

【解禁時間】

令和2年3月2日（月）午前10時

この資料は、文部科学記者会、科学記者会、熊本県内報道機関各社、名古屋教育記者会、中部経済新聞社、奈良県文化・教育記者クラブ、学研都市記者クラブ、広島県内報道機関各社、大阪科学・大学記者クラブ、兵庫県政記者クラブ、中播磨県民センター記者クラブ、西播磨県民局記者クラブに配信しています。



広島大学



令和2年2月28日

報道機関 各位

熊本大学
名古屋工業大学
奈良先端科学技術大学院大学
広島大学
高輝度光科学研究センター

価数の異なるイオンの周辺原子の並び方を 区別できる新しい放射光 X 線利用技術

(ポイント)

- 物質の性質や機能性は構成元素のイオン価数など電子状態に大きく依存しますが、イオン価数を区別して原子構造を解析する手段はこれまでありませんでした。
- 今回、電子状態（価数）が異なるイオンのまわりの原子の並び方を明確に区別することができる新しい技術を開発しました。
- 本技術を用いて、価数の変化がその機能に大きく関わっていると考えられる、光合成タンパク質の機能の解明等に大きく期待できます。

(概要説明)

熊本大学、名古屋工業大学、奈良先端科学技術大学院大学、広島大学、高輝度光科学研究センター（JASRI）ほかの研究グループは、放射光X線を利用した蛍光X線ホログラフィー（XFH）（注1）を用いた新たな観測技術を開発

しました。本手法により、温度変化によってイッテルビウム (Yb) のイオン価数が 3 価から 2 価に急激に変化することが知られている価数転移物質 YbInCu₄を対象に実験したところ、3 価および 2 価の Yb イオンのまわりの原子の並び方をその価数ごとに区別して観測することに成功しました。

XFH法は、放射光X線を利用して特定の元素のまわりのミクロな原子配列を観測する手法として、近年急速に普及してきました。この手法では、入射するX線のエネルギーを適切に選ぶことにより、同じ元素でも価数の異なるイオンのまわりの原子配列を個別に観測できるという、価数選択性（注2）を活用した測定が原理的に可能であると推測されます。研究グループはこの点に着目し、実験的に証明する試みを行ってきました。価数選択性を有する構造解析は、一般的な手法であるX線や中性子の回折（注3）やX線吸収微細構造分光（XAFS）（注4）を用いる限り、たとえ強度の著しく高い放射光X線を用いても不可能でした。

今回の研究は、イオン価数が変化する性質を持つ価数転移物質 YbInCu₄を研究対象とし、新しいデータ解析手法の一つであるスパース・モデリング（注5）を導入して、価数の違いによって周辺原子の並び方が大きく異なることを3次元原子イメージとして実験的に初めて明らかにしました。この手法は、今後多くの機能性材料の価数に関する物性の理解に新たな指針を与えるものとして期待されます。例えば、価数の変化がその機能に大きく関わっていると推察される、光合成タンパク質（注6）の機能の解明に大きく貢献すると期待されます。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (B)、新学術領域研究「3D活性サイト科学」および「疎性モデリング」、ドイツ研究振興協会メルカトル協会の支援を受けて実施されたもので、科学雑誌「The Journal of Physical Society of Japan」に令和2年3月2日（日本時間午前10時）掲載されました。

（説明）

[背景]

現代社会のテクノロジーは、スマートフォンに象徴されるように、半導体や電池材料などの高性能の材料に支えられています。より優れた材料が常に求められていますが、高性能材料の開発には原子レベルでの材料の構造の理解が有効です。現在、物質を形成する原子を観測する主流の手法はX線回折法や電子顕微鏡法で、これらの方法によりその物質がどんな原子配列から成っているかが解明されてきました。

一方で物質の機能性は不純物にとどまらず、有機材料に含まれる元素の価数など電子状態に大きく依存しますが、このような電子状態を区別できる原子構造解明手段はこれまでにありませんでした。

[研究の内容]

蛍光を不純物の発見などに適用することはよく行われています。例えば、サスペンス・ドラマでよく出てくるルミノール反応は、特殊な試薬を血痕にふりかけると、その部分のみが蛍光を発するために、そこに血痕があることを明らかにすることができます。また、不純物の種類と濃度を、X線を照射

することにより観察する蛍光X線分析法という方法があり、この方法は放射光を用いた犯罪捜査、例えば和歌山カレー事件などで話題になりました。

XFH法は、蛍光X線分析法をさらに発展させた方法で、蛍光X線の強度がまわりの原子の並び方によってわずかに変化することを利用してしています。したがって、ある原子のまわりの原子が決まった位置に常に存在していれば、まわりの四角形の原子イメージを明瞭に得ることができますし、それ以遠の原子の列についても明瞭に再現することができます。これには回折実験で必須条件である、不純物原子が長距離にわたって決まった位置にあること（並進対称性）は不要ですので、ある決まったサイトではあるけれどもランダムに存在する不純物の位置の解明には極めて有効な手段です。

今回の成果の大きなポイントは、照射するX線のエネルギーを適切に選ぶことにより、同じ元素であっても価数の異なるイオンを選択して蛍光X線を放出させることを利用したことです。ある元素の深いエネルギー位置（内殻）にある電子にある値を超えるエネルギーのX線を照射すると、その電子は原子の外部に放出されます。このしきいとなるエネルギーを吸収端と呼び、そのエネルギーは各元素に固有の値を持ちます。吸収端付近のX線吸収スペクトルには、その元素の持つピークや肩などの特徴的な形が存在し、それは価数などの電子状態と大きく関わっています。したがって、その特徴的なエネルギーのX線を照射すれば、狙った電子状態（価数）を持つ原子からだけ蛍光X線が発生するため、そのまわりの原子の並び方のみが3次元原子イメージとして再生されます。

今回の研究では、この手法の有効性を実証するために、価数が変わることがわかっている価数転移物質 YbInCu_4 を研究対象とし、大型放射光施設SPring-8（注7）のBL39XUビームラインを用いて、3価と2価の価数の違いによる原子の並び方が大きく異なることを、3次元原子イメージとして実験的に初めて明らかにしました。

[成果]

YbInCu_4 は絶対温度42 K付近で価数が変わります。図1に YbInCu_4 の、低温相（7 K：赤）および高温相（300 K：黒）でのYb内殻（ L_{III} ）吸収端付近のX線吸収スペクトルを示します。温度による大きな違いは、入射X線エネルギー値8.939 keV付近に低温では大きな「肩」があることで、これは通常の3価の Yb^{3+} に加えて2価の Yb^{2+} がおよそ42 Kで20%程度現れることを反映しています。

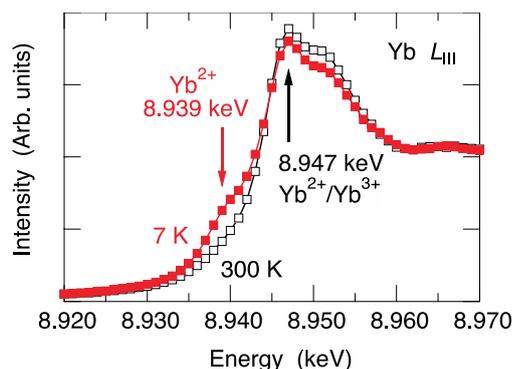


図1 Yb L_{III} 吸収端付近の7 K(赤)および300 K(黒)におけるX線吸収スペクトル

図2にXFHによって得られたYb原子のまわりの原子像を示します。入射X線エネルギーが8.947 keVで高温相の300 Kでは(a)のような原子イメージが得られます。矢印で示したように面心立方格子状の原子配列が観測されます。温度を7 Kまで下げると、より広い範囲まで面心立方格子が(b)のように観測されます。ここではYb²⁺とYb³⁺の両方のイオンが混在しますが、Yb³⁺の割合が75%を超えるので、主としてYb³⁺のまわりの原子イメージを示していることになります。ところが入射X線エネルギーを8 eVだけ下げた8.939 keVでYb²⁺だけを励起しますと、(c)のように原子像がかなり複雑になります。(d)および(e)はそれぞれ、第2および第3近接Yb原子イメージを拡大したものです。いずれも立体十字の形をはっきりと示しています。また、第1近接Yb原子は非常に弱くしか観測されませんでした。

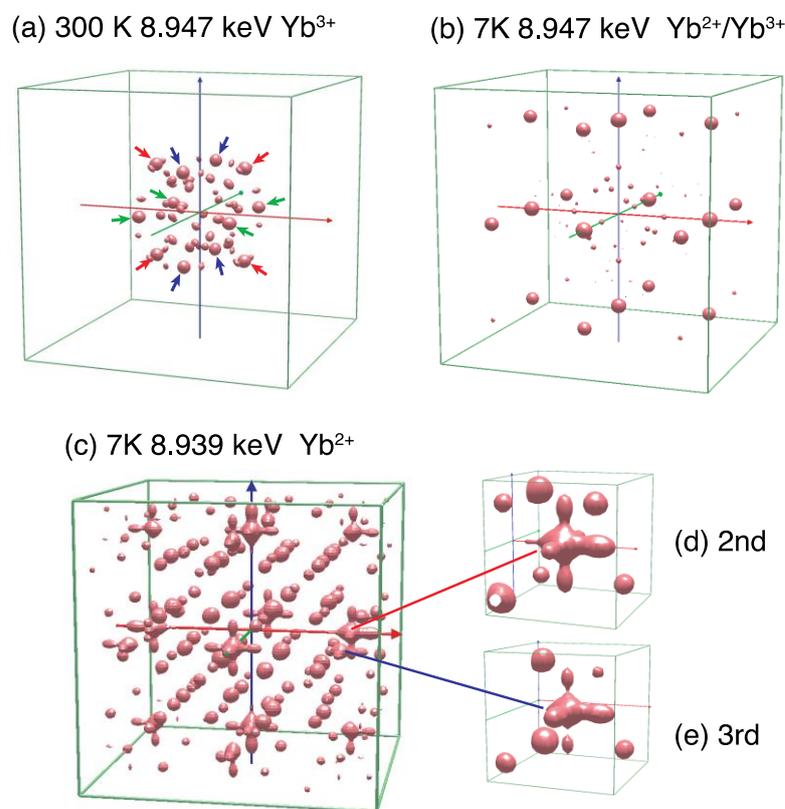


図2 Ybのまわりの隣接原子の原子イメージ

8.9547 keVの入射X線を用いたときの(a) 300 Kおよび(b) 7Kの結果、および8.939 keVの入射X線を用いたときの(c) 7Kのもの。(d)、(e)はそれぞれ第2および第3配位原子の拡大図。

ここで重要なことはYb²⁺イオンはYb³⁺イオンと比較して原子半径がおよそ17%も大きいことですが、価数転移を起こしても格子の長さは約0.15%しか膨らみません。したがって、Yb²⁺イオンは、主としてYb³⁺イオンから出来上がっている結晶格子の中で随分窮屈な状態になっていると思われます。

図3は、これらの実験結果を説明するYb²⁺イオンのまわりの原子配列を模式的に示しています。第2および第3近接Yb原子それぞれが立体十字の原子分布をしていると考えるよりは、中心にあって蛍光X線を放出するYb²⁺イオンが、そのような位置分布をしていると考える方が自然です。また、このYb²⁺イ

オンは第1近接原子を外部に押し出していると考えられますので、原子位置のゆらぎが大きく、非常に弱くしか観測されないのではないかと考えられます。

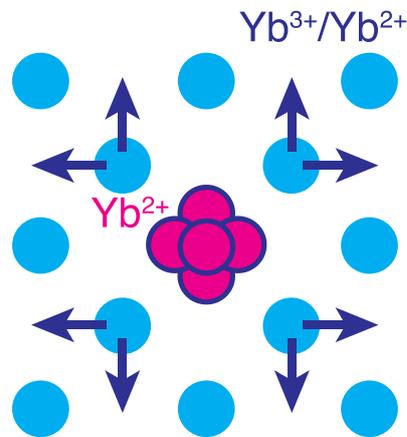


図3 Ybイオンのまわりの原子配列の想定図

[展開]

これまでの回折やXAFSなどの方法では、同じ元素であれば価数などの電子状態が違っていてもその原子配列の違いを実験的に求めることはできませんでした。今回の手法は、今後多くの機能性材料の価数に関する物性の理解に新たな指針を与えるものとして期待されます。例えば、価数の変化がその機能に大きく関わっていると推察される、光合成タンパク質の機能の解明に大きく貢献できると期待されます。

[用語解説]

(注1) 蛍光 X 線ホログラフィー (XFH)

物体の立体像を記録・再生することのできる技術をホログラフィーと呼びます。偽造防止のためお札やクレジットカードに印刷してあり、社会にも広く普及している技術です。原理については図4に示しますが、通常の光学ホログラフィーの場合には、レーザーなどの干渉性の良い光源を用い、ある散乱物(図ではハート)に照射します。その散乱物によって光は散乱されて物体波となります。物体波の位相(波の山・谷の位置に関する情報)は、散乱体の奥行きに関する情報が含まれますが、物体波そのものを観測しただけでは、位相の情報は失われます。ホログラフィーでは位相を記録するために、光源から出る光(参照波)を物体波と干渉させます。その干渉パターンを記録したものがホログラムです。そして、再生光をホログラムの反対側から当てると、散乱物の画像を再生させることができます。

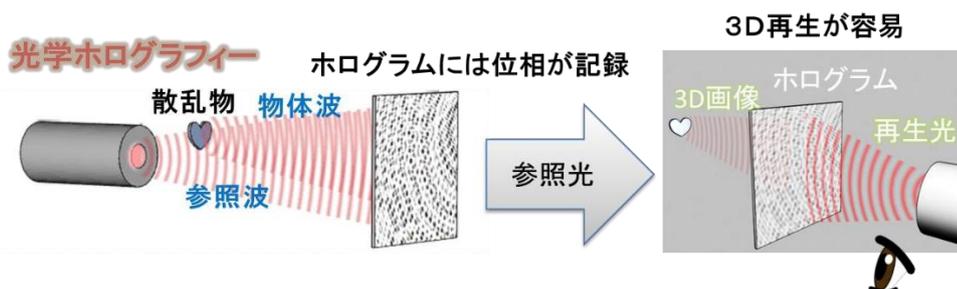


図4 ホログラフィーの原理

蛍光 X 線は、元素に特有なエネルギー以上の X 線を照射すると、ある特定のエネルギー値でその元素から放出される X 線を示します。蛍光 X 線ホログラフィーは、原子サイズの像を再現することを目標としますので、原子間の距離と等しい波長を持つ光、すなわち X 線を用います。図 5 左図に示すように赤丸の原子をターゲットとすると、直接照射される入射 X 線（参照波）とまわりの元素に散乱されてからターゲット原子に当たる散乱 X 線（物体波）が存在します。この 2 つの X 線の波は干渉を起こし、入射 X 線は入ってくる角度によって 1/1,000 くらいのおよそ 1000 分の強弱を示します。その様子を示したのが図 5 中図のホログラムと呼ばれているものです。このホログラムには、20 原子くらい先までの近接原子の 3 次元的位置やその個別のゆらぎなど情報が全て含まれていて、フーリエ変換と呼ばれる簡単な数学的手法で、ターゲット原子のまわりの 3 次元原子像を図 5 右図のように得ることができます。

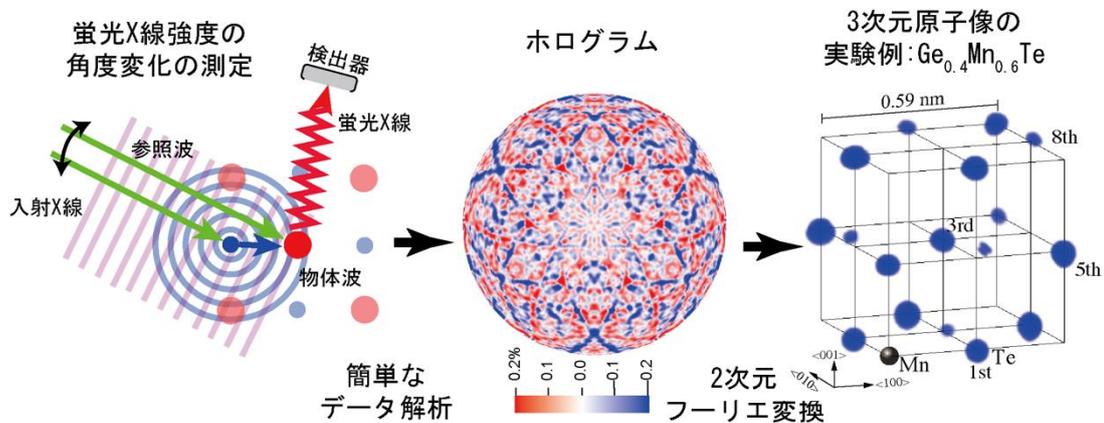


図 5 蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)の原理

しかしながら、完璧なフーリエ変換はホログラムに全ての角度、全てのエネルギーの情報を必要としますので、現実的にはこれらの情報を限られた実験時間に得ることは不可能です。そのため限られた実験情報からより正しい原子像を得るために、私たちはスパース・モデリングと呼ばれる最新のデータ解析アルゴリズムを用いた解析を行いました。

(注 2) 価数選択性

価数が異なる物質を選別する実験技術。例えば、赤錆と黒錆は共に鉄の酸化物ですが、前者の Fe は +3 価で、後者は +2 価と +3 価が混じっており、その性質はかなり異なります。従来、+2 価と +3 価でどういうふうに原子配列が異なっているかを実験的に得ることは困難でした。

(注 3) 回折

波や波動が障害物の裏側に回り込んでいく現象を回折現象といいます。1912 年にマックス・フォン・ラウエが X 線でも回折現象が起こることを発見し (X 線回折現象)、結晶の原子配列を探索する方法として活用されています。のちに中性子や電子線を用いても同じ研究ができることがわかってい

ます。結晶では、原子がより集まっている面がある一定の間隔で繰り返されていること（長周期周期性）を用いて、ある角度で波の性質を持つ X 線が強めあうことを利用します。したがって、長周期周期性のない物質ではこのようなことは起こりません。

（注 4）X 線吸収微細構造分光（XAFS）

物質に X 線を照射すると、内殻電子が外部に飛び出すために X 線吸収係数が飛躍的に増大するエネルギー、すなわち「X 線吸収端」があります。吸収スペクトルには、吸収端よりエネルギーが少しだけ高い領域で微細な振動が存在します。これは、図 6 のように吸収端を持つ元素から放出される光電子の球面波と、それが隣接する原子で散乱される電子波が干渉するため、吸収スペクトルに強弱の変調が起こります。スペクトルのエネルギーは中心原子で決まっており、散乱強度の波数変化が元素番号に大きく依存することから、中心原子と隣接原子の双方の元素の種類も含めた原子配列の情報（距離や配位数）が得られます。

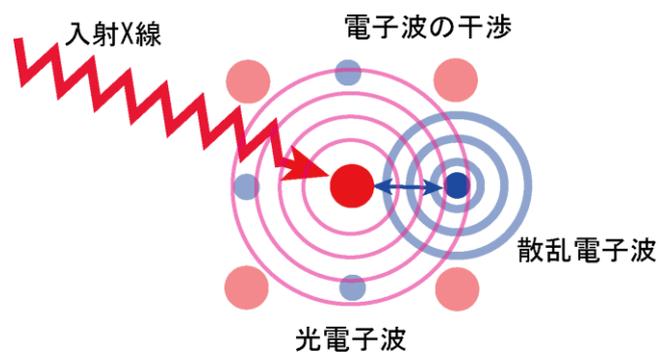


図 6 X線吸収微細構造分光(XAFS)の原理

（注 5）スパース・モデリング

隣接原子は疎な（スパース）状態で限られた数しか存在しないという物理的な常識を解析に取り入れた、データ解析アルゴリズム。通常データ解析はモデルとなる関数とデータ値との差の二乗の和を最小とするように、モデル関数のパラメータを決定する方法で行います。今回の実験では原子の位置分布がモデルとなりますが、原子の数は限られており、ほとんどの空間に原子は存在しません。したがって、通常フィットに原子の分布関数になるべく小さくなるように拘束を付加的にかけることによって、なるべく原子数の少ない解を求めることができます。この方法を、疎性モデリングあるいはスパース・モデリングと呼びます。

（注 6）光合成タンパク質

図 7 左に代表的な光合成タンパク質である PSII の結晶構造の模式図を示します。またその機能の大部分をつかさどると考えられている主としてマンガン（Mn）でできた椅子状のクラスター（結合物質）を示します。これまでの研究から、Mn クラスターが Mn の価数を変化させることにより、光合成が

引き起こされると考えられています。しかしながら、これまで Mn クラスターのどこの価数が増え、どのようにまわりの原子配列を変えているのかを、実験的に追跡する手段はありませんでした。私たちの研究グループは、今回実証に成功した技術を用いて、光合成タンパク質の機能の解明に取り組んでいます。

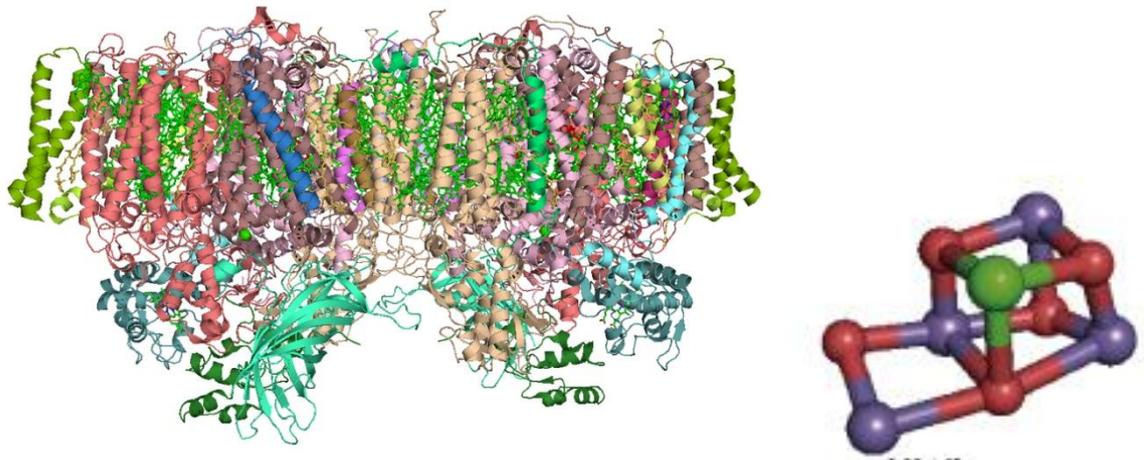


図7 光合成タンパク質 PSII の結晶構造(左)と Mn クラスター(右)

(注7) 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す国立研究開発法人理化学研究所の施設で、利用者支援等は公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っています。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト) に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われています。

(論文情報)

論文名 : Valence-Selective Local Atomic Structures on an YbInCu_4 Valence Transition Material by X-Ray Fluorescence Holography

著者 : Shinya Hosokawa, Naohisa Happo, Kouichi Hayashi, Koji Kimura, Tomohiro Matsushita, Jens Rüdiger Stellhorn, Masaichiro Mizumaki, Motohiro Suzuki, Hitoshi Sato, and Koichi Hiraoka

掲載誌 : The Journal of Physical Society of Japan

doi : 10.7566/JPSJ.89.034603

URL : <https://journals.jps.jp/doi/full/10.7566/JPSJ.89.034603>

【お問い合わせ先】

<研究内容に関すること>

熊本大学大学院先端科学研究部 (理学系)

担当 : 細川伸也

電話 : 096-342-3353

e-mail : shhosokawa@kumamoto-u.ac.jp

<報道に関する事>

熊本大学総務部総務課広報戦略室

電話：096-342-3269

e-mail: sos-koho@jimui.kumamoto-u.ac.jp

名古屋工業大学企画広報課広報係

電話：052-735-5316

e-mail: pr@adm.nitech.ac.jp

奈良先端科学技術大学院大学企画・教育部 企画

総務課 広報渉外係

電話：0743-72-5026

e-mail: s-kikaku@ad.naist.jp

広島大学 財務・総務室広報部 広報グループ

電話：082-424-4518

e-mail: koho@office.hiroshima-u.ac.jp

(Spring-8/SACLA に関する事)

高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情

報課

電話：0791-58-2785

e-mail: kouhou@spring8.or.jp