後 100 ピコ秒以内に生成され、その後 R 型に類似した別の解離状態 I_2 中間状態へと 3.2 ± 0.2 ナノ秒の時定数を持って変形する。続いて、ユニットの回転と、ヘム間距離の減少、およびユニット間界面における水分子の増加を経て T 型に類似した I_3 中間状態が生成される。 I_2 中間状態から I_3 中間状態への変形が起こる時定数は、一酸化炭素の解離が 1 つのサブユニットで起きたか、両方のサブユニットで起きたかに依存して異なる値を取り、前者では 730 ± 120 ナノ秒であり、後者では 5.6 ± 0.8 マイクロ秒となることが明らかとなった。その後、一酸化炭素が再結合し系は基底状態へと戻る。このようにして、一酸化炭素の光解離をトリガーとしてヘモグロビン分子が 100 億分の 1 秒 (100 ピコ秒) から 100 分の 1 秒 (10 ミリ秒) 程度の時間内に徐々に構造変化し、二つのユニット間の距離が短くなるとともに、二つのユニットがねじれ運動で形を変化する様子が、100 億分の 1 秒精度の X 線動画として直接観測されたわけである[1]。

4 まとめ

本研究で用いた時間分解 X 線構造解析法により、タンパク質の静止した構造だけでなく、その機能に深く関連して時々刻々と構造が変化する様子を、二枚貝のヘモグロビンを一例として直接的に動画化できることが証明された。本研究の原著論文[1]においては、アロステリック転移に重要なアミノ酸残基 1 か所を変異させたタンパク質体における構造変化の伝播の違いや、各ユニットにおける光解離比率のレーザーエネルギー密度依存性による中間状態構造の評価等、ヘモグロビンの動的構造変化について更に詳細な解析が行われており、構造変化と機能発現機構について理解が大きく深まるものとなっている。この技術は、他の多くの機能性タンパク質分子にも原理的に適用可能なものであり、機能解析のための分子動画作成技術の可能性が膨らみつつある。この技術がさらに発展すれば、新薬を設計する上で重要な指針・情報を与えることが期待される。

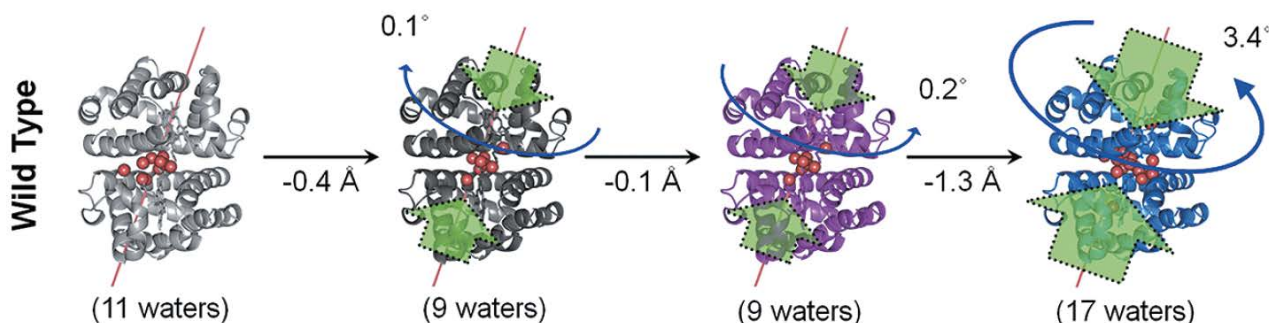


図2 中間状態の構造における 2 つのサブユニットの相対位置関係

謝辞 (オプシヨン)

本成果は、JST さきがけ研究領域「光エネルギーと物質変換」、JST 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 研究領域「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」によって得られたものである。

参考文献

[1] K. H. Kim et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 7001 (2012)..

* shinichi.adachi@kek.jp

Citrobacter freundii 由来メタロ-β-ラクタマーゼ (KHM-1) の結晶構造 Crystal structure metallo-β-lactamase (KHM-1) from *Citrobacter freundii*

山口佳宏^{1,2*}, 西並 隆², 安田健二², 切替照雄³, 山縣ゆり子⁴, 黒崎博雅⁴

¹熊本大学環境安全センター, 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2 丁目 40-1

²熊本大学工学部, 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2 丁目 39-1

³国立国際医療研究センター研究所, 〒162-8655 東京都新宿区戸山 1-21-1

⁴熊本大学大学院生命科学研究部, 〒862-0973 熊本市中央区大江本町 5-1

1 はじめに

メタロ-β-ラクタマーゼ (MBL) は、臨床で汎用されているほとんどすべての β ラクタム剤を加水分解する Zn 酵素である。MBL 阻害剤の研究開発は世界中で行われているが、実際に臨床で使われているものはない。そのため MBL 産生菌が医療環境から除菌されずに世界中を拡散し続けており、社会問題まで発展している。MBL の活性中心は、2つの Zn 結合部位 (Zn1 サイトと Zn2 サイト) があるが、Zn リガンドのアミノ酸配列によって subclass B1 から B3 まで分類されている[1]。このように同じ MBL でも、活性中心の Zn リガンドの配列の違いや活性中心の微細な構造変化によって、MBL 阻害剤の開発が難航している。

KHM-1 は、2008 年に報告された *Citrobacter freundii* のプラスミド上から単離された subclass B1 の MBL である[2]。しかし同じ subclass B1 に属する IMP-1 と比較して、KHM-1 はセフェム系 β ラクタム剤に対して加水分解活性が非常に高い。この原因を詳細に理解するために、KHM-1 の結晶構造を解析することにした。

2 実験

KHM-1 は大腸菌で発現させて、種々のカラムクロマトグラフィー技術を用いて精製することができた。また精製された KHM-1 は、製品化されたキットを利用したスクリーニングと結晶化条件の最適化を行うことで、蛋白質 X 線結晶構造解析に適した結晶を調製することができた。

KHM-1 の結晶は、mono-Zn 型 (Cys 酸化型と Cys 還元型)、di-Zn 型の 3 種類調製することができ、分解能はそれぞれ 1.80 Å、1.94 Å、2.00 Å であった。空間群は 3 種類とも P4₁ であった。構造決定は、分子置換法によって行い、search model として IMP-1 の構造 (PDB code:1DD6) を使った。

3 結果および考察

KHM-1 の全体構造は MBL に特徴的な αββα 構造であり、KHM-1 の二次構造は IMP-1 と比較してほとんど変わりがなかった。KHM-1 の活性中心は、

MBL で共通に見られる 2つの Zn 結合サイト (Zn1 サイト、Zn2 サイト) が観察できた。Zn1 サイトは 3つの His、Zn2 サイトは Asp、Cys、His で構成されているが、Zn2 サイトの Zn(II)イオンが遊離して、Cys が酸化されていることが電子密度から分かった (mono-Zn 型 Cys 酸化型)。そこで KHM-1 の結晶化条件に還元剤である tris(2-carboxyethyl)phosphine (TCEP)を加えたところ、Zn2 サイトの Zn(II)イオンは遊離していたが、Cys は酸化されなかった (mono-Zn 型 Cys 還元型)。これらのことから、KHM-1 の Zn2 サイトの Zn(II)イオンは、活性中心から遊離しやすいことが分かった。

IMP-1 の結晶構造では、活性中心に 2つの Zn(II)イオンが結合しているため、活性中心の比較のために KHM-1 の di-Zn 型の構造解析を試みた。KHM-1 の結晶化条件に Zn(NO₃)₂を加えたところ、活性中心に 2つの Zn(II)イオンの電子密度を確認することができた (di-Zn 型)。しかし Zn2 サイトの Zn(II)イオンの occupancy が 0.7 であったことから、KHM-1 の Zn2 サイトの Zn(II)イオンは遊離しやすいことが分かった。IMP-1 と KHM-1 (di-Zn 型) の構造を重ね合わせて比較したところ、KHM-1 の活性中心は IMP-1 に比べて広がっていることが分かった。このことが KHM-1 の加水分解活性を高めた 1つの要因であると考えた。

参考文献

- [1] K. Bush, G. A. Jacoby, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 54(3), 969-976 (2010)
- [2] J. Sekiguchi *et al.* *Antimicrob. Agents Chemother.*, 52(11), 4194-4197 (2008)

*yyamagu@gpo.kumamoto-u.ac.jp

Crystal structures of β C-S lyase from *Streptococcus anginosus* in complex with its reaction intermediates

Yuichiro Kezuka^{1,*}, Yasuo Yoshida² and Takamasa Nonaka¹

¹Department of Structural Biology, School of Pharmacy, Iwate Medical University, Yahaba, Iwate 028-3694, Japan

²Department of Microbiology, School of Dentistry, Aichi Gakuin University, Nagoya, Nagoya 464-8650, Japan

1 Introduction

Hydrogen sulfide (H_2S), a pungent gas, is one of the predominant volatile sulfur compounds responsible for oral malodor. Previous studies have suggested a correlation between periodontal diseases and oral malodor. Investigation of H_2S production by oral bacteria showed that *Streptococcus anginosus* has a high H_2S -producing capacity. One reason for this is the unique enzymatic character of β C-S lyase (Lcd), encoded by *lcd* gene, found in *S. anginosus*. β C-S lyase is a pyridoxal 5'-phosphate (PLP)-dependent enzyme that catalyzes the α,β -elimination of the sulfur-containing amino acids, such as L-cysteine and L-cystathionine. When Lcd acts on L-cysteine, H_2S is produced along with pyruvate and ammonia. The H_2S -producing capacity of β C-S lyases from the anginosus group represented by *S. anginosus* was much higher than that from other oral bacteria characterized to date.

As initial steps toward elucidating the relationship between the structure and properties of Lcd, we determined the crystal structures of substrate-free Lcd (internal aldimine form) and two reaction intermediate complexes (external aldimine and α -aminoacrylate forms).

2 Experiment

Crystals were obtained by the hanging-drop vapor-diffusion method at 20°C [1, 2]. Lcd crystals with reaction intermediates were prepared by soaking using the reservoir solution containing 25 mM L-serine, a substrate analog of Lcd. Structures were solved by molecular replacement technique with a homology model based on Cystalysin from *Treponema denticola* (PDB ID: 1C7N) as a search model. Detailed experimental procedures were previously described [2].

3 Results and Discussion

Lcd is an α/β protein composed of two domains. The crystals used for the analysis contained four subunits in the asymmetric unit. Structure analysis by PISA web server indicated that Lcd forms a homodimer whose subunits are related by a two-fold axis. In the absence of any substrates and substrate analogs, the continuous electron density from the ϵ -amino group of Lys234 to the C4' atom of PLP indicates the formation of a covalent internal aldimine linkage (Fig. 1a). The PLP is located at the bottom of the active site pocket formed by both domains of one subunit and by parts of the large domain from the other subunit. The pyridine ring of PLP is faced to the phenol ring of Tyr119. The phosphate group of PLP has a direct hydrogen bond with Tyr60 from the other subunit. These interactions by Tyr119 and Tyr60 are kept for binding to two reaction intermediates, identified as an external aldimine and α -aminoacrylate (Fig. 1b and 1c). These intermediates were trapped after 27 hours and >7 days of soaking, respectively. Furthermore, the guanidino group of Arg365 forms a salt bridge with the carboxyl moiety of the bound L-serine in the two forms (Fig. 1b and 1c). The structural information on the intermediate complexes enables us to suggest the catalytic mechanism in more detail [2], because the structures are thought to be snapshots along the catalytic cycle.

References

[1] Kezuka, Yoshida and Nonaka, *Acta Crystallogr. Sect. F* **65**, 874-877 (2009).

[2] Kezuka, Yoshida and Nonaka, *Proteins* **80**, 2447-2458 (2012).

* ykezuka@iwate-med.ac.jp

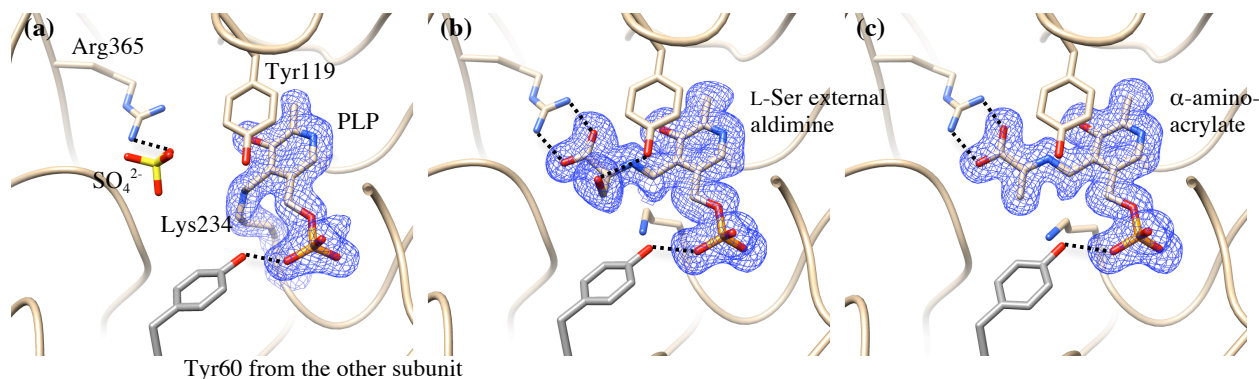


Figure 1 Close-up views of the active site with (b and c) and without (a) the substrate analog. Final $F_o - F_c$ omit electron densities for the PLP and reaction intermediates are superimposed.

Structure of unliganded CRM1 reveals the mechanism of autoinhibition

Natsumi Saito¹ and Yoshiyuki Matsuura^{*1,2}

¹Division of Biological Science and ²Structural Biology Research Center, Graduate School of Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

1 Introduction

Macromolecular exchange between the cytoplasm and the nucleus is an essential cellular process in eukaryotes. Nuclear transport occurs through nuclear pore complexes and is mediated in most cases by soluble transport receptors that belong to the karyopherin- β superfamily. CRM1 (also known as exportin 1 or Xpo1) is the most versatile nuclear export receptor that carries a broad range of cargoes from the nucleus to the cytoplasm. The majority of cargoes of CRM1 contain the so-called leucine-rich nuclear export signal (NES) that typically harbor four or five characteristically spaced hydrophobic residues. The small GTPase Ran and various Ran-binding proteins regulate loading and unloading of cargoes, and thereby determine the transport directionality. In the nucleus, RanGTP facilitates cargo association with CRM1, forming a ternary nuclear export complex that can translocate across the nuclear pore. In the cytoplasm, RanBP1/2 and RanGAP cooperate to dissociate the cargo and promote GTP hydrolysis on Ran.

Although previous crystallographic studies have defined the interactions between CRM1, NES, and RanGTP [1,2], the mechanism underlying the positive cooperativity in RanGTP and NES binding to CRM1 remained incompletely understood, due to lack of high resolution structure of unliganded CRM1. Herein we report a 2.1-Å-resolution crystal structure of unliganded *Saccharomyces cerevisiae* CRM1 (Xpo1p) that provides definitive structural data to establish the precise mechanism of autoinhibition of CRM1 [3].

2 Experiment

Crystals of unliganded CRM1 were grown by hanging drop vapor diffusion method. Preliminary X-ray diffraction experiments were carried out at Photon Factory and the datasets used for final structure determination were collected at SPring-8.

3 Results and Discussion

The structure of unliganded CRM1 was solved by selenomethionine (SeMet) multi-wavelength anomalous diffraction (MAD) phasing method and was refined to R -free of 21.7% (R_{cryst} 18.7%).

The HEAT repeats of unliganded CRM1 are organized into a ring-shaped molecule with the C-terminal helix (C-helix) lying across the ring (Fig. 1). The NES-binding cleft, formed between the outer helices of HEAT repeats 11 and 12, is stabilized in a closed conformation in exactly the same way as observed previously in the

CRM1-RanBP1-RanGTP complex, the disassembly intermediate in the cytoplasm [4]. Close examination of the structure suggested that the internal loop of CRM1 (referred to as HEAT9 loop) is primarily responsible for maintaining the NES-binding cleft in a closed conformation and that the C-terminal tail of CRM1 stabilizes the autoinhibitory conformation of the HEAT9 loop and thereby reinforces autoinhibition.

Comparison of unliganded CRM1 with CRM1-NES-RanGTP complexes suggested that the binding of RanGTP induces movement of both the HEAT9 loop and the C-terminus of CRM1 and thereby enables the transition of the NES-binding cleft from the closed state to the open state.

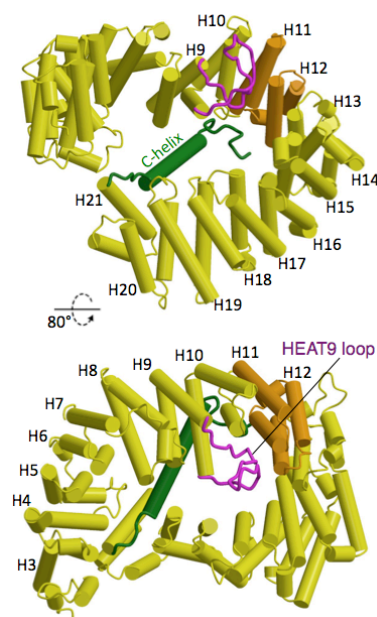


Fig. 1: Crystal structure of unliganded *S. cerevisiae* CRM1 (PDB code, 3VYC).

References

- [1] T. Monecke *et al.*, *Science* **324**, 1087 (2009).
- [2] T. Guttler *et al.*, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **17**, 1367 (2010).
- [3] N. Saito and Y. Matsuura, *J. Mol. Biol.* **425**, 350 (2013).
- [4] M. Koyama and Y. Matsuura, *EMBO J.* **29**, 2002 (2010).

* matsuura.yoshiyuki@d.mbox.nagoya-u.ac.jp

ロボティクスおよび遠隔操作による蛋白質結晶構造解析の省力化 Labor saving protein structural analyses based on robotics and remote-control

平木雅彦^{1,*}, 松垣直宏², 山田悠介², 五十嵐教之², 川崎政人²,
加藤龍一², 若槻壮市^{3,4}, 藤橋雅宏⁵, 鈴木守⁶

Masahiko Hiraki^{1,*}, Naohiro Matsugaki², Yusuke Yamada², Noriyuki Igarashi², Masato Kawasaki²,
Ryuichi Kato², Soichi Wakatsuki^{3,4}, Masahiro Fujihashi⁵ and Mamoru Suzuki⁶

¹Mechanical Engineering Center, ARL, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²Structural Biology Research Center, IMSS, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Department of Photon Science, SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Road,
MS69, Menlo Park, CA, 94025-7015, USA

⁴Department of Structural Biology, School of Medicine, Stanford University, Beckman Center B105,
Stanford, CA, 94305-5126, USA

⁵Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, 606-8502, Japan

⁶Institute for Protein Research, Osaka University, 3-2 Yamadaoka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan

1 はじめに

PFの蛋白質 X線結晶構造解析ビームラインでは、約10%のビームタイムで結晶交換ロボット PAM [1]を用いた実験が行われている(2009年当時)。SSRLカセットは96個のサンプルを格納することができるが、サンプルを入れるのに手間がかかる欠点がある。一方、Uni-puck(図1)は格納できるサンプル数は16と少ないが、サンプルを入れやすいという利点がある。そこでユーザーからの要望により、Uni-puckの取扱いができるようにPAMのソフトウェアの改修を行っている。SPring-8でも結晶交換ロボットSPACE [2]が開発されているが、カセットおよびピンの形状がPFのもの(図2左)とは異なっていた。そのため、ユーザーの利便性のためにピンとカセットの共通化が望まれている。さらに、本課題では、ロボットを用いることで遠隔地からサンプル交換を行うことができるようになるので、リモート実験のテストも行う。

2 実験

SPring-8で用いられているピンに金属性のベースを取り付けたもの(図2右)を共通ピンとし、まず共通ピンをPAMが取り扱えるかどうかのテストを行うための装置を製作した。問題なく共通ピンの取り扱いが可能だったので、次にそのピンを格納できる共通カセットを試作(図3)し、実際にPFおよびSPring-8のビームラインでテストを行った。共通カセットの外形はUni-puckと同じとすることで、容易にテストが行えるようにした。まず、ピンの出し入れのテストを行い、カセット内部の磁石の強さ、ピンが入る穴の形状を試行錯誤的に決定した。

3 結果および考察

共通カセットは図3左のようにUni-puckと同じ使い方ができる一方、図3右のように裏側が外れるよ

うになっており、SPring-8ではこちら側を用いることで、両施設での共通化を実現した。PFとSPring-8それぞれで実際に蛋白質結晶を用いた実験を行い、問題なく構造解析を行えることを確認している。



図1: Uni-puck



図2: PF(左)とSPring-8(右)で用いられているピン



図3: 試作した共通カセット

本課題は2008S2-001でも並行して実験を行い、リモート実験等については引き続いて2011S2-005で実験を行った。それらの結果の一部は、文献[3]で発表した。

参考文献

- [1] M. Hiraki *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **15**, 300 (2008).
[2] G. Ueno *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **37**, 867 (2004).
[3] M. Fujihashi *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **45**, 1156 (2012).

* masahiko.hiraki@kek.jp

BL-5A, 17A, NW12A, NE3A/2009G512, 2011G504, 2011A1873

Structure of L-rhamnose isomerase in complex with L-rhamnopyranose demonstrates the sugar-ring opening mechanism

Hiromi Yoshida^{1,*}, Akihide Yoshihara², Misa Teraoka¹, Ken Izumori², Shigehiro Kamitori¹¹Life Science Research Center and Faculty of Medicine, Kagawa University, Kagawa 761-0793²Rare Sugar Research Center, Kagawa University, Miki, Kita, Kagawa 761-0795, Japan

1 Introduction

Pseudomonas stutzeri L-rhamnose isomerase (L-RhI) catalyzes a reversible isomerization of L-rhamnose to L-rhamnulose. We have reported the X-ray structure of L-RhI with two metal ions and L-rhamnose (linear form) at the catalytic site, and proposed that *P. stutzeri* L-RhI adopts a metal-mediated hydride-shift mechanism as was proposed in *Escherichia coli* L-RhI [1]. In previous study, the X-ray structure of an inactive mutant *P. stutzeri* L-RhI with a substitution of Asp327 with Asn (D327N) was determined, in which substrate in a furanose-ring form (L-rhamnulo-franose) bound to the catalytic site, suggesting that Asp327 is responsible for furanose-ring opening [2]. However, the pyranose-ring opening mechanism for L-rhamnopyranose was unclear.

Here we report the X-ray structure of a mutant *P. stutzeri* L-RhI H101N in complex with L-rhamnose, in which substrate was partly in a pyranose-ring form.

2 Experiment

Construction of mutant, and its expression, purification and crystallization were done as was reported previously [1,2]. A crystal of the mutant H101N in complex with L-rhamnose was obtained by quick soaking method using 33 % (w/v) L-rhamnose solution as a cryoprotectant. X-ray diffraction data including preliminary data were collected on the PF-AR NE3A and NW12A beam line in the Photon Factory, and the BL26B1 beam line in SPring-8. Diffraction data process, structure determination and refinement were performed as previously reported [1,2].

3 Results and Discussion

The overall structure of the mutant *P. stutzeri* L-RhI H101N in a complex with L-rhamnose was almost the same as that of wild-type enzyme, which was homotetramer composed of four molecules (Mol-A, B, C, D) [1]. The bound substrates at the catalytic site were found to be in a linear form in Mol-A and C, while these bound substrates adopted two alternative conformations, a linear form and pyranose-ring form, with the same occupancy of 0.5 in Mol-B and D.

The catalytic site structure with a bound L-rhamnose in a linear form (RNS) in Mol-A was very similar to the previously reported structures [1,2]. Structural Mn²⁺ (Mn1) was coordinated by six coordination bonds from Glu219, Asp254, His281, Asp327, and the O2/O3 of RNS, and catalytic Mn²⁺ (Mn2) was coordinated by His257, Asp289, two water molecules (W1 and W2), and the O1/O2 of RNS. W1 was the catalytic water molecule

responsible for the proton transfer between O1 and O2 (Fig. 1A). In the wild-type enzyme, His101 also formed a hydrogen bond with RNS (Fig. 1A).

In the catalytic site structure with a bound β -L-rhamnopyranose (β -RPS) in Mol-B (Fig. 1B), the conformation of C1–C3 of β -RPS was almost equivalent to that of RNS, giving the same metal coordination structure as Mol-A. A difference was found between β -RPS and RNS for the torsion angle of C3–C4, -52° (β -RPS) and 171° (RNS), meaning that rotation around C3–C4 by $+223^\circ$ (or -137°) gave the inter-conversion between β -RPS and RNS. The catalytic water molecule (W1) formed a hydrogen bond with the O1 and O5 of β -RPS, likely acting as an acid/base catalyst in pyranose-ring opening. The substituted Asn101 formed a hydrogen bond with the O4 of β -RPS via a water molecule (W3), which contributed to the stabilization of the enzyme/ β -RPS complex. These structures provide us a putative ring-opening mechanism of *P. stutzeri* L-RhI [3].

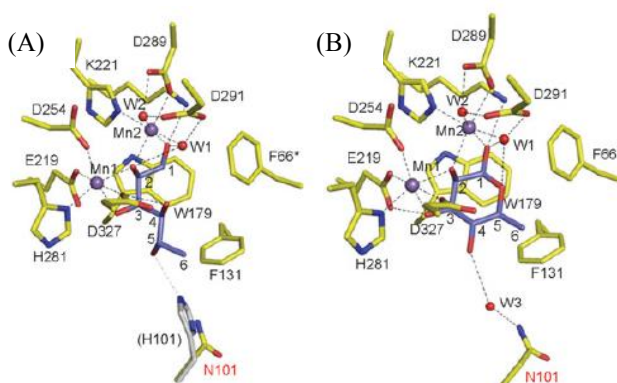


Fig. 1: The catalytic site with bound L-rhamnose, (A) RNS in Mol-A and (B) β -RPS in Mol-B.

Acknowledgement

This research was performed with the approval of the Photon Factory Advisory Committee and the National Laboratory for High Energy Physics (2009G512 and 2011G504), and SPring-8 (Priority Program for Disaster-Affected Quantum Beam Facilities 2011A1873), Japan.

References

- [1] H. Yoshida *et al.*, J. Mol. Biol. **365**, 1505 (2007).
- [2] H. Yoshida *et al.*, FEBS J. **277**, 1045 (2010).
- [3] H. Yoshida *et al.*, FEBS Open Bio. **3**, 35 (2013).

* h.yoshi@med.kagawa-u.ac.jp

Microbacterium saccharophilum 由来 β -フルクトフラノシダーゼの結晶構造 Crystal structure of *Microbacterium saccharophilum* β -fructofuranosidase

殿塚隆史^{1,*}, 玉城彰子¹, 横井岳¹, 宮崎剛亜¹, 市川めぐみ¹, 西河淳¹

¹東京農工大学大学院農学府, 〒183-8509 府中市幸町 3-5-8

Takashi Tonozuka^{1,*}, Akiko Tamaki¹, Gaku Yokoi¹, Takatsugi Miyazaki¹, Megumi Ichikawa¹ and Atsushi Nishikawa¹

¹Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu 183-8509, Japan

1 はじめに

β -フルクトフラノシダーゼ (EC3.2.1.26) はスクロースを加水分解しグルコースとフルクトースを生成する酵素であるが、本酵素の中には糖転移反応によるオリゴ糖生成能を有している酵素がある。*Microbacterium saccharophilum* (以前 *Arthrobacter* sp. K-1 株と呼ばれていた) の生産する β -フルクトフラノシダーゼ (以下 MsFFase) は、ラクトースとスクロースの混合物を基質として、ラクトスクロースと呼ばれるオリゴ糖を生成する特徴的な性質を有する。MsFFase の一次構造は、レバンと称する多糖を生成させる酵素であるレバンスクララーゼと類似しているが、MsFFase はスクロースのみが基質の際は、レバン生成量はわずかでスクロースの加水分解活性が顕著である。このような MsFFase の性質はどのようにして発揮されるのか明らかにするため、X 線結晶構造解析により立体構造を決定した [1]。

2 実験

今回、全長 578 アミノ酸残基のうち、N 末端側のシグナル配列および C 末端側を除いた、アミノ酸残基 37 から 532 番目から構成される触媒ドメインの構造を決定した。構造決定は *Bacillus subtilis* のレバンスクララーゼを鋳型とした分子置換法による。

3 結果および考察

MsFFase の構造を図 1 に示した。MsFFase は糖質加水分解酵素ファミリー 68 (GH68) に属する酵素である。MsFFase は他の GH68 酵素と同様、5 枚羽の β -プロペラフォールドから成る構造をしていた。相同性を有する立体構造を Dali サーバーで検索したところ、最も類似しているタンパク質は *Gluconacetobacter diazotrophicus* 由来レバンスクララーゼ (以下 GdLev) であった。

次に、MsFFase とフルクトースとの複合体との構造を決定した。MsFFase の β -プロペラフォールドの中心には 1 つのフルクトース残基が存在していた。このフルクトース残基は、12 アミノ酸残基との相互作用が確認され、活性中心のサブサイトー1 に強固に結合しているものと考えられた。

MsFFase の全体的な立体構造は GdLev とよく似ているが、最も特徴的な構造は活性中心を形成するクレフトの底に存在するトンネルである。このトンネルがオリゴ糖生成活性と関係があるのか判明しないが、興味深い構造である。トンネルの最小半径は 1.47 Å であり、水分子の van der Waals 半径 (1.40 Å) より大きい。トンネル内部には多数の水分子の存在が確認され、酵素の活性に何らかの役割を果たしていると推定された。また、GdLev では MsFFase の本構造に相当する部位のアミノ酸残基が一部異なっており、トンネルがふさがったような構造となっていた。

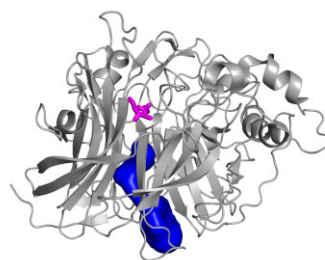


図 1 : MsFFase の構造をグレー、活性中心に存在するフルクトースをマゼンタ、クレフトの底に存在するトンネルを青で示した。

4 まとめ

MsFFase の構造を決定し、活性中心を形成するクレフトの底に水分子が多数存在するトンネルの存在を明らかにした。このトンネルがどのような役割を果たしているか、さらなる研究が望まれる。

謝辞

本研究は、海洋研究開発機構の太田ゆかり、日高祐子、片山欣哉、秦田勇二、および塩水港精糖の伊藤哲也、藤田孝輝 (以上敬称略) のグループに酵素をご提供いただきましたので、感謝いたします。

参考文献

[1] T. Tonozuka *et al.*, *Enzyme Microb. Technol.* **51**, 359 (2012).

* tonozuka@cc.tuat.ac.jp

Crystal structures of the HypCD and HypCDE complexes

Satoshi Watanane¹, Rie Matsumi², Haruyuki Atomi², Tadayuki Imanaka³ and Kunio Miki^{1*}

¹Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8052, Japan

²Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

³College of Life Sciences, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577, Japan

Introduction

Assembly of the metal center of [NiFe] hydrogenases proceeds through a multi-step pathway, in which the six Hyp proteins (HypA, -B, -C, -D, -E and -F) function as the conserved core machinery. HypC, HypD and HypE are involved in the biosynthesis of the Fe(CN)₂CO group of [NiFe] hydrogenase. A complex between HypC and HypD has been shown to receive the cyano group from the HypE-thiocyanate. However, it is unclear how HypC, HypD and HypE interact with one another and form the transient ternary complex corresponding to an intermediate for the Fe atom cyanation. To elucidate the cyanation reaction in the maturation process, we have determined the crystal structures of the HypC-HypD binary complex (the HypCD complex) and the HypC-HypD-HypE ternary complex (the HypCDE ternary complex) from *Thermococcus kodakarensis* [1].

Results and Discussion

The crystals of the HypCD complex were grown at 20°C in sitting drops by mixing 1 µl of protein solution (23 mg/ml protein, 20 mM Tris-HCl pH 7.5, 150 mM NaCl and 1 mM TCEP) with 0.8 µl of reservoir solution (1.4 M (NH₄)₃ citrate/citric acid pH 4.5-4.7 and 0.7% MPD and 0.2 µl of additive solution (5% (w/v) polyvinylpyrrolidone K15). The crystals of the HypCDE complex were grown by mixing 0.7 µl of protein solution with 0.7 µl of reservoir solution (50 mM MES pH 6.4, 12-16% PEG400 and 10 mM MgCl₂). The X-ray diffraction data were collected on the BL17A and AR-NW12 beamlines at the Photon factory. The structures of the HypCD and HypCDE complexes were determined at 2.55 Å and 2.25 Å resolution, respectively, by the molecular replacement method using the previously determined monomer structures of HypC, HypD and HypE.

The structure of the HypCD complex reveals that the β-barrel domain of HypC is bound to the central cleft between HypD α/β domains I and II. The complex interface between HypC and HypD is formed by interactions between conserved hydrophobic residues. Closing movements of the two domains of HypD make the central cleft deeper, allowing it to better recognize and trap the β-barrel domain of HypC. On the other hand, the C-terminal α-helix of HypC undergoes a large conformational change and does not interact with any parts of HypD.

The overall structure of the HypCDE ternary complex resembles a crab with big pincers (Figure 1). The HypE

dimer constitutes the body and two HypCD complexes attach to the individual sides of the HypE dimer, forming the pincers. The HypD α/β domain I and the FeS cluster binding domain are associated with the α6 helix, β11 and β12 strands and C-terminal tail in the HypE. In addition, the HypC β2-β3 loop interacts with the HypE α6 helix and its adjacent loop between the α3 and α4 helices. These observations confirm that complex formation between HypC and HypD precedes formation of the HypCDE ternary complex. The ternary complex formation induces the domain movement of HypE, which is favorable for cyanide transfer.

In the HypCDE ternary complex, the conserved motifs of HypC and HypE are located in close proximity to the conserved motifs of HypD. Cys2 of HypC is located close to Cys38 of HypD, forming an Fe binding site. The conserved C-terminal cysteine of HypE can access the thiol redox cascade of HypD. These results provide structural insights into the Fe atom cyanation in the HypCDE complex.

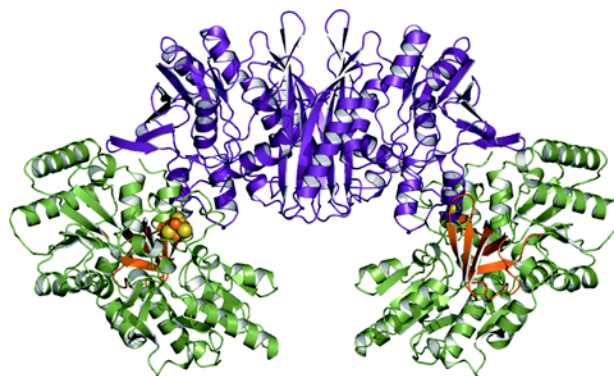


Fig. 1: Structure of the HypCDE complex. HypC, HypD and HypE are shown in orange, green, violet, respectively.

References

[1] S. Watanabe et al., *Structure*, **20**, 2124-2137 (2013).

*miki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Crystal structure of plant Atg7-Atg3 complex

Kazuaki Matoba and Nobuo N. Noda*

Microbial Chemistry Research Foundation, Institute of Microbial Chemistry, Tokyo 141-0021, Japan

1 Introduction

Autophagy is an intracellular degradation process conserved from yeast to higher eukaryotes such as plants and mammals. Atg8 is initially activated by Atg7 (an E1 like enzyme) and is then transferred to Atg3 (an E2 like enzyme), and is finally conjugated to phosphatidylethanolamine (PE). On the other hand, Atg12 is initially activated by the same E1 enzyme, Atg7, but is transferred to another E2, Atg10, rather than Atg3, and is finally conjugated to Atg5. It is not understood how Atg7 recognizes two distinct E2s and transfers Atg8 to Atg3 and Atg12 to Atg10 in a proper manner.

2 Experiment

The N-terminal domain (NTD) of *Arabidopsis thaliana* (At) Atg7 and AtAtg3 expressed in *E. coli* were purified by affinity chromatography by using a glutathione-Sepharose 4B column, followed by excision of GST with HRV 3C protease. They were further purified by tandem chromatography by using Superdex 200pg gel filtration, glutathione-Sepharose 4B and Resource Q anion-exchange columns. The crystallization sample of the AtAtg7^{NTD}-AtAtg3 complex was at the concentration of 12.3 mg/ml (1:1 molar ratio) in 20 mM Tris-HCl, pH 8.0, 2 mM DTT, ~150 mM NaCl, and co-crystallized as a complex at 293 K by the sitting-drop vapor-diffusion technique using polyethylene glycol 3350 as a precipitant. For preparation of selenomethionine (SeMet)-labeled crystals, only AtAtg3 was labeled with SeMet, and the AtAtg7^{NTD} (native)-AtAtg3 (SeMet) complex was used for crystallization. Crystals were cryoprotected through addition of 15% ethylene glycol (v/v), then flash cooled and kept in a stream of nitrogen gas at 100 K during data collection. The crystal structure of AtAtg7^{NTD}-AtAtg3 was solved by single-wavelength anomalous dispersion (SAD) phasing by using a crystal of the SeMet derivative. SAD phasing, density modification and initial model building were performed with the automated software suite PHENIX. Model building and modification were performed manually with the molecular modeling program COOT, followed by iterative rounds of refinement by using the REFMAC5 in the CCP4 software suite

3 Results and Discussion

The obtained crystal ($P222_1$, $a = 101.52$, $b = 132.68$, $c = 102.81$ Å) diffracted X-rays to 3.1Å resolution. The structure has been determined by the single-

wavelength anomalous dispersion method using a selenomethionine-substituted crystal. AtAtg7^{NTD} and AtAtg3 form a 1:1 heterodimer in the crystal. The AtAtg7^{NTD}-AtAtg3 complex structure reveals not only the similarity and difference of Atg3 and Atg10 recognition by Atg7 [1], but also the variable conformation of the catalytic site of Atg3 [2], which will be a basis for elucidating the molecular mechanisms of Atg8 conjugation.

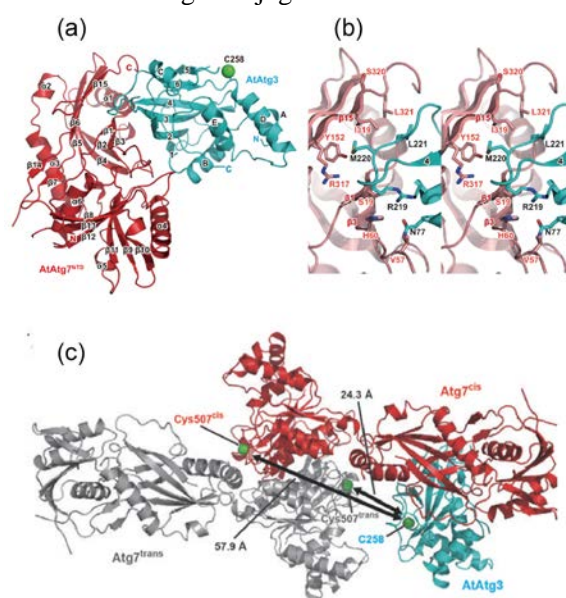


Fig. 1: Structure of AtAtg7-AtAtg3 complex. (a)

Overall structure of AtAtg7^{NTD}-AtAtg3 complex. AtAtg7^{NTD} and AtAtg3 are colored red and cyan, respectively. Sulfur atom of the catalytic cysteine residue (Cys258) of AtAtg3 is shown with a green sphere model. (b) Close-up stereo view of AtAtg7^{NTD}-AtAtg3 complex. AtAtg7^{NTD} and AtAtg3 are colored salmon pink and cyan, respectively. (c) Modeled structure of AtAtg3 bound to full-length Atg7. AtAtg3, Atg7^{cis} and Atg7^{trans} are colored cyan, red and gray, respectively. Sulfur atoms of the catalytic cysteine residues are shown with a green sphere model. Arrows indicate the distance between the catalytic cysteine residues of E1 and E2.

References

- [1] Yamaguchi *et al.*, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **19**, 1250-6 (2012).
 [2] Sakoh-Nakatogawa *et al.*, *Nat Struct. Mol. Biol.* **20**, 433-9 (2013)

* nn@bikaken.or.jp

High-resolution structures of *Neotermes koshunensis* β -glucosidase mutants provide insights into the catalytic mechanism and the synthesis of glucoconjugates

Wen-Yih Jeng^{1,2,3}, Nai-Chen Wang^{1,2}, Cheng-Tse Lin^{1,2}, Wei-Jung Chang^{1,2}, Chia-I Liu^{1,2}, and Andrew H.-J. Wang^{1,2,*}

¹Institute of Biological Chemistry, ²Core Facility for Protein Production and X-ray Structural Analysis, Academia Sinica, Taipei 115, Taiwan, and ³University Center for Bioscience and Biotechnology, National Cheng Kung University, Tainan 701, Taiwan

1 Introduction

β -Glucosidases, a heterogeneous group of exo-type glycosyl hydrolases, have been widely used in numerous applications. β -Glucosidases normally catalyze the hydrolysis of glucosidic linkages in disaccharide or glucose-substituted molecules, but transglycosylation under conditions that favour a back reaction can be applied to promote the synthesis of oligosaccharides. *NkBgl*, a β -retaining glycoside hydrolase family 1 β -glucosidase (EC 3.2.1.21), was isolated and identified from the salivary glands of the termite *Neotermes koshunensis*.

2 Experiment

The protein was prepared at 25 mg/ml in 50 mM HEPES buffer pH 8.0 containing 100 mM NaCl and 5 mM DTT for crystallization. Crystals were grown from a drop composed of 1.5 μ l protein solution and 1.5 μ l reservoir solution consisting of 18–21% (w/v) PEG 3350 and 0.1–0.25 M MgCl₂ in 0.1 M bis-Tris buffer pH 6.5 equilibrated at 298 K against 250 μ l reservoir solution using the sitting-drop vapor-diffusion method.

3 Results and Discussion

The crystal structures of wild-type or mutated *NkBgl* in complex with various ligands were determined at 0.97–1.28 Å resolution. The overall structure of *NkBgl* is similar to the structures of glycosyl hydrolase family 1 enzymes, exhibiting a classical (α/β)₈ TIM-barrel fold. The bell-shaped pocket of the *NkBgl* active site is approximately 20 Å deep and 3000 Å³ in volume and was located on connecting loops at the C-terminal end of the β -sheets of the TIM barrel.

In the wild-type *NkBgl* structures it was found that glucose-like glucosidase inhibitors bind to the glycone-binding pocket, allowing the buffer molecule HEPES to remain in the aglycone-binding pocket. In the crystal structures of *NkBgl* E193A, E193S and E193D mutants Glu193 not only acts as the catalytic acid/base but also plays an important role in controlling substrate entry and product release. Furthermore, in crystal structures of the *NkBgl* E193D mutant it was found that new glucoconjugates were generated by the conjugation of glucose (hydrolyzed product) and HEPES/EPPS/opipramol (buffer components). Based on the wild-type and E193D-mutant structures of *NkBgl*, the glucosidic

bond of cellobiose or salicin was hydrolyzed and a new bond was subsequently formed between glucose and HEPES/EPPS/opipramol to generate new glucopyranosidic products through the transglycosylation reaction in the *NkBgl* E193D mutant. This finding highlights an innovative way to further improve β -glucosidases for the enzymatic synthesis of oligosaccharides.

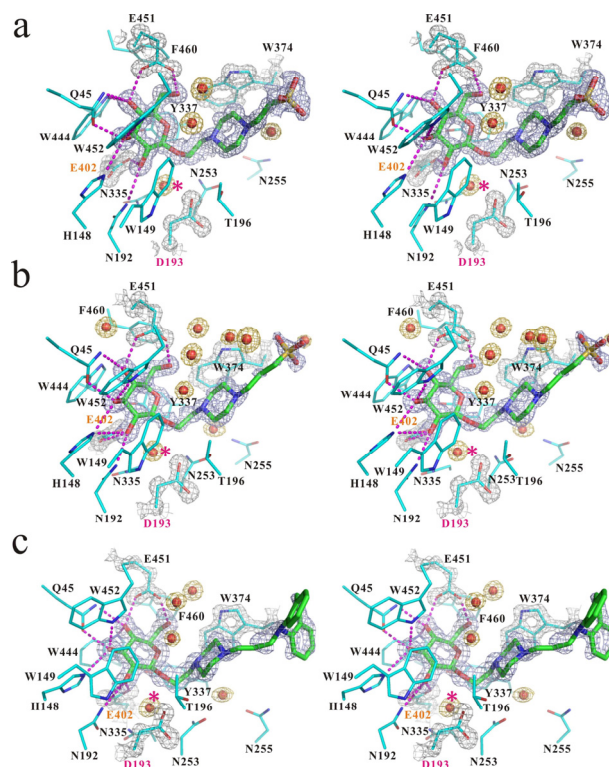


Figure. A stereoview of ligand molecules and the surrounding residues in the active sites of *NkBgl* structures. The *NkBgl* E193D mutant in complex with HEPES-1-glucoside (a), EPPS-1-glucoside (b) or opipramol-1-glucoside (c).

References

- [1] W.-Y. Jeng et al., Acta Crystallogr D Biol Crystallogr **68**, 829 (2012).
- [2] W.-Y. Jeng et al., J Struct Biol. **173**, 46 (2011).

*ahjwang@gate.sinica.edu.tw

Processes of oxidation and Ca accumulation in human hair observed by X-ray contact spectromicroscopy and X-ray fluorescence mapping

Atsushi ITO^{*1}, Takafumi INOUE², Tomomitsu KAWAI², Kouji TAKEHARA², Yoshiaki TAKI¹, Shouta SUZUKI¹, Kunio SHINOHARA³

¹School of Engineering, Tokai Univ., Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

²Kanebo Cosmetics Inc., Odawara, Kanagawa 250-0002, Japan

³Adv. Res. Inst. for Sci. and Eng., Waseda Univ., Shinjuku, 169-8555 Tokyo

Introduction

Possible correlation between Ca content in human hair and the incidence of human breast cancer has been suggested [1]. However, Ca content was also demonstrated to increase with the treatment of an oxidative colorant [2]. Therefore the contribution of oxidative damage to the increase of Ca content in human hair should be evaluated in more detail. In combination with X-ray spectromicroscopic imaging of cysteine, an oxidation product of cystine [3], and X-ray fluorescence mapping of Ca, we have shown the close correlation between the increases in production of oxidative damage and the Ca accumulation for untreated and bleached hair [4, 5].

In the present study, we observed the oxidation process of human hair with controlled bleach treatment using oxidation reagents and directly compared to the process of Ca accumulation.

Materials and Methods

For the mapping of cysteine X-ray contact microscopy with an electronic zooming tube with a resolution of about 0.5 μm was employed at the S-K edge at BL-11B. Analysis of Ca distribution was carried out by X-ray fluorescence mapping at BL-4A.

For the artificial bleaching in the laboratory, hair specimens from normal women were soaked twice in a solution containing 1.2% ammonia and 3.5% hydrogen peroxide for 5 min, 15 min, 30 min, 1 hr and 3 hrs. Ca soaking was performed with 10 mM CaCl_2 for 2 days with a daily change of the solution. At the position of around 1 cm from hair roots, they were cut at the thickness of about 20 μm , and then placed on a SiN membrane with 100 nm thickness. The opposite side of the membrane was coated with Au as a photocathode of the zooming tube.

Results and Discussion

Fig. 1 shows X-ray absorption images of cystine, cysteine acid and Ca in Ca-soaked hair after various treatment time of the bleaching. In accordance with the increase of cysteine acid by the bleaching, Ca content was also found to increase as expected from our previous results [5]. Oxidation and Ca accumulation were found to start from the peripheral area, cuticle, and to extend to the whole area. Note that Ca accumulation in the central area,

medulla, seem to be independent of oxidation treatment as shown in the panels (b), (c), and (d).

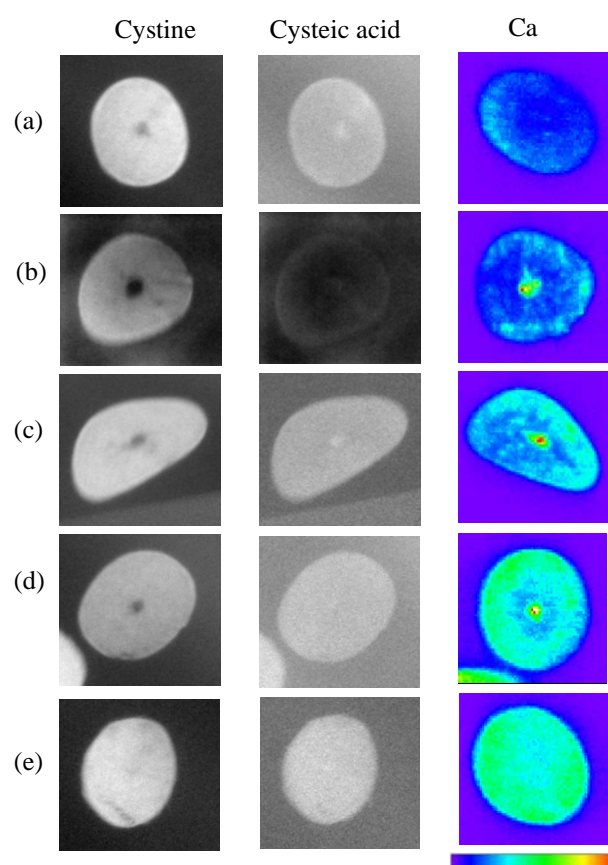


Fig. 1. Cystine, cysteine acid and Ca distributions in Ca-soaked hair after bleaching with various treatment time. (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 1 hr, (e) 3 hrs.

References

- [1] J. Chikawa et al., *J. X-ray Sci. Tech.*, **15**, 109 (2007).
- [2] K. E. Smart et al., *J. Cosmet. Sci.*, **60**, 337 (2009).
- [3] T. Inoue et al., *J. X-ray Sci. Tech.*, **19**, 313 (2011).
- [4] A. Ito et al., *Adv. X-ray Chem. Anal., Japan*, **43**, 161 (2012). (in Japanese)
- [5] A. Ito et al., *PF Activity Report 2011*, **29**, 335 (2013).

* aeito@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Cooperative protein structural dynamics of Homodimeric Hemoglobin

Kyung Hwan Kim,^{1,2} Srinivasan Muniyappan,^{1,2} Key Young Oang,^{1,2} Jong Goo Kim,^{1,2} Hosung Ki,^{1,2}
Youngmin Kim,^{1,2} Tae Wu Kim,^{1,2} Hyotcherl Ihee^{*,1,2}

¹Center for Nanomaterials and Chemical Reactions, Institute for Basic Science, Daejeon 305-701, Republic of Korea.

²Center for Time-Resolved Diffraction, Department of Chemistry, KAIST, Daejeon 305-701, Republic of Korea

1 Introduction

Proteins serve as molecular machines in performing their biological functions, but the detailed structural transitions are difficult to observe in their native aqueous environments in real time. For example, despite extensive studies, the solution-phase structures of the intermediates along the allosteric pathways for the transitions between the relaxed (R) and tense (T) forms have been elusive. In this work, we employed picosecond X-ray solution scattering [1] and novel structural analysis [2] to track the details of the structural dynamics of wild-type homodimeric hemoglobin (HbI) from the clam *Scapharca inaequalvis* and its F97Y mutant over a wide time range from 100 ps to 56.2 ms.

2 Experiment

Time-resolved X-ray solution scattering data were acquired using the pump-probe method at the NW14A beamline at KEK. Aqueous solution samples of HbI ligated with CO ligands [HbI(CO)₂] and its F97Y mutant were prepared. The samples contained in a capillary of 1 mm thickness were excited with laser pulses at 532 nm. Time-resolved scattering curves were collected at 40–70 pump-probe time delays between the laser pump pulse and the X-ray probe pulse in the range from 100 ps to 56.2 ms as well as at a reference time delay of –5 μs. To attain a signal-to-noise ratio good enough for data analysis, about 20 images were acquired and averaged at each time delay. The measured time delays were spread evenly on a logarithmic time scale.

3 Results and Discussion

From kinetic analysis, we identified three structurally distinct intermediates and their kinetic pathways common for both the wild type and the mutant. The data revealed that the singly liganded and unliganded forms of each intermediate share the same structure, providing direct evidence that the ligand photolysis of only a single subunit induces the same structural change as the complete photolysis of both subunits does. In addition, by applying novel structural analysis to the scattering data, we elucidated the detailed structural changes in the protein, including changes in the heme-heme distance, the quaternary rotation angle of subunits, and interfacial water gain/loss. The ability to keep track of the detailed

movements of the protein in aqueous solution in real time provides new insights into the protein structural dynamics.

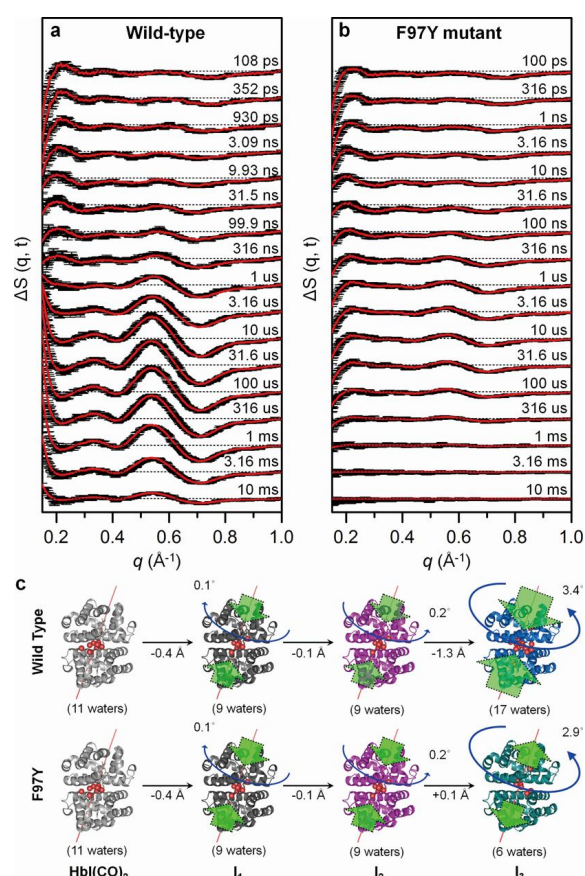


Fig. 1: This Picosecond pump-probe X-ray solution scattering for (a) wildtype HbI(CO)₂ and (b) its F97Y mutant. The time delay after photoexcitation is indicated above each curve. Experimental curves (black) are compared with theoretical curves (red) that were generated from data analysis. The extracted structural dynamics are summarized in (c).

References

- [1] H. Ihee *et al.*, *Science* **309**, 1223 (2005).
[2] K. H. Kim *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7001 (2012).

* hyotcherl.ihee@kaist.ac.kr

Crystal structures of the bacterial and protozoal A sites in complex with 6'-hydroxysisomicin

Jiro Kondo^{1,*}, Mai Koganei¹, Juan Pablo Maianti², Vu Linh Ly² and Stephen Hanessian²

¹Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan, ²Department of Chemistry, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

1 Introduction

Aminoglycoside antibiotics specifically bind to the bacterial ribosomal decoding site (A site) and disturb the fidelity of protein synthesis. Interestingly, an aminoglycoside 6'-hydroxysisomicin with a 6'-hydroxy group exhibits activity against both bacteria and protozoa (Fig. 1), whereas its parent sisomicin with a 6'-amino group lacks antiprotozoal activity. Due to the similarity in the secondary structures of the bacterial and protozoal cytoplasmic A-site RNAs, the molecular mechanism of antiprotozoal activity has been considered to be the same as that of antibacterial activity. The only difference between these A sites is found at position 1408, which is an adenine in bacteria and a guanine in protozoa. In the present study, we have solved crystal structures of 6'-hydroxysisomicin bound to the bacterial and protozoal cytoplasmic A sites in order to understand the molecular mechanisms of its antibacterial and antiprotozoal activities [1].

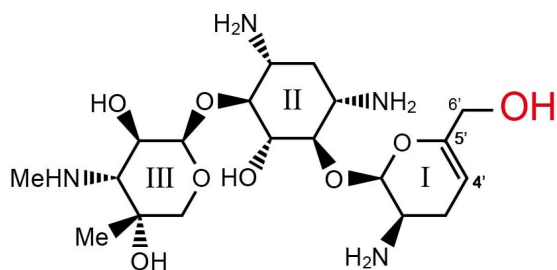


Fig. 1: Chemical structure of 6'-hydroxysisomicin

2 Experiment

RNA duplexes containing two bacterial or protozoal cytoplasmic A-site internal loops were used in the present studies. Crystallizations of the RNA-drug complexes were performed by the hanging-drop vapor diffusion method. X-ray data were collected with synchrotron radiation at AR-NW12A in the Photon Factory. Initial phases of the complexes were derived with the molecular replacement program *AutoMR* from the *Phenix* suite. The atomic parameters of the crystal structures were refined using the program *CNS*.

3 Results and Discussion

A single 6'-hydroxysisomicin molecule specifically binds to the deep/major groove of the both bacterial and protozoal A sites, in which ring I is inserted into the A-site helix, stacks on the G1491 residue and forms pseudo

pairs with the Watson-Crick edge of A/G1408 (Fig. 2). In the bacterial A site, two hydrogen bonds, N1(A)...H-O6' and N6(A)-H...O5', are observed between A1408 and ring I (Fig. 2a). On the other hand, two hydrogen bonds and one C-H...O interaction, N2(G)-H...O6', N1(G)-H...O5' and O6(G)...H-C1', are observed in the protozoal cytoplasmic A site (Fig. 2b).

While sisomicin is active only against bacteria, 6'-hydroxysisomicin possesses both antibacterial and antiprotozoal activity. Ring I of 6'-hydroxysisomicin forms a stable pseudo pair with G1408 of the protozoal cytoplasmic A site as described above. However, ring I of sisomicin with a 6'-NH₃⁺ group cannot form a pseudo pair with G1408 because the NH₃⁺ group repels both N2-H and N1-H of G1408.

It is very important to note that the secondary structure of the protozoal cytoplasmic A site is highly analogous to that of the bacterial A site with an A1408G mutation, which is the most prevalent antibiotic-resistant mutation found in clinical isolates. Therefore, the development of aminoglycosides with the 6'-OH group may also lead to useful antimicrobial activity against the A1408G antibiotic-resistant strains.

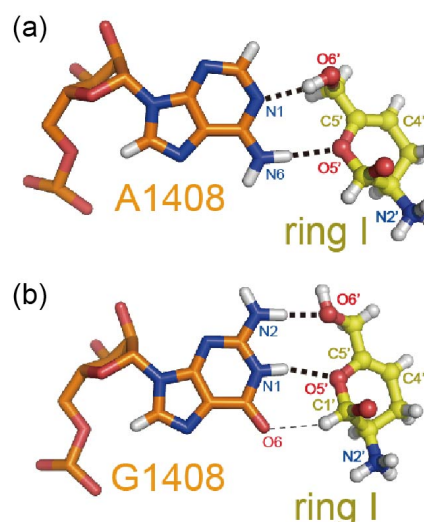


Fig. 2: Pseudo pairs between ring I and A/G1408.

References

[1] J. Kondo *et al.*, *ChemMedChem*, **8**, 739 (2013).

* j.kondo@sophia.ac.jp

Crystal structures of the bacterial A site in complex with sisomicin

Jiro Kondo^{1,*}, Mai Koganei¹ and Tomoko Kasahara¹¹Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

1 Introduction

Sisomicin is an aminoglycoside antibiotic with broad spectrum activity. Like other aminoglycosides, it specifically targets the bacterial ribosomal decoding site (A site) and causes misreading of the mRNA codon during translation. Chemical structure of sisomicin most closely resembles that of gentamicin C1a, but it differs by having unsaturated sugar ring I (Fig. 1). Interestingly, it has been reported that sisomicin is more effective than other structurally-related aminoglycosides against several bacterial species. Therefore, the difference found in ring I is structurally small but functionally significant. In the present study, we have determined crystal structures of the bacterial A site in complex with sisomicin in order to provide insight into the binding mode of the aminoglycoside at the atomic level [1].

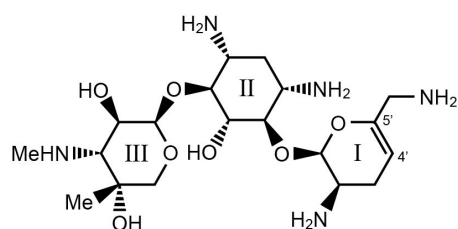


Fig. 1: Chemical structure of sisomicin

2 Experiment

The RNA oligomer designed to fold as a double helix containing two asymmetrical internal loops of the bacterial A site was chemically synthesized. Crystallizations of the RNA-sisomicin complex were performed by the hanging-drop vapor diffusion method. X-ray data were collected at 100K with synchrotron radiation at the structural biology beamlines AR-NW12A in the Photon Factory. Initial phases of the complex crystals were derived with the molecular replacement program *AutoMR* from the *Phenix* suite. The atomic parameters of the crystal structures were refined using the program *CNS*.

3 Results and Discussion

A sisomicin molecule specifically binds to the deep/major groove of the bacterial A site (Fig. 2a) and makes 11 hydrogen bonds to base and phosphate oxygen atoms (Fig. 2b). Ring I of sisomicin is inserted into the A-site helix, stacks on the G1491 residue and forms pseudo pairs with the Watson-Crick edge of A1408 (Fig. 3). All hydrogen bonds observed between sisomicin and the bacterial A site are identical to those observed in the complex between the A site and gentamicin C1a.

Remarkable differences between sisomicin and gentamicin C1a are found in the structure and binding mode of ring I. Since sisomicin has a C4'=C5' double bond, ring I has a partially planar conformation. On the other hand, ring I of gentamicin C1a has a chair conformation. Therefore, a characteristic stacking interaction between ring I and G1491 is observed for sisomicin. The saturated carbohydrate ring I of gentamicin C1a with a chair conformation stacks on the aromatic G1491 ring through CH/ π interactions (Fig. 4b). On the other hand, the unsaturated ring I of sisomicin can stack on G1491 through π - π interaction and fits well within the A-site helix (Fig. 4a).

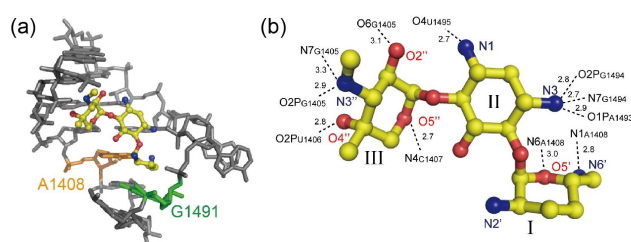


Fig. 2: Binding (a) and detailed interactions (b) of sisomicin with the bacterial A site.

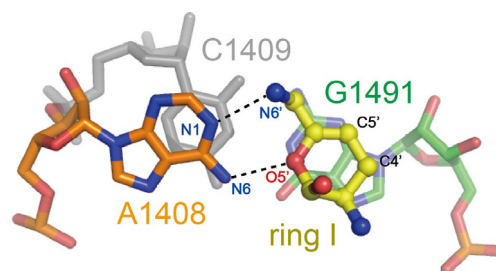


Fig. 3: Pseudo pair between ring I and A1408.

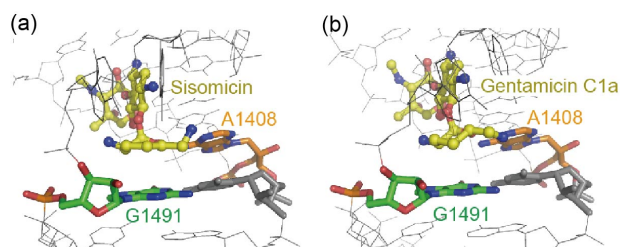


Fig. 4: Stacking interaction between ring I and G1491.

References

[1] J. Kondo *et al.*, *ACS Med. Chem. Lett.* **3**, 741 (2012).

* j.kondo@sophia.ac.jp

Recognition model of a uracil residue in DNA by AP endonuclease from *Methanothermobacter thermautotrophicus*

Naoki TABATA¹, Takuya KODERA¹, Ryoichi ARAI^{2,*} and Toshio SHIDA^{1,§}

¹Grad. Sch. of Sci. & Tech., Shinshu Univ., Ueda, Nagano 386-8567, Japan

²Fac. of Text. Sci. & Tech., Shinshu Univ., Ueda, Nagano 386-8567, Japan

1 Introduction

AP endonuclease is a DNA repair enzyme that cleaves DNA sugar-phosphate backbone at the 5'-side of Apyrimidinic/apurinic (AP) sites. *Methanothermobacter thermautotrophicus*, a thermophilic archaeon has an exonuclease III family AP endonuclease (*MthExo*). In addition to AP endonuclease activity, *MthExo* has DNA uridine endonuclease activity that cleaves the phosphoester bond at the 5'-side of 2'-deoxy-uridine residue in the double-stranded DNA [1]. This activity was not found in the other AP endonucleases. In order to understand the recognition mechanism of the uracil residue by *MthExo*, we analysed the structural differences between wild-type *MthExo* and its mutant W205S with higher activity of DNA uridine endonuclease than the activity of wild type.

2 Experiment

Wild-type *MthExo* and its mutant W205S were crystallized at 20°C using the hanging drop vapor diffusion method. 1 µl of *MthExo* was mixed with the same volume of reservoir solution (50 mM magnesium formate, 10% PEG 3,350 MME) and 0.3 µl of 100 µM uracil. X-ray diffraction data collections were performed at Photon Factory BL-5A or NW12A at 95 K with 22.5% PEG 400 as cryoprotectant. The structure was solved by molecular replacement method using MOLREP in the CCP4 with the structure (PDB: 3FZI) of *MthExo* [2] as a search model. The crystal structures were refined to 1.6 Å or 1.9 Å resolution using REFMAC5. The atomic coordinates and the structure factors have been deposited in the Protein Data Bank, with the accession codes 3W2X and 3W2Y.

3 Results and Discussion

There are no differences in the overall structures between the wild-type *MthExo* and the mutant W205S. Unfortunately, electron density for uracil was not observed in these structures. The pocket space near the active site in W205S is wider than that of wild type because of reduction of the steric hindrance of the aromatic ring of tryptophan (Fig. 1). The pocket is comprised of six amino acids including Asn114 and Asn153 and the mutants N114Q and N153Q lack DNA uridine endonuclease activity. The docking simulation of 2'-deoxyuridine 5'-monophosphate (dUMP) into the pocket shows that the uracil residue can fit in the pocket with the five hydrogen bonds formation between uracil and *MthExo* (Fig. 2). These findings suggest the

recognition model that the pocket site of *MthExo* binds to the uracil residue in DNA.

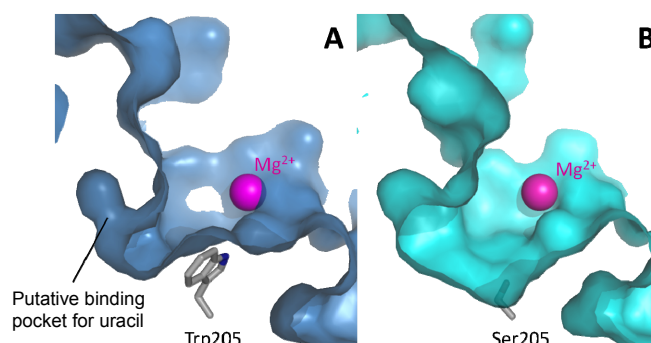


Fig. 1: The structural differences of the putative binding pocket for a uracil residue between *MthExo* (A) and the mutant W205S (B).

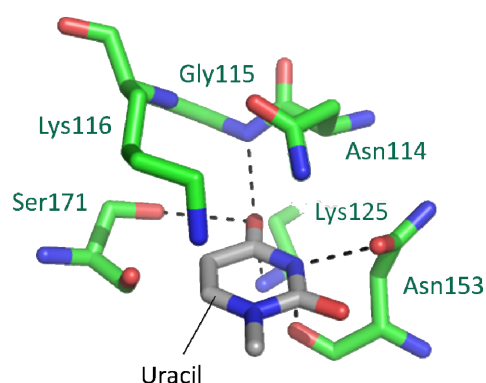


Fig. 2: The putative interactions of docking simulation between uracil and the amino acid residues in the binding pocket of *MthExo*.

Acknowledgements

We thank all staff of the Structural Biology Beamlines at the Photon Factory, KEK. This work was supported by Grants-in-Aid for Scientific Research funded by JSPS and MEXT, Japan.

References

- [1] J. George, *et al.*, *Nucleic Acids Res.* **34**, 5325 (2006).
- [2] K. Lakomek, *et al.*, *J. Mol. Biol.* **399**, 604 (2010).

* E-mail: rarai@shinshu-u.ac.jp

§ E-mail: shida@shinshu-u.ac.jp

ピロリ菌由来 CagA の結晶構造に基づいた胃発癌機構の解明 Crystal structure analysis of CagA derived from *Helicobacter pylori*

千田美紀¹, 林剛瑠², 畠山昌則², 千田俊哉^{1*},

¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²東京大学, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Miki Senda¹, Takeru Hayashi², Masanori Hatakeyama² and Toshiya Senda¹

¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

ピロリ菌が産生する CagA は胃がんの発症に重要な役割を担うタンパク質として注目されているが、その立体構造は未知であった。我々は、CagA が「がんタンパク質」として働く仕組みをその分子構造から理解するための第一歩として CagA の結晶構造を決定した。CagA 結晶の質は非常に悪く当初構造決定が困難であると思われたが、結晶工学的処理の条件を検討することにより最終的に 3.3 Å 分解能で結晶構造を決定できた。

1 はじめに

胃がんは全世界の部位別がん死亡の第二位を占めており、毎年約70万人が胃がんにより命を落としている。また、胃がん発症への関与が一般に知られるようになったピロリ菌は、世界人口の半数以上に感染していると言われており、実際の疾病予防や治療という観点からも発癌メカニズムの理解が待ち望まれている。近年の研究からピロリ菌が産生するタンパク質CagAは、ヒトの胃粘膜上皮細胞内に侵入すると、ヒトが本来持っている様々なタンパク質と複合体を形成することで細胞内シグナルを攪乱し、胃がんの発症を誘導することが明らかになってきた。このように、胃がんの発症に重要な役割を担うタンパク質としてCagAは大きく注目されるようになったが、その立体構造はこれまで未知のままであった。我々は、CagAが「がんタンパク質」として働くしくみをその分子構造から理解するための第一歩としてCagAの結晶構造決定に着手した。CagAは約1200個のアミノ酸からなる大きなタンパク質であるが、限定分解で得られたフラグメントをNMRやCDで解析した結果からN末端部分（分子全体の70%; 以降、CagA-N領域）は高次構造をとっているのに対し、標的タンパク質と相互作用するC末端部分（分子全体の約30%; 以降、CagA-C領域）は固有の立体構造を持たない天然変性領域であることが明らかになった。そのため、本課題ではCagAが単体で高次構造を持つCagA-N領域（1-876番）のX線結晶構造解析を行った。

2 実験

CagA(1-876)及びCagA(261-829)の精製と結晶化は参考文献[1]で報告した方法で行った。CagA(1-876)結晶とCagA(261-829)結晶はエタノールを沈殿剤とする結晶化条件で再現性良く得られたが、回折実験を行った結果、どちらも10 Å分解能の回折しか生じなかった。そこで、我々は二段階、三段階で複数の

種類のクライオプロテクタントを組み合わせる新しい結晶工学的処理の方法「multi-step soaking method」を開発し結晶の質を大きく改善することを試みた。クライオ条件の探索と最適化、及び回折強度データの収集は、PF-ARのNE3Aを中心とした構造生物学ビームラインを用いて行った。CagA(261-829)の構造はSe-Met誘導体結晶を用いたMAD法で、CagA(1-876)の構造はCagA(261-829)をモデルとした分子置換法で決定した。

3 結果と考察

クライオプロテクタントを用いた結晶工学的処理「multi-step soaking method」により CagA(1-876)及び CagA(261-829)結晶の質はそれぞれ 3.30 Å, 3.19 Å 分解能まで大きく改善され、結晶構造を決定することができた（表 1）。その結果、CagA-N 領域は 3 つのドメインから構成され、既知のタンパク質分子とは類似性のない N 字型のコアを持つ新規の立体構造を有することが明らかになった（図 1）。また、中央のドメイン II には多数の塩基性アミノ酸が集まって構成される塩基性パッチが存在していた（図 2）。この正電荷の塩基性パッチは細胞内膜の負電荷のホスファチジルセリンとの静電相互作用により CagA が細胞内膜上に局在化するために働いていると考えられる。

今回結晶構造を決定した CagA-N 領域(1-876 番)は、結晶中で NBS(N-terminal binding sequence)同士がヘリックスバンドルを形成していたため、CagA が直接二量体を形成する可能性が考えられたが、ゲル濾過クロマトグラフィーやブルダウンアッセイの結果からは CagA が直接二量体を形成する証拠が得られず結晶のパッキングによるアーティファクトと結論した。その後のアミノ酸配列の解析から今回構造を決定していない C 末端領域に NBS と相同性の高い領域が見つかったため、この領域を CBS(C-terminal binding sequence)と呼ぶことにし、NBS-CBS

が NBS-NBS 相互作用様式と類似したヘリックスバンドルを形成するという仮説を立てて実験を行った。その結果、NBS-CBS 相互作用が標的分子である PAR1 との複合体形成を安定化することが明らかになり、細胞を用いた実験では NBS-CBS 相互作用が CagA の細胞に対する病原活性を促進することも示された。このことから、フレキシブルな CagA-C 領域中に存在する CBS が、CagA-N 領域中の NBS と相互作用することにより投げ縄状のループが形成され、このループ構造が CagA と標的分子との複合体形成を安定化すると考えられる (図 3)。

表 1: Crystallographic summary

Data collection		
Crystal form	CagA(1-876)	CagA(261-829)
X-ray source	PF-AR	PF-AR
Beamline	NE3A	NE3A
Osc. angle (°)	0.2	0.4
Exposure time (s)	1	2
Wavelength (Å)	0.97900	0.98057
Temperature (K)	95	95
Space group	<i>P4₁2₁2</i>	<i>P3₁21</i>
Unit-cell parameters (Å, °)	<i>a</i> =97.31,	<i>a</i> =95.67,
	<i>b</i> =97.31,	<i>b</i> =95.67,
	<i>c</i> =244.76,	<i>c</i> =167.92,
	α =90,	α =90,
	β =90,	β =90,
	γ =90	γ =120
Resolution (Å)	90.42-3.30 (3.58-3.30)	74.3-3.19 (3.37-3.19)
Observations	235,084	161,399
Unique reflections	18,403	15,243
Completeness (%)	99.5 (100.0)	99.3 (100.0)
Redundancy	7.6 (7.7)	10.5 (11.0)
Average <i>I</i> / σ (<i>I</i>)	25.2 (4.4)	33.4 (6.0)
Rmerge (%)	0.054 (0.505)	0.059 (0.468)
Mosaicity (°)	0.2	0.2
B-factor (Å ²)	102.9	80.7
Crystallographic refinement		
Resolution	90.42-3.30 (3.58-3.30)	74.3-3.19 (3.41-3.19)
Rwork/Rfree	0.191/0.248 (0.224/0.282)	0.222/0.279 (0.248/0.304)

括弧内は最外殻分解能の値を示す

4 まとめ

本申請で決定した CagA-N 領域(1-876 番)の結晶構造から、CagA が胃の細胞膜内面に局在化し標的分子と相互作用するための足場を形成するしくみ、標的分子との複合体形成を促進するスイッチとなりうる投げ縄状ループの形成が明らかになった。

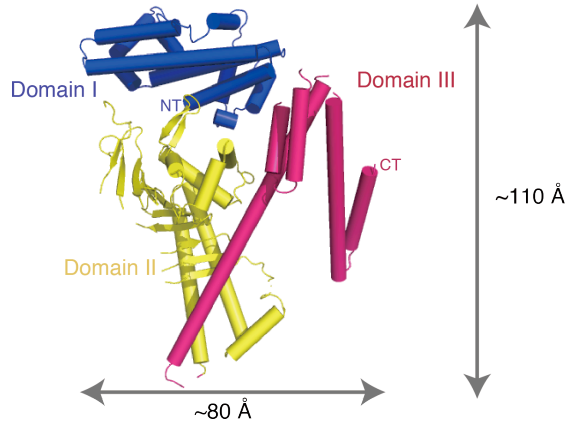


図 1 : CagA の結晶構造

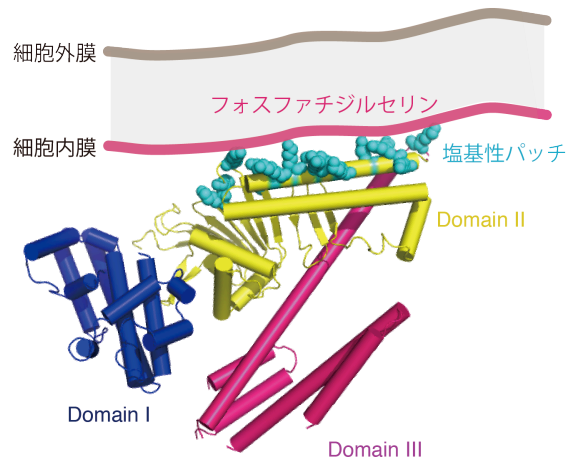


図 2 : 塩基性パッチによる細胞内膜への局在化

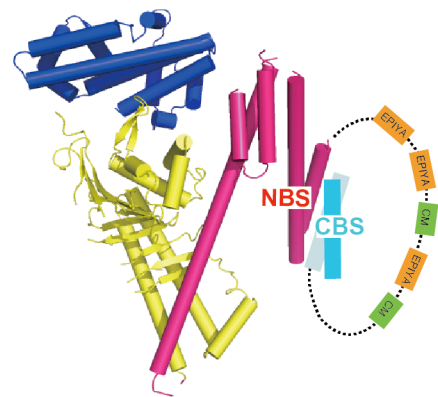


図 3 : 分子内で形成される投げ縄状ループ

参考文献

[1] Hayashi, T., Senda, M., Morohashi, H., Higashi, H., Horio, M., Kashiba, Y., Nagase, L., Sasaya, D., Shimizu, T., Venugopalan, N., Kumeta, H., Noda, N., Inagaki, F., Senda, T. and Hatakeyama, M. *Cell Host and Microbe*. **12**, 20-33 (2012).

* toshiya.senda@kek.jp

虫菌菌デキストラナーゼの結晶構造 Crystal structure of Streptococcal dextranase

鈴木喜大¹, 藤本瑞^{1*}, 金泳珉^{1,2}, 門間充¹, 奥山正幸², 森春英², 舟根和美³, 木村淳夫²

¹独立行政法人 農業生物資源研究所, 〒305-8602 つくば市観音台 2-1-2

²北海道大学大学院農学研究科, 〒060-8589 札幌市北区北9西9

³独立行政法人 農研機構 食品総合研究所, 〒305-8642 つくば市観音台 2-1-12

Nobuhiro Suzuki¹, Zui Fujimoto^{1*}, Young-Min Kim^{1,2}, Mitsuru Momma¹, Masayuki Okuyama², Haruhide Mori², Kazumi Funane³, Atsuo Kimura²

¹ National Institute of Agrobiological Sciences, 2-1-2 Kannondai, Tsukuba 305-8602, Japan

² Hokkaido University, Kita-9 Nishi-9, Kita-ku, Sapporo 060-8589, Japan

³ National Food Research Institute, 2-1-12 Kannondai, Tsukuba 305-8642, Japan

1 はじめに

Streptococcus mutans 由来のエンド型デキストラナーゼ (SmDex; EC3.2.1.11) は、糖加水分解酵素ファミリー66 に属し、デキストランを加水分解することでイソマルトオリゴ糖を産生する。本菌はデキストランスクラナーゼによりデキストランを生産することから、本酵素は歯垢構成成分である粘着性多糖の一つであるデキストランに作用していると考えられる。SmDex を含む細菌由来のデキストラナーゼは活性のある多型を示し、大腸菌で発現させた全長の SmDex はプロテアーゼによる分解を受けたが、比活性に変化がなかった。我々は、活性を保持しプロテアーゼ分解を受けない N 末端及び C 末端領域を欠損した均一な変異体 (SmDexTM) の発現に成功した[1]。SmDex の触媒機構を明らかにするため、SmDexTM を用いた X 線結晶構造解析を行った。

2 実験

大腸菌で発現させた SmDexTM の結晶を作製し、高エネルギー加速器研究機構放射光施設において X 線回折データを取得した[2]。SeMet 置換体の結晶を用いた多波長異常散乱法で立体構造を決定した[3]。

3 結果および考察

SmDexTM は免疫グロブリン様構造のドメイン N、(β/α)₈ バレルのドメイン A、グリークキーモチーフのドメイン C で構成されていた。SmDex とイソマルトトリオース (IG3) との複合体の構造解析では、結晶化溶液中で IG3 から逆反応により生成されたと考えられるイソマルトテトラオースかそれ以上の重合度のイソマルトオリゴ糖が、ドメイン A の中心部の触媒溝のサブサイト-1 から-4 に結合していることが確認された。少なくとも4つのグルコースを認識する SmDex の基質認識機構を明らかにした。また、結合していたイソマルトオリゴ糖の構造から、本酵素の触媒アミノ酸は、Asp385 と Glu453 であり、それぞれがアノマー保持型反応機構の求核触媒基および酸塩基触媒基であることが明らかになった。

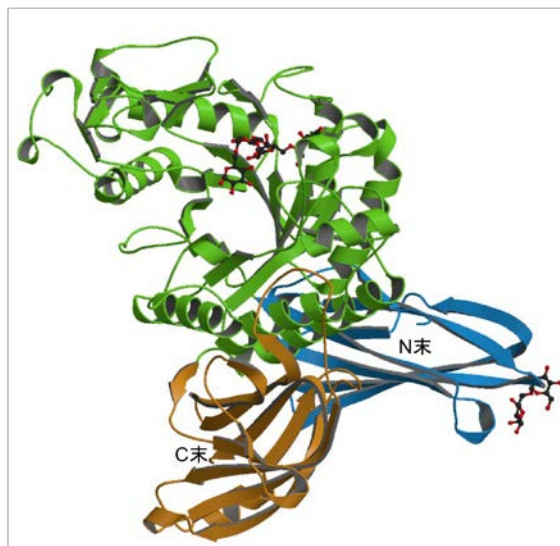


図1 : SmDex の結晶構造

4 まとめ

糖加水分解酵素ファミリー66 のデキストラナーゼの結晶構造を決定した。このファミリーで最初の構造解析例となり、酵素の加水分解機構を明らかにすることができた。

謝辞

本研究は、生研センターイノベーション創出事業の支援のもとで行われた。

X 線データ測定においては PF スタッフの方々に大変お世話になりました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] Y.-M. Kim *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **91**, 329 (2011).
 [2] N. Suzuki *et al.*, *Acta Cryst.* **F67**, 1542 (2011).
 [3] N. Suzuki *et al.*, *J. Biol. Chem.* **287**, 19916 (2012).

* zui@nias.affrc.go.jp

Insight into thermostability of a UDP-glucose dehydrogenase from the hyperthermophilic archaeon *Pyrobaculum islandicum*

Haruhiko Sakuraba*¹, Kazunari Yoneda², Toshihisa Ohshima³

¹ Department of Applied Biological Science, Faculty of Agriculture, Kagawa University, 2393 Ikenobe, Miki-cho, Kita-gun, Kagawa761-0795, Japan

² Department of Bioscience, School of Agriculture, Tokai University, Kumamoto, Japan

³ Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Omiya Asahi-ku, Osaka 535-8585, Japan

1 Introduction

UDP-glucose dehydrogenase (UDP-GDH) (EC 1.1.1.22) catalyzes a two-step NAD-dependent oxidation of UDP-glucose (UDP-Glc) to produce UDP-glucuronic acid (UDP-GlcA). In many strains of pathogenic bacteria, the UDP-GlcA is known to be necessary for construction of the antiphagocytic capsular polysaccharide. We recently demonstrated for the first time the presence of UDP-GDH in Archaea, the third domain of life. On the basis of genome information, we identified a gene (Pisl_1505) encoding a UDP-GDH homologue in the anaerobic hyperthermophilic archaeon, *Pyrobaculum islandicum* and confirmed that the gene product exhibits a high level of UDP-GDH activity [1]. The enzyme was found to be the most thermostable UDP-GDH so far described, with a half-life of 10 min at 90°C. Up to now, there is no information about either the structure of archaeal UDP-GDH or the structural features underlying thermostability of hyperthermophilic UDP-GDH. In the present study, we succeeded in determining crystal structure of the *P. islandicum* UDP-GDH [2]. Through comparison with the structure of the mesophilic UDP-GDHs, we evaluated the structural features responsible for the high thermostability of *P. islandicum* UDP-GDH.

2 Experiment

Diffraction data were collected at 2.0 Å resolution ($\lambda=1.0$ Å) on the beamline 5A at the Photon Factory. The initial phases for the structure were determined by molecular replacement.

3 Results and Discussion

The overall fold of the *P. islandicum* UDP-GDH was comprised of an N-terminal NAD⁺ dinucleotide binding domain and a C-terminal UDP-sugar binding domain connected by a long α -helix ($\alpha 9$) (Fig. 1), and the main-chain coordinates of the enzyme were similar to those of the previously studied mesophilic UDP-GDHs, including the enzymes from *Burkholderia cepacia*, *Streptococcus pyrogenes* and *Klebsiella pneumoniae*.

Structural studies of hyperthermophilic proteins have suggested that the greater numbers of hydrophobic interactions and ion pairs are responsible to their high thermostability. We therefore compared the numbers of hydrophobic interactions and ion pairs within the structures of *B. cepacia*, *S. pyrogenes*, *K. pneumoniae*

and *P. islandicum* UDP-GDHs (Table 1). With regard to the number of ion pairs within the monomeric structure, we found the numbers did not vary much among the *B. cepacia*, *K. pneumoniae* and *P. islandicum* enzymes (52-56), though the *S. pyrogenes* enzyme has actually fewer ion pairs (40) than the other UDP-GDHs. In addition, we identified a total of 4 intersubunit ion pairs in *P. islandicum* UDP-GDH, which is fewer than in *K. pneumoniae* enzyme (6). These results suggest that ion pair interactions do not mainly contribute to the higher thermostability of *P. islandicum* UDP-GDH.

On the other hand, when we counted the hydrophobic interactions, we found that the number of the intersubunit interactions in the *P. islandicum* UDP-GDH is markedly larger than those in the other enzymes; the 199 interactions found in *P. islandicum* UDP-GDH was 1.5 to 2.4 times larger than the numbers in the UDP-GDHs from the other sources (Table 1). Moreover, five Phe residues (Phe214, Phe221, Phe254, Phe272 and Phe275) were found to form intersubunit-aromatic pair network. Though the 136 intersubunit interactions were found in the *B. cepacia* UDP-GDH, there was no aromatic pair in the dimer interfaces of the enzyme. These observations suggest that the presence of extensive intersubunit hydrophobic interactions, as well as formation of intersubunit-aromatic pair network, is likely the main factor contributing the hyperthermostability of *P. islandicum* UDP-GDH.

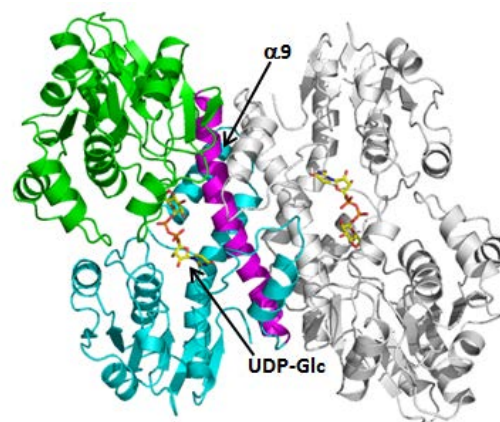


Fig 1. Dimer structure of *P. islandicum* UDP-GDH. The N-terminal NAD⁺ dinucleotide binding and C-terminal UDP-sugar binding domains are shown in green and cyan, respectively.

Table 1: Comparison of the structural features of *P. islandicum* (Pis) UDP-GDH with those of *S. pyrogenes* (Spy), *B. cepacia* (Bce) and *K. pneumoniae* (Kpn) UDP-GDHs.

UDP-GDHs (PDB entry)	Pis (3vtf)	Spy (1dli)	Bce (2y0e)	Kpn (3pln)
No. of ion pairs				
monomer	54	40	56	52
interface	4	0	0	6
No. of hydrophobic interactions				
monomer	552	526	627	508
interface	199	93	136	83

Acknowledgement

We thank Drs. Matsugaki, Igarashi and Wakatsuki for their kind assistance with the data collection.

References

- [1] T. Satomura *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **75**, 2049 (2011).
- [2] H. Sakuraba *et al.*, *Acta Crystallogr.*, **F68**, 1003 (2012)

* sakuraba@ag.kagawa-u.ac.jp

アフリカトリパノソーマの薬剤標的：シアン耐性酸化酵素(TAO) の結晶構造解析

Crystal structure analysis of Trypanosome Alternative Oxidase (TAO): a drug target for the African trypanosomiasis

志波智生^{1*}, 高橋元¹, 稲岡ダニエル健², Emmanuel Oluwadare Balogun^{1,2}, 原田繁春¹, 北潔²

¹ 京都工芸繊維大学大学院・工学科学専攻・応用生物、〒603-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町

² 東京大学大学院・医学系研究科・生物医化学教室、〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

1 はじめに

アフリカ睡眠病は、ツェツェバエが媒介する寄生性原虫のトリパノソーマの感染によって引き起こされ年間約30,000人が死亡するアフリカの風土病である。現在ある治療法には毒性や薬剤投与の困難さ、重大な副作用などの問題があり、より安全な治療薬の開発が必要とされている。トリパノソーマは、ツェツェバエ内にいる時と宿主である哺乳類の血液中にいる時とは、エネルギーの代謝経路が大きく異なっている。宿主の血液中での本原虫のATP合成は主に解糖系が行っている。この解糖系を常に進行させるために、原虫のミトコンドリア内膜中に存在する Trypanosome Alternative Oxidase (TAO) が NADH 再酸化系の末端酸化酵素として機能している。我々は TAO が宿主である哺乳類に存在しないことから格好の薬剤標的になること、さらに Ascofuranone (AF) が TAO の酵素活性を極めて低濃度で特異的に阻害することを見いだしてきた。本研究では、膜表在型二核鉄蛋白質である TAO の構造・機能相関を解明するとともに、AF の結合様式を明らかにすることによってより優れた阻害剤の論理的設計を目指して TAO の X 線結晶構造解析を行った。

2 実験

TAO の結晶化は、界面活性剤存在下で PEG400 を結晶化剤に用いて行った。また、位相決定は TAO 中の二核鉄原子の異常分散効果を利用した単波長異常分散法(SAD 法)で行った (KEK-PF BL17A; 波長=1.739 Å, 分解能=3.2 Å)。その後、位相を拡張し最終的には、分解能 2.85 Å 分解能で ligand-free 型の立体構造を得ることができた。また、阻害剤の結合様式を知るために阻害剤を TAO 結晶にソーキングして阻害剤との複合体結晶の構造解析にも成功した。

3 結果および考察

ligand-free 型で分解能 2.85 Å ($R/R_{\text{free}}=0.192/0.247$)、阻害剤である AF2779OH との複合体で分解能 2.6 Å ($R/R_{\text{free}}=0.214/0.256$)、別の阻害剤である CCB との複合体で分解能 2.3 Å ($R/R_{\text{free}}=0.185/0.227$)の構造解析に成功した。

得られた TAO-AF279OH 複合体の構造を図 1 に示す。TAO は 6 本の α -ヘリックスから構成されており、

結晶中では、強固な二量体を形成していた。diiron 分子は、4 つのグルタミン酸残基と配位結合しており、他の水溶性の diiron タンパク質(2 つのヒスチジン残基も配位結合している)とは異なっていることが明らかになった。また、TAO の分子表面には疎水性アミノ酸残基が集中しているところがあり(helix1 と helix4 の周辺)、そこが膜結合領域と考えられる。

また、阻害剤との結合様式も明らかになり、阻害剤の芳香族環は、Arg118 と Thr219 との水素結合および Leu122, Leu212, Ala216, Tyr220 との疎水性相互作用により強固に認識されていた。また、阻害剤のイソプレインの tail 領域は、Cys95, Arg96, Glu215 と相互作用することで約 90°折れ曲がり、他の疎水性残基と相互作用していた[1]。

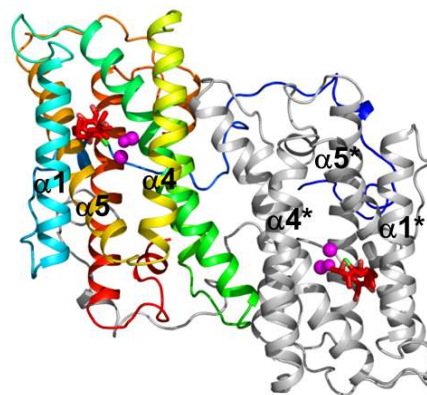


図 1. TAO-AF279OH 複合体の全体構造

4 まとめ

本研究で用いられた阻害剤: AF2779OH は、トリパノソーマに感染させたマウスを完全に治癒させることから、実用的な薬剤の開発が期待できる。

謝辞

X 線回折強度データ測定においては、PF スタッフの方々に大変お世話になりました。ここに感謝致します。

参考文献

[1] T. Shiba *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110**, 4580-4585 (2013).

* tshiba@kit.ac.jp

Crystal structure analysis of NADPH-dependent acetoacetyl-CoA reductase

Koji Ikeda¹, Yoshikazu Tanaka^{1,2*}, Isao Tanaka^{1,2}, and Min Yao^{1,2}¹Graduate School of Life Sciences, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan.²Faculty of Advanced Life Sciences, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan

1 Introduction

Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH)-dependent acetoacetyl-CoA (AcAcCoA) reductase (PhaB) stereoselectively reduces 3-ketone group of acetoacetyl-CoA to synthesize (*R*)-3-hydroxybutyryl(3HB)-CoA, which is known as a monomer precursor of microbial polyester polyhydroxyalkanoate (PHA). The PhaB-encoding gene was found in many bacteria including *Ralstonia eutropha* (also designated as *Cupriavidus necator*), and typically located in the *phb* operon together with β -ketothiolase (PhaA) and PHA synthase (PhaC). The three enzymes catalyze successive reactions synthesizing P(3HB) from acetyl-CoA. This pathway has been extensively utilized for the microbial production of P(3HB) and 3HB-based copolymers, which can be used as a biobased plastic. To use 3HB-copolymer industrially, it is important to improve the enzymatic activity. Structure based design is one of the major strategies to engineer the enzyme activity. However, the crystal structure of PhaB had not been determined, which has hampered industrial application of this enzyme.

In this study, crystal structure of PhaB from *Ralstonia eutropha* was determined in apo form and ternary complex with NADP⁺ and acetoacetyl-CoA (AcAc-CoA) in order to understand reaction mechanism.

2 Experiment

PhaB was expressed by *E. coli* expression system, and purified by Ni-affinity chromatography and size exclusion chromatography. Crystals of apo-PhaB obtained from a buffer containing 0.1 M MES (pH 7.1), 1.6 M ammonium sulfate and 10% 1,4-dioxane. Crystals of PhaB complexed with NADP⁺ and AcAc-CoA were obtained from the same buffer containing 0.9 mM NADP⁺ and 0.9 mM AcAc-CoA. The X-ray diffraction data set was collected under cryogenic conditions (100 K). Crystals were soaked in a mother liquor containing 20% glycerol and flash-cooled in a stream of liquid nitrogen. The diffracted data were indexed, integrated and scaled using the HKL2000 program package or the XDS. The statistical data are shown in Table 1. The structure of PhaB was determined by the molecular replacement method by means of the MOLREP program using the structure of FabG from *E. coli* (PDB ID 1I01) as the search probe.

3 Results and Discussion

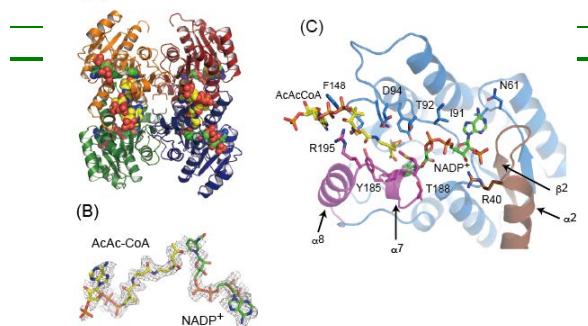
Four molecules of PhaB contained in an asymmetric unit formed tetramer with the point group 222. DLS analysis revealed a radius of approximately 44 Å for PhaB solution, which is in agreement with the tetrameric structure in the crystal. These observations suggested that PhaB exists as a tetramer in solution.

In the crystal structure of the ternary complex, an obvious electron density corresponding to AcAc-CoA and NADP⁺ was observed in a large cavity of all four molecules in an asymmetric unit. The NADP⁺ molecule was bound non-covalently in the cavity surrounded by loops between $\beta 1 - \alpha 1$, $\beta 2 - \alpha 2$, $\beta 3 - \alpha 3$, $\beta 4 - \alpha 4$, $\beta 5 - \alpha 5$, and $\beta 6 - \alpha 7$. NADP⁺ was directly recognized by Arg40, Gly60-Asn61, Gly90-Thr92 and Pro183-Val191. An AcAc-CoA molecule was found to be adjacent to the NADP⁺ binding site. The nicotinamide ring of NADP⁺ contacted with the AcAc moiety, which reasonably explains the catalytic reduction of AcAc-CoA. AcAc-CoA is recognized by Ser140, Thr92, Asp94, Gln147-Tyr153, Gly184, Tyr185 and Arg195.

Table 1: X-ray data collection statistics

Fig. 1: Crystal structure of PhaB in complex with NADP⁺ and AcAc-CoA. (A) tetrameric structure (B) electron density of AcAc-CoA and NADP⁺ (C) close-up view of

	Apo form	Ternary complex
Beamline	BL1A	BL5A
Space group	<i>C</i> 222 ₁	<i>C</i> 222 ₁
Unit cell parameters (Å)	a = 67.7, b = 123.7, c = 260.8	a = 67.4, b = 123.4, c = 206.2
Resolution (Å)	20.6 – 1.79 (1.90 – 1.79)	50.00 – 2.14 (2.18 – 2.14)
R _{merge} (%)	10.1 (61.8)	9.1 (30.3)
Completeness (%)	97.7 (89.7)	96.0 (88.7)



active site

* tanaka@sci.hokudai.ac.jp

L 型糖を基質とする代謝酵素の立体構造解析 Structural study of an enzyme catalyzing L-glucose

深野和紘¹、清水哲²、佐々木康幸¹、高谷直樹²、中村颯²、矢嶋俊介^{1*}

¹東京農業大学バイオサイエンス学科、〒156-8502 世田谷区桜丘 1-1-1

²筑波大学大学院生命環境系、〒305-8572 つくば市天王台 1-1-1

¹Kazuhiro Fukano, ²Tetsu Shimizu, ¹Yasuyuki Sasaki, ²Naoki Takaya, ²Akira Nakamura and
¹Shunsuke Yajima

¹Department of Bioscience, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo 156-8502, Japan

²Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tennodai, Tsukuba 305-8572, Japan.

1 はじめに

酵素には「基質特異性」と「反応特異性」がある。そのために生物には「ホモキラリティ」という現象がみられる。「ホモキラリティ」とは、生物が鏡像異性体のうちの一方を偏って利用する性質である。鏡像異性体の物理学的性質はほぼ等しいが、「形」は明らかに異なる。ゆえに、酵素は鏡像異性体を区別し、生物は利用しやすい一方のみを効率良く選択するように進化してきたと考えられている。例えば、酵素を構成するアミノ酸は L 体が、栄養源となるグルコースは D 体が利用される。

生物においてグルコースは D 体だけが利用されることは 1940 年に Rudney H. によって示されてから、現在に至るまでの常識である。事実、解糖を始めとした既知の異化経路に働くグルコース代謝酵素は専ら D-グルコースのみを基質として利用する。その一方で、L-グルコースの異化経路は知られておらず、L-グルコースを結合するための「形」も知られていない。

以上の点から、L-グルコースは生物の栄養源にはならないと考えられてきた。しかし近年、筑波大学・中村のチームにより L-グルコースを資化する微生物が複数単離された。そしてそのうち *Paracoccus* sp. 43P 株において、L-グルコース代謝経路の全貌が明らかになった。本代謝経路は、計 6 つの酵素から構成され、大きく 3 つの段階からなる。第一段階は L-グルコースの酸化であり、LgdA により L-グルコースが L-グルコノラクトンへと酸化され、自然酸化によりさらに L-グルコン酸へと変換される。昨年度 LgdA 立体構造解析を行った。本年度は、2 番目 (LgnH) と 3 番目 (LgnI) の反応を触媒する酵素の立体構造解析に取り組んだ。

2 実験

Paracoccus sp. 43P 株由来 LgnH, LgnI 遺伝子を含むプラスミド pET28a(+)-lgnH および lgnI を発現プラスミドとして用いた。各遺伝子領域の N 末端には、6 x His-tag が融合している。どちらも初期構造はブ

ログラム Phaser を用いて分子置換法により求めた。その後 Phenix の Auto Build 機能を用いて自動構築を行った。構造の精密化には Refmac5 を用い Coot による手動構築と組み合わせ繰り返し精密化を進めた。

3 結果および考察

構築された LgnH 構造は、最終的に 2.3Å 分解能で、 R/R_{free} -factor が 24.8%/27.8% である。結晶中で 2 量体構造をとっていた。興味深いことに、真核生物由来の類縁酵素が 2 量体であるのに対し、通常、原核生物では 4 量体を取っている。得られた構造から、LgnH は 4 量体を形成するための界面が親水性であり、その形成を妨げる要因となっていると考えられた。

反応機構においては、スレオニン残基が重要な残基として知られているが、補酵素 NADH との位置関係から、基質の立体選択性にそれらの配置が重要であると考えられた。

構築された LgnI 構造は、最終的に 2.0 Å 分解能で、 R/R_{free} -factor が 20.0%/22.1% である。結晶中で 4 量体を形成していた。モノマー構造は、補酵素結合ドメインと基質結合ドメインの 2 つからなっていた。得られた構造から反応機構にはチロシン残基が重要であると考えられた。また、活性部位の構造から基質特異性については、今後活性測定等による詳細な検討が必要と考えられた。

4 まとめ

今回、L-グルコースの代謝系における 2 番目と 3 番目の酵素の立体構造を明らかにした。今後は、各種基質との複合体構造解析、変異体などの解析を行い、より詳細な反応機構の解明を目指す。

謝辞

データ測定にあたり PF スタッフの方々に深く感謝致します。

* yshun@nodai.ac.jp

Structural basis for peptide ligand recognition by SorLA Vps10p domain

Yu Kitago¹, Zenzaburo Nakata¹, Masamichi Nagae¹, Terukazu Nogi², and Junichi Takagi^{1*}¹Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan²Yokohama City University, Yokohama, Kanagawa 230-0045, Japan

1 Introduction

SorLA is a single-pass transmembrane protein containing a large (~2,000 a.a) multi-domain extracellular region and is expressed abundantly in neurons. It belongs to both LDL receptor family and Vps10p family based on its domain architecture, and its physiological function is incompletely understood. SorLA has been known for its strong genetic link with Alzheimer's disease (AD) because of the reduced level in the brain of AD patient [1]. Furthermore, it was reported that SorLA directly interacts with amyloid precursor protein (APP), a precursor for the pathogenic amyloid- β (A β) peptide [2]. However, it is not clear if the APP binding ability of SorLA can be solely accounted for its protective effect against AD. To shed lights into the direct role of SorLA in AD pathogenesis, we conducted a structural study of Vps10p domain located at the N-terminal of SorLA predicted to possess peptide binding ability.

2 Experiment

Human SorLA Vps10p domain (753 a.a) with C-terminal His-tag was produced recombinantly using CHO lec 3.2.8.1 cell [3]. The secreted protein was purified from the cultured medium supernatant using Ni-NTA resin. C-terminal His-tag was removed by TEV protease cleavage, and N-linked glycans were trimmed by Endoglycosidase H. Further purification was performed by cation exchange chromatography under acidic condition, and purified protein sample was concentrated to approximately 10.0 mg/mL. The ligand free protein crystal was grown under the condition of 0.1 M sodium acetate buffer pH 4.5 and 1.2 M sodium dihydrogen phosphate that gave 2.35 Å resolution diffraction using cryoprotectant solution including 20 % (v/v) ethylene glycol. The co-crystal with its own propeptide fragment was obtained under the condition of 0.1 M 2-morpholineethanesulfonic acid monohydrate (MES) buffer pH 6.5, 1.6 M sodium acetate with 1 mM 15-mer propeptide fragment giving 3.10 Å resolution diffraction.

X-ray diffraction data sets were collected at the beam line BL-17A of Photon Factory. The data were processed using *HKL2000* program package [4], and initial phase was accomplished by molecular replacement method using *MOLREP* [5]. Human sortilin Vps10p domain structure (3F6K) was used as search model for the ligand free SorLA structure. The resultant SorLA Vps10p structure was then used for the propeptide complex as a search model. The structure

models were built using *COOT* [6] with model refinement cycle with *REFMAC5* [7]. The structure models were validated using the program *MOLPROBITY* [8].

3 Results and Discussion

SorLA Vps10p domain consists of ten-bladed β -propeller (86-622) having a large tunnel at the center, followed by two small Cys-rich domains designated as 10CC-a (623-675) and 10CC-b (676-751). A 15-mer propeptide fragment (LPP15) that was shown to exhibit sub-micromolar affinity by biochemical binding assay was used for co-crystallization. In the complex structure, LPP15 was bound at the inner surface of the β -propeller central tunnel, such that it formed additional strand of a propeller β -sheet.

The crystal structures suggest that SorLA Vps10p domain may generally recognize peptide ligands in a "strand-extension" mode. In separate biochemical experiment, we found that SorLA Vps10p ligand binding ability was pH-dependent, where Vps10p domain bound ligands at neutral condition and released them at acidic condition. This explains why the ligand free form crystallized only at acidic condition and propeptide complex crystallized at neutral condition. From these results, we speculate that SorLA is able to capture A β peptide (which is known to possess β -sheet forming propensity) and dump it in the lysosome where the internal environment is acidic. This hypothesis is consistent with the proposed function of SorLA as a sorting receptor in cells [9], and can explain the SorLA's protective effect against AD by decreasing the cellular level of toxic A β peptide.

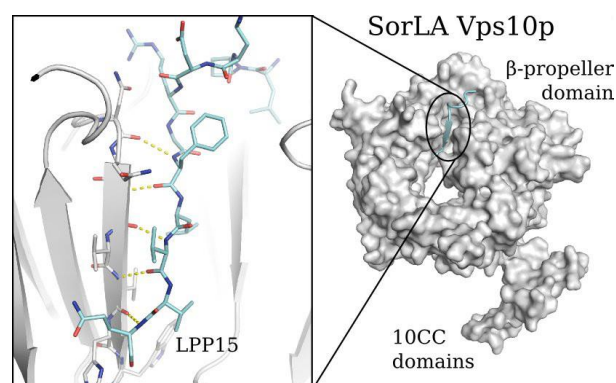


Fig.1 : Right figure shows the SorLA Vps10p domain crystal structure represented as gray surface with its propeptide fragment (LPP15) as cyan cartoon. The left close up view

shows that LPP15 binds to Vps10p domain by the parallel β -strand addition mode.

Acknowledgement

We would like to thank Drs L. M. G. Chavas, Y. Yamada, N. Matsugaki and N. Igarashi of the Photon Factory for providing data-collection facilities and for support

References

- [1] Scherzer, C. R. *et al.* (2004). *Archives of Neurology* **61** : 1200-1205.
- [2] Andersen, O. M. *et al.* (2006). *Biochemistry* **45** : 2618-2628.
- [3] Stanley, P.(1989). *Mol Cell Biol* **9** : 377-383.
- [4] Otwinowski, Z. and Minor, W.(1997). *Methods in enzymology* **276** : 307- 326.
- [5] Vagin, A. and Teplyakov, A.(2010). *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **66** : 22-25.
- [6] Emsley, P. and Cowtan, K.(2004). *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **60** : 2126-32.
- [7] Murshudov, G. N.; Vagin, A. A. and Dodson, E. J.(1997). *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **53** : 240-55.
- [8] Chen, V. B. *et al.* (2010). *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **66** : 12-21.
- [9] Andersen, O. M. *et al.* (2005). *Proc Natl Acad Sci U S A* **102** : 13461-13466.

* takagi@protein.osaka-u.ac.jp

Analysis of polypeptide chain conformation in 8M urea by SAXS technique

Alexander Timchenko¹, Masaji Shinjo², Hiroshi Kihara^{3*}¹ Institute of Protein Research, Pushchino, Russia, 142290;² Department of Physics, Kansai Medical University, Hirakata, Osaka 573-1010, Japan³ SR Center, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu 525-8577, Japan**Introduction**

Protein polypeptide chain in strong denaturant solutions have the conformation of random coil approaching in ideal case to Gaussian coil conformation. In ideal solvent the dimension of coil is proportional to $M^{0.5}$. In good solvents the power is between 0.5-0.8. Study of unfolded proteins is the first step to elucidate a protein self-organisation and shed light on the conformation of partially folded proteins. Much information on protein conformation can be extracted from SAXS patterns. For Gaussian coil the scattering factor $P(q)$ is given by formulae: $P(x)=2*(x-1+\exp(-x))/x^2$, where $x=(q*R_g)^2$ with R_g - radius of gyration and q - module of scattering vector[1]. Unfortunately, the Guinier region for R_g evaluation of Gaussian coil is very small ($x<0.3$) causing the difficulties with precise its measurement due to intermolecular interference influence on the SAXS pattern. But the region for R_g evaluation can be increased up to $x<12$ with about 0.5% accuracy according to approximation: $1/P(x)=1+0.36*x^{1.1}$ derived from previous formulae upon Taylor series expansion. It permits to calculate R_g value from part of SAXS pattern not disturbed by intermolecular interference. We checked this approach for several proteins in 8M urea.

Experimental

For SAXS experiments yeast phosphoglycerate kinase (PGK, $M=44.7$ kDa), bovine carbonic anhydrase B (CAB, $M=29.1$ kDa) and hen egg white lysozyme (HEWL, $M=14.3$ kDa) were used in 50mM Na-phosphate (pH7), 50mM NaCl buffer with 8M urea. The initial concentrations were 10-15 mg/ml. To disrupt S-S bonds in lysozyme 20mM of DTT was added to protein solution. Synchrotron X-ray measurements were done on a small-angle camera BL-6A (Photon Factory, Tsukuba) using CCD-detector. The range of scattering vectors $Q=0.008$ - 0.2 \AA^{-1} .

Results

SAXS pattern for R_g evaluation of PGK in 8M urea is presented in Fig.1. On inset of Fig.1 the experimental SAXS patterns at different concentrations are given. One can see the strong concentration dependence of SAXS patterns at small scattering angles. SAXS data plotted from

the region indicated by rectangle show good linear dependence. The dependence of evaluated R_g values for three proteins on their molecular mass is presented in Fig.2. The slope is 0.65 which corresponds to proteins in good solvent.

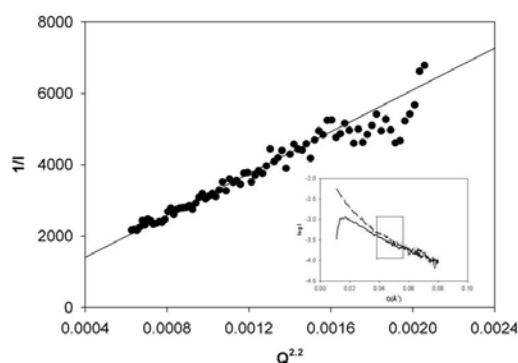


Fig.1 SAXS pattern for PGK R_g evaluation. Inset: SAXS patterns at different concentrations. Rectangle points out the region for R_g evaluation.

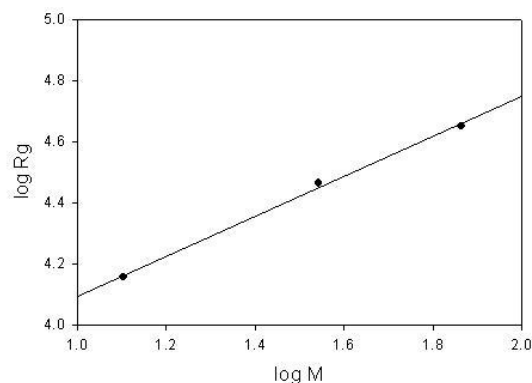


Fig.2 Dependence of R_g on molecular mass M for HEWL, CAB, PGK. The slope is 0.65.

References

1) O. Glatter, O. Kratky, in: "Small Angle X-ray Scattering", Academic Press, London 1982, p.1-515

* E-mail: kiharah@aol.com

バイオマス分解に適した β -グルコシダーゼの結晶構造解析 Crystallography of beta-glucosidases suitable for biomass degradation

伏信進矢^{1*}, 鈴木健太郎¹, 城俊徳¹, 若木高善¹,
炭谷順一², 川口剛司², 矢追克郎³, 宮崎健太郎³

¹ 東京大学大学院農学生命科学研究科、〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1

² 大阪府立大学大学院生命環境科学研究科、〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

³ 産総研 生物プロセス研究部門、〒305-8566 茨城県つくば市東 1-1-1

1 はじめに

木質などのセルロース系バイオマスからのバイオエタノール生産は、バイオマス（植物細胞壁の多糖）を分解して単糖（またはオリゴ糖）を得る糖化過程と、そこから酵母を用いてエタノールを得る発酵過程からなる。酵素（セルラーゼ）によるセルロースの糖化においては、現在、トリコデルマ属などの糸状菌由来の酵素製剤が主に用いられているが、各種のセルラーゼ成分のうち、 β -グルコシダーゼによるセロビオースからグルコースへの分解活性が低く、ボトルネックになりやすい。実際、市販されているセルラーゼ製剤の多くで β -グルコシダーゼ活性が増強されている。本研究では、セロビオースに対する活性が非常に高く、セルラーゼ製剤への添加に盛んに用いられている糸状菌由来の β -グルコシダーゼ(AaBGL)と、高濃度のグルコースの存在下においても活性が阻害されない、メタゲノム由来のグルコース耐性 β -グルコシダーゼの立体構造を決定することを目的とした。

2 実験

KEK-PF の構造生物学ビームラインを利用して回折測定実験を行った。

3 結果および考察

AaBGL の結晶構造を決定し（図1）、基質フリー以外にも、各種の阻害剤との複合体の構造を得ることに成功した。AaBGL1 は分子の片面に多数のN-リンク糖鎖の修飾が起こっており、安定性に寄与すると推定された。さらに、活性中心では芳香環を持つ残基が集中しており、これが基質を強く結合して高い活性が発揮されていると考えられた。本研究結果は、*Biochem. J.*に掲載された[1]。

メタゲノム由来の β -グルコシダーゼからは、Td-2F2 と我々が呼んでいる遺伝子産物の構造決定に成功した（図2）。グルコース、D-フコースなどの存在下で、超高分解能(1.1Å)の構造が得られている。Td-2F2 は基質グルコースのC6 ヒドロキシル基の近

傍のループ部分が特徴的な構造をとっていた。変異体の解析の結果、これがこの酵素の広い基質特異性とグルコース耐性に関わっていると考えられた。

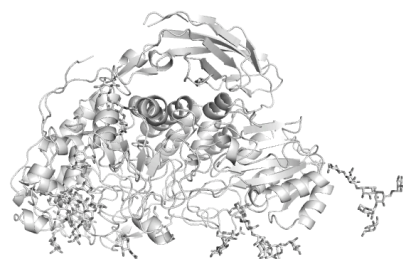


図1 : AaBGL の全体構造

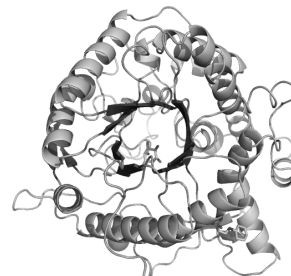


図2 : Td-2F2 の全体構造

謝辞（オプション）

実験をサポートして下さった KEK および PF のみなさんに感謝いたします。

参考文献

[1] K. Suzuki *et al.*, *Biochem. J.* **452**, 211 (2013).

* asfushi@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

Characterization of a large glycoprotein proteoglycan by SAXS

Yasushi Watanabe^{1,*} and Yoji Inoko²

¹NARO National Food Research Institute, Tsukuba, Ibaraki 305-8642, Japan

²Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

1 Introduction

Proteoglycans are high molecular weight glycoproteins consisting of a large amount of carbohydrates that is bound to the protein core of the proteoglycan at very many sites. They play an important role in protein binding, cell signaling, modulation of cell growth, differentiation and physical functions in articular tissue. Some of these functions are due to the proteoglycan solution properties that refer to the molecular structure. It is important to clarify the chain conformation of the conjugates in solution for understanding the physiological functions. Since most of the cartilage proteoglycans have high molecular weights and high carbohydrate contents, it is very difficult to form an overall structural characterization by gel electrophoresis and NMR measurements. In this study, in order to elucidate the solution properties of shark cartilage proteoglycan molecules under physiological conditions, the chain conformation of the proteoglycan in solution were characterized by a SAXS method.

2 Experiment

Synchrotron radiation SAXS measurements were performed using an optics system at the beamline BL-10C station in the Photon Factory of the High Energy Accelerator Research Organization. The wavelength (λ) of 0.1488 nm was used. The temperature of the cell with a 1-mm light path and a pair of 20- μ m-quartz windows was maintained constant at 24 °C using the metallic cell holder through which constant temperature water was circulated. Data were collected for 5 min by a position sensitive proportional counter at the sample to detector distance of 1.98 m. The obtained signals were corrected for solvent scattering and normalized to the beam intensity to yield the net scattering intensity $I(q)$, where $q (=4\pi/\lambda)\sin\theta$, 2θ is the scattering angle) is the modulus of the scattering vector. The q -value was calibrated using a diffraction pattern of dried chicken collagen.

3 Results and Discussion

In this study, since we focused our attention on the structural characterization of the intact proteoglycan in solution, non-denatured sample preparations were used for the SAXS experiment. Since the sample concentration dependence of the molecular weights shows a positive second virial coefficient, that is, a non-aggregating phenomenon (not shown), the molecular weights of the proteoglycan will not be drastically changed in the present SAXS experiments. Although the measuring limit may depend on the SAXS instrumentation, the small-

angle resolution of the present SAXS measurement system was not sufficient for the estimation of the radius of gyration (R_g) and molecular weight of this proteoglycan. Therefore, the Guinier analysis is not suitable for the proteoglycans in the present study.

The notion of 'fractal' has been quite successfully introduced in physical chemistry and has been used to interpret the scattering results. The scattering intensity will scale as: $I(q) \sim q^{-D}$. This scaling law has frequently been used to determine fractal dimensions (D) from the log-log plot of I versus q . The Gaussian chain has a fractal dimension of 2. On the other hand, the chain with an excluded volume has the value of 5/3 (=1.67) that is less than 2, but greater than 1 (corresponding to rods). The slopes of the log-log plot in the q -range of 0.1-1 nm⁻¹ of the present proteoglycans were estimated to be 1.30-, 1.59. Furthermore, the "2" fractal feature appears in the low- q region in all cases. The obtained fractal dimension indicates that the shark cartilage proteoglycan molecule is nearly equal to a chain with an excluded volume.

Furthermore, the Kratky plots of the present SAXS data clearly reveal the transition from the q^{-2} (plateau) to the q^{-1} (a linear function relation) region. From the transition point, the persistence lengths of the main components of the proteoglycan were estimated to be 13.5 - 16.4 nm. The persistence length of the rod-shaped fd virus has been reported to be 880 nm. On the other hand, the persistence length of hyaluronic acid has been estimated to be 4 nm. Therefore, the chain of the shark cartilage proteoglycan in solution is suggested to be more rigid than hyaluronic acid and more flexible than rod-shaped fd virus molecules. This consideration is acceptable based on the fact that the bulk of the structure of proteoglycans is usually a large amount of carbohydrates that is attached to the protein core at very many sites. The elongated shape in solution will be similar to the shape that has been observed for other proteoglycans using an electron microscope. Studies are under way to define more clearly the nature of proteoglycans.

Acknowledgement

A preliminary SAXS experiment for this project was performed under the Priority Program for Disaster-Affected Quantum Beam Facilities (SPring8 proposal number 2011A1927).

* yasuw@naro.affrc.go.jp

Reduction of selenite by biofilm of *Shewanella putrefaciens*

Yoshinori Suzuki^{1*}, Yosuke Sakama¹, Hiroshi Saiki¹ and Kazuya Tanaka²

¹Graduate School of Bionics, Tokyo University of Technology, Hachioji 192-0982, Japan

²Institute for Sustainable Sciences and Development, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8530 Japan

1 Introduction

Selenium-79 is a long-lived radionuclide contained in high-level radioactive waste. It is important to understand migration behavior of selenium at deep underground. Selenium solubility is largely controlled by selenium oxidation state. Microbial reduction of highly soluble selenate ($\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$) and selenite ($\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$) to insoluble elemental selenium is one of important phenomena affecting the mobility of selenium. The microbial reduction of selenate and selenite have been widely studied using planktonic bacteria [1,2]. On the other hand, it has been known that in natural settings bacteria are predominantly found within surface-associated cell assemblages, or biofilms. However, there are little information on the interaction between selenium and biofilms. In this study, we examined the reduction of selenite by biofilm of *Shewanella putrefaciens* to reveal the selenium immobilization ability of the biofilms.

2 Experiment

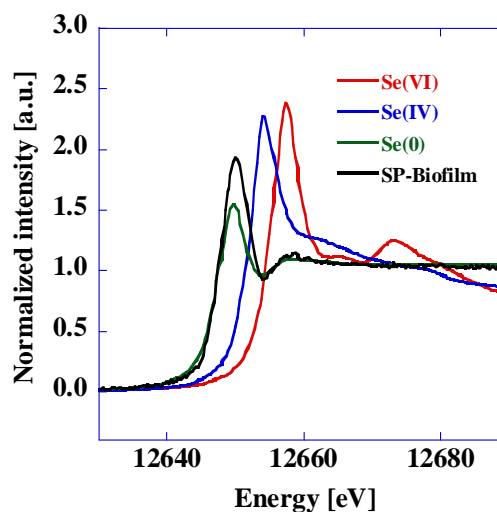
Biofilms of *S. putrefaciens* were made on poly-L-lysine coated circular cover glasses in a sterile 24-well microplate containing a 1 mL of nutrient broth in each well at 30°C. After a week incubation, biofilm like membranes were formed on the cover glasses. The membranes were washed with a deionized water, stained with safranin solution, and observed by an optical microscope. To investigate the reduction of selenite by the biofilms, a 1 mL of aqueous solution containing 500 μM sodium selenite as an electron acceptor, 20 mM sodium lactate as an electron donor, and 20 mM HEPES buffer (pH 7.0) was added to the biofilms formed on the cover glasses in the microplate. The microplate was placed in an anaerobic plastic sack, where an oxygen absorbent was placed to attain an anaerobic condition. After 3 days, the biofilms were washed with a deionized water, and observed by the optical microscope without staining. The selenium concentration in the solution was measured by ICP-AES. Se K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of the precipitates appeared on the biofilms were collected in fluorescence mode at beamline 12C. XANES spectra of sodium selenate, sodium selenite, and elemental gray selenium were collected as reference materials in transmission mode.

3 Results and Discussion

The microscopic observation of the cover glasses after the incubation with *S. putrefaciens* revealed that the cells were heterogeneously distributed on the cover glass indicating the formation of biofilms. After 3 days

incubation of the biofilms with selenite, red precipitates were observed at the place where the biofilms were formed. The precipitates were not dissociated from the biofilms by washing with a deionized water indicating that they associated tightly with the biofilms. The selenium concentration in the solution decreased from 500 to 16 μM . Se K-edge XANES spectra of the reference materials and the red precipitates formed at the biofilms are shown in Fig. 1. The edge peak of the red precipitates appeared at the almost same energy of that of gray Se, however, the peak height was higher than that of gray Se. These characteristics of XANES spectrum indicate that the red precipitates are nanoparticulate elemental selenium. These results suggest that the biofilms with iron-reducing bacteria in the environment can immobilize the selenium at the biofilms through selenite reduction to nanoparticulate elemental selenium.

Fig. 1: Se K-edge XANES spectra of reference



materials and precipitates at biofilm.

References

- [1] C. I. Pearce et al., *Environ. Technol.* **30**, 1313 (2009).
- [2] A. Klonowska et al., *Appl. Environ. Microbiol.* **71**, 5607 (2005).

* yosuzuki@stf.teu.ac.jp

エタノール添加によるウシ血清アルブミンのゲル化 Ethanol-induced Gelation of Bovine Serum Albumin

楨 靖幸^{1,*}, 矢島一樹¹, 小林春奈¹

¹群馬大学理工学部, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Yasuyuki Maki^{1,*}, Kazuki Yajima¹ and Haruna Kobayashi¹

¹Faculty of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin, Kiryu, 376-8515, Japan

1 はじめに

血清アルブミンは、血漿中で最も豊富に存在するタンパク質であり、浸透圧の調整や、脂肪酸等との結合・保持・運搬の機能を果たしている。血清アルブミン水溶液にエタノールを添加すると、脱水和により血清アルブミンのナノ凝集体が生成する[1]。この凝集体を架橋して得られるナノ粒子は薬剤担体などへの応用が期待される[1]。

最近、ウシ血清アルブミン (BSA) の水溶液にエタノールを添加すると、BSA のナノ凝集体以外に、条件によってはゲルが生成することを見出した。BSA の水溶液が加熱によりゲルを生成することはよく知られており、数多くの研究があるが、エタノール添加により生成する BSA ゲルについてはほとんど研究されていない。BSA ナノ凝集体とエタノール添加による BSA ゲルは、同様の脱水和機構により生成すると考えられるので、BSA ゲルの構造を明らかにすることは、ナノ凝集体のマイクロ構造を考察する上で役立つと考えられる。

本研究では、エタノール添加による BSA 水溶液のゲル構造を、X 線小角散乱(SAXS)測定により調べた。

2 実験

BSA (Fraction V, pH 7, MP Biomedicals) を試料として用いた。ゲルの調製は以下のように行った。NaOH を用いて pH を 10.8 に調製した 10 mM NaCl 水溶液に BSA を溶解し、これにエタノールを体積分率 50% になるように加えた。BSA の最終濃度 $C = 2.0 \sim 6.0$ wt% となるようにした。エタノール添加 24 時間後、 $C = 2.0$ wt% ではゾル状態であったが、 $C = 4.0$ wt% では、ゲルが生成した。SAXS 実験は、高エネルギー加速器研究機構(PF, BL-6A, 10C)において行われた。実験温度は 25°C である。

3 結果および考察

図 1 に、 $C = 2.0, 4.0, 6.0$ wt% のエタノール添加 BSA 溶液の SAXS プロフィールを示す。散乱強度 I を濃度 C で規格化したものは、濃度によらずほぼ同様の挙動を示した。上述したように、 $C=4.0, 6.0$ wt% ではゲルであるが、 $C = 2.0$ wt% ではゾル状態である。従って、 $C = 2.0$ wt% では、ゲルの前駆的な凝集構造

が形成されているものと考えられる。図 1 の内挿図に、 $C = 4.0$ wt% の散乱プロフィールの Kratky プロットを示す。ピークを示すプロットの形状から、球状の凝集構造が示唆される。

図 2 は $C = 4.0$ wt% の散乱プロフィールを球状粒子の散乱関数

$$I(q) = I_0 (3/(aq)^3)^2 (\sin(aq) - (aq) \cos(aq))^2$$

と比較したものを示す。 I_0 は定数、 a は球の半径である。半径 $a = 12$ nm とすると小角領域で散乱プロフィールと計算はよく一致した。溶液中の BSA の半径は約 4 nm なので、BSA が数 10 個凝集した構造によりゲルが構成されていると予想される。

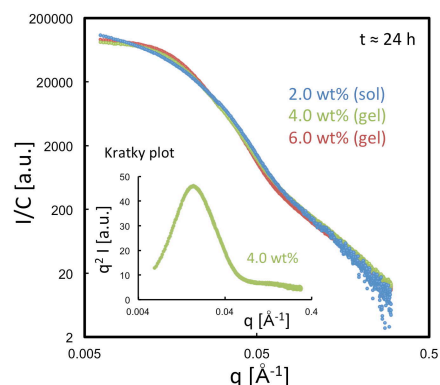


図 1 エタノール添加 BSA 溶液の SAXS プロフィール

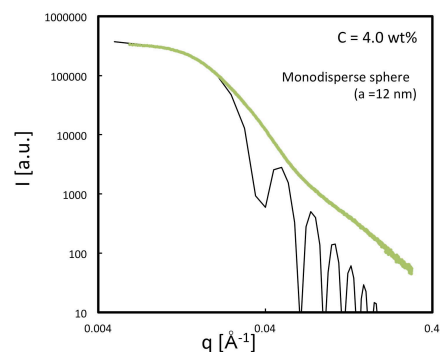


図 2 BSA ゲルの SAXS プロフィールと計算との比較

参考文献

- [1] Z. Shen, W. Wei, Y. Zhao, G. Ma, T. Dobashi, Y. Maki, Z. Su and J. Wan, *Eur. J. Pharm. Sci.* **35**, 271 (2008).

* maki@gunma-u.ac.jp

In situ SAXS measurements of structural modifications of lipidic mesophases in bacteriorhodopsin crystallization *in meso*

Madoka Kurematsu,^{1,3)} Youhei Kawabata,³⁾ Tadashi Kato³⁾ and Masakatsu Hato,^{1,2,3)}

¹RIKEN Systems and Structural Biology Center,

²Division of Structural and Synthetic Biology, RIKEN Center for Life Science Technologies, 1-7-22 Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Kanagawa 230-0045, Japan.

³Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University, Minami-ohsawa 1-1, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan.

1 Introduction

In meso membrane protein crystallization approach, where the lipid cubic or sponge phase is used as a crystallization matrix has recently been found applicable to various membrane proteins, e.g., GPCR's, which for a long time failed to be crystallized by other crystallization approaches. However, the roles of the mesophase structures in the crystallization process remains far from being understood. Taking a bacteriorhodopsin (bR)/ β -XyIOC₁₆₊₄ crystallization system [1] as an example, we here report an attempt to monitor changes in the mesophase structures occurring in the bR crystallization process *in situ*.

2 Experiment

We have employed a sandwich crystallization cell (5 mm ϕ , 135 μ m in thickness) shield by a pair of 50 μ m thick glass windows, where a 200nl of bR/ β -XyIOC₁₆₊₄ mixture and 1 μ l of crystallizing solutions (1.5, 2.3, 3.0 M Na₂HPO₄/KH₂PO₄ pH5.6) were delivered in each well. The SAXS measurements were performed at BL-4A at 20 \pm 0.5 $^{\circ}$ C. Exposure time was 5 seconds at a sample to film distance of \sim 70 cm.

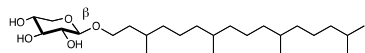


Fig. 1. Chemical structure of a matrix lipid, 1-O-(3,7,11,15-tetramethylhexadecyl)- β -D-xyloside, (β -XyIOC₁₆₊₄)

3 Results and Discussion

Upon addition of the crystallizing solution, the homogeneous bR/ β -XyIOC₁₆₊₄ mixture was rapidly separated into a bR-poor peripheral region and a bR-rich central region, which eventually resulted in a crystal formation (Fig. 2).

The SAXS measurements indicated that the morphological changes are accompanied by changes in the mesophase structures (Fig. 3). Initially, the bR/ β -XyIOC₁₆₊₄ mixture was a lamellar phase, L α . Upon addition of the crystallizing solution, a sponge phase, L3, started to form at the expense of the L α phase, which disappeared after 2-4 hrs. The L3 phase then gradually transformed into a *Pn3m* cubic phase, whose lattice constant continuously decreased with time, e.g., after 1 week, it reached about 17.5, 16, and 12 nm for 1.5M,

2.3M, and 3M of Na₂HPO₄/KH₂PO₄, respectively (Fig. 3).

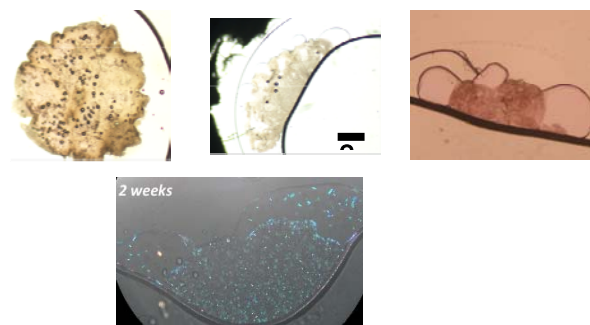


Fig. 2. Morphological changes in the bR crystallization *in meso* {1.5M Na₂HPO₄/KH₂PO₄ pH5.6} (5 min, 3h, 4 days from left to right, and 2 weeks,

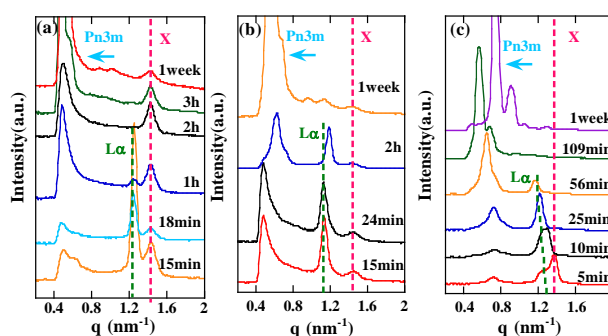


Fig. 3. Time dependent SAXS profiles observed during crystallization of bR for three different crystallization conditions. 1.5 M (a), 2.3M (b), and 3.0M (c) Na₂HPO₄/KH₂PO₄ pH5.6, respectively.

Summary

We have developed a convenient method for *in situ* SAXS measurements of the *in meso* membrane protein crystallization processes.

References

[1] V. Borshchevskiy, et al., *J. Cryst. Growth*, **312**, 3326 (2010).

* hato-m@gsc.riken.jp

リソソーム病原因タンパク質群の構造解析 Structural study of Lysosomal storage disease-related proteins

真板 宣夫^{1,*}, 谷口 寿章¹, 櫻庭 均²

¹徳島大学 疾患酵素学研究センター, 〒770-8503 徳島市蔵本町 3-18-15

²明治薬科大学 臨床遺伝学, 〒204-8588 清瀬市野塩 2-522-1

Nobuo Maita^{1,*}, Hisaaki Taniguchi¹ and Hitoshi Sakuraba²

¹Institute for Enzyme Research, University of Tokushima, 3-18-15 Kuramotocho, Tokushima, 770-8503, Japan

²Department of Clinical Genetics, Meiji Pharmaceutical University, Noshio, Kiyose, Tokyo, 204-8588, Japan

1 はじめに

リソソームは細胞で生じた老廃物を分解する小器官である。そのためリソソーム内にはグリコシダーゼ、リパーゼ、ホスファターゼ、ヌクレアーゼなど様々な加水分解酵素が多数存在している。リソソーム病は、リソソームで機能する分解酵素の先天性不全により老廃物がリソソームに蓄積し、それによって様々な発育障害を引き起こす病気である。リソソーム病は乳幼児で発症し、重篤になりやすく治療が困難である。

ムコ多糖症はリソソーム病の一つである。I型ムコ多糖症(別名 Hurler 症候群)は α -L-イズロニダーゼ(IDUA)欠損により生じる遺伝病で、ほとんどの場合 10歳までに死亡してしまう難病である。本研究では α -L-イズロニダーゼの単独構造および基質との複合体構造を解いて、I型ムコ多糖症の発症機構の解明及び新たな治療方法の開発を目的とする。

2 実験

市販のヒト組換え IDUA を用いてゲル濾過精製後結晶化し、NW12A で回折データを取得した。さらに位相情報を得るため、水銀を結合させた結晶のデータを BL-17A で水銀の吸収端波長で取得した^[1]。また、基質との相互作用を明らかにするために L-イズロン酸(IdoA)との共結晶を作り、BL-17A で回折データを取得した。

3 結果および考察

位相は autoSHARP を用いて SIRAS 法により計算した。IDUA の結晶は空間群 R3、 $a=b=259.22$, $c=71.83$ Å で、非対称単位に二分子みられた。apo 体は 2.3 Å、holo 体は 2.76 Å でそれぞれ構造を決定した。ヒト IDUA は、活性中心を持つ TIM バレル、 β サンドイッチ、Ig-like の 3つのドメイン構造をもつことが明らかとなった(図1)。また、五つの N 型糖鎖も確認することが出来た。特に Asn372 に結合している N 型糖鎖は高マンノース型で、10 残基の

糖鎖が見え、さらにこの糖鎖の先端(Man7)は基質結合ポケットの一部を形成していた。

L-イズロン酸(IdoA)との複合体構造では IdoA と Man7 の間にも相互作用が見られ、糖鎖が基質認識に関与していることが明らかとなった。

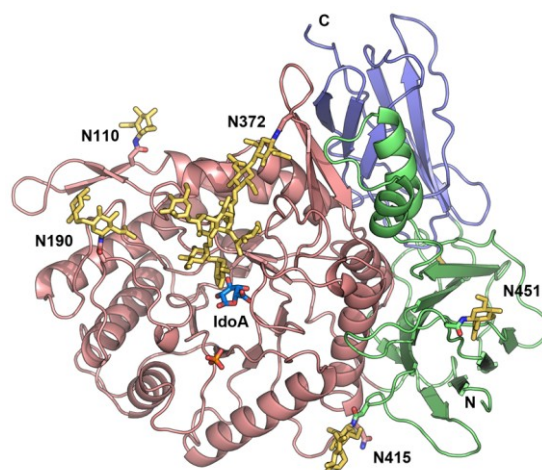


図1: ヒト IDUA:IdoA 複合体結晶構造

4 まとめ

N 型糖鎖は様々な機能が知られているが、酵素で基質と直接相互作用する例はまだ報告されていない。我々は IDUA の結晶構造解析により、糖鎖の新しい機能を明らかにした。

参考文献

[1] N. Maita, H. Taniguchi and H. Sakuraba *Acta. Cryst. F* 68, 1363 (2012).

* nmaita@tokushima-u.ac.jp

Interaction between lipid-raft model membrane LUV and amyloid beta protein

Mitsuhiro Hirai^{1,*} Kazuki Takeuchi¹ and Ryota Kimura¹¹Graduate School of Engineering, Gunma University, 4-2 Aramaki, Maebashi, 371-8510, Japan.**Introduction**

Plasma membranes are dynamic assemblies of a variety of lipids and proteins. In this decade, it has been revealed that glycosphingolipid (GSL) and cholesterol assemble into microdomains, so-called 'lipid rafts', in plasma membranes which have functions as platforms (rafts) for membrane-associated events such as signal transduction, cell adhesion, lipid/protein sorting, and so on. As knowledge about lipid raft functions in cellular signaling accumulates, abnormalities in microdomains and associated molecules have been found in various diseases, including atherosclerosis, muscular dystrophy and neurodegenerative disorders such as Alzheimer's disease. Gangliosides, major components of GSLs, are acidic lipids composed of a ceramide linked to an oligosaccharide chain containing one or more sialic acid residues, which are rich in central nervous systems. In addition, the interaction between A β protein and monosialoganglioside (G_{M1}) was shown to promote the transition of A β from its native structure to cross-beta fold to amyloid fibril mainly by using spectroscopic methods. However, in spite of the biological significance of 'lipid rafts', there exists few evidence on their physicochemical properties, especially, on the structure and dynamics. Therefore, we have carried out small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments to clarify the effect of the amyloid beta protein on the structure raft-model membrane.

Experimental

SAXS measurements were also performed by using the synchrotron radiation small-angle X-ray scattering spectrometer installed at BL10C beam port of the 2.5 GeV synchrotron radiation source (PF) at the High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Japan. The X-ray wavelength used was 1.49 Å and the sample-to-detector distances were 80 cm. The Raft-model membrane measured was large uni-lamellar vesicles (LUV) composed of monosialo-ganglioside (G_{M1}) from bovine brains, cholesterol and phospholipids (DOPC, or DPPC). These lipids were purchased from SIGMA Chemical Co. (USA) and from Avanti Polar Lipids Inc. (USA). Amyloid β protein (1-40) purchased from Wako Chem. Co. was used without further purification. The Amyloid β and LUV were dissolved in 10 mM Tris buffer at pH 7.4. After mixing A β protein solution with the LUV solution at appropriate molar ratios of [A β]/[G_{M1}], time-resolved measurements were started at 37 °C.

Results and Discussion

Figure 1 shows the time course of the SAXS curve of LUV (molar ratio of [G_{M1}]/[cholesterol]/[DOPC] = 0.1/0.1/1) + A β mixture, where DOPC concentration was 0.5 % w/v, the molar ratio of [A β]/[G_{M1}] = ~3/1. After the mixing, the SAXS curve has changed gradually. The measurement conditions were selected to observe the oligomerization process A β proteins. Therefore, the molar ratio of [A β]/[G_{M1}] was set to be relatively high. The broad-rounded peak of LUV at ~0.1 Å⁻¹ reflects the lipid bilayer structure of LUV membrane. The peak at ~0.64 Å⁻¹ corresponds to the pleated-sheet stacking of the formed cross- β structure of A β proteins. The broad peak at ~0.14 Å⁻¹ indicates the presence of oligomers of A β proteins. The increase of the scattering intensity at small- q region below 0.05 Å⁻¹ is attributable to the growth from oligomers to protofibrils to fibrils of A β proteins. The present results suggest the kinetics of the amyloid transition of A β proteins is relatively slow process. The detail of the results and discussion will be shown elsewhere.

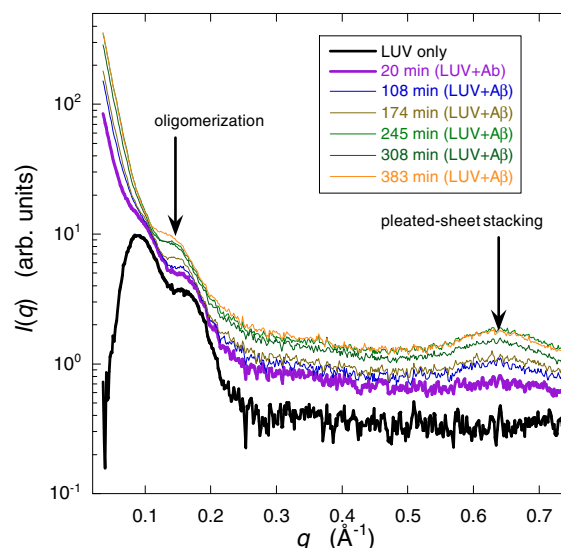


Fig. 1. Time-resolved SAXS curve after mixing of raft-model LUV and A β protein solutions.

* mhirai@fs.aramaki.gunma-u.ac.jp

酸化コレステロールを含有するリン脂質膜の相転移と構造変化 Phase Behavior and Structural Change of Phospholipid Bilayer Containing Oxysterol

星野達也¹, 高橋 浩^{1,2,*}

¹群馬大学大学院工学研究科, 〒371-8510 前橋市荒牧町 4-2

²群馬大学理工学研究院, 〒371-8510 前橋市荒牧町 4-2

Tatsuya Hoshino¹ and Hiroshi Takahashi^{1,2,*}

¹ Graduate School of Engineering, Gunma University, 4-2 Aramaki, Maebashi, 371-8510, Japan

² Faculty of Science and Technology, Gunma University, 4-2 Aramaki, Maebashi, 371-8510, Japan

1 はじめに

生体膜は、脂質膜と膜蛋白質からなり、コレステロール (Chol) はその脂質膜の主要成分であるリン脂質の分子間に入り込み、膜蛋白質にとって最適な膜の構造や物性になるように調整する重要な役割を担っている。体内で Chol はフリーラジカルとの反応、または代謝の過程により様々な酸化体である酸化コレステロールとなる。ステロイド骨格部分の C7 位が酸化した 7 β -hydroxycholesterol (7 β OH) と、炭化水素鎖の C25 位が酸化した 25-hydroxycholesterol (25OH) は、フリーラジカルの酸化によって産生し、細胞毒性を持つことが知られている酸化コレステロールである。前者は動脈硬化に、後者は神経病に関連すると指摘されている[1]。しかし、その細胞毒性の詳細な機構は不明で、現在その解明が求められている。

Chol が脂質膜の物性の調整を担うことを考えると、酸化コレステロールでは、脂質膜の構造や物性が変化してしまい、膜蛋白質がその機能をはたせなくなると考えるのは自然なことである。また酸化部位によって関連する疾病が違ふのは、脂質膜構造への影響の違いによると考えられる。

そこで、本研究では、リン脂質膜の相転移、および、相転移に伴う膜構造の変化に対する酸化コレステロール (7 β OH と 25OH) の効果を、通常のコレステロール(chol)と比較して調べた。

2 実験

リン脂質に Avanti Polar Lipids 社製の 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) (>99%) を用いた。コレステロール ($\geq 99\%$) と、酸化コレステロールである 7 β -hydroxycholesterol (7 β OH) ($\geq 95\%$) と 25-hydroxycholesterol (25OH) ($\geq 98\%$) には Sigma-Aldrich 社製のものを使用した。リン脂質は相転移以上の温度で水中に分散させると、球状の脂質二重層 (ベシクル) が多重に巻かれたマルチラメラベシクル (MLV) を形成する。リン脂質とステロールをクロロホルムに溶かし、それぞれ 10 mM と 5 mM の溶液を得た。それらを目的の混合比となるように混合し、窒素気流化で

乾燥させた後、真空乾燥機でさらに 12 時間以上乾燥させ、クロロホルムを除去した。その後純水を加え、DPPC の相転移温度以上である 50 °C まで加熱した状態で約 15 分間攪拌し、さらに 50°C で約 10 分間超音波処理し、MLV 試料を作製した。

相転移を調べるために、示差走査熱量 (DSC) 測定を行った。昇温速度は 1.0 °C/min とした。

相転移に伴う脂質膜の構造変化は小角 X 線回折測定により調べた。測定は放射光科学研究施設 (Photon Factory ; PF) の BL-6A、15A、9C で行われた。測定に用いられた X 線の波長は 0.150 nm であった。試料は径 1 mm のガラスキャピラリーに封入した。温度調節は、X 線回折用に一部改良した顕微鏡用熱量測定装置 (FP84、Mettler Toledo 社) により行った。X 線検出器には、一次元位置敏感比例計数管 (Position Sensitive Proportional Counter ; PSPC) (Rigaku、東京) と X 線光子計数型 2 次元検出器 PILATUS 100K (Dectris、スイス) を使用した。

3 結果および考察

通常のコレステロール(Chol)は平面構造であるステロイド部分により、リン脂質の炭化水素鎖の自由な変形を制限し、逆に密な充填も阻害する。つまり、ゲル相では炭化水素鎖の充填を乱し、液晶相では炭化水素鎖の充填を促進する。DSC 測定の結果は、Chol、酸化コレステロール(7 β OH、25OH)とも、ステロール比を増加させるにつれて DPPC の主転移を表すピークがブロードになり、転移がはっきりしなくなっていく (data not shown)。Chol の場合の、この傾向は以前の DPPC/Chol の DSC 測定結果と一致する[2]。

しかし、7 β OH 系では Chol 系より小さなステロールモル比で転移ピークのブロード化が起こり、25OH 混合系では、逆の傾向を示した。転移温度は、ステロール比の増加とともに下降したが、その程度は、7 β OH > Chol > 25OH の順であった。これらの結果は、DPPC/7 β OH 系では、ステロールの影響が局在化せずに膜全体へ広がりやすく、DPPC/25OH 系では、逆に、ステロールの影響が広がりにくい、つまりは、相分離を引き起こすことを示していると解釈される。

DPPC/ステロール混合系における、一次回折ピークの位置から計算される繰り返し周期(d-spacing)の温度依存性を図1から図3に示した。図1が、DPPC/Chol系、図2が、DPPC/7 β OH系、図3が、DPPC/25OH系に、それぞれ対応する。繰り返し周期の値が大きく変わり始める温度(40 $^{\circ}$ C付近)は、先のDSC測定による主転移温度とよく一致している。

Cholは少量の添加、つまり、3 mol%以下で、DPPC膜を柔らかくし、それ以上では膜を堅くする性質があることが、すでに報告されている[3]。Cholのモル比が0.05で、繰り返し周期が、ゲル相で大きく増大するのは、膜が柔らかくなり、膜のうねり運動による反発相互作用の増大がおり、膜間距離が増大したためである。その後は、Cholを混合するほど膜が堅くなり、膜のうねりによる反発が弱くなるため、繰り返し周期が小さくなる。

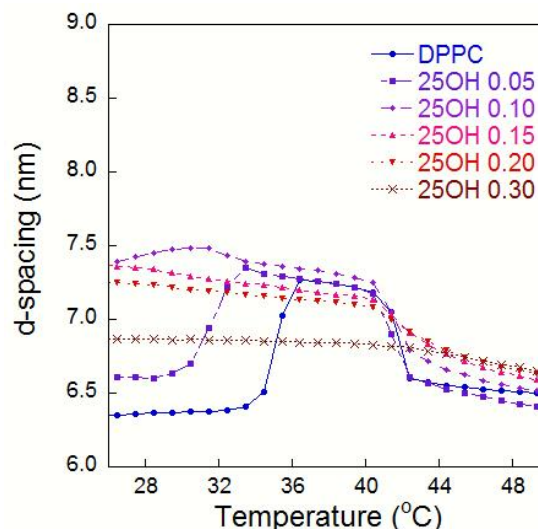


図3 : DPPC/25OH系の繰り返し周期の温度依存性。凡例の数字は25OHのモル分率を示す。

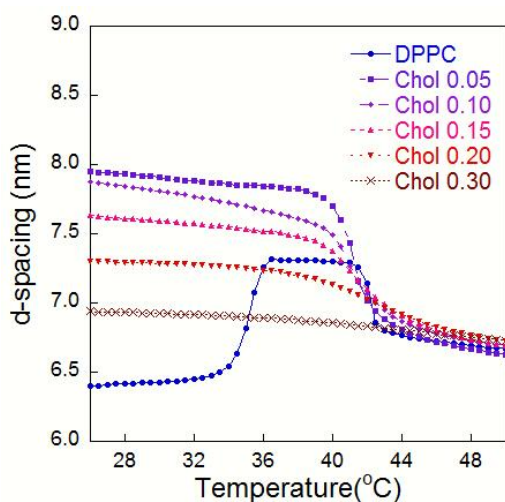


図1 : DPPC/Chol系の繰り返し周期の温度依存性。凡例の数字はCholのモル分率を示す。

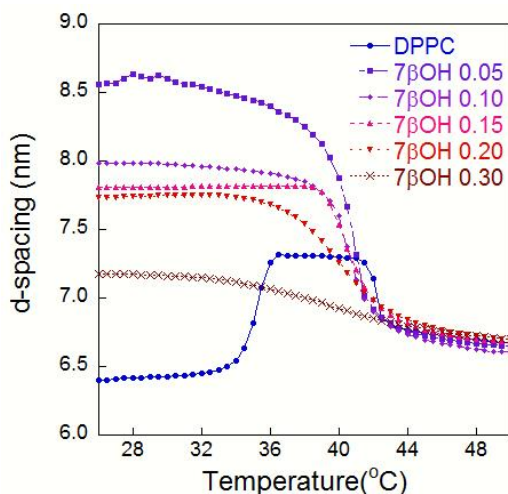


図2 : DPPC/7 β OH系の繰り返し周期の温度依存性。凡例の数字は7 β OHのモル分率を示す。

図1と図2のゲル相における繰り返し周期の変化を比較すると、7 β OHは、少量でCholの場合よりも、DPPC膜をかなり柔らかくし、膜間を広げ、その後の濃度増加では、CholほどにはDPPC膜を堅くしないことが想像される。一方、図3の結果は、25OHは、その濃度上昇により、Cholや7 β OHの場合よりも、液晶相のDPPC膜をかなり柔らかくすることを示唆している。

4 まとめ

リン脂質 DPPC 膜の相転移および相転移に伴う構造変化に対して、酸化コレステロールは、通常のコレステロールとは異なる影響を及ぼすことがわかった。また、同じ酸化コレステロールでも 7 β OH と 25OH では、その影響が異なり、酸化部位が違えばリン脂質膜物性への影響に差があることが明確になった。電子密度分布を計算し、その結果に基づき、リン脂質膜中における酸化コレステロールの位置を探る解析が現在進行中である。

謝辞

小角 X 線回折測定に関しては、野村昌治先生、小山篤氏、清水伸隆先生、五十嵐教之先生、森丈晴氏、大田浩正氏をはじめとする PF スタッフが方々のサポートの結果、データが修得できたものです。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] A. Jusakul et al., *Lipid in Health and Disease*, **10**, 44, (2011). doi:10.1186/1476-511X-10-44.
- [2] A. Genz et al., *Biophys. J.*, **50** 1043 (1986).
- [3] J. Lemmich et al. *Eur. Biophys. J.* **25**, 293(1997).

*hirotakahashi@gunma-u.ac.jp

Structures of *Staphylococcus aureus* peptide deformylase in complex with two classes of new inhibitors

Sang Jae Lee,^{1,2} Bong-Jin Lee,^{1,*} and Se Won Suh^{2,3,*}

¹Research Institute of Pharmaceutical Sciences, College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Republic of Korea; ²Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Republic of Korea; ³Department of Biophysics and Chemical Biology, College of Natural Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Republic of Korea

1 Introduction

Peptide deformylase (PDF) catalyzes the removal of the formyl group from the N-terminal methionine residue in newly synthesized polypeptides, which is an essential process in bacteria. PDF, a metalloenzyme that is highly conserved in bacteria, has been proposed as one attractive such target. Therefore, we have developed four new inhibitors of PDF that belong to two different classes, hydroxamate/pseudopeptide compounds [PMT387 (7a) and PMT497] and reverse-hydroxamate/nonpeptide compounds [PMT1039 (15e) and PMT1067]. These compounds inhibited the growth of several pathogens involved in respiratory-tract infections, such as *Streptococcus pneumoniae*, *Moraxella catarrhalis* and *Haemophilus influenzae*, and leading nosocomial pathogens such as *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae* with a minimum inhibitory concentration (MIC) in the range 0.1–0.8 mg/ml. *pneumoniae*. Of these inhibitors, PMT1039 (15e) and PMT1067, with nonpeptide scaffolds, were highly effective in inhibiting the *S. aureus* and *K. pneumoniae* PDFs. When we compared and analyzed the four new inhibitor bound PDF structures, distinct structural changes that were dependent on the inhibitor class were observed. The structural changes appear to be driven by the binding of the inhibitor and are likely to be involved in inhibition, particularly of *S. aureus*.

2 Experiment

Purified *S. aureus* PDF and the inhibitors were mixed in a molar ratio of 1:6.6 at 24°C for 1 hour and crystallized by hanging drop vapor diffusion at 24°C, by mixing equal volumes (2 ml each) of protein solution (30 mg/ml concentration in 20 mM Tris–HCl buffer pH 7.5 containing 120 mM NaCl) and reservoir solution consisting of 23%(w/v) PEG 4000, 50 mM Tris–HCl pH 8.5, 15%(v/v) glycerol, 100 mM MgCl₂, 20 mM CaCl₂. A model of *S. aureus* PDF (Yoon et al., 2004) was used as a search model. The models were built manually using the program Coot and refined with the program REFMAC.

3 Results and Discussion

The crystals belonged to the orthorhombic space group C222₁. One monomer was present in each asymmetric unit of the crystal. The inhibitor compounds [PMT387 (7a), PMT497, PMT1039 (15e), PMT1067 and actinonin] were synthesized and MIC tests were performed (Table 1). There were measurable structural differences between the four inhibitor-bound *S. aureus* PDF structures and an

inhibitor-free structure. Despite the high rigidity of the *S. aureus* structure, two different classes of PDF inhibitors induced local structural changes. We observed that these structures displayed distinct structural features depending on the inhibitor class. The distances between the hydroxamate carbonyl O atom and the Zn²⁺ ion and between the reverse-hydroxamate hydroxyl O atom and the Zn²⁺ ion in the hydroxamate or reverse-hydroxamate moiety appeared to be correlated with selective and strong inhibition activity against *S. aureus*.

Inhibitors	MIC (μg/ml)					
	<i>S. aureus</i> (ATCC 8389p)	<i>K. pneumoniae</i> (ATCC 10631)	<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	<i>S. pneumoniae</i> (ATCC 6305)	<i>M. catarrhalis</i> (ATCC 43617)	<i>H. influenzae</i> (ATCC 49247)
	Gram (+)	Gram (-)	Gram (-)	Gram (+)	Gram (-)	Gram (-)
PMT387	50	0.4–0.8	25	0.2 ^a	0.1 ^a	0.2 ^a
PMT497	50	6.3	25	0.8	0.1	0.1
PMT1039	0.2 ^a	0.1	12.5	0.1–0.2 ^{ab}	0.1 ^a	0.1 ^a
PMT1067	0.2	0.4	12.5	0.1 ^a	0.4	0.1
Actinonin	6.3–12.5	0.8–3.2	25–50	3.2–6.3	0.1–0.2	1.6–3.2
Ampicillin	0.2	25–100	1.6	0.1 ^a	0.1–0.4	3.2
LBM-415	2 ^a	32 ^a	32 ^a	1 ^a	0.5 ^a	4–8 ^a

Table 1: Results of enzymatic assays and MICs.

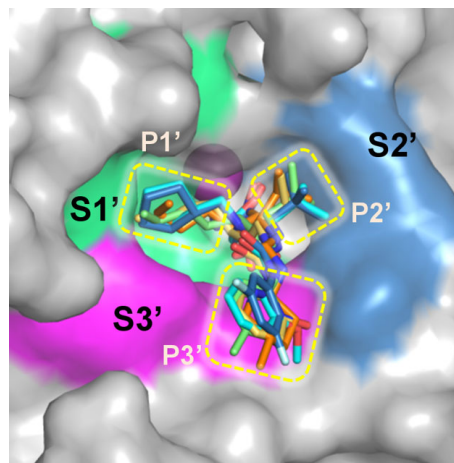


Fig. 1: Surface diagram of *S. aureus* PDF with the active-site pocket depicted. The molecular surface is coloured green (S1'), blue (S2') and magenta (S3'). The P1', P2' and P3' residues of the four inhibitors corresponding to the S1', S2' and S3' sites are indicated by yellow dashes. The Zn²⁺ ion is shown as a sphere.

Reference

[1] S.J. Lee *et al.*, Acta Cryst, D68, 784-793 (2012).

Crystal structure analysis of dihydrouridine synthase C from *Escherichia coli*Minghao Chen¹, Jian Yu², Yoshikazu Tanaka², Miyuki Tanaka², Isao Tanaka², and Min Yao^{2*}¹Graduate School of Life Sciences, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan²Faculty of Advanced Life Sciences, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan

1 Introduction

Posttranscriptional modification is an indispensable step for maturation of non-coding RNA. To date, more than 100 modifications have been reported on transfer RNA (tRNA). These modifications play various important cellular roles. Dihydrouridine (D) is one of the most widely conserved tRNA modifications found in bacteria, some archaea, and eukaryotic organisms, and is mostly found in the D-loop of tRNAs for which it is named. Individual tRNAs have varying numbers of D modifications. It was suggested that D modification destabilizes the C3'-endo form ribose conformation associated with base stacking, and consequently increases the flexibility of the tertiary structure of tRNA (Dalluge et al., 1996). D is formed by reduction of the double bond between positions 5 and 6 of the uridine base by dihydrouridine synthase (Dus). Genes encoding four Dus isozymes were found in the genome of *Saccharomyces cerevisiae*, and their modification sites were identified. Site specificity and nonredundant catalytic functions have been confirmed for three Dus enzymes from *Escherichia coli*. In a previous study, a unique substrate recognition mechanism in which basic residues located around the active site recognize uridine bases indirectly through a small adapter molecule was proposed based on structure analysis of *Thermus thermophilus* Dus (*TthDus*) in complex with tRNA and mutational analyses. However, the adapter molecule has yet to be identified. Therefore, information regarding the adapter molecule is important to gain a further understanding of the reaction mechanism. Furthermore, the relevance of D modification to cancer has been reported, suggesting that elucidation of the mechanism underlying the introduction of D modifications will have important medical implications.

In the present study, to gain insight into the substrate base and/or tRNA recognition mechanism, the crystal structure of DusC from *E. coli* (*EcoDusC*) was determined at a resolution of 2.1 Å [1].

2 Experiment

EcoDusC and Se-Met substituted *EcoDusC* were expressed by *E. coli* strain B834(DE3). Crystals of native *EcoDusC* were obtained from reservoir solution consisting of 0.1 M Tris (pH 7.9), 0.2 M sodium acetate, 12% PEG4000, while crystals of SeMet-*EcoDusC* were obtained from reservoir solution consisting of 0.1 M imidazole (pH 8.0), 15% (v/v) isopropanol, and 20% (v/v) glycerol. Data collection was carried out at 100 K after soaking the crystals in crystallization buffer containing 20% glycerol. Single-wavelength anomalous diffraction (SAD) data were collected from SeMet crystals to a resolution of 2.8 Å on beamline BL41XU of SPring-8 (Harima, Japan). The wavelength of 0.9791 Å for data

collection was determined based on the fluorescence spectrum of the Se K absorption edge. The data were indexed, integrated, and scaled with HKL2000. The crystal of SeMet-*EcoDusC* belonged to space group P4₃2₁2, with unit cell parameters a = b = 94.5, c = 116.6 Å. A data set was collected from a native crystal to a resolution of 2.1 Å on beamline BL5A of the Photon Factory (Tsukuba, Japan). The data were indexed, integrated, and scaled with HKL2000. The crystal of native *EcoDusC* belonged to space group P4₃2₁2, with unit cell parameters a = b = 93.3 Å, c = 115.5 Å.

The structure of *EcoDusC* was determined by the SAD method with the program SHELX, phenix.autosol, and phenix.autobuild. One molecule of *EcoDusC* was located in an asymmetric unit. The structure was refined using the native data at 2.1 Å resolution. After several cycles of refinement, the crystallographic R_{work} and R_{free} factors converged to 22.1% and 23.5%, respectively.

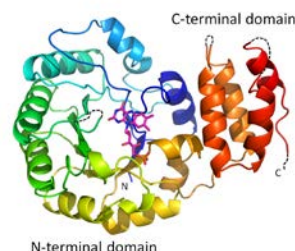
3 Results and Discussion

EcoDusC was shown to be composed of two domains: an N-terminal catalytic domain and a C-terminal tRNA binding domain. An L-shaped electron density surrounded by highly conserved residues was found in the active site, as observed for *TthDus*. Structure comparison with *TthDus* indicated that the N-terminal region has a similar structure, whereas the C-terminal domain had marked differences in relative orientation for the N-terminal domain as well as its own structure. These observations suggested that Dus proteins adopt a common substrate recognition mechanism using an adapter molecule, whereas the manner of tRNA binding is diverse.

Fig. 1: Crystal structure of *EcoDusC*.

References

[1] Chen et al. *Acta Cryst. F* in press



* yao@castor.sci.hokudai.ac.jp

Peptidyl-tRNA hydrolase の基質認識および触媒反応の構造基盤 Structural basis for substrate recognition and catalysis by peptidyl-tRNA hydrolase

伊東孝祐^{1,*}, 村上僚¹, 望月正弘¹, 斉浩², 清水義宏², 三浦謹一郎², 上田卓也², 内海利男¹

¹新潟大理学部生物学科, 〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050

²東京大学大学院新領域創成科学研究科, 〒277-8562 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Kosuke Ito^{1,*}, Ryo Murakami¹, Masahiro Mochizuki¹, Hao Qi², Yoshihiro Shimizu²,
Kin-ichiro Miura², Takuya Ueda², Toshio Uchiumi¹

¹Department of Biology, Faculty of Science, Niigata University, 8050 Ikarashi 2-no-cho, Nishi-ku, Niigata, 950-2181, Japan ²Department of Medical Genome Sciences, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8562, Japan

1 はじめに

Peptidyl-tRNA hydrolase (Pth) は、タンパク質合成が正常に終了しなかった際に生じるペプチジル tRNA を、ペプチドと tRNA 間のエステル結合を加水分解することで、tRNA を正常にリサイクルさせる役割を担っている。細胞内におけるペプチジル tRNA の蓄積は tRNA の枯渇を引き起こし、最終的にタンパク質合成系を停止へと追いやってしまう。それ故、Pth 活性は生命維持に必要不可欠である。

現在までに、Pth の機能発現のメカニズムを明らかにするため、7 種の生物種由来の Pth の立体構造が決定されてきた。しかし、それらはいずれも Pth 単独の構造であり、Pth がどのように基質であるペプチジル tRNA を認識し、そして基質をペプチドと tRNA に分離するのか、その活性発現の分子機構は明確にされていなかった。そこで我々は、まず Pth と基質の tRNA 部位との相互作用を明らかにするため、大腸菌由来の Pth と tRNA の CCA-acceptor-TΨC ドメイン (Pth が認識する基質の tRNA 部位の領域) との複合体の結晶構造を明らかにすることを目的として研究を進めた。

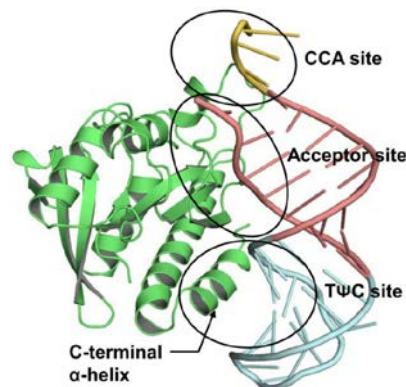
2 実験

Pth は大腸菌を用いて作製した。CCA-acceptor-TΨC ドメインは *in vitro* 転写系を用いて作製した。それらを混合し、100 mM acetate buffer pH 5.2、20%(w/v) 1,4-butanediol、30 mM glycyl-glycyl-glycine を使用することで結晶を得ることができた。測定は BL-5A、17A、NW12A、NE3A にて行った。結晶は空間群 $P6_1$ に属し、格子定数は、 $a = b = 55.1$, $c = 413.1$ Å、分解能は 2.4 Å であった。

3 結果および考察

本研究において我々は、大腸菌由来の Pth と tRNA の CCA-acceptor-TΨC ドメインとの複合体の結晶構造を 2.4 Å の分解能で決定することに成功した。

そして、部位特異的変異体を利用した機能解析と併せて、基質の tRNA 部位を認識している Pth のアミノ酸残基を特定した。また Pth は、高度に保存されている G53 以外については、tRNA のリン酸バックボーンとリボースのみを認識し、塩基とは相互作用していないことを明らかにした。この認識様式が、塩基配列が様々である tRNA の認識を 1 種類の Pth で行える理由であると考えられる。さらに我々は、得られた立体構造と酵素学的な機能解析結果、およびドッキングシミュレーションにより、Pth-ペプチジル tRNA 複合体モデルを構築した。また、同時に詳細な加水分解反応のメカニズムも考案することができた。



図：Pth と tRNA CCA-acceptor-TΨC ドメイン複合体の構造

謝辞

X 線データ測定においては PF スタッフの方々に大変お世話になりました。感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Ito, K. *et al.*, *Acta Crystallogr. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun.*, **67**, 1566–1569 (2011).
[2] Ito, K. *et al.*, *Nucleic Acids Res.*, **40**, 10521–10531 (2012).

* k-ito@bio.sc.niigata-u.ac.jp

Structural studies on the light-harvesting and electron transport protein complexes from thermophilic photosynthetic bacteria

Long-Jiang YU¹, Yu HIRANO², Yukihiro KIMURA³, Kunio MIKI² and Sei-ji OTOMO*¹

¹Faculty of Science, Ibaraki University, Mito 310-8512, Japan; ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto, Japan; ³Organization of Advanced Science and Technology, Kobe University, Nada, Kobe 657-8501, Japan

Introduction

In purple photosynthetic bacteria, the light energy is absorbed by two types of light-harvesting complexes (LH1, LH2), and then is transferred efficiently to the reaction center (RC) where the primary charge separation takes place across the membrane and a cyclic electron transport chain occurs. The LH1 complex is located intimately around the RC with a fixed stoichiometric ratio to form the so-called core complex (LH1-RC). LH1 is a large oligomer of a basic structural unit composed of a heterodimer of two small integral membrane polypeptides (α and β , ca. 6 kDa) associated with bacteriochlorophyll (BChl) and carotenoid molecules. *Thermochromatium (Tch.) tepidum* is a thermophilic purple sulfur photosynthetic bacterium originally isolated from a hot spring in Yellowstone National Park. It grows anaerobically at optimum temperatures of 48 – 50 °C with an upper limit of 58 °C, and contains an unusual LH1 complex that absorbs maximally around 917 nm (Q_y transition). In a series of investigations, we found that the *Tch. tepidum* LH1 is highly stable at room temperature, and calcium ions are involved in both the enhanced thermal stability and the large red shift of the LH1 Q_y transition [1, 2]. Preliminary results on crystallization of the native LH1-RC complex are reported towards future X-ray crystal structure determination.

We have determined crystal structures of two soluble electron transport proteins, cytochrome (Cyt) c' and flavocytochrome c , from *Tch. tepidum*. The structural features provide insights into the mechanism of their high thermostabilities and spectroscopic properties.

Materials and Methods

Crystallization of the native *Tch. tepidum* LH1-RC complex was performed using sitting-drop vapor-diffusion method at 20 °C. The protein solution was mixed with the same volume of precipitant solution (20 mM Tris-HCl, pH 7.5, 3 mM DPC, 50 mM CaCl₂, 16% w/v PEG3000).

Crystals of the Cyt c' and flavocytochrome c were obtained by sitting-drop vapour-diffusion method at 20 °C using 30% (v/v) PEG400 and 18% (w/v) PEG3000 as precipitants, respectively. Structure determination was performed by molecular replacement method.

Results and Discussion

Crystals of the native *Tch. tepidum* LH1-RC complex were obtained using PEG as a precipitant. The crystals showed a rhombic shape with typical size of 0.4 mm × 0.2 mm × 0.2 mm. We continue to improve the crystal quality by screening the optimum condition of buffer pH, detergents, small molecule additives, cryoprotectants and soaking with heavy metals in order to get higher-resolution diffraction and finally to identify the Ca²⁺-binding sites.

The Cyt c' and flavocytochrome c exhibit high structural similarities to their mesophilic counterparts from *Alc. vinosum*, and the different residues between the corresponding proteins are mainly located on the surface and exposed to the solvent. The enhanced stabilities can be interpreted on the basis of the structural and sequence information: increased number of hydrogen bonds formed between main chain nitrogen and oxygen atoms, more compact structures and reduced number of glycine residues. Many residues with large side chains in *Alc. vinosum* Cyt c' are substituted by alanines in *Tch. tepidum* Cyt c' . Water molecules are found in the heme vicinity of *Tch. tepidum* Cyt c' and form hydrogen bonds with the heme ligand and C-terminal charged residues. Similar bound waters are also found in the vicinity of one heme group in the diheme subunit of *Tch. tepidum* flavocytochrome c . Electron density map of the *Tch. tepidum* flavocytochrome c clearly revealed the presence of disulfur atoms positioned between two cysteine residues at the active site near the FAD prosthetic group. The result strongly suggests that flavocytochrome c is involved in the sulfide oxidation *in vivo*. Detailed discussion is given in a published paper [3] on the relationships between the crystal structures and the spectroscopic properties observed for these proteins.

References

- [1] Y. Kimura, et al., *J. Biol. Chem.*, **283**, 13867(2008)
- [2] Y. Kimura, et al., *J. Biol. Chem.*, **284**, 93(2009)
- [3] Y. Hirano, Y. Kimura et al., *Biochemistry* **51**, 6556(2012)

*otomo@mx.ibaraki.ac.jp

細菌型膜内プロテアーゼの結晶学的研究 Crystallographic analysis of the bacterial intramembrane protease

禾晃和^{1,*}

¹横浜市立大学大学院生命医科学研究科, 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町 1-7-29

Terukazu Nogi^{1,*}

¹Graduate School of Medical Life Science, Yokohama City University, 1-7-29 Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0045, Japan

1 はじめに

大腸菌の有する RseP は、site-2 protease ファミリーに属する膜内切断プロテアーゼであり、表層ストレス応答に関与する。ストレス条件下において、RseP は、DegS プロテアーゼとともに II 型膜タンパク質 RseA を切断する。RseA の細胞内ドメインにはストレス応答遺伝子群の発現を制御する転写因子 σ^E が結合しており、 σ^E は一連の切断反応によって、膜から遊離し活性化される。DegS と RseP による RseA の切断反応の順序は決まっており、まず、DegS が C 末端側のペリプラズム領域を切断した後、RseP がその切断産物を膜内部で切断する。RseP のペリプラズム領域には、ペプチド C 末端の認識モジュールとして知られる PDZ ドメインがタンデムに 2 つ存在している。このため、PDZ タンデムが DegS の切断によって生じる RseA の新生 C 末端を認識する可能性も考えられてきた。しかしながら、これまでの変異体を用いた機能解析の結果は、PDZ タンデムは、むしろ DegS が作用する前に RseP が全長 RseA の切断を行うのを抑制する役割を担っていることを示していた。PDZ ドメインが、いかにして基質切断の制御に関与しているのかを明らかにするためには、PDZ タンデム領域全体の立体構造を明らかにすることが重要であると考えられる。しかしながら、RseP の 2 つの PDZ ドメインについては、それぞれ単独の断片の結晶構造解析が行われているのみであり、2 つのドメインがつながった断片については、結晶は得られていなかった。大腸菌由来 RseP の PDZ タンデムでは、2 つの PDZ ドメインが 6 残基からなる柔軟性の高いリンカーでつながっていることが予想されており、断片全体の構造の揺らぎが大きいことが、結晶が得られない原因と考えられた。そこで本研究では、リンカー配列が短く、可動性が低いことが予想される好熱菌由来の RseP ホモログを用いて、PDZ タンデム断片の結晶構造解析に取り組むこととした。

2 実験

本研究では、まず好熱菌由来の RseP ホモログの遺伝子をクローニングし、大腸菌を用いて PDZ タンデム断片の発現系を構築した。微量溶液分注装置を用いて、結晶化条件のスクリーニングと添加剤を

用いた結晶化条件の最適化を行い、Photon Factory BL-17A において、X 線回折データの収集を行った。

3 結果および考察

精製試料を用いて、結晶化条件のスクリーニングを行ったところ、塩を主たる沈殿剤とする複数の条件で結晶が得られた。添加剤を用いて条件の最適化を行い、最終的に 2.8 Å 分解能の回折データが得られた。構造既知の大腸菌由来の PDZ ドメイン個々の座標データを用いて分子置換法による位相決定を行った後、分子モデルの構築と構造精密化を行った。

4 まとめ

本研究により、PDZ タンデム全体の結晶構造が初めて明らかになった。現在、構造情報をもとに、基質認識機構の解明に向けた変異体解析を進めている。

謝辞

回折データを収集するに当たり、タンパク質結晶構造解析ビームラインのスタッフの皆様にご多大のお世話になりました。この場をお借りして御礼申し上げます。

成果

- 1 膜内配列切断 (RIP) における PDZ ドメインを介した“基質認識”、禾晃和、大阪大学蛋白質研究所セミナー・包括脳ネットワーク研究会、第 3 回神経科学と構造生物学の融合研究会 (招待講演)、2012 年 10 月 4 日、大阪大学蛋白質研究所 (吹田市)
- 2 膜内切断プロテアーゼ RseP の基質取り込み制御における PDZ タンデムの役割、禾晃和、檜作洋平、田畑早苗、川上-田村恵子、小田隆、佐藤衛、高木淳一、秋山芳展、第 12 回日本蛋白質科学会年会、2012 年 6 月 21 日、名古屋国際会議場 (名古屋市)
- 3 Structural analysis of PDZ modules of bacterial site-2 protease、禾晃和、高木淳一、26th European Crystallographic Meeting、2010 年 9 月 1 日、Darmstadtium Conference Center (ドイツ、ダルムシュタット市)

* nogi@tsurumi.yokohama-cu.ac.jp

Structural biology of peptidylarginine deiminases and their substrate S100A3 protein in human hair cuticle

Masaki UNNO^{1,2,*}, Megumi AKIMOTO^{1,2}, Saya KINJO³, Kenji KIZAWA⁴, Claus W. HEIZMANN⁵, Hidenari TAKAHARA³

¹Graduate School of Science and Engineering of Ibaraki University,
4-12-1 Naknarusawa, Hitachi, Ibaraki, 316-8511, Japan

²Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University,
162-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki, 319-1106 Japan

³Department of Applied Biological Resource Sciences, Ibaraki University,
3-21-1 Chuou, Ami, Ibaraki, 300-0393, Japan

⁴Innovative Beauty Research Laboratory, Kanebo Cosmetics Inc.,
5-3-28 Kotobuki-cho, Odawara, 250-0002, Japan

⁵Department of Pediatrics, Zurich University,
Steinwiesstrasse 75, CH-8032, Zurich Switzerland

Mature hair cuticles form the outermost protective tissue of the hair fiber. Hair cuticle constitutes the cornified envelope thicker than that of skin corneocytes; however, its terminal differentiation process remains unclear. In human hair cuticular cells, a hair dominant type of Ca^{2+} -dependent peptidylarginine deiminase (*PADI3*) catalyze the conversion of specific arginines on the homodimer interface of S100A3 into citrullines. This irreversible modification causes assembly of an S100A3 homotetramer in the presence of Ca^{2+} and Zn^{2+} . Phylogenetic analysis suggests that divergence of the S100A3 gene coincided with the emergence of hair, a defining feature of mammals. Amino acid sequences deduced from therian S100A3 genes conserve the $(\text{Cys})_3\text{His}$ -type Zn^{2+} -binding site in the C-terminus in addition to two EF-hand-type Ca^{2+} -binding motifs. To elucidate functional significances of Ca^{2+} - and Zn^{2+} -homeostatic regulation underlying in the superficial epithelium, the structural and functional role of the C-terminal Zn^{2+} -binding domain in the S100A3 tetramerization were investigated. The binding of either Ca^{2+} to two EF-hand-type Ca^{2+} -binding motifs or Zn^{2+} to the $(\text{Cys})_3\text{His}$ -type Zn^{2+} -binding site reduced the α -helix content of S100A3 and modulated its affinity for the other cation. The binding of a single Zn^{2+} cation promoted Ca^{2+} -dependent tetramerization of S100A3 and induced extensive unfolding of helix IV. The Ca^{2+} and Zn^{2+} binding affinities of S100A3 were enhanced by binding of the other cation in conjunction with the tetramerization. Binding of Ca^{2+} or Zn^{2+} to each S100A3 subunit within the homotetramer is induced by repositioning of helix III and rearrangement of the C-terminal tail domain. The

heterotropic allosteric modulation of S100A3 by binding of $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ suggests that S100A3 is involved in Ca^{2+} - and Zn^{2+} -homeostasis in the superficial epithelium. We also determined structures of two peptidylarginine deiminases (PAD1 and PAD3) to understand the substrate recognition mechanism.

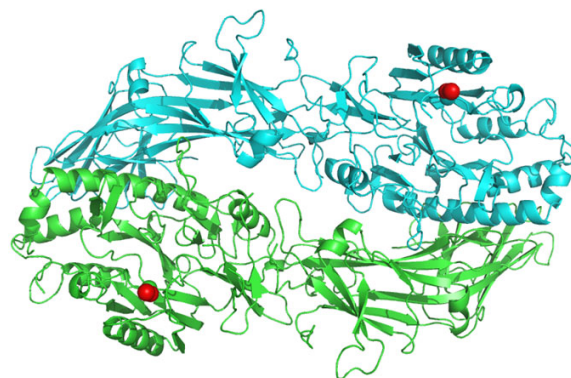


Figure 1: Overall structure of peptidylarginine deiminase type III, PAD3

References

[1] M. Unno, et al., Acta F., 68 (2012), 668-670
1

* unno19@mx.ibaraki.ac.jp

BL-1A, BL-5A, BL-17A, AR-NE3A, AR-NW12A/2011G519

シアノバクテリア由来フェレドキシン依存性ビリル還元酵素 PcyA の水素原子を同定する試み

Efforts for Visualization of Hydrogen Atoms in Ferredoxin-dependent Bilin Reductase PcyA from Cyanobacteria

海野昌喜^{1,2*}, 石川久美子^{1,2}, 石原真樹子¹, 日下勝弘¹, 和田啓^{3,4}, 杉島正一⁵,
萩原義徳⁶, 玉田太郎⁷, 伊中浩治⁸, 黒木良太⁷, 福山恵一³

¹茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター, 〒319-1106 那珂郡東海村白方 162-1

²茨城大学大学院理工学研究科, 〒310-8512 水戸市文京 2-1-1

³大阪大学理学部, 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

⁴宮崎大学テニュアトラック推進機構, 〒889-1692 宮崎市清武町木原 5200

⁵久留米大学医学部, 〒830-0011 久留米市旭町 67

⁶久留米工業高等学校専門学校, 〒830-8555 久留米市小森野 1-1-1

⁷ (独) 日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 那珂郡東海村白方白根 2-4

⁸丸和栄養食品株式会社, 〒639-1123 大和郡山市筒井町 170-1

Masaki Unno^{1,2*}, Kumiko Ishikawa^{1,2}, Makiko Ishihara¹, Katsuhiko Kusaka¹, Kei Wada^{3,4}, Masakazu Sugishima⁵, Yoshinori Hagiwara⁶, Taro Tamada⁷, Koji Inaka⁸, Ryota Kuroki⁷, and Keiichi Fukuyama³

¹iFRC, Ibaraki University, 162-1 Shirakata, Tokai, Naka 319-1106, Japan

²Graduate School of Science and Engineering of Ibaraki University, 2-1-1 Bunkyo, Mito 310-8512, Japan

³School of Science of Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560-0043, Japan

⁴Organization for Promotion of Tenure Track, University Miyazaki, 5200 Kihara, Kiyotake-cho, Miyazaki 889-1692, Japan

⁵School of Medicine, Kurume University, 67 Asahi-machi, Kurume 830-0011, Japan

⁶Kurume National College of Technology, 1-1-1 Komorino, Kurume 830-8555, Japan

⁷JAEA, 2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka 319-1195, Japan

⁸Maruwa Foods & Biosciences, inc, 170-1 Tsutsui, Yamatokoriyama, 639-1123, Japan

フェレドキシン依存性ビリル還元酵素は、フェレドキシンから電子を受け取り、ヘムオキシゲナーゼによるヘム分解産物ビリベルジンを還元して、色素を合成する酵素である。このプロジェクトでは、シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 由来の PcyA による、フィコシアノビルン生合成反応の機構を「水素原子レベル」で明らかにするために、中性子結晶構造解析を目指している。Photon Factory の利用により、中性子回折実験に供するのに値する、大型且つ良質な結晶を得ることに成功したので報告する。

1 はじめに

開環テトラピロール骨格（ビリル）を持つ phytyobilin（フィコビリルンやフィトクロモビリルン）は、光合成生物において光をエネルギーに変換する光合成色素としてのみならず、様々な生理機能を制御する光受容体色素としても用いられる重要な化合物群である。シアノバクテリアにおける phytyobilin の一つ、フィコシアノビルンは、ヘムオキシゲナーゼによるヘムの開環で生じるビリベルジン IX α (BV) がフェレドキシン (Fd) 依存的に酵素 phycocyanobilin:ferredoxin oxidoreductase (PcyA) によって還元され生成する。

PcyA は、BV の D 環ビニル基を 2 電子還元し、中間体 18¹,18²-dihydrobiliverdin (18EtBV) を生成し、次に A 環を 2 電子還元して最終生成物 3Z/3E-phytyocyanobilin (3Z/3E-PCB) を合成する (図 1)。PcyA 反応の特徴は、BV の二箇所に位置選択的 2 電子供与・2 水素添加し、しかもこの二段階反応が一定の順序で起こる点にある。PcyA の反応機構の解明には「立体的な」水素位置を同定することは極めて重要である。

PcyA-BV の X 線結晶構造解析からは、基質 BV の D 環近傍に存在する Glu76 と Asp105 がビニル基のプロトン化に関与すること、また D 環ビニル基還元後の A 環へのプロトン供給は、近傍に現れる水分子

が関与することが示唆されていた。PcyA-18EtBV 複合体の X 線構造情報からも、D 環ビニル基の還元には Glu76 のカルボキシル基とビニル基との（水素結合にしては近すぎる）特異な結合が関与している事が浮かび上がり、D 環還元後に Glu76 が大きく構造変化すると共に、分子表面から A 環に至る水素結合ネットワークに微小な構造変化が見られた。

PcyA の反応機構については、主に生化学・分光学的な手法を用いて研究されてきた。それらの中に、酵素に結合した BV のラクタム (-HN-C=O) 構造がラクチム (-N=C-OH) 構造になっており、それが反応性とも関与するという示唆や、BV が酵素に結合するとピロール環がすぐにプロトン化を受け BVH⁺ になっているという報告もある。特に、PcyA の場合、活性に関連する二つのアミノ酸 Glu76 と Asp105 が二重のコンフォメーションを取っており、X 線解析で水素を見るのは、相当に難しいと考えている。

2 実験

PF では、主に、中性子構造解析・大型結晶生成に適した結晶化条件確定のための予備実験を行った。具体的には、結晶の X 線回折実験を行い、その Wilson Plot を描き、温度因子を見積もっていった。温度因子が小さいほど、良質の結晶だと判断し、その条件で、結晶はより大きく成長すると考えた。

当初は低温（100 K）で回折実験を行っていたが、Wilson Plot が凍結条件など、結晶化条件以外にも左右されてしまうので、常温でも回折実験を行った。

また、それとは別に、宇宙空間での結晶化を試みた。計三回の宇宙実験を行った。

結晶大型化は、1. 蛋白質濃度を上げ、沈殿財濃度をできるだけ下げる。2. シーディング 3. ドロップを大容量にする。4. 緩衝液の種類と pH を検討する、ということを中心に条件を振っていった。

3 結果および考察

今年になり、まず、市販されている BV のロットによる結晶の出やすさの違いを認識した。新しい BV では、pH はやや低いところで良質の結晶が得られることが分かった。

宇宙実験は三回行ったが、残念ながら、そのうち二回は回折実験に供する結晶を得られなかった。また、結晶を得られた一回分のもも、地上実験で得た結晶と同等以上の質の結晶にはなっていなかった。

結晶化には当初、緩衝液としてカコジル酸を用いていたが、それが毒物指定されているため、宇宙実験との絡みもあり、MES に変更した。変更後でも結晶性には問題は生じていない。最終的には、緩衝液として MES を用い pH が 5.9~6.3 の周辺での条件で大型の結晶を得るに至った。

ハンプトンリサーチ社のシッティングドロップ用ブリッジを 24 穴の細胞培養プレートに入れて、結晶化ドロップの総量を 50 μ L とした時に、最大の結晶を得ている。4mM BV 615 μ L + 120mg/ml

(4.2mM) PcyA 550 μ L の混合比で、オーバーナイトで再構成を行った複合体試料（今までに再構成にかけてきた時間より相当長い時間をかけたもの）が、最も良い結晶を生成した。

最大 2 mm³ 程度の結晶を得ており（図 2）、J-PARC（東海村）の回折装置 iBIX で中性子回折強度データを取得することに成功した。

また、中性子回折実験時前に重水素化した、同じ結晶化ドロップにあった小さな結晶で、常温における X 線回折実験を行い、2.0 \AA の回折データを得ている。

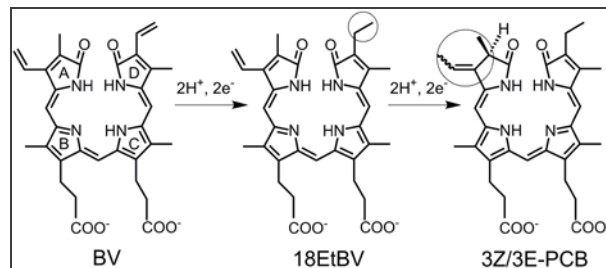


図 1 : PcyA の触媒する反応

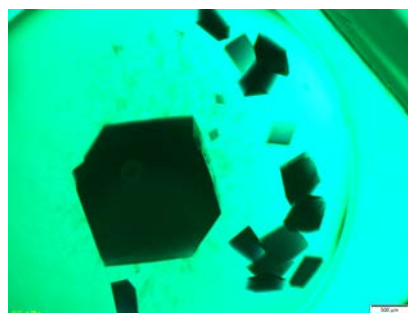


図 2: PcyA-BV の大型結晶（右下バーは 0.5mm）

4 まとめ

PcyA-BV 複合体について、中性子回折実験を行うことに成功した。今後は構造解析を進めていく。また、その次の中間体 18EtBV と PcyA の複合体の中性子構造解析を引き続き目指していく。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金、若手研究(B)(22770096)、基盤(C)(24571022)の元、行われている研究である。また JAXA には宇宙実験で大変お世話になったので、この場で感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Hagiwara *et al.*, *PNAS* **103**, 27 (2006).
- [2] M. Unno *et al.*, *Integrating Approach to Photofunctional Hybrid Materials for Energy and the Environment* (Nova Publishers Inc., NY, T. Akitsu ed.) pp. 47-67

* unno19@mx.ibaraki.ac.jp

Crystal structures of enzymes and transporters involved in amino acid metabolism

Takeo TOMITA, Yuko KANEMARU, Fumihito HASEBE, Makoto NISHIYAMA*

Biotechnology Research Center, the University of Tokyo, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

Introduction

Lysine is produced industrially by *Corynebacterium glutamicum* mutants. *C. glutamicum* mutants with (*S*)-2-aminoethyl-L-cysteine (AEC) resistance were isolated, and their derivatives are used for industrial production of lysine.

Our recent crystallographic studies have proven that most of the mutations conferring AEC resistance are located at the regulatory domain of aspartate kinase (AK) from *C. glutamicum*. Although lysine is synthesized through diaminopimelate (DAP) pathway in most bacteria, it is synthesized through α -amino adipate pathway in *Thermus thermophilus*. Lysine biosynthesis is regulated by two different stages in *T. thermophilus*: 1) feedback inhibition of homocitrate synthase (HCS), 2) transcriptional repression of genes involved in the biosynthesis. Interestingly, the growth of *T. thermophilus* was inhibited at 50 μ M AEC, which contrasts with the cases for other bacteria, such as *E. coli* and *C. glutamicum*, which grow even in the presence of 500 μ M AEC. This result indicates that *T. thermophilus* has hyper-sensitivity to AEC. Our previous study revealed that AEC inhibits HCS of *T. thermophilus* at μ M levels. This suggested that the growth inhibition by AEC of *T. thermophilus* might be due to the inhibition of HCS. However, growth of a *T. thermophilus* mutant possessing HCS with H72L replacement, which gave complete AEC resistance to HCS, was also inhibited by AEC with sensitivity the same as that of wild-type strain. This result suggests that AEC acts on a target other than HCS to inhibit the growth of *T. thermophilus*. Analysis of the mutant strain with AEC resistance followed by its isolation revealed that two amino acids transporters were necessary for AEC resistance of the mutant. To clarify the mechanism of substrate recognition of the transporter, we performed crystallographic analysis of periplasmic substrate-binding protein (PSBP) (TTC0807) complexed with AEC, Lys, Orn, and Arg [1].

Materials and Methods

Preparation of crystals and structure determination – Crystallization of TTC0807/AEC, TTC0807/Lys, TTC0807/Orn, TTC0807/Arg were performed by the hanging drop vapor diffusion method. The reservoir solutions for obtaining each complex are shown below.

TTC0807/AEC complex: 0.2 M sodium sulfate, 20% PEG 4000, 10 mM AEC. TTC0807/Lys complex: 0.2 M ammonium sulfate, 20% PEG 4000, 10 mM lysine. TTC0807/Orn complex: 0.2 M sodium sulfate, 20% PEG 4000, 10 mM ornithine. TTC0807/Arg complex: 0.2 M ammonium sulfate, 20% PEG 4000, 10 mM arginine

The structure of TTC0807/AEC complex was determined by molecular replacement method using the structure of StLAO-BP (PDB code, 1LST).

Results and Discussion

Overall structure of TTC0807 – TTC0807 was consisted from domain I and domain II. Structure of TTC0807 was similar with that of StLAO-BP, while the hinge between the domains were replaced to a β -sheet β 8- β 12 (Fig. 1).

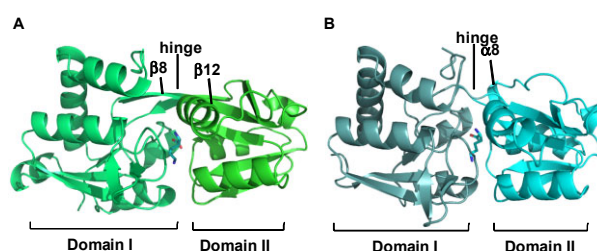


Fig. 1 Crystal structure of TTC0807/AEC complex (A) and StLAO-BP (B).

Substrate binding pocket of TTC0807 – The bound substrates were recognized by similar manner, while conformations of Glu19 in those complexes were altered to accommodate the different substrates.

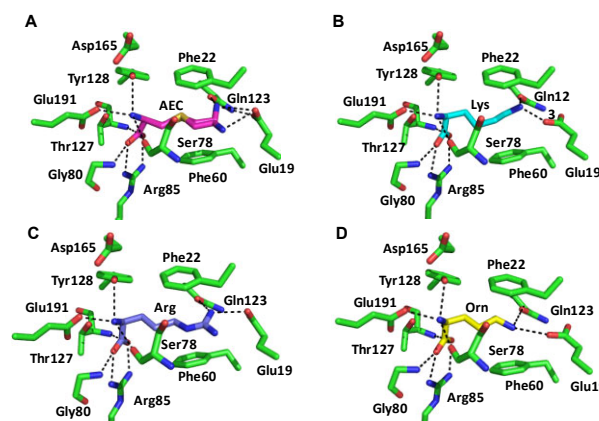


Fig. 2 Substrate binding pocket of TTC0807 complexed with AEC (A), lysine (B), arginine (C), and ornithine (D).

* umanis@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

References

[1] Kanemaru, Y. Hasebe, F. *et al. J. bacteriol.* Epub ahead of print. (2013)

Crystal structures of the enzymes involved in novel lysine biosynthetic pathway using amino acid carrier protein

Takeo TOMITA¹, Ayako YOSHIDA¹, Kento TAKAHASHI¹, Makoto NISHIYAMA*¹

¹The Univ. of Tokyo, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

Introduction

Bacteria and plants were thought to biosynthesize lysine via the diaminopimelate pathway, while fungi biosynthesize lysine from α -amino adipate (AAA). We previously found that although it is a bacterium, *Thermus thermophilus* synthesized lysine via AAA. The enzymes involved in the first half of the pathway in *T. thermophilus* are similar to those involved in the leucine biosynthetic pathway or tricarboxylic acid cycle. However, the latter half of the pathway is totally different from the corresponding part of fungal biosynthetic pathway. Since our discovery of lysine biosynthesis through AAA, evidence has mounted that many microorganisms synthesize lysine by a similar pathway, indicating that this pathway is one of origins of lysine biosynthesis. To date, we have characterized the enzymes involved in this unique lysine biosynthetic pathway. To clarify the structure-function relationships of these enzymes, we performed crystallographic analyses of enzymes and proteins involved in lysine biosynthetic pathway. Here, we describe the recently determined crystal structures of TK0278 and Saci_0600, and progress of data analysis of TK0283.

Materials and Methods

Data collection and processing.

The X-ray diffraction data of native proteins were collected using the beamline, NW12, NE3 and 5A at PF. The image sets were integrated and scaled using HKL2000.

Results and Discussion

TK0278

The genes coding the enzymes involved in lysine biosynthetic pathway via AAA are found in several bacteria and archaea. This biosynthetic system uses small acidic protein called LysW as a protecting-group of α -amino group and also as a carrier protein. Moreover, we recently found that hyperthermophilic archaea, *Sulfolobus* biosynthesizes not only lysine but also arginine with this system. Hyperthermophilic archaea, *T. kodakarensis* also has the gene cluster of LysW-mediated pathway. In the genome of *T. kodakarensis*, there is one copy (TK0278) of *lysX* homolog, encoding the first characteristic enzyme in the latter part from AAA of the pathway. We have already identified that TK0278 can catalyze two reactions involved in lysine and arginine (ornithine) biosynthesis *in vitro*. To elucidate structural basis of the bifunctionality of TK0278, we crystallized TK0278. So far, we determined the crystal structure of TK0278 with AMP-PNP. From the

structure, we could suggest some residues involved in substrate binding. Since some mutants of substrate-binding residues showed activities like other monofunctional LysX homologs, the residues recognizing two different substrates were identified. However, we want to know how TK0278 recognizes both AAA and glutamate more precisely, so now we are trying to obtain the new crystal of TK0278 with all substrates; LysW, ATP, and AAA or glutamate.

Saci_0600 and TK0283

The fourth reaction of lysine biosynthesis in *Thermus thermophilus* is catalyzed by homoisocitrate dehydrogenase (HICDH). On the genome of *Sulfolobus acidocaldarius*, Saci_0600 is annotated as a homologous enzyme, isopropylmalate dehydrogenase (IPMDH) in leucine biosynthesis. Saci_0600 possesses IPMDH activity. To elucidate the mechanism of substrate recognition, we determined the crystal structure of Saci_0600 complexed with 3-isopropylmalate (3-IPM) at 2.2 Å resolution. Saci_0600 formed tetrameric structure. Saci_0600 has compact loop structure in its active site while IPMDH from *Thiobacillus ferrooxidans* has extended loop structure. Saci_0600 recognizes the γ -moiety of 3-IPM by hydrophobic region of the enzyme. We also tried structure analysis of TK0283 from *T. kodakarensis*. TK0283 is an enzyme annotated as homoisocitrate dehydrogenase (HICDH) involved in lysine biosynthesis. TK0283 is thought to be a multifunction enzyme with broad substrate specificity. We obtained crystals of TK0283 in presence of several substrates. We observed diffraction from several of the crystals. Improvement of resolution of diffraction is tried now.

* umanis@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

細菌におけるメナキノン合成経路酵素の立体構造解析 Structural study of an enzyme of menaquinone synthesis in bacteria

福岡大祐、秋山友了、佐々木康幸、矢嶋俊介*

東京農業大学バイオサイエンス学科、〒156-8502 世田谷区桜丘 1-1-1

Daisuke Fukuoka, Tomonori Akiyama, Yasuyuki Sasaki and Shunsuke Yajima

Department of Bioscience, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo 156-8502, Japan

1 はじめに

人を含め哺乳類においてビタミン K は、血液凝固因子の活性化を担う重要な化合物である。しかし、哺乳類はビタミン K を自ら合成できないため、植物（ビタミン K1）や腸内細菌（ビタミン K2）から得ている。細菌においてメナキノン（ビタミン K2）はシキミ酸経路で合成されたナフトキノン骨格とイソプレノイド鎖からなる化合物である。大腸菌や枯草菌において合成経路が詳しく研究されてきた。

近年、放線菌にはその経路に存在するいくつかの対応する遺伝子が存在せず、コリスミ酸から新規経路を経て、メナキノンが合成されることが明らかとなった。また、データベース解析から放線菌の他 *Helicobacter pylori*, *Campylobacter jejuni* などの病原性菌もこの新規経路を持つ一方、乳酸菌は既知経路を使用していることが明らかとなり、この経路があらたなドラッグターゲットとして注目を集めている。

この経路の特徴として、コリスミ酸に続く化合物として通常の代謝物としては知られていないフタロシンが合成される。フタロシンはある種の放線菌の二次代謝産物として発見され、誘導体には抗癌作用があることが認められている。経路第一段階目の酵素がフタロシン合成の一部になっていると考えられているが、まだ詳細は不明である。そこで、この経路を有する好熱性放線菌である *Acidothermus cellulolyticus* 11B 由来酵素の立体構造を明らかにし、フタロシンを合成する反応機構を明らかにすることを目指している。昨年度は、全体構造を明らかにした結果、タンパク質構造の中心に低分子化合物の結合が観察された。この化合物の結合部位が活性部位と想定されたため、周辺残基の変異体を作成し、構造解析を行った。

2 実験

Acel_0261 タンパク質の化合物結合部位周辺のシステイン、チロシン、セリン、アスパラギン、スレオニンをアラニンに変換した。サンプルの結晶化は全てハンギングドロップ蒸気拡散法で行ない、4 °C で静置した。回折強度データの処理は **HKL2000** でおこなった。立体構造の構築は、野生型の構造をサーチモデルとして、**MOLREP** を用いて分子置換法により初期構造を得た。その後、**REFMAC5** で精密化計算と **Coot** によるモデリングを繰り返した。

3 結果および考察

野生型の結晶は幅のある棒状であったのに対し、変異体の結晶はどれも細い棒状であった。そのため、BL-17A の使用が有効であった。一方見た目の結晶の形に比べ、分解能はどれも 2.2 Å 程度を得ることができた。野生型の空間群が $P2_1$ であったのに対し、変異体では $P2_1$ あるいは $C2$ の 2 種類が得られた。 $P2_1$ の場合では、格子常数は野生型とほぼ同一であり全体構造も同一であった。空間群が $C2$ の結晶では構造変化が期待されたが、得られた全体構造に変化は見られなかった。また、空間群 $P2_1$ の場合に a 軸の長さが 2 倍になる結晶が出現した。この結晶では分子置換による解が得られない。

変異導入により、化合物結合部位周辺のアミノ酸残基において、側鎖の向きに変化が見られるものがあった。また、化合物の結合において、その位置が少しずれた変異体構造があった。すなわちその残基が結合に重要な役割を果たしていることが予想された。しかし、化合物の結合が失われたような変異体構造は無く、すべて結合している状態であった。

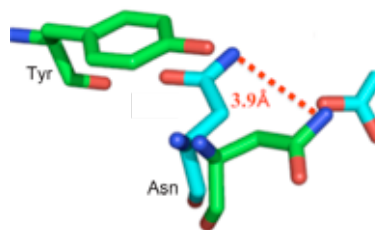


図 1：変異体構造における側鎖の向き Tyr を Ala に変換したところ、Asn 側鎖の向きに変化が見られた。（緑：野生型、青：変異体）

4 まとめ

変異体の導入により、結合に重要であると考えられる残基の同定に成功した。今後は変異体機能について詳細に解析を行い、反応機構の解明をめざす。

謝辞

データ測定にあたり PF スタッフの方々に深く感謝致します。

* yshun@nodai.ac.jp

溶血性レクチンの多量体化機構の解明 Elucidation of the oligomerization mechanism of hemolytic lectin

郷田秀一郎*, 長尾知直, 海野英昭, 畠山智充

長崎大学大学院工学研究科物質科学部門, 〒852-8521 長崎市文教町 1-14

Shuichiro Goda,* Tomonao Nagao, Hideaki Unno and Tomomitsu Hatakeyama

¹Division of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki, 852-8521, Japan

1 はじめに

ナマコ的一种である海産無脊椎動物グミ (*Cucumaria echinata*) は溶血性レクチン CEL-III を持つ[1]。CEL-III は細胞表面の糖鎖を認識し、結合、その後多量体化することによって孔(pore)を形成する[2]。この孔形成によってウサギ赤血球に対して溶血活性を示す。すでに単量体の立体構造が解明されており、糖結合ドメインであるドメイン1, 2及び多量体に関与すると考えられているドメイン3の3つのドメインから成り立っている[3]。また、人工的な溶液条件下での多量体化が確認されており、CEL-III は高塩濃度、高 pH 溶液中で、糖及びカルシウムが存在すると多量体化して 21 量体を形成する[4]。しかしながら、一般的に孔を形成するタンパク質は 7 量体もしくは 8 量体を形成するものの報告が多く、CEL-III 多量体も SDS-PAGE では 7 量体の位置にバンドが確認されている。そこで、界面活性剤存在下で X 線小角散乱測定(SAXS) を行い、界面活性剤存在下では、7 量体に解離することを報告している[5]。しかしながら、多量体化における構造変化は明らかとなっていない。そこで溶液中でタンパク質の立体構造変化の測定が可能な X 線小角散乱法によって、多量体化中の構造変化の測定を行った。

2 実験

X 線小角散乱測定は BL-10C にて行った。カメラ長は~80 cm、検出器には R-AXIS VII を用いた。試料にはグミから調製した CEL-III を用い、人工的な多量体化条件である、高塩濃度、高 pH、糖、カルシウム存在下の構成要素の組み合わせを変えて測定を行った。

3 結果および考察

人工的な多量体化溶液条件のうち、それぞれ一つのみ、二つ、三つの組み合わせをすべて測定し、その構造変化を Kratky plot を作成して比較した。その結果、高 pH、高塩濃度、糖、カルシウムの 4 つの条件のうち、一つのみを加えても単量体と大きな違いは見られず、単量体のまま存在していると考えられた。そこで、二つを加えたところ、高塩濃度、高 pH の時にのみ単量体とは異なり、大きく立体構造が崩壊している時(ランダムコイル様)に見られる

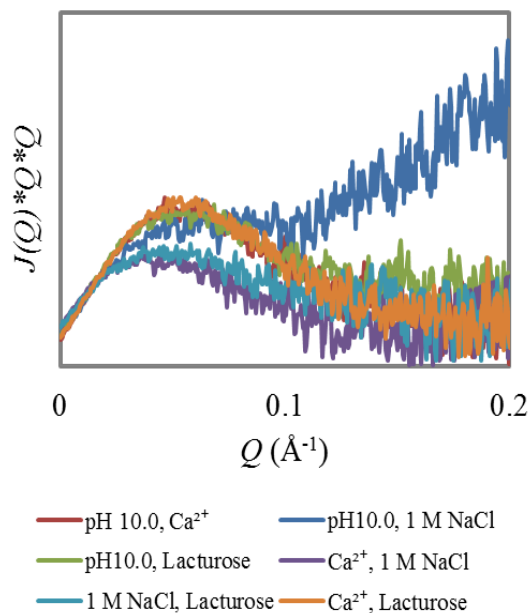


図1：種々の溶液条件下での Kratky plot。多量体化を促進する条件のうち、2条件を満たしている。

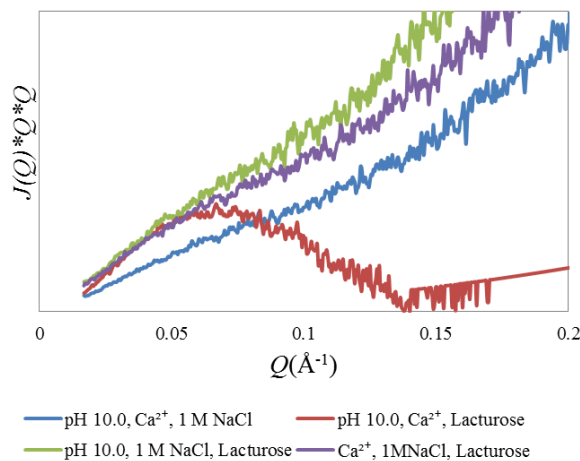


図2：種々の溶液条件下での Kratky plot。多量体化を促進する条件のうち、3条件を満たしている。

曲線となった。同様に 4 つの条件のうち 3 つを加えたものでは、高 pH、糖、カルシウム存在下でのみ

単量体と似た曲線となり、それ以外では、ランダムコイル様の構造となっていると考えられた。これらの結果は、4つの構成要素がすべてそろった時のみ多量体化が起こっており、その条件のうち、pHが高く、塩濃度が高い時に構造が大きく変化していることを示していた。また、すべての条件がそろわないと多量体化しないことから、糖結合ドメインへの糖及びカルシウムの結合が多量体化に必須であることを示していた。

単量体の立体構造解析より、糖結合ドメインであるドメイン1, 2と多量体化に関与するドメイン3の間にはイオン結合が存在しており、高塩濃度、高pHがそれらの相互作用を弱め、多量体化への構造変化を促進し、かつ糖結合ドメインへの糖結合が多量体化に寄与していると示唆された。

参考文献

- [1] T. Hatakeyama *et al.*, *J. Biochem.* **116**, 209 (1994).
- [2] T. Hatakeyama *et al.*, *J. Biol. Chem.* **270**, 3560 (1995).
- [3] T. Hatakeyama *et al.*, *J. Biol. Chem.* **282**, 37826 (2007).
- [4] T. Hatakeyama *et al.*, *J. Biol. Chem.* **271**, 16915 (1996).
- [5] S. Goda *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **77**, 679 (2013)

* sgoda@nagasaki-u.ac.jp

Insight into structural diversity of influenza virus hemagglutinin

Ki Joon Cho, Ji-Hye Lee, Sella Kim, Ji Hoon Yang, Jong Hyeon Seok, Eui-Ki Kim, and Kyung Hyun Kim*

Department of Biotechnology & Bioinformatics, College of Science & Technology, Korea University, Sejong 339-700, Korea

1 Introduction

The influenza virus surface protein, HA, is a prime target of the host immune response. HA0 is cleaved by cellular proteases into HA1 and HA2, a fusion-competent form and undergoes conformational changes at low pH [1]. We have solved the crystal structure of recombinant HA protein from a 2009pdm isolate, A/Korea/01/2009 (KR01) and complex structure of KR01 HA with the Fab fragment of a neutralizing monoclonal antibody GC0757 that binds to various H1 subtype strains. We observed a significant conformational difference between KR01 HA and other HAs derived from other influenza virus isolates, A/Thailand/CU44/2006 (CU44), A/Brisbane/59/2007 (BR59) and A/Gyeongnam/684/2006 (Gy684), including CA04, and DA01.

2 Experiments

KR01, CU44, BR59, and Gy684 HAs were produced in insect cells using recombinant baculovirus expression vectors. Active form of HA was purified by Ni-NTA, Mono Q ion-exchange and Superdex 200HR size exclusion chromatography. Crystals of KR01, CU44, BR59, and Gy684 HAs were screened by the hanging drop vapor diffusion method. Small single crystals of KR01 and CU44 HAs were obtained in 100 mM HEPES (pH 7.5), 20% PEG 3350, and 0.2 M NaCl at 4°C, and in 100 mM Tris-HCl (pH 7.0), 22% PEG, 0.2 M calcium acetate at 24°C, respectively, that diffracted to sufficiently high resolution. In the case of the complex of KR01 HA and Fab0757, 1 μ l of the complex (10 mg/ml) was mixed with 1 μ l of screening solution of 20% PEG3350 and 200 mM potassium iodide and incubated at 4°C. Diffraction data were collected with the crystals flash-cooled at 100 K in a stream of liquid N₂ in the mother liquor containing 22% glycerol using synchrotron radiation sources. The microcrystals of KR01 HA, CU44 HA and KR01 HA-Fab0757 diffracted to 2.7 Å, 2.5 Å and 2.8 Å resolutions, respectively, at beamlines BL-1A and BL-17A at Photon factory (Tsukuba, Japan). All data were processed and scaled using the HKL2000 program. The crystal structures of KR01 HA, CU44 HA and KR01 HA-Fab0757 were solved by molecular replacement [CCP4 or PHENIX]. Manual adjustment of the backbone and side chains was conducted in Coot. Crystallographic refinement was carried out using the program *refmac5*.

3 Results and Discussion

The crystal structure of KR01 HA revealed a V-shaped head-to-head arrangement, which is not seen in other HA proteins including CU44 HA. The KR01 HA-Fab0757 complex structure also exhibited a head-to-head arrangement of HA (Fig. 1). Both native and Fab complex

structures reveal different spatial orientation of HA1 relative to HA2, indicating that HA is flexible and dynamic at neutral pH (Fig. 2). Our structures provide important insight into conformational flexibility of HA that may have a significant impact on diverse conformations of HA1 over HA2.

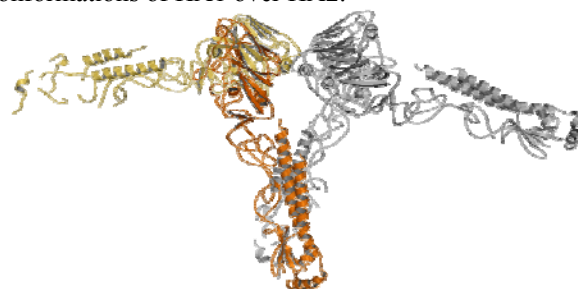


Fig. 1. Structure of KR01 HA. Head-to-head arrangement of KR01 HA in the asymmetric unit of the crystal (orange and yellow) and symmetry-related molecules (grey).

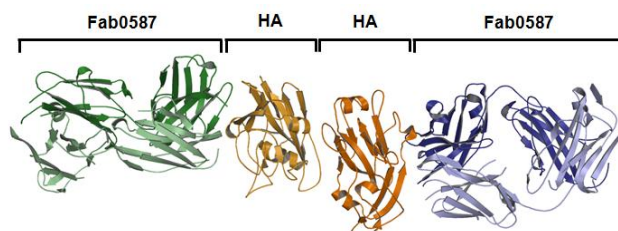


Fig. 2. Overall structure of KR01 HA-Fab0757 complex. Head regions of KR01 HA are colored in orange and light brown, heavy chains are blue and lime green, and light chains are light blue and aqua marine.

We postulate that KR01 HA on the virus surface adopts flexible conformations with substantially low energy barrier, as a loosely assembled trimer. It will be interesting to see whether the interactions of HA with adjacent HA molecules would have a direct effect on generating unusual conformations that we observe in this study. We targeted several amino acid residues that are located at the monomer-monomer interface as well as HA1-HA2 interface and mutation experiments are currently underway.

Acknowledgement

This work was supported by grants from Mid-career Researcher Program through NRF funded by the MEST (2010-0029242) and from Transgovernmental Enterprise for Pandemic Influenza in Korea (TEPIK, 2011-A103001).

References

- [1] Skehel, et al., *Annu Rev Biochem* (2000) **69**, 531-569.
- [2] Cho KJ et al., *J Gen Virol.*(2013) Online.

* khkim@korea.ac.kr

ATP による平滑筋細胞内ミニサルコメアリモデリング

ATP dependent remodeling of minisarcomere structure in vertebrate smooth muscle

渡辺 賢^{1*}, 石田行知², 木村雅子³, 竹森 重³, 中原直哉³

1 首都大学東京・人間健康科学研究科、〒116-8551 荒川区東尾久 7-2-10

2 文京学院大学・保険医療技術学部 〒356-8533 埼玉県ふじみ野市亀久保 1196

3 東京慈恵会医科大学・分子生理学講座 〒105-8461 東京都港区西新橋 3-25-8

Masaru Watanabe¹, Yukisato Ishida², Masako Kimura³, Shigeru Takemori³ and Naoya Nakahara³¹Tokyo Metropolitan University, Tokyo, 116-8551, Japan²Bunkyo Gakuin University, Fujimino, 356-8533, Japan³The Jikei University, Tokyo, 105-8461, Japan

1 はじめに

内臓器官の「うごき」を司る平滑筋細胞の収縮弛緩は、太いフィラメント（重合したミオシン）と、細いフィラメント（重合したアクチンに制御タンパク質が結合したもの）の滑り合いの程度によって調節されるのみならず、ミオシンやアクチンの重合・脱重合に伴う細胞内分布の量的・空間的变化—リモデリング—によっても調節されている。この様な筋収縮タンパク質フィラメントのダイナミックな振る舞いは、特に血管攣縮・気管支喘息などの病的平滑筋収縮に関与することが指摘されており、主にリモデリングにかかわる細胞内情報伝達機構に関心が集まっている。しかし、リモデリングによる平滑筋細胞内の筋フィラメント構造変化の実態は未だ不明である。その一つの理由として、平滑筋細胞では収縮フィラメント構造が散在しており、標本固定等の操作によりフィラメント構造そのものの変化が起こる可能性があるため、電子顕微鏡観察や生化学的手法による詳細な解析が困難であることが挙げられる。一方 X 線回折法は、筋フィラメント構造を「生きたまま」経時的に観察できる手法ではあるが、脊椎動物の平滑筋から得られる X 線回折像は極めて微弱であり定量的な解析が困難であると考えられてきた。

本研究代表者らは平滑筋収縮フィラメント構造変化そのものを探ることを目的として、シンクロトロン放射光の輝度の強い X 線の利用によりモルモット盲腸紐標本から経時的に X 線小角散乱像を得ることに成功した。また、盲腸紐標本に放射光を照射した際に得られる小角散乱像のうち幅広の赤道反射が、従来いわれてきた 11-12 nm 周期の細いフィラメント格子様配列のみではなく、13.5 nm 付近、22 nm 付近にピークを持つ 2 種類のミニサルコメア由来と考えられるフィラメント格子配列が存在するという結果を得、BL-15A 小角散乱ステーションにおける盲腸紐平滑筋の弛緩・収縮・硬直サイクルに伴う赤道反射プロファイルの変化を明らかにしてきた（平滑筋フィラメント格子構造定量解析の試み；2009G561）。そして細胞内 ATP 濃度減少により、赤道反射全体の強度が顕著に減弱し、ATP 再添加により一部回復するという、従来の生化学的研究から予測された結果とは全く異なるふるまいを示すことを見出した(2011

年日本生理学会大会—誌上開催—にて発表)。この事実、高エネルギーリン酸化合物による平滑筋細胞ミニサルコメア構造および配列の制御は、単離した筋収縮タンパク質フィラメントに対するそれとは異なったメカニズムによることを示唆する。

これを受けて本申請課題では、モルモット盲腸紐の細胞膜を化学的に破壊したスキンド標本を用いて、細胞内高エネルギーリン酸化合物濃度を人為的に変化させた際の赤道反射プロファイルの変化の詳細を定量的に解析し、ミニサルコメア構造・配列変化の実態を解明することを具体的な研究目的とした。

2 実験

1) 筋標本作成 実験当日又は前日に代表者の所属機関でモルモットから盲腸紐を摘出し、放射光実験施設へ搬入した。搬入後直ちに β -escin 処理により筋の細胞膜を破壊してスキンド標本作製、その後、標本を回折用チャンバーに取り付け、人工細胞内液灌流下に標本の力学応答を測定し、平滑筋の活動状態を安定化した。

2) X 線回折実験 a) 標本をチャンバーに固定した。標本の劣化を防ぐため 30°C の実験条件で人工細胞内液を灌流した。灌流開始後、照射位置を決定した。b) イメージングプレートに X 線回折像を記録（露出 5 分×3 回）。c) 標本を静止状態のまま灌流し、弛緩時の X 線回折像を経時的に記録（露出 5 分×3 回×3）d) 標本の細胞内 ATP 濃度を 1 時間位かけてほぼゼロまで低下させて硬直状態を惹起。標本の力学応答が定常状態に達した状態で X 線回折像を経時的に記録（露出 5 分×3 回×3）。e) 細胞内に ATP を再添加した状態で標本を弛緩させ、経時的に X 線回折像を記録（露出 5 分×3 回×3）。a) から e)（合計 4 時間）を繰り返し、回折像を蓄積した。Radiation damage を防ぐため、電動ステージ上に標本チャンバーを固定し、照射位置を移動させた。コントロール実験として弛緩状態で最後まで標本を灌流した際の X 線回折像も記録し、両者を比較検討した。

全ての記録画像は施設内の BAS-2500 で読み取り、電子メディアに保存し、研究代表者または共同研究者の所属機関で解析し、赤道反射ピークの位置と大きさの経時変化を定量的に算出した。同時に測定した力学応答から、収縮及び硬直条件における、構造—力学応答関係を検討した。

3 結果および考察

細胞内 ATP 濃度変化により、赤道反射全体の強度が顕著に減弱し、ATP 再添加により一部回復するという、従来の生化学的研究から予測された結果とは全く異なるふるまいを示すことを見出した。更に、同様の結果は、ミオシン ATP 結合・解離を特異的に阻害するプレバスタチン添加によっても得られた。この事実は、高エネルギーリン酸化合物による平滑筋細胞ミニサルコメア構造および配列の制御は、単離した筋収縮タンパク質フィラメントに対するそれとは異なったメカニズムによることを示唆する。現在までの解析の結果、14nm と 20nm にピークを持つ赤道反射の強度比の低下が硬直条件によく対応しており、筋フィラメント格子様構造が、筋硬直条件では攪乱していることが示唆された。

4 まとめ

ATP 濃度変化は、平滑筋細胞内ミニサルコメア構造のリモデリングに積極的に関与しており、平滑筋の収縮・弛緩制御メカニズムの一端を担っていることが明らかになった（本研究の一部は、2013 年 3 月に開催された物構研サイエンスフェスタでポスター発表した）。

* masaru@hs.tmu.ac.jp

Dose-Dependent Chromosomal Damage via Bystander Effect in Normal Human Fibroblasts Induced by Monochromatic X-ray Microbeams

Masao SUZUKI^{1*}, Narongchai AUTSAVAPROMPORN¹, Noriko USAMI²,
Toshie IIZUKA², Takeshi MURAKAMI¹ and Katsumi KOBAYASHI²

¹Res.Ctr.Charged Particle Therap., Natl. Inst. Radiol. Sci., Chiba 263-8555, Japan

²KEK-PF, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 Introduction

Most studies for radiation-induced bystander effect have been carried out using the microbeam and/or broadbeam irradiations with high linear energy transfer (LET) particle radiations and only limited data is available to understand bystander effects induced by low-LET electromagnetic radiations, such as X or gamma rays. However, the study for low-LET-radiation induced bystander effects can surely provide the important implications for evaluating risk such a low-dose (rate) exposure as the accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plants.

In this study we have been studying low-LET-radiation induced bystander cellular effects using X-ray microbeams. This year, we examined dose-dependent chromosomal aberrations via bystander effect to clarify mechanism(s) of radiation-induced bystander effects, extending to the last year's experiment.

2 Experiment

Early passaged (passage number 6-10) normal human skin fibroblasts obtained from the Riken BioResource Center were irradiated with the monochromatic 5.35-keV X-ray microbeams collimated with $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ at BL27B. Irradiations were carried out with 0.19, 0.38, 0.76 and 0.95Gy in each point using the 256 cross-stripe method described previously [1, 2]. Thirty minutes before irradiation, half of the dishes were treated with 18- α -glycyrrhetic acid (AGA), which is a specific inhibitor of gap-junction mediated cell-cell communication. At the irradiation period, cultures were confluent and allowed direct intercellular communication via the gap junction. We examined micronucleus (MN) formation as the indicators for chromosomal aberrations. The MN formation was detected using the cytokinesis block technique. Briefly, after irradiation cells were subcultured and allowed to grow in the presence of 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ cytochalasin B for 72 h incubation at 37°C. Then the cells were fixed in ethanol and stained with Hoechst 33342 solution. At least 500 cells were examined for each data point under a fluorescence microscope and only micronuclei in binucleated cells were scored as a damaged cell.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the dose-response formation of MN induced by X-ray microbeams. There observed no

significant difference between the absence and presence of AGA and the percent of the binucleated cells with MN was increasing to 2-4% as a dose-dependent manner. The results shown were beyond our expectation, because we can estimate that only 0.04% of total cells on the dish was irradiated directly with the X-ray microbeams by our 256 cross-stripe method [1, 2]. If MN formation could occur only in directly irradiated cells, the percent of MN formation could never go above 0.04%, assuming no bystander effects. There is evidence that the bystander effect via secreted factor(s) from the irradiated cells and/or medium, not gap-junction mediated cell-cell communication, plays an important role in inducing chromosomal aberrations in the case of low-LET X rays.

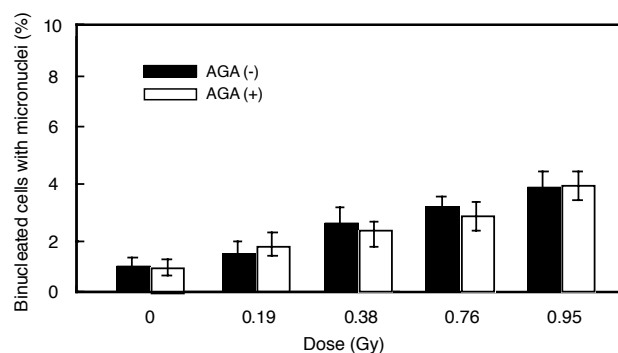


Fig.1: The Dose-dependent formation of MN in normal human fibroblasts irradiated with X-ray microbeams. Closed bars show MN formation with the absence of AGA and open bars show with the presence of AGA. The results were the means and standard deviations from the 3 independent beam times.

Acknowledgements

This study was supported in part by the JSPS KAKENHI Grant Number 23-01513, 18310042, 24620014 and the Quantum Beam Technology Program from the Japan Science and Technology Agency.

References

- [1] M. Suzuki *et al.*, Photon Factory Activity Report 2008 #26 Part B., 210 (2009).
- [2] N. Autsavapromporn *et al.*, *Radiat. Res.*, in press (2013).

* m_suzuki@nirs.go.jp

X-ray crystallographic analysis of the LEF1-Runx1-CBF β -DNA complex assembled on the enhancer of T cell receptor α chain gene

Masaaki SHIINA, Keisuke HAMADA, Taiko BUNGO, Mariko SHIMAMURA, Shiho BABA,
Kazuhiro OGATA*

Dept. of Biochemistry, Yokohama City University School of Medicine, 3-9 Fukuura, Kanazawa-ku,
Yokohama 236-0004, Japan

1 Introduction

Gene-specific transcription is involved in many cellular functions, and an understanding of its regulation mechanism will give impact on the large area of biological researches. Gene-specific transcription is initially regulated through assembly of transcription factor (TF)-DNA complex formed on gene enhancers.

To understand the mechanism by which TF-DNA complex formation is regulated, we have been studying the T cell-specific TF-DNA complex formed on the *T cell antigen receptor (TCR) α chain* enhancer.

This complex is known to contain multiple TFs such as LEF1, Runx1, Ets1, CBF β , CREB, etc., which synergistically bind to the *TCR α* enhancer, activating gene transcription. We have engaged in structural and functional analyses of the higher-order TF-DNA complex formed on the *TCR α* enhancer. We have already solved high and low resolution structures of the Ets1-Runx1-CBF β -DNA and (Runx1-CBF β)₂-Ets1-DNA complexes, respectively, and now have started crystallographic analyses of the LEF1-Runx1-CBF β -DNA complex formed on the *TCR α* enhancer.

2 Experiment

Bacterially expressed TFs, LEF1, Runx1 and CBF β , were purified and mixed with double-stranded DNA containing *TCR α* enhancer sequence in an equal molar ratio. The complex formation was checked by electrophoretic mobility shift assay (EMSA) and SDS-polyacrylamide gel electrophoresis. Then the complex solution was subjected to initial crystallization screening using Matrix, a crystallization reagents kit for nucleic acids (Hampton Research). By modifying crystallization conditions and procedures, we obtained crystals of LEF1-Runx1-CBF β -DNA complex, and the obtained crystals were soaked in cryoprotectant solutions, followed by flash-cooling in a stream of cold nitrogen gas at 100 K. Diffraction images were collected with synchrotron radiation at BL-5A and BL-17A in Photon Factory and were processed using HKL2000.

3 Results and Discussion

The crystals belong to the trigonal space group $P3_1$ or $P3_2$, with unit cell dimensions of $a = b = 92.8$ Å, $c = 75.3$ Å. The crystals were relatively resistant to a damage by

X-rays and diffracted to 3.1 Å. The structure of the complex showed that a DNA molecule is kinked by the HMG domain of LEF1 and forms pseudo-continuous helix with overhanging ends paired. Although a weak but clear presence of cooperative DNA binding between LEF1 and Runx1 was shown by EMSA, we could not observe inter-molecular interaction between them in the crystal structure of the complex at the current resolution. Accordingly, we are trying to improve resolution and diffraction quality of the crystals. In parallel, we are performing functional analyses of this complex using site-directed mutagenesis based on the crystal structure.

Table 1: Data-collection statistics of LEF1-Runx1-CBF β -DNA complex

Beam-line	BL-5A
Wavelength	1.00
Resolution (Å)	50.0-3.1
Space group	$P3_1$ or $P3_2$
Unit-cell parameters (Å)	
a	92.8
b	92.8
c	75.3
α, β, γ	90°, 90°, 120°
No. of reflections	
Observed	73881
Unique	12791
Completeness (%)	100 (97.7) [#]
$I/\sigma(I)$	25.7 (4.4) [#]
R_{merge} (%)	6.0 (45.1)

[#] Numbers in parentheses refer to data for high resolution outer shell 3.15-3.10 Å

* ogata@med.yokohama-cu.ac.jp

横紋筋節構造の安定性と廃用性萎縮

Stability of sarcomere structure of striated muscle and its disuse degeneration

竹森 重^{1*}、横溝駿矢^{1,2}、山内秀樹³、山口真紀¹、中原直哉¹木村雅子⁴、渡辺 賢⁵、大野哲生¹、石田行知⁶¹東京慈恵会医科大学・分子生理学〒105-8461 港区西新橋 3-25-8²東海大学大学院・体育学研究科〒259-1292 平塚市北金目 4-1-1³東京慈恵会医科大学・分子生理学講座・体力医学研究室〒182-0022 調布市国領町 8-3-1⁴女子栄養大学栄養学部・統合生理学〒350-0288 坂戸市千代田 3-9-21⁵首都大学東京・健康福祉学部/大学院人間健康科学研究科〒116-8551 荒川区東尾久 7-2-10⁶文京学院大学大学院・保健医療科学研究科〒356-8533 ふじみ野市亀久保 1196Shigeru Takemori^{1*}, Shunya Yokomizo^{1,2}, Hideki Yamauchi³, Maki Yamaguchi¹,
Naoya Nakahara¹, Masako Kimura⁴, Masaru Watanabe⁵, Tetsuo Ohno¹, Yukisato Ishida⁶
1Jikei Univ. Sch. Med. Dept. Molecular Physiol., Minato-ku, 105-8461, Japan.

2Tokai Univ. Graduate Sch. Physical Education, Hiratsuka, 259-1292, Japan

3Jikei Univ. Dept. Mol. Physiol. Physical Fitness Lab. Choufu, 182-0022, Japan

4Kagawa Nutrition Univ. Dept. Integrative Physiol. Sakado, 350-0288, Japan

5Tokyo Metropolitan Univ. Fac. Health Sciences, Arakawa-ku, 116-8551, Japan

6Bunkyo Gakuin Univ. Graduate Sch. Health Care Science, Fujimino, 356-8533, Japan

1 背景

横紋筋は筋節構造と呼ばれる生体内ではまれにみる結晶（液晶）様規則構造にアクチン・ミオシンをはじめとする筋タンパクを溶液中では実現不可能な高密度に配列し、分子集団の協同的な振る舞いを制御して収縮・弛緩の機能状態変化を実現している。筋節構造構築自体が、このように多くの労力（自由エネルギー）をつぎ込んで維持されているものだから、その変調は容易に起こり、多くの深刻な機能不全をひき起こす。たとえば、心臓を構成する心筋では、筋節の構成タンパクのちょっとした異常（変異）が、心筋症という致命的な疾患に繋がるし、加齢による骨格筋の萎縮（サルコペニア）は超高齢化社会の時代を迎えた現代日本での国民生活の質を脅かし、大きな問題として注視され始めている。生体の統合された機能の発現に関わる要素はゲノム解析前に期待されたほどに単純なものでなく、構造と機能の繊細な連関はまだまだ解明にほど遠い。たとえばゲノムの変異に起因する心筋症には多くの原因変異が知られており、それらの変異別にどの様に病態が形成されるのかは不明である。このような問題に向き合うためには、筋節の規則構造のどの要素がどのような機能に繋がっているのかを明らかにする必要があるのだが、横紋筋における収縮とその制御の仕組みはその大まかなアウトラインが分かった段階に長くどまっているのが現実である。

そこで我々のグループでは筋節構造を保った筋標本を用いて、微細な構造的変調と機能変調との関連を追及する研究を行っている。ここでは、心筋症モ

デルと、除神経筋モデルについて行った研究の成果を報告する。

2 実験

心筋症モデル 肥大型心筋症を起こす原因として知られる二種類の変異トロポニン（K244D, K247R）を作成し、健全な心筋のトロポニンと入れ替えて、弛緩条件（BDM 存在下）と収縮条件（BDM 非存在下）での X 線回折像から、筋節内の筋タンパクの立体配置の変化を調べた。

除神経筋モデル 除神経手技により導入した人為的廃用が引き起こすごく早期の構造変化を利用して、構造変調と機能変調との連関を調べた。それぞれ筋標本は研究室で細胞膜を除去する処理を施し、BL-6A ステーションに持ち込んでイメージングプレートを用いて二次元回折像を記録した。

3 結果および考察

心筋症モデル ここに用いた二種類の変異トロポニン（K244D, K247R）は、最大収縮力を増大させる効果がある。われわれの分子動力学シミュレーションの結果では、変異トロポニンが結合するトロポミオシンが細いフィラメント上で過剰に変位するようになっていた。この過剰な変異が太いフィラメントから突出するミオシン頭部によるトロポミオシンの変位を Wild のものより過大にして、より強い収縮状態にすることが予測された。このより強い収縮状態の結果として、最大収縮張力の増大は説明できる。

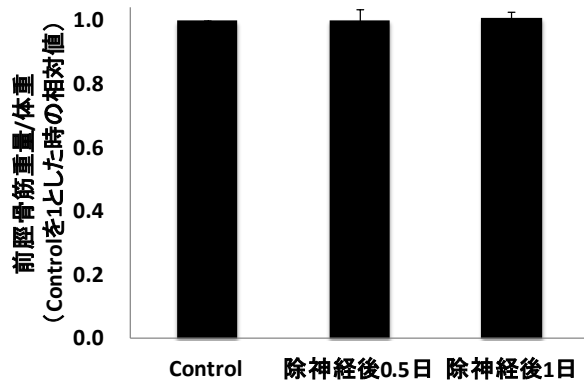
今回の変異トロポニンを組み込んだ筋標本（心筋症モデル）において、弛緩条件と収縮条件との間で

トロポニンからトロポミオシンへの過大な変位伝達が起こることが確認された。トロポミオシンの変位が大きすぎることで、より強いミオシン頭部の突出を許しているという分子動力学予測の結果が支持された。

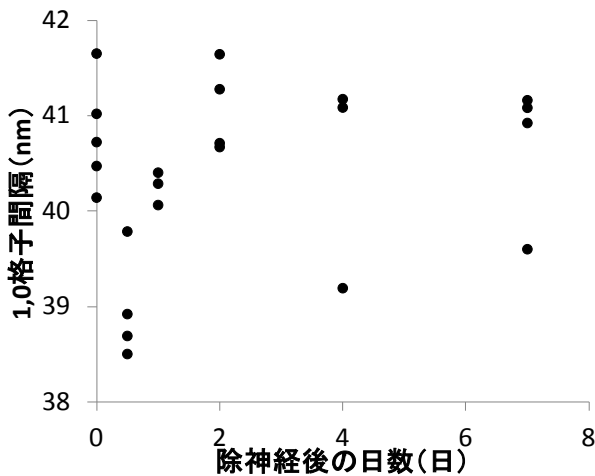
除神経筋モデル 除神経処置は1日以内の筋には重量変化として確認されるような変化を引き起こさなかった。

生理学的な意味だけではない有用性があることが示された。

* sml@jikei.ac.jp



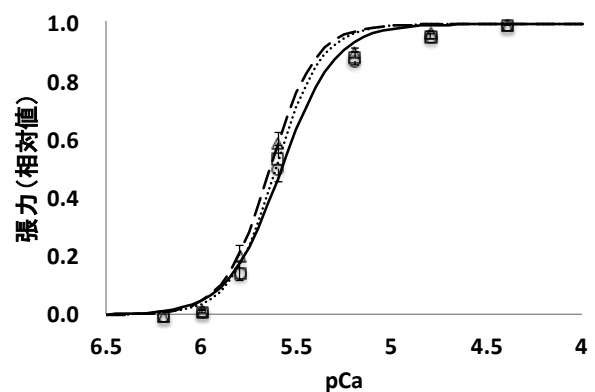
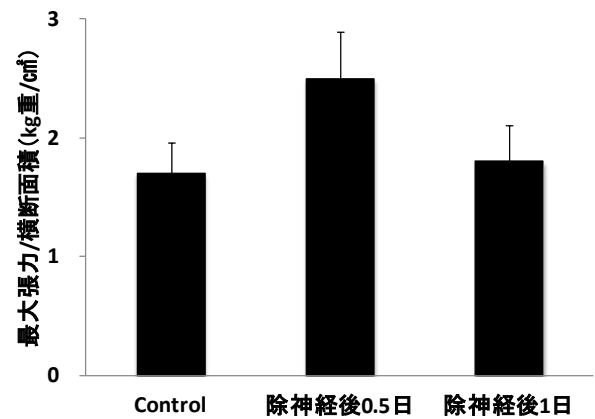
このように顕著な廃用性萎縮が始まる前の早期の除神経筋でも、弛緩時の太いフィラメントの間隔には一旦狭まる一過性の変化が見られた。太いフィラメントと細いフィラメントとの間隔は、筋節構造の中でのミオシンとアクチンの収縮性相互作用を変調させる大きな要因の一つである。



この現象は子午線上の太いフィラメントからの反射の赤道方向への広がりを伴っており、筋フィラメントの微細規則構築の乱れとともに起こっていた。この間筋標本の定常収縮張力とその Ca^{2+} イオン感受性を調べると、右に示すようになった。

4 まとめ

横紋筋筋節の規則構造には単に収縮タンパク質であるミオシンとアクチンを高密度に集積する以上の役割があることが、横紋筋の特性と構造との相関から強く期待される。張力発生という生理的な特性と規則構造との連関を探求するためのモデルとして、心筋症モデルと除神経モデルは、それぞれの医学・



制限酵素 *Hind*III の時分割結晶構造解析Time-resolved crystal structure analysis of restriction endonuclease *Hind*III河村高志², 小林朋希¹, 渡邊信久^{1,2,*}¹名古屋大学工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町²名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町Takashi Kawamura² and Tomoki Kobayashi¹ Nobuhisa Watanabe^{1,2,*}¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan²Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

1 はじめに

制限酵素は原核生物のもつ防御因子であり、現在遺伝子工学に欠かせないツールでもある。その DNA 切断反応は、加水分解によるリン酸エステル切断反応である。これを触媒する制限酵素のメカニズムは、結晶構造解析の結果からいくつか提案されている。特に、結晶構造中に金属イオンが見出されることの多い二つのサイト (A サイト, B サイト) があり、二つのサイトが切断反応に必要なのか、制御に必要なのか不明であった。

われわれは、*Hind*III・DNA 複合体の結晶を用いて、制限酵素の反応メカニズムの解明を試みた。具体的には、金属イオンを含んだ抗凍結剤に *Hind*III 結晶を浸すことにより、結晶内で反応を進行させる系を作成し、浸してから凍結までの時間を制御することで、反応の進行を時分割した構造解析を行った。

2 実験

*Hind*III の時分割測定のためには、複数個の結晶が、活性部位の構造を検討できる程度の質で得られることが必要であった。このため、*Hind*III の結晶化条件の再検討を行った。得られた結晶を、いくつかの濃度の $MnCl_2$ を含んだ抗凍結溶液に対し、ソーキング時間をさまざまに変えて、凍結して X 線回折測定を行った。位相決定は、*Hind*III の構造をモデルにした分子置換法を用い、2.0~2.5 Å 程度の分解能で構造を決定した。

3 結果および考察

結晶の質の再検討の結果、以前のパッキングの結晶は再現性が得られず、新しいパッキングの結晶を用いた。非対称単位中には *Hind*III・DNA 複合体の 2 量体が更なる 2 量体を形成し、さらに *Hind*III と結合していない DNA が、結合している DNA に連なって結晶中を貫く形となっていた。抗凍結剤に含まれる $MnCl_2$ 濃度は 1mM 程度が反応制御に容易であった。この濃度で、ソーキング時間 25 秒, 40 秒, 60 秒, 230 秒後および $MnCl_2$ を含まない条件 (0 秒後) での構造を決定した。

活性部位には、 Mn^{2+} イオンと思われるピークがあり、ソーキング時間が長いほどピークは大きくなった。ピークは A サイトで 25 秒後から増大し、B サイトで 40 秒後から増大した。230 秒後には両サイトのピーク高さは同程度であった。また DNA が切断されたことを示す電子密度が、60 秒後には観測され始め、230 秒後には完全に切断されていた。この切断反応に使われた水分子は、40 秒後の結晶構造中では Mn^{2+} イオンに配位して、 S_N2 反応の立体配置に観測されていた。

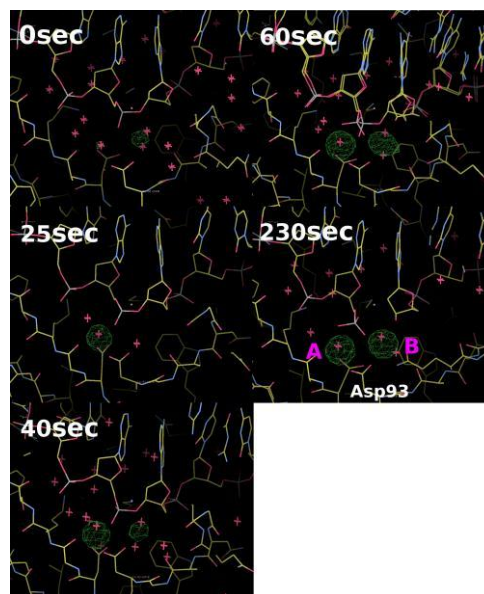


図1：活性部位における金属イオンの電子密度差マップの時間変化

4 まとめ

*Hind*III の DNA 切断反応が、 Mn^{2+} イオンが B サイトに検出されてから開始されたことから、この実験結果は金属イオンが二つ必要である 2 金属反応モデルを支持している。詳細な解析は進行中である。

* nobuhisa@nagoya-u.jp

ヒストンシャペロン TAF-I β -ヒストン H3-H4 複合体の結晶構造解析 Structural analysis of histone chaperone TAF-I β complexed with histone H3-H4.

赤井祐介¹, 千田俊哉^{1,*}

¹ 高エネルギー加速器研究機構, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yusuke Akai¹ and Toshiya Senda^{1,*}

¹High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

真核生物のゲノム DNA は、ヒストン複合体に巻き付けてヌクレオソーム構造を形成している。ヒストンは細胞内外のシグナルに応答して、アセチル化などの翻訳後修飾を受け、この翻訳後修飾がエピジェネティック情報として細胞分裂を経て親細胞から娘細胞へ継承される必要がある。エピジェネティック情報を持つヒストン分子の伝達様式には、ヒストン H3-H4 二量体が運搬される半保存的な分配、ヒストン(H3-H4)₂ 四量体が運搬される保存的な分配があると考えられている。我々は、ヌクレオソームの分解・再構築を制御するヒストンシャペロン及びその複合体の結晶構造解析に基づいて、親ヌクレオソームのヒストン(H3-H4)₂ 四量体が 2 つのヒストン H3-H4 二量体に分割され、2 本の娘鎖 DNA に等分配されることで、エピジェネティック情報を娘細胞へ均等に分配する半保存的複製モデルを提唱してきた[1]。その一方で、ヒストン(H3-H4)₂ 四量体として運搬される保存的複製の実験結果も示されており、ヒストン H3-H4 上のエピジェネティック情報伝達機構は未だ解明されていない。そこで我々は、ヒストン(H3-H4)₂ 四量体運搬によるエピジェネティック情報伝達の分子機構を明らかにするため、ヒストンシャペロン TAF-I β とヒストン(H3-H4)₂ 四量体の特異的な相互作用に着目し、ヒストンシャペロン TAF-I β -ヒストン(H3-H4)₂ 複合体の X 線結晶構造解析を行っている。

2 実験

TAF-I β とヒストン(H3-H4)₂ 四量体は、大腸菌内で大量発現させた後、イオン交換クロマトグラフィーやゲル濾過クロマトグラフィーを用いて精製した[1,2]。精製した TAF-I β とヒストン(H3-H4)₂ 四量体をモル比 1:1 で混合することで複合体試料を調製し、ハンギングドロップ蒸気拡散法にて結晶化を行った。2.0 M 硫酸アンモニウムの結晶化条件にて約 200 ミクロンの結晶が得られた。得られた結晶を用いて、クライオプロテクタントの選定やソーキング時間・温度の最適化などを系統的に行った。

3 結果および考察

30% グリセロールを含むクライオプロテクタント溶液に約 1 分間ソーキングし、PF-AR NE3A にて回

折実験を行った。その結果、約 4.8 Å 分解能の X 線回折データを収集した(表 1)。回折データは、XDS 及び XSCALE のプログラムを用いてデータ処理を行った。結晶の晶系は六方晶に属し、 $a = b = 109.85$ Å, $c = 277.96$ Å, 空間群 $P6_122$ の結晶であることが明らかになった。構造既知である TAF-I β とヒストン(H3-H4)₂ 四量体を初期モデルとして分子置換法を行ったが、有意な解を得る事はできなかった。現在、TAF-I β とヒストン(H3-H4)₂ 四量体の保存性の低い領域を除いたコンストラクトを作製して、複合体の物理科学的性質を検証しながら、種々の複合体の結晶化を行っている。

表 1. X 線回折強度データの統計値

Space group	$P6_122$
Cell dimensions	
a, b, c (Å)	109.85, 109.85, 277.96
α, β, γ (°)	90, 90, 120
Resolution (Å)	15.0-4.8 (5.08-4.80)
R_{merge}	0.113 (0.470)
$I/\sigma(I)$	17.11 (6.60)
Completeness (%)	98.0 (100.0)
Software	XDS
Beamline	PF-AR NE3A

括弧内は最外殻の分解能に対する値である。

4 まとめ

TAF-I β -(H3-H4)₂ 複合体の結晶化、及び X 線回折データの収集に成功したが、未だ構造決定には至っていない。現在、蛋白質のアミノ酸配列の最適化や結晶化条件を再検討することで結晶の品質を改善させると共に、高分解能のデータの収集を行っている。

謝辞

本研究は PF のスタッフの方々にサポートして頂きました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] R. Natsume *et al.*, *Nature* **446**, 338-341 (2007).
[2] S. Muto *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 285-290 (2007).

* toshiya.senda@kek.jp

制限修飾系メチル化酵素 *M.HindIII* の構造解析 Structural analysis of restriction-modification system methyltransferase *M. HindIII*

河村高志^{1,*}, 渡邊信久^{1,2}

¹名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

²名古屋大学工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Takashi Kawamura^{1,*} and Nobuhisa Watanabe^{1,2}

¹Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

²Graduate School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

1 はじめに

制限修飾系は制限酵素と修飾酵素で構成され、原核生物の防御因子として知られている。制限酵素は、外来 DNA を切断することにより進入を防ぐとされ、その配列認識特異性から、遺伝子工学実験のツールとして利用されてきた。他方修飾酵素は、制限酵素が働く前に自らのゲノム DNA にメチル化修飾を施し、保護する役割を担うとされている。二つの酵素はセットで働く必要があり、とくに修飾酵素の働きが失われるとその生物は死んでしまう。じっさい、制限酵素を遺伝子組換えにより大量発現する際には、修飾酵素の共発現が必要である。

修飾酵素は、制限酵素と同様、DNA 配列を認識する分子であるが、いままでに制限酵素との配列認識を比較された例はなかった。本研究では、制限酵素 *HindIII* に対応する修飾酵素 *M. HindIII* の構造解析を行い、制限酵素との配列認識の種類や、特異性について構造から検討することを目的とした。

2 実験

修飾酵素 *M. HindIII* は、*HindIII* 発現用プラスミドに組み込まれていた遺伝子を、新たなプラスミドに組み込んで大量発現させた。C-末端 His-tag 融合型たんぱく質として精製し、結晶化条件のスクリーニングを行った。得られた結晶を回折測定に用いた。位相決定には *M. RsrI* の立体構造をモデルにした分子置換法を用いた。

3 結果および考察

M. HindIII は低塩濃度条件化では不安定であり、大量発現後の大腸菌からの抽出には500 mM の NaCl を含む溶液として扱い、陽イオン交換の際には150 mM まで NaCl 濃度を低下させる代わりに、10% v/v glycerol を添加した。PEG を沈殿剤とした結晶化条件で *M. HindIII* 結晶は油滴生成のち結晶化した。X 線回折測定の結果、2.4 Å の回折データを得た。分

子置換のモデル構造は、配列相同性が21%と低かったものの、モデル構築と精密化と位相改良を繰り返して、50残基程度のディスオーダー領域を除いて構造決定した。

M. HindIII は結晶の非対称単位中に、2分子存在し、2量体を形成していた(図1)。この折りたたみは、制限修飾系の修飾酵素の中ではβ型に属し、この酵素群に特徴的である TRD ドメインが保存されており、DPPY モチーフ、FxGxG モチーフが近接して活性部位を形成していると予想された。類似構造はモデルとして用いた *M. RsrI* のほか、*M. MboIIA*、*M. PvuII* などのβ型の修飾酵素があった。

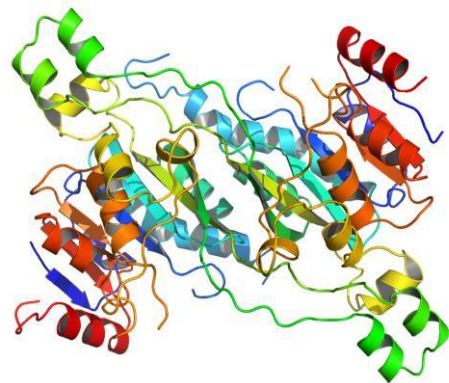


図1：非対称単位中の *M. HindIII* 2量体

4 まとめ

β型の修飾酵素は未だに DNA 結合型の結晶構造は決定されておらず、*M. HindIII* の DNA 複合体構造の決定を今後も目指す。また、既知の構造との比較から DNA 認識について考察するためには、他のαおよびγ型の修飾酵素との比較が必要である。

*t.kawamura@nusr.nagoya-u.ac.jp

病原性バチルス属細胞骨格因子の立体構造解析 Structural Analysis of cytoskeletal proteins in *Bacillus cereus*

林 郁子*

横浜市立大学、〒230-0045 神奈川県横浜市鶴見区末広 1-7-29

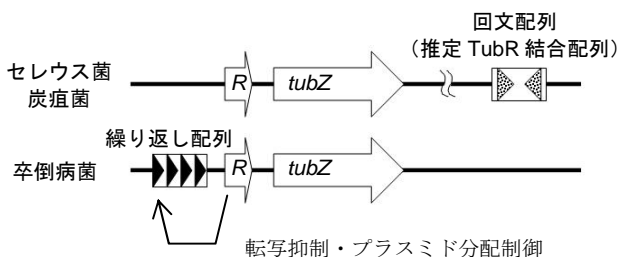
Ikuko Hayashi

Yokohama City University, 1-7-29 Suehiro, Tsurumi, Yokohama, Japan

1 はじめに

近年原核生物の中にも細胞骨格因子が存在することが明らかになり、真核生物同様に細胞分裂や染色体分配において中心的な役割を果たすことがわかってきた。しかし異なる細菌間で関連分子が保存されない等の理由から、細胞分裂や遺伝子分配の分子機構はほとんど明らかになっていない。私達はグラム陽性細菌の中でもモデル生物であるバチルス属に焦点をあて構造機能解析を行っている。原核生物におけるチューブリン相同蛋白質 TubZ について、TubZ がモーター蛋白質として関与する毒素プラスミドの分配機構を原子レベルで明らかにすることを旨とする。本課題は将来的に病原性バチルス菌に対する創薬研究において分子基盤となることも期待できる。

病原性バチルス属に分類される炭疽菌やセレウス菌はヒトに対して壊死や食中毒をもたらす毒素を分泌する。これらの毒素遺伝子はすべて類似の低コピー数プラスミド pXO1 にコードされ、その継承が病原性を維持する要素の一つと考えられる。近年 GTP 加水分解酵素 TubZ が pXO1 の維持に関与することがわかってきた。TubZ は新規のプラスミド分配因子 (III 型) で、同じオペロン内の DNA 結合蛋白質 TubR と協同的にプラスミド分配を行うと推定されている (図 1)。これまでに近縁種の卒倒病菌で TubZ と TubR の結晶構造解析が行われているが [1, 2]、炭疽菌やセレウス菌の TubR は卒倒病菌とは異なる DNA 認識配列をもつなど、違った分子機構をもつことが示唆される。私達はセレウス菌の TubR と TubZ について分子生物学的解析と並行して結晶構造解析による立体構造決定を行うことにより、分子機構の解析を目指している。



2 実験

セレウス菌の *tubZ* 遺伝子は *Bacillus cereus* ATCC10987 株の DNA から PCR により増幅し、pET21d に挿入した。野生型 TubZ をサーモリシンで限定分解することにより、安定に存在できる 1-389 アミノ酸残基の領域を結晶化に用いることとした。結晶化はフリーの状態ばかりでなく、GDP や GTP γ S 存在下で行った [3]。まず apo 型のセレノメチオニン導入された TubZ について : 0.1 M BisTris (pH 5.6), 0.2 M MgCl₂, 30% PEG 4000 の条件により結晶化した。高エネルギー加速器研究機構 KEK NW12A ビームラインを利用して多波長異常分散法により位相を決定し、2.1 Å の分解能で立体構造を決定した。空間群は P2₁ ($a = 54.8$ Å, $b = 66.0$ Å, $c = 58.4$ Å, $\beta = 106.9^\circ$) であった。また GTP 結合型の立体構造決定のため GTP アナログである GTP γ S を用いて結晶化を行ったところ、0.1 M MES (pH 5.5), 1 mM MgCl₂, 1 mM GTP γ S, 50% PEG 400 の条件で結晶が得られた。空間群は P2₁ ($a = 48.8$ Å, $b = 76.0$ Å, $c = 96.9$ Å, $\beta = 104.6^\circ$) であった。大型放射光施設 SPring-8 の BL26B ビームラインにて分子置換法により分解能 1.9 Å の結晶構造を決定した。TubZ には GDP が結合していたため (下記結果項を参照)、上記の GDP 結合型の結晶に GTP γ S のソーキングを行うことにより GTP 結合型の結晶構造を分解能 3.3 Å にて決定した。空間群は P2₁ ($a = 49.5$ Å, $b = 76.4$ Å, $c = 97.6$ Å, $\beta = 105.2^\circ$) であった。

3 結果および考察

図 2 に apo 型 TubZ の結晶構造 (a) と GDP 結合型 TubZ の結晶構造 (b) を示す [4]。apo 型の結晶構造においてヌクレオチド結合領域は高い B ファクターを示し、そのなかでも T2 と T3 とよばれるループ領域では電子密度が見えなかった。一方 GDP 結合型の結晶構造においては GDP 結合領域の電子密度が観察された。C 末端の最後のヘリックス (H11) の構造変化を除いては apo 型と GDP 結合型の結晶構造はほぼ同じであった (図 1 (c))。

図 1 : 病原性バチルス属のプラスミド分配 *tubRZ* オペロン。

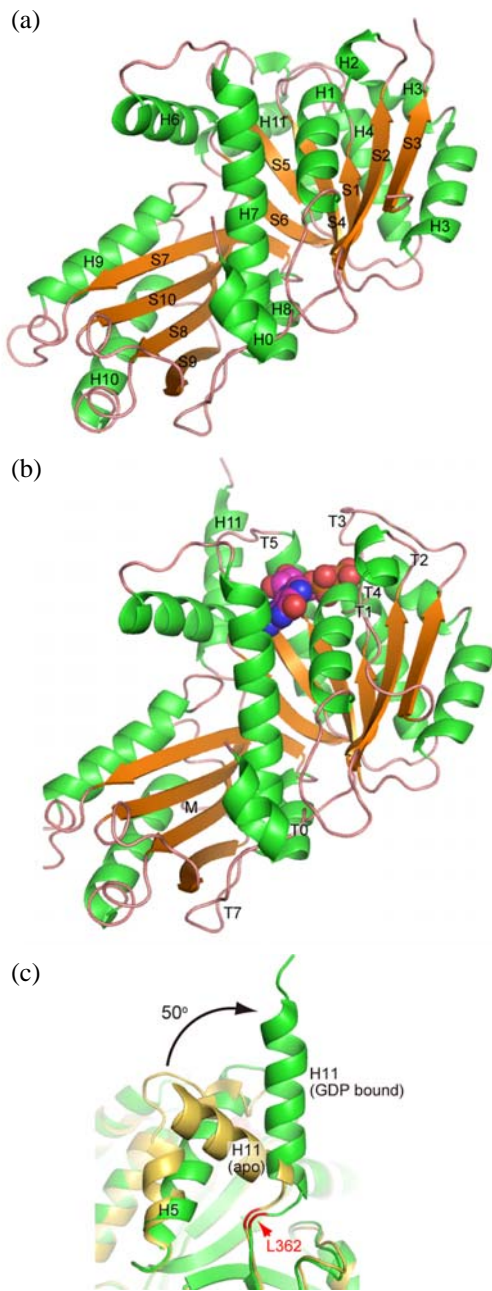


図 2 : セレウス菌 TubZ の結晶構造
 (a) apo 型 TubZ の結晶構造。2 次構造もあわせて示す。
 (b) GDP 結合型 TubZ の結晶構造。GDP 認識に関わるループおよび H11 もあわせて示す。
 (c) H11 における構造変化。L362 を中心にして H11 ヘリックスが 50 度回転している。

難分解性 GTP アナログである GTP γ S を用いたにもかかわらず、TubZ は GDP に結合していたことから (図 2 (a))、私達は TubZ が結晶化したのちに GTP γ S を加水分解したのであろうと推定した。結晶

格子中では TubZ の分子間で水素結合が形成しており (図 2 (b, c))、分子間の距離は近縁種である卒倒病菌 TubZ 繊維の電子顕微鏡観察において観察された TubZ の分子間距離と類似していることから[2]、この結晶構造は TubZ の重合状態を反映しているものと考えた。実際、この水素結合に関わる残基 (R85, E238, E332) に関して変異を導入し TubZ の GTP 加水分解能を生化学的に調べたところ GTP 加水分解能が失われたことから、セレウス菌 TubZ の繊維状構造における分子認識機構の知見を得たと考えている[4]。これらの残基すべてが近縁種 TubZ に保存されているわけではないこと、GTP 加水分解を促進する塩基性残基がセレウス菌において未だ見つかっていないことから、繊維状構造を反映する GTP 結合型 TubZ の結晶構造の決定が待たれるところであり、私達は現在それに向けて結晶化に取り組んでいる。

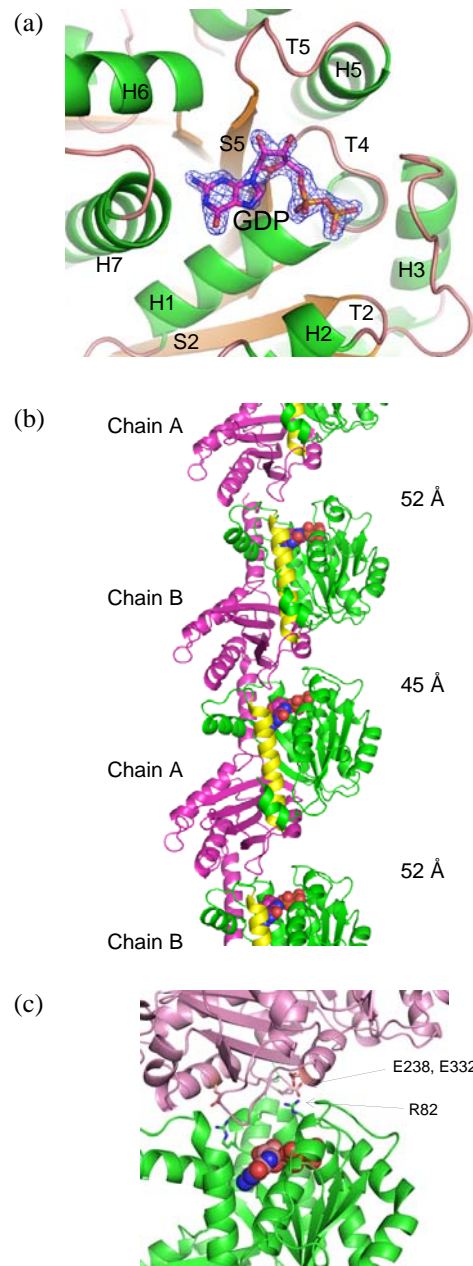


図3 : TubZ の繊維状構造

- (a) TubZ 結晶構造中のヌクレオチドの電子密度。
GTP γ S が加水分解されて GDP の電子密度が観察された。
- (b) 結晶格子中の TubZ 分子の並び。N 末端ドメイン (GTP 結合ドメイン) を緑色で、C 末端度面をピンクで示す。各分子間の距離を右に示す。分子間距離 45 Å の分子表面に置いて水素結合が観察された。この距離は卒倒病菌における TubZ 繊維の分子間距離と類似する。
- (c) TubZ 分子間における水素結合。R85 側鎖は E238、E332 側鎖と水素結合を形成する。

4 まとめ

セレウス菌 TubZ の結晶構造を決定するとともに、重合反応に関わる分子認識残基を決定した。病原性バチルス属のなかでも TubZ の配列相同性は 30% 足らずであり、相互作用に関わるアミノ酸残基が決して保存されているわけではないことから、結晶構造解析による活性型の立体構造決定の必要性がある。本課題は原核生物の遺伝子分配機構を明らかにする基礎研究であるとともに、今後毒素遺伝子分配を阻害する薬剤開発のターゲットともなりうる応用研究である。

謝辞

この結晶構造解析の結果は、PF スタッフの方々のサポートがあって得られたものです。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] Ni *et al.*, *Proc Natl Acad Sci USA*, **107**, 11763-11768 (2010).
- [2] Aylett *et al.*, *Proc Natl Acad Sci USA*, **107**, 19766-19771 (2010).
- [3] Hoshino *et al.*, *Acta Cryst.* **F68**, 1550-1553 (2012).
- [4] Hoshino & Hayashi, *J Biol Chem*, **287**, 32103-32112 (2012).

* ihay@tsurumi.yokohama-cu.ac.jp

トマトモザイクウイルスのゲノム複製阻害因子 Tm-1 の結晶構造解析 Crystal structure of the tomato mosaic virus resistance protein Tm-1

加藤悦子^{1,*}, 毛塚雄一郎²

¹(独)農業生物資源研究所、〒305-8602 つくば市観音台 2-1-2

²岩手医科大学・薬学部、〒028-3694 岩手県紫波郡矢巾町西徳田 2-1-1

Etsuko Katoh^{1,*} and Yuichiro Kezuka²

¹NIAS, 2-1-2 Kannondai, Tsukuba, 305-8602, Japan

²Iwate Medical Univ., 2-1-1 Nishitokuta, Yahaba, shibagun, 028-3694, Japan

1 はじめに

トマトの Tm-1 タンパク質はトマトモザイクウイルス(ToMV)の複製タンパク質に結合して増殖を阻害する因子である。Tm-1 は BLAST 検索の結果、N 末端に機能未知タンパク質を、C 末端に TIM-barrel 様構造を持つことが示唆された。近年、Tm-1 の N 末端領域が ToMV RNA 複製の阻害重要であることが示唆されたことから、この領域 (Tm-1(1-431)) について立体構造を決定した。

2 実験

ToMV の複製阻害領域と予測される領域 (M1-S431 : Tm-1(431))を実験的に決定し、そのタンパク質の精製条件を決定した[1]。得られた Tm-1(431)について、沈殿化剤 : 7.5%(w/v) PEG8000, 0.4 M ammonium tartrate dibasic を用いたハンギングドロップ法により 20°Cで結晶化を行った。位相決定は、SeMet 化 Tm-1(431)タンパク質を用いた MAD 法により行った。データ処理および構造の精密化は定法により行った。

3 結果および考察

Tm-1(431)は 2 つの $\alpha\beta$ ドメイン(NN ドメイン : 1-201 および NC ドメイン : 211-431)で構成されており、そのうち NN ドメインで 2 量体を形成していることが分かった (図)。NN および NC ドメインの間および、Leu80-Ala89 は、電子密度が観測できず、柔軟性に富むループ (図の赤破線で示した領域) であることが予想された。Leu80-Ala89 は ToMV との共進化の過程で正に選択を受けた領域 (図の赤で示した領域) に含まれていることから、この領域が ToMV の複製タンパク質の認識に関与していることが予想された。Tm-1(431)の構造から NN ドメインは、安定構造を形成していること、またこのドメインだけで ToMV RNA 複製阻害能があることが明らかとなった。

Tm-1 は他の植物や菌類にもホモログが存在していることから、ToMV RNA 複製阻害能以外にも本来の機能があることが予想される。そこで、立体構造の相同性を DALI により調べた結果、NN ドメインは UDP-GlcNAc 2-epimerase と、NC ドメインはリボース結合タンパク質と類似性が高いことが分かった。

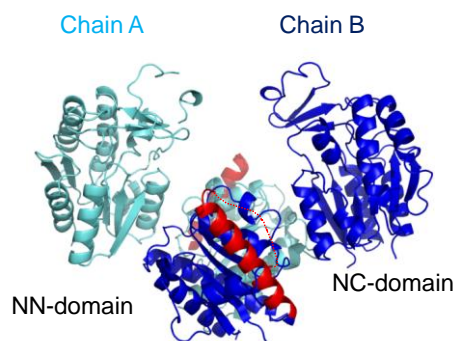


図 : Tm-1(431)の立体構造

4 まとめ

ToMV 複製阻害因子 Tm-1 の阻害ドメインの立体構造を決定した。阻害活性に重要と思われる領域は、柔軟性に富むループを形成していることが明らかとなった。今後は、Tm-1 と ToMV 複製タンパク質との複合体構造解析を行い、Tm-1 の ToMV 複製阻害機構の解明を目指したい。

謝辞

本研究は生研センター「新技術・新聞や創出のための基礎研究推進事業」により行われました。また、本研究は PF および Spring8 のスタッフの方々をサポートしていただきました。ここに感謝致します。

参考文献

[1] M. Kato *et al.*, *Protein Expr. Purif.* **89**, 1 (2013).

* ekatoh@nias.affrc.go.jp

担子菌の GH131 に属する機能未知タンパク質の結晶構造解析

Crystal structure of an uncharacterized GH131 protein from a basidiomycete

宮崎剛亜¹, 吉田誠¹, 田村瑞¹, 田中祐太郎¹, 梅澤究¹, 西河淳¹, 殿塚隆史^{1,*}

¹東京農工大学大学院農学府応用生命化学専攻, 〒183-8509 府中市幸町 3-5-8

²東京農工大学大学院農学府環境資源物質科学専攻, 〒183-8509 府中市幸町 3-5-8

Takatsugu Miyazaki¹, Makoto Yoshida², Mizuki Tamura¹, Yutaro Tanaka¹, Kiwamu Umezawa²,
Atsushi Nishikawa¹ and Takashi Tonozuka^{1,*}

¹Department of Applied Biological Science and ²Department of Environmental and Natural Resource Science, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu, 183-8509, Japan

1 はじめに

セルロースは、地球上で最も多く存在するバイオマスであり、効率的なセルロース分解技術の開発が囑望されている。我々のグループでは、担子菌の卓越した木質腐朽能に着目し、キノコ研究のモデル生物である、*Coprinopsis cinerea* のセルロース分解機構の研究を行っている。

C. cinerea のゲノム情報をもとに新規なバイオマス分解酵素の探索を行ったところ、CC1G_07166 という番号がついた遺伝子の産物がある候補であると判断された。2012年に糸状菌 *Podospira anserina* において β -1,3-、 β -1,4-、 β -1,6-グルカンに幅広く作用する酵素の存在が明らかになり、糖質加水分解酵素ファミリー131 (GH131) という分類が新たになされるに至った。CC1G_07166 は、この GH131 に分類されるため、我々は CcGH131A と命名して研究を行っている。

今回、CcGH131A の触媒ドメインと推定される領域についての立体構造を決定した[1]。これは、糖質加水分解酵素ファミリー (GH) 131 における世界で初めての立体構造の報告である。

2 実験

CcGH131A は 325 アミノ酸残基から成るが、今回は N 末端側の 1 から 252 番目から構成される領域を大腸菌で発現させ、結晶化を行った。位相の決定はセレノメチオニンを用いた単波長異常分散法によった。

3 結果および考察

CcGH131A の全体構造を図 1 に示した。構造は 2 枚の β シートからなる β -ゼリーロールで構成されていた。相同性を有する立体構造を Dali サーバーで検索したところ、多糖リアーゼファミリー (PL) 20 に属するエンド- β -1,4-グルクロナンリアーゼとの相同性が最も高く、PL13 のヘパリンリアーゼ、PL7 のアルギン酸リアーゼ、GH16 の β -1,3-/1,4-グルカナーゼと相同性が認められた。

相同性を有する酵素は、すべて β -ゼリーロールフォールドであり、これらは β -シートによって形成されるクレフトに活性中心が存在する。類似構造を有する他の糖質分解酵素と比較すると、活性中心と予想されるクレフトは浅いことが判明し、クレフトが浅いため、さまざまな基質が結合することができるものと考えられた。

CcGH131A と相同性が高く、反応機構の詳細が解明されているヘパリンリアーゼとの比較により、活性に重要なアミノ酸残基は、アルギニン残基 (Arg96)、グルタミン酸残基 (Glu98, Glu138)、ヒスチジン残基 (His218) の各であると示唆された。また、典型的な糖質加水分解酵素は、グルタミン酸残基あるいはアスパラギン酸残基のペアが触媒残基であるが、CcGH131A は、典型的な糖質加水分解酵素とは異なる反応機構を有する可能性が示唆された。

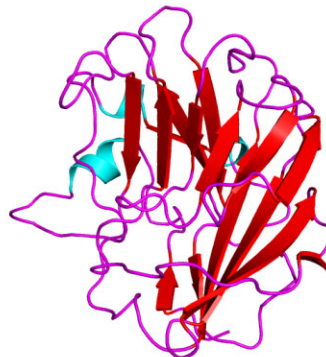


図 1 : CcGH131A の全体構造

4 まとめ

GH131 における世界で初めての報告として、CcGH131A の触媒ドメインと推定される領域の立体構造を決定した。今後、基質との複合体の立体構造解析などにより、触媒機構の解析が望まれる。

参考文献

[1] T. Miyazaki *et al.*, FEBS Lett. *in press* (2013).

* tonozuka@cc.tuat.ac.jp

Preliminary crystallographic studies on the large-conductance mechanosensitive channel in different conformational states

Jie Li and Zhenfeng Liu*

National Laboratory of Biomacromolecules, Institute of Biophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

1 Introduction

The capability of sensing mechanical force (mechanosensation) is a pivotal physiological function fundamental to both prokaryotic and eukaryotic organisms, including archaea, bacteria, plants and animals. It is crucial for their survival in the constantly changing environments. Underlying the mechanosensation processes are mechanosensitive (MS) channels that are capable of detecting and responding to the mechanical stimuli by opening their pores to conduct substances across the membrane. In prokaryotes, the MS channels are involved in the control of cell volume. By responding to the increased membrane tension induced by acute environmental osmolarity decrease, these channels will open their central pores to release the intracellular turgor pressure and thus help bacteria to survive under hypoosmotic downshock [1].

Among the three different types of bacterial MS channels (MscL, MscS and MscM) identified so far, MscL (mechanosensitive channel of large-conductance) gates at the highest pressure threshold near the rupture limit of bacterial membrane and has the largest single-channel conductance at ~ 3.5 nS [2]. Previously, it was discovered that MscL undergoes drastic conformational changes leading to the formation of a large open pore with diameter up to 30 Å during the transition from closed to open states [3]. To gain detailed insights into the gating mechanism of MscL, it is indispensable to solve the structures of MscL at different conformational states. Structural studies on MscL have proven to be highly challenging not only because it is an integral membrane protein but also because of the inherent flexible nature of the channel which may cause the conformational heterogeneity in the purified protein sample or within the crystal sample. After years of persistent and pioneering work, Rees lab at Caltech have obtained two crystal structures of MscL homologs, namely a pentameric channel at the closed state from *Mycobacterium tuberculosis* [4] and a tetrameric channel at the pre-expanded intermediate state from *Staphylococcus aureus* [5]. For the next stage, the structures of MscL at the open state and/or the subconducting state are highly anticipated in the field. Our current aim is to solve and characterize the structures of MscL at various conformations, ideally of the same homolog with identical oligomeric state. The ultimate goal is to provide high-resolution views on the dynamic gating process of MscL and promote the understanding on the molecular basis of mechanical force sensing.

2 Experiment

Constructs of various MscL homologs from archaea and bacteria were expressed in *E. coli*. and purified through nickel affinity chromatography and size exclusion chromatography. The MscL protein at the open-state conformation was obtained by introducing charged residues into the constriction site of the channel through site-directed mutagenesis. As a general procedure for membrane protein purification, various kinds of detergents (such as alkyl-glucosides or alkyl-maltosides) and mixture of two/three different species of detergents have been attempted for preparing proteins samples in micelles with different curvature stresses imposed on the channel. The initial crystallization conditions have been identified by using commercial screening kits such as the MemGold I and MemGold II (Molecular dimensions). Extensive optimization strategies, including pH screening and detergent/additive screening, have been carried out. The MscL crystals were grown by the hanging or sitting drop vapour diffusion method at 16 °C. To stabilize the crystals, crosslinking with glutaraldehyde through vapour diffusion has been tried. For cryoprotection, crystals were soaked in a stabilizing solution containing 15% glycerol and then flash-frozen by immersing into liquid nitrogen.

To identify the best crystals suitable for structural studies, over 300 samples have been screened at the BL-5A, BL-17A, NW12A, NE3A and BL-1A beamlines in Photon Factory. Two useful datasets of medium resolution have been collected on BL17A and BL1A, respectively. The data were processed using HKL2000 or iMosflm. Analysis of non-crystallographic symmetry through self-rotation function was performed by using Molrep in CCP4.

3 Results and Discussion

Due to the highly fragile nature of the MscL crystals, numerous cracks occurred within the large MscL crystals (large rods measuring 0.3-0.4 mm at the longest dimension) during cryoprotection procedure. During the crystal screening experiments at different beamlines of PF, we have found that the BL1A micro-focus beam with a size of 10 μm \times 25 μm proved to be extremely helpful in avoiding the cracks on the crystals. A high-quality single crystal diffraction dataset has been collected on this beamline. To minimize radiation damage, the helix mode for data collection has been applied by choosing two to three spots on the same crystals and then the data were merged to yield a complete set after integration and scaling.

As shown in Table 1, two complete dataset have been collected using crystal form A and B, respectively. The A-form crystal diffracted to 3.5 Å at BL-1A and belongs to the $P2_12_12_1$ space group with unit cell dimensions of a

$=84.69 \text{ \AA}$, $b = 130.44 \text{ \AA}$ and $c = 185.13 \text{ \AA}$. In comparison, the B-form crystal shows a different space group ($P2_12_12_1$) and the unit cell dimensions are: $a = 99.17 \text{ \AA}$, $b = 147.36 \text{ \AA}$ and $c = 149.25 \text{ \AA}$. Although the B-form crystal only diffracted to about 4.2 \AA resolution, it adopts a completely different crystal packing pattern and may represent a conformation different from the molecules in the A-form crystal.

To detect the non-crystallographic symmetry within the crystal, we have run self-rotation function through Molrep program using the data of A-form crystal. It appears that the self-rotation peak at 72° Chi angle is fairly weak (Fig. 1), suggesting that the five-fold non-crystallographic symmetry might not be strictly maintained in the homooligomeric channel assembly within the crystal.

Currently, we are making every effort to further improve the quality of both crystal forms to overcome the anisotropic problem and achieve higher resolution. In parallel, functional analyses through single-channel electrophysiology methods are performed to test the activity of the MscL protein reconstituted on the giant unilamella vesicles.

Table 1: Data-collection statistics

Crystal form	A	B
Beamline	BL-1A	BL-17A
Wavelength (\AA)	1.1	1.0
Resolution (\AA)	50-3.5	41-4.2
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Unit cell parameters (\AA)		
A	84.69	99.17
B	130.44	147.36
C	185.13	149.25
No. of reflections		
Observed	155836	148162
Unique	25441	16510
Completeness (%)	97.5 (98.7)#	99.7 (100.0)#
$I/\sigma(I)$	13.2 (1.6)#	9.3 (2.8)#
R_{merge} (%)	11.7 (88.5)#	10.2 (78.4)#

Numbers in parentheses refer to the statistical data for the highest resolution shell at $3.63\text{-}3.5 \text{ \AA}$ (A-form) and $4.43\text{-}4.2 \text{ \AA}$ (B-form).

Acknowledgement

We thank the PF staff members for their excellent technical support during crystal screening and data collection, Xiuying Liu for the assistance with crystal loading and handling, Mei Li for the help with the B-form dataset collection. This research project is financially supported by the "National Thousand Young Talents Program" from the Office of Global Experts Recruitment in China, the "135" Project of Chinese Academy of Sciences (CAS), the "Startup Funding for the Awardees of the Outstanding Ph.D. Thesis Fellowship" from CAS, and the "Innovative Research Group Funding" from Chinese Natural Science Foundation.

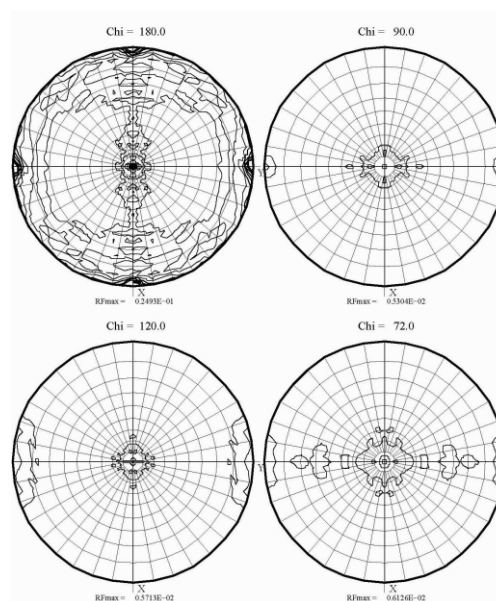


Fig. 1: The self rotation function maps of the A-form MscL crystal computed by Molrep program at Chi angles of 180° , 120° , 90° and 72° .

References

- [1] N. Levina *et al.*, *EMBO J.* **18**, 7(1999).
- [2] E. Perozo and D. C. Rees., *Curr. Opin. Struct. Biol.* **13**, 4 (2003).
- [3] C. C. Cruickshank, *Biophys. J.* **73**, 1925 (1997).
- [4] G. Chang, *et al.*, *Science* **282**, 2220 (1998).
- [5] Z. Liu, *et al.*, *Nature* **461**, 120 (2009).

* liuzf@sun5.ibp.ac.cn

Mechanism of diterpene cyclization in cyclooctatine biosynthesis

Takeo TOMITA, Ayuko Meguro, Makoto NISHIYAMA, and Tomohisa KUZUYAMA*
Biotechnology Research Center, The University of Tokyo, Tokyo 113-8657, Japan

Introduction

Cyclooctatin is a potent inhibitor of lysophospholipase, which catalyzes the hydrolysis of the fatty acid ester bonds of lysophospholipids. This inhibitor was isolated from the broth of *Streptomyces melanosporofaciens* MI614-43F2 while screening for lead compounds for the development of anti-inflammatory drugs targeting lysophospholipase.

Cyclooctatin has a unique tricyclic diterpene skeleton characterized by a 5-8-5 fused ring system (Fig. 1A). In the biosynthesis of cyclooctatin, the biosynthetic gene product CotB1 synthesizes geranylgeranyl diphosphate (GGDP) from isopentenyl diphosphate and dimethylallyl diphosphate, and then CotB2 catalyzes the stereospecific cyclization of GGDP to give cycloocta-9-en-7-ol (Fig. 1B). Next, the cytochrome P450 enzymes, CotB3 and CotB4, catalyze the stereospecific hydroxylation to yield the final product, cyclooctatin. Although cyclization is a key reaction in cyclooctatin biosynthesis, mechanism of formation of stereo- and regio specific ring is unclear since no 3D-structural information has been available to date. To clarify the cyclization mechanism of CotB2, we determined the crystal structure of apo-form of CotB, and the complex with a substrate analog, geranylgeranylthiodiphosphate (GGSP).

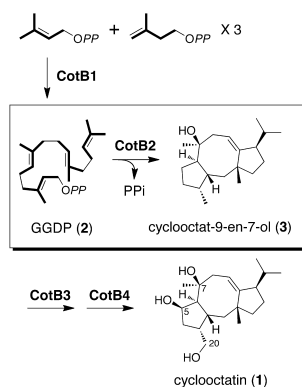


Fig. 1 Biosynthetic pathway of cyclooctatin

Materials and Methods

Crystallization - Crystal of apo CotB2 (apo type II) was obtained by the hanging-drop vapor-diffusion method. The reservoir solution contained 0.1 M HEPES-NaOH (pH7.0-8.5) and 2.2 M ammonium formate. Crystal of CotB2 complexed with GGSP/Mg²⁺ (GGSP/Mg²⁺ type I) is obtained with reservoir solution which contains 20 % PEG6000, 100 mM Bicine-NaOH (pH9.0), 5 mM MgSO₄, and 1 mM GGSP.

Data collection and processing -The X-ray diffraction data were collected using the beamline NW-12, 5A at PF. The image sets were integrated and scaled using HKL2000.

Results and Discussion

Active site structure - The crystal structure of apo form of CotB2 was determined at 1.8 Å resolution by means of MR method with the model of apo form with 2.4 Å resolution as a search model. Apo CotB2 is composed of a terpene cyclase fold (Gly9-Asn292), forming 13 α-helices. The electron density of N-terminal and C-terminal residues of CotB2 (Met1-Ala8 and Lys293-Gln307) was not observed, indicating that this region is disordered in the crystal. In apo form, DDMD motif and NSE/DTE motif conserved among terpene cyclase family are located at the putative active site. In the GGSP/Mg²⁺ form, GGSP is bound at the pocket of the enzyme with a unique S-shaped conformation (Fig. 2B). Mg²⁺ ion was also bound near diphosphate group of GGSP. Asn220, Ser224, and Glu228 from NSE/DTE motif binds with Mg²⁺. The diphosphate group of GGSP was recognized by Arg117 and bound with Mg²⁺. Asp111 from DDMD motif forms Arg294 from 'basic motif' to close the active site. Newly defined Tyr295 forms diphosphate group of GGSP. C20 carbon chain was surrounded by many aromatic and hydrophobic residues and several Asn residues. To elucidate the reaction mechanism, crystallographic analysis of CotB2 complexed with product or reaction intermediates are tried in this year and the mutational analyses of the residues which form active site is now on going.

1) T. Tomita *et al.* in preparation.

* utkuz@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

感染症原因菌の悪性化を統御するクオラムシグナル受容体膜タンパク質複合体の結晶構造解析

Crystal structure analysis of the quorum-receptor complex that controls the expression of virulence factor in the pathogen *Enterococcus faecalis*

永田宏次*, 田之倉優

東京大学大学院農学生命科学研究科 〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1

Koji Nagata* and Masaru Tanokura

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

1 はじめに

同一種の菌体の密度に依存して遺伝子発現が制御される機構を、クオラムセンシング（菌体密度依存的遺伝子発現制御機構）と呼ぶ。病原性細菌の病原因子発現がクオラムセンシングにより制御されている例が多いことから、この現象に着目した種特異的に作用する新規拮抗剤の開発が期待されている。腸球菌 *Enterococcus faecalis* は、ヒトを含む哺乳類の腸管内に存在する常在菌であり、病原性は弱く通常であれば害はないが、抵抗力が低下した患者に対して日和見感染する例が知られ、敗血症などを引き起こす。多剤耐性菌（バンコマイシン耐性腸球菌、VRE）も存在し、特に欧米で院内感染の主要原因菌の1つとして知られており、近年我が国でもVRE院内感染による死亡例が何件も発生している。

本研究は、腸球菌の病原因子（分泌性ゼラチナーゼ）の発現を制御するペプチドクオラムシグナル GBAP とその受容体膜タンパク質 FsrC との複合体の結晶構造を決定することにより、GBAP と FsrC の分子認識機構を原子レベルで明らかにし、GBAP 拮抗阻害剤の分子設計[1]に役立てることを目的としている。クオラムシグナル拮抗阻害剤は、既存の微生物群の生育状態に影響を与えずに、種特異的に作用し、病原性の発現のみを遮断する効果が期待される。ヒトに有益な菌と有害な菌とを区別せずに攻撃する従来の抗生物質と異なり、このようなクオラムシグナル拮抗阻害剤は病原性の発現のみを遮断するという点で画期的である。

2 実験

FsrC-GBAP 複合体結晶の X 線回折実験を Photon Factory Advanced Ring NE3A にて行った。効率よく良質結晶を見つけるために自動結晶マウントロボットを使用した。また、FsrC の構造解析を分子置換法で行う際のモデルとして使用することを念頭に FsrC の細胞内領域と配列相同性があるタンパク質 AAHK のセレノメチオニン (SeMet) 標識体 Se-AAHK の単結晶について多波長異常分散 (MAD) データを取得した。

3 結果および考察

FsrC-GBAP 複合体について蒸気拡散法により得た結晶について、Photon Factory Advanced Ring NE3A で分解能 4.1 Å の回折データセットを取得し（図1）、空間群と格子定数を決定した（ $R3$ または $R32$, $a = b = 144.3$ Å, $c = 512.5$ Å）。その際、自動結晶マウントロボットを使用することにより、多数の結晶の回折能を評価することができて、結晶形と分解能との相関に関する情報を得ることができた。現在、より高分解能の回折データを取得すべく、結晶化条件の改善を進めている。

また、FsrC 細胞内ドメインと配列相同性がある Se-AAHK の結晶について分解能 3.2 Å の Se-MAD データを取得し、空間群と格子定数を決定し（ $P2_12_12_1$, $a = 81.7$ Å, $b = 105.6$ Å, $c = 131.0$ Å）、現在 MR-SAD 法による構造解析を進めており、あと少しで構造精密化を完了する予定である。一方で、より高分解能の回折データを取得することも計画している。

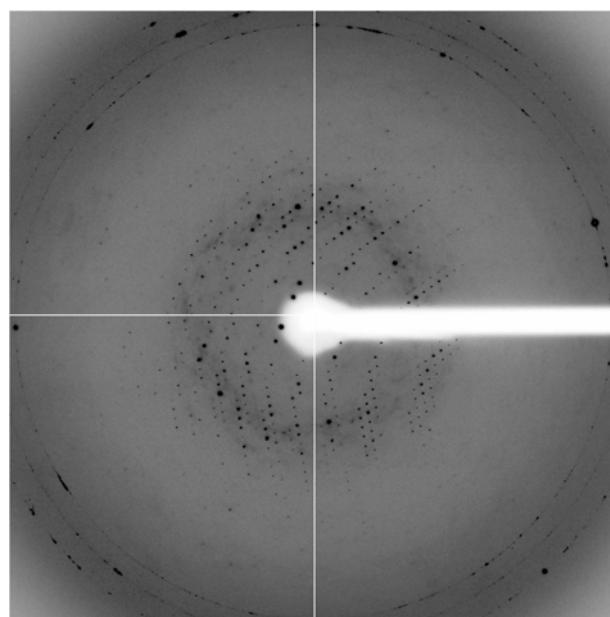


図1：FsrC-GBAP 複合体結晶の X 線回折データの例。

4 まとめ

自動結晶マウントロボットを使用することにより、多数の結晶の回折能を評価することができて、結晶形と分解能の相関に関する情報を得ることができた。

目標とする FsrC-GBAP 複合体結晶の構造解析にはまだ結びついていないが、実験は着実に進んでいる。今後、この複合体の良質結晶を得ることに集中し、立体構造解析を成功させたい。

謝辞

Photon Factory のビームラインスタッフの皆様へたいへんお世話になりました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. Nakayama, R. Yokohata, M. Sato, T. Suzuki, T. Matsufuji, K. Nishiguchi, T. Kawai, Y. Yamanaka, K. Nagata, M. Tanokura and K. Sonomoto. *ACS Chem. Biol.* **8**, 804-811 (2013).

* aknagata@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

立体特異的 2-ヒドロキシ酸脱水素酵素群の比較構造解析 Comparative structural analysis of stereospecific 2-hydroxyacid dehydrogenases

宮永顕正、中島将博、田口速男

東京理科大学理工学部応用生物科学科, 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

Hayao Taguchi,

Department of Applied Bioscience, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

1 はじめに

NAD(P)を補酵素とし、2-ケト酸と 2-ヒドロキシ酸間の酸化還元反応を触媒する NAD(P)依存性 2-ヒドロキシ酸脱水素酵素 (HydDH) 群は、立体特異性の相違により L-HydDH 群と D-HydDH 群に大別される。D-HydDH の多くは、D-乳酸脱水素酵素 (D-LDH) と共通の立体構造をそなえ、一つの大きなタンパク質ファミリーを形成しているが、申請者らはベンズイルギ酸と D-マンデル酸間の酸化還元を効率よく触媒する 2 種の D-マンデル酸脱水素酵素 (D-ManDH) を *Enterococcus faecalis* IAM10071 株に見出した (D-ManDH1 と D-ManDH2)。これらの D-ManDH は、D-LDH と進化的に大きく隔たり、大腸菌のケトパントエイト還元酵素 (KPR) とともに、新規な D-HydDH ファミリーを形成していた。KPR と D-ManDH は、いずれも D-LDH ファミリーの既知の酵素に見られない特性として、C3 位に分岐鎖をもつ基質に対して高い触媒活性を示し、これがこの新規ファミリーの酵素群の特徴と考えられる。しかしながら、D-ManDH は補酵素特異性、基質特異性両面で KPR と大きく異なっており、この新規ファミリーのタンパク質が多様に分岐進化してきたことが示唆される。しかし、この新規ファミリー酵素の立体構造は KPR をのぞいてほとんどないのが現状である。そこで本研究では、これら D-ManDH の立体構造解析を目指した。

2 実験

D-ManDH1 および 2 を、NADH 存在下、非存在下で結晶化を試み、えられた結晶のデータを KEK の NW-12A で収集し、構造を解析した。

3 結果および考察

D-ManDH2 のアポ構造を 2.0 Å 分解能、R_{fac}/R_{free} = 18.5/22.4 で決定することに成功した。D-ManDH2 は、KPR と異なりホモ 2 量体構造であったが、3 次構造はきわめて類似していた (図 1)。ただし、N 末側の Rossmann-fold をもつ NAD 結合ドメインに相

違がみられ、D-ManDH2 には、β2-β3 ストランド間に、KPR にはない α2 ヘリックスの挿入がみられた。

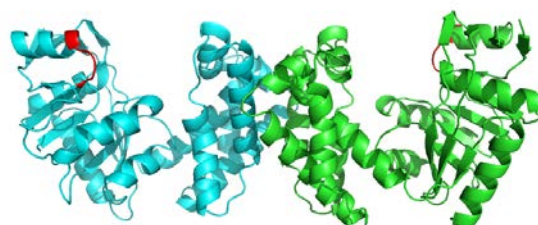


図 1 : D-ManDH の 2 量体構造

また、D-ManDH2 の NADH との 2 者複合体構造も、2.8 Å 分解能、R_{fac}/R_{free} = 24.1/30.5 まで精密化することができた。NADH 結合部位の構造 (図 2) から、D-ManDH2 が、KPR と異なり NADH に特異的であることを構造的に説明できる結果がえられた。すなわち、D-ManDH2 は、補酵素のアデニンヌクレオチド結合部位の構造が KPR と大きく異なり、この酵素に特異な Trp32 残基が補酵素のアデニン環とスタッキングし、やはり特異な Asp30 残基がアデニンリボースの水酸基と水素結合を形成する。NADPH では、アデニンリボースに結合したリン酸基が Asp30 側鎖と立体障害や静電的反撥を生じる。

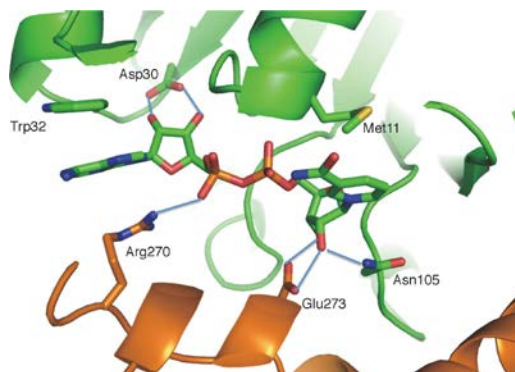


図 2 ManDH2 の補酵素結合部位

基質認識機構については、3者複合体構造が未だ得られておらず、現在なお複合体の結晶化条件を模索中である。ただし、2者複合体構造は、アポ構造よりも2つのドメイン間のクレフトが閉じており、活性中心の構造は3者複合体のものに近いと考えられるので、より信頼度の高い説明は可能となっている。また、現在 D-ManDH2 と基質特異性がやや異なる D-ManDH1 の X 線データも収集済みであり、この結果もあわせれば、さらに信頼性の高い説明が可能となることが期待できる。

4 まとめ

D-ManDH2 のアポ型、NADH との2者複合体型構造の解析に成功し、この酵素の KPR との構造的相違、補酵素認識機構の相違が明らかになった。基質認識機構についても、ある程度の説明が可能となったが、さらに解析が必要である。

参考文献

宮永顕正、藤澤伸介、古川那由太、荒井一人、中島将博、田口速男

The crystal structure of D-mandelate dehydrogenase reveals its distinct mechanisms of substrate and coenzyme recognition from 2-ketopantoate reductase 投稿準備中

成果

学会発表

藤澤伸介、宮永顕正、古川那由太、荒井一人、中島将博、田口速男 日本生化学会第86回大会(2012)

Enterococcus faecalis IAM10071 株由来 D 型マンデル酸脱水素酵素の構造解析と補酵素認識部位の改変

Structural analysis and redesign of the coenzyme specificity of a D-Mandelate dehydrogenase from *Enterococcus faecalis* IAM10071

* pf-acr2012@kek.jp

Anatomical and Pathological Analyses of human embryos using phase-contrast X-ray imaging

Shigehito Yamada^{1,2}

¹Congenital Anomaly Research Center, Kyoto University Graduate School of Medicine,
Yoshida-Konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

²Human Health Sciences, Kyoto University Graduate School of Medicine,
53 Shogoin-Kawahara-cho, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8507, Japan

1 Introduction

Morphogenetic changes during embryonic period occur dynamically and complicatedly. The analysis of such morphogenetic changes require the visualization of embryonic structures in three-dimensions (3D). Conventional micro x-ray computed tomography and magnetic resonance microscopy cannot provide high-resolution images of soft tissue structures such as embryos. The phase-contrast X-ray imaging detects the x-ray phase-shift through an object and produces images with high spatial resolution without any contrast agents. Using the imaging system set up in the BL-14C [1,2], we analyzed human embryos at Carnegie stage (CS) 15-23, spanning the period of major organogenesis.

This study is the first application of the phase-contrast imaging technique for human embryo imaging. This novel imaging technique may be useful for observing surface and inner structures of the embryos in detail.

2 Materials

Since 1961, a large number of human conceptuses have been collected in Kyoto University with the collaboration of several hundred obstetricians. In a great majority of the cases, pregnancy was terminated for social reasons during the first trimester of pregnancy (Maternity Protection Law of Japan). The pregnancies were interrupted mainly by dilatation and curettage. Some cases were derived from spontaneous or threatened abortions. Since the attending obstetricians did not examine the aborted materials, the collection of embryos was not biased by their outcome (normal or abnormal, live or dead, etc.), the embryo collection can be considered to be representative of the total intrauterine population in Japan. The embryo collection now comprises over 44,000 specimens, and part of them (~20%) are undamaged well-preserved embryos. When the aborted materials were brought to our laboratory, the embryos were measured, staged, and examined for gross external abnormalities and signs of intrauterine death under a dissecting microscope. The developmental stage of the embryos (Carnegie stage; CS) was determined as described in the previous paper [3].

3 Results and Discussion

Human embryos without major damages were selected suitable for detailed morphological examination. They

were soaked in the formalin solution after fixation by 10% formalin or Bouin's solution. They were transported carefully to the KEK.

From May 2012 to February 2013, 34 scans have been performed and 27 human embryos were imaged (Table 1). Sequential images of the embryos were obtained by X-ray interferometric imaging (XII) system. Fine surface reconstruction and images of the internal structure were provided from the image set. The image sharpness can be affected by the direction of the rotation of the samples; the axis of rotation was horizontal in the XII system. Samples were not glued directly on the stage but were embedded in agar, which was then fixed on the stage by an adhesive agent. Therefore, small deformation of the agar by gravity may affect the images by the XII system.

Table 1: Number of each Carnegie stages

Carnegie stage	Number
15	4
16	5
17	8
18	1
19	1
20	1
21	3
22	2
23	2

The images show that the phase-contrast X-ray CT has a wide enough field and high enough resolution for observation and analyses of morphological changes during embryo development, and now the pathological analyses of the images are ongoing.

References

- [1] K. Hyodo, et al., PF Activity Report Part A. 27, 68-69 (2009).
- [2] A. Yoneyama, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46, 1205-1207 (2007).
- [3] S. Yamada, et al., Birth Defects Res. Part A Clin. Mol. Teratol. 70, 495-508 (2004)

* shyamada@cac.med.kyoto-u.ac.jp

Structural study of the DNA replication initiation complex composed of ColE2-Rep

Hiroshi Itou^{1,*}¹National Institute of Genetics, Mishima 411-8540, Japan

1 Introduction

ColE2-Rep is an initiator-primase of ColE2 plasmid required for the initiation of its replication. This multifunctional protein specifically binds to the replication origin of the plasmid and unwinds duplex DNA. ColE2-Rep uniquely synthesizes a three-nucleotide primer RNA, and host DNA polymerase I specifically uses the primer to start DNA synthesis. Recent progress of genome analysis showed a growing number of the plasmids, which specify ColE2-Rep-related proteins as an initiator (ColE2-Rep family of proteins). ColE2-Rep-related proteins were also found as an initiator of plasmids isolated from patients suffering from infectious gastroenteritis like cholera and considered to be involved in bacterial multidrug-resistance. Functions of the ColE2-Rep have been studied using genetic and biochemical approaches. ColE2-Rep binds to the replication origin as a monomer, and the DNA-binding domain for specific binding and unwinding of duplex DNA is in the C-terminal half of the protein. The primase domain is supposed to be in the N-terminal part of the protein. The molecular mechanisms, however, were unclear due to lack of the structural basis. Thus, we tried to determine the crystals structure of ColE2-Rep. In this study, we focused on the mechanisms of specific binding to the replication origin and unwinding of it.

2 Experiment

The DNA-binding domain of ColE2-Rep (E2Rep-DBD) was over-produced in *E.coli* cells using pET-system, and the protein was purified using column-chromatography. The purified protein was mixed with the 23 bp duplex DNA harboring the replication origin of ColE2 plasmid, and their complex was formed. The protein-DNA complex was used for crystallization. X-ray diffraction data were collected using the crystals on the beamlines BL-17A (native data) and AR-NE3A (Pt-SAD data from the Pr-soaked crystal). The data were processed using *HKL2000*, and the structure was determined using the SAD method. Substructure analysis and phasing were performed using *SOLVE* and *PHASER*, respectively. The asymmetric unit contained two protein-DNA complex molecules, and the atomic model was manually built using *COOT*. Structure refinement was performed using the native data. The process was done semi-automatically using *LAFIRE* with *REFMAC5*. The statistics of the final structure was summarized in Table 1.

3 Results and Discussion

The crystal structure of E2Rep-DBD in complex with the replication origin was determined at 2.7 Å resolution (Fig. 1). The structure showed that E2Rep-DBD composed of three structural subdomains important for specific binding to the replication origin, destabilizing and unwinding of duplex DNA, respectively. The replication origin was unwound in a site-specific manner, resulting in a conformation ready for subsequent primer RNA synthesis by the primase domain. The structure demonstrated that the functionally unknown region, which is conserved in some clade of bacterial primases, corresponds to the subdomain that plays a central role for duplex DNA unwinding. The structure suggested that the subdomain also serves as a platform for the site-specific primer RNA synthesis. Based on the structural basis, we proposed the mechanistic model of replication origin unwinding by the ColE2-Rep family of proteins. [1]

Table 1: Refinement statistics

Resolution range (Å)	36.7- 2.7
Completeness (%)	99.1
<i>R</i> -factor/ <i>R</i> -free-factor (%)	22.0/ 26.0
Average <i>B</i> -factor (Å ²)	34.7
RMSD bond (Å)/ angle (°)	0.015/ 2.193

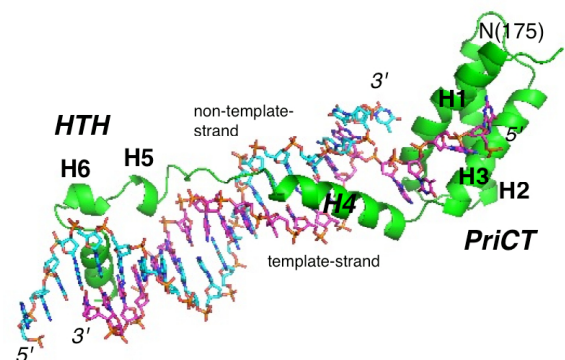


Fig. 1: The ribbon representation of the complex of E2Rep-DBD and the replication origin.

Acknowledgement

This study was performed in collaboration with Dr. Tateo Itoh at Shinsyu University.

References

[1] H. Itou *et al.*, To be published.

* hitou@nig.ac.jp

膵臓酵素に見出した糖鎖認識とその糖結合部位の同定 Identification of the Carbohydrate-binding Sites Found for Pancreatic Enzymes

和田有沙¹, 三橋加奈¹, 小川温子^{1,2*}

¹お茶の水女子大学大学院,²同糖鎖科学教育研究センター,
〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1

Arisa Wada¹, Kana Mitsuhashi¹ and Haruko Ogawa^{1,2*}

¹Graduate School of Humanities and Advanced Sciences, ²Glycoscience Institute,
Ochanomizu University, 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan

1 はじめに

私たちは、様々な複合糖質の持つ糖鎖の機能に関する研究をしております。

脊椎動物で摂取された食物は、膵臓で合成され膵液を通じて十二指腸へ分泌される消化酵素によって分解され、小腸から吸収されます。 α -アミラーゼは α -1,4結合で連なるグルコース配列をランダムに切断するエンド型のデンプン分解酵素で、動植物や微生物などの多くの生物がエネルギーを得る過程で必須な役割を果たします。われわれはマメ科植物レクチンの機能に関する研究から、 α -アミラーゼの性質に興味を持ちました。以前からレクチンは反栄養素の一つと捉えられてきたことと、特にインゲン豆レクチンが α -アミラーゼ阻害剤との配列相同性を持ち、実際に昆虫生育阻害作用を示すという報告がアメリカで出されたことから、ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)と種々の植物レクチン、およびレクチン以外の糖タンパク質との相互作用を調べました。

その結果、予想外にもPPA自身が糖鎖認識能力を持ち、 α -ManとN-アセチルラクトサミン配列に高親和性を示し、これらの糖を構成単位として含むN型糖鎖を持つ糖タンパク質に結合することを発見しました¹⁾。糖タンパク質との結合によってPPAの触媒作用は活性化されました。さらに産総研の地神先生のグループの方々との協力で、PPAだけでなく、ヒト膵 α -アミラーゼも、共通の性質を持つことが明らかになりました²⁾。最近、十二指腸内で α -アミラーゼは腸上皮の糖鎖に結合してデンプン消化を促進する一方、分泌直後の高濃度の α -アミラーゼはグルコース吸収を顕著に阻害することが判明し、 α -アミラーゼの糖結合性は腸管吸収段階で血糖値恒常性の維持に寄与することを推定しました²⁾。1830年に発見されて以来、180年以上にわたり酵素科学的にも数多くの研究が為されてきたPPAに、まだ未知の側面が残っていることを大変意外に感じました。

ついでわれわれは膵トリプシンに α -アミラーゼとは少し異なる糖結合特異性を見出しました³⁾。さらに、膵リパーゼ、ヌクレアーゼ類も、それぞれ特有

の糖鎖結合活性をもつことを見出しました。糖タンパク質の糖鎖に対する特異的結合性は、ヒトを含めた哺乳類膵臓酵素群に共通な性質であるのに対して、ヒト唾液および枯草菌 α -アミラーゼ、微生物リパーゼは該当する糖結合活性を持たず、進化過程で膵臓酵素のみが獲得した性質と考えられます。

ウシ膵トリプシン(BPT)³⁾とその不活性前駆体のウシトリプシノーゲン(BPTG)はD-GalまたはD-GalNAcを含む糖タンパク質に $K_a=10^9 \text{ M}^{-1}$ の高親和性で結合しGalNを含む糖類により活性化が抑制されることを見出しました。膵プロテアーゼはチモゲンとして合成され、ゴルジ体で分泌顆粒に包含され、膵液中へ開口分泌されます。通常は腸内で活性化されるトリプシンが早期に膵臓中で活性化すると、プロテアーゼが膵臓細胞を破壊して膵炎を起こすため、膵炎抑止機構の一つとして、分泌顆粒膜は糖鎖に富み高いプロテアーゼ抵抗性を有することが知られています。糖質がトリプシノーゲンの活性化を抑制する働きを見出したことから、私達は特異糖の有無によるトリプシノーゲン立体構造変化から、活性化抑制の分子機構を知りたいと考え、その糖結合部位の同定を計画しました。

2 実験

BPTG, BPTの糖複合体の結晶を得るため、これまでの実験から結合性が検出された単糖類を結晶にソートすることを最初に試みました。これらはよく知られた酵素で既に解析例があるにもかかわらず、初めての挑戦でタンパク質濃度や溶媒の選択などに時間がかかりました。ようやくできた結晶に糖溶液を加えると結晶が溶解してしまったため、次にBPTGおよびBPTと3種類の単糖との共結晶化を行い、得られた結晶についてX線回折の測定をPFで行いました。

3 結果および考察

BPTG, BPTの各結晶について1.37 Åの分解能でX線回折像を得ましたが、糖の電子密度が観測された

のは、メチル α -D-N-アセチルガラクトサミニドとの複合体結晶のみでした。タンパク質分子上の糖の位置をそれぞれ決定することができ、BPTG, BPT について各分子上に 2 か所の糖結合部位が検出されたため、両方が機能部位であるかどうかを、塩基置換によるアミノ酸変異体を作成し、活性解析により検証することを進めています。

4 まとめ

X線結晶構造回折により BPTG, BPT 上の糖結合部位についての情報を得ることができました。この結果を基にアミノ酸変異体解析を行い、トリプシノーゲン活性化抑制に関わる糖結合部位の特定を進めていきます。本研究成果は、膵臓内の糖鎖に関わる膵炎抑止機構の解明に繋がると期待されます。

謝辞

結晶化、測定、解析において、多くの助言とご協力をいただいた今野美智子名誉教授(お茶の水女子大学)、白井剛教授(長浜バイオ大学)に感謝致します。

参考文献

- [1] Matsushita, H., Takenaka, M., Ogawa, H., Novel carbohydrate-binding activity of porcine pancreatic α -amylase to N-linked glycans of glycoproteins. *J Biol Chem* **277**, 4680-5 (2002)
- [2] Asanuma-Date, K., Hirano, Y., Le, N., Sano, K., Kawasaki, N., Hashii, N., Hiruta, Y., Nakayama, K., Umemura, M., Ishikawa, K., Sakagami, H., Ogawa, H. Functional regulation of sugar assimilation by N-glycan-specific interaction of pancreatic α -amylase with glycoproteins of duodenal brush border membrane. *J. Biol. Chem.*, **287**, 23104-18 (2012)
- [3] Takekawa, H., Ina C., Sato, R., Toma, K., Ogawa, H., Novel carbohydrate-binding activity of pancreatic trypsins to N-linked glycans of glycoproteins. *J Biol Chem* **281**, 8528-36 (2006)

成果

- 1 Wada, A., Saitoh, I., Sakagami, H., Watanabe, A., Kigawa, T., Ogawa, H. Pancreatic trypsinogen is controlled by sugar-specific interactions. The 25th International Carbohydrate Symposium. D-P2-037 (2010) August, 1-6, Chiba, Japan.
- 2 和田有沙、齋藤泉、坂上ひろみ、渡辺暁、木川隆則、小川温子 膵トリプシノーゲンの糖結合性と生物学的機能. 東京糖鎖研究会シンポジウム. 2010年11月27日 東京.
- 3 和田有沙、齋藤泉、渡部暁、木川隆則、白井剛、今野美智子、坂上ひろみ、小川温子. ブタおよびヒト膵トリプシノーゲンの糖結合性と膵

炎抑制に関わる生物学的機能. 第84回日本生化学会大会. 2011年9月23日 京都.

- 4 三橋佳奈、齋藤泉、和田有沙、坂上ひろみ、白井剛、今野美智子、小川温子. ウシトリプシノーゲンの糖特異的相互作用による活性化調節の構造的基盤. 第31回日本糖質学会年会 2011年9月19日 鹿児島.
- 5 K. Mitsuhashi, I. Saito, A. Wada, H. Sakagami, M. Konno, T. Shirai, H. Ogawa Pancreatic Trypsinogen Is Controlled by Sugar-specific Interaction. EWU, JWU, OU Joint Symposium 2012, 2012年07月15日, Seoul, Korea.
- 6 三橋佳奈、齋藤泉、和田有沙、白井剛、今野美智子、小川温子. ウシトリプシノーゲンの活性化の糖特異的相互作用による調節. 平成24年度日本生化学会関東支部例会, 2012年06月23日 群馬.

X線結晶構造解析によるノロウイルスと血液型抗原との結合解析

Structural basis for the recognition of histo-blood group antigens by genogroup I norovirus

久保田智巳¹、白土東子²

¹産業技術総合研究所糖鎖医工学研究センター、〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 2¹

²国立感染症研究所 ウイルス 2 部 〒208-0011 東京都武蔵村山市学園 4-7-1²

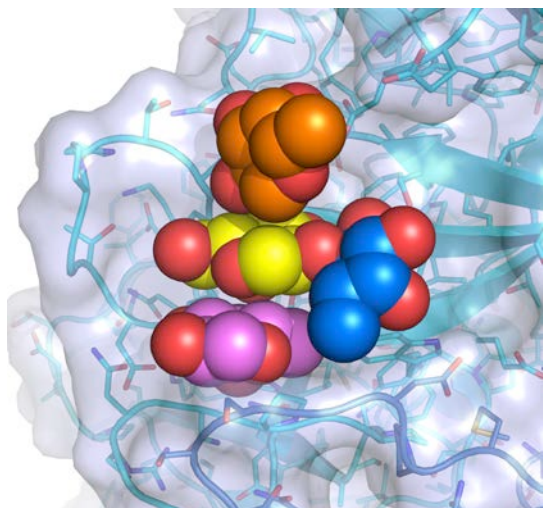
1. はじめに

ウイルス性食中毒の主たる原因ウイルス、ノロウイルス (NoV) はヒト小腸に発現する糖鎖抗原の一種、血液型抗原に吸着することで感染を開始することが明らかになっている。しかし、NoV が認識する糖鎖エピトープの詳細、および糖鎖が NoV 感染において果たす役割は明らかになっていない。プロトタイプ Norwalk/68 (NV/68) (GI. 1) 株では α 1, 2 フコース (Fuc) 転移酵素遺伝子活性型の分泌型個体で感染が成立し、不活性型の非分泌型個体では感染が成立しないことから、NoV と血液型抗原との結合には α 1, 2 Fuc が不可欠と言われてきた。しかしその一方で、非分泌型個体にも感染する NoV 株が存在することが知られており、 α 1, 2 Fuc を持たない Le^a にも NoV が結合し、感染が成立する可能性が示唆されている。私たちはこれまでに産総研糖鎖医工学研究センターで保有している糖鎖ライブラリーとウイルス様中空粒子 (VLP) を用いて、NoV 糖鎖結合特異性を ELISA、SPR で解析し、Le^a に結合するいくつかの遺伝子型を同定している [1]。私たちは今回、NoV の Le^a 認識機構を原子レベルで明らかにし、さらには多様な糖鎖を認識する構造基盤を解明するため、Le^a 結合能を有する FUV258 (GI. 2 遺伝子型) 株のキャプシド P ドメインと Le^a を含むいくつかの糖鎖との複合体の X 線結晶構造解析を行った。

2. 実験および結果

FUV258 株 VP1 のキャプシド P ドメインは GST 融合タンパクとして大腸菌で発現させた。プロテアーゼ消化により GST アフィニティーカラムから P ドメインを回収し、ゲルろ過で精製した。精製 P ドメインを hanging-drop 蒸気拡散法により結晶化し、さらに

浸漬法により Le^a の導入を行った。また、Le^a との比較のため、Le^b, Le^x, Le^y, A type 1, A type 2, B type 1, H type 1, H type 2, H type 3 の導入も行い、B type 1 を除いて、糖鎖との複合体の構造モデルを得ることに成功した [2]。解析の結果、B type 1 を除く全ての糖鎖は同じ糖鎖結合部位に結合していた。糖鎖の非還元末端のガラクトース骨格はどの糖鎖においてもタンパク質と同じ相互作用をしていた。一方で、Fuc の結合部位は 3 つあり、糖鎖の立体構造に合わせて結合部位を使い分けていることが分かった (図)。Fuc 結合部位を構成するアミノ酸残基は遺伝子型間で保存されておらず、NoV の糖鎖認識の多様性に関係していると考えられた。また、FUV258 株に特徴的な Le^a との結合に重要なループ構造とまたそのループを維持するために重要な塩基 (Gln389) を明らかにした [2]。次に、この残基の重要性を確認するため、Q389N 変異体を作成しその糖鎖結合特異性を ELISA で解析したところ、予想通り Le^a への親和性が低下したのに対し、予想に反して Le^b への親和性が向上していた。この現象を理解するために変異体と Le^a, Le^b 複合体との X 線結晶構造解析を行った。変異体のタンパク質部分の構造には野生型と比べほとんど変化はなく、Q389 の機能を N389 と水分子により相補出来る構造となっていた [2]。糖鎖との相互作用においては、水分子の介在により Le^b の位置が野生型と比べ約 1.2 Å ほどシフトすることが可能になっており、結果として野生型で見られた α 1, 2 Fuc 結合部位の構造的歪みを解消したより良好な相互作用を獲得していた。この結果は 1 残基の置換によって糖鎖との結合パターンが大きく変わりうることを示している。また、NoV と糖鎖との相互作用には水分子が大きな役割を果たしていることが明らかとなった [2]。



図：FUV258株Pドメイン上の糖鎖結合部位
糖鎖結合部位はPドメインダイマー（水色濃淡のリボンモデル）の境界に存在する。糖鎖構造（ボールモデル）は3asp（A型の α 2Fuc；オレンジ色）および3ass（H型の α 2Fuc；青色、Le^aの α 4Fuc；紫色、非還元末端のGal；黄色）から糖鎖構造を挿入し合成した。ウイルス表面にはGal結合部位の周りに3つのFuc結合部位があり、いろいろな糖鎖に対応できる構造を形成している。

3. 考察

NoVは宿主体内における感染標的細胞が明らかにされていない。本研究における糖鎖エピトープの詳細な解析は、糖鎖発現を指標としたNoV感染標的組織・細胞の同定、感染機序の解明に繋がるばかりでなく、糖鎖-ウイルス結合をターゲットとした創薬の開発に繋がる。

4. 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機能（NEDO）の委託を受けた「糖鎖機能活用技術開発プロジェクト」の一環として行われました。また、本研究はPFのスタッフの方々にサポートして頂きました。ここに感謝致します。

5. 参考文献

- [1] H. Shirato, S. Ogawa, H. Ito, T. Sato, A. Kameyama, H. Narimatsu, Z. Xiaofan, T. Miyamura, T. Wakita, K. Ishii, N. Takeda: Noroviruses distinguish between type 1 and type 2 histo-blood group antigens for binding. *Journal of Virology*, 82, 10756-10767, 2008
- [2] T. Kubota, A. Kumagai, H. Ito, S. Furukawa, Y. Someya, N. Takeda, K. Ishii, T. Wakita, H. Narimatsu, H. Shirato: Structural basis for the recognition of Lewis antigens by genogroup I norovirus. *Journal of Virology*, 86, 11138-11150, 2012

Crystal structure analysis of staphylococcal α -hemolysin H35A monomer

Takaki Sugawara¹, Daichi Yamashita², Yoshikazu Tanaka^{2,3*}, Isao Tanaka^{2,3}, and Min Yao^{2,3}

¹School of Sciences, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan

²Graduate School of Life Sciences, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan.

³Faculty of Advanced Life Sciences, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan

1 Introduction

Staphylococcal α -hemolysin is a β -barrel pore-forming toxin (PFT) expressed by *Staphylococcus aureus*. α -Hemolysin is secreted as a water-soluble monomeric protein with a molecular mass of 34 kDa, which binds to target membranes and forms membrane-inserted heptameric pores. With the appearance of the pore on the membrane, the cells are killed through leakage. The structure of the heptameric pore has been determined, and each protomer was shown to assemble along a noncrystallographic seven-fold axis. Moreover, crystal structure of α -hemolysin monomer in complex with antibody was reported recently. Although the α -hemolysin has a strong propensity to spontaneously form heptameric pores, the bound antibody inhibited pore formation. The overall structure of α -hemolysin is divided into three domains, i.e. the cap, rim, and stem domains. The stem region folded beside the cap domain in monomeric form protrudes out from the cap domain to form transmembrane β -barrel in the pore form. Although the monomeric structure was determined in antibody-bound form, that without binder has not yet been determined.

Since the gene of the toxin was identified, a number of mutational studies have been carried out to clarify the mechanism of pore formation. In the present study, we focused on the substitution of His35 among the reported mutants. Substitution of His35 caused marked decreases in oligomerization and lysis activities instead of sufficient cell binding activity. His35 is located at the interface between protomers in the heptameric pore structure. It is likely that His35 mutant retains the monomeric structure but is unable to assemble heptamers due to inability to form the correct interprotomer interactions due to the substitution. Therefore, this mutant is probably the most suitable for obtaining crystals of monomeric α -hemolysin. In the present study, we expressed, purified and crystallized α -hemolysin H35A mutants [1]. The diffraction data were collected at a resolution of 2.91 Å. The results of molecular replacement showed that the obtained crystal consisted of monomeric α -hemolysin.

2 Experiment

Crystals of α -hemolysin most suitable for further diffraction experiments were grown from a buffer containing 0.05 M MES (pH 6.5), 0.01 M magnesium chloride, 2.1 M lithium sulfate and 5% (w/v) ethylene glycol. The X-ray diffraction dataset of α -hemolysin was collected at beamline BL5A with a Quantum 315r detector under cryogenic conditions at 100 K. Crystals

were soaked in mother liquor containing 10% (w/v) ethylene glycol and flash-cooled under a stream of liquid nitrogen. The distance between the crystal and detector was set to 452.6 mm. A total range of 180° was covered with 0.5° oscillation per frame. The diffraction data were indexed, integrated and scaled using the program XDS. Data collection statistics are summarized in Table 1. Molecular replacement was carried out with the program Phaser using the structure of the α -hemolysin pore protomer (PDB ID 3ANZ).

3 Results and Discussion

The diffraction dataset was collected at a resolution of 2.90 Å. The crystal belonged to space group $P6_1$ or $P6_3$, with unit cell parameters $a = b = 151.3$ Å, $c = 145.0$ Å (Table 1). Molecular replacement was carried out using a protomer of heptameric α -hemolysin pore as a search probe. Four molecules were found by the program Phaser on the assumption of space group $P6_1$. Positive electron density corresponding to the stem region was observed beside the cap domain for all molecules. Further model building and structure refinement are currently underway. Intermolecular interaction similar to that observed in the pore form was not observed among molecules, showing that the crystal is composed of monomeric α -hemolysin H35A mutant. To our knowledge, this is the first report of a crystal of monomeric α -hemolysin without binder. The structure will provide insight into the pore-forming mechanism of α -hemolysin.

Table 1: X-ray data collection statistics

Beamline	BL5A
Space group	$P6_1$
Unit cell parameters (Å)	$a = b = 151.3, c = 145.0$
Resolution	48.58 – 2.90 (3.09 – 2.90)
R_{merge} (%)	13.5 (70.0)
Completeness (%)	99.7 (99.4)
Multiplicity	10.72 (8.70)
Average I / σ	13.48 (2.38)

References

[1] Sugawara et al. *Acta Cryst. F* in press

* tanaka@sci.hokudai.ac.jp

Crystal structure of Atg10 from *Saccharomyces cerevisiae*

Seung Beom Hong, Byeong-Won Kim and Hyun Kyu Song*
School of Life Sciences and Biotechnology, Korea University
Anam-Dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-701, South Korea

1 Introduction

Autophagy is a process for intracellular degradation of the components using lysosomal machinery in eukaryotic cells. The ubiquitin-like (UBL) conjugation by core-autophagic molecules plays a critical role for autophagy. UBLs, Atg8 and Atg12 are activated by the same E1 enzyme, Atg7. Then E1 directs the UBLs to E2 enzymes, Atg3 and Atg10, respectively. Then, the UBLs are conjugated with phosphatidylethanolamine (PE) and Atg5, respectively. The Atg10 is involved in Atg12-Atg5 conjugation reaction, however its structure was not unveiled. We obtained protein crystals of the Atg10 from *Saccharomyces cerevisiae* using a heavy-atom derivatization method and the crystal structure is determined at 2.7 Å resolution. Although sequence similarities among Atg10, Atg3 and other E2 enzymes are about 20% or less, the crystal structure of Atg10 resembles a canonical E2 core domain [1].

2 Methods

Full-length Atg10 was expressed as a GST fusion form in BL21(DE3) cell and purified by glutathione affinity chromatography followed by treatment with TEV protease at a molar ratio of 1:10. Then, cleaved protein products were purified by anion-exchange chromatography and separated from GST protein using glutathione affinity column. Finally, Atg10 was purified using a Superdex75 gel-filtration column pre-equilibrated with 50 mM Tris-HCl pH 8.0, 500 mM NaCl, and 2 mM TCEP. Sample was concentrated to about 10 mg/ml and crystallized using hanging drop vapor diffusion method at 295 K, mixing of an equal volumes of protein and reservoir solution containing 50 mM bis-Tris-HCl pH 6.15, 3.0 M NaCl, and 1 mM 1,4-diacetoxymethyl-2,3-dimethoxybutane. Crystals were grown within 3 days and transferred to reservoir solution containing 25%(v/v) glycerol and then kept in liquid nitrogen before data collection at NW12. Initial phases were calculated and an initial model was partially built using PHENIX software package. The model was rebuilt manually using Coot and O. Refinement was also carried out using the PHENIX program.

3 Results

The diffraction of native crystal without any heavy-atom was limited to only 4.5 Å resolution, but mercury-derivatized crystal diffracted to 2.7 Å resolution [1]. A significant improvement of diffraction limits by heavy-atom derivatization was essential for the structure determination. The crystal structure of Atg10 was

determined by the MAD method and refined to a R_{work} and R_{free} of 0.223 and 0.251, respectively. Approximate dimensions of Atg10 are 65 Å × 41 Å × 40 Å. It consists of 3 α -helices and 7 β -strands and has an elongated shape in one direction (Fig. 1a). But 10 residues (from Asn49 to Lys58) on the surface loop and two C-terminal residues (Asp166 and Ser167) could not be built. Overall structure of Atg10 is similar to Atg3 and other E2 ubiquitin conjugating enzymes but amino acid sequences of them are quite different (less than 20% sequence identity). The highest structural similarity using the DALI server is Atg3 ($Z = 11.6$), another E2-like enzyme in autophagy and ubiquitin E2-enzyme UbcH7 also possesses similar structure ($Z = 5.2$). The key residue Cys133 is located in a loop region between $\beta 7$ strand and $\alpha 3$ helix. And the Hg atom is grabbed by 2 cysteine residues, Cys133 and Cys137 (Fig. 1b). So it may stabilize the flexible loop and improves crystal formation. As expected, the key cysteine residue is exposed to the solvent.

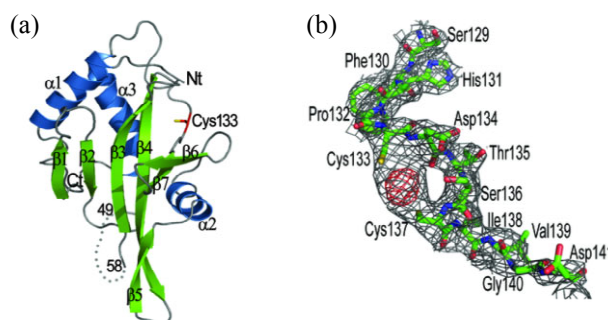


Fig. 1: The crystal structure of Atg10.

(a) Ribbon diagrams showing the secondary-structure elements of Atg10. Seven β -strands (green arrows), three α -helices (blue ribbons) and connecting loops (grey) are shown. The catalytic residue Cys133 is represented in stick form.

(b) Electron-density map near the catalytic residue Cys133 of Atg10. The final $2F_o - F_c$ map (grey) and the $F_o - F_c$ OMIT map for the bound Hg atom (red) were calculated using 27.8–2.7 Å resolution data and were contoured at 1.2σ and 6.0σ , respectively. The two free cysteine residues Cys133 and Cys137 are covalently modified by a heavy-metal atom.

Reference

[1] S.B. Hong *et al.*, *Acta Crystallogr. D* **68**, 1409 (2012).

*hksong@korea.ac.kr

X-ray Structure of a Protease-resistant Mutant Form of Human Galectin-8 with Two Carbohydrate Recognition Domains

Hiroshi Yoshida, Satoshi Yamashita, Misa Teraoka, Aiko Itoh, Shin-ichi Nakakita, Nozomu Nishi and Shigehiro Kamitori*

Life Science Research Center and Faculty of Medicine, Kagawa University
1750-1 Ikenobe, Miki-cho, Kita-gun, Kagawa 761-0793, Japan

1 Introduction

Galectin-8 is a tandem-repeat-type β -galactoside-specific animal lectin having N- and C-terminal carbohydrate recognition domains (N-CRD and C-CRD, respectively) with a difference in carbohydrate-binding specificity, involved in cell-matrix interaction, malignant transformation, and cell adhesion. N-CRD exhibits strong affinity for α 2-3 sialylated oligosaccharides, giving a feature unique to galectin-8. C-CRD usually exhibits relatively lower affinity for oligosaccharides, but has higher affinity for *N*-glycan-type branched oligosaccharides than does N-CRD. There have been many structural studies on galectins with a single CRD, but no X-ray structure of a galectin containing both CRDs has been reported. We determined X-ray structure of a protease-resistant mutant form of human galectin-8 (G8Null) having both CRDs, in complex with α 2-3 sialyllactose (SiaLac) in N-CRD and lactose (Lac) in C-CRD.

2 Experiment

The recombinant G8Null was expressed in *E. coli* BL21 (DE3) and purified by affinity chromatography using a lactose-agarose column. Crystals of G8Null were grown in droplets by mixing 2 μ l each of a protein solution (4.3 – 5.9 mg/ml in 10 mM Tris-HCl, pH 7.5, 150 mM NaCl) and a reservoir solution (2 – 3 % (v/v) 1,4-dioxane, 9 – 10 % (w/v) PEG 20000 and 0.1 M bicine pH 9.0) against 450 μ l of the reservoir solution, by the hanging drop method at 293 K. Data collection for G8Null was done on PF-AR NW12A and BL-5A (KEK, Japan) using an ADSC Quantum 210r or 315 CCD detector at a wavelength of 1.0 \AA . The initial phases were determined by molecular replacement, and the structure was refined using 2.98 \AA resolution data.

3 Results and Discussion

In G8Null structure, Lac molecules, which are introduced during the protein purification, have bound to both N- and C-CRD. After many attempts at soaking of SiaLac to G8Null crystals, a G8Null complex including SiaLac was successfully obtained, in which a SiaLac and a Lac bind to N- and C-CRD, respectively (G8Null-SiaLac-Lac). The structure of G8Null-SiaLac-Lac is shown in Fig. 1A. G8Null consists of two domains (N- and C-CRD), which are connected by two amino acid residues (His-Met), instead of a linker region of 28 residues. The galectin CRD adopts a β -sandwich structure

formed by two anti-parallel β -sheets of six (S1-S6) and five (F1-F5) β -strands, with a short α -helix located between F5 and S2. Oligosaccharides (SiaLac and Lac) bind to the concave surface formed by S3, S4, S5, and S6, in a similar manner to those found in other galectin-oligosaccharide complexes. The N-CRD of G8Null has two additional β -strands, F0 and S0. F0 of Ile11 – Asn14 is part of the (F1-F5) β -sheet of N-CRD. Interestingly, S0 of Ser4 – Asn6 interacts with S1 of C-CRD, with three hydrogen bonds between main chains (Ser4 – Asn192 and Asn6 – Arg190) and additional hydrogen bonds with side chain groups of Asn residues (Leu3 – Asn192 and Asn7 – Ala188) (Fig. 1B). This S0 – S1 inter-domain interaction should be related to the spatial arrangement of the two CRDs; directions of carbohydrate-binding sites of N- and C-CRD make an almost right angle.

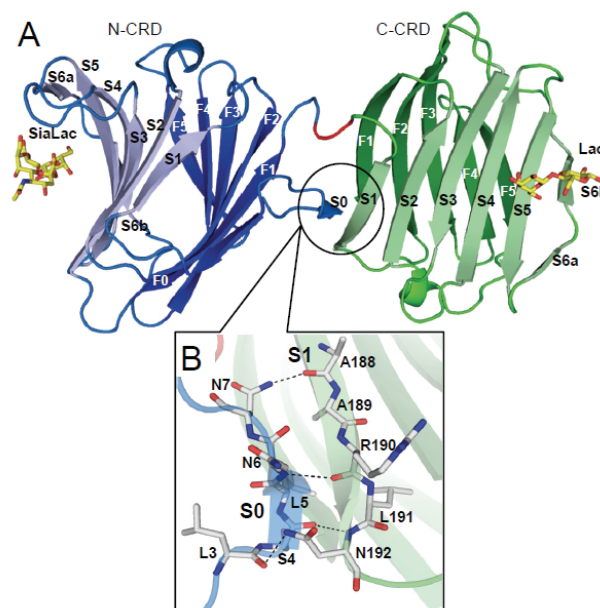


Fig. 1: Overall structure of G8Null. (A) Structure of G8Null with the bound SiaLac and Lac is shown. N-CRD, C-CRD, and the linker (His-Met) are indicated by blue, green, and red, respectively, and (S1-S6) β -sheets are in light colors. (B) Interactions between S0 and S1 in G8Null are shown with hydrogen bonds.

References

[1] H. Yoshida *et al.*, *FEBS J.* **279**, 3937-3951 (2012).

* kamitori@med.kagawa-u.ac.jp

クロマチンダイナミクスにおけるヒストンバリエントの機能解析 Functional and structural analyses of histone variants in nucleosomes

胡桃坂仁志^{1,*}, 堀越直樹¹

¹早稲田大学大学院・先進理工学研究科,

〒162-8480 東京都新宿区若松町 2-2 早稲田大学先端生命医科学センター

1 はじめに

遺伝情報が正確に伝達されるためには、DNA の転写、複製、修復などのさまざまな DNA 代謝が正常に行われ、染色体が娘細胞に均等に分配される必要がある。染色体の最小単位は、2 分子の H2A、H2B、H3、H4 から成るヒストン 8 量体に、DNA が 1.65 回転巻き付いたヌクレオソームと呼ばれる円盤状の構造体である。クロマチンでは、ヌクレオソームが数珠状につながり、高次に折り畳まれることで DNA が折りたたまれている。近年、クロマチン構造は単に DNA を核内に収納するための静的な役割だけでなく、動的に構造変化し、DNA 代謝を制御すると考えられている。クロマチンダイナミクスを規定する因子として、ヒストン H2A、H2B、H3 と高い相同性を有するヒストンバリエントの存在が重要視されている。

ヒストンバリエントは、特異的にクロマチンに取り込まれることで、その領域のクロマチン構造を大きく変化させることが示唆されている。我々は、精巢特異的な H3 バリエント H3T を含むヌクレオソームの結晶構造解析に成功し、H3T の取り込みによってヌクレオソームが非常に不安定になることを示した^[1]。さらに、セントロメア特異的な H3 バリエントである CENP-A を含むヌクレオソームの結晶構造解析に成功した。解析の結果、ヌクレオソーム中の DNA の運動性が非常に高いことが明らかになり、セントロメア形成に重要な役割を果たしていることを示した^[2]。このように、ヒストンバリエントの取り込みと、クロマチン構造変化は密接に関わっているにも関わらず、数多く存在するヒストンバリエントの機能は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、ヒストンバリエントがクロマチン構造に及ぼす変化を X 線結晶構造解析により明らかにすることを目的としている。

2 実験

本実験では、まず転写開始点に多く局在し、転写制御に関わると考えられているヒストンバリエント H2A.Z を含むヌクレオソーム、新規のヒストンバリエント H3FAP6、H3.7 を含むヌクレオソームを高純度に精製し、結晶化を行った。得られた単結晶を用いて、PF BL-1A および BL-17A にて X 線回折実験を行った。得られたデータセットを HKL2000 で処

理した後、Phaser プログラムによって既知のヌクレオソームの構造情報(pdb code: 3AFA)を用いて分子置換を行った。得られた構造情報の精密化を、PHENIX プログラムによって行った。

3 結果および考察

まず、H2A と H2A.Z を 1 分子ずつ含むヌクレオソームの単結晶を用いて native データセットを収集した。HKL2000 で処理した結果、 $P2_12_12_1$ の結晶系で 2.95 Å で処理できることが分かった。構造解析の結果、通常のヌクレオソームと構造が大きく異なる領域が存在することが明らかとなった。現在、この領域のヌクレオソームの安定性への影響を、生化学的および細胞生物学的手法により解析している。同様にして、新規ヒストンバリエント H3FAP6 を含むヌクレオソーム、および H3.7 を含むヌクレオソームの単結晶を用いて、構造解析可能なデータセットを得ることに成功している。

4 まとめ

ヒストンバリエントがクロマチン構造変化に及ぼす影響は、エピジェネティクスのメカニズムの解明に重要であるにも関わらず、その詳細な機構は未だ明らかとなっていない。本研究では、特異的なヒストンバリエントの取り込みによって、クロマチンがどのような立体構造変化を受け、その結果、転写などの DNA 代謝がどのように制御されるかを原子レベルで明らかにすることを目的として研究を行っている。今後、機能未知のヒストンバリエントの構造についてさらなる解析を行うことで、クロマチンダイナミクスの分子機構解明につながると考えられる。

謝辞

X 線解析実験を行うにあたり、ご協力くださった PF のスタッフの方々に深くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. Tachiwana *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 10454-10459 (2010).
- [2] H. Tachiwana *et al.*, *Nature* **476**, 232-235 (2011).

* kurumizaka@waseda.jp

Preliminary crystallographic analysis of D-*threo*-3-hydroxyaspartate dehydratase isolated from *Delftia* sp. HT23

Yu Matsumoto¹, Yoshiaki Yasutake^{2,*}, Tomohiro Tamura^{2,3}, Masaru Wada¹

¹Research Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060-8589, Japan

²Bioproduction Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Sapporo 062-8517, Japan

³Graduate School of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060-8589, Japan

1 Introduction

3-Hydroxyaspartate and its derivatives are useful as competitive blockers of excitatory glutamate/aspartate transporters of the mammalian nervous system. 3-Hydroxyaspartate exists as four stereoisomers because it has two chiral centers, i.e., D-*threo*-3-hydroxyaspartate (2*R*,3*R*; D-THA), L-*threo*-3-hydroxyaspartate (2*S*,3*S*; L-THA), D-*erythro*-3-hydroxyaspartate (2*R*,3*S*; D-EHA), and L-*erythro*-3-hydroxyaspartate (2*S*,3*R*; L-EHA). They are difficult to synthesize individually, and thus, it is considered that the enzyme degrading 3-hydroxyaspartate might be useful for the enzymatic optical resolution of DL-racemic 3-hydroxyaspartate to produce optically pure 3-hydroxyaspartate isomers. D-*threo*-3-hydroxyaspartate dehydratase (D-THA DH; EC 4.3.1.27) [1] isolated from *Delftia* sp. HT23 is a novel enzyme that exhibits dehydratase activity towards D-THA, L-THA, L-EHA, and D-serine. To elucidate the structural mechanism of substrate stereoselectivity of D-THA DH, we have undertaken the crystallographic study of D-THA DH.

2 Methods

Recombinant D-THA DH was overexpressed by *Rhodococcus erythropolis*, and purified by Ni-affinity chromatography. Crystals of D-THA DH was obtained by hanging-drop vapor diffusion method at 293 K. Single crystals suitable for X-ray diffraction study were obtained in the solution containing 0.1 M Tris-HCl, pH 8.5, 0.2 M MgCl₂, and 10–14% PEG 3350. After the crystals were soaked into the cryoprotectant supplemented with 1 M NaBr, the Single-wavelength anomalous diffraction (SAD) data set was collected on the beamline NW-12A at Photon Factory (PF), by using Quantum 210r CCD detector. The wavelength was set at 0.91944 Å based on the results from the fluorescence scan around the K absorption edge of Br. The crystal of the D-THA DH belongs to the space group *I*4₁22, with unit-cell dimensions $a = b = 157.5$, $c = 158.1$ Å. The total rotation range for the Br SAD data collection was 360°. The diffraction images were processed with the HKL2000 package. SAD phasing was performed with the program SHELXC/D/E. Data collection and phasing statistics were listed in Table 1.

3 Results and discussion

Structure solution of D-THA DH was attempted by Br-SAD method. Soaking procedure for preparation of Br-bound crystals was based on the method described by Dauter *et al* [2]. Br-SAD data were collected to a resolution of 2.0 Å. Total of 42 Br binding sites were determined by program SHELXC/D, using the data ranging 20–2.8 Å. SAD phasing and density modification were also performed by program SHELXE. The resultant electron density map was very clear and interpretable. The model building of D-THA DH is currently under way.

Table 1. Br SAD data collection and phasing statistics.

Data collection statistics	
Beamline	NW-12A
Wavelength (Å)	0.91944
Resolution (Å)	50–2.00 (2.03–2.00)
Unit-cell dimensions <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	157.5, 157.5, 158.1
Space group	<i>I</i> 4 ₁ 22
Unique reflections	66,644
<i>R</i> _{merge}	0.140 (0.901)
Completeness (%)	100.0 (100.0)
Redundancy	29.7 (29.8)
Mean <i>I</i> / σ (<i>I</i>)	58.8 (8.6)
Phasing by SHELX	
No. of Br sites	42
Best CC All/Weak	41.8/20.2
FOM (after SHELXE)	0.64
Map contrast	0.66
Map connectivity	0.93

Acknowledgements

We are grateful to the beamline scientists at the PF (Tsukuba, Japan) for their kind assistance with X-ray diffraction experiments.

References

- [1] Maeda *et al.*, *J. Biochem.* **148**, 705–712 (2010).
- [2] Dauter, N., Dauter, M. & Rajashankar, K. R. *Acta Cryst. D* **56**, 232–237 (2000).

* y-yasutake@aist.go.jp

Structure of a membrane-bound stomatin-specific protease in complex with a substrate peptide

Hideshi Yokoyama^{1,*}, Naoto Takizawa¹, Daisuke Kobayashi¹, Ikuo Matsui² and Satoshi Fujii¹

¹ School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka, Shizuoka 422-8526, Japan,

² Biomedical Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8566, Japan

1 Introduction

Membrane-bound proteases play several important roles in protein quality control and regulation. The N-terminal region of PH1510p (residues 16-236, 1510-N) from the hyperthermophilic archaeon *Pyrococcus horikoshii* is a thermostable serine protease with a catalytic Ser-Lys dyad (Ser-97 and Lys-138), and specifically cleaves the C-terminal hydrophobic region of the prokaryotic stomatin (p-stomatin), PH1511p [1]. Stomatin is one of the major integral membrane proteins of human erythrocytes, the absence of which is associated with a form of hemolytic anemia known as hereditary stomatocytosis. It is not known how 1510-N recognizes and degrades the p-stomatin PH1511p. Therefore, we determined the crystal structure of the catalytically inactive mutant K138A of 1510-N with the substrate peptide [2].

2 Experiment

The K138A mutant of 1510-N was prepared mostly as described previously [1, 3]. The 1510-N protease specifically cleaves the middle of the C-terminal hydrophobic region of the p-stomatin PH1511p between residues 238 and 239 (²³⁴NVIVL↓MLPME²⁴³, the arrow indicates the cleaved point). Therefore, 1510-N K138A was mixed with a 10-aa synthetic peptide containing the sequence of PH1511p (²³⁴NVIVLMLPME²⁴³) at a molar ratio of 1:10. The protein-peptide solution contained 9.1 mg/mL of 1510-N K138A and 4.2 mg/mL of the peptide in a buffer containing 30 mM Tris-HCl (pH8.5), 0.1 M NaCl, and 8.4% (v/v) dimethylsulfoxide. Crystallization drops were prepared by mixing equal volumes of the protein-peptide and reservoir solutions. Crystals were grown at 20 °C with the hanging-drop vapor diffusion method, using a reservoir solution containing 1.0 M imidazole (pH7.5). Cubic crystals grew to an approximate size of 0.20 mm per side.

A crystal was cryoprotected in a solution containing 1.5 M imidazole (pH7.5), 30% (v/v) glycerol, 25 mM Tris-HCl (pH8.5), and 0.15 M NaCl, and flash-frozen at 95 K. X-ray diffraction data were collected at beamline NW12A, and processed and scaled with HKL2000.

The structure was determined at 2.25 Å resolution by the molecular replacement method with the program MOLREP in the CCP4 suite. After rigid-body refinement, the model was subjected to several cycles of crystallographic refinement with REFMAC5, followed by manual model building and fitting with COOT.

3 Results and Discussion

In the structure, a 1510-N dimer binds to one peptide. The catalytic Ser97 O γ of chain A is hydrogen-bonded to the Asn234 O of the peptide, and another Ser97 O γ of chain B is hydrogen-bonded to the Leu240 O. As both catalytic Ser97 residues are located around the exit of the active tunnel, the peptide residues bound to the hydrophobic active tunnel are the central 6 residues ²³⁵VIVLML²⁴⁰. The pseudo two-fold axis running between chains A and B of 1510-N K138A also runs through the peptide bond between Val237 and Leu238 of the peptide. The central 6 residues ²³⁵VIVLML²⁴⁰ of the peptide are hydrophobic and in a pseudo-palindromic structure, and therefore favorably fit into the hydrophobic active tunnel of the 1510-N dimer.

By binding the peptide, the flexible L2 loop of one protomer forms β -strands, whereas that of the other protomer remains in a loop form, indicating that one protomer binds to the peptide more tightly than the other protomer. Therefore, the two protomers of 1510-N may have different roles (catalytic and substrate binding).

A comparison with unliganded 1510-N K138A [3] revealed the binding of the substrate to cause a large rotational and translational displacement between protomers, and produce a tunnel suitable for binding the peptide. If the peptide approaches from the open space beneath the peptide-binding site of 1510-N, the conformation of the dimer is changed, and salt bridges of Arg66 and Asp68 of chains A and B are formed, and then the peptide-binding tunnel is produced.

In both protomers, the catalytic Ser97 residues are relatively far away from the other catalytic Ala138 residues that replaced Lys. The Ala138 residues of the two protomers are located very close together (the distance between two C β atoms, 3.6 Å). Thus in the wild-type 1510-N, the close positioning of the catalytic Ser97 and Lys138 may be induced by the conformational changes caused by electrostatic repulsion of the two Lys138 side chains of the protomers.

References

- [1] H. Yokoyama and I. Matsui, *J. Biol. Chem.* **280**, 6588 (2005).
- [2] H. Yokoyama *et al.*, *Biochemistry* **51**, 3872 (2012).
- [3] H. Yokoyama *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **15**, 254 (2008).

* h-yokoya@u-shizuoka-ken.ac.jp

Visualization of cell cycle modification by synchrotron X-ray-microbeam exposure in single HeLa cells using fluorescent ubiquitination-based cell cycle indicator

Ayumi Narita^{1,*}, Kiichi Kaminaga¹, Miho Noguchi¹, Katsumi Kobayashi², Noriko Usami²,
Kentaro Fujii¹ and Akinari Yokoya¹

¹Advanced Science Research Center, JAEA, Tokai 319-1195, Japan

²Photon Factory, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

X-ray exposure to a living cell at a specific cell cycle stage has been expected as a key technique to elucidate the dynamics of biological responses to radiation damage. Recent progress in a life science has put a fluorescent ubiquitination-based cell cycle indicator (FUCCI) technique into practical use in visualizing cell cycle as live cell images [1]. In this study, we applied this new biological technique to expose single cells using synchrotron X-ray microbeam. After selectively exposure to human cancer (HeLa) FUCCI cells at G1 or S/G2 stages, we performed a time lapse observation for 24 hours.

2 Experiment

FUCCI-HeLa cells express monomeric Kusabira-Orange 2 (mKO2) and Azami-Green 1 (mAG1) fused to the ubiquitination domains of the hCdt1 and mGem proteins, respectively. The mKO2-hCdt1 labels the nuclei of G1 phase cells red and mAG1-mGem labels the nuclei of S/G2 phase cells green. The cells were cultured on specially designed Mylar-based dishes with grown in the medium at 37 °C in a 5% CO₂ humidified atmosphere during 24 hours. Irradiation to the cells were performed microbeam apparatus at BL27B. The X-ray energy was 5.32 keV, and the beam size was fixed to 20 μm × 20 μm square. The exposure was about 500 C/kg, roughly corresponds to an absorbed dose calculated to be 5 Gy. After irradiation, the dish was immediately removed from the beam line, and set on the stage of off-line microscope equipped with a chamber to keep the dish at 5% CO₂, 37 °C during the time lapse observation for 24 hours. We obtained cell images by the CCD camera every 2 hours.

3 Results and Discussion

Figure 1(a) shows a typical image of FUCCI-HeLa cells before irradiation. For irradiation, we selected two cells indicated as C and D for a G1 and S/G2 stage cell, respectively. Two cells indicated by A and B were non-irradiated cells as controls. Figure 1(b) shows time-lapse fluorescent images of the irradiated and non-irradiated cells for 24 hours. The nucleus of the non-irradiated cells gradually changed. When the G1 cell (C in Figure 1) was irradiated, the cell showed a progression of the cell cycle, and the nucleus color changed from red to green at roughly 18-20 h after irradiation (Figure 1(b)). There was

no noticeable difference between the G1-irradiated and the control cell (A). On the other hand, the nucleus color of the D cell irradiated at the S/G2 phase kept green color during the observation.

Quantitative analysis of the fluorescence intensities of the cells revealed that the two colors of the control cell became reversed every 14-18 hours. The cells irradiated at the G1 phase also showed a reverse at 20 hours after irradiation. On the other hand, the green color for cells irradiated at the S/G2 phase showed a much higher intensity than the red color. The cells did not show any increases of red. Although the intensity of green reached a minimum around 20 hours after irradiation, no color reversal was observed.

In summary, we demonstrated that cell cycle modulation of a single cell can be tracked by the live cell imaging of FUCCI cells. The time lapse images show that the cell cycle of HeLa cell exposed to X-rays is arrested at the G2 phase before mitosis. However, when the cells are irradiated at the G1 phase, the cell cycle progresses and the cells might replicate their genomic DNA which may contain radiation damage.

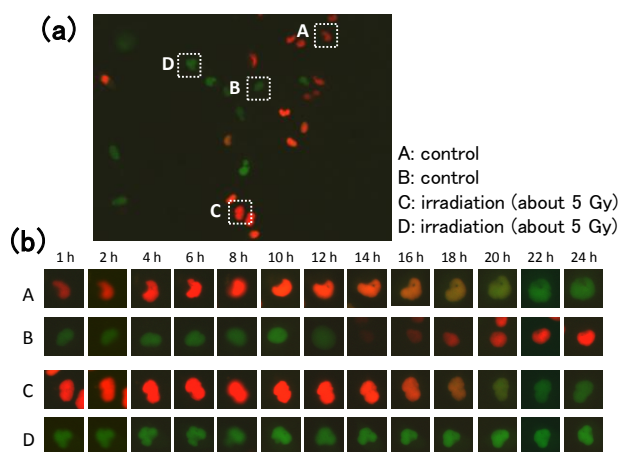


Fig. 1: (a) Image of FUCCI HeLa cells before X-ray microbeam irradiation and (b) results of temporal observation over 24 h for cells of A, B, C and D. Cells of A and B were controls, while cells of C and D were irradiated by X-ray microbeam.

References

[1] A. S. Sawano, *et al.*, Cell, **132**, 487 (2008).

* narita.ayumi@jaea.go.jp

高圧下結晶構造解析による 深海微生物由来 3-イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素の圧力適応機構の解明 High-pressure protein crystallography reveals a pressure-adaptation mechanism of 3-isopropylmalate dehydrogenase from deep-sea bacteria

永江峰幸¹, 渡邊信久^{2,3*}

¹名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー,

²名古屋大学シンクロトロン光研究センター, ³名古屋大学 大学院工学研究科,
〒463-8603 名古屋市千種区不老町

Takayuki Nagae¹, and Nobuhisa Watanabe^{2,3*}

¹Venture Business Laboratory, ²Synchrotron radiation Research center,

³Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

1 はじめに

深海に棲息する好圧生物の蛋白質は、高圧環境下でも活性を失うことなく機能することが知られている。しかしながら、好圧生物が持つ蛋白質のどのような構造的特徴が耐圧性や好圧性に寄与しているのか、その仕組みは未だ十分に理解されていない。我々は、放射光の短波長 X 線とダイヤモンド・アンビルセル (DAC) を組み合わせた高圧下蛋白質結晶構造解析を推進しており、高圧下では常圧菌由来の 3-イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素 (IPMDH) の分子表面に溝が形成され、水分子が侵入することを発見している (Nagae, *et al.*, 2012)。マリアナ海溝水深 10,898 m で採取された絶対好圧菌由来の IPMDH では、溝内部のアミノ酸残基が変異している。絶対好圧菌 IPMDH は、これらのアミノ酸変異によって高圧下における水分子の侵入を防いでいると推測される。絶対好圧菌 IPMDH を模した変異を常圧菌 IPMDH に導入し、高圧構造を解析した。

2 実験

DAC の設定圧力には再現性が無いため、野生型と S266A 変異型の常圧菌 IPMDH 結晶を直径 0.7 mm, 高さ 0.25 mm の DAC 試料室内に同時に 2 から 3 個ずつサンプリングした (図 1)。ダイヤモンドによる X 線の吸収を軽減するため、および DAC の開口制限下で高分解能データを収集するため、0.71 から 0.75 Å の短波長の X 線を使用した。

3 結果および考察

580MPa 下の結晶構造解析の結果、野生型常圧菌 IPMDH では、分子表面の Pro108 と Leu305 の側鎖間に溝が形成され、3 つの水分子が侵入している (図 2a)。また溝の形成によって Ser266 側鎖が露出し、侵入水との間に水素結合が形成されている。一方で S266A 変異体においては、Pro108 と Leu305 の側鎖間に侵入水の電子密度は観測されない (図 2b)。従って、高圧下における分子表面への水分子の侵入に

は、侵入水と Ser266 側鎖との水素結合の形成による安定化が寄与している。絶対好圧菌 IPMDH は S266A のアミノ酸変異によって、高圧下における水分子の侵入を防ぐことで圧力に適応していることが示唆される。

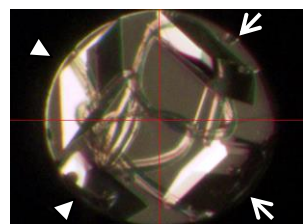


図 1: DAC 試料室にサンプリングした野生型常圧菌 IPMDH 結晶 (Δ) と S266A 変異体結晶 (→)。

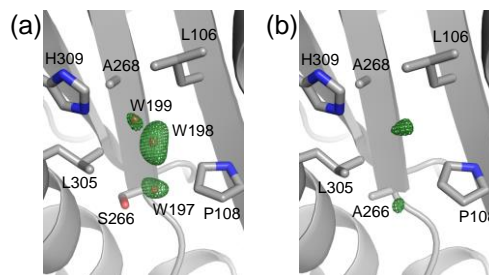


図 2: (a) 野生型常圧菌 IPMDH と (b) S266A 変異体の 580 MPa 条件下における分子表面の溝の拡大図。メッシュは差電子密度図 (3σ) 赤色の球は水分子。

4 まとめ

本研究では常圧菌 IPMDH と絶対好圧菌を模した変異体の水和構造を含めた高圧構造を比較することによって、深海生物の蛋白質の耐圧性の仕組みを初めて明らかにした。

参考文献

[1] T. Nagae *et al.*, *Acta. Cryst. D* **68** (2012) 300.

* nobuhisa@nagoya-u.jp

Crystal Structures of the Pen β -Lactamases of *Burkholderia cepacia* (Bc) and *Burkholderia pseudomallei* (Bp)

Michiyoshi Nukaga¹

¹Josai Intl. Univ., Togane City, Chiba 283-0002, Japan

1 Introduction

Resistance to penicillins and cephalosporins in Bc and Bp is a serious concern. Bc causes infections in patients with cystic fibrosis and Bp is responsible for fatal pneumonia (melioidosis). PenA and PenI, unique class A β -lactamases from Bc and Bp, respectively, are homologous by amino acid sequences with 60.9% identity. In addition, they are more similar to P. vulgaris K1 (48.1/49.2), CTX-M-9 (51.8/51.5) and Toho-1 (53.3/47.8) than TEM-1 (39.0/38.7) and SHV-1 (42.2/40.4) β -lactamases (% identity to PenA/PenI). P. vulgaris K1, CTX-M and Toho-1 β -lactamases are extended-spectrum β -lactamases with ability to hydrolyze extended-spectrum cephalosporins and monobactams, while PenA and PenI are not. Our goal was to decipher the crystal structures of the PenA and PenI β -lactamases in order to serve as a starting point for intelligent inhibitor design.

2 Experiment

PenA and PenI β -lactamases were expressed in *Escherichia coli* Origami2 (DE3), purified, and crystallized by vapor diffusion method using a 250 μ L reservoir with 4 μ L hanging drop (2 μ L reservoir solution + 2 μ L protein solution). For PenA, the well solution contained 25% polyethylene glycol of 8 kilodaltons (PEG8K), 0.2 M sodium chloride, 0.1 M sodium phosphate/citric acid at pH 4.2 and 15 mg/ml of PenA in 2 mM 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid (HEPES), pH 7.5. Two successful conditions were obtained for PenI, one at pH 7.5 and the other at pH 9.5. One well solution contained 25% PEG8K, 0.1M ammonium sulphate, 0.1M HEPES, pH 7.5, and 10 mg/ml protein in 2 mM HEPES, pH7.5, while the second contained 25% PEG8K, 0.1 M N-cyclohexyl-2-aminoethanesulfonic acid pH 9.5 (reservoir), and 10 mg/ml protein in 2 mM HEPES, pH 7.5. Crystals appeared in 1 - 2 weeks reaching sizes of 0.4 - 0.8 mm. The crystals were cryoprotected by dipping them into a reservoir solution containing 20% glycerol, flash-cooled, and kept at 100K with a nitrogen gas stream.

The 0.5° oscillation images were collected on a Q270 CCD detector with synchrotron radiation ($\lambda = 1.00\text{\AA}$ at beam-line NE3A of the Advanced Ring of the Photon Factory, Tsukuba, Japan). The HKL2000 program was used to index and scale X-ray intensities. For the PenI structure, the β was close to 90° (89.996° as the HKL2000 output) in the C2 space group. Other bravais-lattice candidates, which were suggested by HKL2000 were also examined. Only in the case of the C Centered Monoclinic, was a reasonable Rmerge value (0.04 vs > 0.4) obtained.

3 Results and Discussion

The PenA crystal structure was obtained at a 1.2 \AA resolution at pH 4.2 and the PenI structures were obtained at 1.05 \AA resolution at pH 7.5 and at 1.18 \AA resolution at pH 9.5. The PenA β -lactamase crystal was in the 6 space group C2 with three molecules per asymmetric unit (Table 1). The PenI β -lactamases at pH 7.5 and pH 9.5 were both crystallized in space group P21 with one molecule in the asymmetric unit (Table 1).

Table 1. X-ray data collection and crystallization refinement statistics

	PenI at pH9.5	PenI at pH7.5	PenA at pH4.2
<i>Data Collection</i>			
Space group	P2 ₁	P2 ₁	C2
Cell constant	41.4, 52.8, 50.5,	41.4, 52.7, 50.5,	121.0, 69.9, 84.4,
a,b,c, (\AA)	90.0, 92.6, 90.0	90.0, 92.5, 90.0	90.0, 90.0, 90.0
Wavelength (\AA)	1.000	1.000	1.000
Resolution (\AA)	50-1.18(1.22-1.18)	50-1.05(1.07-1.05)	50-1.20(1.22-1.20)
Observations	274380(21669)	375483(8696)	845028(36428)
Unique reflections	68595(6191)	98393(3781)	208965(10119)
Rmerge	0.088(0.286)	0.092(0.350)	0.039(0.450)
Completeness (%)	96.4(87.5)	97.8(75.7)	95.5(93.1)
Av I/ σ (I)	14.8(4.3)	13.6(2.6)	31.6(2.7)
<i>Data Refinement</i>			
Resolution range	15-1.18	15-1.05	15-1.2
No. of reflections used [$F > 0\sigma(F)$]	66491	95315	202528
$R_{\text{work}}/R_{\text{free}}$	0.1138/0.1528	0.1345/0.1602	0.1322/0.1749
R_{free}	0.1150	0.1354	0.1334
Residue in Ramachandran zone			
Favored/allowed	260(98.5%)/4(1.5%)	262(99.2%)/2(0.8%)	759(98.8%)/9(1.2%)
Disallowed	0	0	0
RMSD values from ideality			
Bond lengths (\AA)	0.013	0.014	0.013
Bond angles (\AA)	0.031	0.029	0.031
Zero chiral volumes (\AA^3)	0.080	0.081	0.074
Nonzero chiral volumes (\AA^3)	0.088	0.096	0.080
Mean B-factor (no. of atoms)			
Protein	9.35(2130)	12.57(2104)	16.39(6039)
Solvent	21.83(249)	26.27(171)	31.16(929)
Others	14.06(19)	35.38(23)	none
Total	10.68(2398)	13.82(2298)	18.36(6968)
No. of hydrogen atoms	2137	2088	5949

^a R_{free} values were calculated from 3% of reflections, respectively.

Despite differences in amino-acid sequence, PenA and PenI (pH 7.5) have very similar overall three-dimensional structures (i.e., RMSD = 0.59 \AA for C α atoms between positions 32-289). To identify differences that may contribute to the contrasting-kinetic properties of PenA and PenI, the Ser70Xaa71Xaa72Lys73 motif, Ser130Asp131Asn132 loop, Lys234Thr235Gly236 motif, B3 β -strand, 102-110 loop, and Ω loop were compared; RMSD values comparing PenA to PenI (pH .5) are 0.41 \AA , 0.53 \AA , 0.23 \AA , 0.49 \AA , and 0.27 \AA for these motifs, respectively (Fig 1).

The Ser70Xaa71Xaa72Lys73 motif contains the nucleophilic Ser-70 as well as Lys-73, which can serve as a general base to initiate β -lactam acylation and is also involved in the proton shuttle during β -lactam hydrolysis. Fig 2A shows that two conformations of Lys-73 are found

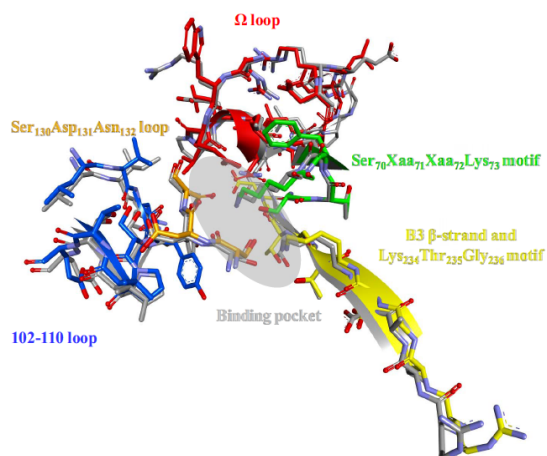


Fig. 1: Overlay of the PenA (colored) and PenI (gray) active sites highlighting the major motifs: Ser70Xaa71Xaa72Lys73 motif (green), Ser130Asp131Asn132 loop (orange), Lys234Thr235Gly236 motif (yellow), B3 β -strand (yellow), 102-110 loop (blue), and Ω loop (red) and the approximate-binding pocket (gray circle) for β -lactams and β -lactamase inhibitors.

in the structure of PenI obtained at pH 9.5. An overall decreased-hydrolytic profile is observed in PenI compared to PenA and the positioning of Lys-73 may be an important-contributing factor. In conformation 1, which is identical to the conformation observed in PenA (cyan), the N ζ of Lys-73 can form hydrogen bonds with the O δ 1 of Asn-132 (distance 2.6 Å) and the O γ of Ser-70 (distance 2.5 Å), while in conformation 2, the N ζ of Lys-73 is within hydrogen-bonding distance of the O ϵ 1 of Glu-166 (distance 2.6 Å) and the O γ of Ser-70 (distance 2.9 Å). Not only are Lys-73 and Ser-70 important for β -lactam hydrolysis, but Glu-166 can also serve as a general base important for acylation and deacylation of β -lactams. As a consequence, both the interactions observed between Lys-73, Glu-166, and Ser-70 in conformation 2, as well as the ability of Lys-73 to have two conformations, may decrease substrate hydrolysis due to inhibiting the proper function of these residues (e.g. decreased ability of Lys-73 to abstract a proton from Ser-70, altered proton shuttling, and changes in the pKa of Glu-166).

The Ω loop comprises residues 164 to 179 and contains two critical-active-site residues, Glu-166 and Asn-170; both residues anchor the deacylation-water (DW) molecule required for β -lactam hydrolysis.

Hydrogen-bonding interactions between DW molecules and the three structures are different. In the PenA structure the DW molecule forms hydrogen bonds with the O ϵ 2 of Glu-166, the N δ 2 of Asn-170, the N of Ser-70, and O γ of Ser-70. Compared to PenA (Fig 2A), in PenI at pH 7.5 and pH 9.5, the side chains of Asn-170 and Glu-166 are rotated 180°, thus the hydrogen-bonding interactions with the DW are different (Fig 2A). Specifically, in the pH 7.5 structure, the DW is not anchored appropriately to Asn-170; this suggests that the DW may be impaired in promoting deacylation of the β -lactam. In addition, the rotation of Glu-166 changes the hydrogen-bonding partner from the O ϵ 2 of Glu-166 to the

O ϵ 1 of Glu-166 with the DW. In the PenI structure at pH 9.5, the DW possesses additional hydrogen bonds to the N δ 2 and O δ 1 of Asn-170, which may decrease the rate of deacylation. In addition to the alterations in hydrogen-bonding pattern of the DW in the three structures, the DW molecule is at a lower occupancy in PenI about 25% (21.7% at pH 7.5 and 27.4% at pH 9.5) compared to PenA, which is at 100% (Fig 2B and 2C). The lower DW occupancy may further explain why PenI demonstrates lower-catalytic activity compared to PenA.

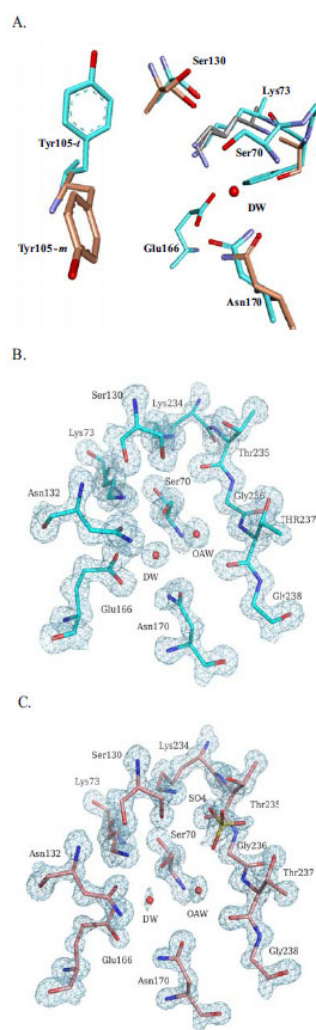


Fig. 2: Crystal structures of PenA and PenI. A. Overlay of active site of PenA (cyan), PenI at pH 7.5 (orange), and PenI at pH 9.5 (gray) highlighting the alternate conformations of Lys-73, Ser-130, Tyr-105, and Asn-170. B. Electron density of PenA active site showing the occupancy of the DW molecule is at 100%. Also represented is the water molecule in the oxyanion hole (OAW). C. Electron density of PenI pH 7.5 active site showing the occupancy of the DW molecule is at 21.7%. Also represented is the water molecule in the oxyanion hole (OAW).

References

[1] Papp-Wallace KM, Taracila MA, Gatta JA, Ohuchi N, Bonomo RA, Nukaga M., *J. Biol. Chem.* **288**, 19090 (2013).

* nukaga@jiu.ac.jp

Structural basis for cell-cycle-dependent nuclear import mediated by Kap121p

Junya Kobayashi¹ and Yoshiyuki Matsuura^{*1,2}¹Division of Biological Science and ²Structural Biology Research Center, Graduate School of Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

1 Introduction

Precise regulation of macromolecular exchange between the cytoplasm and the nucleus is an essential aspect of many cellular processes. Nuclear transport occurs through nuclear pore complexes (NPCs) and is mediated in most cases by soluble transport receptors that belong to the karyopherin- β superfamily. Kap121p (also known as Pse1p) is an essential nuclear import receptor that mediates nuclear import of a broad range of cargoes including transcription factors, cell cycle regulators and ribosomal proteins in *Saccharomyces cerevisiae*.

Altering the structure of NPCs is an emerging mechanism to control nuclear transport. It has been proposed that the cell-cycle-dependent molecular rearrangement of yeast NPC exposes the Kap121p-binding domain of the yeast nucleoporin Nup53p and thereby arrests Kap121p-mediated nuclear import at metaphase, while leaving import mediated by other nuclear transport receptors unaffected [1]. The Kap121p-specific import inhibition is required for normal progression through mitosis [1].

To understand the structural basis for Kap121p-mediated nuclear import and its unique regulatory mechanism during mitosis, we determined X-ray crystal structures of Kap121p in isolation and also in complex with either its import cargoes, Nup53p or RanGTP [2].

2 Experiment

Crystals of unliganded Kap121p, Kap121p-cargo complexes, Kap121p-Nup53p complex and Kap121p-RanGTP complex were grown by hanging drop vapor diffusion method. X-ray diffraction datasets were collected at Photon Factory and SPring-8. The structures were solved by selenomethionine (SeMet) single-wavelength anomalous dispersion (SAD) phasing and molecular replacement.

3 Results and Discussion

Kap121p is constructed from 24 tandem HEAT repeats arranged into a right-handed superhelical solenoid (Fig. 1). The nuclear localization signals (NLSs) of cargoes (Ste12p and Pho4p) bound in an extended conformation to line the concave surface of the central region of Kap121p (HEAT repeats 7-12) (Fig. 1). These structures established the structural basis for recognition of a novel NLS that has a consensus sequence of KV/IxKx₁₋₂K/H/R, where x can be any amino acid.

The structure of Kap121p-Nup53p complex showed that cargo and Nup53p compete for the same binding site.

Surface plasmon resonance showed that the Kap121p-specific NLSs and Nup53p bind to Kap121p with comparable affinity (in 10 nanomolar range), suggesting that the binding of Nup53p is strong enough to displace cargoes when the pseudo-NLS sequence of Nup53p is exposed during mitosis.

The binding of RanGTP to Kap121p in the nucleus is important to terminate nuclear import. The structure of Kap121p-RanGTP complex showed that RanGTP binds to the inner surface of Kap121p. The RanGTP-binding site partially overlaps with the NLS-binding site, and the RanGTP-binding is associated with conformational changes in the NLS-binding site. Thus, the structure explains how RanGTP forces Kap121p into a conformation that is incompatible with NLS-binding.

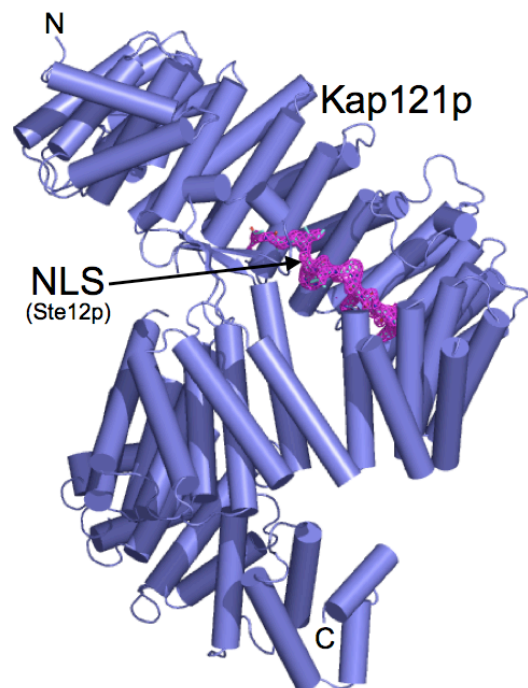


Fig. 1: Crystal structure of Kap121p bound to Ste12p (PDB code, 3W3W).

References

- [1] T. Makhnevych *et al.*, *Cell* **115**, 813 (2003).
- [2] J. Kobayashi and Y. Matsuura, *J. Mol. Biol.* **425**, 1852 (2013).

* matsuura.yoshiyuki@d.mbox.nagoya-u.ac.jp

Discovery of the cesium and strontium binding sites on β -Lactamase from a moderate halophile *Chromohalobacter* sp.560

Shigeki Arai^{1*}, Yasushi Yonezawa¹, Motoyasu Adachi¹, Mitsugu Yamada¹, Nobuo Okazaki¹, Taro Tamada¹, Hiroko Tokunaga², Matsujiro Ishibashi², Masao Tokunaga², Ryota Kuroki¹

¹Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

²Kagoshima University, 1-21-24 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

1 Introduction

Halophilic proteins derived from extreme halophiles and extracellular and periplasmic fractions of moderate halophiles have highly acidic protein surfaces owing to the abundant content of acidic amino acids that may interact with metal ions. The PDB coordinates of halophilic proteins include various types of metal atoms such as Na, Mg, K, Ca, Fe, Zn, Sr, and Cd, which contribute to the enzyme activity and structural stability of halophilic proteins. Because various metal ion binding sites exist on halophilic proteins, we proposed that the metal ion binding sites with an affinity to harmful metals and rare metals could be identified using X-ray crystallographic analysis in the presence of those metal ions. If metal ion binding sites with a specific affinity to harmful metals or rare metals can be found in halophilic proteins using X-ray crystallographic analysis, the structures can be used as a scaffold for constructing artificial binding sites for harmful or rare metals that could potentially serve as protein-based metal adsorbents. Adsorbents are particularly needed for Sr²⁺ and Cs⁺ because removal of radioactive Sr and Cs that leaked out from the Fukushima first Nuclear Power Plant is one of the most important social problems in Japan. To identify metal ion binding sites for Sr²⁺ and Cs⁺ on a protein molecule, we determined the X-ray crystal structure of β -Lactamase from a moderate halophile *Chromohalobacter* sp.560 (HaBLA) in this study.

2 Experiments

The wild-type HaBLA (WT-HaBLA) has Asn-Gly sequences at the 288-289th and 321-322nd residues, which cause deamidation. Because deamidation often causes heterogeneity of protein molecules in crystals and deteriorates the diffraction resolution, the N288Q-N321Q mutant HaBLA (NQ-HaBLA) was prepared and used as the standard HaBLA in this study.

The WT-HaBLA crystal was grown in 50 mM HEPES buffer (pH 7.0) containing 0.2M NaCl, 0.2 M Mg formate, 30% w/v polyethylene glycol (PEG) 3,350 (originated from PEG/ION screen I, solution No.20), and 47 mg/ml protein at 293 K. The NQ-HaBLA crystals were grown in 0.1 M MES-NaOH buffer (pH 6.5) containing 0.2 M Ca acetate hydrate, 18% w/v PEG 8,000 (originated from Crystal Screen I, solution No.46) and 30 mg/ml protein at 293 K. Moreover, the obtained NQ-HaBLA crystals were soaked in solutions containing Sr²⁺ and/or Cs⁺ in order to

test their affinities for these ions. Diffraction datasets were taken at BL-5A, 17A, NW12A beamlines.

3 Results

The crystallization of WT-HaBLA and NQ-HaBLA required divalent metal ions (at least either of Mg²⁺ or Ca²⁺). Both WT-HaBLA and NQ-HaBLA crystallized isomorphically, and both contain three HaBLA molecules in an asymmetric unit. The tertiary structures were determined to 1.8 Å resolution for NQ-HaBLA and 3.0 Å resolution to WT-HaBLA in *P*3₁ space group using X-ray crystallography. The unit cell parameters were $a=b=116.2\text{Å}$, $c=68.0\text{Å}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ for WT-HaBLA and $a=b=114.9\text{Å}$, $c=67.6\text{Å}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ for NQ-HaBLA. Based on the chelating coordination and the strength of the electron density, the locations of at least five divalent metal ions (Ca²⁺ or Sr²⁺) and two Cs⁺ were discovered on a NQ-HaBLA molecule (Figure 1). To further distinguish Ca²⁺ / Sr²⁺ and Na⁺ / Cs⁺ in the crystal structure, now we are attempting to detect Sr²⁺ and Cs⁺ in the NQ-HaBLA crystal using the anomalous diffraction data.

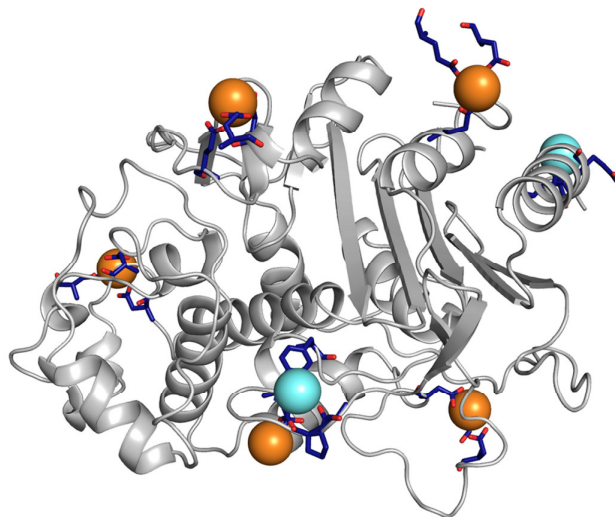


Figure 1: Sr²⁺ and Cs⁺ binding structure of NQ-HaBLA, in which Sr²⁺ and Cs⁺ observed around three NQ-HaBLA molecules in an asymmetric unit are integrated into the single molecule of NQ-HaBLA. The orange and blue balls show Sr²⁺, and Cs⁺, respectively. The residues recognizing Sr²⁺ and Cs⁺ are shown by sticks.

*arai.shigeki@jaea.go.jp

アルギニンメチル化酵素の結晶構造決定 Structural study of PRMT family

藤間 祥子^{1,*}, 長谷川森雄¹, 清水敏之¹

¹東京大学大学院薬学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Sachiko Toma-Fukai^{1,*} Morio Hasegawa¹ and Toshiyuki Shimizu¹

¹Graduate School of pharmaceutical sciences university of Tokyo, 7-3-1 Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

1 はじめに

アルギニンメチル化酵素(PRMT)は、その名の通り、蛋白質のアルギニン残基をメチル化する酵素である。この酵素ファミリーは哺乳動物で広く保存されており、主に核内で働き、シグナル伝達、mRNA のスプライシング、転写制御、DNA 修復、蛋白質の転移などに関与している。これら PRMT の細胞内での重要性にもかかわらず、メチル化活性、基質認識の分子メカニズムの解明はなされていない。

我々は PRMT ファミリーの中でも PRMT 8 と PRMT7 に注目し結晶構造決定のための研究を行っている。PRMT8 は脳内に特異的に発現しており、ファミリーの中でも唯一細胞膜上に局在するというユニークな特徴を持つ。また、PRMT7 は核内で働くが、ファミリーの中で共通な活性ドメインをタンデムに保持しているというこれもまたユニークな特徴を持つ。ドメイン構成のみならず、PRMT7 はアルギニン側鎖に対して、メチル基を1つ結合させるモノメチル化酵素とジメチル化酵素のどちらの活性を持つかも明らかとなっていない。

本申請研究では PRMT ファミリーの結晶構造決定を行い、基質認識、メチル化活性制御機構、酵素活性機構の原子レベルでの解明を目的としている。

2 実験

ヒト PRMT8 について 3.5Å の分解能で構造を決定した。結晶は空間群 C2221 に属し、格子定数は $a=200.9$, $b=132.0$, $c=295.7$ β=106.5 であった。位相は配列相関性が高い PRMT1 をサーチモデルとし、分子置換法によって決めた。

線虫 PRMT7 では格子定数 $a=191.4$, $b=191.4$, $c=374.6$ で空間群 P3 に属すると推定される結晶を得た。この結晶について 2.4Å 分解能のデータセットを収集した。PRMT7 は既存の類似構造を用いた分子置換法では位相を決定できなかったため、重原子置換法による位相決定を目指し、重原子置換体のデータ収集を行った。

3 結果および考察

ヒト PRMT8(分子量 38K)は非対称単位内に 15 個存在し、2つの分子が1つのユニットとなってらせん状に配置していた。PRMT8 にみられたらせん構造はこれまで報告された PRMT ファミリーにはない会

合状態であった。変異体を用いた生化学的実験および、培養細胞を用いた実験から、らせん状に集合することがメチル化活性および PRMT8 の細胞膜上への局在に必須であることが明らかとなった。

線虫 PRMT7 については、2.4Å の分解能の構造が得られたが、非対称単位に分子量約 70K の分子が 20 個程度存在することが予測された。Se-Met 置換体や重金属置換体を調製し構造決定を目指しているが、未だ構造決定にはいたっていない。

4 まとめ

本研究で PRMT8 の立体構造を決定することができた。PRMT8 は、今後、膜上でのメチル化基質との複合体結晶構造決定を目指す計画でいる。PRMT7 については、回折データ収集は行えたが、構造決定には至っていない。今後は位相決定を行い、核内基質との複合体構造を決定するとともに、生化学実験もおこなってゆく計画である。

謝辞

測定実験の際に、きめ細やかな対応やアドバイスをいただき大変お世話になりました。この場をお借りして感謝いたします。

* tomas@mol.f.u-tokyo.ac.jp

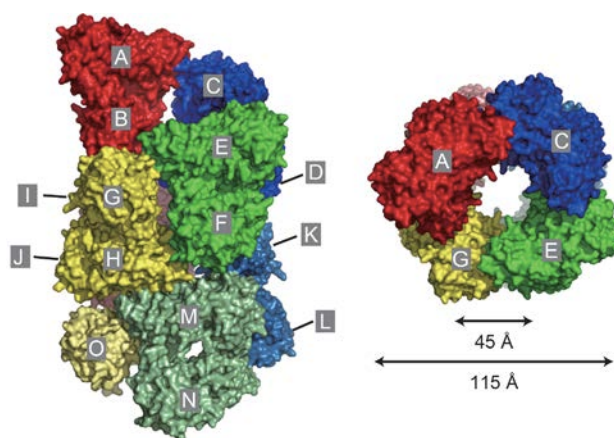


図 1 PRMT8 の非対称分子内での集合構造

光化学系 II 複合体の酸素発生中心の X 線吸収分光法に基づく立体構造研究 Structural analysis of oxygen evolving complex in photosystem II based on X-ray absorption fine structure spectroscopy

梅名泰史^{1,*}, 朝倉清高², 川上恵典¹, 神谷信夫^{1,3}

¹大阪市立大学複合先端研究機構, 〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

²北海道大学触媒化学研究センター, 〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10

³大阪市立大学理学研究科, 〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

Yasufumi Umena^{1,*}, Kiyotaka Asakura², Keisuke Kawakami¹ and Nobuo Kamiya^{1,3}

^{1,3}3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, Osaka 558-8585, Japan

²N21-W10, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan

1 はじめに

植物や藻類は光合成によって光エネルギーを変換し、そのエネルギーを用いて炭水化物を合成している。このエネルギーの変換反応に伴って水が酸化分解され、生命活動に必須の分子状酸素が大気中に放出されている。これらの反応は葉緑体のチラコイド膜に存在する分子量約 700kDa の光化学系 II 複合体 (photosystem II; PSII) が行っている。PSII の立体構造は 2001 年に初めて報告^[1]されていたが、活性中心の詳細な構造は明らかになっていなかった。2011 年、我々の研究グループは好熱性らん藻由来の PSII の結晶構造を 1.9 Å 分解能で解析し、活性中心に存在する触媒部位: Mn₄CaO₅ クラスタ (oxygen evolving complex; OEC) の立体構造と反応基質と思われる水分子の存在を初めて明らかにした^[2]。しかし、結晶構造は X 線損傷によって構造が変化している可能性が X 線吸収分光法^[3]と量子化学計算^[4]の研究グループから指摘されている。また、個々の Mn 原子の価数を完全に特定できていないため、水分解の化学反応を詳細に理解するまでには至っていない。このため、Mn 原子の価数の特定と X 線損傷の少ない構造の解明が OEC による触媒反応の理解に繋がり、これまでブラックボックスとされていた光合成の酸素発生 の原理解明に繋がるものと期待されている。

本研究は、1.9 Å 分解能の OEC の X 線結晶構造に基づいて、X 線吸収分光法における X 線吸収端近傍構造解析 (XANES) により OEC の Mn の価数を特定し、X 線結晶構造解析よりも X 線損傷の少ない広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) を行って OEC の金属原子間距離を精密に確定することにより、「真の OEC」の立体構造を明らかにすることを目指す。本研究では、1.9 Å の原子レベル分解能で決定された OEC の分子構造を初期モデルとして用いることで、より信頼度の高い分析ができるものと思われる。また、現状の 1.9 Å 分解能の結晶構造には 0.16 Å 程度の原子間結合長の誤差があるが、金属とそれを取り巻く原子間の距離を精度よく分析できる EXAFS 解

析を行うことで、より精密な OEC の構造が明らかになると思われる。

2 実験

本実験では、好熱性らん藻 *Thermosynechococcus vulcanus* より抽出・精製された PSII 蛋白質溶液を用いた。本試料をクロロフィル換算で 8 mgChl/ml 程度に濃縮することで OEC 由来の Mn 原子がおおよそ 56 ppm 存在していると試算した。試料には、3 種類の塩 (MgSO₄, NaCl, CaCl₂)、MES 緩衝液 (pH6.0)、構造安定化のための界面活性剤 β-D-ドデシルマルトシドを含んでいた。膜蛋白質であるためこれ以上の高濃度に溶液状態で濃縮することが困難であった。そのため、半導体検出器を用いた蛍光 XAFS 法による分析を試みた。試料は、厚み 5mm のアクリル板に直径 5mm の穴を開けカプトン膜で塞いだサンプルホルダーに封入して測定を行った。

3 結果および考察

今回行った蛍光 XAFS 測定では有意な吸収スペクトルを得ることができなかった。これは作成したサンプルホルダーからの散乱 X 線によるノイズが多いためと考えられる。次回の実験では、異なる形状のサンプルホルダーを複数用意してノイズの軽減に努める予定である。また、PSII の溶液試料では高濃度に調製することが難しいため、PSII 結晶試料を用意し、低温窒素ガス吹きつけ装置で保持した状態での測定を今後検討する予定である。

参考文献

- [1] A.Zouni, et al., *Nature*, **409**, 739-43, (2003)
- [2] Y.Umena, K.Kawakami, J.R. Shen, N.Kamiya *Nature*, **473**, 55-60, (2011)
- [3] Yano, et al., *PNAS*, **102**, 12047-12052, (2005)
- [4] A.Galstyan, et al., *J.Am.Chem.Soc.*, **134**, 7442-7449, (2012)

* umena@ocarina.osaka-cu.ac.jp

Death-associated protein kinase and ATP analogues complex crystallization phase diagram for neutron crystallography

Atsushi Yamaguchi¹, Nobuo Niimura², Taro Yamada², Ichiro Tanaka*³

¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,
4-12-1, Naka-Narusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan,

²Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University,
162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan,

³College of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Naka-Narusawa,
Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

1 Introduction

Death-associated protein kinase (DAPK) is a member of the Ca^{2+} /calmodulin-regulated family of serine/threonine protein kinases. One of the roles of the kinase activity of DAPK is the apoptosis in the eukaryotic cell. Neutron protein crystallography provides the structure and dynamic behavior of hydration in proteins including hydrogen atoms. The networks of hydration waters in DAPK with and without ATP have been reported. However, since the hydrogen atoms of water molecules were not included, the discussion of the role of hydration waters was limited.

Neutron Protein crystallography need large single crystal, so crystallization phase diagram of DAPK and evaluation of the crystals were studied.

2 Experiment

Li_2SO_4 was used as a precipitant, and buffer A was prepared using 20mM Tris-HCl (pH8.0) and 150mM NaCl, buffer B was prepared using 20 mM MES (pH6.5) and 150mM NaCl. DAPK protein solution A consists of 1-30mg/ml protein, 20 mM Tris-HCl (pH8.0) and DAPK solution B consists of 5-30mg/ml protein, 20 mM MES (pH6.5). Both protein solutions contain 150mM NaCl, 1mM dithiothreitol (DTT) and 1mM EDTA commonly.

Crystallization was carried out by the sitting drop method, mixing the buffer A/B 5 μL and the protein solution A/B 5 μL , respectively. The incubation temperature was 20°C.

3 Results and Discussion

Phase diagram of DAPK apo-form (pH8.0) is shown in Fig.1. In this figure, blue diamond, red square and green triangle show no crystals obtain, crystals obtain and precipitant, respectively

Phase diagram of DAPK apo-form (pH6.5) is shown in Fig.2. In this figure, blue diamond and red square show no crystals obtain, crystals obtain respectively. Each curve is a crystallization curve.

The crystal of DAPK and ATP analogue (ADP) complex was grown by mixing equal volumes of protein solution (6mg/ml with 4 mM ADP) and 1.65 M Li_2SO_4 , where the buffer was 20 mM MES (pH 6.5) containing 150mM NaCl and 50 mM MgCl_2 .

X-ray diffraction experiments both at Spring8 BL38B1 and at Photon Factory NE3A could show the qualities of the apo-form crystal with 1.60 Å resolution and the DAPK-ADP complex with 1.90 Å resolution.

Fig. 1: Crystallization phase diagram of DAPK apo form (pH8.0)

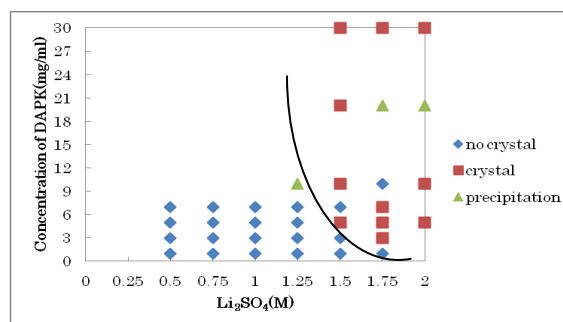
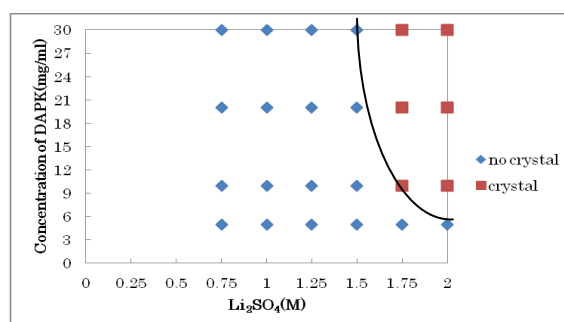


Fig. 2: Crystallization phase diagram of DAPK apo form (pH6.5)



Acknowledgement

Authors would acknowledge Prof. T. Chatake, Dr. T. Yokoyama and Mr. Fujinaga for their kind assistances of DAPK expression, purification, crystallization and X-ray experiment.

*i.tanaka@mx.ibaraki.ac.jp

哺乳類卵外被糖タンパク質の X 線小角散乱による構造解析
Structural analysis of mammalian egg coat glycoproteins by small angle X-ray scattering

鈴木七緒¹, 米澤直人^{2,*}

¹千葉大学大学院自然科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

²千葉大学大学院理学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Nanao Suzuki^{1,*} and Naoto Yonezawa²

¹Graduate School of Science and Technology, Chiba Univ. 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

²Graduate School of Science, Chiba Univ. 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 はじめに

受精の分子機構は魚類、棘皮動物で解明が進んでいるが、哺乳類ではまだよくわかっていない。卵子はスポンジ状の卵外被で包まれており、哺乳類では卵外被は透明帯と呼ばれ、ブタ透明帯の場合、直径 150 μm 、厚さ 15 μm である。透明帯は 3 ないし 4 種類の糖タンパク質で形成されており、ヒトでは 4 種類 (ZP1,ZP2,ZP3,ZP4) であるが、当研究の対象とするブタ、ウシでは 3 種類 (ZP2,ZP3,ZP4) である。受精のときに、精子は透明帯に結合し、透明帯を通り抜け、卵細胞に到達する。透明帯には同じ動物種の精子を選択的に結合する役割と受精完了後の余分な精子の侵入を防ぐ多精拒否の役割がある。

これらの糖タンパク質は重合能のない前駆体として合成され、卵細胞表面で 1 ヶ所特異的に切断され成熟体となるとともに重合を開始する。スウェーデンのグループにより、2008 年にはマウス ZP3 のドメイン構造が [1]、2010 年にはニワトリ ZP3 前駆体の全体構造 [2] が結晶構造解析により決定された。しかし、成熟体の構造は未解明で、重合開始に至る構造変化はわかっていない。成熟体は前駆体よりも凝集しやすいため結晶化はさらに困難であると予想されている。受精完了後 ZP2 が 1 ヶ所特異的に切断されることにより透明帯の構造変化が起こり精子と結合しなくなることがわかっているが、特異的切断でどのような構造変化が起こるのかはわかっていない。糖鎖部分が精子の結合に必要であるが、タンパク質と糖鎖の位置関係はわかっていない。

本課題では X 線小角散乱により成熟体と前駆体の立体構造を比較することを当面の目標とし、凝集を抑えた状態で構造情報を得ることができるかどうかを検討した。

2 実験

ブタ卵巣より単離した透明帯を熱可溶化し、エンド β ガラクトシダーゼ消化により糖鎖不均一性を減少させた。逆相 HPLC によりブタ ZP3 成熟型と ZP4 成熟型とを分離し、凍結乾燥後 Superdex 200 による

ゲルろ過を行った。ZP3 はダイマーとして ZP4 はモノマーとして溶出した。溶離液には 25 mM Tris/HCl (pH 7.5), 100 mM NaCl を用いた。回収試料に 5% となるように glycerol を加え Amicon ultrafree (Millipore) による限外濾過で濃縮し測定試料とした。ウシ ZP3 前駆体と ZP4 前駆体をバキュロウイルス-Sf9 細胞発現系を利用し分泌型として発現させた。培地から TALON アフィニティーカラムクロマトグラフィーにより目的タンパク質を部分精製した。Superdex 200 によるゲルろ過を行い ZP3 をダイマーとして、また ZP4 をモノマーピークとして回収した。同様に 5% glycerol を加え濃縮し測定試料とした。SAXS 測定は、フォトンファクトリーの BL-10C ビームラインを用いて行った。カメラ長は 2 m、検出器は R-AXISVII (Rigaku) を用いた。露光時間は 10 分で測定を行った。

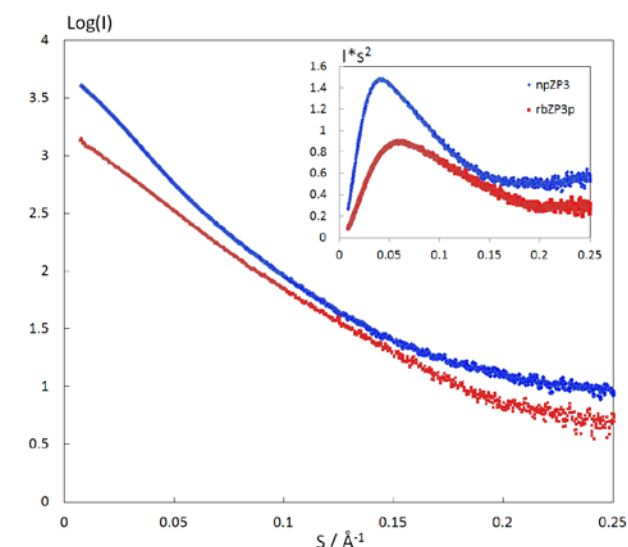


Fig.1 天然ブタ ZP3 成熟体(npZP3, 青)と組換えウシ ZP3 前駆体(rbZP3p, 赤)の散乱曲線と Kratky plots

3 結果および考察

今回のビームタイムでは、天然のブタ ZP3 とブタ ZP4、そして組換え体ウシ ZP3 前駆体とウシ ZP4 前駆体の SAXS 測定を行った。タンパク質が凝集し

やすいため、モノマーあるいはダイマーの状態測定できるようにサンプル濃度と buffer 条件を検討した。低いサンプル濃度でかつ Glycerol を加えた条件で凝集を抑えたサンプルの測定が可能であった (Fig.1)。

しかし、標準として調製したオバルブミンが凝集しており、構造解析が進められなかった。

謝辞

本研究は清水伸隆博士を始めとするスタッフの方々のご指導のもとで行われました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] Monne M *et al.* *Nature* **456(7222)**, 653 (2008)
- [2] Han L *et al.* *Cell* **143(3)**, 404 (2010)

* nyoneza@faculty.chiba-u.jp

5A/17A/ 2013G133

Crystal structure of dengue-3 envelope protein domain III suggests possible molecular mechanisms for serospecificity

Yutaka Kuroda, Elahi Montasir and Mohammad Monirul Islam,

Department of Biotechnology and Life Sciences, Tokyo University of Agriculture and Technology,
Tokyo 184-8588, Japan.

1 Introduction

Dengue virus is a major public health problem in south-east Asia including some isolated outbreak in the south of Japan. The viruses are classified into four serotypes (DEN1–DEN4), which have high sequence and structural similarities. However, because of minute differences in local structural conformation on the viral surfaces, antibodies produced against one serotype bind other ones with decreased affinity, thereby failing to neutralize the virus. This is thought to be responsible for the progression of dengue pathogenesis from simple dengue fever to the deadly dengue hemorrhagic fever upon infection by multiple serotypes. Here, we report a 1.7Å crystal structure of a recombinant dengue-3 envelope protein domain III (ED3), which contains most of the putative epitopes [1,2].

2 Experiments

The ED3 protein sequence was taken from the UniProt database (ID P27915.1). The nucleotide sequence was synthesized and cloned into a pET15b expression vector (Novagen). The protein was over-expressed in a JM109 E.coli, and purified using Nickel resin column and reverse phase HPLC, and lyophilized. A crystallization stock solution was prepared by dissolving the lyophilized protein in 15 mM Tris-HCl pH 7.0. Crystals used for diffraction were developed at 20C in 30% PEG4000, 0.2M lithium sulfate, and 0.1MTris-HCl pH 8.5. The X-ray diffraction data were recorded from single crystals at the Photon Factory (Tsukuba, Japan), and the structures were determined by molecular replacement. The diffraction data were processed with the HKL2000 program package. The structure was solved by molecular replacement (MOLREP, CCP4i suite) using the structure of DEN1 ED3 (PDB: 3IRC) as molecular probes.

3 Results and Discussion

DEN3 ED3 crystal was a primitive monoclinic cell with space group P121 with two monomers per asymmetric unit. The structure was determined at 1.7Å resolution with a R-factor of 20% . The overall fold of DEN3 ED3 was very similar to other serotype's ED3 structures and contained ten β -strands arranged in two

perpendicular planes forming a β -barrel like structure. Upon comparison of isolated ED3 with the full length E-protein ED3 structure, we found minute but definitive a local backbone deformation in the first β -strand, which contains the putative epitope-1. Further, a comparison with DEN-2 ED3 indicated a large structural change by as much as 4.0 Å at Asp662, which is located in epitope-2. Furthermore, mutations also introduced changes in the electrostatic potential around the epitope regions (Figure 1). The molecular surface of epitope-1 in DEN1 was negatively charged but it was clearly positive in DEN3.

In conclusion, these minute structural and surface property changes observed in the high resolution ED3 structure represent potential determinants for serospecificity and epitope recognition by antibodies. Altogether, this study suggest that comparison of ED3 structures from different serotypes and crystallized under different conditions could provide insight into the mechanism of antibody recognition and thereby might open the way to the design of novel therapeutics.

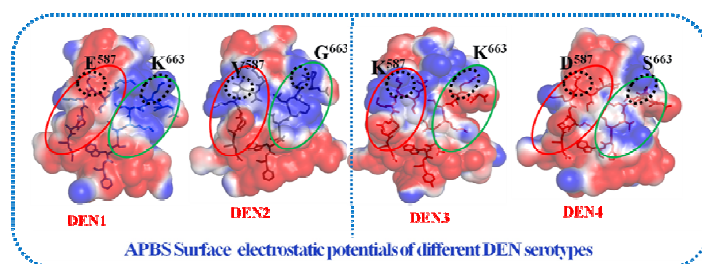


Figure 1: Surface model of ED3 DEN1~DEN4. The epitope regions are indicated by red and green circles. DEN3 structure was solved in this project (PDB:3VTT). Other serotypes Ed3 structures are retrieved from PDB

References

- [1] Elahi Montasir et al., *PROTEINS*, (2013) **81**(6),1090-5.
- [2] The coordinates of DEN3 ED3 have been deposited in the Protein Data Bank under the PDB entry code 3VTT.

SMP30 の生理学的機能解明に向けた構造解析

X-ray crystal structure determination of SMP30 for its physiological function analysis

原田彩佳¹、相澤真悟²、千田美紀¹、丸山直記²、石神昭人²、千田俊哉^{1,*}、¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1²東京都健康長寿医療センター研究所, 〒173-0015 東京都板橋区栄町 35-2Ayaka Harada¹, Shingo Aizawa², Miki Senda¹, Naoki Maruyama², Akihito Ishigami², Toshiya Senda¹¹Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan²TMIG, 35-2 Sakaemachi, Itabashi-ku, Tokyo 173-0015, Japan

1 はじめに

加齢指標タンパク質 30 (SMP30) は加齢ともない減少する分子量約 3 万のタンパク質として、ラットの肝臓から発見された。これまでの研究により、SMP30 はグルコノラクトナーゼ(GNL; EC 3.1.1.17)活性を持つことが示されており、生物学的及び生化学的解析の結果から SMP30 はマウス体内では、アスコルビン酸 (ビタミン C) の生合成経路に含まれる L-グルロン酸を環化し γ -ラクトン環を形成する反応を触媒することが報告されている(Figure 1)。しかし、SMP30 とその基質との複合体の構造は解明されておらず、 γ -ラクトン環が形成されるメカニズムは謎のままであった。そのため我々は、マウス由来の SMP30 と基質類似体・生成物類似体との複合体の結晶構造を決定することで SMP30 の触媒反応機構についての知見を得るために研究を進めている。

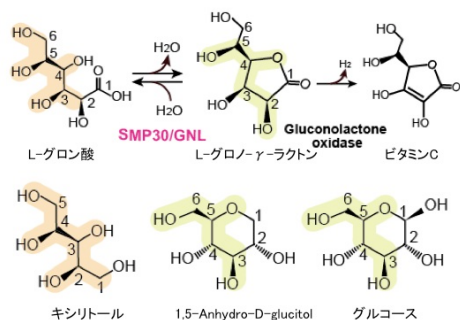


Figure 1. Structure of substrate analogues

2 実験

マウス SMP30 結晶を基質類似体であるキシリトール、生成物類似体である 1,5-anhydro-D-glucitol (1,5-AG)、グルコースにソーキングすることで複合体結晶を作製した。X 線回折強度データの収集は、Photon Factory の構造生物学ビームライン(BL5A, BL-17A, PF-AR NE3A)を利用して行った。2010 年にヒト SMP30 の結晶構造 (PDB ID: 3G4E, 3G4H) が決定されていたため、マウス SMP30 の結晶構造は 3G4E をモデルとして用いた分子置換法により決定

した。また、構造精密化は phenix.refine を用いて行った。現在までに、マウス SMP30 については基質フリー型、1,5-AG 結合型、グルコース結合型、キシリトール結合型、ヒト SMP30 については基質フリー型、1,5-AG 複合体の結晶構造を決定した(Table 1)。

3 結果

マウス SMP30 とヒト SMP30 の結晶構造解析の結果、どちらも β -プロペラ構造の中心には二価イオンが存在していることが明らかになった。マウス SMP30 については、基質類似体として用いたキシリトールが二価イオンや触媒残基と相互作用することで環状に近い状態で活性中心に結合していた。さらに、他の類縁酵素にはみられない基質ポケットを覆うループ構造 (Lid loop) の存在が明らかとなり、このループ構造は基質が鎖状になることを阻害し環化を促進する役割を果たしていると考えられた。また、マウス SMP30 とヒト SMP30 の結晶構造を比較した結果、基質結合ポケットを覆っている loop 領域 (lid loop) の開閉状態に違いがあり、マウス SMP30 の活性中心は L-グルロン酸を環化し γ -ラクトン環を形成する触媒反応を促進させるために適した構造を持つことが明らかになった(Figure 2)。

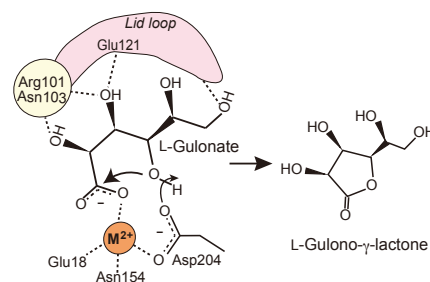


Figure 2. Catalytic reaction of SMP30

Reference

S. Aizawa *et al.*, *PLOS ONE*8(1): e53706. doi:10.1371/journal.pone.0053706 (2013).

Table 1 Crystallographic summary

Species	Mouse	Mouse	Mouse	Mouse
Bound compound	Substrate free	1,5-AG	Glucose	Xylitol
Data collection				
Light source	PF BL-17A	PF BL-17A	PF-AR NE-3A	PF BL-17A
Space group	$P3_12 1$	$P3_12 1$	$P3_12 1$	$P3_12 1$
Cell dimensions (Å)				
<i>a</i>	102.68,	102.59,	101.86	101.97
<i>b</i>	102.68,	102.59,	101.86	101.97
<i>c</i>	147.82,	149.71,	146.83	147.55
α, β, γ (°)	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 90, 120
Resolution (Å)	76.2-1.95	76.4-1.70	75.62-2.00	56.62-1.85
Highest resolution shell	2.06-1.95	1.79-1.70	2.11-2.00	1.95-1.85
R_{merge}	0.050 (0.445)	0.042 (0.494)	0.076 (0.643)	0.046 (0.475)
I / σ	31.34 (6.61)	37.56 (6.75)	23.0 (3.96)	34.07 (5.97)
Completeness (%)	100.0 (100.0)	99.9 (100.0)	99.9 (100.0)	99.9 (100.0)
Redundancy	10.9 (11.1)	10.8 (11.0)	7.3 (7.4)	10.8 (11.0)
Refinement				
Resolution (Å)	51.34-1.95	49.90-1.70	75.62-2.00	56.62-1.85
No. reflections	66221	100500	60052	76106
R_{work}	0.1852	0.1705	0.1759	0.1657
R_{free}	0.2153	0.1895	0.2076	0.1845
No. atoms				
Protein	4638	4724	4680	4688
Ligand/ion	0/67	101/67	96/32	20/26
Water	373	470	334	403
<i>B</i> -factors (Å ²)				
Protein	31.6	22.4	31.3	28.0
Ligand/ion	-/47.3	32.6/36.6	48.9/46.2	41.0/43.1
Water	36.1	32.0	35.9	34.4
Rms deviations				
Bond lengths (Å)	0.007	0.007	0.014	0.006
Bond angles (deg)	1.169	1.166	1.228	1.141
PDB ID	4GN7	4GN8	4GN9	4GNA

Species	Human	Human
Bound compound	Substrate free	1,5-AG
Data collection		
Light source	PF BL-5A	PF BL-17A
Space group	$P2_1$	$P2_1$
Cell dimensions (Å)		
<i>a</i>	64.50,	64.41,
<i>b</i>	50.79,	50.20,
<i>c</i>	86.56	86.57,
α, β, γ (°)	90, 100.24, 90	90, 99.65, 90
Resolution (Å)	20.0-1.50	50.0-1.75
Highest resolution shell	1.58-1.50	1.81-1.75
R_{merge}	0.045 (0.530)	0.058 (0.375)
I / σ	24.09 (3.59)	19.48 (2.24)
Completeness (%)	98.3 (96.0)	99.3 (97.2)
Redundancy	5.3 (4.9)	4.6 (3.8)
Refinement		
Resolution (Å)	19.53-1.50	47.29-1.75
No. reflections	86999	54737
R_{work}	0.1893	0.1951
R_{free}	0.2181	0.2300
No. atoms		
Protein	4613	4535
Ligand/ion	0/3	55/2
Water	391	159
<i>B</i> -factors (Å ²)		
Protein	15.6	24.485
Ligand/ion	-/13.4	30.249/20.420
Water	24.7	26.268
Rms deviations		
Bond lengths (Å)	0.007	0.011
Bond angles (deg)	1.144	1.139
PDB ID	4GNB	4GNC

Desulfovibrio vulgaris (Miyazaki F)由来フラボドキシンの X 線結晶構造解析 X-ray structure analysis of flavodoxin from *Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki F)

高木利佳子, 中西猛, 北村昌也*

大阪市立大学大学院 工学研究科 化学生物系専攻, 〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

Rikako Takagi, Takeshi Nakanishi and Masaya Kitamura

Department of Applied Chemistry and Bioengineering, Graduate School of Engineering,
Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585, Japan

1 はじめに

我々は、硫酸還元菌 *Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki F)由来の FMN を補因子とする 3つのフラビンタンパク質(FMN 結合タンパク質、フラボドキシシン、フラボレドキシシン)について物理化学的解析を行うと同時に、それらと三次元構造との相関を明らかにすることでアポタンパク質 - FMN 相互作用の分子機構を調べている。本研究では、X 線結晶構造解析によって *D. vulgaris* (Miyazaki F) 由来フラボドキシシン (*DvMF-Fld*)の三次元構造を決定し、FMN との親和性や酸化還元電位との相関について考察した。

2 実験

大腸菌発現系を用いて組換え *DvMF-Fld* を作製し、陰イオン交換およびゲル濾過クロマトグラフィーを用いて精製した [1]。また、SDS-PAGE および Native-PAGE により、サンプルの純度を確認した。次に、*DvMF-Fld* 溶液を 10 mM Tris-HCl (pH 8.0) に対して透析した後、Amicon Ultra (Millipore) を用いて終濃度 30 mg/mL になるまで濃縮した後、終濃度 1 mM になるようジチオスレイトールを加え、ハンギングドロップ蒸気拡散法により 20 °C で結晶化した。X 線回折測定に用いた結晶は、1.96 M 硫酸アンモニウム、3 % (v/v) イソプロパノール溶液を沈殿剤とし、マイクロシーディング法を用いて作製した。得られた X 線回折データを SCALEPACK および SCALA を用いて処理した。次に、MOLREP を用いて分子置換法により構造を決定した。その後、CNS ver. 1.2、COOT および Refmac5 を用いて精密化を行った。

3 結果および考察

まず、薄い板状の結晶(図 1-a)が得られたが、その X 線回折データから構造を決定することはできなかった。Native-PAGE を行ったところ、非還元条件の *Fld* 溶液中には S-S 結合を介した二量体が存在していることが明らかになった。そこで、*DvMF-Fld* 溶液に DTT を添加した後、結晶を作製した。さらに、マイクロシーディングを行ったところ、直方体状の単結晶(図 1-b)が得られ、その X 線回折データから 1.2 Å の分解能で構造を決定することができた。

DvMF-Fld の分子表面近傍に Cys47 が存在していたが、残りのどの Cys 残基とも S-S 結合を形成できる距離ではなかったことから、この Cys47 がタンパク質分子間で S-S 結合を形成することで二量体を形成していたと考えた。しかし、Cys47 は FMN 結合ループに含まれていないため、二量体の存在はアポタンパク質と FMN の相互作用には影響しないと考えた。*DvMF-Fld* は、FMN の *si* 面近傍の Tyr98 および *re* 面近傍の Trp60 とイソアロキサジン環との π - π スタッキング、Thr15 ループのよく保存された極性アミノ酸残基および Trp60 (NE1) とリン酸基との水素結合、Thr59 (O) および Asn14 (N) とリビチル基との水素結合などにより、 $K_d = 0.38$ nM [1] の強い FMN 親和性を獲得していると考えた。

DvMF-Fld は高電位 *Fld* に分類されている ($E_{ox/sq} = -151$ mV) [1]。高電位 *Fld* は、完全酸化状態(ox)からセミキノン状態(sq)へと還元される際、FMN (N5) と Trp60 ループ主鎖の酸素原子との間に水素結合が形成されることによって *Fld_{sq}* が安定化されている [2]。結晶構造から、*Fld_{ox}* において、FMN (N5) と Thr58 (O) は水素結合を形成していないものの、3.46 Å と近い距離にあるため、*Fld_{sq}* においてはこれらの原子間に水素結合が形成されている可能性が高いと考えた。以上の事から、Trp60 ループは FMN との結合だけでなく酸化還元電位の決定にも大きく寄与しているのではないかと考えた。

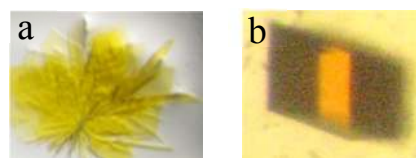


図 1 *DvMF-Fld* の結晶

- (a) DTT を添加しなかった時に得られた黄色い薄板状多結晶
(b) DTT を添加し、マイクロシーディングを行うことで得られた濃橙色の直方体状結晶

参考文献

- [1] M. Kitamura *et al.*, J. Biochem. **123**, 891 (1998).
[2] K. Fukuyama, *et al.*, J. Mol. Biol. **225**, 775 (1992).

* kitamura@bioa.eng.osaka-cu.ac.jp

Comparison of the image contrast of the monochromatic X-ray and the diagnostic X-ray

Chisato Kimura¹, Shinya Yoshino¹, Kazuyuki Hyodo²
¹Teikyo University, Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 173-8605, Japan
²KEK-PF, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 Introduction

The diagnostic X-ray image judges the propriety of a image by a visual assessment method in many cases.

For this reason, in clinical, the result of physical evaluation is dealt with by reference rather than is absolute.

Since the diagnostic X-ray image is created by exposure by continuous-spectrum X-rays and image contrast falls easily, image creation through the monochromatic X-ray is demanded.

This experiment performed comparison of the monochromatic X-ray and the diagnostic X-ray paying attention to the image contrast obtained in process of MTF measurement.

2 Experiment

- i station : BL-14C
- ii diagnostic X-ray equipment : KXO-32R
(TOSHIBA MEDICAL)
- iii intensifying screen : HR-4 (FUJI FILM)
- iv X-rays film : SuperHR-30s (FUJI FILM)
- v square wave chart (Fig.1)
material : Pb
thickness : 0.05 mm
spatial frequency : 0.0,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,
4.0,5.0,6.0,8.0,10.0 Lp/mm
(Type1,KASEI OPTONIX)
- vi densitometer
diffusion : 301RS (FUJI FILM)
specular(microdensitometer) : PDM-7
(KONICA MINOLTA)

3 Method

I . Creation of the sample film for MTF measurement

The monochromatic X-ray and the diagnostic X-ray were created by the contrast method (spatial frequency: 0.0Lp/mm → input contrast) by a square wave chart.

- i The sample film of the monochromatic X-ray (Fig.4)
 - X-rays energy : 33 keV
 - distance : 110 cm (Fig.2)
 - field : 40 mm × 40 mm
 - spatial frequency : 0.0 · 3.0 · 4.0 · 5.0 · 6.0 ·
8.0 · 10.0Lp/mm
- ii The sample film of the diagnostic X-ray (Fig.4)
 - tube voltage : 80 kV

- (added filter: 0.5mmCu+4.0mmAl)
- distance : 200 cm (Fig.3)
- field : 10cm × 15cm
- spatial frequency : 0.0 · 0.5 · 1.0 · 1.5 · 2.0 ·
2.5 · 3.0 · 4.0 · 5.0 · 6.0 · 8.0 · 10.0 Lp/mm

II . Density measurement of a sample film

The microdensitometer – width : 10 μ m and height : 100 μ m and movement speed : it set up in 0.05 mm / sec, and carried out concentration measurement.

III . Calculation of image contrast

By the usual contrast method, input image contrast and spatial frequency : 0.5~10.0Lp/mm were computed as output image contrast spatial frequency : 0.0Lp/mm.

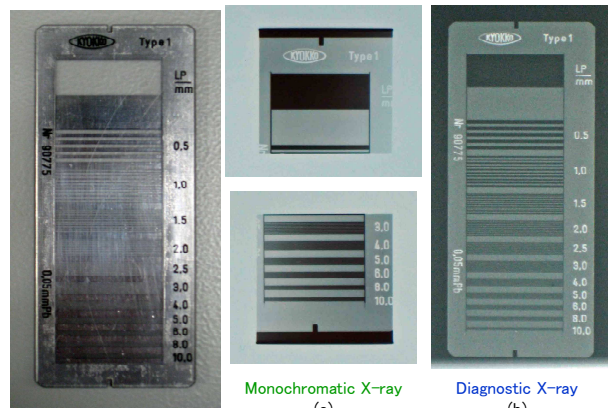


Fig.1 Square Wave Chart

Fig.4 Image of Square Wave Chart



Fig.2 Alignment (Monochromatic X-ray)

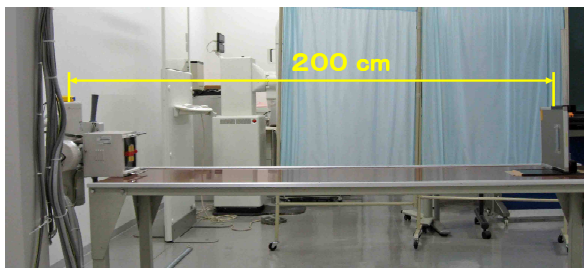


Fig.3 Alignment (Diagnostic X-ray)

Spatial Frequency (Lp/mm)	Monochromatic X-ray	Diagnostic X-ray
0.0	0.656	0.165
0.5	0.600	0.157
1.0	0.544	0.144
1.5	0.488	0.126
2.0	0.432	0.107
2.5	0.375	0.087
3.0	0.327	0.077
4.0	0.226	0.055
5.0	0.161	0.037
6.0	0.097	0.031
8.0	0.060	0.014
10.0	0.053	0.014

Table.1 Contrast

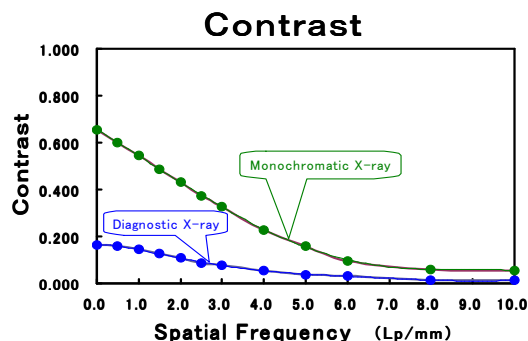


Fig.5

4 Results

The calculation result of image contrast is shown in Table.1 and Fig.5. However, in the monochromatic X-ray, spatial frequency : 0.5~2.5Lp/mm is an estimate.

I . Image contrast of the monochromatic X-ray

- input contrast : 0.656
- output contrast : 0.327~0.053

II . Image contrast of the diagnostic X-ray

- input contrast : 0.165
- output contrast : 0.157~0.014

III. Comparison of the monochromatic X-ray and the diagnostic X-ray

In the frequency between altitude, the monochromatic X-ray were highly obtained about

4.0 times rather than the diagnostic X-ray. Therefore, the image of the monochromatic X-ray can expect high contrast.

5 Discussion

i That monochromatic X-ray showed the result in which contrast is higher than the diagnostic X-ray expresses that it is parallel light with the output with stable monochromatic X-rays. That is, it leads to the image which was suitable for diagnosis compared with the diagnostic X-ray obtaining monochromatic X-ray.

ii Although the X-ray tube side is equipped with an added filter and the X-rays of the long wavelength component are removed by clinical in improvement in contrast of the diagnostic X-ray image, it can be said from the result of this experiment that improvement in contrast is achieved by use of the monochromatic X-ray.

5 Conclusion

i This experiment compared the monochromatic X-ray and the diagnostic X-ray paying attention to image contrast. As a result, it was accepted objective that image contrast shows a value with the higher monochromatic X-ray. That is, the usefulness of the monochromatic X-ray became clear.

ii If it is based on this experimental result in order to realize improvement in image contrast of a clinical image, it can be said that it leads also to advancing monochrome-ization of the diagnostic X-ray.

6 Future problem

i This experiment compared the monochromatic X-ray with the diagnostic X-ray about image contrast only by the imaging system. However, the clinical image requires the image of high contrast in the state where the inside of a sample was described. Therefore, I think that the state where the sample was used from now on being conscious of clinical needs to be experimented.

ii I want to make it develop also into the improvement in contrast to digital imaging from digital imaging being in use now based on the result of this experiment in clinical.

Acknowledgement

In conducting this experiment, an understanding of you, the professors and the personnel of PF, is obtained and I express gratitude deeply.

References

T. Kozuka and K.Inamura, Textbook of Clinico-Radiological Technology 12 (2010) .

kchisa@med.teikyo-u.ac.jp

DEI 法用密度変化分解能評価用ファントムの開発と材質の検討

Evaluation of the quality of the material of the phantom for the DEI methods

岡本博之^{1*}, 水野 薫², 森 浩一³

¹金沢大学医薬保健研究域 〒920-0942 金沢市小立野 5-11-80

²島根大学総合理工学部 〒690-8504 松江市西川津町 1060

³茨城県立医療大学 〒300-0394 茨城県稲敷郡阿見町大字阿見 4669-2

1 はじめに

近年X線により物体を観察する方法として、位相変化を利用する方法が精力的に研究されている。この手法では、軽元素からなる吸収が少ない物質でも位相変化は検出しやすいことから、軟組織等の観察用として医学診断への応用や、軽金属についての物性測定への応用などが試みられている[1,2,3]。医療に応用するには、分解能の定量評価は装置性能の変化と患者の経年変化の分離をする、装置の性能を一定の水準に保つ、などから必須の項目と考えられている。しかし、現時点ではこの方法についての分解能定量評価方法は確立されていない。そこで本研究は、定量的な測定が行いやすい、アナライザ結晶を用いるX線屈折コントラスト法（Diffraction-Enhanced X-ray Imaging: DEI 法）について、コントラストに関する分解能定量評価方法を開発し、さらには将来の医学診断への応用につなげることを目的としている[4]。特に、今回の報告では、既に開発したファントムの材質についての検討を行った。

2 実験

DEI 法とは、試料によるX線の屈折の程度をアナライザ結晶のロッキングカーブを利用し、コントラストの変化に変換する手法である。

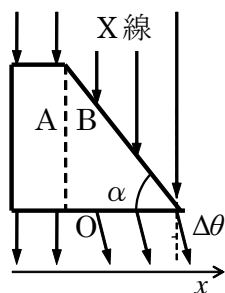


図1：くさび型の物体

例えば、図1に示すくさび状物体の、X線透過方向への試料の屈折率 $n=1-\delta$ の積分値を N とすると、 N をX線透過方向と垂直な方向（図1の x 方向）へ微分した値 dN/dx により屈折角が決まる。これを仮に「密度変化」と呼ぶ。この、くさびが均質な材質で出来ているならば、 N は屈折率と厚さの積であるので、X線透過方向への厚さの変化により屈折角

$\Delta\theta$ が決まる。つまり形状を考慮し、くさびの傾斜角 α を使うと、(1)式が得られる。

$$\frac{dN(x)}{dx} = \delta \tan \alpha = \Delta\theta(x) \quad (1)$$

我々はこの関係式を元に、先の課題（2010G140）を利用して図2のような評価用試料（ファントム）を開発した[5]。ファントムはX線に対して傾斜の無いA部分と、端からの距離 h とともに傾斜角 α が変化するB部分からなる。

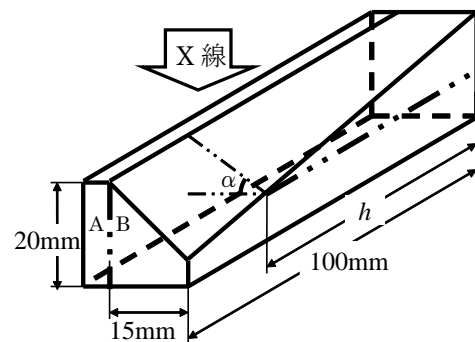


図2：作製したファントムの形状

X線がAを透過しても屈折しないが、Bを透過すると、 α に応じて屈折する。つまり、DEI 法でこのファントムを撮影すると、ABの境界で、コントラストを生じる。このとき、 α が小さいほどコントラストは小さくなり、次第に判別不可能となる。コントラストが判別可能な最小の α の値、つまり h の値を求めることにより、密度変化に関する分解能を得ることが可能となる。ここで、ファントムの形状から分解能と h の関係をもとめると、(2)式のように表せる。

$$\frac{dN(h)}{dx} = \frac{\delta}{100} h \quad (2)$$

我々は今回、ファントム用の材質を検討するため、臨床用ファントムに良く用いられる材質のうち入手しやすいポリプロピレン、アクリル、テフロン、アルミニウム、水等価ファントム用材質タフウォーターの5種類を用いて測定を行った。

実験はKEK-PFのBL-14Bで行った。実験配置の概略を、図3に示す。

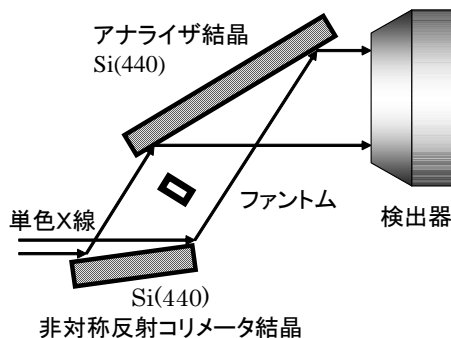


図3：実験に用いた光学系

モノクロメータにより単色化した31keVのX線を、表面が(440)面に対して10°傾いているSi結晶のコリメータにより非対称反射させ、ビーム幅を約9倍広げた。コリメータからのX線はファントムを透過し、わずかに屈折を起こす。この屈折角の変化をアナライザで強度変化に変換しCCDカメラに記録した。このとき、アナライザは強度がロッキングカーブのピーク値の半値になる角度の高角側と低角側の両方に調整し、測定を行った。

3 結果および考察

図4は、アクリル製ファントムについて、 $h=0\sim 45\text{mm}$ の間を撮影して得られた像である。黒矢印がファントムA部分とB部分の境界である。同様の撮影を他の材質についても行った。



図4：アクリルファントムの撮影結果

それぞれの結果について、アナライザの高角側像と低角側像の差分像を取り、 h 方向への強度分布曲線を作製し、AB間のコントラストが判別できる限界の h の値をもとめた。そして、(2)式を用いて分解能 dN/dx の計算を行った。なお、各材質についての δ は h の大きな領域で計測したコントラストから、ロッキングカーブを利用し屈折角 $\Delta\theta$ をもとめ、(1)式を用いて算出した。得られた結果を表1に示す。なお、タフウォーターについては、屈折像を観察することができなかったため、表1には示していない。

表1：得られた分解能

材質	限界 h (mm)	分解能
ポリプロピレン	7.3	1.6×10^{-8}
アクリル	6.3	1.7×10^{-8}
テフロン	4.5	2.0×10^{-8}
アルミニウム	17.0	5.5×10^{-8}

まずタフウォーターについて、測定した全ての h の範囲で屈折像を観察することができなかったのは、

密度調整のため混入されている多くの気泡による屈折が優勢であり、AB境界での屈折像が観察できなかったためと考えられる。つまり、このような材質はファントムに適さないことが分かった。

次に、アクリル、ポリプロピレン、テフロン製のファントムを用いて得られた密度変化分解能は、同様の値を示しており、結果に再現性がみられた。このことから、このファントムの形状は分解能を正しく評価するために適切だと考えられる。しかし、アルミニウムで作製したファントムについては、他より低い分解能を示した。

この原因を考察するため、各ファントムの材質の吸収係数 μ と分解能の関係を調べた (図5)。

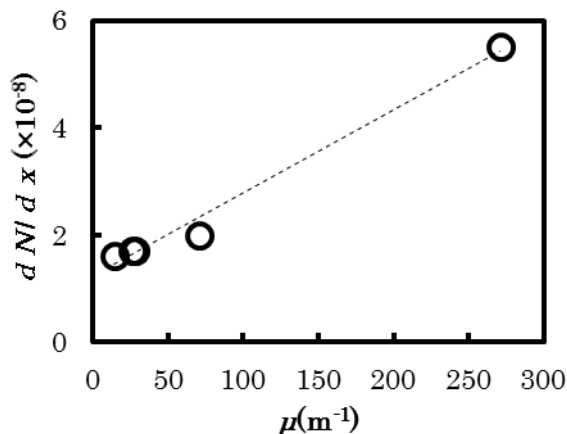


図5：各ファントムで得られた分解能と吸収係数

図5より、吸収係数と分解能の間には、相関がみられることが分かった。これはアルミニウムのように吸収係数が大きい材質では撮影時間が長くなるために、アナライザや光学系の設定条件がずれてくることが一因と考えられる。また、本実験で使用したX線のエネルギーは31keVであるが、ビーム中にはモノクロメータで単色化する際に、わずかながら高調波である62keVのエネルギーのX線も含まれる。そのため、吸収の大きい材質では特に高エネルギーの62keVのX線が強調され、分解能を低下させた可能性も考えられる。このことから、吸収による影響を極力除いた密度変化分解能を得るために適切なファントム材料としては、今回用いた材質の中では、最も吸収が少ない、ポリプロピレンが適切であると考えられる。

参考文献

- [1] J. Davis, D. Gao, TE. Gureyev, et al. : Nature, **373** (1995) 595.
- [2] 安藤正海, 杉山弘: 応用物理 **74**(4), 0446 (2005).
- [3] K. Mizuno, Y. Furuya, K. Hirano, and H. Okamoto, phys. stat. sol. (a) **204**, 2734 (2007).
- [4] E. Foester, K. Goetz and P. Zaumseil, Krist. Tech. **15**, 937 (1989).
- [5] 岡本博之: 医用画像情報学会雑誌 **29**(3), 43 (2012). *okamoto@mhs.mp.kanazawa-u.ac.jp

放射光 CT 撮影によるヒト下顎骨皮質骨の微細形態と密度値の測定

Measurement of the Micromorphology and Density of Human Mandibular Cortical Bone Using Phase-Contrast X-Ray Imaging

中納治久^{1*}、馬場理香²、米山明男²、兵藤一行³、高野直樹⁴、槇宏太郎¹

¹昭和大学歯学部 歯科矯正学講座, 〒145-8515 東京都大田区北千束 2-1-1

²(株)日立製作所 中央研究所, 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

³物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁴慶應義塾大学 理工学部機械工学科, 〒223-0061 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

Haruhisa Nakano^{1,*}, Rika Baba², Akio Yoneyama², Kazuyuki Hyodo³, Naoki Takano⁴, Maki Koutaro¹

¹Department of Orthodontics, School of Dentistry, Showa University, 2-1-1, Kitasenzoku, Ohta-ku, Tokyo, 145-8515, Japan

²Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 1-280, Higashi-Koigakubo, Kokubunji, Tokyo, 185-8601, Japan

³Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

⁴Department of Mechanical Engineering, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kita-ku, Yokohama, 223-0061, Japan

1 はじめに

近年、歯科用コーンビーム CT(以下 CBCT)を用いたイメージベース有限要素解析が応用されている。CT イメージベース有限要素解析は、骨の HU 値 (CT 値) から各ボクセルのヤング率を推定し、線形の等方性材料モデルと定義している。しかし、CBCT は骨の内部構造を現すことができる空間的な分解能を得ることは困難であると共に、散乱 X 線やビームハードニング、コーン角の影響により 3次元像の CT 値の信頼性が低い。

一方、放射光 CT 装置は、単色化されたエネルギーの X 線を用いることから骨の内部構造を識別可能な空間分解能と、正確な骨密度を算出可能な密度分解能を持つ。

本研究では、放射光 CT によって下顎骨を撮影し、骨の内部構造と骨密度を正確に計測することを目的とする。

2 実験

試料にはヒト下顎骨を用いた。下顎骨皮質骨(右側頬側顎角部、右側下顎体頬側小臼歯部、オトガイ部)を放射光 CT 装置の撮影視野に合せて分割(φ 2.0mm×20.0mm)し、高エネルギー加速器研究機構放射光施設で、エネルギー35KeV、カメラ視野 36×36mm、画素サイズ 18μm、露光時間 5sec、プロジェクション数 1000 の条件で撮影を行った。

3 結果および考察

各々の骨サンプルを計測し、三次元再構築を行った(図1)。その結果、右側顎角部頬側皮質骨は管腔構造が少なく、緻密な構造を呈していた。また、オトガイ部皮質骨は管腔構造が多く比較的粗造な構造を呈した。さらに、スライス断面から CT 値を求めたところ、頬側顎角部(0.99~1.03) > 下顎体頬側小臼歯部(0.98~1.01) > オトガイ部(0.94~1.01)の順に高い値を示していた(表1)。以上より、放射光 CT データを用いて、CBCT 装置の値から骨密度を算出する必要性が示唆された。

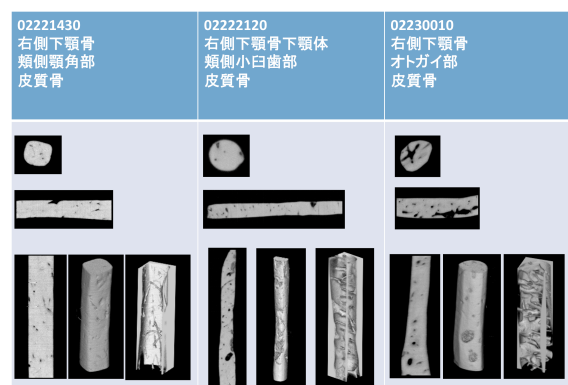


図1：骨サンプルの計測結果

Slice No.	02221430 右側下顎骨 頰側顎角部 皮質骨 CT値	02222120 右側下顎骨下顎 体 頰側小臼歯部 皮質骨 CT値	02230010 右側下顎骨 オトガイ部 皮質骨 CT値
10	1.03	1.01	1.01
50	1.01	1.01	0.96
100	0.99	1.00	0.94
150	0.99	0.98	0.96
200	0.99	0.99	0.94
250	1.00	0.98	0.96

表 1 : 各断面の CT 値

4 まとめ

下顎骨各部位で皮質骨の内部構造、CT 値が異なっていた。

参考文献

- [1] Cater DR, Hayes WC: The compressive behavior of bone as a two-phase porous structure, J Bone Joint Surg, 59, 954-962, 1977.
- [2] Keyak JH, Lee IY, Skinner HB: Correlations between orthogonal mechanical properties and density of trabecular bone: Use of different densitometric measures, Journal of Biomedical Materials Research, 28, 1329-1336, 1994.

* nakanou@cb3.so-net.ne.jp

Development of X-ray DEI system using a channel-cut silicon crystal for phase-contrast imaging

Yanlin Wu^{1,*} and Kazuyuki Hyodo^{1,2}

¹The Graduate University for Advanced Studies, Tsukuba 305-0801, Japan

²Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

X-ray phase-contrast imaging is now the powerful tool for imaging of objects. X-ray diffraction enhanced imaging (DEI) detects slight changes in X-ray propagation directions caused by an object [1]. We have been developing a novel X-ray DEI system using a channel-cut silicon crystal for analyzer of optics, which is placed in the downstream side of an object. This system, which is named multiple-times-diffraction enhanced imaging (M-DEI), is expected to have higher sensitivity to the electronic-density difference in an object than an ordinary DEI system.

2 Method

The incident X-ray beam to a channel-cut silicon crystal undergoes multiple-times diffraction between symmetric parallel crystal surfaces as shown in Figure 1.

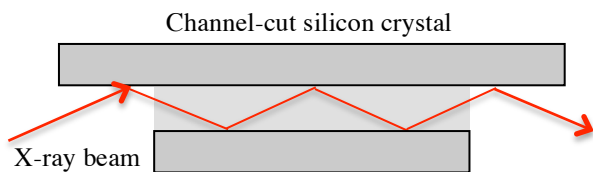


Fig. 1: Schematic view of multiple-times diffraction using a channel-cut silicon crystal.

We simulated the rocking curve obtained at X-ray energy of 17.5 keV in case of channel-cut Si(4,4,0) crystal. Figure 2 shows the simulated rocking curves, where the red line and the blue line correspond to one time diffraction and five times diffraction, respectively. The vertical axis corresponds to the relative X-ray intensity.

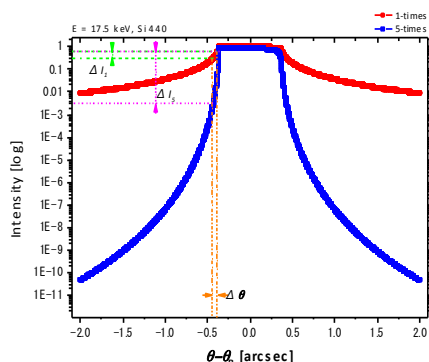


Fig. 2: The simulated rocking curves of multiple-times diffraction.

When the refraction angle $\Delta\theta$ is fixed, the slope $\Delta I/\Delta\theta$ becomes larger in case of five times diffraction. By using the feature of multiple-times diffraction for X-ray phase-contrast imaging, it is expected to get higher sensitivity to the electronic-density difference in an object.

3 Results and Discussion

Figure 3 shows the schematic view of the M-DEI system using a channel-cut silicon crystal.

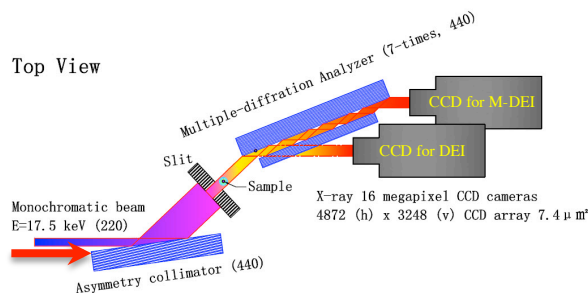


Fig. 3: Schematic view of experimental setup for M-DEI.

Experiments were performed at BL-14C, where one can get the vertically polarized X-ray beam. An asymmetric collimator was used to expand the horizontal beam size as shown in Figure 3 (top view). Sample in a water tank located between the collimator and the analyser. The CCD camera, which pixel size was $7.4\mu\text{m} \times 7.4\mu\text{m}$, was used for obtaining M-DEI images and DEI images. In order to analyze electronic-density resolution in X-ray phase-contrast imaging, novel phantom was made from gelatin solution that was embedded in a certain concentration of agarose gel.

As the results of preliminary experiments, great improvement of image-contrast for the phantom was achieved in M-DEI images [2].

The detailed evaluation between M-DEI and DEI is continuing.

Acknowledgement

The authors would like to express their great thanks to Dr. Naoki Sunaguchi, Professor Tetsuya Yuasa, Professor Masami Ando, and Dr. kei-ichi Hirano for their help to plan and perform the experiments.

References

- [1] D. Chapman *et al.*, *Phys. Med. Biol.* **42**, 2015 (1997).
- [2] Y. Wu *et al.*, *J. Phys.* **425**, 192008 (2013).

* wuyanlin@post.kek.jp

Evaluation of pulmonary microcirculation in rat pulmonary emphysema model using synchrotron radiation angiography

Shonosuke Matsushita^{1*}, Kazuyuki Hyodo², Hiromichi Ito³, Chiho Tokunaga⁴, Hiroaki Sakamoto⁴, Shizu Aikawa⁴, Yoshiharu Enomoto⁴, Fujio Sato⁴, Shinya Kanemoto⁴, Yuji Hiramatsu³, Yuzuru Sakakibara³

¹Department of Health Science, Tsukuba University of Technology, Tsukuba 305-8521, Japan

²Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

³Department of Surgery, Teikyo University Hospital, Tokyo 173-8606, Japan

⁴Department of Cardiovascular Surgery, Graduate School of Comprehensive Human Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8575, Japan

1 Introduction

Contrast medium in pulmonary angiography is diluted significantly when it is infused from peripheral vein. If pulmonary microcirculation is a target for visualization, use of highly sensitive receiver and synchrotron radiation angiography (SRA) will be needed. In case of pulmonary emphysema (PE), pulmonary microcirculation is impaired due to compression of enlarged alveolar space and reduction of arterial number. The aim of this study is to investigate whether SRA with highly sensitive receiver can evaluate the degree of severity in pulmonary emphysema through the change of microcirculation.

2 Experiment

SRA was performed at the Photon Factory-Accelerator Ring (PF-AR). SR was obtained from a 6.5 GeV electron beam. The polychromatic SR beam was monochromated to X-rays by reflecting at 13 degree on a silicon crystal. The energy of the monochromatic X-rays was 33.3 keV. The X-rays were converted to visible light on a fluorescent screen made of cesium iodide. Angiographic images were obtained in high-resolution cineangiogram. The exposure time was fixed at 30 msec/frame. A HARP detector (High-Gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor), developed by NHK was used as a highly sensitive detector. PE was induced in Wistar rats by transtracheal infusion of porcine elastase. Angiographic density was evaluated by 256 grayscale from black to white. Rats were divided into two groups according to with or without induction of pulmonary emphysema: group PE (n = 7), group C (control; n = 7). Density of pulmonary microcirculation was picked up every 30 msec in three seconds. Degree of severity in pulmonary emphysema was evaluated by average distance of pulmonary alveoli in histopathology. As PE develops, average distance of each alveolar wall becomes wide in general.

3 Results

Example of SRA in both groups was shown Fig-1. There was significant correlation between pathologic PE and measured angiographic grayscale (p<0.05, Fig-2).

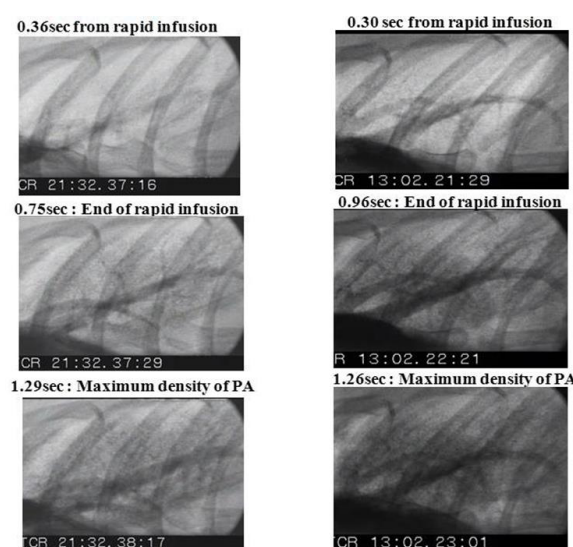


Fig. 1: Example of synchrotron pulmonary angiography (Pulmonary emphysema: left, Control: Right)

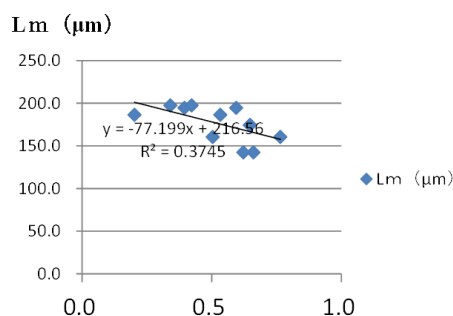


Fig. 2: Significant correlation between alveolar distance (Lm) and angiographic grayscale increment (X-axis)

4. Conclusion

Severity of PE can indicate by SRA through density of pulmonary microcirculation.

References

[1] Ito H, Matsushita S, *et al.*, J Synchrotron Rad 20(2013)376

* shomatsu@k.tsukuba-tech.ac.jp

Phosphorus K-edge XANES speciation in soils formed on serpentine landscapes

Yohey Hashimoto^{1,*} and Noriko Yamaguchi²¹Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei 184-8588, Japan²Natural Institute for Agro-environmental Sciences, Tsukuba 305-8604, Japan

1 Introduction

Soils in serpentine landscapes or serpentinite-derived soils suffer from low Ca content and an abundance of Mg, Fe and heavy metals such as Ni and Cr. Due to the abundance of Fe minerals, P in serpentinite-derived soils occurs chiefly as the one associated with Fe (oxy)hydroxides. It is often reported that the most dominant P pool in serpentinite-derived soils was found in the fraction of dithionite-citrate-bicarbonate and NaOH extracts, indicating that P is strongly-adsorbed and occluded with Fe minerals, respectively. Because of unique soil properties, therefore, P availability and dynamics in serpentine landscapes differ from those in ordinal (non serpentinite-derived) soils, which may be attributable in some extent to a stark contrast to vegetation on serpentine landscapes (e.g., metal hyper-accumulating plants). Although very few studies have studied P speciation in serpentinite-derived soils, such information is fundamental to understand P availability and dynamics in serpentine landscapes. We investigated P K-edge XANES spectroscopy to determine possible P species and hosting minerals in the soil formed on serpentine landscapes.

2 Experiment

Soils were collected from a serpentine landscape (ultramafic geology) in Mie Prefecture and air-dried for the P K-edge XANES analysis. The study was conducted using the beamline BL11B equipped with Si(111) monochromator in a fluorescence mode at ambient temperature under a vacuumed condition. The XANES spectra were collected with a step wise in 0.1 eV increments with 1 s/point from 2130 to 2190 eV and in 0.5 eV increments with 1 s/point from 2190 to 2220 eV. Multiple scans across the P K-edge were averaged. Known reference P compounds such as hydroxyapatite were also measured and their XANES spectra were compared with those of soil samples.

3 Results and Discussion

Figure 1 showed selected XANES reference spectra that are representative of soil P species. Calcium phosphate references including hydroxyapatite were characterized by a well-defined shoulder on the high energy side. Compared to these P compounds, organic phosphate references including Ca-phytate and lecithin exhibited featureless spectra (data not shown). References of phosphate associated with Al and Fe minerals were characterized by an intense white-line peak in a narrow energy range. Struvite and P adsorbed on ferrihydrite

exhibited a pre-edge between -5 and -2 eV, which can be a distinctive features to differentiate them from phosphate associated with Al minerals.

The XANES spectrum of soil sample was characterized by an intense white-line peak in a narrow energy range, which corresponded to the spectral features exhibited in P associated Al and Fe minerals [1]. The XANES spectra of soil samples had a pre-edge that can be superimposed with that of phosphate adsorbed on ferrihydrite (data not shown). The soils were enriched with Fe minerals, and such soil chemical constraints together with XANES spectra support that the primary hosting phase of phosphate is likely Fe minerals. This was also supported by the result of linear combination fitting using known P references.

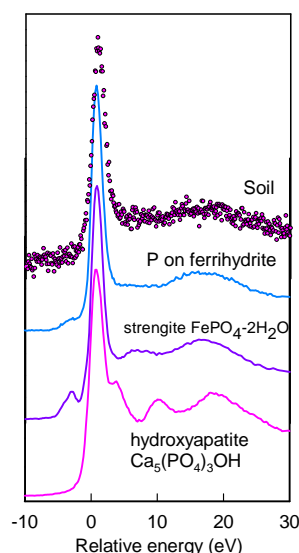


Fig. 1: P K-edge XANES spectra of soil and references

Acknowledgement

The authors are grateful to Dr. Y. Kitajima for supporting the experimentation at the beamline. This study was funded in part by The Environment Research and Technology Development Fund (Proposal no. K112020) provided from The Ministry of the Environment, Japan, and by Toukai Foundation for Technology, Japan.

References

[1] Beauchemin *et al.*, *J. Environ. Qual.* **32**, 1809 (2003).

* yhashim@cc.tuat.ac.jp

火葬灰およびダスト中クロムの化学状態 Chemical states of chromium in ash and dust from crematory in Japan

塩田憲司*, 大下和徹, 辻本悠真, 藤森崇, 高岡昌輝

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻, 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4

Kenji Shiota*, Kazuyuki Oshita, Yuma Tsujimoto, Takashi Fujimori, Masaki Takaoka

Graduate School of Engineering, Kyoto University, 4, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

1 はじめに

我が国は世界一の火葬大国であり、平成 23 年度における火葬率は 99.9%、火葬数は 127 万人を超える。また、死亡人口の増加により火葬数も増加の傾向にある[1]。

われわれは、過去に火葬場 10 施設における有害物質の排出実態を調査したが[2][3]、残骨灰(収骨後に残った灰の一部)や集じん灰(集じん機で捕集された灰)中の全クロム含有量が 297~3790mg/kg であり、六価クロムについては土壌対策汚染法に基づいた環境省告示 19 号：含有量試験、および環境省告示 18 号：溶出量試験において含有量基準 250mg/kg および溶出量基準 0.05mg/L を超過する灰が存在する結果であった。特に溶出量試験においては、多いもので溶出量基準の 1900 倍の溶出量を示した。クロム起源としては、ステンレス製架台が主であることも確認した。

一方で火葬場は、宗教上の観点からその排ガスや灰などは大気汚染防止法や廃棄物処理法などの対象外であり、高度な排ガス処理設備を有さないケースや煙突が低いケースなどが見受けられる。これにより周辺大気への影響が懸念されるが、排出されるダストを実際に採取し各種有害物質について分析を行った例は極めて少ない。

本研究では、高度な排ガス処理設備を有さない火葬炉の煙突入口においてカスケードインパクトにより粒径別にダストを採取し、そのダスト中クロムの化学状態を XAFS により分析した。また、集じん装置により捕集された集じん灰、煙突下部に堆積した灰も併せて分析を行った。

2 実験

ダスト試料は、アンダーセンスタックサンプラー(AS-500)を用いて火葬場施設 A の 1 炉の煙突入口にて 9 分画に分級捕集した[4][5]。捕集は午前(am)および午後(pm)に 1 回ずつ、それぞれ約 60~90 分間行った。灰試料は、集じん装置(簡易フィルター)により捕集された集じん灰 2 種(31F、38F)、煙突下部の堆積灰 1 種(SD)を採取した。なお、集じん灰 2 種のうち 1 種についてはダストを捕集した炉とは別の同

施設内の炉において採取されたものである。ダストおよび灰中クロムの XAFS 測定は、PF BL-9A にて多素子 Ge 半導体検出器による蛍光法により行った。ダスト試料は am の 4 分画および pm の 3 分画について、灰試料は 3 種全てについて XAFS 測定を行った。スペクトルの解析は REX2000 ver.2.5.5 (株式会社リガク製)により、標準試料(金属 Cr、三価として Cr_2O_3 、 CaCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 、六価として CrO_3 、 CaCrO_4)の線形重ね合せ(LCF)によるクロム化合物存在割合の推定を行った。

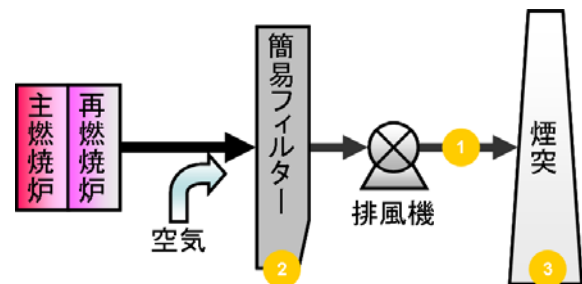


図 1: 施設 A の排ガスフロー
番号は試料採取箇所
1: ダスト、2: 灰、3: 堆積灰

3 結果および考察

図 2 に各試料の Cr-K edge XANES スペクトルを示す。ダスト試料について、am および pm とともに粒径間においてスペクトルに差異が見られ、最小粒径分画(am : $< 0.52 \mu\text{m}$ 、pm : $< 0.37 \mu\text{m}$)においては 5991 eV 付近にプレッジピークがはっきりと確認できた。プレッジピークは六価クロム化合物に代表される四面体配位構造の化合物に由来すると考えられ、粗大粒子と比較して微小粒子に六価クロムが多く存在することが示唆された。灰試料 3 種については、 CaCr_2O_4 または FeCr_2O_4 のスペクトル形状に似ており、三価クロム化合物が主要な存在形態と考えられた。ダストの結果から、微小粒子側に六価クロムが多く存在すると示唆されたが、バルクの灰のスペクトルにおいてプレッジピークは非常に小さく、施設 A の簡易集じん装置では六価クロムを含む微小粒子を十分に除去できていないと考えられた。過去の

調査において、他の施設の灰試料についてはプレエッジピークがはっきりと認められており、火葬場によって異なる結果となった。これは、集じん装置などの排ガス処理設備の違いが原因のひとつと考えられる。LCFの結果を図3に示す。全クロム中六価クロム化合物存在比はダスト試料では最小粒径分画で約40 mol%、および粗大粒子側で10~20 mol%、灰試料では約10 mol%と推定された。LCFからも、六価クロムが小粒径に多く含まれる傾向が確認された。

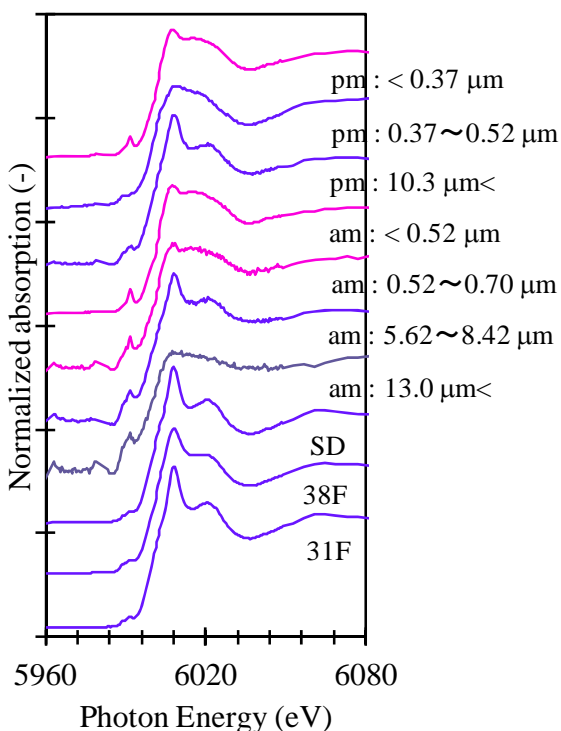


図2: 火葬灰およびダストの Cr-K edge XANES スペクトル

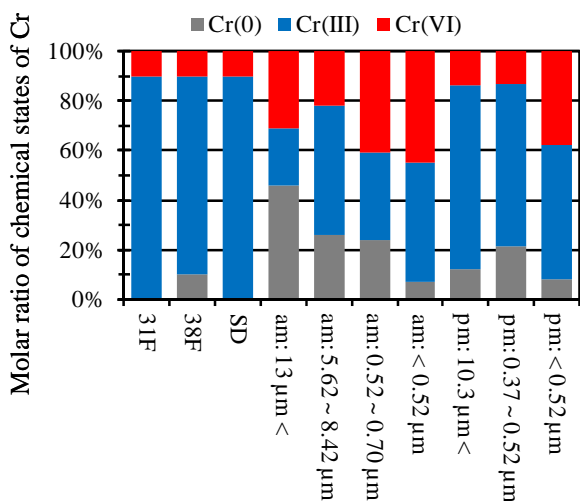


図3: LCFによる火葬灰およびダスト中 Cr の化学状態比

4 まとめ

火葬場施設 A より発生する火葬灰および粒径別のダストについて、Crの化学状態を XAFS により調べた。灰試料中 Cr は、10 mol% が六価と推定された。ダスト試料中 Cr は、六価が粗大粒子で 10~20 mol%、微小粒子で 40mol% と推定され、微小粒子に六価が多く含まれることが解った。

謝辞

実験試料のサンプリングにつきましては、自治体、炉メーカー、分析会社各位に大変お世話になりました。XAFS 測定は 2011G174 において実施されました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 厚生労働省, 統計一覧, 2012, <http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001102012>
- [2] 武田信生, 高岡昌輝, 大下和徹, 江口正司, 環境工学研究論文集, **46**, 377-388, 2009
- [3] 武田信生, 厚生労働科学研究費補助金総合研究報告書, 2010
- [4] 日本工業規格, JIS Z8808
- [5] 日本工業規格, JIS K3202

成果

- 1 本内容の一部は第 1 回物構研サイエンスフェスタ内、第 30 回 PF シンポジウムにおいてポスター発表いたしました。

* shiota.kenji.4x@kyoto-u.ac.jp

Preliminary Report on Bonding State of Carbon in Organochlorine Compounds by Using Peak Position of C *K*-edge NEXAFS

Takashi Fujimori^{1,*}, Madoka Nakamura¹, Kenji Shiota¹, Yoshinori Kitajima² and Masaki Takaoka¹
¹Kyoto University, Katsura, Nisikyo-ku, 615-8540, Kyoto, Japan
²KEK-PF, O-ho, Tsukuba, 305-0801, Ibaraki, Japan

1 Introduction

Organochlorine compounds are known as hazardous organics which derived from natural processes and anthropogenic activities. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzo furans, biphenyls, and chlorobenzenes are unintentionally generated by various thermal and anthropogenic processes. Some of them are involved in persistent organic pollutants (POPs).

Formation mechanisms of these toxic organochlorine compounds were revealed by X-ray absorption techniques. Recent our studies reported catalyst-like mechanism of metals during thermochemical formation of organochlorine compounds [1-4]. Although these studies selected X-ray absorption fine structure of transition metal as analytical technique, thermochemical interaction between various elements and carbon matrix was still unknown.

Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) of carbon *K*-edge was measured by soil scientists and geoscientists to understand chemical state of carbon in natural soils and rocks. And, there are some database of C *K*-edge NEXAFS [5,6]. However, bonding state of carbon in organochlorine compounds was not measured systematically in such research fields. In this study, we reported preliminary dataset of C *K*-edge NEXAFS of organochlorine compounds.

2 Experiment

We measured C *K*-edge NEXAFS at BL-11A in KEK-PF (Tsukuba). 36 organic compounds were selected. These compounds had various bonding states of carbon (C-C, R-OH, R-COOH, R-O-R', C-Cl, and C-N). To avoid contamination of carbon, we put sample powders on indium plate. The indium plate with sample was fixed on sample bar. After sample chamber was kept high vacuum, we measured C *K*-edge NEXAFS by total electron yield (TEY) method.

3 Results and Discussion

Conventional spectrum of C *K*-edge NEXAFS was shown in graph during 280-310 eV. However, BL-11A did not measure this range well, because photo-current intensity decreases at C *K*-edge by using holographic diffracting grating (300 l/mm). In this our first trial, we found that spectrum of C *K*-edge NEXAFS was correctly measured during 283-290 eV at BL-11A. So, maximum peak position of C *K*-edge NEXAFS could be used for characterization of bonding state of carbon.

Fig.1 shows Maximum peak positions (MPs) of C *K*-edge NEXAFS in various organic compounds ($n = 36$). Aromatic compounds without any functional groups ($n = 8$) showed MPs at 284.85 ± 0.68 eV. In case of existence

of oxygen atom in aromatic compounds ($n = 10$) such as R-OH, R-COOH, and R-O-R', MPs concentrated at 287.93 ± 0.046 eV. We found that organochlorine compounds had characteristic MPs at 288.34 ± 0.034 eV ($n = 7$). In case of 2,3-Cl coordination of aromatic ring, MPs were at 286.88 ± 0.46 eV ($n = 3$) which lower than that of other organochlorine compounds. In contrast, aromatic compounds with nitrogen atom ($n = 8$) did not have characteristic MPs.

These findings would contribute to analysis of thermochemical interaction between various elements and carbon matrix during formation and inhibition of organochlorine compounds in solid phase.

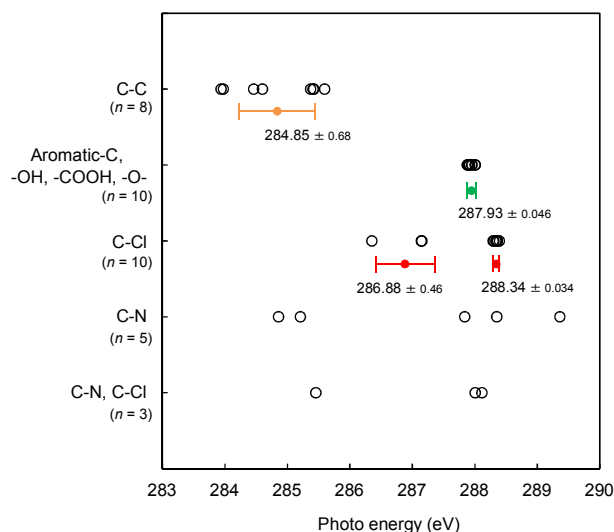


Fig. 1: Maximum peak positions of C *K*-edge NEXAFS in various organic compounds ($n = 36$).

References

- [1] T Fujimori and M Takaoka, *Env. Sci. Tech.* **43** (2009) 2241.
- [2] T Fujimori *et al.*, *Env. Sci. Tech.* **44** (2010) 1974.
- [3] T Fujimori *et al.*, *Env. Sci. Tech.* **45** (2011) 7678.
- [4] T Fujimori *et al.*, *Env. Sci. Tech.* **47** (2013) 2169.
- [5] O Dhez *et al.*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **128** (2003) 85.
- [6] Gas Phase Core Excitation Database, McMaster Univ., <http://unicorn.mcmaster.ca/corex/cedb-title.html>

* fujimori.takashi.3e@kyoto-u.ac.jp

Structure of Li/Pd/Cu trilaminar layer for neutron production target of BNCT

Shintaro ISHIYAMA¹, Yuji BABA^{1*}, Ryou FUJII², Masaru NAKAMURA², Yoshio IMAHORI²

¹Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

²Cancer Intelligence Care System, Inc., Ariake 3-5-7, Koutou-ku, Tokyo 135-0063, Japan

Introduction

The deployment of accelerator-driven neutron source for Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) is scheduled at the beginning of 2014 in National Cancer Center, Japan. This BNCT system was designed with the production of neutrons via ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ reaction at 25 kW proton beam with energy of 2.5 MeV. As a target material for BNCT, it is essential to develop a lithium target that is stable against heat load, radiation blistering and accumulation of radioactive ${}^7\text{Be}$ isotopes produced by ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ reaction.

We consider that these problems can be effectively avoided by lithium/palladium/copper trilaminar structure target. The present report demonstrates in-situ vacuum deposition technique to create the trilaminar structure of lithium target for BNCT device. The layered structures and chemical states of the lithium surface and lithium/palladium interface were characterized by *in-situ* XPS and XAFS.

Experimental

Experiments were performed at the BL-27A station. Pd was deposited on a high purity Cu plate by electrochemical deposition. The thickness of the Pd layer was 0.1 μm . Li was evaporated on Pd surface in ultrahigh vacuum by electron bombardment heating. The thickness of the Li layer was precisely controlled by monitoring the positive current of the shutter that was located between the crucible and substrate. The surface and interface chemical states were analyzed by XPS and Pd L_3 -edge XAFS. XAFS spectra were recorded by total electron yield mode.

Results and discussion

For Li 1s XPS spectra, the binding energy of the Li 1s for multi-layered Li on Pd/Cu surface was 52.8 eV. Up to now, reliable values of the Li 1s from metallic Li have not been reported. Tanaka *et al.* have reported that the binding energy of the Li 1s from Li_2O is located around 54 eV [1], and the peak energy shifted to lower binding energy after Ar^+ sputtering. Thus we assign that the surface of Li is not Li_2O but metallic Li.

Fig.1 shows the Pd L_3 -edge XAFS spectra of Pd/Cu surface before and after the Li deposition. The most intense peak at 3176.7 eV (marked A) is due to the resonance excitation from the Pd 2p to valence unoccupied 4d states (white line). The spectral feature of the multi-layered sample is fairly different from that of metallic Pd. We consider that the spectral change is due to the formation of Pd-Li alloy at the interface on the

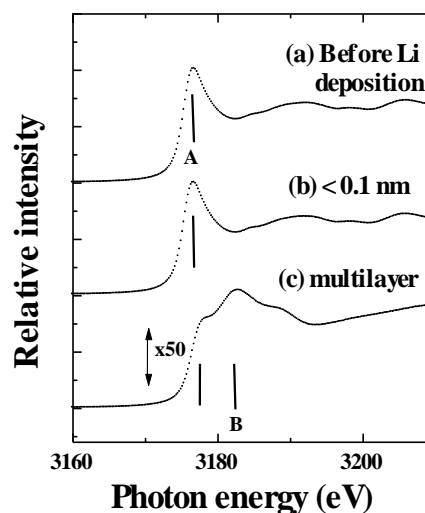


Fig. 1 Pd L_3 -edge XAFS spectra for Li deposited Pd. The thickness of the Li layer is indicated in each spectrum.

basis of the following speculation. Within the single particle approximation, the oscillator strength of the white line of the L_3 edge of the d transition metals would be proportional to the hole population in the d -band [2]. Actually, in the case of Ag (next to Pd in the periodic table), the d -bands are essentially full and no white line is observed at the L -edge. Thus, the intensity of the L_3 white line is sensitive to the variation of the density of the empty states above the Fermi level. The Pd L_3 -edge XAFS spectra indicate a decrease in the number of unoccupied states of Pd d -character at the Pd-Li interface. Thus the charges are transferred from lithium to the Pd d -band and contribute to the filling of the empty d -states of Pd. We consider that Pd " d -band" is being filled upon alloying with lithium. It is considered that the broad peak appeared around 3182 eV (marked B) is due to the delocalized nature of the sp continuum states. It is expected that the formation of Pd-Li alloy at the interface would contribute to the stability of the Li layer.

References

- [1] S. Tanaka, *et al.*, J. Nucl. Mater. **283-287**, 1405 (2000).
- [2] J.E. Müller, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **40**, 720 (1978).

* baba.yuji@jaea.go.jp

Synthesis of lithium nitride for neutron production target of BNCT by in-situ lithium deposition and ion implantation

Shintaro ISHIYAMA¹, Yuji BABA^{1*}, Ryou FUJII², Masaru NAKAMURA², Yoshio IMAHORI²

¹Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

²Cancer Intelligence Care System, Inc., Ariake 3-5-7, Koutou-ku, Tokyo 135-0063, Japan

Introduction

Many types of pilot innovative accelerator-based neutron source for Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) were designed. As to the target materials for neutron production, two layered lithium targets were proposed [1]. However, the lithium target faces serious problems such as radiation blistering and evaporation. As to the lithium evaporation problem, we consider that it can be reduced by synthesis of Li₃N on the surface of Li layer, because Li₃N is thermally stable up to 1086 K.

Present paper demonstrates *in-situ* Li deposition and nitridation technique to create the layered structure of lithium target for BNCT apparatus. The surface compositions and chemical states were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Experimental

Experiments were performed at the BL-27A station. Li was evaporated on Pd surface in ultrahigh vacuum by electron bombardment heating. After Li deposition, the sample surface was bombarded with nitrogen ions using a cold-cathode ion gun. The energy of the N₂⁺ ions was 1.0 keV. The surface chemical states were analyzed by XPS using 2000 eV photons and X-ray tube with yttrium anode (Y M_α line, hv=132.3 eV).

Results and discussion

Fig. 1 shows the XPS spectra in the Li 1s region for lithium surface before and after N₂⁺ ion bombardment. Before the bombardment, the binding energy of the Li 1s peak is 52.8 eV (marked A), which is due to the metallic Li [2]. After N₂⁺ ion bombardment, the Li 1s binding energy shifted to 55.1 eV (marked B). Up to now, there have been no reliable data about the Li 1s binding energy for stoichiometric lithium nitride (Li₃N). As to the Li-N compounds, it was reported that the Li 1s binding energy of lithium azide (LiN₃) is located at 54.8 eV [3]. Although the chemical states of lithium in Li₃N is not exactly same as that in LiN₃, both compounds are formed with ionic bonds due to the high positive nature of lithium compared with nitrogen. So we tentatively assign that the peak B originates from lithium nitride.

Fig. 2 shows the XPS spectra in the N 1s region for lithium after N₂⁺ ion bombardment. A sharp intense peak is observed at 396.0 eV (marked A). There have been no reliable data about the binding energy of the N 1s peak for lithium nitride. As to the metallic nitrides, many data have been reported, and it was shown that the binding

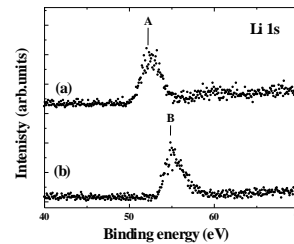


Fig.1 Li 1s XPS spectra for lithium layer before (a) and after (b) 1 keV N₂⁺ ion implantation. The photon energy was 2000 eV. The fluence of the N₂⁺ ions was 6.3×10¹⁷ atoms·cm⁻².

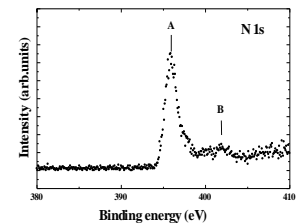


Fig.2 N 1s XPS spectra for lithium layer after 1 keV N₂⁺ ion implantation. The photon energy was 2000 eV. The fluence of the N₂⁺ ions was 6.3×10¹⁷ atoms·cm⁻².

energies of the N 1s in metallic nitrides are located in the range between 396 eV and 397 eV. So we assign that the peak A is due to lithium nitride. In order to estimate the stoichiometry of lithium nitride, we calculated the atomic ratio of nitrogen to lithium, n_N/n_{Li} on the basis of the XPS peak intensities. The value of n_N/n_{Li} is calculated by

$$\frac{n_N}{n_{Li}} = \frac{I_{N\ 1s} / \sigma_{N\ 1s}}{I_{Li\ 1s} / \sigma_{Li\ 1s}} \quad (1)$$

where I (cps) is the intensity of the photoelectrons and σ (barn) is the photoionization cross sections by 2000 eV photons for the respective core levels. From figs. 1 and 2, we obtain n_N/n_{Li}=0.21 using equation (1). The value is far from the ratio of lithium azide (n_N/n_{Li}=3.0), but rather close to that of lithium nitride (n_N/n_{Li}=0.33), so we conclude that a nearly stoichiometric Li₃N layer is formed at the surface.

References

- [1] For example, B.F. Bayanov *et al.*, Appl. Radiat. Isot. **61**, 817 (2004).
- [2] S. Ishiyama *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **288**, 18 (2012).
- [3] C.D. Wagner *et al.*, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perking-Elmer Corporation (1979).

* baba.yuji@jaea.go.jp

Analysis of Side Band Structure in Spectral Reflectance of VUV Multilayers for Precise Determination of Period Thickness

Tadashi Hatano*

IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

1 Introduction

Multilayers are useful elements to handle VUV lights in a normal incidence geometry, where the spectral property directly depends on the layer thicknesses. Small angle X-ray diffractometry, or X-ray reflectometry is usually used for the evaluation of the period thickness of multilayers, if the substrate surface is plane. In imaging optics, however, mirrors are curved and a grazing incidence geometry is difficult to apply to that. In this report, a new analysis method of the period thickness of a normal incidence VUV multilayer mirror is presented.

2 Theory

A periodic stack of bilayer, material 1 and material 2, is assumed as a multilayer structure. The complex refractive indices and layer thicknesses are (n_1, n_2) and (d_1, d_2) , respectively. The period thickness and thickness ratio are defined as $D = d_1 + d_2$ and $\gamma = d_2/D$, respectively. Then, the Bragg's condition can be written as

$$\frac{(1 - \gamma)\text{Re}(\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \phi}) + \gamma\text{Re}(\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \phi})}{\lambda} = \frac{m}{2D}, \quad (1)$$

where λ and ϕ are the wavelength and the angle of incidence, respectively. The left-hand side represents the real part of the depth component of averaged wavenumber, $\text{Re}(k_z)$. Since the refractive indices have a λ -dependence, the reflectances at higher orders are usually not so high, and $m = 1$ is the only diffraction order to be discussed as the main peak. When the period number is N , the existence of $N-1$ local minima between main peaks is known. The diffraction orders for local minima can be assigned as $m = 1 \pm 1/N, 1 \pm 2/N, 1 \pm 3/N, \dots$. Relying on γ being not so much different from the designed value, $\text{Re}(k_z)$ can be plotted against m . The goal is to determine D value which is given by the slope $1/2D$.

3 Experiments and Results

A Mo/Si multilayer of $N = 35$, $D \sim 7$ nm, $\gamma = 0.41$ was deposited on a concave substrate of a 300 mm radius of curvature. The spectral reflectance was measured at $\phi = 5^\circ$ at BL-12A. The results are plotted in a logarithmic scale in Fig. 1. Each curve is shifted vertically by a factor of 4. Numbers in mm show the radial position of measurements. Figure 2 shows $\text{Re}(k_z)$ at the local minima in Fig. 1 as a function of m . The period thickness determined from the slope is plotted in Fig. 3. The precision seems to be in a 0.1% order. The multilayer microscope of Tohoku University [1] was characterized by this method.

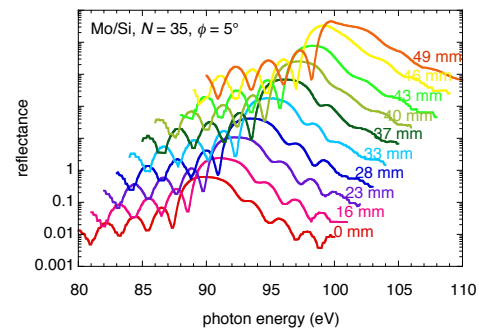


Fig. 1: Spectral reflectance of a Mo/Si multilayer.

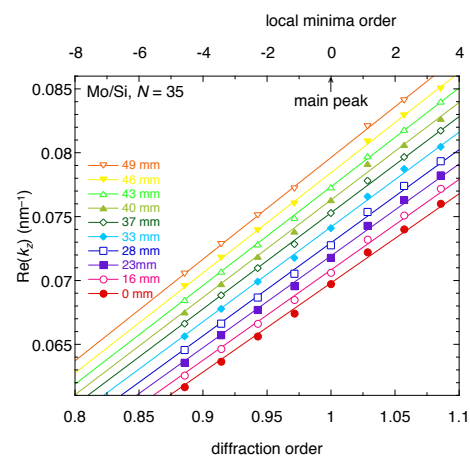


Fig. 2: Real part of the depth component of averaged wavenumber at local minima in spectral reflectance.

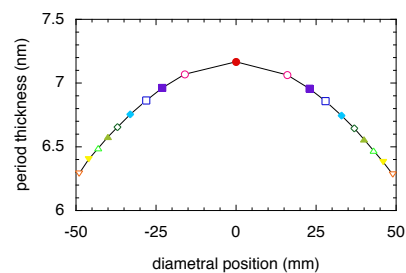


Fig. 3: Period thickness distribution of a Mo/Si multilayer deposited on a 300 r concave substrate.

Reference

- [1] T. Hatano, T. Harada and M. Yamamoto, PF Act. Rep. 2007 A, #25 (2009) 64.

* hatano@tagen.tohoku.ac.jp

Multilayer Reflectance Loss after Ion Milling

Yu Sakai, Toshihide Tsuru, Tetsuo Harada and Tadashi Hatano*
IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

1 Introduction

For accurate reflection wavefront error correction of diffraction-limited imaging VUV multilayer mirrors, a period-by-period ion milling system was developed [1]. A cut-off view of the work chamber is shown in Fig. 1. A multilayer sample is irradiated by a 150 mm ϕ Ar ion beam accelerated at 500 V, through a homogenizer mask plate realizing a constant milling rate over the whole area of a mirror, and through a template having openings for the areas of milling. A multilayer mirror up to 100 mm ϕ , together with the template, is mounted on a holder rotating at 200 rpm. To study damage of the multilayer surface, reflectances of milled Mo/Si multilayers were measured.

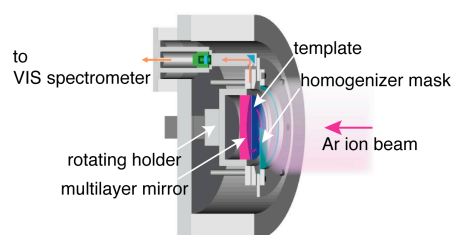


Fig. 1: Cut-off view of the work chamber of the multilayer ion milling system.

2 Experiments and Results

Three 40-period Mo/Si multilayers were fabricated by ion beam sputtering deposition. The period thicknesses were all about 7 nm. They were milled by 10 bilayers in a selected area of 10 \times 10 mm². Homogenizer mask plates and area selecting templates, both made of Si and Mo, had been prepared. A photoresist contact mask could be used instead of a template. Area-selected ion millings were carried out with Si-template&homogenizer, Mo-template&homogenizer, and photoresist with Mo-homogenizer.

Reflectance measurements were performed using a reflectometer at BL-12A [2]. The beam size was narrowed to 0.5 mm ϕ for the spatial resolution. The angle of incidence was 5°. Reflection peaks were found around 90 eV. With the photon energy fixed at the reflectance peak of each sample, the sample x -stage was scanned across the milled area. Fig. 2 shows the results. The milled areas exist between $x = 15$ mm and $x = 25$ mm for all samples.

In samples of milling area selection with a Si-template and a Mo-template, unexpected reflectance decrease was

found outside the milled area. In the sample of milling area selection with photoresist contact mask, no reflectance decrease was found outside the milled area, which supports the reflectance decreases in other samples were caused by some contamination. After reflectance measurements, XPS analysis was performed and Si, Mo and Fe contaminations were detected from both samples locally milled with Si- and Mo-templates. Si-Mo and Fe contaminations could come from the removed surface multilayer materials and the ion gun, respectively.

As for the milled area, reflectance loss was kept under 15% whereas the Ar ion beam bombarded multilayers during milling. The reflectance spectral shape of top-10-bilayer-removed multilayers were similar to that of a 30 period multilayer. The reflectance loss would be attributed by compound formation in top few layers.

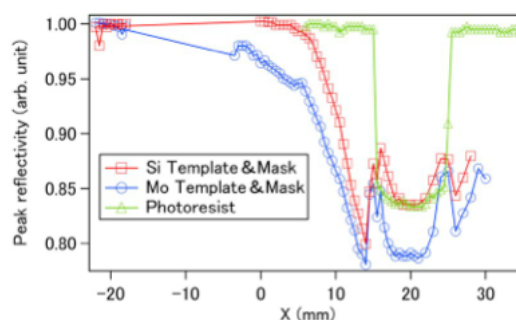


Fig. 2: Normalized peak reflectances of Mo/Si multilayers locally milled with Si-template&homogenizer, Mo-template&homogenizer and photoresist&Mo-homogenizer.

3 Conclusion

Ion milling with a photoresist contact mask for area selection shows a good feasibility of precise wavefront error correction of VUV multilayer mirrors, although further optimization of milling conditions and characterization are required to minimize the reflectance loss.

References

- [1] T. Tsuru *et al.*, IOP Conf. Series. **186** (2009) 012077.
- [2] S. Mitani *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **60**, (1989) 2216.

* hatano@tagen.tohoku.ac.jp

Attempts to Improve the Sensitivity and the Energy Resolution of an Analyzer for Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy and Electron Ion Coincidence Spectroscopy

Sadanori Arae¹, Rui Kanemura¹, Kenta Hiraga¹, Yosuke Ogashiwa², Kohtaro Yanase², Noritsugu Kanayama³, Shinya Ohno¹, Takuhiro Kakiuchi⁴, Kazuhiko Mase^{5,6,*}, Koji K. Okudaira³, Makoto Okusawa², and Masatoshi Tanaka¹

¹Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan

²Gunma University, Maebashi 371-8510, Japan

³Chiba University, Inage-ku 263-8522, Japan

⁴Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan

⁵Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

⁶The Graduate University for Advanced Studies, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) is a powerful technique to elucidate the correlation between a specific photoemission and the resultant Auger processes. Recently we constructed a coincidence analyzer that can be used for APECS and electron ion coincidence spectroscopy [1]. The coincidence analyzer consists of a coaxially symmetric mirror electron energy analyzer (ASMA), a double-pass cylindrical mirror electron energy analyzer (DP-CMA), a time-of-flight ion mass spectrometer (TOF-MS), a magnetic shield, and a positioning mechanism. A sample surface is irradiated by synchrotron radiation, and emitted electrons are energy-analyzed and detected by the ASMA and the DP-CMA, while desorbed ions are detected by the TOF-MS.

The electron-energy resolution ($E/\Delta E$) of the previous coincidence analyzer is about 55 and the APECS count rate is about 4.5 cps at the best for Si- $L_{23}VV$ Auger electron Si- $2p$ photoelectron coincidence spectra of clean Si(100)- 2×1 . For detailed study of valence electronic states, however, a higher electron-energy resolution is desirable. To investigate minor Auger processes, on the other hand, a higher sensitivity is required. To address these subjects we constructed two types of coincidence analyzers. The first one is designed for high resolution measurements, and the second one is dedicated for high sensitivity measurements. In this paper we report the performance of the two coincidence analyzers.

2 Attempt to improve the electron energy resolution of a coincidence analyzer

We constructed a coincidence analyzer which involves a double-pass ASMA (DP-ASMA) with a 1-mm-diameter pinhole, DP-CMA with a 1-mm-diameter pinhole, and TOF-MS, and a positioning mechanism, as shown in Fig. 1. The electron acceptance angle from the surface normal is 55° – 69° for DP-ASMA and 33.7° – 40.7° for DP-CMA. The inner and outer electrodes of the DP-CMA are isolated from the ground. Based on Si $2p$ photoelectron spectra of Si(111)- 7×7 we estimated the energy resolution

of DP-ASMA and DP-CMA ($E/\Delta E$) to be about 36. Typical APECS count rate was 1.54 cps in the case of Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS spectrum at the adatom site measured with Si $2p$ photoelectron and Si $L_{23}VV$ Auger electron energies of 25.92 and 87.5 eV.

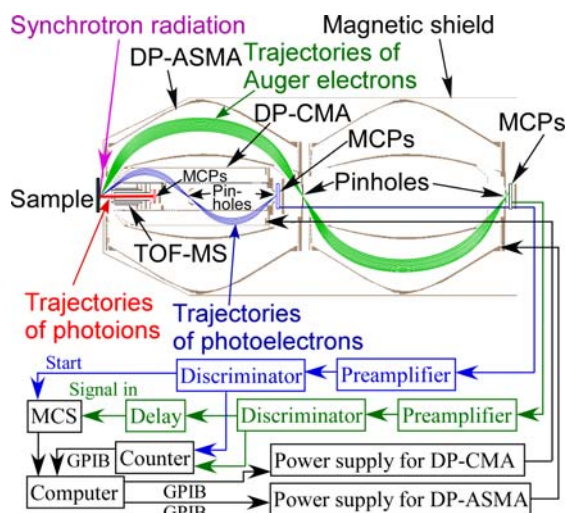


Fig. 1: Schematic of the coincidence analyzer for high resolution measurements.

3 Attempt to improve the sensitivity of a coincidence analyzer

To improve sensitivity we constructed another coincidence analyzer. The analyzer contains a single-pass ASMA (SP-ASMA) with a 6-mm-diameter pinhole, DP-CMA with a 6-mm-diameter pinhole, and TOF-MS. $E/\Delta E$ of the ASMA and the DP-CMA was estimated to be about 13. Using this coincidence analyzer we measured a Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS spectrum of a clean Si(111) at the photon energy of 130 eV, as shown in Fig. 2. Si $2p$ photoelectron, Si $L_{23}VV$ Auger electron, and APECS count rates were 12 kcps, 21 kcps, and 5.0 cps at the Auger electron kinetic energy of 87 eV.

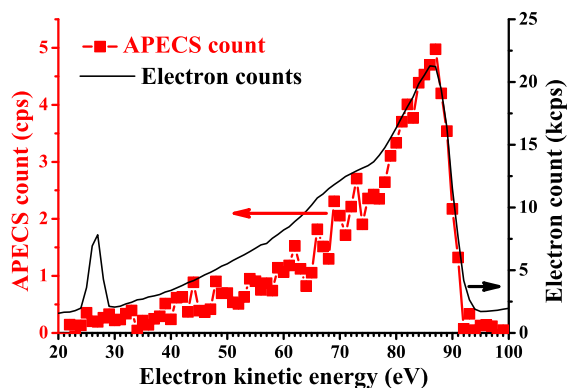


Fig. 2: Si- $L_{23}VV$ Auger electron spectra of a clean Si(111)- 7×7 obtained with the coincidence analyzer for high sensitivity measurements at the photon energy of 130 eV. Energy-selected Si- $2p$ photoelectron with a kinetic energy of 27 eV is taken as the trigger.

4 Conclusions

The energy resolution of the DP-ASMA and the DP-CMA of the coincidence analyzer for high electron energy resolution measurements ($E/\Delta E = \sim 36$) is smaller than that of the previous one ($E/\Delta E = \sim 55$) [1]. This result is disappointing because the $E/\Delta E$ of DP-ASMA is usually better than that of SP-ASMA [2]. Positioning accuracy does not seem to be responsible for the reduced $E/\Delta E$ because we spent sufficient effort in positioning the analyzer. One probable reason for the reduced $E/\Delta E$ is thought to be the bending of the coincidence analyzer axis due to the weight of the first ASMA. The misalignment of the first and the second ASMAs is thought to be another reason. Subjects in future are to develop the DP-ASMA with a more solid structure and to reduce the errors due to the assembly processes.

The APECS count rate of the coincidence analyzer for high sensitivity measurements (5.0 cps) is better than that of the previous one (3.3 cps) [3]. This improvement is unsatisfactory because the sensitivity of the ASMA and DP-CMA is improved on the sacrifice of the energy resolution ($E/\Delta E = \sim 13$). The insufficient sensitivity seems to be derived from the mismatch between ΔE of the DP-CMA ($\Delta E = \sim 2$ eV at $E = 26$ eV) and the width of the Si $2p$ peak of the adatom (330 meV [4]). The APECS count rate is expected to be the maximum when ΔE of the DP-CMA is adjusted to 330 meV. Since best ΔE depends on the sample and the aim of the measurements a subject in future is to develop the DP-CMA with retarding grids that can vary ΔE by changing the pass energy.

Acknowledgement

We express our sincere thanks to the staff of PF for their support. This work was supported by Grants-in-Aid for Scientific Research 23656036 and 24360021 from the Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology.

References

- [1] T. Kakiuchi, S. Hashimoto, N. Fujita, K. Mase, M. Tanaka and M. Okusawa, *J. Vac. Soc. Jpn.* **51**, 749 (2008) (in Japanese).
- [2] K. Siegbahn, N. Kholine and G. Golikov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **384**, 563 (1997).
- [3] T. Kakiuchi, M. Tahara, S. Hashimoto, N. Fujita, M. Tanaka, K. Mase and S. Nagaoka, *Phys. Rev. B* **83**, 035320 (2011).
- [4] R. I. G. Uhrberg, T. Kaurila, and Y.-C. Chao, *Phys. Rev. B* **58**, R1730 (1998).

* mase@post.kek.jp

Evaluation of absorption factor for capillary specimens in powder diffractometry

Takashi Ida *

ACRC, Nagoya Institute of Technology, Tajimi 507-0071, Japan

1 Introduction

Transmission-mode measurement with a capillary specimen is widely used in synchrotron powder diffractometry. It is often more advantageous than reflection-mode measurement with a flat-plate specimen, because of the smaller amount of sample needed, geometrical equivalence at different diffraction angles, reduced effect of preferred orientation and more improved statistics by spinning the sample on measurement [1]. However, absorption correction should be applied on analysis of data measured in transmission-mode, while no correction is needed for reflection-mode. The effective transmittance for the beam diffracted by a cylindrical specimen depends on the diffraction angle and the parameter μR , where μ is the linear absorption coefficient and R is the radius of the cylinder. A practical method to evaluate μR is proposed in this report.

2 Experiment

The cross section of the incident beam at KEK-PF BL-4B2 beamline, monochromated at 0.1196 nm and attenuated with a 50 μm Cu foil, was restricted by a couple of entrance slits of 5 mm in width and 0.05 mm in height. The X-ray beam transmitted through a vacant or sample (mixture of LiF and quartz) containing borosilicate glass capillary was directly detected with a scintillation counter, while the crystal analyzer, inserted on the diffracted beam path on ordinary diffraction measurements, was removed to avoid reduction of intensity caused by small-angle scattering in the capillary glass and crystalline powder. The intensity of the transmitted beam on scanning the vertical position of the goniometer were recorded at each 0.02 mm step.

3 Analysis

The smearing of the intensity profile of the transmitted X-ray caused by the finite height of the incident beam is modelled by a convolution of the transmission profile with a rectangular window function. The convolution is calculated by numerical integration, where 100-point mid-point method is applied. At the first stage, the thickness of the wall of a capillary glass is evaluated from the data measured for a vacant capillary, applying the values of the linear absorption coefficient of the glass 31.8 cm^{-1} calculated from the mass linear coefficient and the chemical composition and density of the glass as known parameters. The inner diameter $2R$ of the glass capillary and linear coefficient of the sample μ are evaluated by the curve fitting method to the intensity

profile measured for the capillary containing sample powder.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the observed (red) and simulated (blue) intensity profiles of (a) vacant and (b) sample-containing capillaries, respectively. The thickness of the glass wall and inner diameter of the vacant capillary are estimated as 0.018(1) mm and 0.365(1) mm, while the nominal values are 0.01 mm and 0.48 mm, respectively. The estimated thickness of the glass wall is close to the value 0.017 mm measured with a scale attached to an eyepiece of a binocular microscope. The linear absorption coefficient μ and diameter $2R$ of the specimen are estimated at $10.8(1)\text{ cm}^{-1}$ and 0.456(2) mm, while the value of μ calculated from the weight measurement is 11.4 cm^{-1} .

It is recommended that the value of the parameter for absorption correction μR on analysis of capillary-specimen powder diffraction intensity data should be experimentally estimated by the method proposed in this report.

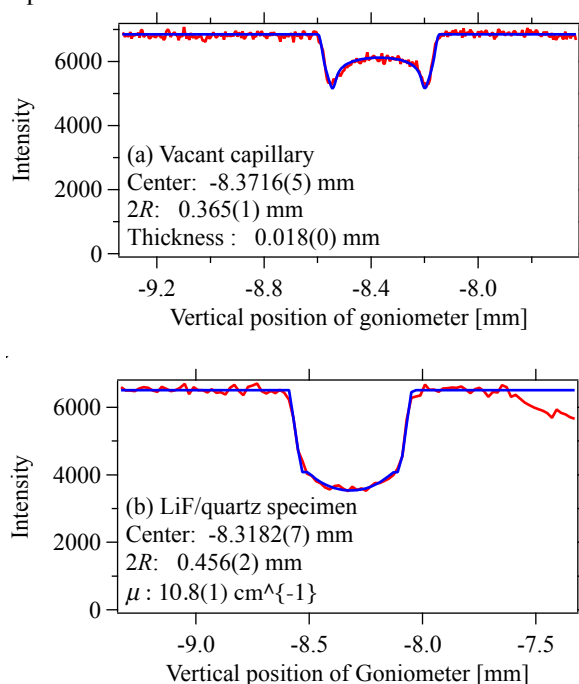


Fig. 1: Vertical-scan intensity profiles.

References

- [1] T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **44**, 911 (2011).

* ida.takashi@nitech.ac.jp

Applications of x-ray magnifier to analyzer-based phase-contrast imaging

Keiichi Hirano* and Yumiko Takahashi
¹Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

X-ray analyzer-based phase-contrast imaging is a powerful method for observing the inner structures of biological and soft materials because it has a much higher sensitivity to low-Z elements such as carbon, nitrogen, oxygen, and sulfur than conventional absorption-contrast methods. In this method, the spatial resolution is usually limited by the pixel size of the x-ray area sensor. To solve this problem, we have introduced an x-ray magnifier to analyzer-based phase-contrast imaging [1, 2].

In analyzer-based phase-contrast imaging, symmetrically cut crystals are often used for the analyzer. Magnification of a sample image is easily realized by replacing the symmetrically cut analyzer with an asymmetric analyzer. Figure 1 shows a schematic of the magnification process. The magnification ratio, M , is given by

$$M = \frac{\sin(\theta_B + \alpha)}{\sin(\theta_B - \alpha)}$$

where θ_B is the Bragg angle and α is the angle between the crystal surface and diffracting plane.

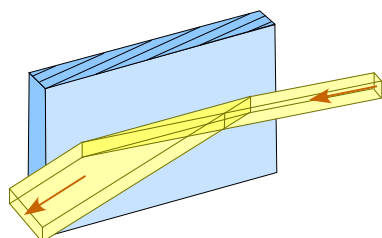


Fig. 1: The process of magnification.

2 Experiment

We performed analyzer-based phase-contrast x-ray computed tomography (CT) experiments at the vertical-wiggler beamline BL-14B. The x-ray wavelength was set to 0.102 nm, and the top-view of the experimental setup is shown schematically in Figure 2. Samples were placed between the two main optical elements: a collimator and analyzer. To maximize the throughput and angular-resolution, the collimator, an asymmetric Si (220) crystal ($\alpha = 8^\circ$), and analyzer were arranged in the non-dispersive setting. The asymmetric collimator was used to expand the beam in the horizontal direction. To magnify the sample image, an asymmetric Si (220) analyzer ($\alpha = 14^\circ$, $M = 20$) was used. Sample images were observed using an x-ray CCD camera.

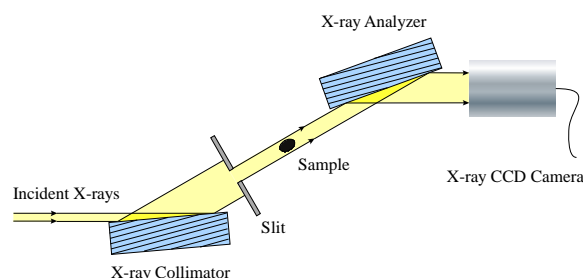


Fig. 2: The top-view of the experimental setup for the x-ray analyzer-based phase-contrast CT.

We used the analyzer scanning method to obtain both phase-contrast and apparent-absorption-contrast images. The samples were rotated around the vertical axis from 0° to 180° in steps of 0.72° . At each angle, 16 images were recorded by the x-ray CCD camera, rocking the analyzer through the Bragg diffraction condition in 1.0 arcsec steps. The exposure time for each image was 2 s.

3 Results and Discussion

Figure 3 shows tomograms of the stalk of *Miscanthus sinensis*, which were much clearer than those obtained at $M = 1$. This result shows that one-dimensional magnification is quite useful for x-ray analyzer-based phase-contrast CT.

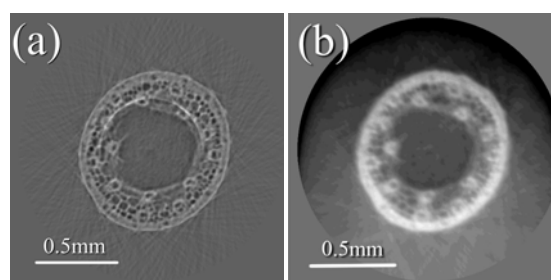


Fig. 3: Magnified (a) apparent-absorption-contrast and (b) phase-contrast tomograms of the stalk of *Miscanthus sinensis*.

References

- [1] K. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 026402 (2011).
- [2] K. Hirano and Y. Takahashi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 192004 (2013).

* keiichi.hirano@kek.jp

X線位相イメージングによるストロボ撮影

Stroboscopic X-ray phase imaging

百生敦^{1*}, Margie P. Olbinado², Patrik Vagovic¹, 矢代航¹

¹東北大学多元研 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

²東京大学新領域 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

1 はじめに

弱吸収物体を可視化するX線位相イメージングにより様々な応用研究が行われるようになってきているが、多くの実験が静的な試料に対して行われている。しかし、動的撮影が可能となれば、真に撮影対象の理解、特にその機能に関する情報にアクセスできる。

透過格子を用いるX線 Talbot 干渉計は比較的新しい位相イメージングに使われるが、広いバンド幅のX線で機能するという特徴を利用し、白色シンクロトロン光を用いた位相イメージング/位相トモグラフィが実現している[1]。これにより時間分解能 1ms の撮影が可能となっており、位相トモグラフィでも 0.5s の時間分解能（すなわち 4 D位相トモグラフィ）が達成されている。

本研究では、X線 Talbot 干渉計による位相イメージングと白色シンクロトロン光を組み合わせた系を、繰り返し現象に対するストロボ撮影に適用し、より高い時間分解能の実証を目的とした。

2 実験

BL-14Cにおいて得られる白色放射光に対して、28.8keVのX線に最適となる配置でX線Talbot干渉計を構築した。これは、 $\pi/2$ 位相格子 (G1) と振幅格子 (G2) から成り、共に5.3 μm の周期を持つL&S金パターンを持つ。テスト試料として、5rpsで回転するモーター駆動円盤の端に接着した直径3.2mmのPMMA球を使用した。球の速さとしては1.4m/sになる。

画像検出器には、CMOSカメラ(pco.dimax, PCO AG)と20 μm 厚のP46蛍光スクリーンをレンズカップルしたものを使用した。画素サイズ11.2 μm を持つ。試料の回転をフォトセンサで検出し、そのタイミング信号をCMOSカメラへのトリガ信号としてストロボ撮影を実現した。トリガ信号は遅延回路を通して、周期運動の特定の位相を撮影できるようにしている。なお、シンクロトロン放射光のパルス特性は本実験段階では使用していない。

X線位相イメージングでは、試料によるX線屈折の定量計測を実施し、それに基づいて位相トモグラフィも可能となっている。位相計測には、フーリエ変換法がこれまで使われた。これは一枚のモアレ画像から位相画像が生成でき、これが高速撮影に適していたためである。反面、空間分解能の劣化に問題がある。一方、格子を並進させて複数の画像を取得

する縞走査法が静的撮影では使われてきた。空間分解能の劣化は無いが、単純な高速化には向いていない。ストロボ撮影では特定タイミングの画像を数十サイクル蓄積するので、縞走査法を適用することにした。このため、トータル撮影時間には数秒を要するが、後で示すように、数 μs の時間分解能が実現できる。

3 結果および考察

図1にテスト試料の微分位相像を示す。画像視野を試料が上下に横切っている瞬間である。図1(a)の0.3msの露光で単純に取得した比較用微分位相像に対し、図1(b)に本手法による結果を示した。カメラへのトリガ信号を基準に、8 μs の露光を繰り返し、総露光時間が0.3msになるように蓄積した結果となる。このように、試料の動きによる像の流れが避けられ、微細な構造が判別できる微分位相像の取得に成功した。今後は、この技術を周期的外場（音波など）に晒された物質に適用したい。また、より高時間分解能に向けて、シンクロトロン放射光のパルス性の利用も検討する。

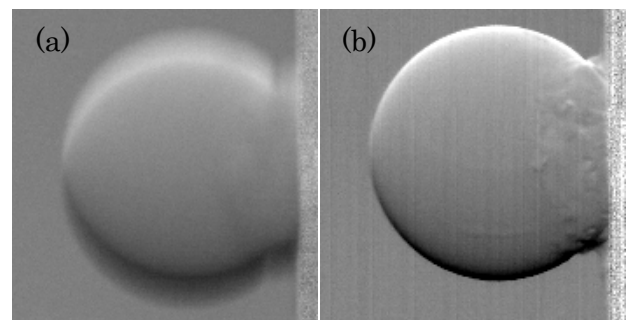


図1：1.4msで視野を上下に横切る直径3.2mmのPMMA球の撮影結果（微分位相像）。(a)露光時間0.3msでの従来撮影、(b)本手法によるストロボ撮影。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金基盤研究B(24360035)のサポートにより推進した。

参考文献

[1] A. Momose *et al.*, Opt. Express **19** (2011) 8423.

* momose@tagen.tohoku.ac.jp

超小型衛星 TSUBAME 搭載用 X 線偏光計の地上キャリブレーション Ground calibration of X-ray polarimeter aboard the micro-satellite TSUBAME

谷津陽一^{1,*}, 常世田和樹¹, 栗田真¹, 伊藤慶¹, 有元誠¹,

林真由美¹, 川上孝介¹, 河合 誠之¹, 片岡淳², 中森健之³, 久保信⁴

¹東京工業大学 理工学研究科 基礎物理学専攻, 〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1

²早稲田大学 理工学術院総合研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³山形大学 理学部 物理学科, 〒990-8560 山形市 小白川町 1-4-12

⁴クリアパルス株式会社, 〒143-0024 大田区中央 6-25-17

Yoichi Yatsu^{1,*}, Kazuki Tokoyoda¹, Kosuke Kawakami¹, Mayumi Hayashi¹, Shin Kurita¹,
Makoto Arimoto¹, Nobuyuki Kawai¹, Jun Kataoka², Takeshi Nakamori³ and Shin Kubo⁴

¹Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo, 152-8551, Japan

²Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku, Tokyo, 169-8555, Japan

³Yamagata University, 1-4-12 Kojirakawa, Yamagata, Yamagata, 990-8560, Japan

⁴CLEAR PULSE CO., LTD, 6-25-17 Chuo, Ota, Tokyo, 143-0024, Japan

1 はじめに

偏光観測は撮像・測光・分光とは異なる第四の観測方法であり、従来の方法では知ることのできない、放射源の磁場構造や微細な構造の推定などに威力を発揮する。特に X 線での偏光観測は、宇宙線加速の現場である衝撃波近傍の磁場構造解明や撮像では分解できないブラックホール近傍の時空構造解明のための有力な手がかりになると期待されている。しかしながら、光の粒子性が卓越する X 線帯では、観測を実現するための技術的障壁が高く、かに星雲の観測以降[1]、約 30 年の間は新たな観測結果が得られていなかった。

そのような中で、2000 年代初頭、ガンマ線バースト (GRB) という突発天体からの偏光が偶然検出されて大変な議論を呼んだ[2]。GRB は数秒から数百秒のタイムスケールで宇宙のある一点から強烈な X 線・ガンマ線の閃光が放たれる現象である。爆発がいつ・どこで起こるのか予測不可能であり、継続時間が短いことから長い間その正体は不明であったが、2003 年以降、大質量性の重力崩壊などに関連していることが明らかになってきた[3]。しかしながら、重力エネルギーが爆風を形成し、最終的にガンマ線が放射される物理過程はほとんど解明されていない。近年、この中心エンジン近傍のエネルギー輸送の研究は、専ら数値シミュレーションなどを用いた理論的アプローチに頼っている。その中で磁場の扱いは常に仮定を伴っていると同時に、粒子加速現象において極めて重要な役割を果たしている。そこで、プロンプト放射の偏光観測によって、放射領域の磁場構造に実測に基づく制限を与え、中心エンジン極近傍での物理過程に制限を与えることが本研究の最大の目標である。

しかしながら、偏光測定に特化した観測衛星の実現は容易ではない。その一方で、GRB 自体は瞬間的

には極めて明るい現象であり、発生後すぐに観測を始めることさえできれば、十分な精度で偏光を測定することができる。本研究で開発する X 線・ガンマ線検出器は、このコンセプトのもとで発案された 2004 年衛星設計コンテスト出品作品 (設計大賞受賞) をベースとして設計された 50kg 級の超小型衛星 TSUBAME に搭載される[4]。本衛星は 2009 年に実機の開発が始まり、現在は実際に打ち上げるフライトモデル(図 1)の最終調整を行なっている。2012 年の KEK-PF (BL-14A) 共同利用実験では、打ち上げ前の最後の較正実験にあたる。我々はフライトモデル実機をビームラインに持ち込み、実際に衛星に搭載するデータ収集系を用いて遠隔制御を行い、有効面積・偏光検出感度・不感時間等の詳細な測定を行った。次章では簡単にセンサの原理と構成を紹介し、3 章では事前に行った Geant4 を用いたシミュレーション結果と比較しながら実測で得られた結果を簡単に報告する。4 章ではこれらを踏まえ、衛星軌道上で期待される GRB の検出個数等を見積もる。

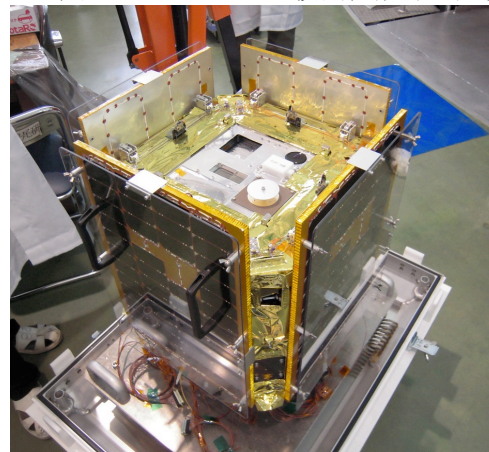


図 1 : TSUBAME フライトモデル。X 線偏光計は上面奥の正方形の窓の下に取り付けられている。

2 検出器の原理と実験セットアップ

TSUBAME に搭載する硬 X 線偏光計はコンプトン散乱方位角の偏光方向依存性を利用したものである。入射してくる光子がコンプトン散乱を起こしやすい様、センサ中央には原子番号の小さなプラスチックシンチレータを配置し（図 2 上の青色）、そこで散乱された光子は、散乱体を取り囲む様に設置した CsI シンチレータで吸収する（図 2 緑色）。例えば、図 2 の様に電場ベクトルが縦方向に偏っている場合、光子は水平方向に散乱される確率が高い。本検出器では、より正確に散乱方向を決定するため、散乱体を 64 個のピクセルに分割し、マルチアノード光電子増倍管で読み出すことで入射位置を 6.5mm × 6.5mm ピッチで決定する。同様に、吸収体も 10mm ピッチで並べてあり、結晶一つごとにアバランシェフォトダイオードを取り付け、吸収位置を正確に特定することができる。これらのセンサを用いて、30keV から 200keV までの入射光子について偏光を測定することができる。

超小型衛星の限られた電力とスペースに対応するため、読出し回路には IDEAS 社製のアナログ VLSI を採用した。本検出器では合計 92 素子の AD 変換をシーケンシャルに行なうため、入射する全てのイベントで読み出しを行うと不感時間が長くなり、有効な観測を実現できない。そこで、GRB 観測中はトリガ・パターンから散乱体と吸収体の同時検出イベントのみを選択して信号読出しを開始する。

本試験では軌道上での性能予測が第一目標であるため、センサの制御・データ収集系には全て実機を用いており、衛星バス（18~30V）からの電源を模した 24V 電源のみで動作する。高圧電源などの検出器の操作やデータ転送などは、衛星のオンボードコンピュータからの制御を模して、照射ブース外に設置した PC から CAN バス経由で行った。データ収集に関しては、不定期に発生するガンマ線イベントのデータを直接衛星のデータバスに送信するのは困難なため、一旦検出器制御回路内のリングバッファに蓄積し、観測終了後に衛星バス側の大容量ストレージへ送信する（その後、日本上空通過バスで S バンド回線を使って回収する）。

図 2-下に測定セットアップを示す。本来、天体からのガンマ線は一樣平行光線だが、X 線ビームは細い一点照射のため、センサを上下に動かして受光面全体をスキャン出来るように電動ステージ上に設置してある。また、偏光角を変えるため偏光計はローテーターに取り付けてある。スキャンの際にビーム強度を較正するため、偏光計の 30cm 横に NaI シンチレータと PMT を組み合わせたレートモニタを設置した。X 方向移動は高速で駆動できるため、1 ピクセル照射するごとに入射レートの較正を行った。なお、実験中はブース内の気温が上昇するため、軌

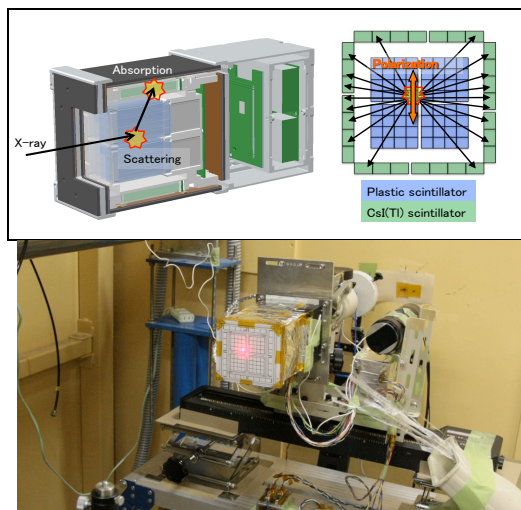


図 2—上：偏光計の構造。下：実験セットアップ

道上での予想最高温度である 20°C になるよう冷風を当てている。

3 実験

3.1：不感時間測定

最初に、強烈なガンマ線バーストや太陽フレアが発生した際にも軌道上で安定して動作することを確認するため、さまざまな強度で X 線ビームを照射し、データ取得が問題なく行えること、及び不感時間の推定を行った。照射エネルギーは 80keV とし、中央に近いプラスチックシンチレータ 1 箇所集中して照射した。図 3 に不感時間の測定結果を示す。入射光子数 45kHz まで照射を行い、一切のトラブルなくデータを取得することができた。ここで、92ch 分の AD 変換中はデータを取得できないため、不感時間となる。拡張型不感時間を仮定して推定した不感時間は 156 μ秒であり、クロック周波数から期待される AD 変換時間とほぼ一致している。一方、衛星軌道上で期待される明るい部類の GRB は瞬間的に 100 crab の明るさに達する程度である。この場合センサへの入射光子数は高々 3kHz であり、ほとんど数え落とすことなくデータを取得することが可能である。

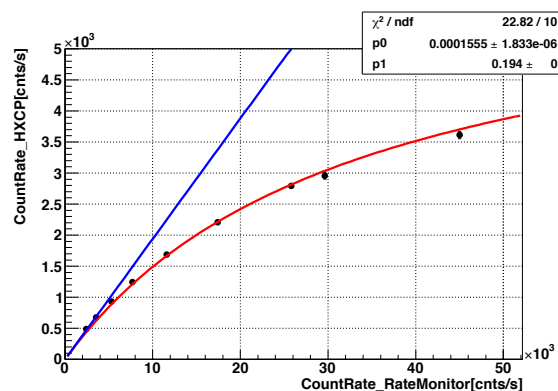


図 3：入射光子数に対するコンプトンイベント検出率。赤線は拡張型不感時間を仮定した検出レート（不感時間 156 μs）。青線は期待されるコンプトン散乱イベントレート。

3.2 : 有効面積

これまでシミュレーションで行なってきた有効面積の計算では、センサの検出限界や環境ノイズ等が考慮されていない。そこで実機を使って有効面積を測定することは打ち上げ後に期待される GRB の個数を推定する上でも極めて重要である。測定は 30~80keV まで行い、全ピクセルを走査して不良ピクセル等の有無も含めて確認を行った。表 1 に各エネルギーで実測したコンプトンイベント検出レートとシミュレーションで予想された検出レートを示す(不感時間補正後の値)。全体として、シミュレーションで得られた値より若干小さな値になっている。図 4 にはピクセル毎のトリガー発生率を示した。この実験では紙面向かって左側の吸収体 2 個で信号を取得できていないため、左側でコインシデンスイベントの検出率が低い傾向にある(フライトではこれらを修正して全チャンネルでデータを取得できる予定である)。また、センサ中央から外側に向かって検出率が高い傾向が見られる。これは散乱光子がプラスチックシンチレータ内を通過する際に再吸収されていることを意味していると思われる。これら 2 つの効果により、予想より検出レートが下がったものと推定される。また 30keV においては、予想の半分程度になっている。本試験は最悪条件に近い常温での測定であるが、吸収体側の検出限界は十分低いと考えられる。一方、散乱体での反跳電子のデポジットエネルギーは原理的に極めて低く、量子効率を考慮すると、信号強度が 1 光子程度になってしまう。さらに、プラスチックシンチレータの発光量は 10keV 以下で急速に減少することが報告されており[5]、これらの効果の足しあわせにより、検出効率が下がったものと推定される。

表 1 : コンプトンイベント検出確率

エネルギー	検出率	予想値
80 keV	18.5 %	19.4 %
60 keV	15.2 %	18.1 %
40 keV	8.9 %	12.5 %
30 keV	3.0 %	6.9 %

(有効面積は検出率に幾何面積=27.04cm²を掛けた値)

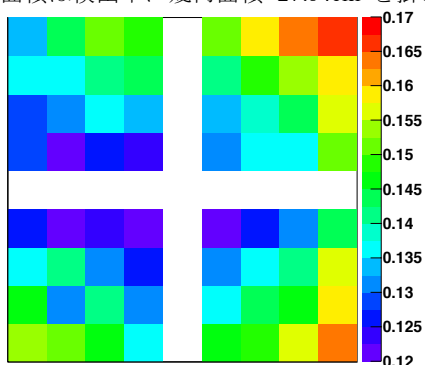


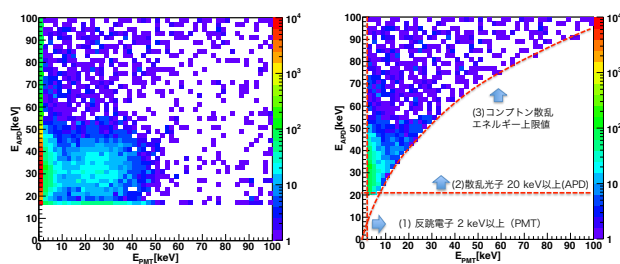
図 4 : 80 keV 照射時の検出率分布 (検出レート/入射レート。不感時間補正無し)。

3.3 : イベント・カット

詳細なデータ解析を行うにあたり、宇宙線や電氣的ノイズ等の偽イベントを除外し、有意なコンプトンイベントのみを抽出する必要がある。本実験では軌道上での運用を意識して、入射光子の真のエネルギーが分からないという仮定のもとでイベント・カットの方法を考案した。

図 5-(a)に示したのは横軸に PMT で検出したエネルギー(反跳電子のエネルギー)、縦軸に APD の検出したエネルギー(散乱光子のエネルギー)をプロットしたものである。本来、ビームラインでは単色光を照射しているため、全てがコンプトンイベントであれば傾きが -1 の直線上にのるはずである。しかしながら、実際には様々なノイズにより偽のイベントが多数入ってしまう。特に顕著なのは散乱体で光电吸収されてしまったイベントであり、APD のノイズイベントと偶然同期したため引っかかったものである。

そこでこれらの偽イベントを除外するため、我々は (1) PMT の検出限界を 2keV、(2)APD の検出限界を 20 keV として、それ以下を除外した。一方、コンプトン散乱によって散乱体・吸収体に与えられるエネルギーの分配比は、入射光子のエネルギーと散乱角によって一意に決定される。センサの構造に起因する散乱角の制限から(3)反跳電子の上限エネルギーが決定される。これら 3 つの条件を元にイベントを選別したのが図 5-(b)である。結果として、偽の光电吸収イベントを綺麗に除外することができている。これ以降で行う偏光検出感度の解析では全てこの手法を用いてイベント・カットを行う。



(a) イベント・カット前 (b) イベント・カット後
図 5 : 30keV 照射時のイベント・カットの例

3.4 : 変調因子

偏光検出感度を考える上で極めて重要な特性が変調因子であり、コンプトン散乱の方向角分布において、「変調因子 = 振幅/(平均値 × 偏光度)」で与えられる。この値が大きいほど、少ない光子数でも光子の散乱角を正確に決定できるため、センサの偏光決定精度は高くなる。本測定では 30keV から 80keV の光子を 1 ピクセル毎に受光面全面を走査しながら照射して測定を行った。

表 2：各エネルギーにおける変調因子

エネルギー	変調因子 (実測)	予想値
80 keV	63.0 ± 0.2 %	62.1 ± 1.9 %
60 keV	57.4 ± 0.6 %	61.7 ± 2.0 %
40 keV	58.4 ± 1.2 %	61.0 ± 2.5 %
30 keV	40.5 ± 1.7 %	45.8 ± 3.7 %

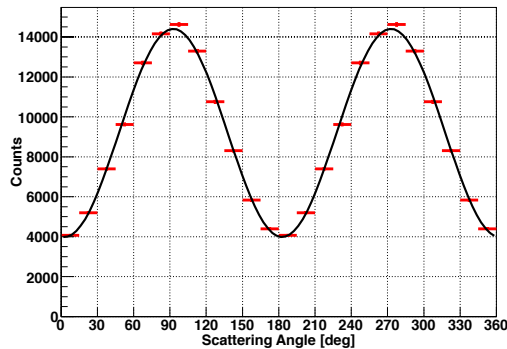


図 6：80 keV 照射時の変調カーブ（横軸：散乱角、縦軸：イベント数。変調因子 = 63%

入射ビームの偏光度を 90%と仮定した計算結果を表 2 に、80keV 照射で得られた変調曲線を図 6 に示す。得られた変調因子はシミュレーションで得られた値と 1σエラーの範囲内で極めてよく一致している。

3.5：光軸外からの入射に対する感度

TSUBAME 衛星は小型でありながら 3 軸高速姿勢制御装置搭載していることが最大の特徴であり、GRB 発生後、即座に指向観測を開始することができる。しかしながら、これらの高速動作部品の軌道上での寿命はおよそ 1 年足らずと推定されており、長期間観測を継続することができない。一方、この衛星は低速姿勢制御のための磁気トルカも搭載しており、こちらは電源が生きている限り使用可能である。従って、もし即時指向観測ができなくなっても、電力と姿勢安定性が保たれば GRB の観測を継続することが可能である。その際に重要になるのは、光軸に対して斜めから光子が入射した際の偏光検出感度である。コンプトン散乱を用いた偏光計ではセンサのジオメトリが偏光検出精度を決めており、斜めから光子が入った場合、その非対称性により変調曲線が乱れ、正確な偏光測定が難しくなる。この問題は 2009 年に打ち上げられた IKAROS の GAP などでも憂慮されており [6]、打ち上げ前に検証しておくことが望ましい。そこで本実験では、光軸に対して 0~30 度斜め方向から偏光 X 線ビームを照射して、変調曲線の取得・変調因子の測定を行った。

図 7 に照射時のジオメトリと 0°、15°、30° 方向からの照射で得られた変調曲線を示す。測定の結果、

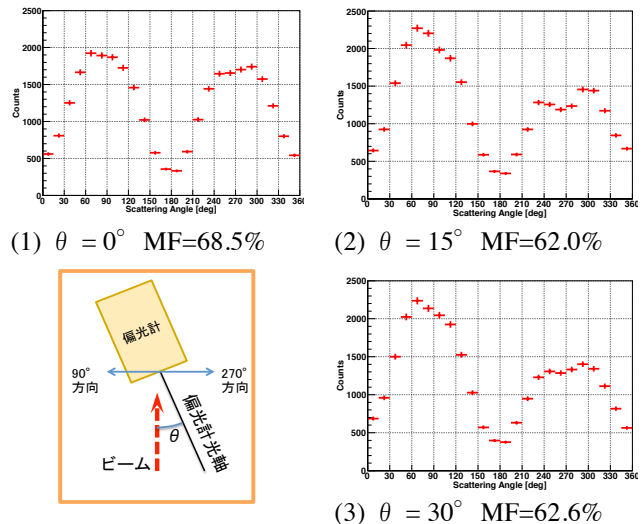


図 7：斜め照射時(0°、15°、30°)の変調曲線

果、変調曲線には 90° - 270° 方向に明らかな非対称性が見られたが、最も散乱光子の少ない 0° - 180° 方向ではシャープにイベント数が減少していることが分かる。この検出器は 180° 対称性があるので、変調曲線を 180° シフトして足し合わせることで、斜め方向からの入射による非対称性を緩和することができる。この方法で解析した変調因子が図 7 中に記してあるが、いずれも 62%前後と、光軸上から入射した場合とほとんど差のない結果が得られた。

4 考察

本研究で、我々は TSUBAME 搭載用 X 線偏光計の実機の較正を行い、ほぼ設計した通りの性能が達成出来ていることを確認した。前述のとおり、高速姿勢制御装置を用いた即時指向観測は打ち上げ後約 1 年が限度であると予想される。この期間の観測では副検出器として搭載している広視野バーストモニタを用いて、機上での GRB 検知と即時位置決めを行い、半天の領域を遅くとも 15 秒以内に観測することが出来る。GRB の明るさ・継続時間はイベントごとに全く異なる様相を呈しており、予測が困難ではあるが、これまでの統計データを参考に見積もると、年間で 1~2 個程度の GRB に対して 1000 光子以上のコンプトンイベントを取得でき、極めて正確な偏光測定を実現することが可能である(コンプトンイベント 200 光子程度の GRB であれば年間約 10 回程度観測可能)。

一方、高速姿勢制御装置の運用を停止した後は、磁気トルカによるスピン安定による反太陽指向運用を予定している。こちらは衛星バスが壊れるまで動かすことが出来、電力も豊富であるためほとんど全ての時間を GRB 観測に充てる事が出来る。この運用で期待される GRB の個数は視野の広さによって制限されるが、衛星の姿勢制御の待ち時間が必要ないため、最も明るい最初の段階から観測できると

いうメリットがある。今回、斜め 30° までは全く問題無く偏光観測できることが判明した。開き角 30°

(0.8str) の視野を仮定した場合、1000 光子以上のイベントが得られる明るい GRB の個数は年間 1~2 個程度と推定され、広い天域を足でカバーする高速姿勢制御運用時とほとんど同等の観測成果が期待できそうである。

本衛星は、超小型衛星の本懐に則りに、工学的にも理学的にも極めて挑戦的な技術を試す目的で開発された背景がある。このため、熱・構造・電力・姿勢制御、全ての開発が困難を極めた。その一方で、今回の実験では斜め入射時の偏光検出精度も比較的高いことが確認できた。将来的に、打ち上げ頻度の高い同規模の衛星で偏光観測をする機会があれば、衛星バスはスピン安定制御と割りきって、可能な限り検出器を小型軽量化して搭載数を増やし、視野と有効面積を稼ぐというスタイルも実用的には十分魅力的である。

謝辞 (オブション)

約 10 年に始まった東工大の超小型衛星の開発では、その当初から KEK-PF の岸本俊二先生に大変お世話になりました。PF では実験がうまく行かずに何度徹夜したか分かりませんが、肝心なところで様々なアドバイスを頂き助けられました。末筆ながら、心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Weisskopf et al. *Astrophysical Journal* 208, 125(1976)
- [2] Coburn & Boggs *Nature* 423, 415 (2003)
- [3] Hjorth et al. *Nature* 423, 847 (2003)
- [4] Yatsu et al. *SPIE* 8145, 814508 (2011)
- [5] Mizuno et al. *NIM-A* 600, 609 (2009)
- [6] Yonetoku et al. *Astrophysical Journal* 743, L30 2011)

成果

- 1 2013 年度 測定器開発・優秀修士論文賞
(東京工業大学修士 2 年 常世田 和樹)

* yatsu@hp.phys.titech.ac.jp

X-ray application of next-generation image sensors using SOI technology

Toshinobu Miyoshi^{1,*}¹KEK-IPNS, Tsukuba 305-0801, Japan

1 Introduction

The SOIPIX group is developing monolithic pixel sensors using SOI technology. The development project has started as an important subject in KEK Development and Technology Project (KEK-DTP). The sensors were evaluated with monochromatic X-rays at KEK-PF beamlines, PF BL-14A, BL-14B, BL-14C1, and KEK-PF-AR beamlines, NW12A. This document describes a part of the experimental results.

2 Experiment

The experiment was done in 4 beamlines in FY2013. The summary is shown in Table 1. In PF BL-14A, a wide range of X-ray energy is available for various X-ray detector tests and therefore it was used for full depletion voltage, sensor gain, and quantum efficiency (QE) measurement. In PF BL-14B, a large-area and uniform beam in medium X-ray energy (10-17 keV) is available and thus it was used for a demonstration of the phase-contrast imaging and the evaluation of the spatial resolution. In BL-14C1, a large-area and uniform beams in high X-ray energy (25-40 keV) is available and so it was used for tests of the refraction- and absorption-contrast imaging. In AR NW12A, diffraction images for protein crystallography were measured using SOI sensors for the first time.

Table 1: Experiment summary

Beamline	Beam time [year/month]	Beam Energy [keV]	Subjects
14A	2012/6	10	Sensor gain, QE
14B	2013/1	16	Imaging
14C	2012/6	30	Imaging
14A	2013/1	12	Sensor gain, QE
AR NW12	2013/2	12.4	Protein crystallography

3 SOI pixel sensors

SOI image sensors were developed in multi-project wafer (MPW) runs in every year. Various LSI designs were gathered in a common process mask [1]. Therefore, various SOI image sensors have been used in several beam times since 2009 [2-4]. In FY2012, we made two major improvements. A DAQ board, SEABAS1, was upgraded to SEABAS2. The SEABAS2 equips 16-ADC channels and Giga-bit Ethernet SiTCP system [5]. The INTPIX4 has a multiple (13) output and therefore data can be sent in parallel with SEABAS2. The frame rate of INTPIX4 with SEABAS2 for the full pixel of 832 by 512 was about 20 fps during the data acquisition compared with a single readout, about 3-5 fps. Another

improvement is the utilization of Float-Zone (FZ-) SOI sensors. FZ-INTPIX5 was successfully fabricated, and the leakage current was two order lower than that of Czochralski- (CZ-) INTPIX5. In 2012, SEABAS1 was used to operate INTPIX5.

4 Results and Discussion

In BL-14A, measurement of the full depletion voltage, the sensor gain, and quantum efficiency in CZ- and FZ-INTPIX5 was done using focused beam in X-ray energy of 10 and 12 keV. After the analysis, it was found that higher X-ray energy is better for the comparison because it reached a plateau at lower back-bias voltages. Therefore we requested another beamtime in May, 2013.

In BL-14B, diffraction enhanced imaging (DEI) experiment was done using FZ-INTPIX5. The pixel size of the INTPIX5 is 12 μm . X-ray energy was set to 16 keV. High-resolution diffraction enhanced images were obtained for the first time as shown in Fig. 1.

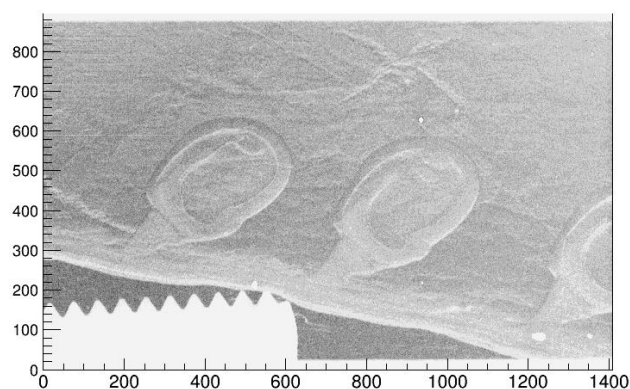


Fig. 1: A diffraction enhanced image of a bean and screw by FZ-INTPIX5.

In BL-14C, X-ray spectrum was measured in X-ray energy of 30 keV using CZ-INTPIX4, and X-ray imaging was demonstrated. The pixel size of the INTPIX4 is 17 μm . Fig.2 shows X-ray spectrum of 30 keV monochromatic X-ray. Energy resolution was about 10 % in rms at room temperature. To analyze in the same data, a high-resolution X-ray image of a fish bone was obtained as shown in Fig. 3. In Fig. 3, we found the sensor had a non-uniform pattern due to improper process at the back side grinding. Therefore the result was reported to the vendor, and then we tried to improve the treatment. To measure X-ray images and X-ray spectra at the same detector is a good feature of integration-type SOI sensors. This was a demonstration of inverse Compton scattering experiment performed at superconducting RF test facility

(STF) under the Quantum Beam Technology Program. The program is a 5-years program supported by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) and ended in JFY2012. Eventually, as the result of evaluation experiment in the end of FY 2012, X-ray generation from inverse Compton scattering was confirmed by using CZ-INTPIX4. This is the world first result of the implementation of ICS X-ray sources with superconducting RF technology.

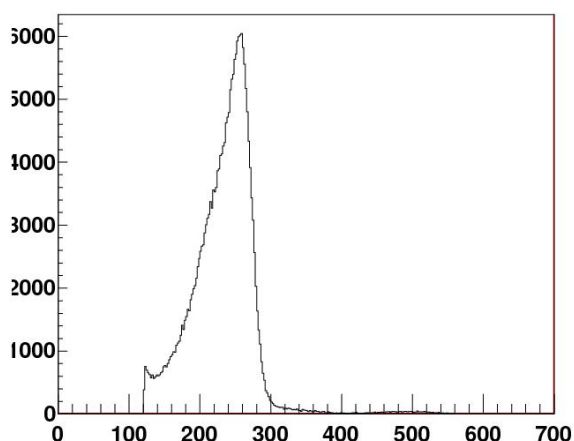


Fig. 2: X-ray spectrum of 30 keV X-ray beam measured by CZ-INTPIX4.

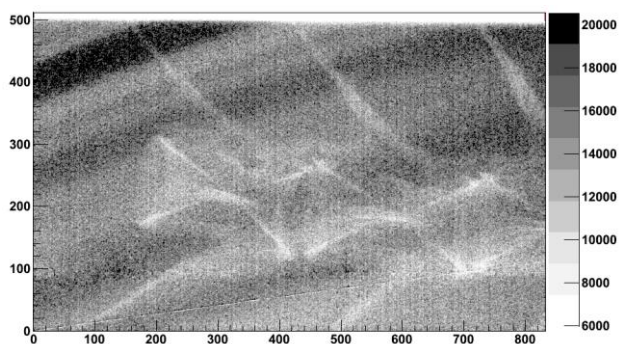


Fig. 3: A high-resolution X-ray image of a fish bone by CZ-INTPIX4.

In AR-NW12A, diffraction images were measured using CZ-INTPIX4 and SEABAS2 DAQ system for the first time. Lithesome crystal was used for taking diffraction data with X-ray energy of 12.4 keV. High-resolution diffraction pattern were obtained. However, the image could not be utilized for the analysis because dead time of a few tens of msec is so large to measure one degree oscillation pattern in a few hundred msec. Therefore, it was realized that a SOI sensor with no dead time must be required to utilize it for protein crystallography.

As for a common issue, the dead time in data readout is large for KEK-PF application experiment. To reduce it, we have a plan to introduce a dual storage capacitor in a

pixel to reduce readout dead time and utilize SEABAS2 DAQ board. In KEK-PF and PF-AR experiment, a cooling system is required to handle sensors with low noise operation and to reduce energy resolution. As another issue of the sensor, the radiation hardness is not sufficient. To solve it, we have recently fabricated SOI sensors with double SOI wafers. The fabrication of the 2nd prototype will be completed in 2013 and then we will perform the evaluation test using monochromatic X-rays in KEK-PF.

4. Future plan

In FY2012, p-type and double SOI sensors were also fabricated. Integration-type pixel sensors with dual storage capacitors and counting-type pixel sensors with double SOI will be also fabricated in FY 2013. Those sensors will be tested and demonstrated with monochromatic X-ray in FY2013.

References

- [1] T. Miyoshi et al., Nucl. Instr. And Meth. A, Vol. 636, Issue 1, Supplement 1, Pages S237-S241 (2011).
- [2] T. Miyoshi et al., "Performance Study of Monolithic Pixel Detectors Fabricated with FD-SOI Technology", IEEE Nucl. Scien. Sympo. Conference Record, page 1704-1707, Valencia, Spain, Oct. 23-Oct.29 (2011).
- [3] T. Miyoshi, Nucl. Instr. And Meth. A, in press, July 3, 2013.
- [4] T. Miyoshi, Physics Procedia, Vol.37, 1039-1045, 2012
- [5] T. Uchida, IEEE Transactions on Nuclear Science, NS-55-3, p. 1631, 2008

* tmiyoshi@post.kek.jp

超伝導検出器を用いた軟X線吸収分光ステーションの開発 Development of Soft X-ray Spectrometer using Superconducting Detector

志岐成友^{1*}、全伸幸¹、藤井剛¹、浮辺雅宏¹、松林信行¹、小池正記¹、
北島義典²、大久保雅隆¹

¹産業技術総合研究所, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

²KEK, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Shigetomo Shiki¹, Nobuyuki Zen¹, Go Fujii¹, Masahiro Ukibe¹, Nobuyuki Matsubayashi¹,
Masaki Koike¹, Kitajima Yoshinori², Masataka Ohkubo¹

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-0801, Japan

²KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

微量な軽元素ドーパントや遷移金属の局所構造解析を実現するには、2 keV 以下の軟X線領域において高い感度と、高い元素選択能力を備えた、蛍光収量法によるX線吸収分光装置が必要である。高感度と高選択性を両立するため、現時点で世界最高の100画素を有する超伝導トンネル接合(STJ)アレイ検出器を備えたX線吸収分光(XAS)装置を開発した^[1]。本装置は2011年度より、ナノテクノロジープラットフォーム事業の一貫として公開され^[2]、微量成分や絶縁体の測定に利用されている^[3]。

2011年度は、全画素のエネルギー分解能を20eV以下とした。また、従来のXASスペクトル測定に加えて、BL-16Aに於いてXMCD測定の実現を報告した。2012年度は、エネルギー分解能のさらなる向上を目指しプリアンプの改良を行った。また、測定のスループットを向上させバックグラウンドの揺らぎを低減するため、BL-16Aにおける波長スキャンの方法を改良した。

以下では今年度の取り組みを通して得られた装置の性能と使用例を報告する。

2 装置

装置の構成は次のようになっている。主な構成部品は100素子STJ検出器アレイ、全自動無冷媒³Heクライオスタット、試料用真空槽、試料導入用ロードロックチャンバーである。STJ検出器は産総研のクリーンルーム^[4]で製作したもので、1素子のサイズは100 μ m角である。100素子中90素子以上の動作が確認されている。³Heクライオスタットは到達温度が320mKである。冷却は全自動で行われるので極低温実験の経験がないユーザーでも使用できる。STJアレイ検出器は³Heクライオスタットのコールドフィンガー先端に取り付けられている。検出器と試料の間の距離は20mm程度である。試料は真空中

に保持される。試料と検出器の間に3枚の軟X線フィルターが設置されている。フィルターの透過率は400-1000 eVの範囲で50%程度である。検出器の読出しは100チャンネルの電荷有感型プリアンプと100チャンネルのデジタル信号処理(DSP)によるMCAからなる。デジタルMCAはSTJ検出器を用いた飛行時間型質量分析計のために開発したもので、各チャンネルが200MHzのFlash Analog to Digital Converter (FADC)とField Programmable Gate Array (FPGA)からなり、台形波整形によるノイズ低減機能が組み込まれている。測定プログラムにはデジタルMCAとビームラインの分光器の制御機能が組み込まれ、測定を進めながらリアルタイムに吸収端スペクトルを表示できる。吸収端スペクトル測定の際に波高スペクトルデータを全て保持しているため、エネルギーウィンドウの調整などオフラインで詳細な解析が可能である。利用できるビームラインはBL-11AとBL-16Aで、90-1900eVの範囲で直線偏光・円偏光等を選択できる。

装置の性能を表1に示す。最新の半導体検出器であるシリコンドリフト検出器の限界を越える高いエネルギー分解能と、波長分散分光器より高い感度を実現した。

表1 性能

	目標	現状
エネルギー範囲	100-1000eV	100-1000 eV
エネルギー分解能	10 eV	12eV@277eV
有効面積	1mm ²	0.9 mm ²
計数率	1 Mcps	500 kcps

ほとんどの性能は目標に近い値になっており、装置はほぼ完成した。ただし計数率だけが目標の約半分となっている。計数率を制限する原因は、チャージアンプ出力にアンダーシュートがあり、それを波形整形やベースライン処理で取り除けていないこと

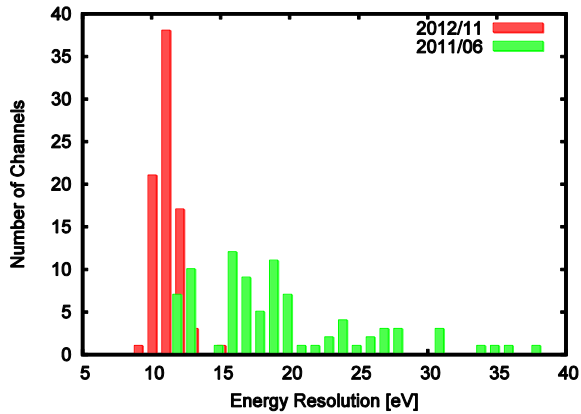


図1 エネルギー分解能の分布。個々の素子のエネルギー分解能がヒストグラムとして示されている。

である。アンダーシュートが生じる原因はプリアンプが AC 結合となっていて、その容量が検出器容量に近い値であることである。回路シミュレーションによると、AC 結合の容量の増加、DC 結合、電流有感型プリアンプのいずれかにより、アンダーシュートを改善できると見込まれる。また、DSP の波形整形パラメータなど多くのパラメータをさらに調整することでよい条件が見つかるかもしれない。

3 今年度（2012年度）の改良点

3.1 エネルギー分解能

エネルギー分解能は STJ 検出器を特徴づける主要なパラメータであり、この値が半導体検出器より優れていることが求められる。昨年度の段階で、本装置の STJ 検出器の分解能は最良の素子では 12eV であったが、プリアンプの各チャンネルでノイズのばらつきが大きいため、アレイ全体では実現できていなかった。この点を改良するため、プリアンプの実装方法を改良した。

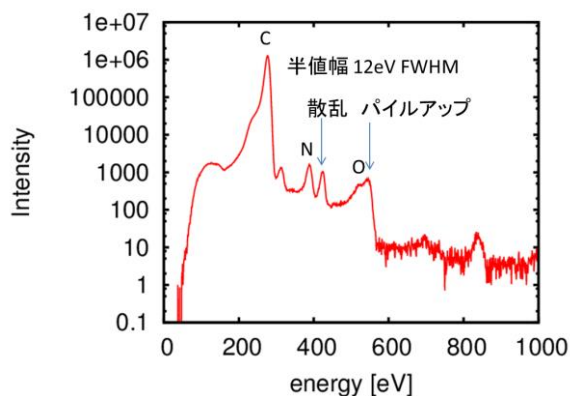


図2 STJ 検出器アレイで測定した SiC:N(300ppm)の蛍光X線スペクトル

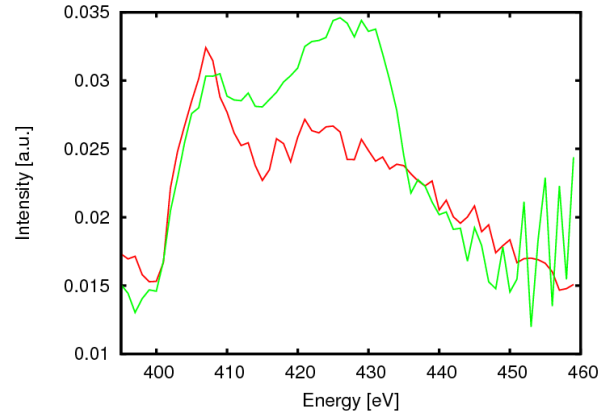


図3 SiC:N(300ppm)の窒素吸収端スペクトル。緑はギャップ調整なし、赤はギャップ調整ありのデータ。

図1にエネルギー分解能のアレイ全体での分布を示す。以前の報告ではよい分解能を示す素子は一部に限られていたが、現在はすべての素子で優れた分解能が得られている。ノイズがばらつく原因は外来ノイズであり、電源のフィルターとグランドの取り直しを変更することにより改善した。エネルギー軸校正後の全素子のスペクトルを積算したスペクトルを図2に示す。エネルギー分解能は C-K α 線に対して 12eV である。この分解能は最良のシリコンドリフト検出器^[5]に比べ3倍優れている。

3.2 測定プログラム改良

BL-16A はアンジュレーターを光源とするビームラインで、高分解能・高フラックスを生かした微量成分の分析ができる。しかしグレーティングにエネルギーの指示値を与えた際にアンジュレーターのギャップが連動して変化しないため、20eV 程度の非常に狭いエネルギー範囲でしか高いフラックスが得られず、XANES 測定に必要な 50eV 程度の帯域の中ですら S/N に大幅な変動があった。またフラックスの変化がパイルアップのレートを変化させ、これが微量成分の蛍光X線に重なるために、微量成分の吸収端スペクトルが歪んでいた(図3)。

そこでギャップ調整機構を本装置の計測プログラムに組み込んだ。ギャップ調整機構を導入する以前は I_0 がバンド内で 20 倍程度変化していたが、ギャップ調整を行うことにより 20%程度に抑制できた。これに伴い吸収端スペクトルの形が正常になり、測定領域全体でフラットな S/N が得られるようになった(図3)。

ギャップ調整機構を搭載したことにはデメリットもあり、エネルギースキャンにかかる時間が増大した。回折格子角度およびギャップ変更の 1 ステップに 5-8 秒を要しているため、例えば吸収端近傍 100 点の蛍光収量を測定する際に 10-15 分のオーバーヘッドがある。

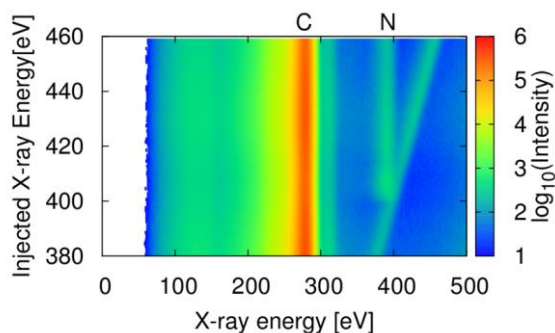


図4 吸収端スペクトルの測定例。

4 試料解析例

SiC の化合物半導体で、次世代パワーエレクトロニクスデバイスとしての開発が盛んに行われている。SiC に N を注入すると n 型半導体となるが、注入量に比べて活性化率が低いことが問題となっている。X線吸収分光法は微量元素の電子状態を調べることができる数少ない手法であるが、従来の分光検出システムでは微量の窒素の吸収端測定は不可能であった。

微量成分の分析例として、SiC:N(300ppm)の窒素吸収端測定を BL-11A において実現したことを報告した^[3]。しかしこの報告の際には、一試料を一日かけて測定していたため、SiC の製造方法についての研究を行うためには測定時間を短縮することが必要不可欠であった。そこで挿入光源を有し高強度の単色光が得られるビームライン BL-16A を用いて測定を行った。

測定の一例を図 3 に示す。明るい光源を用いたことで、S/N がよいデータを短時間で取得できるようになった。窒素ドーパント注入条件やその後処理が異なる数個の試料について吸収端スペクトルを測定した結果、アニールにより窒素の電子構造が変化する証拠が得られた。現在シミュレーション等との比較を進めているところである。

5 まとめ

100 素子 STJ 検出器アレイを搭載した蛍光収量法による X線吸収分光装置を開発した。アレイの平均スペクトルでエネルギー分解能は 12eV であり軽元素の K 線や遷移金属の L 線が分離できる。この装置を用いて、SiC にドーパした 300ppm の窒素の吸収端スペクトルが数時間で測定できた。本装置は産総研微細構造解析プラットフォーム^[2]において公開されている。

今後、微量成分への感度を向上させるため、素子サイズを現状の 100 μ m 角から 150-300 μ m 角とし、有感面積を 2-9 倍に高める。素子の大面積化と並行

して 1keV 以下となっているエネルギー領域を 20keV 程度にまで広げることを目標に、数百 μ m 厚の吸収体を有する検出素子の開発を行う。

謝辞

本研究は所属グループ各位の協力のもとで実施されました。BL-16 での装置立ち上げに際し、雨宮健太先生には BL-16A での実験に際して様々なご配慮をいただき、挿入光源のパラメータをご提供いただきました。永田康子先生には STARS を利用した機器の制御について情報提供・ご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S Shiki, N Zen, M Ukibe, M Ohkubo, "Soft X-Ray Spectrometer Using 100 Pixel STJ Detectors for Synchrotron Radiation", AIP Conf. Ser. 1185, pp. 409-412 (2009)
- [2] <http://unit.aist.go.jp/riif/openi/nanotech/index.html>、産業技術総合研究所 微細構造解析プラットフォーム (AIST-nano-PF)
- [3] M. Ohkubo, S. Shiki, M. Ukibe, N. Matsubayashi, Y. Kitajima & S. Nagamachi, "X-ray absorption near edge spectroscopy with a superconducting detector for nitrogen dopants in SiC", Scientific Reports 2, 831 (2012)
- [4] <http://unit.aist.go.jp/riif/openi/cravity/ja/index.html>, "GreFon-Cravity: Clean Room for Analog & digital superconductivity"
- [5] D.M. Schlosser, P. Lechner, G. Lutz, A. Niculae, H. Soltau, L. Strüder, R. Eckhardt, K. Hermenau, G. Schaller, F. Schopper, O. Jaritschin, A. Liebel, A. Simsek, C. Fiorini, A. Longoni, "Expanding the detection efficiency of silicon drift detectors", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 624, 270 (2010).

プレスリリース

産総研、高エネ研、イオンテクノセンター、「半導体炭化ケイ素(SiC)に微量添加された窒素ドーパントの格子位置を決定—超伝導体で明らかにする半導体 SiC のナノ微細構造—」、2012 年 11 月 15 日

* s-shiki@aist.jp

軟 X 線偏光解析装置による BL16A 偏光度評価 Degree of polarization of soft X-rays at BL-16A analyzed by soft-X-ray ellipsometer

岡本淳^{1,*}, 須田山貴亮¹, 山崎裕一¹, 中尾裕則^{1,2}, 雨宮健太¹, 村上洋一¹

¹ 構造物性研究センター, 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²CREST, 科学技術振興機構(JST), 〒102-0076 千代田区五番町 7

J. Okamoto^{1,*}, T. Sudayama, Y. Yamasaki, H. Nakao, K. Amemiya, and Y. Murakami¹

¹CMRC, Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Chiyoda-ku, Tokyo, 102-0076, Japan

1 はじめに

共鳴軟 X 線散乱(RSXS)は、遷移金属 d 軌道や酸素 $2p$ 軌道が形成する電荷・スピン・軌道秩序構造を解析するのに適した手法である。RSXS の散乱振幅は入射光と散乱光の偏光ベクトルが含まれており[1]、スピンや軌道秩序構造の偏光依存性を解析することで、スピンの向きや軌道の対称性について詳細な情報を得ることができる。入射光偏光ベクトルは挿入光源で制御できるが、散乱光偏光ベクトルは偏光解析装置を用いて分解する必要がある。軟 X 線領域の光は反射率が低く、効率の良い偏光子の作成は難しい。我々は Mn $L_{2,3}$ 吸収端と Co $L_{2,3}$ 吸収端の波長を効率よく反射する多層膜ミラー[2]を用いた偏光解析装置を作成した。今回の実験では Co $L_{2,3}$ 端用多層膜偏光子を用いた偏光解析装置を用いて、軟 X 線アンジュレータビームライン BL-16A の挿入光源 ID1 の偏光度評価を行ったのでその結果を報告する。

2 実験

実験は BL-16A に設置した真空回折計に偏光解析装置を取り付けて行った。偏光解析装置の検出器にはフォトダイオードを使用した。ID 1 を Co $L_{2,3}$ 端用多層膜偏光子が最適化されている 805 eV に調整し、ストレージリングの電子軌道に対して直線偏光ベクトルが水平な(LHR)モードと垂直な(LVR)モードで、単色光を直接偏光解析装置に入射した。

3 結果および考察

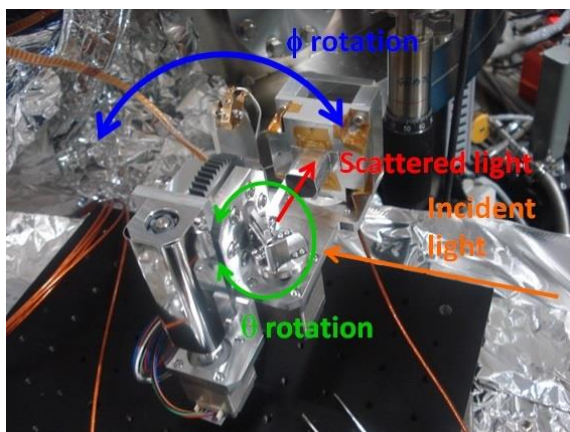


図 1 : 偏光解析装置の外観

偏光解析装置の外観は図 1 のとおりである。偏光子と検出器は分析する光の軸回りを回転 (ϕ) する腕木に固定されている。偏光子は光に対して $\sim 45^\circ$ の入射角(θ)をとり、散乱面に垂直な偏光成分は反射し、散乱面内にある偏光成分は減衰する。偏光ベクトルがストレージリングの電子軌道に平行な場合を π 偏光、垂直な場合を σ 偏光とすると、図の配置で理想的には $\phi = 0^\circ$ で σ 偏光のみが、 $\phi = 90^\circ$ で π 偏光のみが検出される。

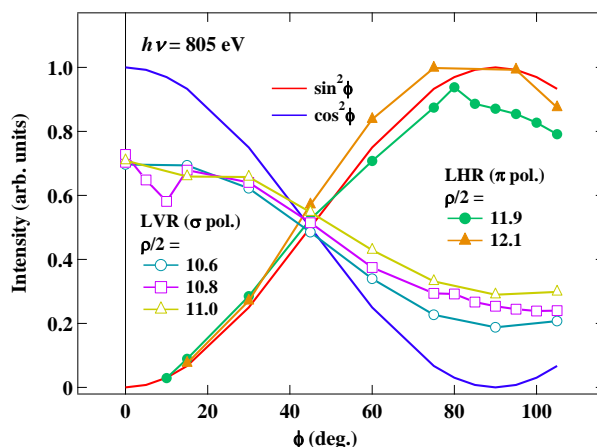


図 2 : LHR、LVR 反射光強度の ϕ 依存性

LHR(π 偏光)、LVR(σ 偏光)で First harmonics が 805 eV 近傍になる $\rho/2$ を選択し、反射光強度の ϕ 依存性をプロットしたのが図 2 である。強度は最大強度を示した LHR の $\rho/2 = 12.1$ で規格化している。 $\sin^2\phi$ と $\cos^2\phi$ との比較から、LHR は 95 % 以上の直線偏光度を持つのにに対し、LVR は $\sim 75\%$ の直線偏光度であると評価した。また、first harmonics が ± 20 eV シフトしても偏光度は 5 % の範囲で変化しないことが分かった。

参考文献

- [1] J. P. Hannon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988).
[2] J. Okamoto *et al.*, *PF activity report 2010 #28 PartB* 317 (2011).

* jun.okamoto@kek.jp

パルス磁場下軟 X 線 XMCD 装置の立ち上げ Construction of a soft X-ray magnetic dichroism measuring system with a pulsed-magnetic field

岡本淳^{1,*}, 松田康弘², 稲見俊哉³

¹ 構造物性研究センター, 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

² 東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

³ 量子構造研究グループ, 日本原子力研究開発機構, 〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1

J. Okamoto^{1,*}, Y. H. Matsuda², T. Inami³

¹CMRC, Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²ISSP, The University of Tokyo, 5-1-5 kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

³Condensed Matter Science Division, JAEA, 1-1-1 koto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

1 はじめに

強相関電子系物質の強磁場下でのメタ磁性転移や価数転移といった磁場誘起量子臨界現象の研究が、パルス磁場下の硬 X 線回折[1]や分光[2]を用いて国内外で進められている。こうした強磁場下研究を遷移金属 d 電子や希土類 f 電子が直接観測できる軟 X 線領域に拡張する試みは始まったばかりである。我々は軟 X 線領域でのパルス強磁場下吸収分光、磁気円二色性を行うシステムを作成し、Ni や Yb_{0.9}Y_{0.1}InCu₄ を参照試料として調整作業を行った。

2 実験

パルス磁場下軟 X 線吸収分光測定装置を BL-11A に設置し、全電子収量法 (TEY) での XAS 測定が可能な S/N 低減方法について、Ni の L₃ 端 XAS(2012PF-18), Yb_{0.9}Y_{0.1}InCu₄ の Yb M₅ 端 XAS(2012PF-26) を対象に調整を行った。パルス磁場は最大 20 T、周期は 3 msec である。

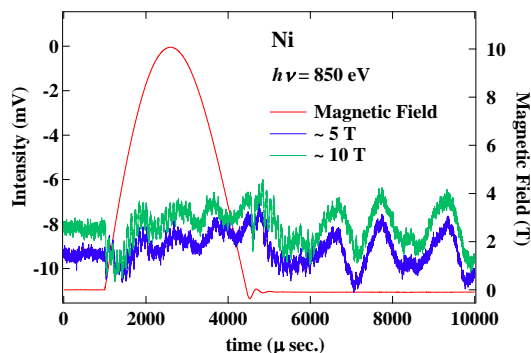


図 1 : パルス磁場下の Ni L₃ 端 XAS シグナル

3 結果および考察

ノイズ源は大まかに、①強磁性試料の誘導磁場、②試料ホルダー周辺のエディーカレント、③ホルダーがコイル内壁に接することによる振動、④周辺機器からの機械的振動、電気ノイズに分けられることが分かった。各々、①試料を極小(1×1×0.1 mm³)にする、②コイル中心から 6-8 cm 以内の試料以外の金

属をφ0.1 mm 以下の検出ケーブルのみに抑える、③壁面に当たらないように導入する、④ノイズカットトランスや low pass filter や除振機能付き粗排気セットの導入する、ことで対処した。10 T までの磁場下の Ni L₃ 端 XAS シグナルが図 1 である。10 mV の Ni L₃ 端 XAS 強度に対して、10 T までノイズ波形が変化せず、ノイズレベルを 2 mV まで抑えることができた。Yb_{0.9}Y_{0.1}InCu₄ の Yb M₅ 端 XAS ピークとバックグラウンドで、光 on-off の TEY 差分強度を 10 回程度平均したものを比較したのが図 2 である。伝導度が低い M₅ 端 XAS 強度が小さいが、振動ノイズとは違う有意な差を得ることができた。

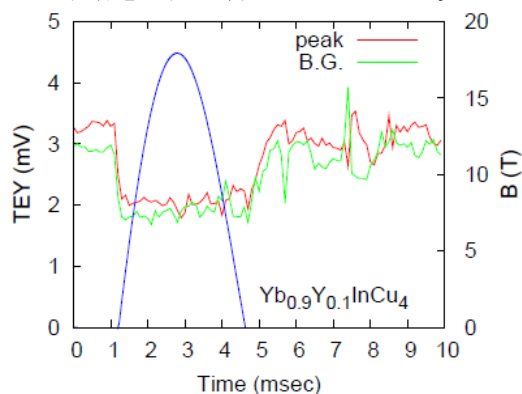


図 2 : パルス磁場下での Yb M₅ 端 XAS シグナルとバックグラウンドの TEY 変化

4 まとめ

本システムを用いて、光 on-off の差分強度を 10 回程度平均することで振動ノイズの影響を除去したパルス磁場下 XAS 測定ができると結論した。

参考文献

- [1] Y. H. Matsuda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 024710 (2006).
[2] Y. H. Matsuda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 034702 (2007)..

* jun.okamoto@kek.jp

Development of x-ray polarization analyzer using multiple diffraction

Keiichi Hirano^{1,*}, Yuto Ito², Yuya Shinohara² and Yoshiyuki Amemiya²¹Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan²University of Tokyo, Kashiwa, 277-8561, Japan

1 Introduction

The analysis of the x-ray polarization plays an important role, for example, in x-ray magnetic circular dichroism (XMCD), x-ray anisotropic-tensor scattering (ATS), and x-ray magnetic diffraction studies. To date, x-ray polarization analyses have been carried out mainly by an x-ray linear analyzer, the Bragg angle of which is close to 45°. Although this method is convenient, there are several disadvantages: the available wavelength is limited by the condition that the Bragg angle must be close to 45°, and the method is not sensitive to either the difference between the circularly polarized and unpolarized components, or the helicity of the x-rays. One way to overcome these disadvantages is to employ an x-ray analyzer that makes use of multiple Bragg diffraction (MBD) in a nearly perfect crystal [1]. Although this method is useful, the available signal is usually weak. To exploit the advantages of these two methods, we have combined the linear analyzer with the MBD-based analyzer [2].

2 Experiment

The experiment was carried out at the vertical-wiggler beamline BL-14B. The x-ray wavelength was tuned to 0.1239 nm by a pair of Si(111) crystals. Figure 1 shows a schematic of the experimental setup. Higher harmonics in the incident beam were first removed by a Si(220) crystal, and then x-rays linearly polarized in the vertical plane were directed onto a phase plate, for which a 2-mm-thick (001)-oriented diamond crystal slab was used. The polarization of the transmitted beam was controlled through the offset angle, $\Delta\theta$, from the 111 Laue-case diffraction condition.

We initially used a Si(620) crystal as the linear analyzer ($\theta_b = 46.22^\circ$) because this is the simplest way for adjusting $\Delta\theta$. We could estimate that right-handed circular polarization (RHC) is produced at around $\Delta\theta = 0.014^\circ$ and left-handed circular polarization (LHC) at

around $\Delta\theta = -0.03^\circ$.

As the MBD-based analyzer, a GaAs(222) wafer was used for the complete determination of the polarization at $\Delta\theta = -0.03^\circ, 0.014^\circ$, and 0.25° . The glancing angle of the GaAs analyzer crystal, θ , was adjusted to excite the main reflection, $H = (222)$, and the azimuth angle, ϕ , was rotated to excite the detoured reflections $L = (1\bar{1}\bar{3})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{5})$, and $(\bar{5}\bar{1}\bar{1})$ while maintaining the main reflection. At each ϕ , the intensity integrated over θ was measured with an x-ray photodiode detector. The Stokes parameters were determined for each $\Delta\theta$ from the experimental data.

3 Results

Figure 4 shows the polarization ellipses with the Stokes parameters for $\Delta\theta = 0.014^\circ$. The polarization was close to RHC. The degree of circular polarization was estimated to be 0.95.

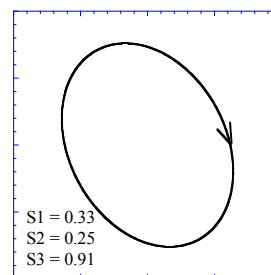


Fig. 2: The polarization ellipse at $\Delta\theta = 0.014^\circ$.

References

- [1] Q. Shen and K. D. Finkelstein, *Phys. Rev. B* **45**, 5075 (1992).
- [2] K. Hirano *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 052030 (2013).

* keiichi.hirano@kek.jp

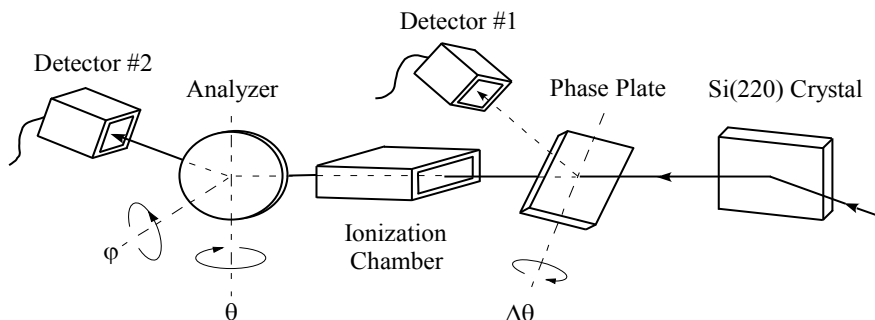


Fig. 1: The experimental setup for the polarization analysis.

宇宙X線干渉計用ビームスプリッターの特性評価
Measurement of the X-ray Transmission and Reflectivity of a Beam Splitter
for an Astronomical X-ray Interferometer

北本俊二^{1,2,*}, 星野晶夫^{1,2}, 瀬田裕美²

¹立教大学理学部, 〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

²立教大学大学院理学研究科先端科学計測研究センター
〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

1. はじめに

ブラックホールの研究、特にX線による観測的研究は、日本が世界をリードしている分野のひとつである。多種のブラックホール天体の存在とその関連、ブラックホール近傍で繰り広げられる超高エネルギー現象、宇宙ジェットとの関連等、詳しい研究結果の論文が数多く出版されている。これらの進歩の先に行うべき事は、確定的なブラックホールの証拠を「像として」捉えることであると考えている。X線によるブラックホールの撮像は、NASAの「Beyond Einstein」ロードマップの最終ミッションである「Black Hole Imager」として挙げられている[1]。そこでは、X線干渉計が用いられる予定である。X線干渉計は、実験室では実現されている。しかし、天体観測のためには巨大なシステムが必要である。前述の「Black Hole Imager」では500kmにもわたる距離を稼ぐために人工衛星の編隊飛行が提案されている[1]。実現するには50年以上はかかると思える。

我々は、ビームスプリッターを使うことで、長い距離をとること無く適度な干渉縞を撮像することができる、新しいX線干渉計のアイデアを考案した[2]。このアイデアを実験的に確認し、近い未来に天体からのX線の干渉像を取得して、天体のサイズ決定等が可能であることを示したい。本研究課題では、宇宙観測用のX線干渉計の開発のための要素技術であるX線ビームスプリッターの性能を評価する事を目的とする。

2. X線ビームスプリッター

自立多層膜で、X線ビームスプリッターを構成する。X線は宇宙に多く存在する酸素のKX線または炭素のKX線を、斜入射角10度または20度で入射させて使用するよう設計した。多層膜はMo/Siで周期長9nm、レイヤーペアを4層積

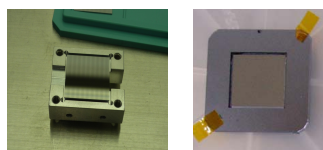


図1：(左) 測定用ホルダーにのせた多層膜鏡。(右) ビームスプリッター

層したものである。また、同時に、Si基盤状に、同じ周期長である

が、レイヤーペアは20層とした多層膜鏡を作成した。図1に、ビームスプリッターおよび多層膜鏡の写真を示す。

2. 実験

今回は、第1回目の測定であり、まずは、多層膜鏡の反射率を測定した。多層膜は回転、平行移動ステージに搭載し、直接光と反射光はX線CCDで測定した。持ち込んだ実験真空槽の概略を図2に示す。CCDは平行移動ステージに取り付け、回転に従い移動させた。また、積分モードで使用する事で、それぞれの検出X線の量を測定し、反射率を見積もった。実験は反射角度のスキャンおよび、波長スキャンを行った。

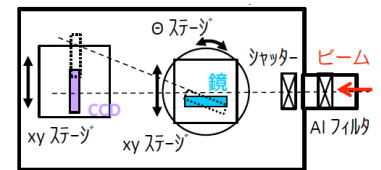


図2：持ち込んだ真空槽。サンプルは回転、平行移動ステージに取り付けた。ビームはX線CCDで検出する。

3. 結果および考察

図3に求めた反射率と、デザインパラメータでのシミュレーションの線を示した。ブラッグピークは測定できている。角度の小さい領域での反射率の落ちは、ビームが全て鏡に当たっていない事が原因である。一方、測定値が反射率を超えているのは、高次項の除去等ができていない等、まだ十分に校正できない無いためである。

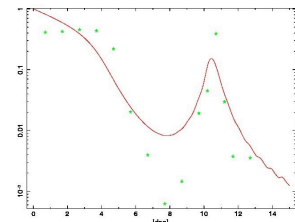


図3：反射鏡の反射率。データ点は測定した反射率で、線はデザインパラメータでのシミュレーション値である。

4. まとめ

今回の実験で、測定装置が全系動作する事を確認できた。次回のビームスプリッターの反射率および透過率測定の見込ができた。なお、校正は十分ではないため、反射率の値は、さらに検討が必要である。

参考文献

- [1] K. Gendreau *et al.*, Proc of SPIE, 5168, 420G (2004)
[2] S. Kitamoto *et al.* Proc of SPIE, 8443E, 0XK (2012)
*kitamoto @ rikkyo.ac.jp

Factors on Blurred Image Correction for Soft X-ray Projection Microscopy

Tatsuo SHIINA^{1*}, Hideyuki YOSHIMURA², Yasuhito KINJO³, Atsushi ITO⁴,
Toshio HONDA⁵, Keiji YADA⁶, and Kunio SHINOHARA⁷

¹Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ., Chiba-shi, Chiba, 263-8522, Japan

²School of science and Technology, Meiji Univ., Kawasaki-shi, Kanagawa, 214-8571, Japan

³Tokyo Metropolitan Industrial Technol. Res. Inst., Kita-ku, Tokyo 115-8586, Japan

⁴School of Engineering, Tokai Univ., Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan

⁵Honda Hikari Giken, Chiba-shi, Chiba, 260-0856, Japan

⁶Tohken Co., Ltd. Chofu-shi, Tokyo 182-0025 Japan

⁷Waseda Univ., Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

Introduction

Application of correction method for blurred image by iteration procedure to a soft X-ray projection microscopy has been continued. This time, we analyzed the correlation between the original data and the well-corrected data in last three years. The results revealed that the reason for poor-correction may be attributable to the low contrast of the image in addition to the beam coherency and the illumination stability.

Results and Discussion

The original data were obtained at the BL11A and BL2C in PF-KEK, and BL20XU in Spring-8. The current algorithm of our image correction method utilizes the iteration procedure to estimate the phase distribution of the propagated image. The intensity and the phase distributions on the image were corrected by the inverse Fourier transformation. The iteration procedure repeats the propagation (Fourier transformation) and the inverse Fourier transformation step by step to converge. To estimate the phase distribution, the several restrictions are adopted to the image to restrict the numerical divergence. In the previous study, images of latex particles and a glass rod with adequate contrast could be corrected from their blurs (Fig. 1). A sharpened glass rod was reconstructed correctly. The resolution of this microscope is about $0.2\mu\text{m}$. The peak of the rod was reconstructed up to the resolution. On the contrary, chromosome images were hard to reconstruct because of their low contrast (Fig. 2). The authors tried to prepare the chromosome samples with more high contrast conditions, that is, critical point drying, platinum blue staining and so on. However up to now, the contrast of the observed images is not good enough especially at high resolution. On the other hand, the relatively thicker sample such as HeLa cells, which had enough contrast, could be corrected successfully (Fig. 3). Inner structure of the cells could be resolved clearly.

The high contrast images of thick targets such as a glass rod and a large latex particle could be corrected with an additional restriction [1]. The low contrast image weakens the outer blur fringes, and furthermore, the low spatial coherency and the spatial fluctuation of the X-ray intensity

will also disappear the fringes. Now an another restriction to compensate the fringe contrast is examined.

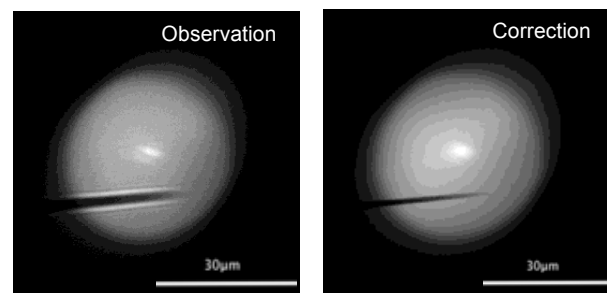


Fig.1 Blur and corrected images (Glass rod $<2\mu\text{m}\phi$) PF-BL11A.

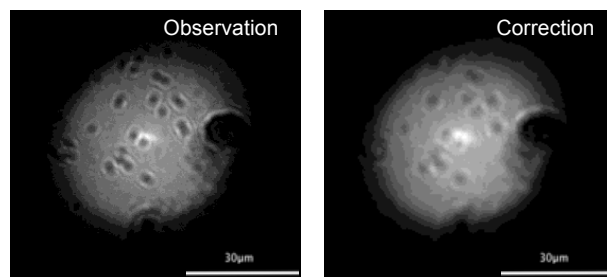


Fig.2 Blur and corrected images (chromosome) PF-BL11A.

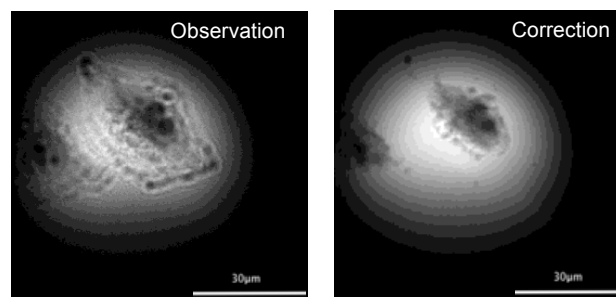


Fig.3 Blur and corrected images (HeLa cell) PF-BL11A .

References

[1] T. Shiina et al., PF Activity Report, 2012.

* shiina@faculty.chiba-u.jp

Performance test of a new radiometer operated at room temperature

田中隆宏*, 清水森人, 加藤昌弘, 黒澤忠弘, 齋藤則生

産業技術総合研究所, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

Takahiro Tanaka*, Morihito Shimizu, Masahiro Kato, Tadahiro Kurosawa and Norio Saito

AIST/NMIJ, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8568, Japan

1 はじめに

光強度の絶対値は、放射光と物質の反応素過程を研究する上で基本的な量のひとつである。これまで、本グループでは、極低温放射計を絶対計測器とした放射光単色 X 線の光強度標準の開発・範囲拡張を進めてきた。現在までに、0.1 ~ 40 keV のエネルギー範囲で標準の開発を行ってきた。このような光強度標準は、シリコンフォトダイオードなどの校正に利用され、放射光利用実験における正確な光強度の測定に活用されている。

この極低温放射計は、液体ヘリウム温度に冷却された受光部の放射光吸収による上昇温度計測を基にした光強度の計測器である。測定精度が高い反面、液体ヘリウムを使うため、操作性やランニングコストなどに課題があった。さらに、近年発振された X 線自由電子レーザー(X-FEL)のような、放射光よりも輝度が数桁高い次世代光源に対しては、受光部の温度が Nb-Ti ワイヤの転移温度を超え、動作が安定しない課題もある。

そこで、操作性に優れた新しい光強度の絶対計測器として、冷却を必要としない常温放射計を開発した。本研究では、この常温放射計の性能評価を行い、X-FEL や ERL などの次世代光源にも対応した絶対計測器として確立することを目指す。

2 実験

実験は BL-11B において行った。まず、常温放射計が、放射光に対して設計通りに動作するかの確認を行った。次に、常温放射計によって測定された放射光強度の絶対値の評価を行った。絶対値の評価は、IRD 社(現 Opto Diode 社)製の二種類のシリコンフォトダイオード(AXUV、SXUV)の校正をし、過去に極低温放射計による校正で得られた校正定数[1]との比較によって行った。このシリコンフォトダイオードの校正は、3.0、3.6、4.0、4.5 keV の光のエネルギーで行った。

3 結果および考察

図 1 に、常温放射計による放射光の絶対強度測定の一例を示す。図 1(a)は、常温放射計の受光部の温度を、図 1(b)は受光部に取り付けられたヒーターへの印加電力をそれぞれ示している。常温放射計の受光部の温度が常に一定となるように、受光部のヒ-

ターへの印加電力を制御している(PID 制御)。放射光が受光部に入射すると、放射光の強度(パワー)の分だけ、ヒーターへの印加電力が低下する。このヒーターへの印加電力の変化分が放射光のパワーに相当する。極低温放射計では、受光部の感度(受光部の温度変化とパワーの関係)を確認する測定が別途必要があった。しかし、今回開発した常温放射計では、放射光の強度が、印加電力の変化に置換されるため、より短時間で光強度の絶対計測が可能であることが分かった。

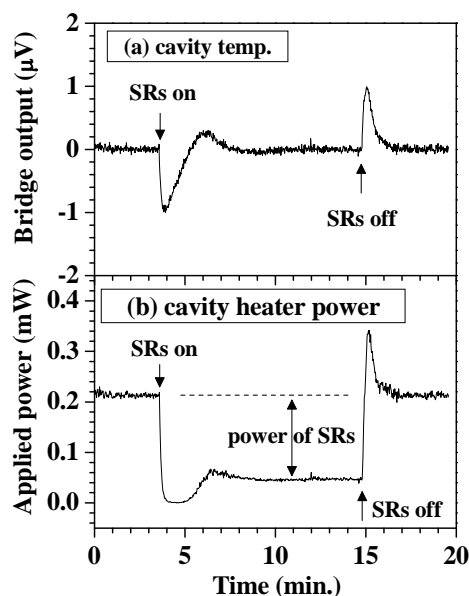


図 1: 常温放射計による放射光の絶対強度の測定例

また、常温放射計でフォトダイオードの校正した結果、4 つのエネルギー全てにおいて、極低温放射計の校正結果と 1%以内で一致することを確認した。

4 まとめ

今回の実験によって、常温放射計の動作が設計通りであることを確認することができた。また、常温放射計によって得られる光強度の絶対値についても、極低温放射計と十分な同等性があることを確認することができた。

参考文献

[1] T. Tanaka *et al.*, *Metrologia* **49**, 501 (2012).

* takahiro-tanaka@aist.go.jp

放射光励起 STM によるナノ元素分析 Nano-scale elemental analysis by synchrotron-radiation STM

長谷川幸雄^{1,*}, 吉田靖雄¹, 浜田雅之¹, 金 皓元¹, 山本駿玄¹, 江口豊明²

¹ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

² 科学技術振興機構 ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト
慶應義塾大学大学院理工学研究科

〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP

Yukio Hasegawa^{1,*}, Yasuo Yoshida¹, Masayuki Hamada¹, Howon Kim¹,
Shunji Yamamoto¹, and Toyoaki Eguchi²

¹The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,
5-1-5 Kashiwa-no-ha, Kashiwa, 277-8581, Japan

²ERATO Nakajima Designer Nanocluster Assembly Project, Japan Science and Technology Agency
and Graduate School of Science and Technology, Keio University
KSP, 3-2-1 Sakato, Takatsu-ku, Kawasaki, 213-0012, Japan

原子分解能での構造解析とともに化学組成分析を可能とする究極の顕微鏡装置の実現を目指して、シンクロトロン放射光による吸収スペクトル測定を、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を用いて、局所的に検出する手法の開発を推進している。今年度では、超高真空 STM 装置を載せる高精度位置決め機構の導入、絶縁被覆探針によるバックグラウンド電流低減などの高性能化を進め、新規高輝度放射光ビームラインに対応したシステムを整備するとともに、その評価を進めてきた。その結果、例えば、Co 薄膜上での STM 探針による局所的光誘起電流スペクトル測定では、従来困難であった単原子層アイランド構造上での局所吸収スペクトルの観測に成功するなど、信号検出感度の格段の向上を確認することができ、サブナノメートルスケールでの化学分析実現に向けての可能性をさらに高めることができた。

1 はじめに

ナノスケールでの材料評価には、その構造評価とともに元素分析や結合状態・価数などの化学的情報を原子レベルの空間分解能で知る必要がある。構造評価には透過型電子顕微鏡や走査トンネル顕微鏡 (STM) など原子分解能を有する手法が既に研究開発の場で活用されている。しかしながら、元素分析や化学的結合状態に関しては、同様の空間分解能を有する手法は極めて限られる。これまでも電子顕微鏡における特性 X 線分析法や電子エネルギー損失分光法、走査オージェ顕微鏡、最近では光電子顕微鏡 (PEEM) やビーム径を絞り込んだ X 線を利用した光電子分光法などが利用されているものの、その空間分解能は最高でも数十 nm であり、また原理的にそれ以上の分解能向上が期待できない。

こうした状況を鑑み、これまで我々は、放射光ビームラインに取り付けた STM 装置を開発し、真空紫外光や軟 X 線などの光を照射した際に試料から放出される電子を STM 探針により検出することで、局所領域の元素分析が可能であることを示してきた

[1-4]。具体的には、照射光エネルギーを変えながらの探針電流の測定により、試料構成元素の内殻準位に対応した吸収スペクトル観測を実現し、さらには、試料元素の内殻準位吸収端近傍の光照射下での探針電流検出により、十数ナノメートルの空間分解能での元素分布像観察を実証している[3,4]。観察された極めて高い空間分解能は、探針の近接効果により局所的な仕事関数低下が誘起され、探針直下領域からの二次電子が選択的に放出されるためと考えられ、原理的には原子スケールまでの空間分解能が期待できる。そこで本研究では、さらなる改良により元素分析・化学状態分析の空間分解能をナノメートル以下にまで高め、原子構造像と同時に、元素分布像・化学状態像を与える新しい顕微鏡手法を開発することを最終目的とする。

これまで実験を行ってきた高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-13 は、分光器の改修による高エネルギー分解能化や高輝度化により、世界トップレベルの VUV/SX ビームラインとなった。従来に比べて格段に光強度が高まることから、空間

分解能・エネルギー分解能の向上が期待できる。本プロジェクトでも、集光されたビームを探針下に照射できるよう、高精度位置決め機構を現有装置に導入するなど、STM装置に大幅な改良を加え、測定系を含めてシステムを全面的に更新してきた。また、スパッタ蒸着や集束イオンビーム装置（FIB）による絶縁体被覆探針技術の開発も進め、探針直下外からの放出電子に由来するバックグラウンド（ノイズ）電流の低減を図る。これら新機軸の導入により、サブナノメートルの空間分解能での元素分析や化学状態の分析の実現を目指している。

2 実験

STMによる元素分析測定は、探針直下の表面すれすれ（入射角 4° ）に放射光を照射し、二次電子を含む放出電子（光誘起電流）を、STM探針で検出する。また、放射光の入射光路にチョッパー（周期：1 kHz）を設置し、その開閉周期の同相成分をロックイン検出することで、光誘起電流の検出感度を高めるとともに、STMトポグラフィ像と元素情報を担う光誘起電流像との同時取得を可能にしている[2]。

3 結果および考察

放射光励起 STMにより得られる高い空間分解能での元素分布像は、探針の近接効果により探針直下での試料表面の仕事関数が局所的に低下し、探針直下の局所領域からの二次電子による吸収スペクトルが選択的に検出されることによるものと考えている。試料構成元素の吸収端上の光を照射すると内殻電子が励起され、その緩和過程に伴い二次電子が放出される。これらの二次電子の一部がSTM探針により検出されて元素情報を与えるが、二次電子は任意の方位に放出されるので、その検出による空間分解能は、照射される光のビーム径（数十 μm ）や探針のサイズ（ $<1\text{mm}$ ）程度しか期待できない。しかしながら、トンネル電流が流れている状態では、探針による近接効果により、探針直下での仕事関数が局所的に抑えられ、その結果、探針直下からの二次電子が選択的に検出されて、高い空間分解能での吸収スペクトル測定や元素分布像観察が可能となる。しかし、この状況でも探針直下以外からの空間分解能の持たない二次電子が少なからず探針に到達し、本来検出すべき探針直下からの二次電子電流の強度を相対的に下げている。したがって、このバックグラウンド電流を減らすことが本測定の空間分解能を高める上で重要である。

これまでの測定では、探針の側面にガラスを被覆し先端 $5\mu\text{m}$ ほどの部分のみを集束イオンビーム（FIB）により取り除いたものを使用していた[5]。しかしながらこの方法はガラス細工の職人的な技を要し、かつ先端開口部サイズの制御性が悪くバラつきがあった。そこで、本研究では、スパッタ蒸着法

によりシリコン酸化膜を蒸着し、その後 FIBにより先端部の絶縁層を取り除いた絶縁被覆探針を作成する技術開発を行った。この方法では、絶縁層被覆の膜厚を制御できることから、開口径を従来に比べ小さく（ $<\phi 400\text{ nm}$ ）することができ、二次電子検出によるバックグラウンドノイズのさらなる抑制を実現している。

図1は、Cu(111)面上に形成されたナノサイズ Co アイランド構造を用いて得られた結果である。左図は、同表面での STM像であり、Cu(111)清浄表面上に大きさ 20nm ほどの三角形状の Co アイランド構造が観察されている。STMによる高さ測定からこれらのアイランドは単原子層の Co からなることが判っている。右の2つのスペクトルは、改良後の STM装置とシリコン酸化被覆探針を用いて得られた光誘起探針電流の光エネルギー依存性を示しており、それぞれ Cu $2p$ 吸収端、Co $2p$ の吸収端近傍でのスペクトルである。従来のシステムでは、単原子層での吸収スペクトル測定は信号強度が弱いことから困難であったが、新システムでは Co 被覆量がわずか数%原子層であるにもかかわらず、 778 eV と 793 eV に明瞭にピーク構造が観察され、しかも原子配列に起因すると思われる微細構造も現れている。これらの結果は、新ビームラインにおける信号強度が従来に比べ格段に強くなったことを表しており、局所元素分析・化学分析手法としての性能が向上したことを意味している。

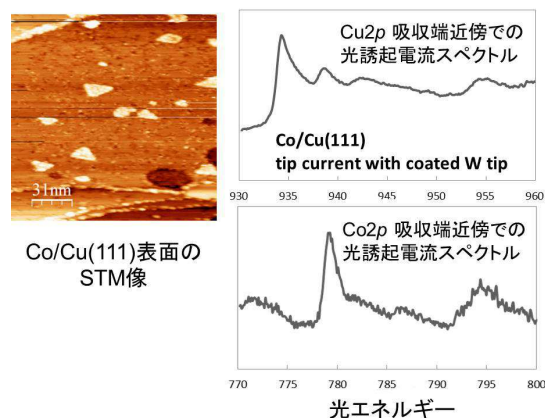
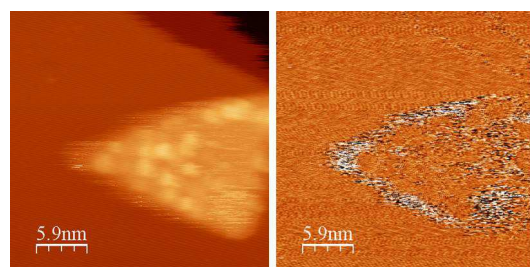


図1 Cu(111)表面上に作製したナノサイズ Co アイランド構造の STM 像（左）と、その表面上において STM 探針を電極として得られた光誘起電流による Cu $2p$ 、Co $2p$ 吸収端近傍での吸収スペクトル（右）

STM 探針を電極として単原子層での吸収スペクトルが測定できることが判明したことから、実際に Co アイランド上での測定を試みた。図2には、ナノサイズの Co アイランドの STM 像（左）と同時に測定された 780 eV の光照射により誘起された探針

電流像（右）を示している。照射した光はちょうど Co 吸収端スペクトルのピーク位置に相当することから、アイランド上での高い誘起電流が期待される。電流像を見ると若干アイランド上での値が高くなっているようにも見えるが、ノイズも高く必ずしも明確ではない。アイランド上での電流量が高いことを結論するには、吸収端前後のエネルギーでの光照射による電流量の比較など、さらに検討を加える必要があると考えている。



Coアイランドの
STM像

780eVの光入射による
光誘起電流像

図2 Co アイランド構造の STM 像（左）と、同時に測定された 780 eV の光照射により誘起された探針電流分布像（右）

4 まとめ

これまでのところ、元素分布像を取得することに主眼を置いてきたが、原理的には、化学状態の違いに起因する様々な情報を高い空間分解能で画像化することが可能である。したがって、最近盛んに行われている円・直線偏光照射による磁気円二色性・線二色性を利用した磁性体の研究や、放射光と連動させたパルス光を利用したポンプ・プローブ法による高速現象の観測など、多方面にわたる計測技術や研究対象への展開が予想される。しかしながら、実際に応用的な表面元素分析手法として利用するには、まだまだ課題も多い。今後も、「究極の顕微鏡」の実現を目指して、本稿で述べたような装置・検出方式の改良、最先端光源のフル活用、より新しいアイデアの導入を続けていく必要がある。本研究を通じて原子・分子レベルでの元素分析・化学分析技術が確立できれば、世界中各地の放射光施設に組み入れられ、ユーザーからの要望に対応したさまざまな物質材料分析に活用されるようになっていくと期待している。

謝辞

本研究遂行にあたりましては、13A ビームライン担当者であります間瀬一彦先生を始めとするスタッフの方々には多大なる支援をいただき、この場をお借りいたしまして感謝いたします。また、本プロジェクトに参画し御協力いただいております東京大学物性研究所の原沢あゆみ氏、広島大学放射光科学研究センターの奥田太一氏先生、高輝度光科学

研究センターの木下豊彦先生にも、謝意を表したいと思います。

参考文献

- [1] T. Matsushima, *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **75**, 2149-2153 (2004).
- [2] T. Okuda *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 1157 (2005).
- [3] T. Eguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 243119 (2006).
- [4] T. Okuda, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 105503 (2009)
- [5] K. Akiyama, *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **76**, 083711 (2005)

* hasegawa@issp.u-tokyo.ac.jp

Quantitative phase tomography by using an X-ray microscope with a Foucault knife-edge scanning filter

Norio Watanabe* Junki Hashizume, Masahiro Goto, Masafumi Yamaguchi and Sadao Aoki
University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

1 Introduction

X-ray phase tomography is very attractive for the observation of weakly absorbing material, such as biological samples. In order to realize phase tomography, quantitative phase measurement is required. A quantitative differential phase image could be obtained by introducing a scanning knife-edge filter at a back focal plane of an objective zone plate of an x-ray microscope [1]. In this report, the quantitative accuracy of the phase tomography was evaluated.

2 Experiment

A Schematic of the optical system is shown in Fig. 1. An objective zone plate (NTT Advanced Technology Inc.) had the outermost zone width of 50 nm and the diameter of 330 μm . Monochromatic parallel x-rays of 5.4 keV were incident onto a specimen and the transmitted x-rays were focused on a CCD camera. The distance between the specimen and the CCD camera was 3.6 m and the magnification ratio was about 50. A gold wire of 250 μm in diameter was set as a knife-edge at the back focal plane of the zone plate. A differential phase image was calculated by $2\pi S(I_R - I_L)/(I_R + I_L)$, where I_R and I_L were the images obtained by using the right- and left-scanning filter, and S was the spatial frequency corresponding to the half of the scanning width (10 μm in this experiment). A CT image was reconstructed from 360 projection images of different angles of view over the range of 360 degrees. Exposure time of each projection was $4 \text{ s} \times 2$.

3 Results and Discussion

Figure 2 shows a 3D rendering image of polystyrene beads of 30 μm and 10 μm in diameter. Figure 3(a) is the section image and Fig. 3(b) is the phase profile along the white line in Fig. 3(a). The average value of the reconstructed δ of the refractive index $n = 1 - \delta + i\beta$ was 7.4×10^{-6} , which was 11 % lower than the calculated one from Henke's table [2]. The standard deviation of δ was 5.4 %. These results show the quantitative phase reconstruction is possible by this x-ray microscope.

Acknowledgement

This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (22611003) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

References

- [1] N. Watanabe *et al.*, to be published in the proceedings of XRM2012, Journal of Physics: Conference Series.
[2] http://henke.lbl.gov/optical_constants/

*watanabe@bk.tsukuba.ac.jp

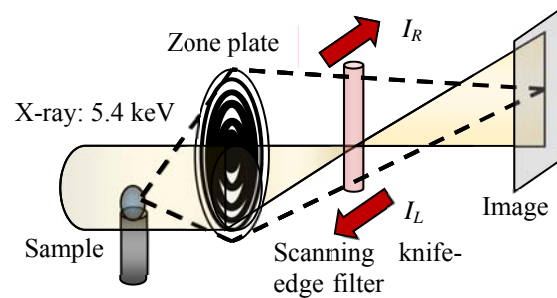


Fig. 1: Differential phase microscope.

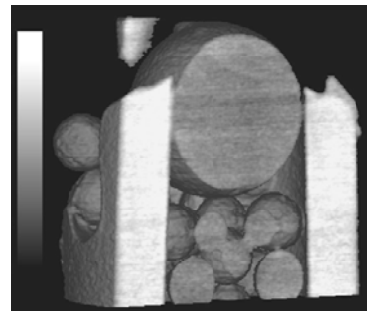


Fig. 2: 3D rendering image of polystyrene beads (30 μm and 10 μm) in a glass capillary.

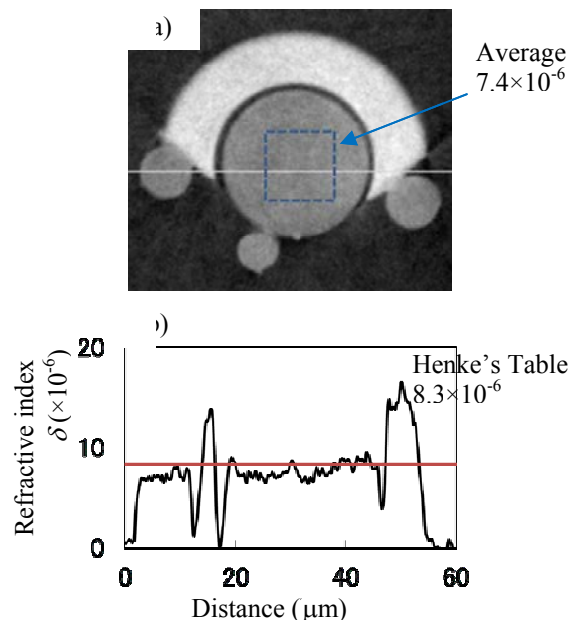


Fig. 3: (a) Section image of polystyrene beads (30 μm and 10 μm) in a glass capillary and (b) the phase profile along the white line in (a).

小型衛星 PolariS 搭載用 X 線撮像偏光計の開発 Development of the X-ray Imaging Polarimeter for the Small Satellite PolariS

林田 清^{1,*}, 定本真明¹, 上司文善¹, 吉永圭吾¹,
郡司修一², 坂野光成², 片桐惇²,

岸本祐二³, 三原建弘⁴, 杉本樹梨⁴, 高木利紘⁴, 他 PolariS Working Group

¹大阪大学理学研究科, 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

²山形大学理学部, 〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12

³高エネルギー加速器研究機構, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁴理化学研究所, 〒351-0198 和光市広沢 2-1

Kiyoshi Hayashida^{1,*}, Masaaki Sadamoto¹, Fumiyoshi Kamitsukasa¹, Keigo Yoshinaga¹,

Shuichi Gunji², Mitsunari Sakano², Jun Katagiri²,

Yuji Kishimoto³, Tatehiro Mihara⁴, Juri Sugimoto⁴, Toshihiro Takagi⁴,

and the PolariS Working Group

¹Osaka University, 1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-0043, Japan

²Yamagata University, 1-4-12 Koshirakawa-cho, Yamagata, 990-8560, Japan

³KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

⁴RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, 351-0198, Japan

1 はじめに

X 線天体の偏光観測は、宇宙空間の磁場や高密度星まわりの降着円盤の構造など、直接撮像不可能な対象を探る手段として、X 線天文学の創生期から重要視されてきた。1970 年代には、超新星残骸かに星雲からの軟 X 線放射の偏光が検出され[1]、人工衛星による系統的な X 線偏光探査も実施された[2]。しかし、1980 年代以降の汎用 X 線天文衛星では、撮像、スペクトル観測に重点がおかれ、偏光観測に進展はなかった。

2000 年代に入りこの状況が大きく変化している。新しいタイプの X 線天文用偏光計が開発され、硬 X 線偏光計を搭載した気球実験 PHENEX[3]をはじめとした観測が実施されるようになった。100keV-1MeV の軟ガンマ線領域では、ヨーロッパの INTEGRAL 衛星が、かに星雲[4]、白鳥座 X-1[5]の偏光検出に成功している。日本のグループが開発した、偏光検出器 GAP[6]はソーラーセイルミッション IKAROS に搭載され、ガンマ線バーストの偏光検出に成功している[7]。このような状況の中、我々は、2010 年代後半の打ち上げを目標に、X 線ガンマ線偏光観測に特化した小型衛星 PolariS[8]の実現を目指して開発をすすめている。

2 PolariS 衛星と硬 X 線撮像偏光計

PolariS は、2013 年夏に初号機 (SPRINT-A) が打ち上げられる JAXA 小型衛星シリーズの 1 台として、国内を中心に海外からの参加者を含めて約 30 名のワーキンググループで、デザインを検討している。

他の SPRINT-A さらに他の小型衛星候補と同様、小型衛星標準のバスシステムの上に、PolariS 独自のミッション部を搭載する形となる。PolariS の第一の目標は、かに星雲の 1/100 以上の数 10 個の天体から硬 X 線領域 (10-80keV) での偏光をはじめ検出することである。このために、焦点距離 6m の硬 X 線反射望遠鏡を 3 台、伸展式光学台とともに搭載する。それぞれの焦点面には、シンチレータと位置検出型光電子増倍管 (MAPMT) で構成され、コンプトントムソン散乱の異方性を利用する、散乱撮像偏光計を設置する。この散乱撮像偏光計のプロトモデルの性能評価が、本実験課題 2012G733 の目的である。PolariS 衛星は、偏光測定のためシステム誤差を最小限におさえるために、衛星全体を 0.1RPM の速度で回転する。X 線天体の直線偏光度、偏光方向をエネルギーの関数として測定するのが目的である。

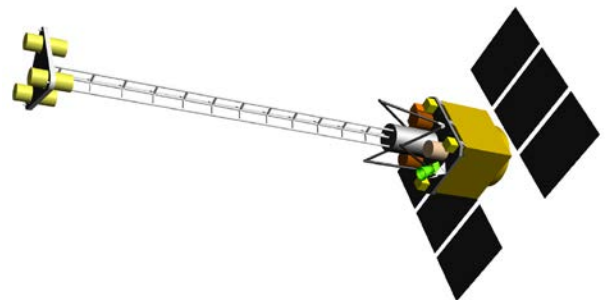


図 1 : PolariS 衛星全体図 6m 伸展式光学台を伸展した状態。

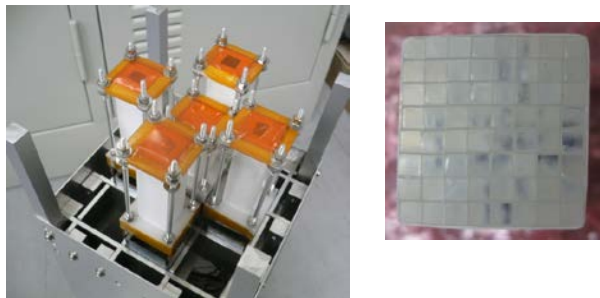


図2 : PolariS 散乱撮像偏光計プロトモデルシンチレータブロックと MAPMT のユニット 5 台で構成している(最終的には9 台に拡張する予定)。

PolariS 散乱撮像偏光計の中心の1 台にはプラスチックシンチレータ柱を 8x8 個組み合わせたブロック(右図が MAPMT への接地面)が使われており、周辺の4 台は GSO シンチレータ柱とプラスチックスペーサを 4x4 個組み合わせたブロックが使用されている。MAPMT 1 個の断面サイズは 30mmx30mm。X 線は中心ユニットのプラスチックシンチレータに入射し、ある確率で散乱、反跳電子の信号を発生するとともに、散乱 X 線が GSO シンチレータで吸収される。これによって X 線入射位置と散乱方向がわかるというのが、この偏光計の原理である。

2 実験

PolariS 撮像偏光計プロトモデルへの KEK PF BL14A における単色偏光 X 線照射実験は、これまで、2012 年 12 月と 2013 年 6 月に実施している。

いずれの実験でも、ビーム偏光度の測定(較正)を実施している。X 線ビームの偏光度は Be ターゲットと CdTe 検出器を回転ステージに設置して、回転し、散乱 X 線強度の角度依存性を測定することによって実施した。

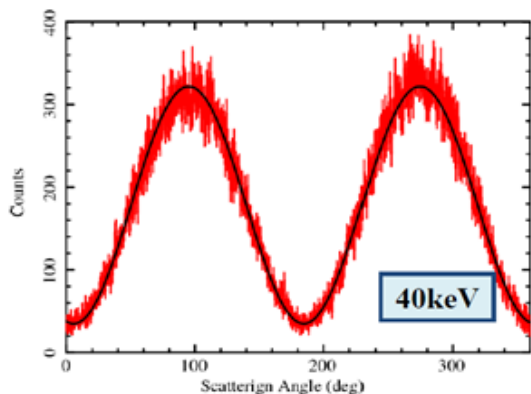


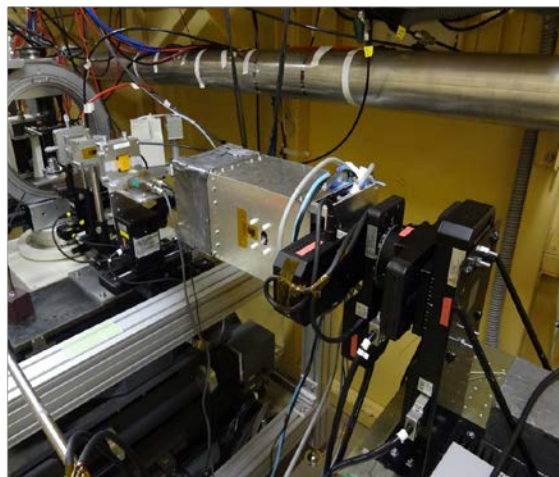
図3 ビーム偏光度の較正の一例 Ex=40keV の場合(2013 年 6 月実験)。CdTe 検出器の回転角度によって、散乱位相角が決まる。角度の関数としての CdTe 検出器のカウントレートが 180 度周期のモジュレーションしていることがわかる。これから、このエネルギーでのビーム偏光度を $80.4 \pm 0.4\%$ と見積も

った。2 回の実験で較正したのは、10,15,18.5,20,30,40,60,80keV の単色化 X 線ビームである。エネルギーによって偏光度が異なるが 67% から 84% 程度の間の値を得ている。

PolariS 偏光計の性能指標としては、Modulation Factor M と呼ばれる量とともに、検出効率も重要である。そのため、ビーム強度をモニターするため、CdZnTe 検出器をビーム挿入式で用いた。このとき適切な強度(数 1000Hz 以下)になるように、W,Cu,Mo などのフィルタを使用した。適切なフィルタの調査も実験の一貫である。

以上の較正のあと、PolariS 偏光計を回転ステージに取り付け、ペンシルビームを、偏光計をビーム軸まわりに 360 度回転させ、性能評価のデータを取得した。PolariS 衛星では衛星全体を視線軸まわりに 0.1RPM の速度で回転させる。今回の実験でも速度はより遅いが、偏光計を回転させながらデータを取得した。

図4 : PolariS 偏光計への単色 X 線ビーム照射。



偏光計は回転させながら測定する。実際の測定では偏光計全体を暗幕でおおっている。

3 結果および考察

PolariS 偏光計プロトモデルの実験システムでは、各イベント毎に合計 128ch の MAPMT の信号を全てデジタル化し保存している。データ選別、再合成のアルゴリズムの改良も、2012G733 の実験課題の目的のひとつであり、現在も解析を継続している。

しかしながら、QL 解析では、偏光計の性能指標のひとつである Modulation Factor に関しても、ビームラインの単色 X 線の偏光度に関して 50-60% の値を得ており、PolariS 偏光計プロトモデルが基本的には、このエネルギー範囲で偏光計として動作することを実証できた。詳細解析で、検出効率を最適化するなどの作業をすすめている。

4 まとめ

PolariS 衛星搭載を目的にした、散乱撮像偏光計のプロトモデルに対して、KEK PF BL14A にいて単色偏光 X 線を照射する実験を行った。ビーム偏光度、

強度の較正、偏光計のアライメントなどの実験手順に関して、2回の実験を通して確立した。QL解析では、偏光計の偏光測定性能に関してはほぼ期待どおりであることを確認しており、今後、さらにデータ処理の面での最適化をすすめたい。

謝辞

実験にあたっては、BL-14A 担当の岸本俊二先生はじめ PF スタッフにお世話になりました。また、山形大学、門叶冬樹氏には一部の装置をお借りしました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] R. Novick et al., *Astrophys. J.* **174**, L1 (1972)
- [2] M.C. Weisskopf et al., *Astrophys. J.* **208**, L125 (1978)
- [3] S. Gunji et al., *Proc. of SPIE* **6686**, 18.1 (2007)
- [4] A.J. Dean et al., *Science* **321**, 1183 (2008)
- [5] P. Laurent, *Science* **332**, 1126 (2011)
- [6] D. Yonetoku et al., *Publ. Astron. Soc. Japan* **63**, 625 (2011)
- [7] D. Yonetoku et al., *Astrophys. J.* **743**, L30 (2012)
- [8] K. Hayashida et al., *Proc. of SPIE* **8443**, 4 (2007)

* hayasida@ess.sci.osaka-u.ac.jp

(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0} 中のアメリシウムの価数 Valence state of Am in (U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}

中田正美*, 西剛史, 赤堀光雄, 鈴木知史

日本原子力研究開発機構、〒319-1195 那珂郡東海村白方白根 2-4

1 はじめに

アメリシウムなどの放射性物質、特にα放射体は、取り扱いが可能な施設に限られており、研究手段もそれほど多くないのが現状である。その中で、物質構造科学研究所・放射光科学研究施設（Photon Factory:PF）のBL-27は、アメリシウムのXAFS測定が出来、物性研究が可能な数少ない施設である。

本報告では、(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}のXAFS測定した結果を報告する。

2 実験

Am核種として、同じBq数でも試料量が多く使用できる半減期が長い²⁴³Amを用いた。グローブボックス中で²⁴³AmO₂及びUO₂を所定量混合後、N₂/4%H₂合還元雰囲気中で1723Kで加熱し、合成を行った。図1に(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}の確認の為X線回折測定したスペクトルを示した。[3]。これらの試料からBL-27の許可量である3.7MBqを分取し、グラファイト粉末と良く混合し、ペレットを作成し、容器に封入し、密封線源を作製した。この密封線源をA型輸送容器に入れPFへ輸送し、XAFS測定用試料とした。XAFS測定は、試料を専用のチェンバーに入れ、Am-L₃吸収端（約18.5keV）で測定した。

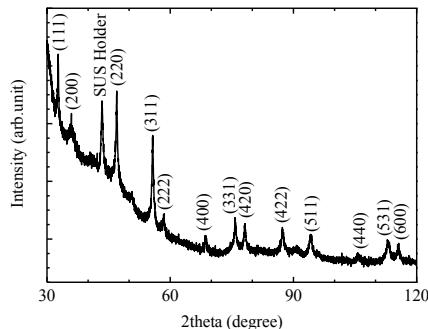


図1：(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}のX線回折測定

3 結果および考察

測定したEXAFSスペクトルを図2（上）、AmのXANESスペクトルを図2（下）に比較用のAmO₂とAm₂O₃[1,2,4]と共に示した。エネルギーの位置は、Zr箔により校正した。(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}の中のAmは、図中A,A',Bいずれのエネルギー位置もAm₂O₃と一致していることより、3価で存在していることを示している[3]。

4 まとめ

試料量を多く使用できなく、多い量のUにより放射光が遮へいされたAmでも、輝度が高くAmのXAFSスペクトルを測定することが出来た。

参考文献

- [1] T. Nishi *et al.*, J. Nucl. Mater. **374** (2008) 339.
- [2] T. Nishi *et al.*, J. Nucl. Mater. **401** (2010) 138.
- [3] T. Nishi *et al.*, J. Nucl. Mater. **418** (2011) 311.
- [4] C. Suzuki *et al.*, J. Phys. Chem. Sol. **73** (2012) 209.

*nakada.masami@jaea.go.jp

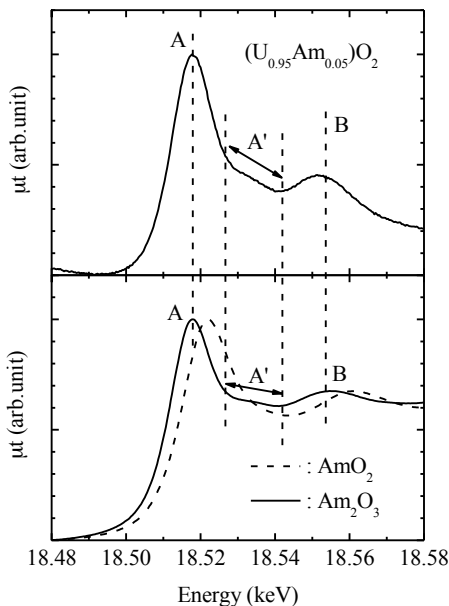
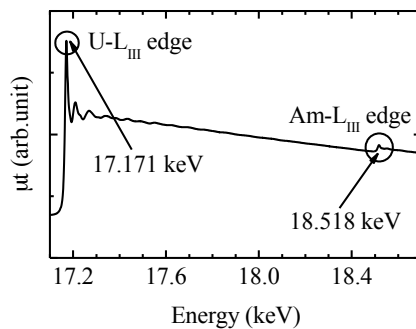


図2：(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}のEXAFS（上）、XANES及び比較用のAmO₂とAm₂O₃（下）のスペクトル

水稻根の酸化鉄被膜によるヒ素吸収制御 Inhibition of arsenic absorption by iron plaque on rice roots

山口紀子^{1,*}, 大倉利明¹, 高橋嘉夫²

¹ (独) 農業環境技術研究所, 〒305-8604 つくば市観音台 3-1-3

² 広島大学, 〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1

Noriko Yamaguchi^{1,*}, Toshiaki Ohkura, Yoshio Takahashi²

¹National Institute for Agro-environmental Sciences, 3-1-3 Kan-nondai, Tsukuba, 305-8604, Japan

²Hiroshima University, 1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan

1 はじめに

コメは世界人口の半数以上が主食とする穀物であるとともに、コメを主食としない欧米諸国でも、健康食品嗜好からコメの消費量が増加している。乳児用離乳食にコメを主成分とした製品を利用したものも多い。こうした観点から、世界的にコメの安全性への関心が高まっている。日本人では農作物からのヒ素摂取のうちコメからの寄与が最も高い。水田土壌では湛水により土壌が還元状態になる。還元状態におけるヒ素の主要形態である 3 価ヒ素(亜ヒ酸、As(III))が土壌固相成分に吸着されにくいことから土壌溶液に溶出し、イネに吸収されやすくなるためと考えられる[1]。イネも酸化的条件で栽培すれば、玄米のヒ素濃度を低く抑えることが可能である。しかし、水田状態におけるイネ栽培は、コメの品質や雑草防除の観点から利点も多い。

イネなどの湿性植物は、根の通気組織を通して地上部から根に酸素を送り込むことによって、還元状態の土壌においても生育できる。根の周辺土壌は、イネの根を通して酸素が供給されるため、局所的な酸化状態となる。そして還元環境下で溶存状態にあった 2 価鉄イオンが酸化し、根の周りに水酸化鉄として沈着する(図 1)。水酸化鉄が 5 価ヒ素(ヒ酸、As(V))を吸着しやすいことから、根の酸化鉄被膜は、イネによるヒ素吸収を抑制するバリアとなりうる。しかし、水田土壌においてイネの根の酸化鉄被膜が、ヒ素のバリアとしてどの程度機能しているかについては、明らかにされていない。酸化鉄被膜がヒ素の吸収バリアとして機能するためには、還元環境下での主要なイオン種である As(III)が、As(V)に酸化される必要がある。酸化鉄被膜のヒ素吸収バリア機能を評価するためには、ヒ素の酸化の程度も重要なファクターである。

本研究は、1) 根の酸化鉄被膜上にヒ素が集積しているか、2) ヒ素がどのような化学形態で酸化鉄被膜上に存在しているか、3) 還元的なバルク土壌中と酸化鉄被膜上のヒ素の化学形態に違いがあるか、を明らかにし、イネの根に付着した酸化鉄被膜のヒ素バリア機能を解明することを目的とした。

2 実験

水田から採取した土壌を 1/5000 a ワグネルポットに充填し、湛水状態でイネ(*oryza sativa* cv. Koshihikari)を栽培した。出穂 1 週間後、バルク土壌の酸化還元電位を測定し、包丁で根を含む土壌ブロックを切り出した。土壌ブロックは液体窒素で直ちに凍結後、凍結乾燥した。また、イネ刈取後の 10 月および代掻き前の 4 月に水田圃場より直径 8 cm、深さ 30 cm および直径 5 cm、深さ 30 cm の土壌コアサンプルを採取した。土壌コアサンプルは 3 cm 厚にスライスした。根あるいは根の酸化鉄被膜に由来する斑紋を含む土壌ブロックを液体窒素で急速凍結し、凍結乾燥した。凍結乾燥後の土壌ブロックはエポキシ樹脂で固化し、80 μm 厚の薄片とした。BL4A においてビームサイズ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 、励起エネルギー 12.5 keV でヒ素、鉄、マンガンの蛍光 X 線マッピング分析($\mu\text{-XRF}$)をおこなった。また、水稻根酸化鉄被膜および土壌粒子中鉄鉱物上のヒ素集積箇所での As K 吸収端 X 線吸収端近傍構造($\mu\text{-XANES}$)分析をおこなった。標準物質として亜ヒ酸ナトリウム(As(III))、ヒ酸ナトリウム(As(V))を使用し、最小二乗法フィッティングにより、As(III)、As(V)の存在割合を求めた。XANES スペクトルの解析には Athena0.8.056 を用いた。

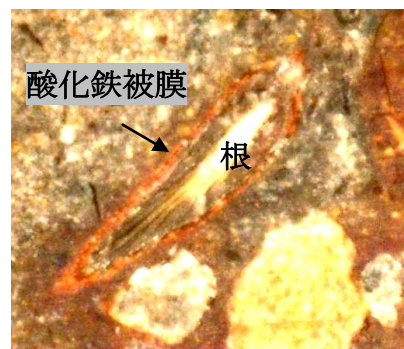


図 1 水稻根の酸化鉄被膜

3 結果および考察

3-1 水稲栽培期間中

出穂から1週間後の土壌バルクの酸化還元電位は-90 mVであり、土壌バルクが還元状態にあることを確認した。このときの土壌溶液中のヒ素はAs(III)が主体である[2]。還元状態の土壌から調製した土壌薄片には、根の周囲に赤色の酸化鉄被膜の沈着がみられる根と、酸化鉄被膜の沈着のない根が混在していた。

酸化鉄被膜の有無にかかわらず、ヒ素は根の周囲に集積している傾向があった。土壌が還元状態になるにともない溶出したAs(III)が、水の輸送とともに根近傍まで輸送され、吸収されずに根の近傍にとどまったと考えられる。鉄酸化物の沈着のある根では、鉄の集積部位におけるヒ素の集積量が多い傾向にあったが(図2矢印)、ヒ素と鉄およびヒ素とマンガンの分布には相関がみとめられなかった(図2)。XANES分析より、根の酸化鉄被膜上と土壌粒子上のヒ素の酸化状態には差がなく、As(III)が主体であることが示された。この傾向は養分吸収が活発な根の先端部位でも、通気組織の発達した根の先端からはなれた部位でも同様であった。還元状態の水田土壌中においてヒ素は、根の周囲に集積しているものの、脱離しにくい形態であるAs(V)に酸化されていないことが示された。

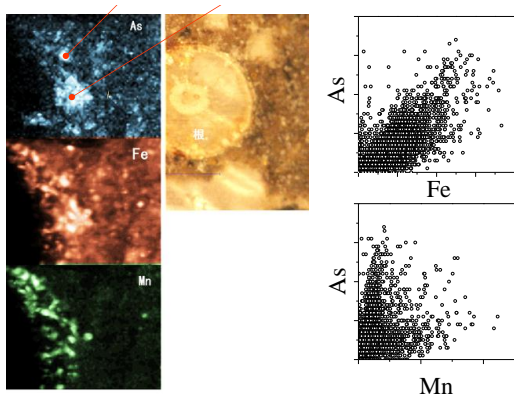


図2 土壌バルクが還元状態にあるときの水稲根周辺のヒ素、鉄、マンガンの分布

3-2 収穫から1ヶ月後

刈取後の水田から採取した試料では、根の周囲に酸化鉄被膜の沈着が根の酸化鉄被膜上には、鉄とともにヒ素が集積していた。根の酸化鉄被膜上のヒ素は100%がAs(V)であったが、根から離れた土壌粒子上ではAs(III)が共存し、根の周辺は土壌粒子上よりもヒ素が溶出しにくい状態であることが示された(図3)。収穫前の落水により、土壌表層から酸素が侵入する。このことにより、根の周りが酸化的になり、2価鉄およびAs(III)が酸化されると考えられた。

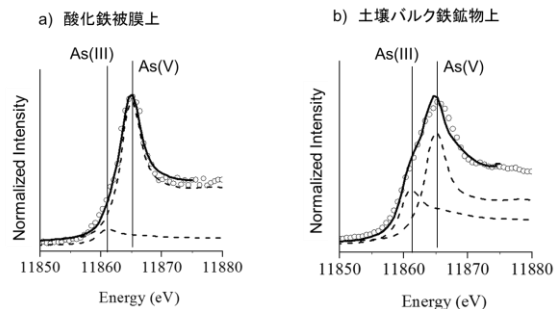


図3 収穫後の根の酸化鉄被膜上(a)、および土壌バルクの鉄鉱物上(b)のAs K吸収端XANES

3-3 収穫から7か月後

収穫後、7カ月が経過し、土壌が酸化的に推移した苗移植前の水田においては、土壌表層付近の酸化鉄被膜に由来する管状斑に、鉄とともにヒ素がAs(V)として集積していた。すなわち根の酸化鉄被膜に由来して形成される斑紋はヒ素を安定な形態で捕捉しており、冬季から春にかけて、水田土壌からのヒ素の溶出を抑制しているといえる。

3-4 水田におけるヒ素の形態変化と根の酸化鉄被膜の関係

土壌が還元状態にあるときの水稲根周辺でヒ素は鉄酸化物上に集積する傾向はあったもののAs(III)からAs(V)への酸化は起こっていなかった。還元状態では根の周辺の酸化鉄被膜によるイネへのヒ素吸収抑制効果は小さいことが示された。酸化過程では水稲根の酸化鉄被膜上におけるAs(III)からAs(V)への酸化速度が土壌バルク上よりも速いと考えられる。このことが酸化鉄被膜上に集積したヒ素の溶出を抑制していると考えられた。栽培期間中であっても間断灌漑などにより酸化鉄被膜の周辺を一時的に酸化的にすることで、As(III)からAs(V)への酸化を促進することができる可能性があり、今後効果を検証する必要がある。

4 まとめ

水稲根の酸化鉄被膜によるヒ素バリア機能は、土壌バルクの酸化還元状態に依存することが示された。土壌バルクが還元的にある湛水期間中は、酸化鉄被膜が根からのヒ素吸収を抑制する効果は小さいと考えられた。

謝辞

本研究は、農林水産省農林水産技術会議事務局委託プロジェクト研究「生産・流通・加工工程における体系的な危害要因の特性解明とリスク低減技術の開発(ヒ素・カドミ)AC-1110」の成果である。

参考文献

- [1] T. Arao et al. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9361(2009).
- [2] N. Yamaguchi et al. *Chemosphere* 83, 925. (2011).

吸着構造に基づく鉄マンガ酸化物への
モリブデンとタングステンの濃集メカニズムの解明
Accumulation mechanism of molybdenum and tungsten on ferromanganese oxides
studied by structural analysis of surface complexes

柏原輝彦^{1*}, 高橋嘉夫²

¹(独)海洋研究開発機構, 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 2-15

²広島大学, 〒305-0801 広島県東広島市鏡山 1-3-1

Teruhiko Kashiwabara^{1*} and Yoshio Takahashi²

¹JAMSTEC, 2-15 Natsushimacho, Yokosuka, Kanagawa, 237-0061, Japan

²Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8526, Japan

1 はじめに

モリブデン (Mo) およびタングステン (W) は古海洋環境のプロキシとして海洋化学的に重要な元素である。これらは地殻存在度が互いに大きく違わない一方で、海洋における溶存濃度はモル比にして Mo/W=1800 と大きく異なり、海水からの除去機構についてはいくつかの議論がなされている。その中でも特に重要と考えられる鉄マンガ酸化物への濃集に関しては、お互いに同族元素であるにも関わらず、濃集率は W の方がはるかに大きく、これが両元素の海水中の溶存濃度の違いの主要因と考えられている。一方、Mo は海水-鉄マンガ酸化物間の分配において、およそ 2% という大きな同位体分別を示すことも報告されている。これにより、海水中の Mo 同位体比は、酸化的堆積物である鉄マンガ酸化物の存在量に依存して変化すると考えられるため、古海洋の酸化還元環境の指標として有望視され、近年、非常に大きな注目を集めている。

このように、海水-鉄マンガ酸化物間の Mo および W の分配は、海水中の溶存濃度および同位体比を規定する重要なプロセスである。しかしながら、なぜ両元素の濃集率に大きな違いが生じるのか、あるいは、Mo の大きな同位体分別がどのように生じるのか、といった吸着機構については未解明な部分が多い。それは、鉄マンガ酸化物に対する両元素の吸着種の構造情報が不足しているためである。

そこで本研究では、XAFS 解析を用いて Mo および W の鉄マンガ酸化物表面における吸着種の構造を調べ、両元素の海水への溶解性および同位体的挙動について、分子の構造情報に基づいて化学的に理解することを目的とした。

2 実験

天然試料として、海水起源の鉄マンガ酸化物を用いた。これらは太平洋で採取され、Fe と Mn を同程度含む試料である。また、海洋における鉄マンガ

酸化物の主な構成成分と考えられるフェリハイドライトおよび δ -MnO₂を実験室内で合成し、Mo および W の吸着実験を行い、両元素の吸着挙動を調べた。吸着実験後、固相側を取り出し、鉄マンガ酸化物と合わせて XAFS 解析を行うことで、天然試料中で Mo および W がどのような構造をしているのか、あるいはフェリハイドライトおよび δ -MnO₂に対してどのような吸着構造を示すのかを調べた。Mo の K-edge EXAFS を SPring-8 BL01B1 で、Mo L₃-edge XANES および W の L₃-edge EXAFS を PF BL-9A および BL-12C で測定した。

3 結果および考察

Mo L₃-edge XANES および K-edge EXAFS の結果、Mo はフェリハイドライトに対して、テトラヘドラルの対称性を持った外圏錯体を形成する一方で、 δ -MnO₂に対してはオクタヘドラルの対称性を持った内圏錯体を形成することが明らかとなった。さらに、天然の鉄マンガ酸化物において、Mo の主なホスト相は δ -MnO₂であることが明らかとなった。一方、W L₃-edge EXAFS の結果、W はフェリハイドライトおよび δ -MnO₂の両相に対してオクタヘドラルの内圏錯体を形成することが明らかとなった。

これまでの同位体研究において、Mo はフェリハイドライトに対する吸着の際に同位体分別をほとんど示さないのに対して、 δ -MnO₂への吸着の際には、海水-鉄マンガ酸化物間の分配と同様に軽い同位体が選択的に取り込まれることが報告されているが、本研究の結果に基づけば、これらの同位体分別機構を説明できる。すなわち、Mo は海水中ではテトラヘドラルの対称性をもつ MoO₄²⁻として存在していると考えられるため、フェリハイドライトへの吸着の際には、分子の構造がほとんど変化せずに同位体分別が起こらないのに対し、 δ -MnO₂への吸着の際には構造が変化し、配位数の増加に伴い Mo-O の距離が増加するため、軽い同位体が選択的に取り込まれると考えられる。さらに、鉄マンガ酸化物中の Mo の主なホスト相は δ -MnO₂であるため、 δ -MnO₂への吸着において、Mo は

海水-鉄マンガン酸化物間と同様の同位体分別を示すと考えられる。このように、分子の構造に基づいて、鉄マンガン酸化物への吸着におけるMoの同位体分別を説明することができた。また、これに基づく、Wの同位体もフェリハイドライトおよび δ -MnO₂の両方に対する吸着の際に、同位体分別を示すことが予測され、分子の構造から古海洋環境の指標として、W同位体比も潜在的に重要であることが示唆された。一方、MoとWの鉄マンガン酸化物への濃集率の違いは、フェリハイドライトへの吸着構造の違いで説明できる。すなわち、WはMoと異なりフェリハイドライトに対しても内圏錯体を形成するため、海水-鉄マンガン酸化物間の分配において、固相側への親和性がより大きいと考えられる。

参考文献

- [1] Kashiwabara *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5762 (2011).
- [2] Kashiwabara *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **106**, 364 (2013).

* teruhiko-kashiwa@jamstec.go.jp

Seasonal changes in Iron species and soluble Iron concentration in the atmosphere in the Northwest Pacific region based on the analysis of aerosols collected in Tsukuba, Japan

Yoshio TAKAHASHI* and Takema FURUKAWA

¹Dept. Earth and Planetary Systems Science, Hiroshima University,
Hiroshima 739-8526, Japan

Atmospheric iron (Fe) can be a significant source of nutrition for phytoplankton inhabiting remote oceans, which in turn has a large influence on the Earth's climate. The bioavailability of Fe in aerosols depends mainly on the fraction of soluble Fe ($=[\text{Fe}_{\text{Sol}}]/[\text{Fe}_{\text{Total}}]$, where $[\text{Fe}_{\text{Sol}}]$ and $[\text{Fe}_{\text{Total}}]$ are the atmospheric concentrations of soluble and total Fe, respectively). However, the numerous factors affecting the soluble Fe fraction have not been fully understood. In this study, the Fe species, chemical composition, and soluble Fe concentrations in aerosols collected in Tsukuba, Japan were investigated over a year (nine samples from December 2002 to October 2003) to identify the factors affecting the amount of soluble Fe supplied into the ocean. In this study, we used X-ray absorption fine structure (XAFS), which is a powerful analytical tool to identify chemical species of Fe and other elements in aerosols to speciate Fe in aerosols. Identifying the Fe species in aerosol can improve understanding of the factors controlling $[\text{Fe}_{\text{Sol}}]/[\text{Fe}_{\text{Total}}]$, because this ratio is strongly related to the Fe species. We also conducted leaching experiments to study the relationship between the $[\text{Fe}_{\text{Sol}}]/[\text{Fe}_{\text{Total}}]$ ratio and Fe species. By combining atmospheric Fe concentration, XAFS analysis, and leaching experiments, we revealed important factors controlling the supply of soluble Fe into the ocean [1].

X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy was performed in this study to identify the Fe species in aerosols. Hence, iron K-edge XAFS was performed at beamlines BL-12C and BL-9A at the Photon Factory, details of the procedures of XAFS analyses were described by Takahashi et al. [2]. Combining the results of both XANES and EXAFS can make our speciation analysis more reliable [3]. In addition, simulated seawater [0.70 M NaCl and pH 8 with 0.10 mM ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as an analogue of ligands in seawater] was used to determine the fraction of Fe that can be dissolved into the ocean.

The soluble Fe concentration in aerosols is correlated with those of sulfate and oxalate originated from anthropogenic sources, suggesting that soluble Fe is mainly derived from anthropogenic sources. Moreover, the soluble Fe concentration is also correlated with the

enrichment factors of vanadium and nickel emitted by fossil fuel combustion. These results suggest that the degree of Fe dissolution is influenced by the magnitude of anthropogenic activity, such as fossil fuel combustion.

The fitting of XAFS spectra coupled with micro X-ray fluorescence analysis (XRF) determined the main Fe species in aerosols in Tsukuba to be illite, ferrihydrite, hornblende, and Fe(III) sulfate. Moreover, the soluble Fe fraction in each sample measured by leaching experiments is closely correlated with the Fe(III) sulfate fraction determined by the XAFS spectrum fitting, suggesting that Fe(III) sulfate is the main soluble Fe in the ocean. Another possible factor that can control the amount of soluble Fe supplied into the ocean is the total Fe(III) concentration in the atmosphere, which was high in spring due to the high mineral dust concentrations during spring in East Asia. However, this factor does not contribute to the amount of soluble Fe to a larger degree than the effect of Fe speciation, or more strictly speaking the presence of Fe(III) sulfate. Therefore, based on these results, the most significant factor influencing the amount of soluble Fe in the North Pacific region is the concentration of anthropogenic Fe species such as Fe(III) sulfate that can be emitted from megacities in Eastern Asia. Generally speaking, anthropogenic aerosol is rich in fine particles, thus, anthropogenic Fe(III) sulfate can be transported over relatively long distances and can have a great impact on phytoplankton activity in the open ocean. Fe in mineral dusts, especially in the dust storm season, is possibly an important Fe source in the North Pacific, but the contribution of Fe(III) sulfate from megacities in Eastern Asia must not be disregarded.

References

- [1] Y. Takahashi et al., *Atmos. Chem. Phys.*, in press.
- [2] Y. Takahashi et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (2011) 11237–11252.
- [3] T. Furukawa and Y. Takahashi, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (2011) 4289–4301.

* ytakaha@hiroshima-u.ac.jp

IVR 用リアルタイムに被ばく線量分布モニタ用検出器の評価 Performance evaluation of real-time dosimeter for Interventional radiology

錦戸文彦^{1,*}, 盛武敬², 岸本俊二³, 山谷泰賀¹

¹放射線医学総合研究所, 〒63-8555 千葉市稲毛区穴川 4-9-1

²筑波大学, 〒305-8576 つくば市天久保 2 丁目 1 番地 1

²高エネルギー加速器研究機構, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Taro Tsukuba^{1,*}, Takeshi Moritake², Shunji Kishimoto³ and Taiga Yamaya¹

¹National Institute of Radiological Sciences, 4-9-1 Anagawa, Inage-ku, Chiba 263-8555, Japan

²Tsukuba University, 2-1-1 Amakubo, Tsukuba, Ibaraki 305-8576 Japan

³ Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

インターベンショナルラジオロジー (IVR) は患者への侵襲が少ないことから様々な疾患の治療に広く利用されているが、X 線撮像による放射線被曝による人体への影響が指摘されており、その被曝線量の測定を行うことが求められている。現在でも様々な線量計が存在するが、術中にリアルタイムに患者体表の被曝線量の位置分布の計測を行うことができ、より簡便に精度の良く記録を行えるという要素を十分に満たしているとはいえない。本研究は上記の要求を満たす IVR 用のリアルタイム被曝線量計測装置の実現を目的としている。

被曝線量の位置分布を知るためには多数の検出器を患者体表に取り付ける必要があるため、検出器が X 線撮像装置に写り込んでしまうと治療の邪魔になってしまう。盛武らは伸縮性のキャップにガラス線量計を多数並べることで[1]、詳細な被ばく線量位置分布を測定する事に成功したが、この手法では術後にしか線量分布を知ることが出来ない。そこで、本研究ではガラス線量計の部分をプラスチックシンチレータで置き換えることにより、リアルタイム線量測定の実現を目指している。

現在開発中の被ばく線量位置分布測定システムでは図 1 に示す通りに X 線に対して感度の低い板状のプラスチックシンチレータを多数患者体表に配置し、光ファイバで X 線装置の視野外にシンチレーション光を引き出した後、受光素子で検出を行う。シンチレータと光ファイバは共に 1mm 程度の厚みのため、X 線透視装置に写ることなく、X 線の測定が可能となる。現在は X 線検出器部分の開発を行っており、試作・評価を進めている。

現在までに小動物用 X 線撮像装置を用いて、出力の線形性やリアルタイム性の評価を進めてきた。しかしながら X 線装置はエネルギーが幅広い分布を持っていることや、照射位置を絞ることが困難であるため、検出器自身の詳細な応答を得るためには不向

きである。そこで本実験課題では放射光による単色のエネルギーを持つ X 線ビームを用いて、試作 X 線検出器の評価を行っている。

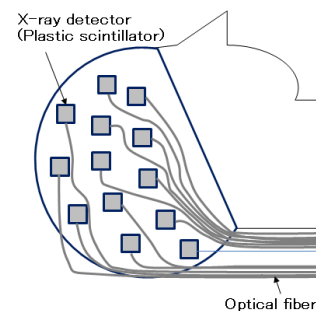


図 1 IVR 用リアルタイム線量計測システム

2 実験

図 2 に製作した IVR 用リアルタイム線量計測システムのための X 線検出器を示す。X 線検出部にはサイズが 4.5mm × 1.0mm × 1mm のシンチレータ (BC400) 2 枚で 1mm 角の波長変換ファイバ (Y-11, Kuraray) を挟んだ構造となっており、波長変換ファイバからの光は 1mm 径のプラスチック製光ファイバを通し受光素子に送られる (図 2)。実際のシステムではフォトダイオードを用いるが、本実験ではフォトダイオードに到達するシンチレーション光の数の見積りを行うため、フォトンカウンティングに適している Multi-pixel photon counter (MPPC, 浜松ホトニクス) を用いた。MPPC からの信号はアンプ (VT120, ORTEC) で増幅を行った後、電荷有感型 ADC で記録を行った。

実験は Photon Factory BL-14A で行った。X 線のエネルギーは実際の透視装置のエネルギーに近い 60keV を使用し、スリットで 0.8mm 角に絞り、プラスチックシンチレータへの入射を行った。検出器の感度の位置分布の測定の際には、プラスチックシンチレータを X-Y ステージで動かしながら、各位置で

の単位時間当たりに検出された X 線の数から評価を行った。

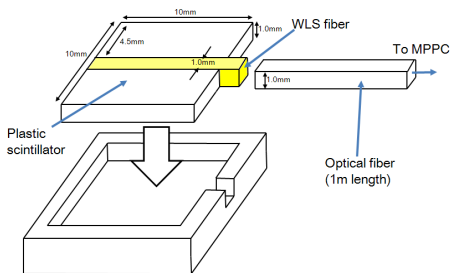


図 2 試作した X 線検出器

3 結果および考察

図 3 に 60keV のガンマ線に対して得られたスペクトル(黒実線)とビームオフ時のバックグラウンド(赤破線)のスペクトルを示す。100ch 付近のピークはノイズ成分であり、200ch にシングルフォトンのピークが観察できる。MPPC は熱雑音によるダークカウントが非常に多いため、ビームオフ時にも多数のイベントがスペクトルに現れている。これらはシンチレータからの光ではないため、実際のフォトダイオードを用いるシステムでは問題とならない。また、図から分かる通りに X 線を照射した場合には、明らかにカウントが増えており、各 X 線入射イベントに対して最大で 10pe 程度まで得られている。波長変換ファイバの捕獲効率は 5% であり、MPPC の検出効率は 20-30% 程度であるため、ほぼ想定通りの集光が出来ていると考えられる。

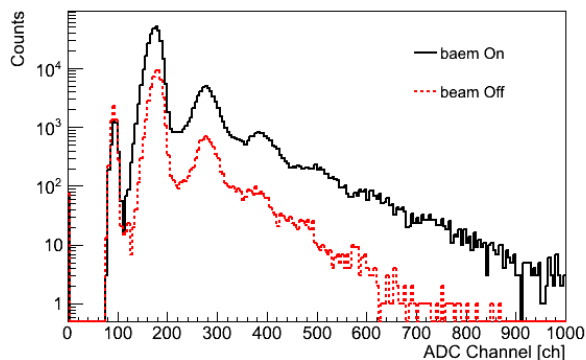


図 3 : 60keV の X 線に対して得られたスペクトルと、ビームオフ時のスペクトル

図 4 に検出器の感度分布の測定結果を示す。色が濃い部分ほど感度大きいことを示している。上下の 2 つの感度を持つ部分がプラスチックシンチレータの部分であり、その間の不感領域が波長変換ファイバの部分である。上下のプラスチックシンチレータで感度差が見られるが、これは下段のプラスチックシンチレータと波長変換ファイバの光学接合が上

段と比較してうまくいっていないことが理由である。また、光ファイバー部分も感度を持っておらず、X 線撮像装置に写り込んだり、バックグラウンドのノイズ源になることは無いと考えられる。

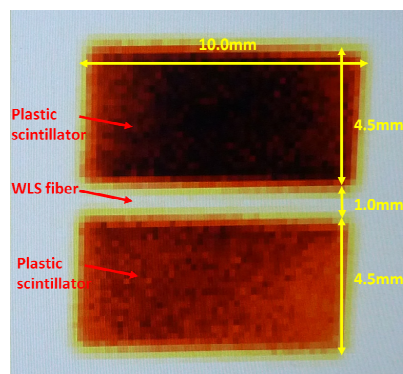


図 4 : 試作 X 線検出器の感度分布

4 まとめ

IVR 用リアルタイムに被ばく線量分布モニタ用検出器の評価を単色 X 線を用いて評価を行った。現在はこの結果を参考に、検出器の改良を進めているところである。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24601020 の助成を受けて行われたものである。

参考文献

[1] T. Toritake *et al.*, AJNR 29, (2008).
 [2] F. Nishikido, *et al.*, "X-Ray Detector Made of Plastic Scintillators and WLS Fiber for Real-Time Dose Distribution Monitoring in Interventional Radiology", IEEE NSS&MIC, USA, 2012

成果

国際学会

1 Fumihiko Nishikido, Takashi Moritake, Shunji Kishimoto and Taiga Yamaya, "O X-Ray Detector Made of Plastic Scintillators and WLS Fiber for Real-Time Dose Distribution Monitoring in Interventional Radiology", in IEEE NSS MIC CR, Anaheim, CA, USA, 2012

国内学会

2 錦戸文彦、盛武敬、岸本俊二、伊藤浩、山谷泰賀、「IVR 用リアルタイム線量計測システムのための X 線検出器の特性評価」、研究会「放射線検出器とその応用」KEK、2013
 3 錦戸文彦、盛武敬、岸本俊二、伊藤浩、山谷泰賀、「プラスチックシンチレータと光ファイバを用いた IVR 用リアルタイム線量計の開発」、

* funis@nirs.go.jp

Anisotropic electronic structure of Ba(Fe_{0.96}Ru_{0.04})₂As₂ in the magnetostructurally ordered phase

Liang LIU^{1,*}, Masafumi HORIO¹, Leo Cristobal C AMBOLODE II¹, Hakuto SUZUKI¹, Jian Xu¹, Teppei YOSHIDA¹, Atsushi FUJIMORI¹, Kanta ONO², Masamichi NAKAJIMA³, Kunihiro KIHOU³, Chul-Ho LEE³, Akira IYO³, Hiroshi EISAKI³, Takuya MIKAMI¹, and Shinichi UCHIDA¹

¹Department of Physics, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

²KEK, Photon Factory, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, Japan

1 Introduction

BaFe₂As₂, a typical parent compound of iron arsenide superconductors, exhibits a magneto-structural transition, below which an antiferromagnetic-orthorhombic (AFO) phase is formed. The resistivity measurement on detwinned samples has shown that the resistivity along the shorter axis with ferromagnetic spin alignment (often denoted as b axis) is higher than that along longer axis with ferromagnetic spin alignment (a axis) [1]. The in-plane electronic anisotropy that develops as temperature is lowered through the transition was also successfully revealed by optical spectroscopy [2] and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) [3].

The origin of the orthorhombic transition has been discussed from the perspectives of spin fluctuations or the orbital degree of freedom (an unequal occupation of d_{zx} / d_{yz} orbitals) [4], which could result in the anisotropy of resistivity. In contrast, recent experimental results have given evidence that the resistivity anisotropy originates from an extrinsic scattering effect of impurity atoms [2,5]. In order to further understand the relationship between the anisotropy in the resistivity and that in the electronic structure, we have performed an ARPES measurement of detwinned Ba(Fe_{0.96}Ru_{0.04})₂As₂ crystals.

2 Experiment

High-quality single crystals of Ba(Fe_{0.96}Ru_{0.04})₂As₂ ($T_s = 128$ K) were grown using the self-flux method. In order to detwin samples in the AFO phase, we applied a uniaxial compressive stress along the tetragonal (110) direction using a mechanical device like that reported in ref. [6]. Angle-resolved photoemission (ARPES) experiments were carried out at BL 28A of Photon Factory (PF) using circularly-polarized light with the energy of 63eV. The crystals were cleaved *in situ* and measured at $T = 20$ K in an ultra-high vacuum of $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr.

3 Results and Discussion

Figure 1(b) shows the ARPES intensity map in the k_x - k_y plane obtained with the integration window of 10meV about E_F . One can see the anisotropy of FSs with the broken four-fold symmetry. Band dispersions along the high symmetry lines Z-X and Z-Y are shown in Fig. 1(c)-(d). The band around the X point crosses the Fermi level while the one around the Y point sinks below E_F , which is consistent with the splitting of bands with d_{zx} and d_{yz} orbital character in the AFO phase of Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂

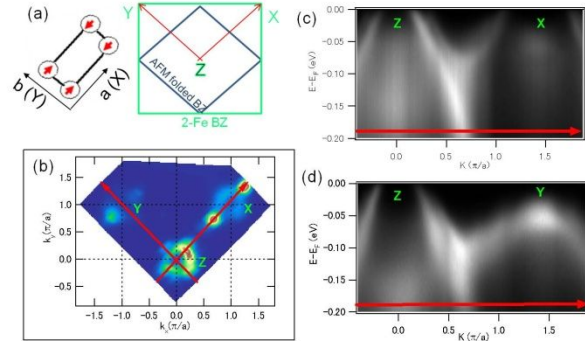


Fig. 1: Anisotropic electronic structure observed on detwinned Ba(Fe_{0.96}Ru_{0.04})₂As₂ single crystals in the AFO phase. (a) Schematic 2D BZ in the k_x - k_y plane with $k_z = \pi$, where Z-X is along the AFM axis and Z-Y is along the FM axis. (b) Fermi surface (FS) mapping in the k_x - k_y plane using the photon energy of 63 eV ($k_z = \pi$). (c-d) Corresponding spectral images along the high symmetry lines showed in Fig.1(b).

reported by Yi *et al.* [3]. As proposed in ref. [5], resistivity anisotropy in the underdoped Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ is induced by the doped atoms anisotropically polarizing its surroundings and working as anisotropic scattering centers in the AFO phase while the origin of the different sign of the in-plane resistivity along the different axes may root in the anisotropic electronic structure of the AFO phase. Recently, the opposite in-plane resistivity anisotropy in FeTe was reported [7], which implies that some anisotropic features of the electronic structure may be 90° rotated relative to the defined a/b axis in iron telluride.

References

- [1] J.-H. Chu *et al.*, *Science* **329**, 824 (2010).
- [2] M. Nakajima *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 217003 (2012).
- [3] M. Yi *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **108**, 6878 (2011).
- [4] I. R. Fisher *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124506 (2011).
- [5] S. Ishida *et al.*, arXiv:1208.1575v1.
- [6] Y. K. Kim *et al.*, *Phys. Rev. B* **83** 064509 (2011).
- [7] J. Jiang *et al.*, arXiv:1210.0397.

* liu@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

X-Ray Crystal Structure Analysis of Type III Polyketide Synthase

Shouta OTAKI¹, Takashi MATSUI¹, Ikuo ABE², and Hiroyuki MORITA^{1,*}¹Institute of Natural Medicine, University of Toyama, Toyama 930-0194, Japan²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan

1 Introduction

Type III polyketide synthases (PKSs) perform C-C bond forming reactions by iterative Claisen-type condensation of CoA thioesters and cyclization of the poly- β -keto intermediates, to produce pharmaceutically and biologically important aromatic polyketides, such as chalcone, stilbene, and curcumin. Octaketide synthase (OKS) from *Aloe arborescens* is a plant-specific type III polyketide synthase (PKS) that catalyzes condensations of eight molecules of malonyl-CoA to produce the aromatic octaketides SEK4 and SEK4b. We reported that structure-based OKS N222G single mutant efficiently produces an unnatural aromatic deketide SEK15 by condensations of ten molecules of malonyl-CoA. X-ray crystal structure of the OKS N222G mutant was also obtained, and demonstrated that the single amino acid substitution expanded the active-site cavity to accommodate ten malonyl units [1]. On the other hand, a structure-based active-site F66L/N222G double mutation of OKS results in a formation of an unnatural aromatic dodecaketide TW95a, by sequential 12 malonyl-CoA condensations [2]. The dodecaketide has been previously reported as a product of genetically engineered type II PKSs, and now represents the longest polyketide produced by the structurally simple type III PKS. To elucidate the structure function relationship of the OKS F66L/N222G double mutant, we determined X-ray crystal structure of the F66L/N222G mutant at PF.

2 Materials and Methods

Crystallization – 20 mg/mL F66L/N222G mutant was incubated with 5 mM CoA-SH at room temperature for 30 min, and then subjected to the crystallization with sitting-drop vapor diffusion method. 4 μ l of the F66L/N222G protein and 2 μ l of reservoir solution were mixed, and equilibrated against 500 μ l of reservoir solution at 5°C. Diffraction-quality crystals were finally obtained in 0.1 M HEPES-NaOH (pH 7.2) containing 0.20-0.25 M ammonium sulfate and 22%(w/v) PEG3350 after a few days incubation.

Data collection – Crystals were transferred into the reservoir solution containing 10% (v/v) glycerol as a cryoprotectant, and were flash-frozen in a nitrogen stream. The X-ray diffractions of crystals were collected at BL5A and BL17A, processed and scaled with *XDS*. The structure was solved by the molecular replacement method with *Molrep* in the *CCP4* suite using OKS wild-type structure (Unpublished data) as the search model.

The structure was modified manually with *Coot* and refined with *PHENIX*.

3 Results and Discussion

A X-ray structure of the OKS F66L/N222G mutant was refined at 2.49 Å resolution. The final *R*-value was 18.7% (*R*_{free} = 23.7%). Asymmetric unit contains two monomers, which form the biologically active symmetric dimer (Figure 1). The electron density map of the crystal indicated the presence of CoA-SH. The structure of the F66L/N222G double mutant suggested that the large-to-small F66L/N222G double mutations open a gate to a novel hidden pocket behind both of the active site of the OKS wild-type and its N222G single mutant, thereby expanding the putative polyketide chain-elongation tunnel, which leads to the formation of the longest dodecaketide TW93a. The finding would provide insight into further engineering of the type III PKSs, and further structure determination of the mutant complexed with the enzyme reaction intermediate are now in progress.

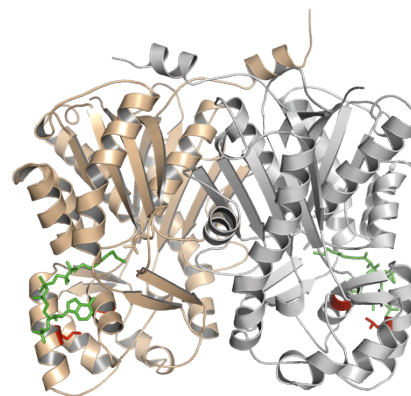


Fig. 1: Structure of the OKS F66L/N222G mutant. L66/G222 and CoA-SH are colored red and green sticks, respectively.

Acknowledgement

We thank the PF staff for help with data collection.

References

- [1] H. Morita & I. Abe, Nat. Prod. Rep. **27**, 809-838 (2010).
- [2] K. Wanibuchi *et al.*, Bioorg. Med. Chem. Lett. **21**, 2083-2086 (2011).

* hmorita@inm.u-toyama.ac.jp

銅製錬スラグへの FeS_2 添加、加熱・徐冷プロセスによる Mo および As の XAFS による形態評価

XAFS investigation for structure change of Mo and As in copper smelting slag by reheat and slow cooling process with pyrite addition

所千晴^{1*}、須藤俊佑¹、渋谷駿太¹、井澤彩¹、戸井龍太郎¹、二見文也¹、沼子千弥²

¹早稲田大学大学院創造理工学研究科 〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1

²千葉大学大学院理学系研究科 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

1 はじめに

銅製錬では、熔融状態のスラグが大量に発生し、従来は水で急冷され、成分のほぼ均一な非晶質固体として処理されている。特にチリ国内では7つの銅製錬所から年間約400万トン発生しており、4000万トンから4500万トンものスラグが蓄積しているといわれている。¹⁾

銅製錬スラグは選鉱で回収されずにスラグに取り込まれたモリブデン (Mo) などのレアメタルや鉄、銅、亜鉛などの有用な元素を含むが非晶質固体として処理されるため、元素が散逸し選択的回収が困難である。一方国内の銅製錬スラグはセメント原料やサンドブラスト材としても利用されているが、供給量に対して有効利用例が少ないことが課題となっている。²⁾

そこで本研究ではスラグを徐冷した場合にスラグが結晶質になることに着目し、銅製錬スラグからの有用金属元素の選択的回収の可能性を検討した。特に熔融したスラグにパイライト (FeS_2) を添加して徐冷することで Mo を硫化して、硫化 Mo 結晶を得ることを目標とし実験を行なった。

本報ではその機構を、Mo K 端における XANES 解析によって検討した結果を報告する。

2 実験

本研究では、熔融体であるスラグに直接 FeS_2 を投入し、その後徐冷することを想定しているが、熔融状態のままの試料を実験室に持ち運ぶことは不可能である。そこで、製錬所から提供を受けた水砕スラグを使用し、改めて電気炉で熔融して実験を行なった。

まず Mo 濃度と FeS_2 添加量を調整するため、水砕スラグに MoO_3 試薬を添加し、Mo 品位が 2%, 1% になるように調整し、これをスーパーカンタル炉にて 1300°C 、Ar 雰囲気中で 1 時間熔融し放冷したスラグ (徐冷スラグ) を作成した。このスラグを、 $-125\mu\text{m}$ に粉碎し Mo:S=1:2, 1:5 となるように FeS_2 を添加したものを 1300°C 、Ar 雰囲気中で一時間熔融し、放冷して硫化スラグを作成した。

スラグ中のモリブデンが濃度が十分に高い場合には、硫化した際の形態は XRD など他の分析手法により MoS_2 : molybdenite であることがわかっている。また S 濃度が低い状態においては、各元素は酸化物として存在していると予測される。

本検討においては、スラグ中に少量含有する Mo の硫化・徐冷後の存在形態の割合を求めることにより、硫化に最適なパイライトの添加量の導出と Mo の硫化反応の過程を推測することを目的として XAFS 解析を実施した。特に XANES 解析を用いて Mo 形態別の存在量を考察した。

3 結果および考察

Mo K 端における XANES 領域での各試料の XAFS スペクトルを図 1 に示す。

分析したスラグは Mo 2%, 1%, S / Mo = 5, 2 で調整したものである。参照物質として、Mo 溶液に鉄イオンを添加し、加温攪拌して作成した Mo 入りフェライトスピネル (Mo-Spinel, $\text{Mo-Fe}_3\text{O}_4$) と MoO_2 , MoO_3 , MoS_2 , MoSi_2 , NaMoO_4 特級試薬を用いた。本実験では、パイライトの添加量は Mo の品位から決定した。S / Mo =5 は Mo に対してパイライトを過剰に添加している場合であり、S / Mo =2 は Mo 化合物から MoS_2 が生成するのに量論的にちょうどになる場合である。

図 1 より、 MoSi_2 と Na_2MoO_4 はスラグ中に含有されておらず、スラグ中の Mo は硫化物か酸化物の形態であることがわかる。また、S/Mo =5, Mo 2% ではエッジジャンプ後のスペクトルがなだらかであるのに対して、他のサンプルでは 2 つのピークに分裂している様子がみられた。さらに 20010eV および 20020eV 付近の 2 つのピークに注目すると、S の添加量の少ないサンプルでは位置が高エネルギー側にずれていることが確認できた。酸化物の参照物質はいずれもピークが 2 つに割れているが MoO_2 よりも MoO_3 の方がこれらのピークが高エネルギー側にずれているので、パイライトの添加量により、Mo が酸化物として析出する際でも酸化数が異なることがわかった。

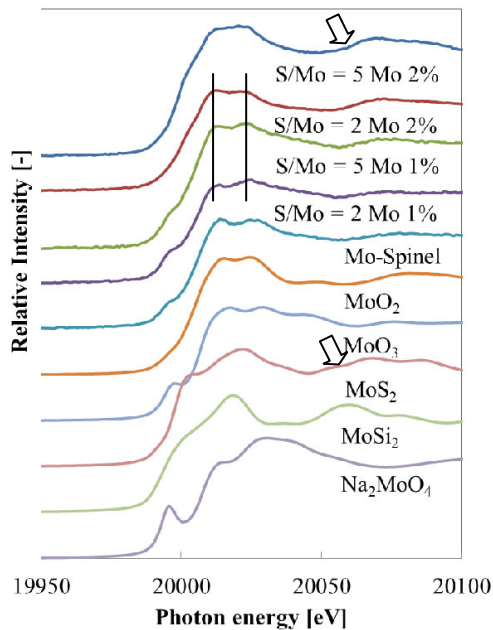


図1 Mo K 端における各参照物質とスラグの XANES スペクトル

また S/Mo =5, Mo 2%のサンプルでは、20070 [eV] 付近で見られる緩やかでブロードなピーク (図 1 の矢印) は MoS₂ で見られたものと一致し、他の試料に比べてより顕著に見られた。

また、これらをより詳細に確認するために、得られた参照物質の XANES スペクトルの重ね合わせにより、各スラグの XANES スペクトルのフィッティングを行った。解析ソフトとして REX2000 (リガク) のパターンフィッティングを用いて解析した。得られたスペクトルを図 2 に、フィッティングにより導出したモリブデン化合物の存在割合を表 1 に示す。

表 1 の結果より、S / Mo =5, Mo 2%の条件で硫化・除冷したサンプルには MoS₂ がかなり存在することが確認された。一方、過剰量のパイライトを添加しても一部が Spinel として存在することがわかった。さらに S / Mo =5, Mo 1%のサンプルでは大部分が Spinel であることも確認された。このことからパイライトの添加によって、Mo が S と反応するだけでなく、Fe と Mo が反応することでスピネルが生成することも示唆された。そして S が過剰量にあっても Mo はすべてが MoS₂ になるわけではないことが確認された。

S / Mo =2, Mo 2%のサンプルでは硫化しなかった Mo は MoO₂ の氧化物形態とどまり Spinel にはならなかったことがわかる。このことは、この条件では Spinel を生成するにはパイライトの量が少ないことを示唆している。また MoO₃ の形態は確認されなかったことから、S の一部が Mo の還元に使われ MoO₃ から MoO₂ に変化した可能性があることも示唆している。

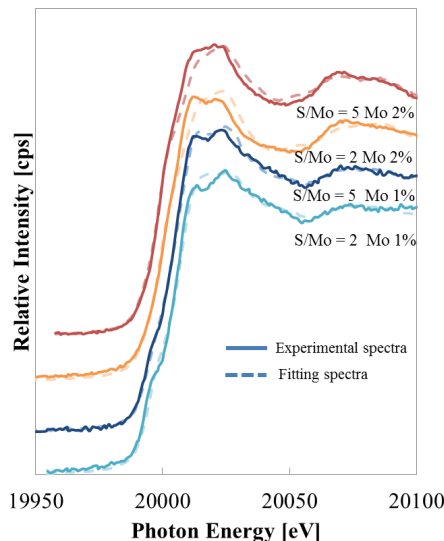


図2 各スラグ中の Mo K 端におけるスペクトルとフィッティングで得られたスペクトル

表 1 XANES フィッティングにより導出したスラグ中のモリブデン化合物の存在割合 (mol-%)

スラグ	MoS ₂	MoO ₃	MoO ₂	Mo-Spinel	R値
S/Mo=5 Mo 2%	71.9	-	-	28.1	0.031
S/Mo=2 Mo 2%	50.5	-	49.2	0.3	0.028
S/Mo=5 Mo 1%	31.0	8.7	-	60.4	0.017
S/Mo=2 Mo 1%	28.9	49.3	16.5	20.4	0.020

Fitting range: 19950~ 20100 [eV]

一方で S / Mo =2, Mo 1%の条件では大部分が初期 Mo 形態である MoO₃ のままであり、S があまり反応に寄与していないことがわかった。S はスラグに含まれる Cu などとも反応しやすいことが知られており、そちらで消費された可能性がある。

4 まとめ

銅製錬スラグにパイライト (FeS₂) を添加してゆっくり冷却 (除冷) した際に生成する Mo の化合物を XANES 解析することによって、各条件における Mo の反応経路を詳細に検討することができた。Mo が 2%程度存在する場合、パイライトを添加すると MoS₂ が析出したが、パイライトの添加量を過剰にしても必ずしもすべての Mo が MoS₂ とはならず、Mo 品位 1%程度のスラグでは、大部分が Spinel 形態になっていた。本検討により S/Mo 比のみならず、初期 Mo 濃度が Mo の硫化反応において重要なファクターであることが示唆された。

参考文献

- [1] D. Busolic et al, Recovery of iron from copper flash smelting slags, Trans. Inst. Min. Metall. C, Vol. 120 No.1: p32-36 (2011).
- [2] 棚橋 満他, 非鉄製錬スラグの現状と課題, 資源と素材, Vol. 119, p687-692 (2003)

* tokoro@waseda.jp