

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月11日現在

機関番号：13903

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2014～2018

課題番号：26105006

研究課題名（和文）蛍光X線・中性子線ホログラフィーによるドーパ原子3Dイメージング

研究課題名（英文）3D imaging of dopants by X-ray fluorescence and neutron holography

研究代表者

林 好一（HAYASHI, Koichi）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：20283632

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 46,200,000円

研究成果の概要（和文）：以下の4項目について重点的に研究を推進し、結果を得た。【課題1】多波長中性子ホログラフィーの開発に世界で初めて成功し、希土類やボロンなどのドーパント周辺の局所構造イメージングに成功した。【課題2】新しい円筒状グラファイト分光器を導入し、超伝導材料におけるカルシウムやカリウムなどのホログラム測定に成功した。【課題3】放射線損傷を極力抑え、ヘモグロビンやミオグロビンのホログラムを測定することが可能となった。【課題4】X線吸収端におけるしきい励起を利用して、Y2O3/YO薄膜やYbInCu4の価数選択ホログラムを分別して測定することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電池や燃料電池等のエネルギー関連の材料は、リチウムや水素などの軽元素を利用したものが多く、軽元素に対応した蛍光X線ホログラフィーや中性子線ホログラフィーは、従来、困難としてきた、これら軽元素の局所構造を3Dで示すことができるために、材料科学におけるインパクトは非常に大きい。また、これまでに全く対象とされなかったバイオ物質に対して蛍光X線ホログラフィーが適用できることを示せたため、生物物理学分野への原子イメージングの展開が今後期待される。

研究成果の概要（英文）：We proposed four goals, such as (1): development of neutron holography, (2): light-element imaging, (3): active-site imaging in protein, and (4): site-selective imaging.

Regarding (1), multiple-wavelength neutron holography was successfully demonstrated with the sample of Eu-doped CaF<sub>2</sub> single crystal. Moreover, it was applied to the local structure characterization of B-doped materials. Regarding (2), a new apparatus of X-ray fluorescence holography equipped with a small cylindrical graphite analyzer was constructed and it was applied to the imaging of local structures around Ca and K in superconductors. Regarding (3), by introducing liq. N<sub>2</sub> flowing system and kai stage, we could establish the method of hologram measurement of proteins under low radiation damage. Then, holograms of hemoglobin and myoglobin proteins were measured to image heme structures around Fe. Regarding (4), using resonant excitation at absorption edges, valence-selective hologram measurements.

研究分野：理工学

キーワード：蛍光X線ホログラフィー 中性子ホログラフィー 局所構造 三次元原子像 たんぱく質 価数選択解析

## 1. 研究開始当初の背景

蛍光 X 線ホログラフィーは、結晶中の不純物や混晶系など通常の回折実験が苦手とする個々の元素まわりの原子配列観測が可能な手段として、申請者のグループによって大きな進展を見せている。その特長は、蛍光 X 線を出す特定の元素のまわりの局所原子配列を、3 次元イメージとして 20 近接原子程度の遠方まで正確に得られることである。このため、近年注目されている様々な物質の機能発現の源である「活性サイト」の構造的特徴を浮き彫りにするのに最適な構造決定手法である。一方、カルシウム以下の軽元素の可視化は不得手である。しかし、社会の継続的発展に必要なリチウムイオン蓄電池、水素貯蔵物質などの環境材料、生体の機能発現に軽元素の役割は重要であり、技術的困難を克服して軽元素を対象としたホログラフィー研究を進展させる重要な時期にきていた。一方、中性子は、X 線と異なり軽元素に高い感度を持つだけでなく、ボロンなどの軽元素に捕獲され 線を放出する特色がある。この 線は蛍光 X 線ホログラフィーでの蛍光 X 線の役割を果たすため、中性子によりこれら軽元素の周辺像を可視化できる。但し、中性子ホログラフィーは、その線源の弱さから、単波長記録しかできない状況であった。このため、白色中性子を用いた多波長記録を行うための技術革新が望まれていた。

## 2. 研究の目的

上記に掲げた問題点を克服するために、具体的に、以下に示すような【課題 1】～【課題 3】を申請時に設定した。また、中間評価の書類作成時に【課題 4】を新たに設定した。

### 【課題 1】中性子による軽元素選択 3D 原子イメージング技術の確立

パルス中性子源 J-PARC でホログラフィー計測技術を確立し、ボロン等の活性サイト周辺の 3D 原子像を再生する。

### 【課題 2】軟蛍光 X 線ホログラフィー装置の開発

カルシウムやカリウムなどの軽元素を測定する蛍光 X 線ホログラフィーシステムを構築する。また、先端材料に本システムを応用する。

### 【課題 3】タンパク質中の 3D 活性サイトの観測

複雑な原子構造を持ち、かつ、放射線損傷に弱いタンパク質結晶の測定技術を確立し、ヘモグロビンや光合成に寄与するタンパク質である光化学系 PSII へ応用する。

### 【課題 4】サイト選択ホログラフィー技術の開発

サイト選択蛍光 X 線ホログラフィーの技術確立を行い、価数の異なる元素がドーブされている材料へ応用する。

## 3. 研究の方法

【課題 1～4】について、研究の方法を記載する。

【課題 1】J-PARC における白色パルス中性子を用いて Time of Flight (TOF) 技術でホログラムを測定することで、100 枚以上の異なる波長のホログラムを 1 度に測定する技術を確立する。実証実験では、Eu ドープ CaF<sub>2</sub> 単結晶を用い、その後は、B をドーブした Si や SiC などの試料へ展開していく。

【課題 2】焦点距離の短い、軟蛍光 X 線の空気吸収を抑えられる新型円筒グラファイト分光結晶を構築し、超伝導試料に含まれる K や Ca の測定に応用する。また、蛍光 X 線ホログラフィーシステムも一新し、測定時間短縮化や微小試料への適用を目指す。

【課題 3】放射線損傷を抑えられるタンパク質結晶測定用のゴニオメーターを構築し、ヘモグロビンや光化学系 PSII に含まれる金属元素周辺の活性サイト測定へ応用する。

【課題 4】価数の違いによる X 線の吸収端の違いを利用し、価数選択ホログラフィーの実験を行う。ここでは特に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YO 薄膜試料の測定に応用する。

## 4. 研究成果

【課題 1～4】について、研究成果を紹介する。

【課題 1】蛍光 X 線ホログラフィーの経験から多波長記録が、高精度な原子像再生に有効であることが分かっている。そこで、パルス中性子による TOF 技術を使って、一度のスキャンで多波長記録できるシステムの構築を行った。このシステムのデモンストレーションとして用いた試料は、1% の Eu をドーブした CaF<sub>2</sub> であり、Eu は中性子捕獲によって高強度の 線を放出する。実験は、J-PARC のビームライン BL10 を用いた。Fig.1(a) は、Eu からの 線強度の TOF スペクトルである。このスペクトルを、各々の入射・回転角において測定することによって多波長ホログラムを記録することができる。Fig.1(b) は 34 枚のホログラムを動径方向に重ね合わせることによって得られたポリウムホログラムである。このポリウムホログラムを三次元フーリエ変換(Barton Algorithm)することにより、鮮明な原子像を得ることができる。Fig.1(c) 及び(d) は、それぞれ、実験及び計算によって得られたホログラムから再生した原子像である。ここで計算ホログラムに用いた原子配列モデルは、本来の CaF<sub>2</sub> 構造の Ca を Eu と置換しただけのものである。従って、特段の格子歪みなどは与えていない。二つの原子像を見比べた場合、近接の Ca の原子像に大きな違いがある。Fig.1(c) の Ca 像は明らかに二つに分裂しており、周辺の Ca 副格子が歪んでいることが分かる。この発見は XAFS の結果によってもサ

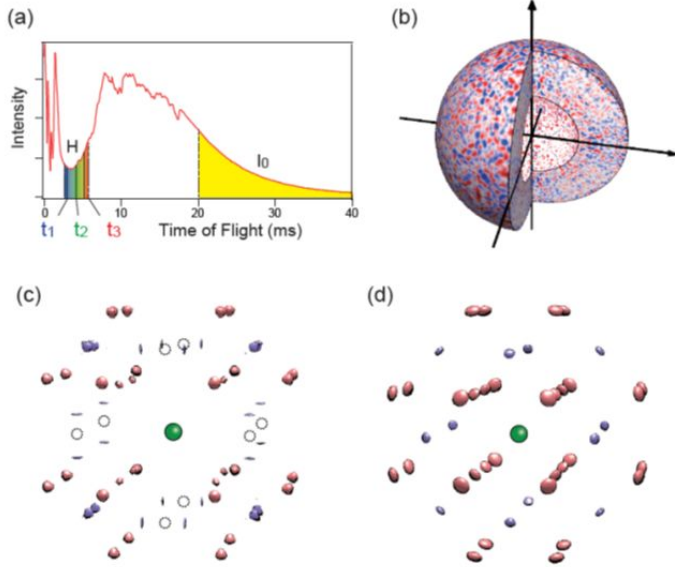


Fig.1 Eu ドープ CaF<sub>2</sub> からのホログラムと原子像。(a): 線強度の TOF スペクトル。(b):ホログラム。(c):実験ホログラムからの原子像。(d):計算ホログラムからの原子像。

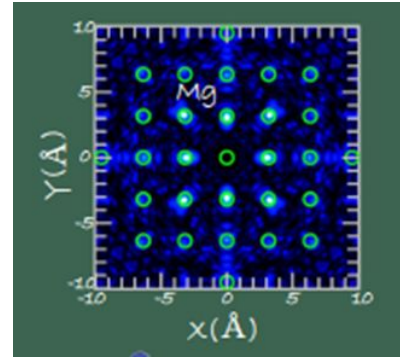


Fig.2 B ドープ Mg<sub>2</sub>Si における B 周りの原子像。丸は、B が Mg 位置に入ったモデルでの予想原子位置。

ポートされている。

最近の成果として、東北大宮崎 Gr との連携研究で、熱電材料である B ドープ Mg<sub>2</sub>Si で B 周りの原子構造の可視化に成功した。Mg<sub>2</sub>Si は安価、安全、軽量というメリットをもつ熱電材料で、その n 型半導体としての性能向上の

ため B をドープする。B が Mg<sub>2</sub>Si のどのサイトにはいるかでキャリアが変わることから、B 位置の制御が重要である。0.75% B ドープ Mg<sub>2</sub>Si に対し実験を行った。Fig.2 は得られた B 周りの原子像で、明瞭な原子像が得られた。この結果、B が Mg 位置に入ったモデルのみが実験結果をよく説明することがわかった。したがって、B は Mg 位置を占めていると考えられる。これは第 1 原理計算の予想とは反するが、B が Mg 位置にはいると n 型となる事とは整合している。今後、第 1 原理計算との比較から、性能向上の議論を進められると期待している。

【課題 2】 Fig.3 は、本領域で製作した新型蛍光 X 線ホログラフィー装置の写真である。大きな特徴としては、従来、最短測定時間が 3 時間程度であったものが 1 時間へと短縮されたことが挙げられる。また、軸の回転ステージの走査スピードが三倍になったことに加え、ディスクリミネーターやスケラーの信号処理が 1GHz と従来の三倍程度のもので選定している。さらに、試料まわりには小型の自動 xyz ステージを組み込んであり、試料位置を微調整することが可能である。このため従来不可能だった 100 μm 程度の微小試料の測定も可能である。

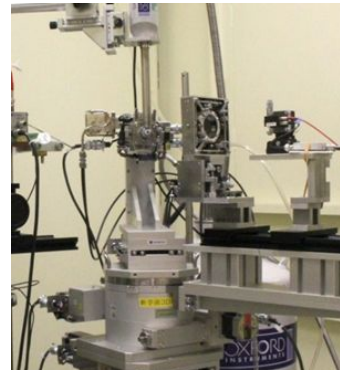


Fig.3 蛍光 X 線ホログラフィー装置。

本装置を用いて、超伝導物質である Ca<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Cy の蛍光 X 線ホログラムの測定を行った。同試料の光電子ホログラフィーの測定は高真空中で行われるため問題にならなかったが、大気暴露によって試料酸化が進行する。このため、グローブボックス内でカプトン膜による試料のシールを行い、Ca 及び K の蛍光 X 線ホログラムの測定を行った。Fig.4(a)に、X 線回折から得られる KC<sub>8</sub> と CaC<sub>6</sub> の結晶構造を示す。Fig.4(b)に Ca-Kα XFH より再生した中心元素 Ca を含む(001)面の原子像を示す。図中には CaC<sub>6</sub> 構造で予想される位置を で示した。比較的強いアーティファクトも観測されるが近接原子は一致しており、Ca 周辺の構造は CaC<sub>6</sub> 構造を形成していることが判明した。Fig.4(c)に、K-Kα XFH より再生した中心元素 K を含む(001)面の原子像を示す。KC<sub>8</sub> 構造の場合に予想さ

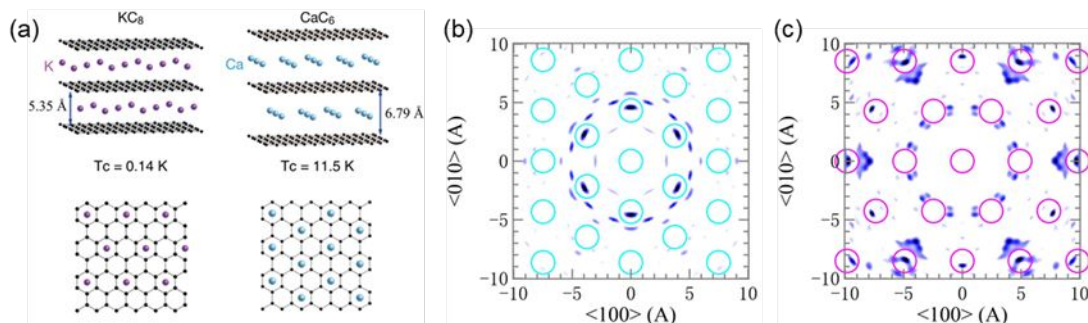


Fig.4 (a) : KC<sub>8</sub> と CaC<sub>6</sub> の結晶構造。(b) : Ca-Kα XFH の再生像。CaC<sub>6</sub> における Ca 元素の位置を で示した。(c) : Ca-Kα XFH の再生像。KC<sub>8</sub> における K 元素の位置を で示した。

れる位置を で示している。第1近接のK原子はほとんど観測されないが、それより遠方には丸内に原子像が見られ、K周辺の構造は $KC_8$ 構造となっていると考えられる。この結果は光電子ホログラフィーの結果と一致する。CaはKとランダムに置換しているのではなく、ある程度偏って存在していることが予想される。

【課題3】生体物質の機能の発現には、金属元素が重要な役割を果たしている。例えば、血液中のヘモグロビンでは、鉄原子が全身への酸素の運搬を担っている。我々は、このヘモグロビンに蛍光X線ホログラフィーを適用するにあたり、試料冷却システムの設置や専用試料ホルダーの作製、ステージの導入等、いくつかの装置的な工夫を施した。その結果、放射線損傷を抑え安定してホログラムを測定できるようになった。一方、ヘモグロビンにおけるヘムの構造に型と型があることや、それぞれユニットセルに8個の異なるサイトが存在することから、鮮明にヘムを再生するためには特殊なアルゴリズムを開発する必要との結論に至っている。従って、ユニットセル内にヘムが2つしか存在しないミオグロビンに着目し測定を行った。ミオグロビンは、筋肉中で酸素貯蔵を担うタンパク質である。Fig.5に、測定されたホログラムから再生したヘムの原子像を示す。ここでは、ヘム面の4回対称性を利用して、比較的良好にヘムの構造が再現されている。次に、蛍光X線ホログラフィーのノーマルモードを用いて、二次元検出器による光化学系II(PSII)のホログラム測定も推し進めてきた。特に、

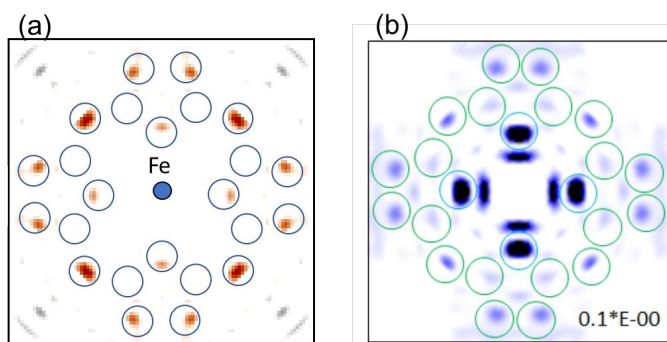


Fig.5 ミオグロビンにおけるヘムの原子像。(a):実験データ。(b):理論データ。

ここでは $CaMn_4$ クラスターにおける $Mn^{3+}$ 及び $Mn^{4+}$ の配置を決定する必要があるために、MnのK吸収端におけるしきい励起を利用した価数選択ホログラムの測定を試みた。測定試料は、S1及びS2状態のPSIIであるが、この状態は放射光に対して極めて不安定であるため、10秒以内に照射位置を移動させるためのシステムも構築した。Fig.6に示すように、価数の違いによる異なるホログラムパターンを観測することに成功した。

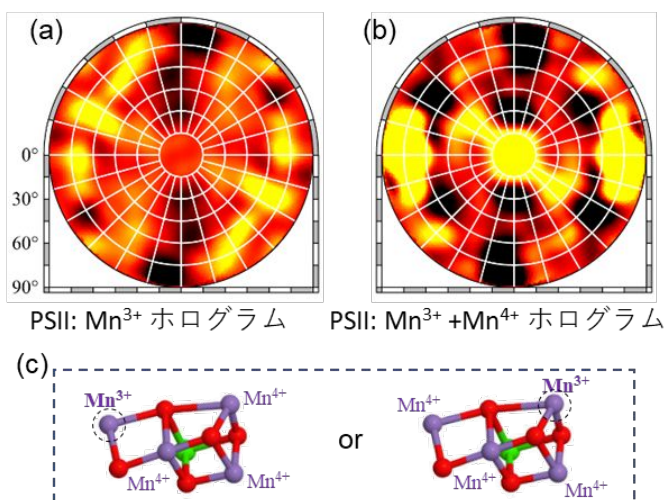


Fig.6 (a): S2状態の $CaMn_4$ クラスターからの $Mn^{3+}$ ホログラム。(b):全Mnからのホログラム。(c):考えられる $CaMn_4$ クラスターの価数配置。

【課題4】固相イットリウム酸化物は $Y_2O_3$ が最安定相で強固な絶縁性を示す。一方、単酸化物であるYOの合成についての報告は皆無であった。福村Grによる、パルスレーザー体積法を用い、固相YOのエピタキシャル膜の合成に初めて成功した。YO薄膜は $Y_2O_3$ と異なり高い電気伝導性を示す。YO薄膜の構造はXRDによって岩塩構造であることが示唆されているが、決定打とはなっていなかった。また、YO薄膜の表層には安定相である $Y_2O_3$ が必ず存在し、TEMの薄片試料作製時においても容易にそれが形成され、YO相自体のキャラクタリゼーションを困難にしていた。我々はYO薄膜と標準試料 $Y_2O_3$ 薄膜のXANESを測定し、Fig.7(a)に示すように、確かにYO薄膜特有の化学シフトがあることを確認した。また、この化学シフトを利用して、YO相のみに起因するホログラムの測定を行った。Fig.7(b)にその結果を示すが、これは入射X線エネルギー17.071 keVで測定したホログラムから再生した原子像である。アーティファクトも少なく、確かにfcc位置にYと思われる原子像が強く再生されている。また、Fig.7(c)は、17.071 keV及び17.084 keVの差分ホログラムから再生した原子像であり、 $Y^{3+}$ 周辺の原子像を表現している。岩塩構造のYOに比べ $Y_2O_3$ は複雑な結晶構造を有しているため、原子像も複雑なものとなっているが、標準試料である $Y_2O_3$ 薄膜のホログラムの結果と良一致を示した。

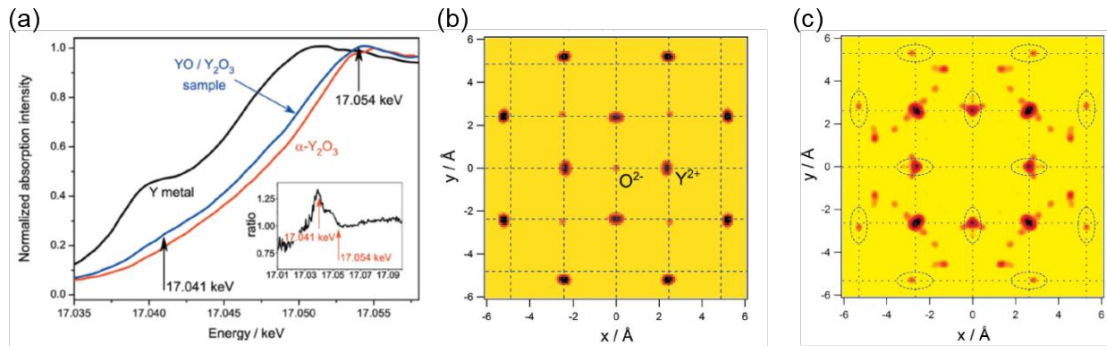


Fig.7 イットリウム単酸化物薄膜の吸収端を利用したホログラム測定。(a):XANES スペクトル。(b): 17.071 keV のX線で測定したホログラムより再生した(002)面の原子像。(c): 17.084 keV 及び 17.071 keV で測定したホログラムの差分より得た  $Y^{3+}$  周辺の原子像。

$YbInCu_4$  は、温度変化により  $Yb^{3+}$  と  $Yb^{2+}$  の割合が変化する価数揺動物質として知られる。 $Yb$  および  $In$  はいずれも面心立方晶形の副格子を構成し、 $Cu$  はそのすき間を埋めている。 $Yb$  の価数は温度を変化させることにより、 $Yb^{3+}$  と  $Yb^{2+}$  の割合が変化する。価数変化の様子は、Fig.8(a)の XANES スペクトルにも  $Yb^{2+}$  を示すプレピークの大きな温度変化としても現れる。黒色は室温、赤色は 7 K における結果を示し、8941 eV 付近に見られる肩の部分が  $Yb^{2+}$  による構造を示す。この肩の大きさから  $Yb^{2+}$  の割合を概算でき、35% くらいの値を示す。XFH 実験は、入射 X 線エネルギーを、 $Yb^{2+}$  を励起させる 8.941 keV と  $Yb^{3+}$  と  $Yb^{2+}$  の両方を励起させる 8.949 keV に設定して行った。Fig.8(b)及び(c)は、L1 正則化のスパース・モデリングを用いた解析の結果を示す。(b)においては、中心原子に対して隣接原子のイメージは、動径および角度の両方向に大きく広がっており、十字の形状をしている。それに対して、(c)では理想的な原子位置にほぼ正確に球形のイメージを観測できた。 $Yb^{2+}$  原子は  $Yb^{3+}$  と比較して原子サイズがかなり小さいため、 $Yb^{2+}$  原子のまわりに大きな自由体積が生じると考えられる。このとき、 $Yb^{2+}$  中心原子は格子点には存在せず、常に近接原子の方向にシフトしているとすれば、 $Yb^{2+}$  中心原子から見た近接原子は、Fig.7(b)に示すように十字形になると考えられる。

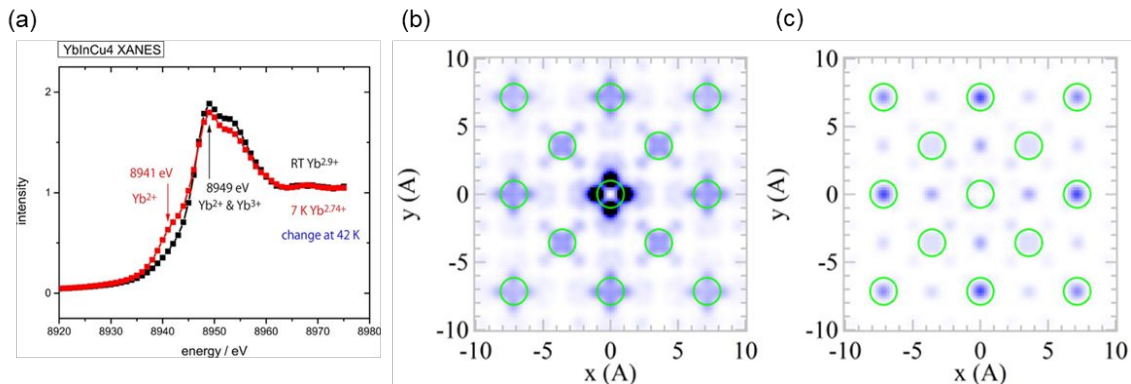


Fig.8  $YbInCu_4$  の  $Yb$  L3 吸収端を用いた価数選択ホログラム測定。(a):XANES スペクトル。(b): 8.941 keV の X 線で測定したホログラムより再生した原子像。(c):8.949 keV で測定したホログラムによる原子像。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 55 件)

T. Nishioka, et al., "In-plane positional correlations among dopants in 10H type long period stacking ordered  $Mg_{75}Zn_{10}Y_{15}$  alloy studied by X-ray fluorescence holography", *Materialia* 3 256-259 (2018). 査読有り

T. He, et al., "Pressure-induced superconductivity in  $Ag_xBi_{2-x}Se_3$ ", *Phys. Rev. B* 97, 104503 (2018). 査読有り

S. Hosokawa, et al., "Impurity position and lattice distortion in a Mn-doped  $Bi_2Te_3$  topological insulator investigated by x-ray fluorescence holography and x-ray absorption fine structure", *Phys. Rev. B* 96, 214207 (2017). 査読有り

J. R. Stelhorn, et al., "A valence-selective X-ray fluorescence holography study of an yttrium oxide thin film", *J. Appl. Cryst.* 50, 1583 (2017). 査読有り

K. Hayashi, et al., "Multiple-wavelength neutron holography with pulsed neutrons", *Sci. Adv.* 3, 1700294 (2017). 査読有り

〔学会発表〕(計 80 件)

K. Hayashi, "Element-selective structural analyses of disordered system by X-ray fluorescence holography", International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom 2018 (Kumamoto University, Kumamoto) Nov. 2018. (Invited talk)

K. Hayashi, "Element-selective structural analyses of disordered system by X-ray fluorescence holography", International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom 2018 (Kumamoto University, Kumamoto) Nov. 2018. (Invited talk)

K. Hayashi, "Element-selective structural analyses of disordered system by X-ray fluorescence holography", International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom 2018 (Kumamoto University, Kumamoto) Nov. 2018. (Invited talk)

細川伸也、「スパースモデリングを用いたトポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  にドーパされた Mn の局所構造解析」、日本結晶学会 2018 年度年会 (東京工業大学 岡山キャンパス) 2018 年 11 月 10-11 日 (招待講演)

林好一、「蛍光 X 線ホログラフィーによる電子材料ドーパントの構造評価」、第 37 回電子材料シンポジウム (ホテル&リゾート長浜、滋賀県長浜市) 2018 年 10 月 (招待講演)

〔図書〕(計 3 件)

林好一(分担執筆)、「新版 X 線反射率入門」(講談社、桜井健次 編著、2018 年 6 月 29 日)、7.5.1-7.5.6 項、8.3 節、p.132 コラム

林好一(分担執筆)、「機能構造科学入門-3D 活性サイトと物質デザイン-」(丸善出版、大門 寛、佐々木裕次 監修、2016 年 7 月 30 日)、第二章

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等：<http://www.3d-activesite.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：細川 伸也

ローマ字氏名：Shinya Hosokawa

所属研究機関名：熊本大学

部局名：大学院先端科学研究部

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：30183601

研究分担者氏名：大山 研司

ローマ字氏名：Kenji Ohoyama

所属研究機関名：茨城大学

部局名：理工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：60241569

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：木村 耕司

ローマ字氏名：Koji Kimura

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。