Hydrogenomics

Vol. 9
2021

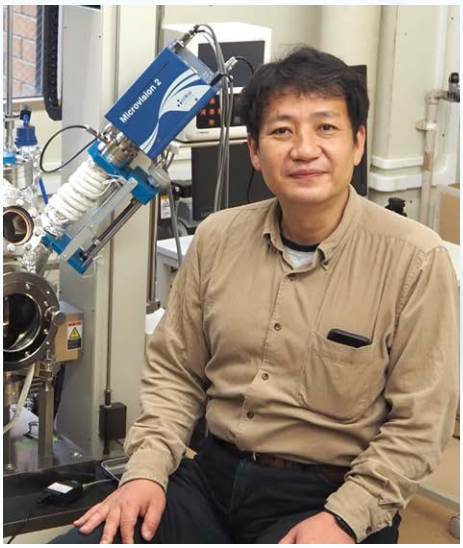
変幻自在な**水素**を「**使いこなす**」ためのサイエンス

Hydrogenomics
News Letter

CONTENTS

P1 A02 計画研究紹介
P3 A03-2 計画研究紹介
P5 A04 計画研究紹介
P7 A05-2 計画研究紹介
P9 第二期公募研究紹介
P13 若手サイエンティスト紹介
P14 日本化学会 第101春季年会 コラボレーション企画 ／
第7回若手育成スクール・全体会議 ／ 研究ハイライト
P15 今後の予定

https://www.hydrogenomics.jp



研究分担

計画研究 A02「局在水素によるヘテロ界面機能の強化」

東北大学　教授　秋山 英二

～界面機能の強化による高強度鋼の創製～

金属構造材料に水素が「水素脆化」をもたらすと耳にしますが、金属中の水素の挙動について詳しく教えていただけますか。

まず水素脆化ですが、ボルトやワイヤなど応力のかけられた金属構造材料中に環境から侵入した水素が脆性的な破壊を引き起こす現象です。高強度鋼の水素脆化に対する感受性は、強度が増すほど高くなる傾向が見られますので、さまざまな金属材料の高強度化が進められる中で解決すべき問題です。また水素エネルギー利用が進められる中で、蓄圧容器や配管等の安全の確保のためにも信頼性の確保は重要です。例えばボルトなどの構造材料の例では、水素が実使用環境中で取り込まれる原因は腐食です。金属が酸化される際に失われる電子は酸素の還元や水素発生反応に消費されます。水素発生反応の中間体である吸着水素は再結合すると水素ガスとなりますが、吸着水素の一部が金属中に取り込まれます。水素ガス中でも金属表面で解離吸着した吸着水素を経由して水素が金属中に取り込まれます。いずれの場合でも中間体は吸着水素で、取り込まれた吸収水素は、原子状と考えられます。

さてこの金属中に取り込まれた水素は全ての元素の中で最も小さな元素であり、室温でも金属の格子間を拡散することができます。金属組織中には、転位や粒界、空孔、空孔クラスターなどさまざまな格子欠陥や種々の炭化物など析出物が混在していますが、これらと水素との結合は格子中よりも強く、水素をトラップします。これらの水素と結合するサイトは、水素トラップサイトと呼ばれます。金属中に取り込まれた水素は、種々の水素トラップサイトと水素との結合エネルギーや、サイトの密度に応じて金属組織内に分配されます。結合や水素量を求めるためには、我々は昇温脱離分析を用いた解析をしています。

水素がこのような金属組織内を拡散する場合には、種々の水素トラップサイトへの吸着・脱離を繰り返しながら移動することになりますが、比較的浅い水素トラップに結合した水素は室温でも移動が可能で、拡散性水素と呼ばれます。一方、例えば鋼の熱処理の際に取り込まれ、深い水素トラップに結合している水素は非拡散性水素と呼ばれます。水素脆化を引き起こす元である水素は、拡散性水素であると考えられています。また水素の分布に応力状態も影響を及ぼします。静水圧応力が高く、格子が開いたところで水素はより安定に存在しますので、そこに拡散し集積します。例えば荷重をかけたボルトの場合、そのねじ底から少し奥に入った部分での応力が高く、加えて水素が集積する効果もあり、き裂が発生し破壊起点となります。水素脆化の機構に関しては、格子脆化理論、吸着水素誘起転位放出理論、水素助長局所塑性変形理論、あるいは水素助長塑性誘起空孔理論など諸説ありますが、水素がどのように拡散し何処に集まっているかを可視化することは水素脆化の理解に大きく貢献するものと考えます。

水素の存在状態を知る方法として、Ir錯体を用いた新規な水素可視化法を開発されましたね。肉眼でも水素の位置情報を得られるのでしょうか。

ハイドロジェノミクスのA04の藤田先生の作られたIr錯体は、元々は脱水素反応用の触媒ですが、水素ガスと容易に反応してヒドリド錯体となり色が変化します。つまり肉眼で水素と反応したことが確認でき金属表面上にこのIr錯体を堆積させることにより、金属内部から拡散してきた水

素の位置情報を得ることが可能です。これまでに水素マイクロプリント法、銀デコレーション法、トリチウムオートラジオグラフィーや二次イオン質量分析法（SIMS）など様々な水素可視化法が使われています。しかし、ほとんどの方法は観察に走査電子顕微鏡（SEM）あるいは特殊な装置を用いるものでした。また多くの方法では水素透過の経時変化を観察することが困難でした。Ir錯体を用いた水素可視化の位置分解能はSEMやSIMSを用した方法には及ばず、現状サブミリメートルスケールですが、水素を肉眼によって捉えることが可能で、かつ経時変化の観察も可能という利点があります。水素透過量の定量評価は、現在の実験では、市販のデジタルカメラで撮影した画像のRGB値や明度を指標として評価を行なっており、特殊な装置を必要とせず簡便であるという利点があり、応用の幅も広いと考えます。

光学顕微鏡を用いると、さらに分解能の高い水素のマッピングが可能となりますので、顕微観察が可能となるような微視的に均一なIr錯体層の形成手法についても検討を行なっています。Ir錯体を用いた水素可視化は、一方で大面積での水素可視化も可能です。Ir錯体層と下地金属との間には、水素の再結合反応促進のためPdめっきを施しています。このため、Pdめっきが可能な範囲であればという条件はありますが、実部品、極端にはラインパイプのような大型の部材の大面積への適用も可能で、目視・撮影によるオンサイトでの水素検出が可能であると考えています。

多くの計画研究と連携して研究をされていますね。手応えはいかがですか。

Ir錯体を用いた水素可視化は、ハイドロジェノミクスが繋いだ異なる分野の出会いによって成功した例と思います。水素可視化については、A02の一杉先生、A03-2の樋口先生、A03-1の森本先生、A04の吉信先生等のグループとの連携を通して、手法の改善や、さらに新奇な手法の開発も目指しています。

また、水素脆化を考える際に、材料中の応力分布などは重要な要素となりますが、応力分布については計算的な方法の他、A01の齋藤先生のグループとの連携により放射光によるX線回折を用いた測定も行っています。さらに、数GPaで水素化した鉄の圧力を減少させる過程での変態挙動に関してA01の齋藤先生、折茂先生グループとの連携もあります。放射光のような大掛かりな設備を連携の中で活用できるというのは大変有り難いことです。

我々が水素脆化の研究に用いてきた手法が馴染みのない分野で役に立つというケースもあります。前述のように水素の定量やトラップ状態を見るために昇温脱離分析を用いていますが、これはA02の宇佐美先生のグループで開発している太陽電池の中の水素の分析に活用していただきました。公募研究で参加されている大山先生の研究にも電気化学的な水素チャージ方法が役立ちそうです。技術を提供するだけでなく、これらをきっかけに研究内容の一端でも勉強させていただきますと、我々の視野も広がってさらに何か新しい研究の芽が見つかるのではないかと期待します。現状の連携や、今後これも試してみたいという候補など色々ありながらなかなか手を出しきれていないものもありますが、今後さらに進めたいと思っています。

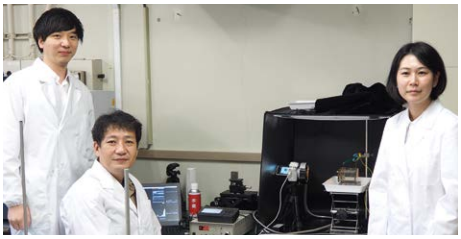
総じて、手応えとしては、意外なところにネタがあり、思いがけない研究の発展性があり、面白いなと感じております。このような自由度の高い連携の場を設けていただいた折茂先生はじめとする先生方に感謝いたします。

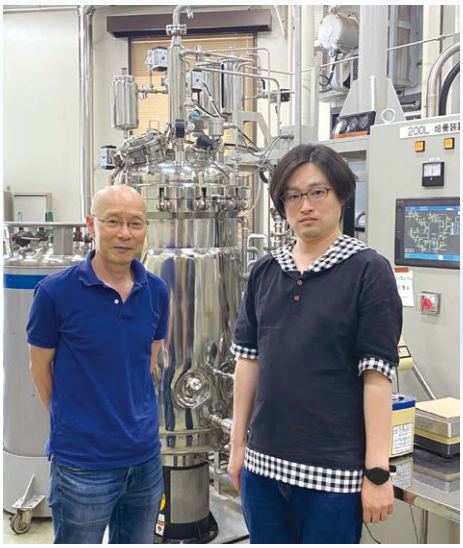
秋山先生の研究環境、研究室についてお話しいただけますか。

研究室は部門教授として秋山が物質・材料研究機構から移って着任したのが2016年の4月で、その後、教員としては北條助教が岩手大学から、小山准教授が九州大学から、またそれまでポスドクであった味戸さんが最近助教となりました。金属の材料科学を基盤とするそれぞれの専門性を有する研究者が集まっています。研究室立ち上げの頃と比べて人員も増えて、現在、上の4人の職員に加えて、ポスドク1人、客員教授2人、秘書1人、博士後期課程6人、博士前期課程6人、研究生2人、学部4年生2人という構成になっています。うち外国人は客員教授1人、学生7人です。また女性は助教1人、客員教授1人、秘書1人、博士後期課程1人です。もうそろそろ3年生の配属が決まり、定員通りであれば2名加わることになります。

物質・材料研究機構、岩手大学、九州大学からそれぞれが移設した装置に競争的資金で導入した装置を加えて、鍋釜以上にだいぶん設備も整ってきました。居室や実験室のエアコンなどもようやく一通り設置しました。

研究課題としては、主なところは高強度鋼の水素脆化に関するもので、ハイドロジェノミクスでの連携研究の藤田先生とのIr錯体を用いた水素可視化や齋藤先生との水素脆化試験用の試験片内の応力分布の放射光を用いた測定などはこの水素脆化課題の中に含まれます。一方、福島第一子力発電所の廃炉に関連して、放射線照射環境での金属材料の腐食に関する課題などにも取り組んでいます。





研究分担

計画研究 A03-2「高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる新発想デバイスの設計」

兵庫県立大学大学院理学研究科　教授　樋口 芳樹
兵庫県立大学大学院理学研究科　助教　西川 幸志

～タンパク質内高効率プロトン移動機構の解明～

生物は細胞の中でヒドロゲナーゼを使って水素をどのように利用しているのでしょうか？

はじめにヒドロゲナーゼ研究初期の歴史を簡単に紹介しておきます。ヒドロゲナーゼという酵素の存在を報告したのは、Marjory Stephensonという英国ケンブリッジ大学の女性の生化学者でした（1931年）。彼女は、王立協会フェローに選ばれた最初の2名の女性研究者のうちの1人です。彼女等は川底の泥の微生物を水素依存的に嫌気培養することで、硫酸イオンが硫化水素に還元される等の現象を定量的に調べ、その反応を触媒している酵素を「ヒドロゲナーゼ」と命名しました。

ヒドロゲナーゼをエネルギー代謝酵素として利用する微生物は、地球上の酸素が希薄であった太古の昔に出現していました。これらの微生物は水素を取り込んでヒドロゲナーゼで分解し、その還元力と水素原子で生命活動に必要な新規の化合物を合成し、また、特定の化合物をエネルギーの高い還元型に変換していたと思われます（**ヒドロゲナーゼによる水素分解**）。上記反応を効率よく進めるために他の触媒作用をもつ酵素と複合体を作り、より効率的な酵素に進化したヒドロゲナーゼもあります。太古の昔では、最終電子受容体は酸素ではなく、硫酸塩や硝酸塩でした（硫酸呼吸/硝酸呼吸）。

ヒドロゲナーゼは今でも主に嫌気的な環境を好む微生物に多く見られます。このような微生物は、地球表層の酸素濃度が上がるにつれて地中や海中の酸素濃度の低い環境で生育するようになりました。地球表層で酸素濃度が上がった結果、生命活動が多様化し、今日では硫酸呼吸などよりも効率の良い酸素呼吸が標準となりました。そして、それらの生物の代謝による化合物や死骸が蓄積し、水素よりももっと効率の良いエネルギー源（栄養素）が得られるようにもなりました。嫌気性微生物においても水素以外の物質からエネルギーを得た場合には、過剰となったエネルギー（還元力＝電子）をヒドロゲナーゼによって水素分子として大気中に放出するようになりました（**ヒドロゲナーゼによる水素合成**）。一方、ヒドロゲナーゼを持つ嫌気性微生物の中にも酸素濃度の高い環境にも順応したものが出現してきました。それらは火山周辺の沼地や海面付近の低濃度の水素と二酸化炭素などを栄養源とし、また最終電子受容体としては酸素を利用して生育するものも現れました。

ヒドロゲナーゼの細胞内での役割としては、上記以外に細胞膜内外のプロトン濃度勾配の制御があると考えられています。高等生物は、ミトコンドリアの膜内外のプロトン濃度勾配を利用して、細胞内エネルギーの通貨（ATP）を合成します。ヒドロゲナーゼもプロトン濃度勾配によるATP合成に関与していると考えられています。

生体系ヒドロゲナーゼを用いた、核スピン異性体比その場計測による反応解析法の確立について、詳しく教えてください。

ヒドロゲナーゼの触媒反応は、1）酵素分子内のガスチャネルにおける気体の拡散、2）水素結合ネットワークを介したプロトンの輸送、3）鉄硫黄クラスターを介した電子の伝播の3つの「ステップ」から成ります。触媒反応機構を解明するためには、これらを総合的に解析する必要があります。ヒドロゲナーゼは、水素の分解・合成反応に加えて、水素/重水素同位体交換反応、パラ/オルト核スピン異性体変換反応を触媒することが知られています。同位体交換反応では、電子の授受は行われず、また核スピン異性体変換反応においては、ガスの拡散のみが影響すると考えられます。これらの3つの触媒反応では、前述の3つの「ス

テップ」の組み合わせが異なることから、各触媒反応を比較することで、触媒反応機構解明のための知見が得られると期待されます。従来の方法では、これら同位体交換・スピン異性体変換を同時に観測することができず、ガスクロマトグラフィーや質量分析などを組み合わせたものでした。また、反応セルから気体を採取するため、測定点数を増やすことや連続測定が不可能でした。ラマン散乱法では、レーザーを反応系の気相部分に照射し気体からの散乱光を観測して気体の情報を得ます。ひとつのスペクトルから水素の同位体および核スピン異性体の情報が得られ、また、気相中の基質を採取することなく連続測定することでそれらの増減の精密観察が可能です。

本測定装置を用いて、硫酸還元菌由来のヒドロゲナーゼによる同位体交換反応を測定しました。反応セルにヒドロゲナーゼのH_2O溶液とD_2を封入し連続測定したところ、D_2は指数関数的に減少し、HDは途中まで増加しその後減少に転じ、H_2は時間経過に伴って増加している様子を、反応開始から終了まで詳細に観測することができました。酵素濃度依存性を調べた実験では、いずれの酵素濃度においても同形状の時間変化プロファイルが観測されました。このことから、H_2が生成されるには、分子内で$D_2 \rightarrow HD \rightarrow H_2$の2段階の反応が起こっていることがわかりました。本装置では、セル内の酵素に直接高輝度の励起光を照射しないため、酵素は変性・失活を免れます。これまでに本装置を用いて、ヒドロゲナーゼを対象に水素/重水素同位体交換反応を追跡し、今まで知られていなかった酵素反応機構が見えてきています。今後はHとDを取り換えた反応系や、パラH_2やオルトD_2を基質とする反応系で同位体交換反応や核スピン異性体変換反応についての詳細を調べ、本酵素の触媒反応機構を明らかにしていく予定です。また、難溶性の気体分子（N_2やCH_4など）を基質とする酵素の触媒活性定量へ応用することも考えています。

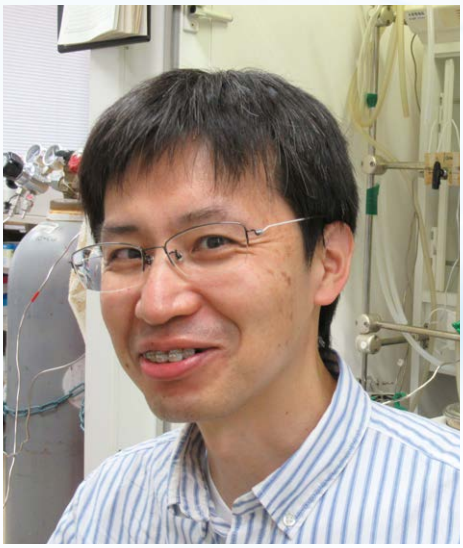
樋口先生はハイドロジェノミクスメンバーのなかで、「生物学」からの参画ですね。生物学-物理学-化学-材料学等の連携による、水素の新たな物性・機能の研究について教えてください。

私は「生物学からの参画」と言うよりは、物理化学的な研究手法で「生物試料を研究している者からの参画」と言うべきなのですが、生物による水素利用の原理やしくみを解明するには、ヒドロゲナーゼの触媒活性部位のみを調べても研究の視野が狭くなってしまいます。活性部位は$NiFe(CN)_2CO\text{-}Cys_4$という奇妙な金属錯体でした。その構造をまねて合成された化合物は、酵素と同様の性質を示しましたが、触媒活性全体として評価すると酵素よりもずっと劣っています。ヒドロゲナーゼは、細胞内システム内に限った話ですが、水素の分解合成反応、電子伝達、プロトン輸送、水素の運搬の全てが同期して、かつ、効率よく触媒反応が進むように設計された、いわばミクロの世界の「精密工場」です。従って、活性部位だけを研究するのではなく、生物学、物理学・化学（分析化学・合成化学・電気化学・理論化学）の様々な視点から分子全体をシステムとして観察する必要があります。まさに、このハイドロジェノミクスでこそ、その連携が可能です。実際、核スピン異性体比その場計測による反応解析法の確立は、A05-1の福谷先生と連携することで大きく進展しようとしています。水素の性質とその効果的利用法は生体触媒のヒドロゲナーゼが知っており、それを最大限に利用しています。それを解き明かして行けば、生物の研究から、新たに物理学・化学の分野に水素の利用方法などについての新しい研究課題を提供することも可能なのではないかと思っています。

最後に研究室の紹介をしていただけますか。

私達の研究室は、大型放射光施設・SPring-8から徒歩で30分程度の位置にあり、X線結晶解析を主たる研究手法とする我々構造生物学者にとっては地の利があると言えます。また、キャンパスには全自動の大型培養システムが設置されており、研究対象としている特殊な微生物由来のヒドロゲナーゼを大量に調製することができる等、本研究を展開するための設備はほぼ完璧に揃っています。当研究室には、現在、専任教員（教授、准教授、助教）3名、博士研究員1名、技術員2名、事務補佐員1名と4年生が6名在籍しています。私が来年3月で定年退職するため、今年から大学院生はいないのですが、これまでは常時10名ほどの大学院生が在籍していました。これまで、教員が諦めかけていたのに大学院生が諦めずに続けた結果、大きな成果として成就した研究がありました。「諦めずに続けてそして見逃さないこと」の重要性を学生に教えてもらいました。毎年、4月には歓迎BBQ大会を、秋には近畿地区の結晶学研究室対抗のソフトボール大会を、12月にホテルで泊まり込みの中間報告会をして自分達の手料理で懇親会をするようなイベントをいくつかやっていました。しかし、新型コロナ感染症拡大のため昨年から楽しいイベントを一切開催できていません。私が退職するまでに元の状態に戻るのは難しそうです。

研究室の集合写真：
昨年6月に撮影した集合写真で、学生は大学院生が5名（博士後期1名、前期4名）と学部生6名の11名が在籍していました。



研究分担

計画研究 A04「高活性水素の精密制御による新規反応プロセスの創出」

理化学研究所　専任研究員　**島 隆則**

～ヒドリドクラスターによる新規反応の開発～

ヒドリドクラスターを用いた小分子の活性化と変換反応について研究をされていますね。窒素分子の活性化と変換反応について教えてください。

水素と遷移金属が結合した遷移金属ヒドリド種を、分子内に複数含むヒドリドクラスターを使って、温和な条件で安定な小分子を化学的に有用な物質へ変換することに興味を持っています。遷移金属に結合した水素は、その遷移金属の電子状態によってプロトン（H^+）からヒドリド（H^-）まで多彩な電子状態をとっています。このため、様々な基質に対して高い反応性をもつことが知られています。

例えば、窒素分子（N_2）からアンモニア（NH_3）への変換反応には、結合を切断するための電子と、水素化のためのプロトンが必要になります。現状では、工業的アンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法のように、鉄触媒存在下、N_2と電子源・プロトン源となるH_2の混合ガスに高いエネルギーをかける必要があったり、あるいは分子触媒と特殊な還元試薬やプロトン源を使ってN_2を活性化する必要があります。一方で、ヒドリドクラスターを用いれば、ヒドリド自身が電子源、プロトン源として作用することで、特殊な還元剤やプロトン源を必要とせず、温和な条件でN_2を切断・水素化できると期待されます。

実は、このようなヒドリドクラスターに対する「思い」は学生時から持っていて、一貫してヒドリドクラスターの研究に取り組んできましたが、これまでN_2と反応するようなものには出会えませんでした。しかし、4族遷移金属のヒドリドクラスターの合成研究を進めているとき、チタンを使って作ろうと窒素雰囲気下のグローブボックスで反応を行ったところ、偶然にもN_2が取り込まれたものができてきました。そこで、どうやってN_2が活性化されたのか、詳しく調べるため、グローブボックスをアルゴンで満たして、N_2がない状態にして、ようやくチタンヒドリドクラスターの合成に成功しました（図1中央）。

このヒドリドクラスターは、N_2と常温・常圧で反応し、特殊な試薬の添加なしで、切断・部分的な水素化を達成しました（図1左）。反応メカニズムの詳細を調べたところ、この反応が、複数のチタンとヒドリドによる「巧妙な連携プレー」によるものであることがわかりました。すなわち、ヒドリドの電子を用いてN_2が切断され、さらに、ヒドリドが複数のチタンに電子を受け渡し、自らはプロトンとして窒素を水素化していることが明らかになりました。分子レベルでここまで明らかにした例はなく、不均一系のハーバー・ボッシュ法の反応機構解明にも知見を与える成果ではないかと思います。また、ハーバー・ボッシュ法はアンモニア合成に特化したプロセスですが、本ヒドリドクラスターを用いれば、窒素分子から工業的に重要なニトリルの直接合成も可能であり、様々な窒素を含む有機化合物への変換反応の開発につながっていくものと思われます。このあ

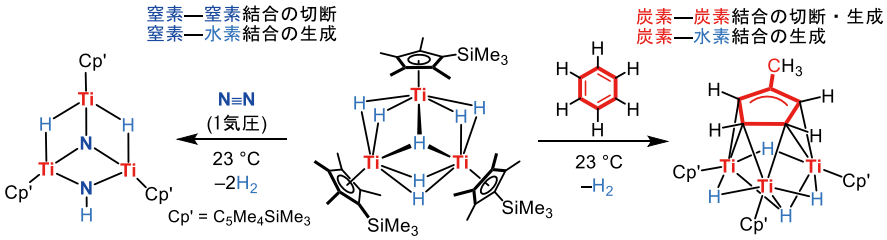


図1 チタンヒドリドクラスターによる窒素分子、ベンゼンの活性化

図2 グローブボックスで作業するZhuo研究員と

たりは、本領域における「水素—電子カップリングによる多様な物質変換に関する研究」にも関連しますし、研究室で一緒に研究している若手サイエンティストのQingde Zhuo研究員（図2）とともに今後最も注力していきたい研究テーマの1つです。

バイオマスなど天然資源の中に豊富に存在する、芳香族化合物についてはいかがでしょうか。

石油やバイオマスなどの天然資源の中には、ベンゼン環を含んだ芳香族化合物が豊富に存在します。これら芳香族化合物の炭素-炭素結合の切断反応は、天然資源からガソリンや基礎化学品として有用な化合物を生成するために重要な反応です。しかし、ベンゼン環は非常に安定で、その炭素-炭素結合を切断するためには、多くのエネルギーを消費します。これまでいくつかの構造明確な分子錯体を用いて、選択的な炭素-炭素結合切断反応が報告されていますが、ベンゼン環の炭素-炭素結合切断反応は報告されていませんでした。

先ほど述べましたチタンヒドリドクラスターが、最も安定なN_2を切断・水素化できることから、これを用いたベンゼンの活性化と変換反応にも挑戦しました。その結果、室温下でベンゼンの炭素-炭素結合切断と六員環の骨格変換反応が起こることがわかりました（図1右）。本反応では、ベンゼン分子が部分的に水素化され、六員環から五員環へと環骨格が変化しています。同様にして、同じ芳香族であるピリジンとの反応では、温和な条件下で2か所のC-N結合切断反応によるピリジン環の開裂と、脱窒素化が起きました。分離した炭素骨格は環状のシクロペンタジエンとして回収することもできます。

これらの結果は、構造明確なヒドリドクラスターによるはじめての芳香族化合物の安定結合切断と骨格変換反応であり、工業的なクラッキング反応や脱窒反応のプロセス解明に知見を与え、また新しい触媒デザインの一助ともなり得ます。

新規水素クラスターの創製も期待しております。新たに取り組んでいる研究があれば少しだけご紹介いただけますか。

多様な反応性を有するチタンヒドリドクラスターですが、問題点もあります。例えば、N_2との反応で得られるチタン-窒素結合が非常に強く、この結合を切って触媒的に回すときのネックになっています。そこで1つのアプローチとして、チタン以外の金属や、支持配位子などを変え、いろいろチューニングして反応活性を検討していく必要があります。

最近、6族遷移金属のクロムヒドリドクラスターがN_2を常温・常圧で切断・水素化することを明らかにしました。本反応においても、ヒドリドが電子源・プロトン源としてN_2を切断・水素化していることを実験的・理論計算的に明らかにしました。一連の反応プロセスは、チタンヒドリドクラスターと非常に類似していますが、チタン-窒素結合よりも、クロム-窒素結合が水素に対して高い反応性を示すことから、水素化による窒素成分の脱離、すなわちアンモニアの生成とヒドリド種の再生による触媒化が本系では期待できます。

もう1つ、本領域の先生方との連携研究によるアプローチも魅力的です。例えば、A04吉信先生らの水素透過金属膜とヒドリドクラスターを組み合わせれば、連続的に高活性水素をクラスターに供給できる可能性があります。現在、不安定錯体を測定するための環境整備や、安定な分子クラスターを用いての結合解析など、本格実験に向けて準備が整いつつあります。また、A04藤田先生らのイリジウム触媒によりヘテロリティックに開裂した高活性水素を使ったクラスターの水素化も期待できます。本領域には、魅力ある水素研究を進めている先生方がたくさんいらっしゃいますので、一緒に連携して、温和な条件で高難度の物質変換を実現する新しい反応場の構築に取り組んでいきたいと思っています。

最後に、島先生の短期的、長期的研究目標を教えてください。

これまで進めてきた研究の結果から、ヒドリドクラスターが、高難度の物質変換反応の鍵になってくるのは間違いないと思います。同種、異種金属など様々な遷移金属と適切な支持配位子を組み合わせた多彩なヒドリドクラスターの合成が大事になってくると思います。また、これまでの有機合成では、ハーバー・ボッシュ法で得られたアンモニアを原料にして、多くの含窒素有機化合物が合成されています。この手法を一変し、N_2を使って様々な有機化合物の合成に組み込めたら、革新的な合成プロセスになります。特に、ヒドリドクラスターは様々な炭化水素類などの有機基質との反応が知られており、N_2の活性化と組み合わせることで、温和な条件で含窒素有機化合物の合成に応用できるのではないかと期待しています。

将来的には、ヒドリドクラスターを用いた触媒的な常温・常圧アンモニア合成、含窒素有機化合物合成が達成できたら素晴らしいと思います。そのために、生成物であるアンモニアや含窒素有機化合物を系内から速やかに出さなければなりません。フラスコの中で反応を行うのでなく、固体触媒を用いて流通系の反応プロセスなど、新たな手法を使う必要があるかもしれません。これらに対応すべく、研究室では、N_2やアルゴンで満たした複数のグローブボックス、NMR、X線構造解析等の分析装置、認定済みの高圧水素設備やフローリアクターなどそろえています。先ほどご紹介したZhuo研究員を始め、優秀な博士研究員らが関連研究に一生懸命取り組んでいます。本領域の先生方との連携研究のような新たなアプローチも含めて、これらの中から新しい芽が出てくるよう、日々努力していきたいと思います。

研究分担

計画研究 A05-2「水素の先端計算による水素機能の高精度予測」

大阪大学　准教授　濱田 幾太郎

～第一原理計算と反応ダイナミクス～

濱田先生は、計算手法・プログラム開発の専門家でいらっしゃいますが、ハイドロジェノミクスでは、具体的にどのような基盤構築に取り組んでいらっしゃるのですか。

私は密度汎関数理論（DFT）に基づく電子状態計算コード、いわゆる第一原理計算コードの開発を行い、それを様々な分子・物質、それらの界面に適用してきました。特に私は大阪大学の森川良忠教授が中心となって開発を進めているSTATE（https://state-doc.readthedocs.io/）というプログラムに深く関わっています。STATEは平面波基底と擬ポテンシャル法を用いたDFTコードで、表面・界面を中心として様々な系の研究に用いられてきています。またこれまで多くのスーパーコンピュータを用いたプロジェクトに参加し、最近では「富岳」上での最適化が進められており、大規模DFT計算のための開発が継続的に行われてきています。STATEには有効遮蔽媒質（ESM）法と呼ばれる方法が実装されており、スラブモデルを用いた表面・界面の高精度な計算が可能です。ESM法を用いることで帯電スラブ、あるいは電場印加下におけるスラブの計算が可能であり、電気化学界面における化学反応の研究にも用いられてきました。さらに最近ではESM法とRISMと呼ばれる溶液理論を融合した、ESM-RISM法の導入を進めています。ESM-RISM法の導入により溶媒効果・電極電位の効果をより精密に考慮した電気化学環境における電極界面のシミュレーションが可能になると考えています。STATEコードはまだ完全にはオープンソース化はされていませんが、年に2回（9月、2月/3月）に大阪大学で実施しているＣＭＤワークショップ（https://cmdworkshop.sakura.ne.jp/index.html）でコードの利用方法の指導とコードの配布を行っています。CMDワークショップではSTATEだけではなく、大阪大学を中心として開発されている多くのコードの使い方を開発者から直接学ぶことができます。最近ではマテリアルズインフォマティックスコースも追加され、原子論的シミュレーションにとどまらない幅広い計算コードの使い方を学ぶことが可能です。第一原理計算コードを使用したことが無い方でもビギナーコースに参加してUnix/Linuxの使い方から学ぶことができます。CMDワークショップは一週間（月曜日-金曜日）開催され、全日程の参加が必須ですが、どなたでも無料で参加することができます。コロナ禍の現在は難しいですが、CMDワークショップには大学だけでなく企業からの参加者も多く、異分野交流の場ともなっています。

ハイドロジェノミクスではDFTを中心とした第一原理計算手法による反応ダイナミクスの研究を進めています。これまでは不均一触媒反応に関連する分子の吸着と反応を中心に研究を進めています。分子の表面吸着においてはファンデルワールス力が重要であると考えられていますが、DFTにおいて電子間の多体相互作用を記述する交換相関汎関数について一般的に用いられている局所密度近似（LDA）、一般化勾配近似（GGA）はファンデルワールス力を精度良く記述できないことが知られています。私はファンデルワールス密度汎関数（vdW-DF）と呼ばれる汎関数に着目し、新しいvdW-DF汎関数の形（rev-vdW-DF2）を提案しました。rev-vdW-DF2は小分子、無機・有機固体、層状物質、さらには金属表面上における分子吸着のエネルギーと構造の高精度な記述が可能であることが分かっています。これまでにrev-vdW-DF2を様々な表面分子吸着系へ適用し、可能であればより厳密なDFTを超える高精度計算を用いた計算を行い、その精度検証も進めています。さらに分子の吸着状態だけではなく表面反応のシミュレーションにrev-vdW-DF2を適用し、活性化障壁の評価と反応速度論の議論も行い、汎関数のさらなる精度検証を進め、vdW-DFを基盤とした触媒反応シミュレーションの基盤構築を進めています。

従来より高精度な計算手法の開発と水素系に関する応用に関して、現在進めている研究をご紹介いただけますか。

ハイドロジェノミクスで進めている研究の一つとしては計画研究A04・吉信淳先生と行っている銅(111)表面上におけるギ酸の構造、分子振動、脱水素化反応に関する研究があります。近年の環境・エネルギー問題解決に向けて、温室効果ガスの一つである二酸化炭素を、より付加価値の高いメタノールに変換するための触媒の研究が盛んに行われています。ギ酸はメタノール合成における重要な反応中間体の一つであり、その吸着と反応の詳細な理解が重要であると考えられます。またギ酸は常温で安定な液体として存在し、燃料電池において、高圧水素に代わる安全な水素キャリアの一つとしても有望視されています。またギ酸は銅表面上で選択的に脱水素化され、水素と二酸化炭素に変換されることもあり、燃料電池触媒の一つとして銅が有望視されています。より効率の良い反応と触媒を開発するために、ギ酸の触媒反応素過程と銅触媒の役割を詳細に理解することが重要となります。そのような背景のもとギ酸分子の吸着や反応の研究が進められています。ギ酸は銀や銅などの(111)表面上において単分子ではなく凝集体として存在することが知られています。しかしながらギ酸凝集体の構造については論争があり、その詳細は明らかになっていませんでした。また過去の理論的研究では分子の吸着において重要な、ファンデルワールス力は考慮されていませんでした。我々は高精度なvdW-DFを用いた理論研究を実施し、ギ酸分子の銅(111)表面においてファンデルワールス力が本質的に重要であることを明らかにしました。さらにvdW-DFによる理論計算と高分解能走査型トンネル顕微鏡・原子間力顕微鏡による実験を組み合わせ、ギ酸分子凝集体の構造を提案することに成功しました。本研究で提案した凝集相の構造を用いることで、実験により観測された分子振動を説明することも可能になりました。またギ酸の脱水素化のシミュレーションを実行したところ、ギ酸凝集体における活性点は凝集体の中心部分ではなく端であることが明らかになりました。またギ酸単分子の結果と比較すると凝集体の端からの脱水素化反応の活性化障壁が実験とより良い一致を示すことから、ギ酸の脱水素化を考える上で凝集相を考えることが重要であることも分かりました。さらにギ酸分子を表面上で加熱すると脱水素化が起き、加熱する温度に応じた非常に複雑なギ酸・フォルメート複合体やフォルメート凝集体などのナノ構造が発現することが実験より明らかになりました。これらのナノ構造についても膨大なDFT計算を実施し、構造を明らかにすることができました。表面で観測される構造は、常に大域的に最も安定な構造であるとは限りません。構造や反応の理解には実験とシミュレーションの協働が不可欠です。いつもうまくいくわけではありませんが、実験・理論の密接な共同研究による新しい問題の発見とその解決、といった過程を経ながら、非常に複雑な触媒反応のある一側面のより深い理解が進んでいると感じています。

異分野との連携研究についてお話しいただけますか。

私の行っている異分野連携は物理と化学の連携、ということになると思います。A01・近藤剛弘先生とはホウ化水素ナノシートと分子の相互作用と反応に関するテーマについて、またA03・中村将志先生とは白金表面上での水の構造に関するテーマについて共同研究を行っています。また上で述べた銅表面上のギ酸以外にも様々な分子吸着に関する共同研究を吉信淳先生と行っています。ハイドロジェノミクスを通じてこれまで経験したことの無い新しい系の計算ができることをこれからも楽しみにしています。

濱田先生ご自身の研究経歴について聞かせてください。

私は大阪大学基礎工学研究科・鈴木直先生、金沢大学・小田竜樹先生の指導のもと、密度汎関数摂動論(DFPT)に基づく第一原理格子振動計算プログラムの開発を行い、博士号を取得しました。学生の頃は現在計画研究A01・協力研究者である清水克哉先生が行われている圧力誘起超伝導に興味を持ち理論的な研究を始めました。しかし私が学生の当時、現在のようにオープンソースの第一原理計算プログラムはありませんでしたから、DFTやDFPTプログラムを自分で書き、動かせるようにしなければなりませんでした。残念ながら超伝導転移温度の計算までは行えませんでしたがDFTやDFPTプログラムについて多くのことを学ぶことができました。その後大阪大学産業科学研究所に特任助教(吉田博先生)、後にCREST研究員(森川良忠先生)として着任し、燃料電池に関係する電気化学反応のシミュレーションに従事しました。表面・界面の第一原理シミュレーションを開始したのがこの頃です。その後東北大学に助教として着任し(塚田捷先生)、DFTの枠内でファンデルワールス力を記述できるファンデルワールス密度汎関数(vdW-DF)とそのプログラムの開発を開始し、それらの応用計算を数多く行いました。物質・材料研究機構(NIMS)にMANA研究者/主任研究者として異動してからは高精度vdW-DF汎関数の開発、さらに蓄電池に関連する電解液の第一原理分子動力学シミュレーションも行いました。さらにNIMS在職中にシカゴ大学(Giulia Galli先生)に長期滞在し、大規模高精度電子状態計算プログラムWestの開発にも参加しました。大阪大学に異動後は森川良忠先生と協力し、不均一触媒に関する分子吸着に加え、化学反応のシミュレーションを進めています。

B01 筑波大学［ 表面科学・2次元物質 ］ 近藤 剛弘

ホウ化水素シートを基軸とした新規ナノコンポジット材料を調製し、新しい高密度水素貯蔵材料群を創出します。ホウ化水素シートはホウ素と水素のみで形成されているため水素含有量が8.5wt%と大きく、水素貯蔵材料としての活用が期待できますが、水素放出が150～1200℃という広範な温度領域で起こるために簡便に水素を大量放出できないという課題がありました。第一期公募研究により、炭素を電子ドーパントとして導入すると、水素とホウ素の反結合性軌道への電子注入を介して水素放出温度の低温・狭範化が実現することが示されました。一方、炭素ドープの効果は限定的であることもわかり、大幅な物質改善が必要であることも示されました。そこで本研究では、水素化マグネシウムなどの金属水素化物の微粒子とホウ化水素シートを組み合わせてナノコンポジットを調製し、その水素放出特性・耐久性・繰り返し特性を明らかにします。これらの知見を基に用途に応じて水素放出特性を制御可能な高密度水素貯蔵材料群を創出します。

B01 北陸先端科学技術大学院大学［ 界面高分子化学 ］ 長尾 祐樹

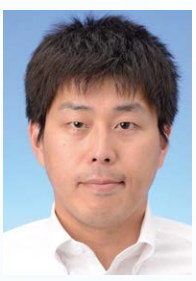
私はこれまでプロトン伝導性高分子薄膜の界面におけるプロトン伝導性と分子配向の相関について研究を行ってきました。高分子特有の主鎖や官能基等は、界面近傍ではバルクと比べて構造が異なることがわかってきました。例えば、高プロトン伝導性高分子であるNafionは、界面の影響を受けた薄膜では配向構造を示すことが明らかにされています。さらに、酸化物界面と金属界面ではその配向構造が異なります。その構造の違いによってプロトン伝導度も異なります。これらの研究はまだ体系的に実施されておらず、特にデバイスや電池において重要な知見となる金属系材料や炭素系材料などの導電性表面における、高プロトン伝導性高分子界面のプロトン伝導性は十分に明らかにされていない状況です。本研究の目的は、電極や活物質界面における、プロトン伝導性高分子のプロトン輸送と分子配向の評価法を確立し、界面における含水量、酸解離状態、相分離のモルフォロジーや分布などの評価を通して、その相関を明らかにすることです。得られた知見を基に、燃料電池や蓄電池の高性能化に必要な界面の材料設計指針を見出します。

B01 大阪大学［ 高圧科学 ］ 榮永 茉利

高圧力下に広がる物性、特に圧力誘起超伝導や構造相転移の研究を行っており、新しい水素化合物の高圧合成と高温超伝導の探索に注力しています。以前より、水素もしくは水素化合物が高圧力下で高い超伝導転移温度T_cを示すことが予想されていましたが、近年、高圧力下の硫化水素やランタンの水素化物が地球表面の最低温度を超えるT_cをもつことが実験的に明らかにされ、これまでのT_cの最高値が大幅に更新されました。さらに、この硫化水素にドーピングを行うことで、より高いT_cをもつ物質となることが期待されています。本公募研究では、この物質系に着目し、100万気圧を超える超高圧力というパラメータを用いて、常圧では実現できない水素に起因した高温超伝導の発見を目指します。

圧力は物質の状態を大きく変化させることが期待できる一方で、超高圧力を印加しながらの実験には様々な制限があるため、特に理論グループとの共同研究によって、本公募研究をより一層推進させ、本領域の発展に貢献したいと考えます。

B02 北海道大学［ 触媒化学 ］ 前野 禅



固体触媒表面に生成するヒドリド種は、様々な水素化・脱水素反応の活性点や中間体として機能すると認識されています。しかしながら、表面ヒドリド種は一般に不安定であり、複雑な固体材料表面上には様々なヒドリド種が生成しうるため、その構造解析と機能解明は未だ重要かつ困難な研究です。

私たちは、規定されたイオン交換サイトを細孔内に有するゼオライトを用い、構造が明確かつ高温でも安定な第13族金属元素の表面ヒドリド種が生成すること、アルカン脱水素反応の活性点として作用することをつかんでいます。本研究では、ゼオライト細孔内で様々な典型・卑金属元素の表面ヒドリド種を精密制御し、アルカン脱水素反応に高活性・高選択性を示す白金族フリー触媒を開発します。非貴金属元素をベースとする高機能触媒の開発は、脱白金を指向した触媒プロセスの創成につながる研究です。さらには、in situ/operando計測を専門とする研究グループとの連携により、高温・脱水素反応条件下での表面ヒドリド種を観測し、「高温でのヒドリド種の触媒機能」の解明を目指します。

B02 東京大学［ 電気化学・錯体化学 ］ 山田 鉄兵

プロトンは水素原子から電子を取り除いた非常に小さなイオンで、プロトンのやりとりによって大きな熱が生じます。私は電気化学的な酸化還元反応によりプロトンの吸蔵・放出の際に生じる熱を上手く利用する研究を行っています。

第一期の公募研究では、酸化還元反応によってプロトンを出し入れするプロトン共役電子移動反応を使った熱化学電池を作成し、大きな酸化還元反応エントロピーに起因した高いゼーベック係数を実現しました。

第二期ではこの逆反応を利用して、電気で冷える素子「電気化学ペルチェ素子」を作ります。電気によって片方の電極で金属錯体の酸化反応を起こし、それによってプロトンを放出します。その際に必要な熱を吸収することで、電極を冷やすことが出来ると期待します。反対側の電極では逆に金属錯体の還元反応により発熱が起きます。それにより、電気によって熱を輸送することが出来ます。プロトンの出入りの熱が非常に大きいために効率よく熱を運ぶことが出来るのがこの研究の重要な点です。これによってプロトン放出による冷却素子という新しい素子の原理の実証を目指します。

B02 東京大学［ 高分子材料 ］ 正井 宏

プロトンの化学反応性を光で自在に制御し、高分子材料における材料機能の光微細加工へと応用します。光加工性材料は材料をマイクロスケールで加工するための有用な技術ではありますが、その材料は光に不安定であり、材料を長期的に使い続けることが困難であるという本質的な問題点を抱えています。本研究では、この問題を打開するための方法論として、光によって材料を直接加工するのではなく、プロトンと光とを協働的に作用させることで成立する新しい光加工技術を開発します。この光加工では加工後にプロトンを除去することで、材料は光加工性と光に対する安定性を両立可能となることが期待されます。従来困難とされてきた光加工性と光安定性を両立し、光加工技術で素材の特定の位置に対して形状・弾性・光物性をコントロールしつつ、光に対して安定なゲル・エラストマー・ガラス材料を構築します。これらは幾何的に複雑な延伸性や微細光特性を材料中に付与し、材料機能の高次元化を実現することが期待されます。プロトンがもたらす反応性や機能性の制御・理解を目指し、積極的に領域内で連携を進めたいと考えております。

B02 東京工業大学［ 触媒化学 ］ 北野 政明

アンモニアは窒素肥料や繊維、窒素含有化合物などの原料として幅広く用いられる重要な化合物であり、近年では水素エネルギーの貯蔵や輸送手段（水素エネルギーキャリア）または、CO_2を排出しない燃料としても注目されています。それに伴い低温・低圧条件でのアンモニア合成の省エネプロセスが求められるようになっています。我々は、金属酸化物の格子酸素（O^{2-}）サイトの一部を窒素（N^{3-}）および水素（H^-）で置換した酸窒素水素化物に遷移金属ナノ粒子を固定化した触媒を用いることで、優れたアンモニア合成および分解活性を実現しています。本触媒系では、酸窒素水素化物担体と金属ナノ粒子との界面構造を制御することが触媒活性向上に重要であり、本研究では担体中の格子窒素や水素（ヒドリドイオン）が及ぼす触媒反応への作用機構を解明し、さらに高性能な触媒材料設計指針を得ることを目的としています。

B02 京都大学［ 錯体化学 ］ 大木 靖弘

金属-水素（ヒドリド）化合物は、自然界では窒素分子からアンモニアへの還元や、水素分子の代謝や生成に代表される、エネルギー変換を触媒する酵素で用いられています。しかし、酵素がなぜ、どのように金属-水素化合物を利用するのか、まだ解明されていない謎も多く残されています。従って酵素機能を参照した人工触媒を開発するには、欠けているパズルのピースを自ら埋めるべく、化学の視点で合理的に酵素機能を解釈する必要があります。本研究では、窒素分子を還元する酵素ニトロゲナーゼにおけるヒドリドの役割を独自に考察した上で、想定される作用機序の要点を、低分子の新規金属-水素化合物（錯体分子）として、高い反応性を付与しつつ具現化します。また、得られる錯体分子は、高効率なエネルギー変換反応用の触媒として利用します。特に水素機能が生かされる反応である還元反応、脱水素化/水素化反応や、酵素反応の理解を、領域内外との連携も含めてできるだけ広く進め、従来の分子触媒では不可能/困難であった反応プロセスや、酵素機能を凌駕する反応の創出に繋げます。

B02 大阪大学［表面物理化学］ 加藤 浩之

表面科学の研究手法をベースに、自己組織化膜に機能を付与する研究を進めています。公募研究では、プロトン（H^+）のドナー/アクセプター異種二分子膜における電子－H^+相関物性の創出を目指しています。近年、電子－H^+相関物性を示すCat-TTF系分子性結晶が注目を集めています。本課題では、このCat-TTF分子をH^+ドナー膜とした異種二分子膜を作製し、外部からの電界刺激などによってH^+移動を誘起して分子膜の物性を制御したいと考えています。これまでに、この異種二分子膜を自己組織化的に製膜する手法を確立することができました。また、二分子膜の素性についてもだいぶ解析が進みました。今後は、いよいよ電界刺激に対する分子膜の応答を見極める段階です。これには、従来の走査型プローブ顕微/分光法だけではなく、新たな評価装置（測定手法）が必要になると思われます。直ぐに進められる実験はもちろん、チャレンジングな計測にも取り組む予定です。新学術領域研究内外の方々と連携しつつ、H^+移動の誘起、そして電子－H^+相関物性の制御が実現できるよう本課題に挑戦したいと考えています。

B02 九州大学［錯体化学］ 中西 匠

生体や固体材料中で現れる多彩な機能の多くは分子、電子、プロトンといった構成要素の動的挙動が外場により誘起されることで達成されています。特に、プロトンと電子など外場に応答する複数の要素が共役する系では、単一成分では現れない特異な現象や、一方の外場応答性が共役を通じて他方にも付与される交差制御に基づく新たな機能が発現します。本研究では固体中におけるプロトン移動現象と他の動的現象との共役を積極的に利用した、新現象や新機能の開拓を目指しています。特にスピン転移現象とプロトン移動が連動して発現する現象（プロトン結合スピン転移現象）を基盤に、交差制御に基づく機能の開拓を行っています。プロトン移動現象は分極変化、電場応答性の起源となり、スピン転移現象は光応答性、磁性の変化の起源となることから、これらが共役する系では光励起プロトン移動に基づく分極の光制御、電場誘起プロトン移動に基づく磁性の電場制御といった機能が実現できると考えています。またハイドロジェノミクスでの活動を通じて他の分野を専門とする方々と連携し、プロトン移動を発現させることが可能な分子の設計指針に対して新たな知見を与えたいと考えています。

B02 東京理科大学［ナノ材料化学］ 川脇 徳久

金属クラスターを用いた水分解電極触媒に関する研究をしています。クリーンな水素生産技術として、自然エネルギーを用いた水電解や水分解光触媒が注目されています。これらの実現には、高性能な水素生成触媒の創製が鍵となります。これまでに、原子が数個から数十個集まった金属クラスターが高い触媒活性を示すことを明らかにしてきました。これは、サイズ減少に伴う表面エネルギーの増大や量子サイズ効果によって、金属クラスターがバルク金属とは異なった幾何/電子構造を有するためです。一方で、次世代材料のひとつである金属有機構造体すなわち多孔性配位高分子は、節となる金属イオンと、有機リンカーが、交互に組み合わさって三次元構造を形成するため、空孔内に特定の分子を貯蔵し、また貯蔵した分子を化学反応によって変換できるといった興味深い特性を示します。本研究では、これらを組み合わせて、金属クラスター同士を規則的に配列したナノ構造体を創製し、その孔部位による選択的分子貯蔵性を利用して高活性な水電解水素生成触媒として応用することを目指します。

A05 茨城大学［中性子科学、固体物理学］ 大山 研司

私は中性子散乱を用いた固体物理学研究を専門とする中性子屋で、現在は、新しい原子イメージング法である「白色中性子ホログラフィー」により特定のドーパント周りの原子構造を可視化することで、格子へのドープ効果やドーパントの位置決定を進めています。すでに半導体材料0.13at%BドープSi、熱電材料0.75at%BドープMg_2Siなどでドーパント周りの原子像イメージングに成功しています。中性子を用いるため水素も観測対象となりますから、水素化物でのホログラフィー実験が実現すれば、物質中で水素が格子を組まない場合でも水素位置を決定できます。中性子ホログラフィーは世界でも茨城大だけがもつ技術なので、水素での原子イメージングに成功すれば、日本にしかできない水素科学研究が展開できるはずです。とはいえ、私は水素についてはずぶの素人ですので、専門家の皆様とのネットワークが必須と考え、今回、公募研究に応募しました。この公募研究により水素での原子イメージングを成功させることで、ハイドロジェノミクスを世界的にも、より個性的なものにできればと思っております。お力添えいただければ幸いです。

A05 筑波大学 [理論化学・計算化学] 堀 優太

生体内には、水素をプロトンと電子に可逆的に変換する酵素が存在します。その反応機構の理解は、変幻自在な水素を理解する上で重要な知見を与えるだけでなく、バイオ電池や水素分解・合成触媒などの開発への指針を与えることが期待できます。本公募研究では、理論計算化学を用いて生体酵素内で起こる水素活性や輸送中の構造を取り上げ、反応が起こる活性部位の正確な構造を理解し、分子レベルで起こる反応を丁寧に解析することによって、反応機構の詳細を明らかにすることを目標として研究を行います。量子論に基づく量子化学計算により酵素反応中の水素の位置や電子状態を決定し、古典(統計)力学に基づく分子動力学計算により酵素内の動的な構造変化を捉えることができます。本領域内のハイドロジェノミクスの展開には、実験と理論の連携が必要不可欠であると考えられます。したがって、実験との連携を通して、「水素の高速移動」や「水素活性反応プロセス」などの水素が関わる広範な結果や知見を取り入れ、積極的に理論計算に活用することにより、理論計算の立場からハイドロジェノミクスの学理の構築に貢献していきたいと考えています。

A05 横浜市立大学 [量子化学・計算化学] 立川 仁典

第一原理経路積分法等の量子化学手法を高度化することで、電子だけでなく水素原子核自身の量子効果も含めた多成分系量子化学計算手法を確立します。それにより、低障壁水素結合に着目した分子性結晶や表面化学、生体超分子等を対象とした大規模量子化学計算を実現し、プロトン自身の量子効果の影響やH/D同位体効果、さらには高次水素機能の発現機構解明や高精度予測を目指します。申請者の量子化学手法と実験研究者との有機的な結びつきにより、特にプロトンー電子カップリングに焦点を絞り、領域内での密な議論に基づき、本領域の研究推進に大きく貢献します。

A05 物質・材料研究機構 [計算物質科学] 石河 孝洋

第一原理計算と進化的アルゴリズムに立脚した組成・結晶構造予測手法を用いて新物質の探索を行っています。高圧力下における硫黄水素化物やランタン水素化物で200Kを超える高温超伝導が発見されたことにより、室温超伝導の新たな候補として水素化物が注目されています。特筆すべき点として、最近行われたランタン水素化物の実験で超伝導転移温度が更なる上昇を示し、室温を大幅に超える550Kまで到達したという論文が2020年にプレプリントサーバ上で発表されました。この超伝導性の急激な増大が何に起因するかは明らかになっていませんが、水素化物を合成するために使われた水素供給源のアンモニアボランがランタン水素化物と反応し、その構成元素であるホウ素や窒素を含む3元系や4元系水素化物が形成されたことによって引き起こされた可能性が考えられます。公募課題では、これまでの研究で開発した組成・結晶構造予測手法をランタン-ホウ素-窒素-水素系に適用させて安定な新奇水素化物を探索し、それらの超伝導性を調べることによって実験で報告された室温超伝導の検証を行う計画です。

A05 物質・材料研究機構 [超高圧物質科学] 中野 智志

試料の分解を防ぎつつ高水素密度・水素比、高配位数の水素化物を探索・合成するためには、超高圧の利用が有効です。メガバール(Mbar、100GPa超)の超高圧実験にはダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)が用いられますが、このセルに試料とともに高密度水素を導入できるガス充填装置を駆使し、未知の高水素密度・水素比・高配位数の水素化物を広範囲に探索して、新規機能性水素化物の創成を目指します。これまで、同様の手段を用いて新規水素化ホウ素の高温高圧合成、$LiBH_4$の高圧構造とイオン伝導性の解明、NH_3BH_3の高温高圧相の発見と構造解析、BaH_2の高温高圧相図の解明などを行ってきました。本公募研究では、二元系物質として高水素比アルカリ金属・アルカリ土類金属水素化物、三元系物質としてIIIA族および遷移金属錯体水素化物に取り組み、高圧下in-situX線回折、ラマン散乱、中性子回折などにより、水素化物の生成・反応や構造変化を調べます。さらに領域内の計画研究と連携して水素密度をさらに高める物質合成を行うとともに、高圧下でのイオン電導率測定など物性測定を行い、本領域研究に貢献します。

東京大学物性研究所　秋葉 宙

東京大学物性研究所山室研究室助教の秋葉宙と申します。私は中性子散乱を利用して物質中の水素の構造やダイナミクスの研究を行っています。中性子はX線とは異なり原子核で散乱されるため、水素のような軽元素の観測に適したプローブです。中性子散乱実験には、国内では大強度陽子加速器施設（J-PARC）や研究用原子炉（JRR-3）のような大規模な施設を利用します。対象とする物質としては、これまで金属水素化物ナノ粒子の研究を行ってきました。ナノ粒子は表面や界面付近では結晶構造の歪みや乱れがあり、この乱れた構造の中では水素の位置や運動はバルク中のものとは大きく異なります。特に、水素の拡散過程が熱活性型から量子トンネルに移行する過程を実験で観測することは、私が水素の研究をする上で大きなモチベーションとなっています。

ハイドロジェノミクスでは、プロトン伝導性をもつイオン液体のダイナミクスを中性子準弾性散乱法により研究していますし、低温蒸着法により作製したアモルファス水素ハイドレートという新物質の構造を中性子回折法により調べています。また、当研究室の大政特任研究員と一緒に折茂グループ・齋藤グループが開発した水素クラスターを含む物質群についても研究しています。今後とも、ハイドロジェノミクス研究に貢献できればと思いますので、どうぞよろしくお願いいたします。

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　野口 朋寛

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（WPI-I^2CNER）の野口朋寛と申します。私は、変調励起分光法（MES法）と赤外分光法を組み合わせたMES-IR測定を用いて触媒表面での物質の吸着・脱離反応の観測を中心に研究を行っています。吸着・脱離反応は触媒反応サイクルの効率に直接影響を与えることからその詳細の解明は極めて重要です。MES-IR測定では周期的に反応物を触媒表面に導入し得られたIRスペクトルを位相検波により解析することで、これまで困難であった吸着・脱離過程の高S/N比かつ高時間分解能を両立した直接観察が可能になります。

ハイドロジェノミクスでは、水素が関与する触媒反応の精密制御や新規反応プロセス開発のため、A04の山内先生と協力して、水素の触媒表面での吸着・活性化・反応プロセスの解明に取り組んでおります。これまでに、Ru系アンモニア合成触媒への水素分子の吸着・脱離プロセスのその場測定に成功し、水素分子および水素原子のRu原子への吸着量の時間変化の違いなどの新しい知見を得ています。また東北大の折茂先生、東北大から異動された芝浦工大の佐藤先生からご提供いただいた水素吸蔵合金を用いて、水素の吸蔵・放出過程の分光法による直接観察も試みております。私は、最新の分光法を用いて反応プロセス解明を行うことによりハイドロジェノミクスの研究に貢献していきたいと考えております。今後とも何卒よろしくお願い申し上げます。

日本原子力研究開発機構システム計算科学センター　Bo Thomsen

My name is Bo Thomsen, I work together with Motoyuki Shiga at the Japan Atomic Energy Agency in the Center for Computational Science & E-systems as a contributor to the PIMD program. This program allows modelling of nuclear quantum effects (NQEs) in an ab-initio fashion, thereby making e.g. the behavior of hydrogen and deuterium distinguishable in molecular dynamics simulations. Our applications include calculating the autoionization constant of water isotopologs and determining the hydrogen bond structure of water at sub- and supercritical conditions. In both studies we find that NQEs are essential for the breaking of the O-H bond. This is supported by pre-dissociative states, in which hydrogen are found to have an equal distance to two oxygen atoms, only being found in the simulations including NQEs of both high and low temperature water. We hope to extend these studies to understand the influence NQEs have on the structure of hydrogen bonds and reactivities in condensed phase and material sciences. We are to this end currently collaborating with researchers from group A5-1 in the Hydrogenomics project to determine the muon stopping locations in amorphous ice, and researchers from groups A5-2 and A3 to determine the free energy profiles of imidazole rotation in crystalline imidazolium succinate.

日本化学会 第101春季年会 コラボレーション企画

2021年3月19日(金)、オンライン開催「日本化学会 第101春季年会 コラボレーション企画」に参画しました。高次水素機能をもつ革新的材料(プロトン・ヒドリド・リチウム高速伝導体、水素系超伝導体)・デバイス(燃料電池、電気化学デバイス)・反応プロセス(水素化反応)の創成について、化学が工学・物理学・生物学など幅広い分野と連携し、実験と理論が協働で創出している成果を、各計画研究を代表して7名の先生方にご紹介いただきました。

プログラム

- 主旨説明:森 初果(東大)
- 高密度水素化物の材料科学 ーハイドロジェノミクスでの挑戦ー:折茂 慎一(東北大)
- 金属錯体による水素の高活性化 ー水素社会の基盤技術開発を目指してー:藤田 健一(京大)
- 創蓄電デバイスの設計に向けた水素貯蔵高分子の高性能化:小柳津 研一(早大)
- ヒドリド導電体の物質開拓と電気化学デバイスへの応用可能性:小林 玄器(分子研)
- 金属水素化物エピタキシャル薄膜合成と電子・光学・イオン伝導機能:一杉 太郎(東工大)
- 中性子散乱による水素の観測:大友 季哉(KEK物構研)
- 計測とシミュレーションの水素データ同化:常行 真司(東大)

第7回若手育成スクール・全体会議

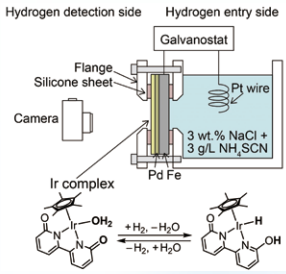
2021年5月14日(金)-15日(土)、オンラインにて「第7回若手育成スクール・全体会議」を開催し、102名が参加しました。2021年4月より新たに加わった、第2期公募研究16名の先生方から、研究内容、今後の連携研究の可能性についてご発表いただきました。本年度より「研究協力」として7名の先生方にも新たに参画していただいております。新学術ハイドロジェノミクスの研究期間も残り2年を切り、後半戦に入りました。新体制にて、連携研究の促進、学理構築に向けてハイドロジェノミクスメンバー全員で目標の再確認をしました。皆さんと連携研究を楽しく進めていきたいと思います。よろしくお願いいたします。

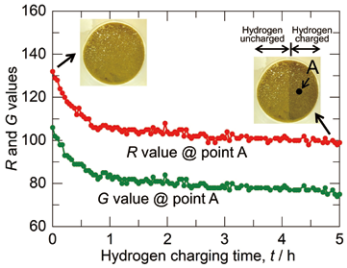
研究ハイライト

東北大学金属材料研究所 助教　味戸 沙耶

イリジウム錯体の色調変化を用いて、金属を透過した水素の検出に成功

鉄鋼材料は、高強度化が進められており省資源・省エネルギーに貢献しております。しかし、高強度鉄鋼材料は材料内部に侵入した水素と材料に付与された応力との相互作用による破壊現象、水素脆化感受性が高いことが実用化の課題の一つとなっています。水素脆化を克服し、高強度鉄鋼材料を幅広く実用化するためには、材料内部への水素の侵入挙動や破壊におよぼす水素の役割を明らかにする必要があり、材料中の水素を可視化する技術の開発が求められています。本研究では、京都大学藤田教授[A04]の合成されたIr錯体が水素ガスと反応する際に、その色が明瞭に変化することに着目し、水素指示薬として適用することを着想しました。金属表面にIr錯体を塗布すると、金属内部から放出された水素とIr錯体が反応することでIr錯体の色が変化し、金属中の水素分布を可視化することに成功しました。





この手法は、Ir錯体の反応にともなう色の変化を用いて水素の検出をおこなうので、水素の分布はデジタルカメラなどを用いて容易に観察が可能です。したがって、鉄鋼材料の水素脆化機構解明に関する研究への適用だけでなく、例えばサワーガス用のラインパイプや水素圧力容器などの実用環境での水素検出への応用も期待できます。現在は、水素の拡散挙動に分布のある鋼板への水素可視化技術の適用や視認性、空間分解能の向上を目指してハイドロジェノミクスの先生方との共同研究を進めております。

今後の予定

○ **2021年8月19日(木)-20日 (金)**
「第4回ハイドロジェノミクス研究会」をオンライン開催いたします。

○ **2021年8月31日(火)**
「第8回若手育成スクール」をオンライン開催いたします。

○**2021年11月19日(金)- 20日(土)**
「第8回全体会議」を九州大学にて開催いたします。

○**2021年11月26日(金)-27日(土)**
「第15回物性科学領域横断研究会」に参画いたします。

○**2021年12月12日(日)-17日(金)**
「MRM2021(MRS-J)シンポジウム」に参画いたします。

○**2022年5月16日(月)-19日(木)**
「第3回ハイドロジェノミクス国際会議」をつくばにて開催します。

[東北大学 折茂研究室 テクニカル・マネジメントサポート]
TEL：022-215-2093
mail：secretary@hydrogenomics.jp

[東京工業大学 一杉研究室 マネジメント・アウトリーチ]
TEL：03-5734-2636
mail：outreach@hydrogenomics.jp

Hydrogenomics