

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 30 日現在

機関番号：13501

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2011～2015

課題番号：23108003

研究課題名（和文）界面のスピン伝導と反応

研究課題名（英文）Spin transport and catalytic reactions in the boundary regions

研究代表者

鳥養 映子（TORIKAI, Eiko）

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：20188832

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 158,700,000円

研究成果の概要（和文）：物質と生命の機能には、境界の存在が不可欠であり、その界面における物質、エネルギー、情報の伝達と反応が本質的に重要である。伝導と反応を伴う諸現象を超低速ミュオン顕微鏡で局所的に観測し、その機構を「動的過程を伴う相互作用のスピン選択性」という統一的な視点から解明する新しい学術分野の開拓を目指し、スピン伝導・イオン伝導・触媒化学反応・生命分子反応に関する研究を進めた。既存のミュオン施設を用いた実験と理論で、スピン流とイオン流の測定原理を確立した。触媒化学、生命科学の分野において、ミュオンが酸素欠陥や水素の状態、生体物質中の電子伝達に敏感であることを実証、これら新しい分野への展開をはかった。

研究成果の概要（英文）：A role of boundary is inevitable in functioning of materials and biological substances. There, transfer of particles, energy and information across interfaces are essentially important. Aiming to study these phenomena, such as spin, charge or ion transport and of catalytic reactions, we developed applications of the ultra slow muon microscope (USMM). In preparation and preliminary studies using conventional muon sources and complementary experimental methods as well as theoretical works, we established principles to measure spin polarization of conduction electrons in semiconductors, and Li-ion conductivity in materials for electrodes and electrolytes of all solid Li-ion battery. We also found sensitivities of a muon to oxygen vacancy and hydrogen states in titania for photocatalysts, and to electron transfer in proteins. These achievements strongly suggest potential of USMM to promote a new academic field of science on muon in catalytic chemistry and biology.

研究分野：物性物理、ミュオン科学、量子工学

キーワード：超低速ミュオン スピン伝導 イオン伝導 光触媒 生体物質

## 1. 研究開始当初の背景

物質と生命の機能には、境界の存在が不可欠であり、その界面における物質、エネルギー、情報の伝達と反応が本質的に重要である。プローブ顕微鏡や電子顕微鏡の発達により、表面の構造と電子状態の理解は著しく進んだが、内部に埋もれた界面に局在する現象を調べる有効な測定手段はほとんどなかった。

完全スピン偏極した正ミュオンは、物質内部に止まり、隣接原子が作る内部場とそのダイナミクスを敏感に検出することができる。物質中で軽い水素状原子としてふるまい、半導体中の水素不純物のエネルギー準位の研究にも有効である。薄膜や界面における新たな機能の探索への関心の高まりにより、ミュオンを物質の表面近傍から内部まで任意の深さに止めて、薄膜や界面における諸現象を直接観測することができる超低速ミュオンの開発が、世界から待望されていた。

研究代表者は、ミュオンの能動的なプローブとしての性質に着目し、磁性を持たない物質に対して、ミュオンラベル電子法による生体物質中の電子伝達の測定法や、ミュオニウムスピン交換反応法による伝導電子スピン偏極測定方法を提唱し、その有用性を実証してきた。一方、化学反応や生体分子の反応の分野では、反応の機構を微視的に解明するために、静的構造や構造揺らぎに注目した研究が本格的に始まっていた(触媒反応: 朝倉、電極反応: 杉山、生命反応: 菅原)。これらの現象は、表面近傍、界面、薄膜等で起こるため、エネルギー広がり(エミッタンス)を熱エネルギーの限界まで抑え、nm 分解能で物質内部をイメージングできる超低速ミュオン顕微鏡がどうしても必要である。さらに生体物質や、粒界における性質が本質的に重要な実用材料では、高密度なミュオンマイクロビームの誕生が待たれていた。

## 2. 研究の目的

本計画班は、伝導と反応を伴う諸現象を超低速ミュオン顕微鏡で局所的に観測し、その機構を「動的過程を伴う相互作用のスピン選択性」という統一的な視点から解明する新しい学術分野の開拓を目指す。電子伝導・スピン伝導・イオン伝導・触媒化学反応・生命分子反応等に対して、ミュオンは、物質や情報のキャリアの持つスピンと相互作用し、その時間空間相関に関する情報をもたらす強力な手段となる。さらに、物質中のミュオンの挙動を自らのスピんで調べることにより、触媒や生命反応に伴う水素の状態や運動を調べることができる。以下の典型的な4現象に対して、超低速ミュオン顕微鏡を用いて、表面近傍から内部に至る局所的な状態を観測し、それぞれの系の反応特性との関係を明らかにする。得られた結果を、「動的過程を伴う相互作用のスピン選択性」という共通の概念で理解する。これらの研究を通じて、これまでミュオンの有用性が知られていない、触

媒化学や生命科学の分野への展開をはかる。

(1) 界面近傍におけるスピン伝導  
半導体中の伝導電子スピン偏極(CESP)の時間空間的構造・運動は、新しい情報工学を始めとして、広く大きな発展分野を持つ。ミュオニウムスピン交換反応法を確立し、スピン寿命、スピン拡散長、界面におけるスピン減偏極を解明する。この測定法はスピン注入の方法によらず、スピン軌道相互作用の小さい軽元素中のスピン流計測も可能になる。

(2) 触媒化学反応

ミュオンを触媒に応用した例はかつてない。触媒作用の本質である酸素欠陥の触媒作用や担持金属との相互作用を明らかにすることを目標とする。光触媒として重要な  $\text{TiO}_2$  担持白金触媒に焦点をあて、触媒反応中の白金ナノ粒子や欠陥の動きをミュオン顕微鏡で解析し、反応の時空間分析を行う。この結果を光電子顕微鏡による表面2次元化学状態情報や XAFS による局所構造情報と併せて解析することで、欠陥構造と欠陥の分布およびそのダイナミクスを明らかにする。

(3) 電気化学を担うイオン伝導

磁性元素を含む電池正極材料中のLi拡散は、NMR法では検出するのは難しい。一方 $\mu\text{SR}$ はLi核スピンの運動による微小な磁場揺動に敏感で、Liの拡散係数を与える。超低速ミュオン顕微鏡を用いて、全固体電池実現の鍵となる固体と固体の境界や、固液電池の性能を律する固体と液体の境界に形成される界面層の厚さ・Li拡散係数等を非破壊で観測し、電池の性能を支配する界面層に関する直接的な知見を得る。これを電気化学的な性質と対比させて、界面層の構造や物性との相関を明らかにし、電気化学性能に優れた界面層を創生する。

(4) 生命反応を司る電子伝導

生体高分子における電子伝達は、光合成・呼吸系など生体内反応の主要な場面で不可欠な役割を担っている。ミュオンラベル電子法と、超低速ミュオン顕微鏡の高い空間分解能を活かして、様々な環境下にある蛋白質・DNA中の電子伝達を明らかにする。

## 3. 研究の方法

平成23-24年度は、A01・A04班と協力しながら、超低速ミュオン顕微鏡法を確立するとともに、試料の作製と評価、従来のミュオンビームを用いた予備研究を進めた。平成25年度からは、超低速ミュオン顕微鏡を用いた研究を開始する予定であったが、加速器施設の事故等により国内におけるミュオン供給が長期間止まったため、国外のミュオン実験施設や相補的な実験手段を用いた準備実験、試料の準備、周辺装置の整備を進めた。

新領域開拓のため、新規参入研究者への重点的集団支援体制と頻繁なグループ討論により、研究者が自ら実験し、国内外の実験施設の課題申請に採択されるようにした。

#### 4. 研究成果

既存のミュオン施設を用いた実験と理論で、スピン流とイオン流の測定原理を確立した。これまでミュオンが使われていなかった触媒化学、生命科学の分野において、ミュオンが酸素欠陥や水素の状態、生体物質中の電子伝達に敏感であることを検証し、新しい分野への展開をはかることができた。

##### (1) 界面近傍におけるスピン伝導

n型GaAs内にレーザーで伝導電子スピン偏極(CESP)を発生し、その挙動を、同時に打ち込んだ偏極正ミュオンによって、詳細に(時間分解能 ns 以上、空間分解能  $\mu\text{m}$  以上)観測できること、正ミュオンが負ミュオニウム(電子2個の束縛状態)となっていることを明らかにした。Siの直接遷移では、円偏向依存性は予想より小さく、位置敏感な超低速ミュオンによる実験準備を進めている。

スピントロニクス材料の高性能化のため、STM測定技術を発展させた原子レベルのスピン輸送現象の測定技術(SP-BEEM)の開発を目指すと共に、超低速ミュオン顕微鏡実験のための準備を行った。強磁性の発現機構が十分理解できていないGaMnAsに関して、立方晶磁気異方性や異方的磁気抵抗が膜厚に対して特異な振る舞いを示すことを見出すと共に、図4-1に示すように、低温で観測される巨大な熱電能が、いずれも従来モデルでは説明できないことを示した。

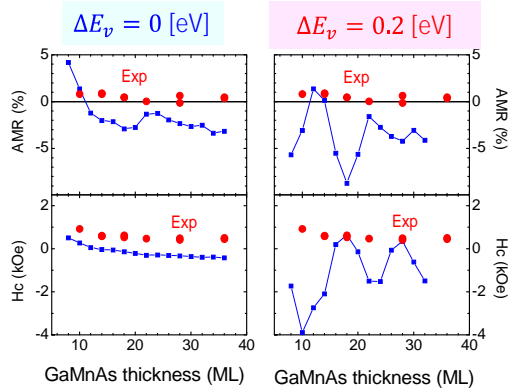


図 4-1 GaMnAs の異方性磁気抵抗の膜厚依存性の実験値と従来モデル (pd-Zener モデル) に基づくシミュレーション結果の比較。

$E_v$  は、仮定した GaAs と GaMnAs のバンド不連続量。

##### (2) 触媒化学反応

光触媒である  $\text{TiO}_2$  について、酸素欠陥を制御した単結晶のミュオン実験により、図4-2に示すように酸素欠陥に二つの水素(水素分子)が存在する新しい安定構造を見出した。構造について密度汎関数法によりエネルギー的安定性と電子状態を計算し、本構造は準安定構造の一つで、バンドギャップ内部にエネルギー状態を持つことを明らかにした。これらの成果でミュオンを用いた酸素欠陥と水素の状態の新しい研究法を示した。

$\text{TiO}_2$  のバルクと表面層との関連について今後発展させることが触媒科学の進展に重要である。これまでの成果は  $\text{TiO}_2$  バルクにおける酸素欠陥に関するものであるが、触媒反応の進行する表面との関連については多くはわかっていない。この点を解明することで、触媒への応用可能性が広がる。また、水素の電子状態はその反応性に直結し、遷移金属酸化物などの表面でも重要である。これらの測定の表面感性を高めるために、超低速ミュオン顕微鏡の実用化が強く望まれる。

✓ 図のような配位が想定される

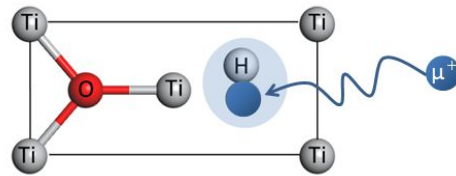


図 4-2 欠陥のある  $\text{TiO}_2$  での  $\text{H}_2$  の状態

アモルファス氷表面における核スピン転換モデルである電場誘起核スピン転換モデルを検証すべく、 $\mu\text{SR}$  実験を行った。図4-3に示すように、アモルファス氷中のミュオニウム(電子1個の束縛状態)は非常に速い緩和を起こしている可能性を新たに発見し、水素の電子状態について考察した。表面における水素の電子状態を直接観測できる実験手法は、超低速ミュオンにおいてほかにはなく、その重要性を再認識した。

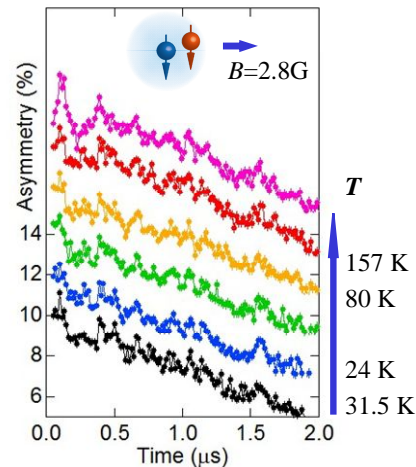


図 4-3 アモルファス氷中の  $\mu\text{S}$  スピン緩和

##### (3) 電気化学を担うイオン伝導

電池の電極と電解質材料について、粉末・ペースト・シート電極・薄膜形状試料中のLiイオン拡散を、表面ミュオン(J-PARCや英国ISIS)・低速ミュオン(スイスPSI)・ $^6\text{Li}$ による-NMR法(カナダTRIUMF)を駆使して調べた。全ての結果が良く一致し、図4-4に示すように $\mu\text{SR}$ によるLi拡散やNa拡散の測定範囲を決定した。

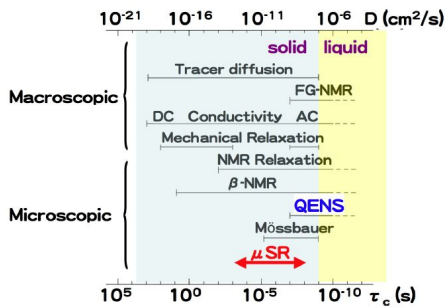


図 4-4 イオン拡散係数の測定範囲

全固体 Li 電池の負極材料として有望な  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  スピネル薄膜中の Li イオン拡散をこれらの方法で調べた。バルク試料の  $\mu\text{SR}$  測定結果とも比較し、全ての結果が良く一致することを見出し、薄膜中の Li 拡散を超低速ミュオン顕微鏡で検出できることを証明した。低速ミュオンや  $\beta\text{-NMR}$  で、薄膜試料全体の平均情報は得られたが、積層薄膜界面での拡散係数の変化や、Li 濃度の変動を見るには、深さ方向分解能が不十分だった。超低速ミュオンは、他の方法では検出不可能な「電解質と電極界面」での拡散係数やイオン濃度変化を明らかにすると期待される。

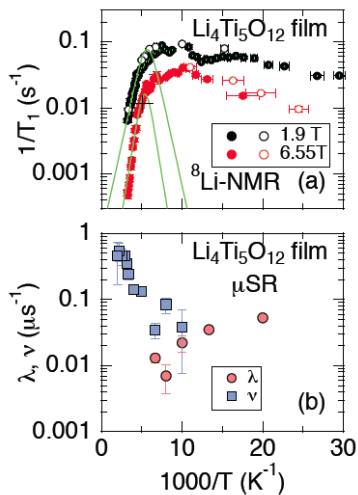


図 4-5 (a)  $\beta\text{-NMR}$  と (b) 低速  $\mu\text{SR}$  で求めた  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  薄膜のスピン格子緩和率 ( $1/T_1$  または  $\lambda, \nu$ ) と温度の逆数の関係

#### (4) 生命反応を司る電子伝導

電子伝達は生命系の光合成や呼吸鎖反応の基本機能となっている。また、理論計算により水和水が電子伝達を媒介するという提案がなされている。これを受けて、呼吸鎖にかかわるシトクロム c について含水量を制御した  $\mu\text{SR}$  スペクトル測定を行い、含水量の増加が電子の分子間 3 次元拡散を促進すること、ガラス転移温度の上下で分子内 1 次元電子伝達の振る舞いに差異があることを明らかにし、 $\mu\text{SR}$  実験の有効性を示した(図 4-6)。さらに準位交叉共鳴 (LCR) を観測し、照射

されたミュオンの一部が、カルボニル基にミュオニウムラジカルを形成し停止することを明らかにした。

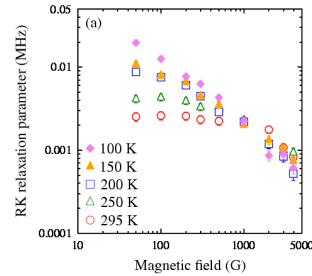


図 4-6 シトクロム c (湿潤試料) の  $\mu\text{SR}$  緩和パラメーターの磁場依存性の温度変化。ガラス転移温度で磁場に反比例、分子内 1 次元電子運動が支配的になることを示している。

一方、酵素反応に伴う電子およびプロトン移動が起こる系において、シトクロム c 等の酵素反応を伴わないタンパク質とは異なる  $\mu\text{SR}$  スペクトルの観測に成功した。原子レベルでの酵素反応の可視化は、電子に関しては X 線回折、プロトンに関しては中性子回折が主流であるが、ともに平均構造のみを観測する手法である。 $\mu\text{SR}$  法による実空間での可視化に大きく前進した。

以上より、生命系の高速度現象の非修飾での測定や、光照射と組み合わせた電子移動のモニター等の、超低速ミュオン顕微鏡を用いた観測の可能を示した。特に、生命系の機能を担う膜タンパク質についての膜の深さ方向走査は、貴重な情報を与えると期待できる。

またヘモグロビン水溶液中のミュオニウムスピン緩和とその酸素濃度依存性の測定に初めて成功し、癌細胞中で酸素濃度が減少する低酸素症 (Hypoxia) とよばれる現象に対して、超低速ミュオン顕微鏡のミュオンマイクロビームを用いれば、非破壊的に微少領域を短時間に酸素濃度を測定することができる可能性を見出した(図 4-7)。

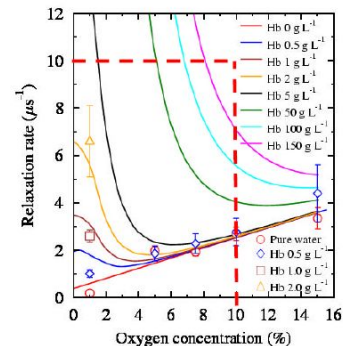


図 4-7 ヘモグロビン水溶液中のミュオニウム緩和が酸素濃度と共に変化することを実証した。低酸素症の診断につながる。

以上の成果により、博士 5 名、修士 13 名が学位を取得した。うち 1 名は、平成 27 年度日本中間子科学会学生奨励賞を受賞した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 84 件)

“Protonation State and Hydration of Bisphosphonate Bound to Farnesyl Pyrophosphate Synthase”,

T. Yokoyama, M. Mizuguchi, A. Ostermann, K. Kusaka, N. Niimura, T. E. Schrader, I. Tanaka, J. Med. Chem., 査読有 58, 7549-7556 (2015), DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01147

“Electronic structure of Mu-complex donor state in rutile TiO<sub>2</sub>”,

K. Shimomura, R. Kadono, A. Koda, K. Nishiyama, and M. Mihara, Phys. Rev. B 査読有 92, 075203(1-6)(2015), DOI:10.1103/PhysRevB.92.075203

“Li-ion Diffusion in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> battery materials detected by mu on spin spectroscopy”, J. Sugiyama, H. Nozaki, I. Umegaki, K. Mukai, K. Miwa, S. Shiraki, T. Hitosugi, A. Suter, T. Prokscha, Z. Salman, J. S. Lord, and M. Mansson, Phys. Rev. B 査読有 92, 014417-1-9 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.014417

“Past, Present and Future of Ultra-Slow Muons”, K. Nagamine, JPS Conference Proceedings 査読有 2, 010001-1-8(2014), DOI:10.7566/JSPSCP.2.010001

“Origin of symmetric STM images for the asymmetric atomic configuration on GaAs(001)-c(4x4)α surfaces”, S. Kaku, J. Nakamura, K. Yagyu, and J. Yoshino, Surface Science 査読有 625, 84-89(2014), DOI:10.1016/j.susc.2014.03.014

“Hydration Effects on Electron Transfer in Biological Systems Studied by μSR”, Y. Sugawara, A. D. Pant, W. Higemoto, K. Shimomura, E. Torikai and K. Nagamine, JPS Conference Proceedings 査読有 2, 010310-1-5 (2014), DOI: 10.7566/JSPSCP.8.033007

“Muonium response to oxygen content in biological aqueous solutions for cancer research”, A. D. Pant, K. Nagamine, I. Shiraki, E. Torikai, K. Shimomura, F. L. Pratt, H. Ariga, K. Ishida, and J. S. Schultz, J. Phys.: Conf. Ser. 551 (2014) 012043(1-6), DOI: 10.1088/1742-6596/551/1/012043

“Detection of Conduction Electron Spin Polarization in n-GaAs by Negative Muonium”, K. Yokoyama, K. Nagamine, K. Shimomura, H.W.K. Tom, R. Kawakami, P. Bakule, Y. Matsuda, K. Ishida, K. Ohishi, F.L. Pratt, I. Shiraki,

E. Torikai, Physics Procedia 査読有 30, 231-234 (2012), DOI:10.1016/j.phpro.2012.04.080

[学会発表](計 179 件)

E. Torikai, PROTECTS OF Laser-Driven Muon Microscopy for bioimaging, Vth Int. Symp. Topical Problems of Biophotonics 2015, 2015.7.20 - 24, Nizhny Novgorod (Russia) (invited)

E. Torikai, Ultra Slow Muon Microscopy - a New Method to Study Function across Interfaces in Materials and Life Science-, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015.12.15 - 20, Honolulu(USA) (invited)

K. Asakura An Interpretation of ps Transient, XANES of WO<sub>3</sub> in Photoabsorption and Decay Processes., New Trends in X-ray Absorption Spectroscopy and Multiple Scattering Theory, 2015.7.28 Chiba(Japan) (invited)

K. Nagamine, BIT's 3rd Annual World Congress and EXPO of Advanced Materials-2014, Ultra-Slow Muon Microscope Project and Application to Advanced Materials Characterization, 2014.6.6-9, Chongqing (China) (invited).

K. Shimomura, Int. Conf. on Exotic Atoms and Related Topics 2014, Muonium in J-PARC from fundamental to application, 2014.9.15-19, Austrian Academy of Sciences, (Austria) (invited).

[図書](計 1 件)

Y. Sugawara, Eds R. Tamura and M. Miyata Springer, Advances in Organic Crystal Chemistry, 2015, 19(706)

[その他]

ホームページ等

超低速ミュオン顕微鏡が拓く物質・生命・素粒子科学のフロンティア

<http://slowmuon.jp/>

北海道大学 触媒科学研究所 触媒表面研究部門 朝倉研究室

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~q16691/>

吉野淳二研究室へようこそ

<http://www.ss.phys.titech.ac.jp/>

北里大学 理学部 物理学科 物性物理学講座 菅原洋子

<http://www.kitasato-u.ac.jp/sci/research/bussei/sugawara/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鳥養 映子 (TORIKAI, Eiko)  
山梨大学・総合研究部・教授  
研究者番号: 20188832

### (2) 研究分担者

朝倉 清高 (ASAKURA, Kiyotaka)  
北海道大学・触媒科学研究所・教授  
研究者番号: 60175164

杉山 純 (SUGIYAMA, Jun)  
豊田中央研究所・分析部・主監  
研究者番号: 40374087

菅原 洋子 (SUGAWARA, Yoko)  
北里大学・理学部・教授  
研究者番号: 10167455

下村 浩一郎 (SHIMOMURA, Koichiro)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授  
研究者番号: 60242103

吉野 淳二 (YOSHINO, Junji)  
東京工業大学・理工学研究科・教授  
研究者番号: 90158486

永嶺 謙忠 (NAGAMINE, Kanetada)  
国立研究開発法人理化学研究所・主任研究員研究室等・客員研究員  
研究者番号: 50010947

新村 信雄 (NIIMURA, Nobuo)  
茨城大学・フロンティア応用原子力科学研究センター・特命研究員  
研究者番号: 50004453

金 秀光 (JIN, Xiuguang)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・加速器研究施設・特別助教  
研究者番号: 20594055

### (3) 連携研究者

前川 禎通 (MAEKAWA, Sadamichi)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・センター長  
研究者番号: 60005973

渡辺 政廣 (WATANABE, Masahiro)  
山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・特命教授  
研究者番号: 00020412

金谷 利治 (KANAYA, Toshiji)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・

## 教授

研究者番号: 20152788

菅野 了次 (KANNO, Ryoji)  
東京工業大学・総合理工学研究科・教授  
研究者番号: 90135426

常行 真司 (TSUNEYUKI, Shinji)  
東京大学・理学系研究科・教授  
研究者番号: 90197749

笠井 秀明 (KASAI, Hideaki)  
独立行政法人国立高等専門学校機構明石工業高等専門学校・校長  
研究者番号: 00177354

中西 寛 (NAKANISHI, Hiroshi)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 40237326

池田 正二 (IKEDA, Shoji)  
東北大学・国際集積エレクトロニクス研究開発センター・教授  
研究者番号: 90281865

野崎 洋 (NOZAKI, Hiroshi)  
豊田中央研究所・分析部・主任研究員  
研究者番号: 90394890

原田 雅史 (HARADA, Masashi)  
豊田中央研究所・分析部研究室・主任研究員  
研究者番号: 60394839

高阪 勇輔 (KOSAKA, Yusuke)  
広島大学・理学研究科・特任助教  
研究者番号: 60406832

川浦 宏之 (KAWAURA, Hiroaki)  
豊田中央研究所・分析部・主任研究員  
研究者番号: 80394592

楠木 正巳 (KUSUNOKI, Masami)  
山梨大学・総合研究部・教授  
研究者番号: 90135749

### (4) 研究協力者

Amba Datt Pant  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員