1. マルチプローブによる物質構造の研究

マルチプローブによる物質構造の研究

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 瀬戸秀紀

Hideki SETO: Multi-probe Experiments to Investigate Material Structures

“Multi-probe” is a general way to investigate unknown properties of materials experimentally. In cases of material structures, various kinds of methods such as X-ray Scattering, Neutron Scattering, Electron Microscopy, Nuclear Magnetic Resonance, have been used. In these methods, Synchrotron Radiation, Free Electron Laser, Neutron, Muon and Slow Positron have common properties; these beams are supplied at large accelerator facilities, and are utilized under similar user programs. Therefore, it is an international trend to prepare common platform for the multi-probe use in order to maximize scientific output. Here we collect several examples of multi-probe studies in various fields to know how the multi-probe investigation is effective.

1. はじめに

「群盲象を評す」という言葉がある。これは数人の盲人が象の一部だけを触って感想を言い合うが、触った部位により感想が異なり対立する、という寓話である。「巨人の肩の上に乗る」科学研究においてはこの寓話ほどの見当外れの解釈が出てくることはないが、しかしながら未知の現象に出会ったときにはさまざまな手法を用いて実験事実を積み重ね、それらを総合することによってその現象の「真の姿」を明らかにしていくこと、すなわち複数の「プローブ」を用いて実験を行うということは科学研究の本質である。そして結晶構造の研究に限っても、世界中の研究者が何十年も前から、X線や中性子のみならず電子顕微鏡やNMRなどの複数のプローブを相補的に用いることによってその本質を明らかにしようとしてきた。

その中で、特に大型施設で供給されるいわゆる量子ビームを用いた研究を「マルチプローブの相補的利用」と称するようになったのは、ここ10年ぐらいのことではないだろうか。これまでは大型施設がそれぞれで申請書を受け取り、審査し、ビームタイムを割り当て、実験を実施するという流れだったが、そのようなプロセスを各施設が独立に行うよりもある程度共通化して効率を上げるべきではないか、そしてそれによって研究成果も最大化できるのではないか、という問題意識がユーザー側からも施設側からも出てきている、というのがその理由であろう。とりわけ加速器から発生する放射光や自由電子レーザー、中性子、ミュオン、陽電子は、いずれも構造研究にとって有効かつ相補的なツールであるのと同時に施設の運営形態も似ていて、課題審査や運営を共通化することに関するメリットは大きい。

大型施設をシームレスに使えるようにしようという流れは、海外においてはすでに当然のものと思われるようになっている。例えばフランスのグルノーブルには同じキャンパスの中に放射光施設ESRFと中性子実験用の研究用原子炉ILLがあり、宿舎やレストランなどのインフラを共通で使うようになっていてユーザーは2つの施設を自由に行き来することができる。イギリスでは中性子とミュオンの研究拠点として50年近い歴史のあるRutherford Appleton研究所と同じキャンパスにDiamond Light Sourceを建設し、2007年から利用を開始した。このキャンパス内には中央レーザー研究所を始めさまざまな大型施設が集合して、まさに「マルチプローブ研究センター」の様相を呈している。中性子・ミュオン施設と放射光施設が隣同士に設置されているのはスイスのPaul Scherrer研究所も同様で、1980年代から利用されている中性子施設のSINQ、ミュオン施設の μ Sに於いて2001年にSwiss Light Sourceが建設され、加えてXFEL施設も建設中である。さらにスウェーデンでは、次世代の放射光源MAX IVと中性子源ESSを同じキャンパス内に作ろうとしている。

一方オーストラリアでは、地理的に離れている2つの施設（放射光施設ASと中性子施設OPAL）を1つの研究所が運営する、ということをはじめている。ちなみにアメリカでは放射光施設を中性子・ミュオン施設と同じキャンパス内に置いていないところはないものの、中性子の課題が採択されると放射光のビームタイムが付いてくる例がある、とも聞いている。

わが国においては各大型施設の成り立ちも予算ソースも違い、また背負っている歴史も違うので統合は簡単ではないが、マルチプローブ利用を促進しようという試みはスタートしつつある。例えばPFとJ-PARCをもつKEK

物構研は、この春から放射光・中性子・ミュオン・低速陽電子を複数利用する課題である「マルチプローブ課題」の公募を開始する。またJASRIとCROSSはSPRING-8とJ-PARCの相補利用を促進するための方策を模索中である。いずれにしろ国内においても何らかの形で「共通プラットフォーム化」していく必要があるというのは、施設側もユーザーも含めた共通認識になっていると言える。そのためには行政を巻き込んだ制度設計も必要だが、それと同時にマルチプローブを用いた研究の実績を積み重ねて、それによってマルチプローブ利用研究の重要性を示していくことが必要なのではないだろうか。

2. 本特集の概要

今回の特集では、結晶から高分子や生体物質に至るさまざまな系について、それぞれの分野の代表的な研究者によりそれぞれの「マルチプローブ研究」を紹介していただいた。これらの記事は内容的に、構造物性分野、材料科学分野、生命科学分野の3つに分けることができる。

最初は構造物性分野の研究例である。山浦らによる「X線、中性子、ミュオンを用いた鉄系超伝導体の研究」では、高濃度電子ドーピングを行った鉄系超伝導体で発見された2つの超伝導相の出現要因を、3種類の量子ビームを用いて明らかにしようとした研究を紹介している。この研究では最初にミュオンを用いて磁気秩序について網羅的に調べ、続いて中性子回折により磁気構造を決定している。そして磁気秩序形成に関連する構造転移の詳細を放射光実験により明らかにした。3種類のプローブの特徴を活かして超伝導相と磁気秩序の関係を明らかにした見事な研究だが、とりわけこれら3つのプローブによる協奏的研究を推進するKEK構造物性研究センターという受け皿があったからこそ成立した研究である、とまとめている。この研究を推進する「元素戦略プロジェクト」のような世界的な競争の激しい分野では、マルチプローブ実験をタイムリーに行うことが重要であることを示す好例であろう。

これに続くのは八島による「中性子とX線回折法を含む多面的アプローチによるセラミック材料の結晶構造、電子密度分布とイオン拡散経路の研究」という記事である。この中では光触媒や鉛フリーの誘電体、イオン伝導体、燃料電池などの実用材料に応用可能なセラミック材料の構造解析を、X線と中性子だけでなく電子線回折や密度汎関数理論計算なども含めたさまざまな手法を併用することによって精密化した例を紹介している。単結晶が手に入りにくい材料の構造決定のためには粉末回折データから未知構造解析を行う必要があるが、そのためにそれぞれの手法の利点と制限をよく理解して、多面的な構造解析を行うことの重要性が強調されている。

石井と藤田の連名による記事は「軟X線・硬X線・中

性子非弾性散乱を用いた銅酸化物超伝導体のダイナミクス研究」というタイトルである。銅酸化物超伝導体の超伝導発現機構を明らかにするためには、電子状態とその相互作用を知る必要があるが、そのためには0.1 eV程度のエネルギー領域のダイナミクスを調べなければならない。数年前までは非弾性X線散乱も非弾性中性子散乱も苦手としていたエネルギー領域であったが、近年の実験技術の発展によって可能になってきた。これまで価電子を観るという点でのX線と中性子の相補利用は静的構造に限られていたが、非弾性散乱による動的構造の研究においてもそれが可能になってきた、ということを紹介している。

材料科学分野における研究例では、高分子、水素貯蔵合金、触媒を取り上げている。金谷らによる「SANSとSAXSを利用した流動と変形による高分子結晶化研究」では、高弾性率・高強度の高分子材料を作るために必要な「シシケバブ構造」の形成機構を明らかにするために、中性子とX線の小角散乱を併用した結果を示している。高分子のようなソフトマターは一般的に原子スケールからマクロスケールに至る階層的構造を取っており、1つの実験方法だけでその全容を明らかにすることはできない。その上シシケバブ構造形成に関しては、分子量や分子量分布、結晶化温度や流動の加え方などのさまざまな要因が絡んでいて複雑である。また構造の違う領域が空間的に分布しているため、ビームを絞って場所ごとの構造の違いを調べることも重要である。したがって中性子とX線のみならず、光学顕微鏡や光散乱なども含めたマルチプローブによる研究は必須であり、今後さらに盛んになることは疑いがない、と結んでいる。

続いて町田による「X線および中性子を用いた水素-金属系の構造研究」では、水素吸蔵合金であるランタン2水素化物の高圧力下での相分離現象と、それに伴う新規構造水素化物の形成の発見を例にして、X線回折と中性子回折の相補的利用がいかに有効か、という点について詳述している。金属原子の散乱能が高く、高精度の実験が可能な放射光X線は金属副格子の構造決定に適している。また微量の試料でも測定可能なので、高圧実験でも短時間測定が可能であり広い範囲での構造のサーベイが可能である。一方中性子を用いることにより、水素原子の金属格子中の位置や占有率を知ることができる。これらの情報を複合的に用いれば、水素吸蔵によってどのような結晶格子の破壊や乱れが生じるか、これらによる格子欠陥が水素貯蔵能にどのように影響するか、などの情報を得ることもできる。近未来のエネルギー戦略のキーワードとして知られる「水素社会」を実現するためには、水素と物質の相関について深く知る必要がある。そのためにX線と中性子の相補利用がきわめて有効であることはこの研究例から見ても明らかであり、基

礎科学のみならず実用材料も含めた大きな展開が期待できる。

次の有賀と朝倉による「Rutile型TiO₂のナノ構造と物性—ポスト結晶構造解析」という記事では、触媒材料として注目されているTiO₂の研究を紹介している。この物質は表面構造や欠陥構造によって触媒作用が大きく変わることが知られている。固体表面の構造を調べる実験手法はいろいろあるが、この研究では特に陽電子、ミュオン、放射光という3種類の量子ビームを相補的に用いている。物質の構造解析には回折法が有効であることは論を待たないが、欠陥や不純物などを含む系は必ずしも長距離秩序をもたないため実験的に難しい。そのような場合に三次元的な繰り返しを必要としないこれらの手法が有効であることから、「回折法・顕微鏡に加わる第3の構造解析法になると期待される」と結んでいる。量子ビームによるマルチプローブ研究の新たな可能性を示すものとして、きわめて興味深い解説記事となっている。

生命科学関係の記事は4つ。まず湯本と千田による「創薬等支援技術基盤プラットフォームで取り組む関連構造解析」では、構造生物学の新たな発展について紹介している。これまで構造生物学の主な目的はタンパク質の立体構造の決定だったが、構造決定に留まらずさまざまな手法を併用することで、生命現象をより多面的に捉え理解するという「構造生命科学」とも呼ぶべき分野に発展しつつある。そのカギとなるのはX線結晶構造解析とX線小角散乱解析に加えて、電子顕微鏡とNMRを組み合わせた「関連構造解析」である。ここで紹介されているような、これらの複数の実験手法に生命科学研究者の誰もが簡単にアクセスできるという環境は今のところは「創薬等の支援」を目的としているものだけだが、あらゆる「マルチプローブ利用研究」の将来像として捉えるべきではないか、と思われる。

有田による「関連構造生物学によるUHRF1のヒストン認識機構の解明」では、真核生物のDNAがヒストン8量体に巻き付いて形成されるクロマチン構造を制御するタンパク質であるUHRF1の機能と構造を、X線結晶構造解析(PX)、X線小角散乱(SAXS)とNMRを用いて関連構造解析を行った、という例を紹介している。PX、SAXS、NMRの各手法の長所と短所を補い合うことにより、タンパク質同士がどのように相手を認識するのか、その機構を解明することができる。加えて複合的に構造生物学的な手法を用いて解析することにより、新たに見えてくる情報もある。複雑な生体分子の構造と機能を明らかにするためには「マルチプローブ研究」が必須である、ということがよくわかる研究紹介となっている。

中村らによる「反転型セルラーゼの巨大結晶作製と中性子/X線共構造解析」では、糖質加水分解酵素の中性子とX線を用いた構造解析により、反応メカニズムを明

らかにしようとした研究を紹介している。X線構造解析は電子を多くもつ炭素、酸素、窒素原子などの位置を精度よく決めることができるが、電子を1つしかもっていない水素原子は困難度が高い。一方中性子は原子核によって散乱されるため、ほかの原子と同様に水素原子の位置を決定することができる。したがってこれら2つの手法を併用した構造解析は有用であることは以前より知られていたが、しかし中性子回折のためには巨大な単結晶が必要なため実験が困難である、という点がネックだった。そこで筆者らのグループは、さまざまな工夫により良質な巨大結晶を作製し、中性子と放射光のマルチプローブ利用によってしかわからない新しい結果を得ている。また水素の位置を決めることができただけに留まらず、放射線損傷が無視できるという中性子の特性を活かして室温で測定することにより、凍結状態での構造解析ではわからなかったことも明らかになった。巨大単結晶作製は高いハードルだが、中性子回折にはそのハードルを越えて行っただけの価値がある、ということがよくわかる解説となっている。

岩崎による「電子顕微鏡技術の進展と関連解析」も「関連構造生物学」の具体例の1つだが、こちらは電子顕微鏡を主軸にした研究を取り上げている。革命的な技術の進歩により、X線結晶構造解析法に迫るほどの空間分解能が得られるようになった生物電子顕微鏡の詳細は、実験技術の進歩がどのような可能性を広げるのかという点で興味深い。そしてPXと併用した関連解析技術だけでなく、電子顕微鏡と光学顕微鏡の併用による「光-電子関連顕微法」も紹介されており、大型施設の量子ビーム利用に限らないマルチプローブ利用研究の例として学ぶところは多い。

以上、今回の特集で取り上げた研究例を駆け足で紹介した。マルチプローブを縦横に利用することによってどのような新しいことが生み出されるのか。これらの解説を通じて、その一端を感じていただければ幸いである。

プロフィール

瀬戸秀紀 Hideki SETO
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science, High Energy
Accelerator Research Organization
〒305-0801 つくば市大穂 1-1
1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan
e-mail: hideki.seto@kek.jp
最終学歴：大阪大学大学院基礎工学研究科博士
後期課程
専門分野：ソフトマター物理
現在の研究テーマ：ソフトマター物理
趣味：スポーツをすることと見ること。かつては野球とスキー。最近ではテニス、サッカー、マラソン。