

# 燃料電池やタンパク質が作るナノ構造

## —中性子で観るナノ構造—

- 物質科学
- 中性子で観る
- 水素の科学
  - エネルギー科学への挑戦
  - 医学への挑戦
- 研究体制—つくばスパイラル

高エネルギー加速器研究機構

池田 進



光年

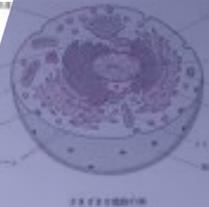
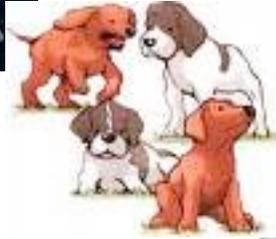


km

# サイズと科学

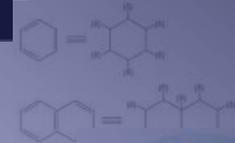
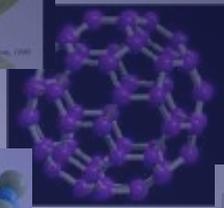
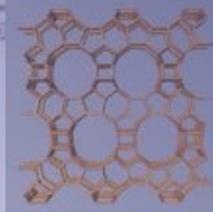
m

$\mu$  m



nm

Å

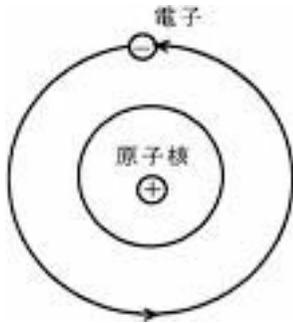


fm



$P = (u, u, d)$   
 $\Lambda = (u, d, s)$   
 $K = (d, s)$

# 量子の世界



電子

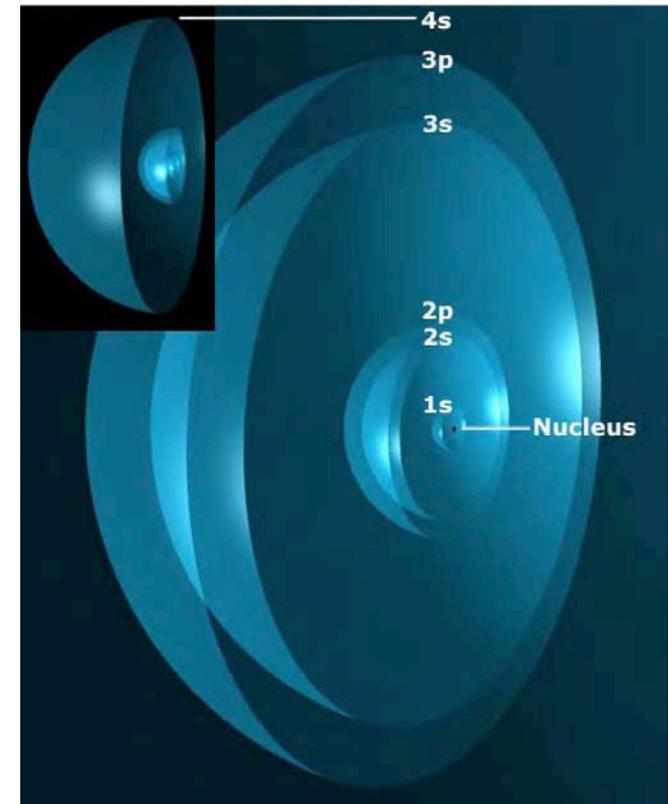
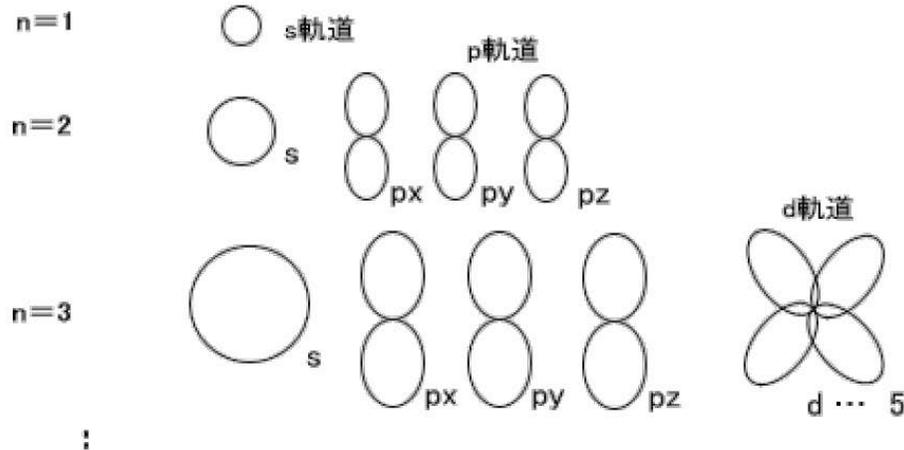
シュレディンガー方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

K

波動関数 ;

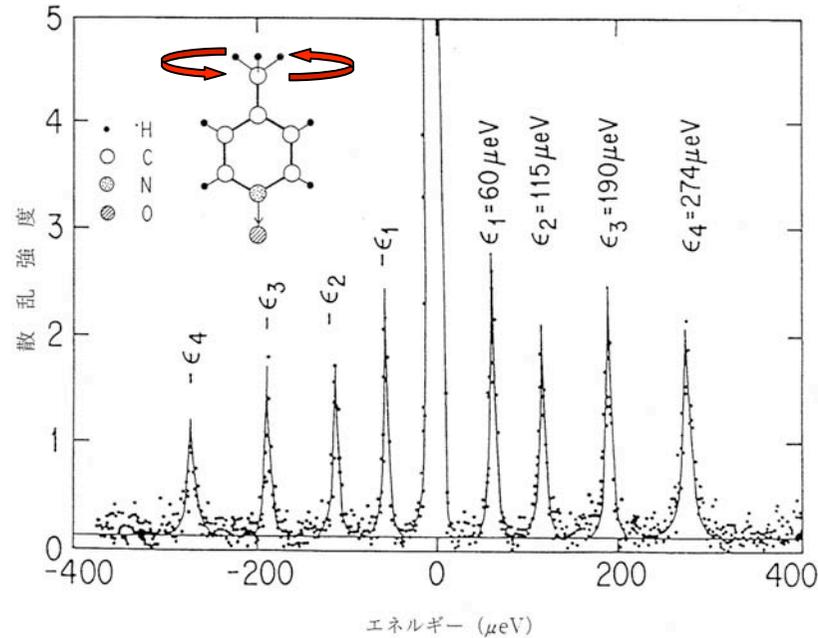
$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{\chi(r)}{r} Y(\theta, \varphi)$$



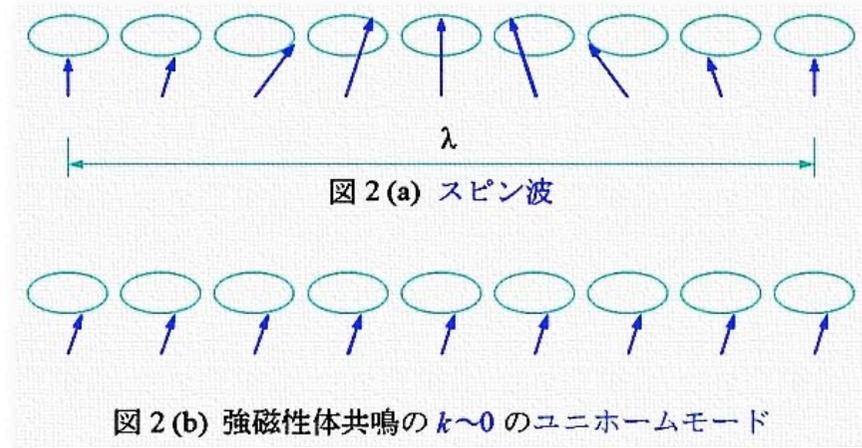
# 量子の世界

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi_n = E_n\psi_n$$

## 分子

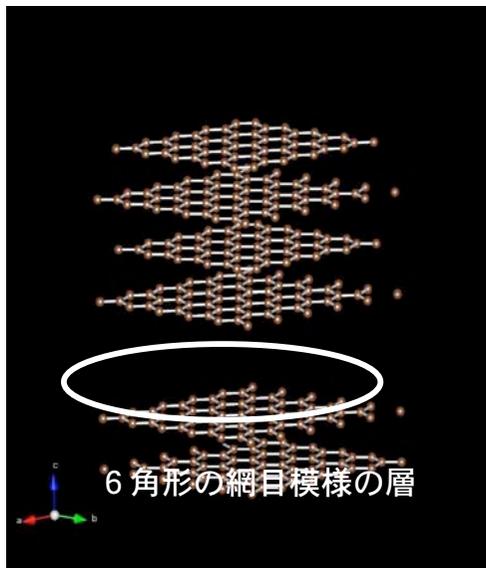


## 集団運動

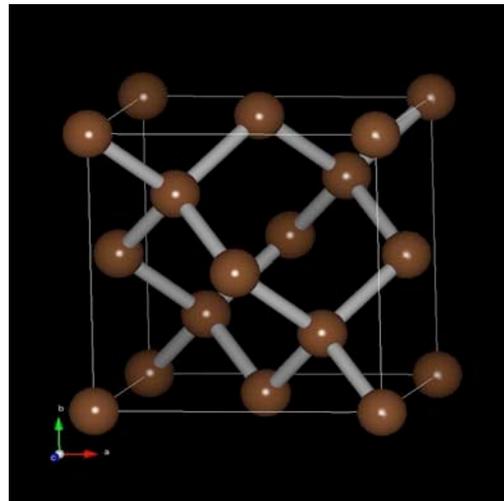


# おなじ原子で出来ていても

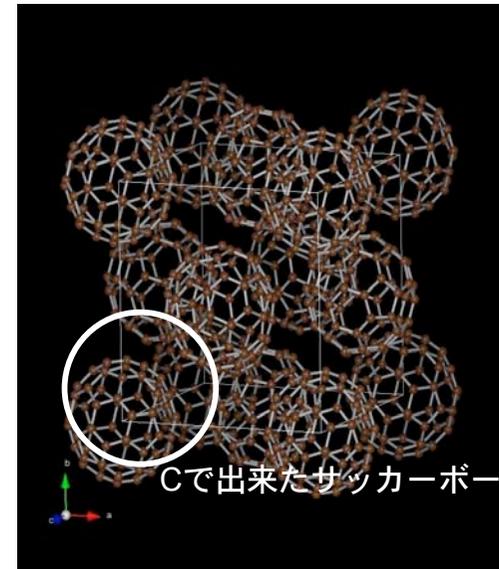
炭素 (C) がつくるいろいろな結晶です。  
おなじ原子で出来ていても結晶構造が変わると硬さや、電気抵抗など違った性質を持ちます。



グラファイト



ダイヤモンド

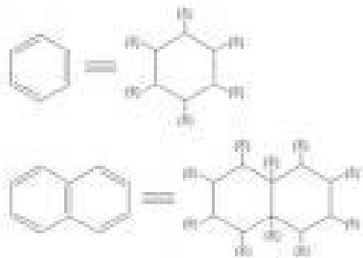


C60

# 物質科学

## ○結合

イオン結合、共有結合、  
金属結合、誘電結合、  
水素結合



10<sup>2</sup>種類の原子による  
10<sup>23</sup>個の組み合わせの多様な世界

多様性

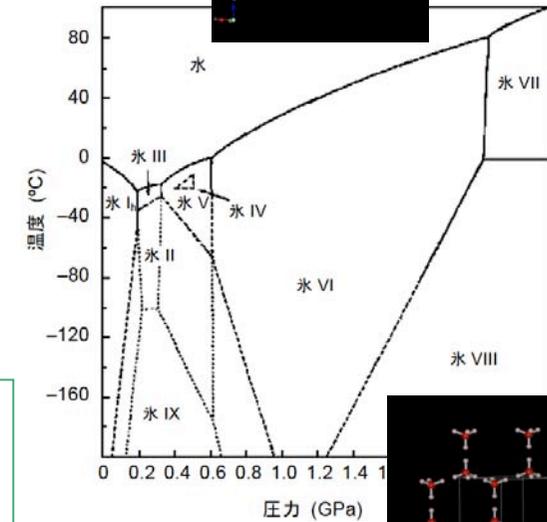
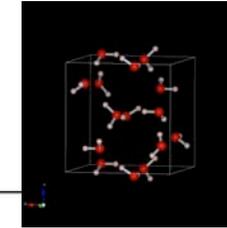
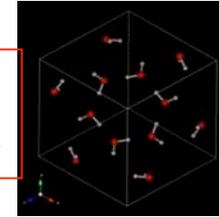
基本構成要素に基づく解析  
電子、原子核、スピン

量子力学

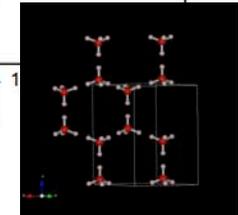
統一理解

## ○相転移

固体、液体、気体  
金属-半導体転移  
超伝導、超流動、強磁性



1 気圧 = 10<sup>5</sup> Pa = 10<sup>3</sup> hPa



## ○自己組織化

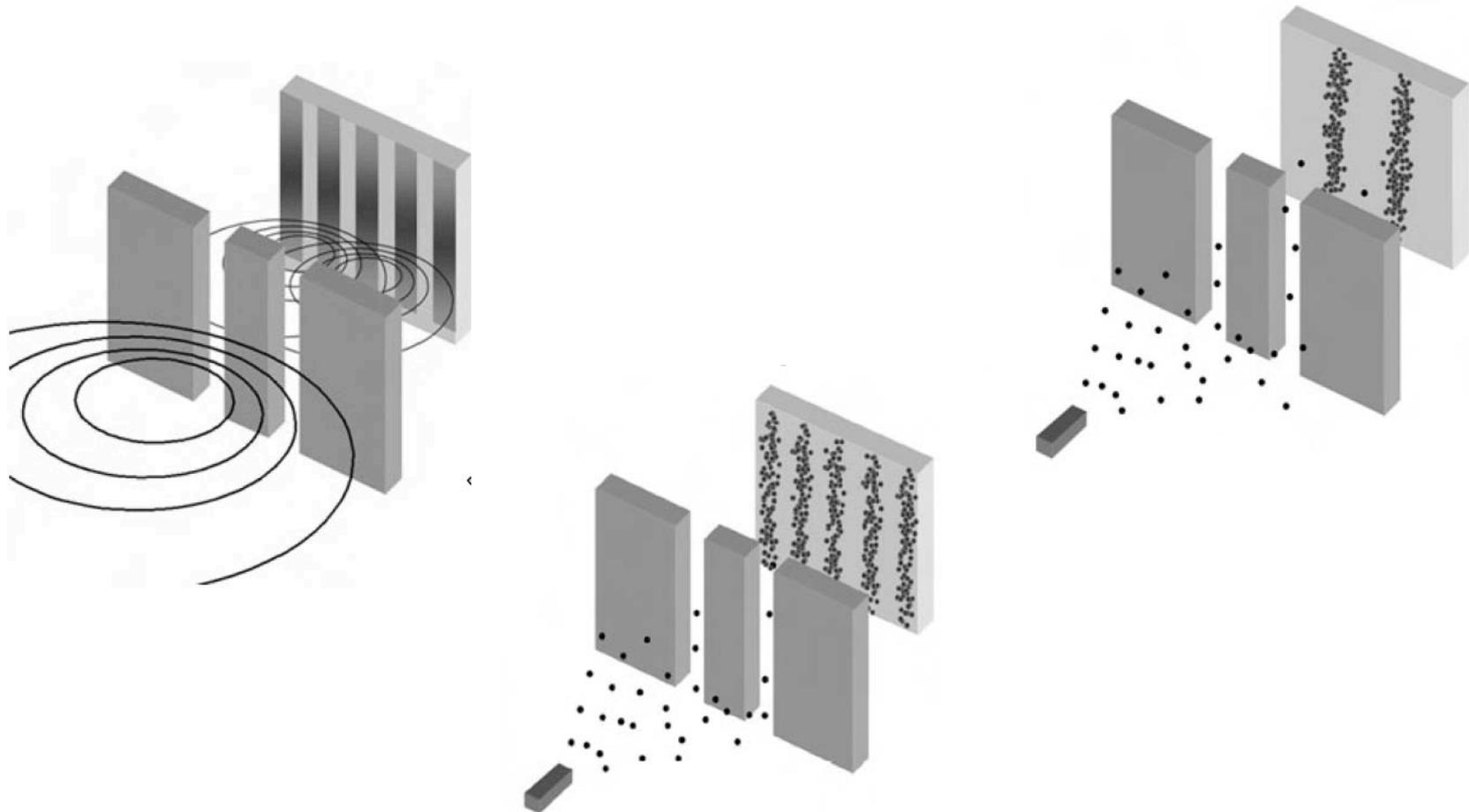
結晶、液晶、準結晶、  
アモルファス、ガラス、  
フラクタル

## ○応答

圧力変化、磁場変化  
電圧変化、光変化

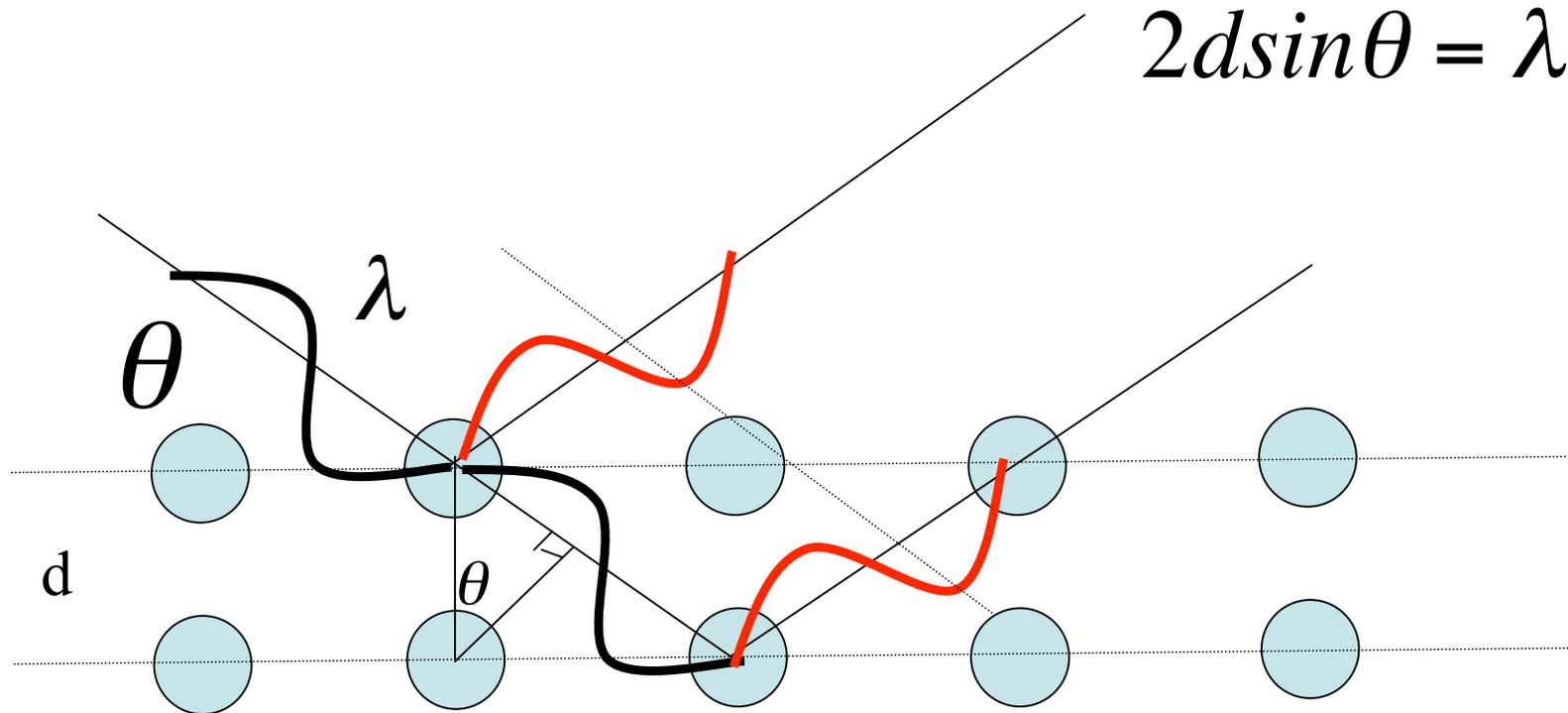
# 構造をどうやって観るか？

物質波 = 粒子性 と 波動性  
(量子力学の基本原則)



(Blacklightpowerより)

# 原子間距離を観る

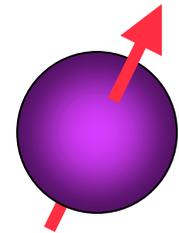


干渉する波

中性子の性質: 無電荷, スピン1/2を持つ物質波

## 中性子の運動エネルギー、速度、波長

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 = k_B T$$



$$E(\text{meV}) = 2.072k^2 = \frac{81.81}{\lambda^2} = 4.136\nu = 5.2267 \times 10^{-6}v^2 = 0.0861T$$

$\text{\AA}^{-1}$

$\text{\AA}$

THz

m/sec

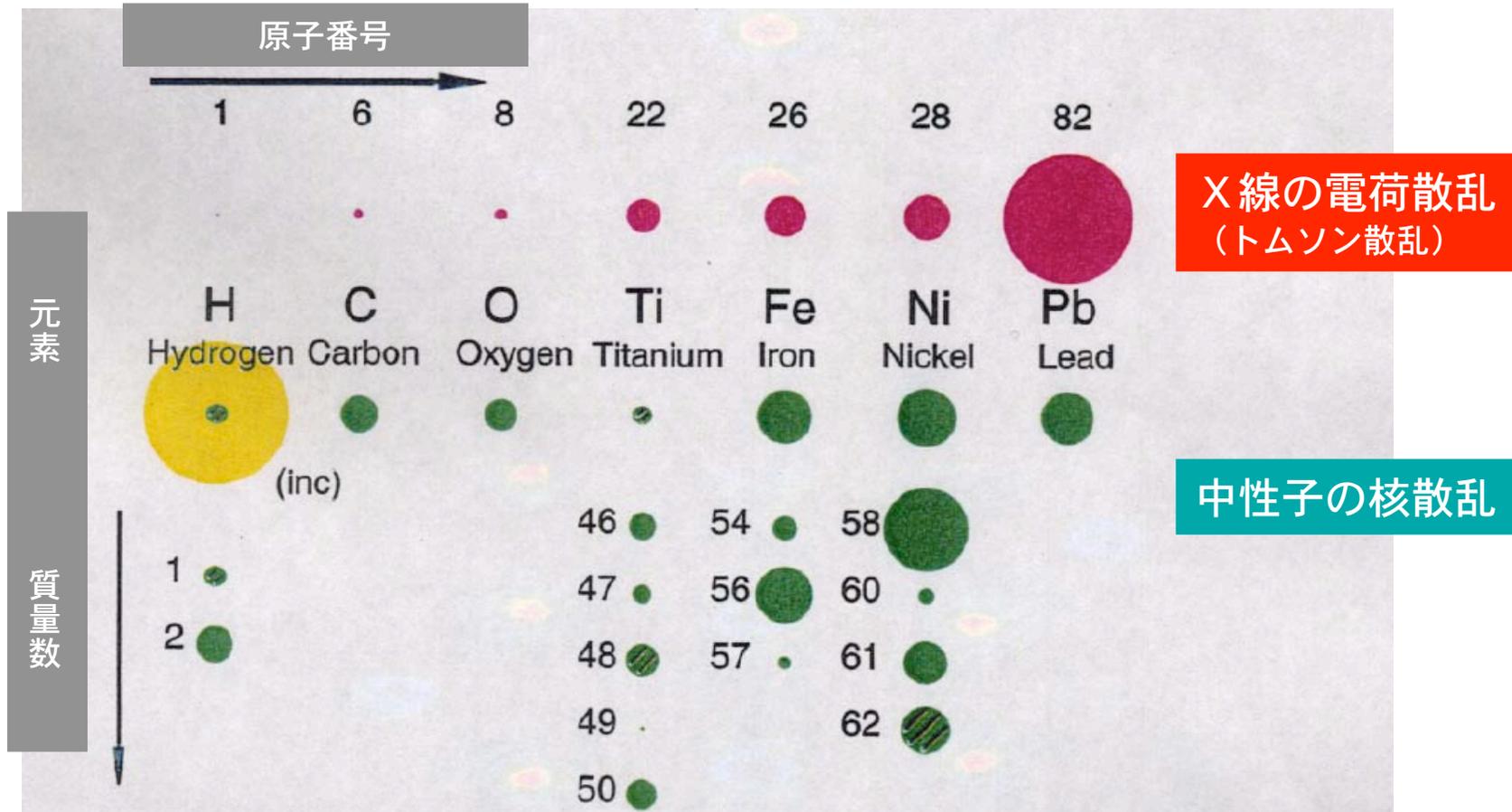
例	5meV	4 $\text{\AA}$	1.2THz	1000m/sec	50 K
---	------	----------------	--------	-----------	------

# 中性子の散乱能力（散乱断面積）

- ・ 中性子は電荷がなく原子核により散乱される
- ・ 中性子は原子番号の小さい原子核に散乱されやすい。  
(X線は電子で散乱され、原子番号の大きい原子に散乱されやすい)

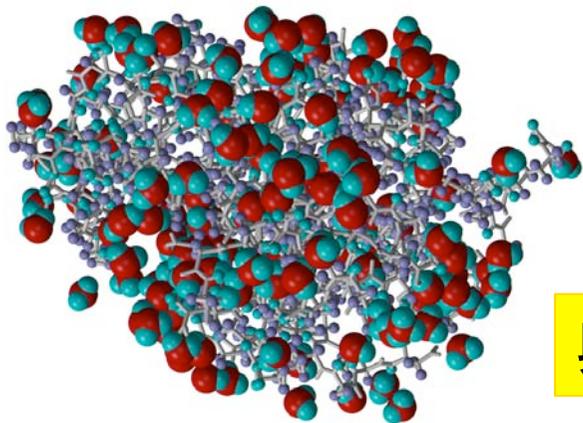
○ 核散乱 ○ 軽元素識別能力に優れている ○ 同位元素も識別できる

- ・ 中性子の磁気散乱により、磁気構造が決められる

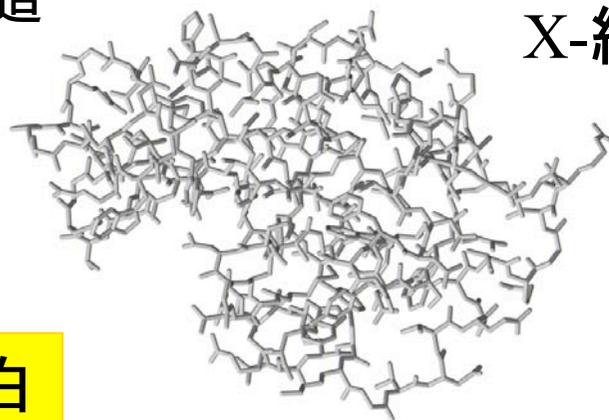


# 中性子とX線が「観る」構造

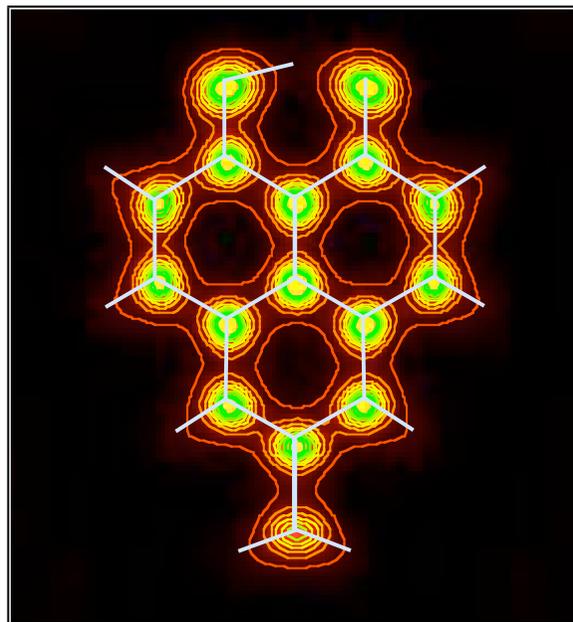
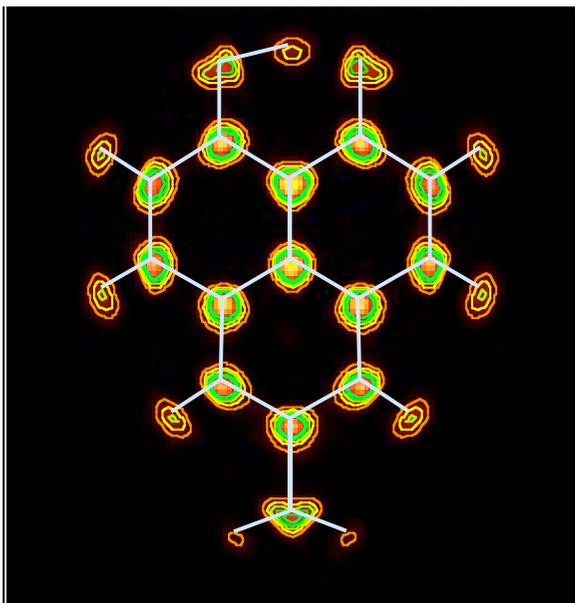
中性子；水素の位置と水和構造



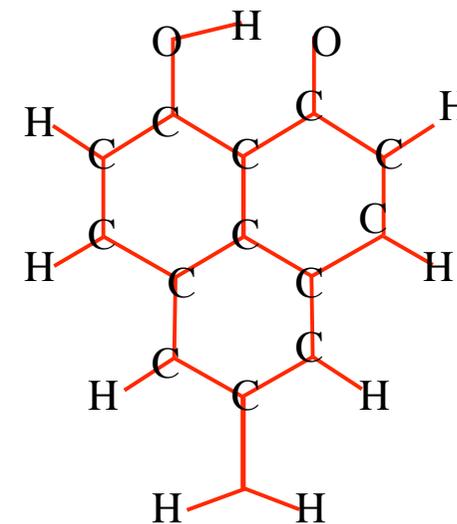
卵白



X-線; 骨格構造

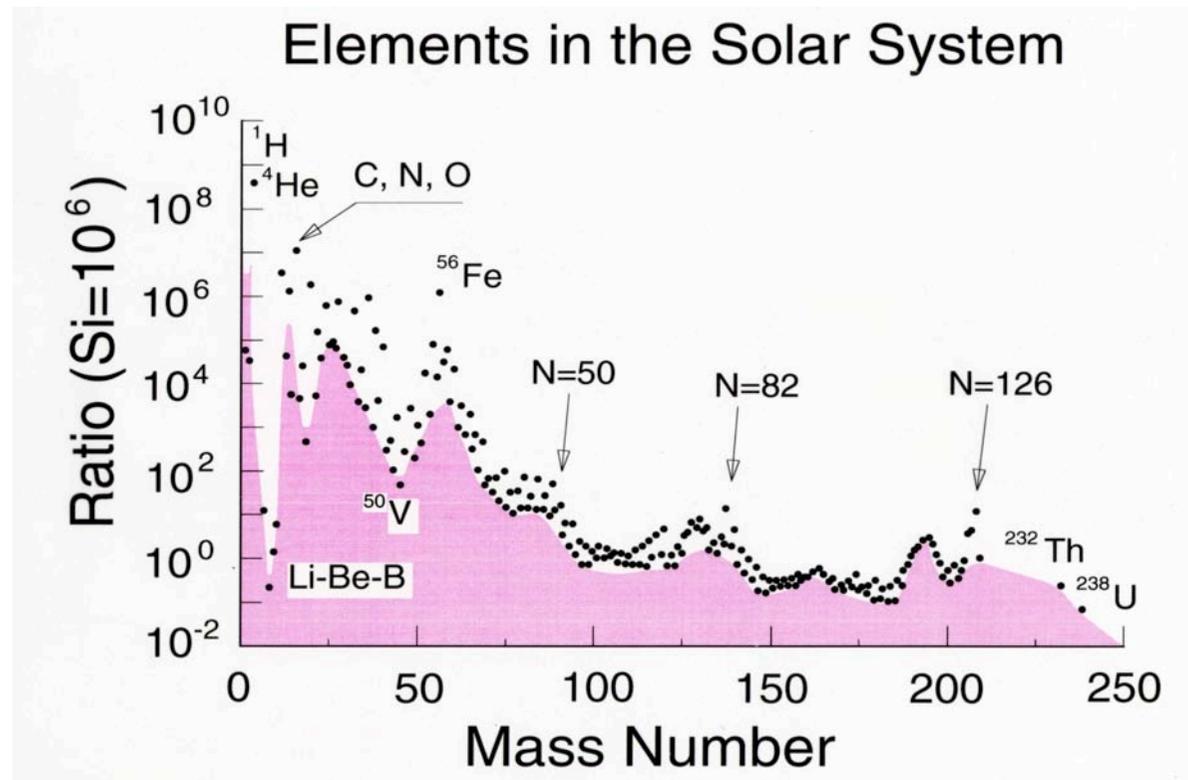


5-methyl-9-hydroxyphenalenon



# 水素の科学

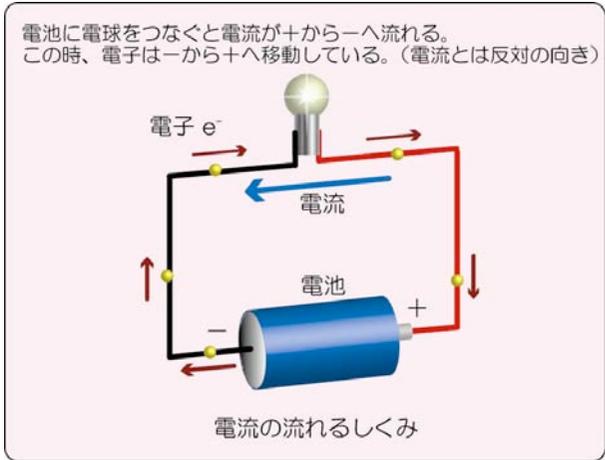
- あらゆる物質材料に
- 大きな量子効果



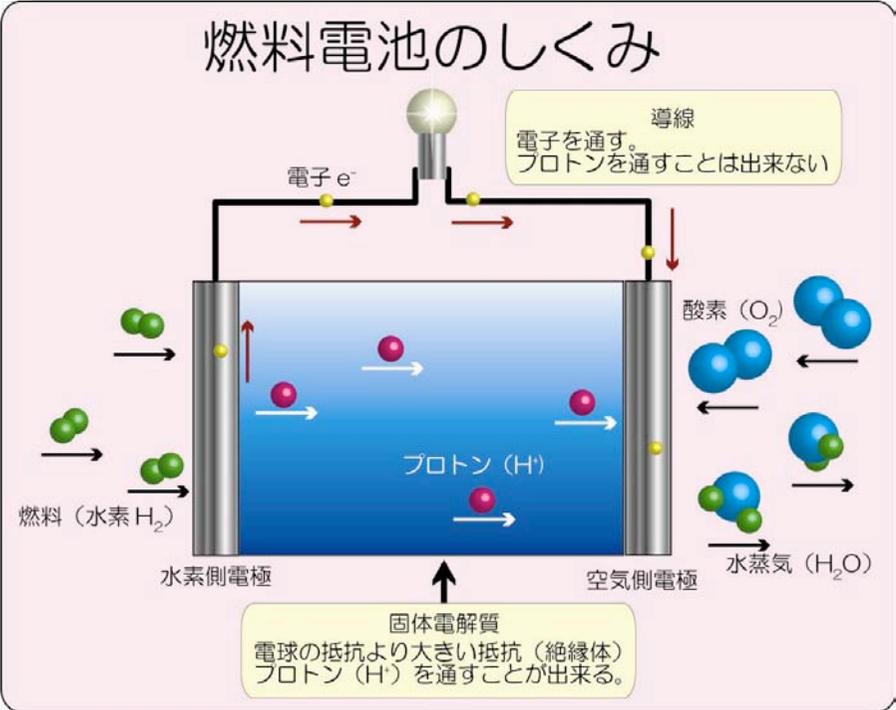
# エネルギー科学への挑戦：燃料電池



水素  
プロトン1つの周りを電子1つが回っている



電流  
電子が移動することによって流れる



水素側極  
供給された水素がプロトンと電子に分かれる



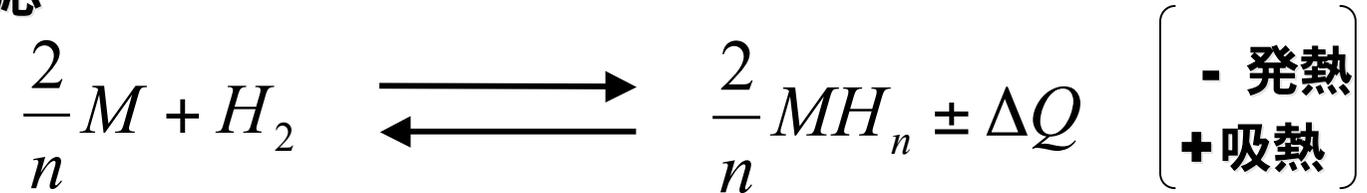
空気側極  
空気中の酸素と水素が化学反応して水蒸気になる

$$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$


化学反応エネルギー  
→電気エネルギー

# 水素吸蔵合金

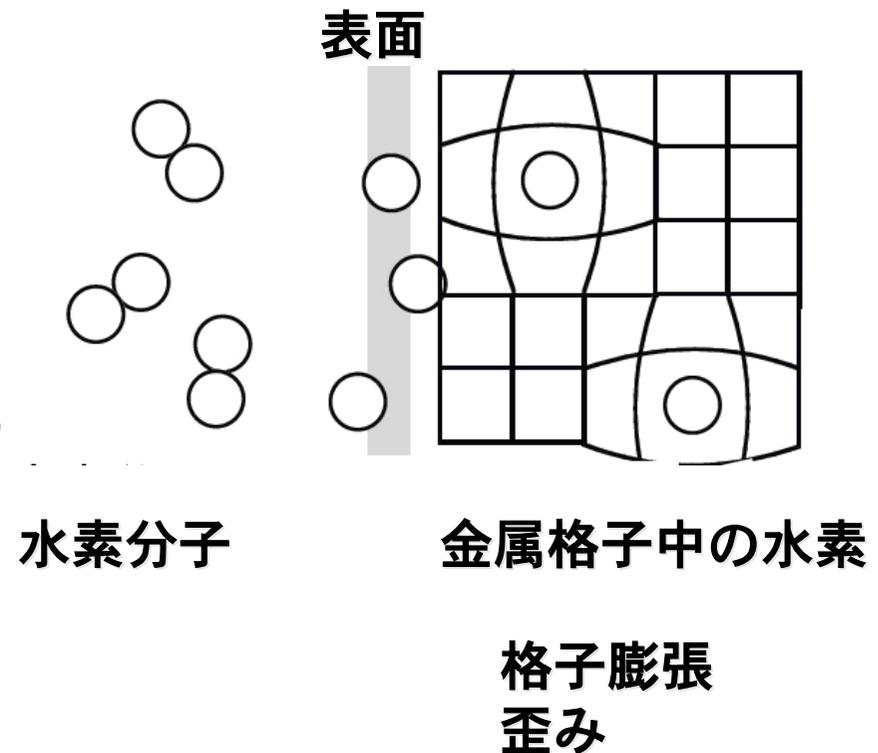
水素化反応



試料	$\Delta Q$	T / K
<b>LaNi<sub>5</sub>H<sub>6.4</sub></b>	<b>-31.9</b>	<b>292</b>
<b>MgH<sub>2</sub></b>	<b>-74.8</b>	<b>551</b>

$\Delta Q$ (kJ/mol):水素化物の生成熱

T:放出圧力が1気圧となる温度



**LaNi<sub>5</sub> : 水素吸蔵中**

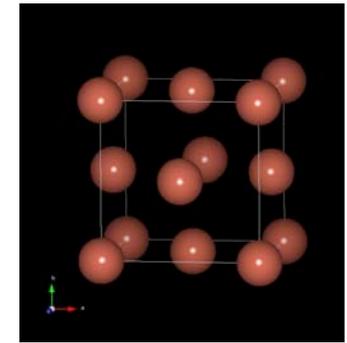


**20%以上の体積膨張、歪み⇒割れ、微粉化  
室温、水素圧1MPa**

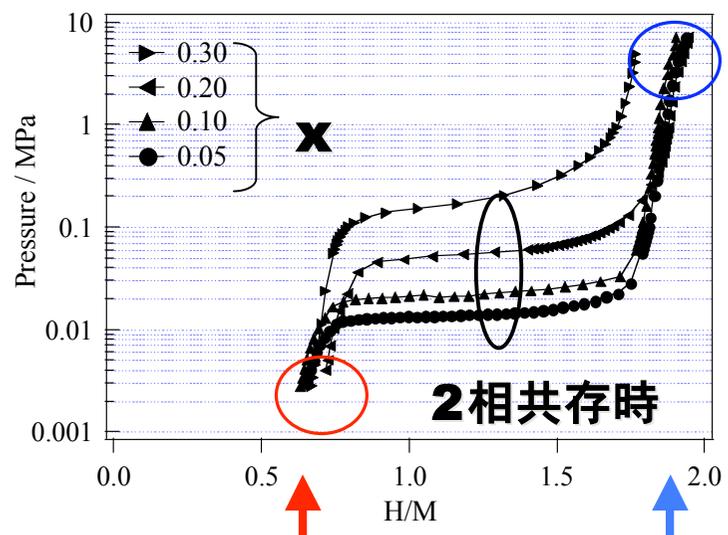
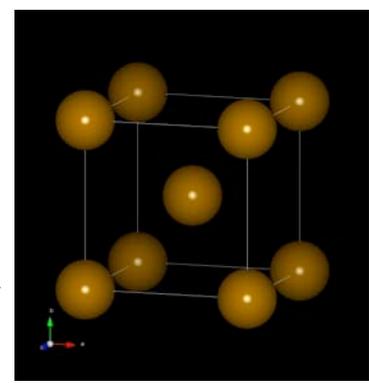
# Ti-Cr-Mo合金の水素吸蔵



X線回折

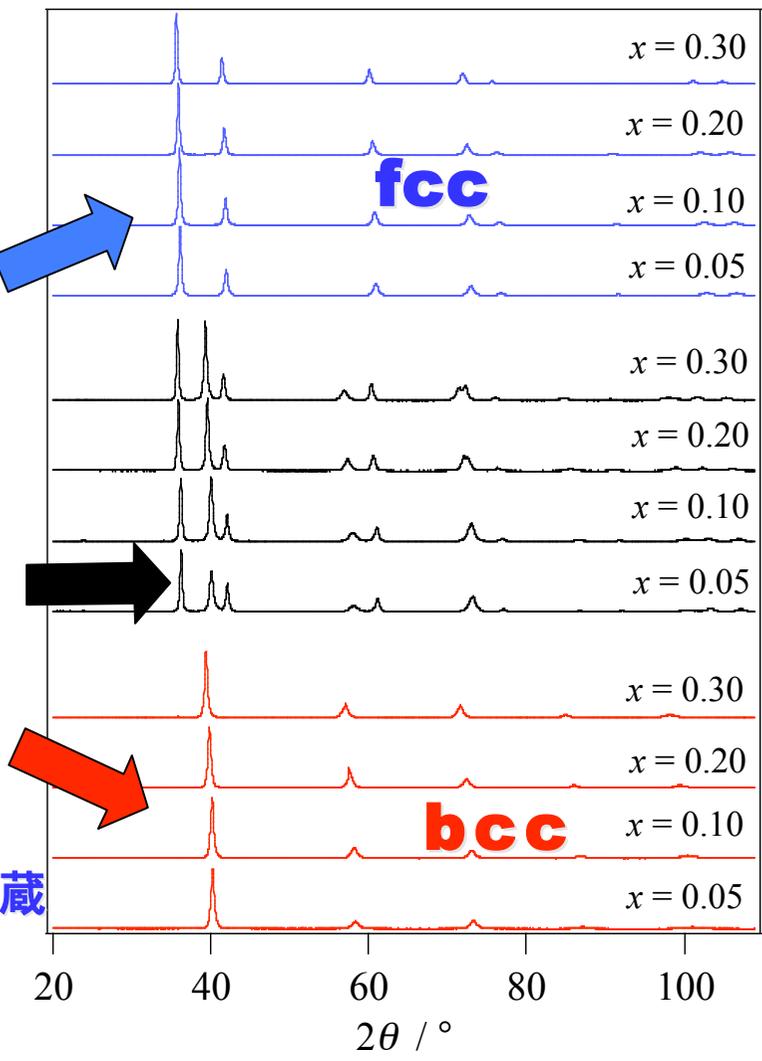


**fcc  
+ bcc**



水素残留

最大吸蔵



# 水素吸蔵合金

合金	最大水素吸蔵量 (H/M)	有効水素吸蔵量 (H/M)
<b>TiCrMo合金</b>	<b>2.0(4重量%)</b>	<b>1.3(2.7重量%)</b>
<b>LaNi<sub>5</sub></b>	<b>1.0</b>	<b>1.0(1.1重量%)</b>
<b>TiCr<sub>1.8</sub></b>	<b>1.0</b>	<b>1.0(1.9重量%)</b>
<b>TiMn<sub>1.5</sub></b>	<b>0.9</b>	<b>0.9(1.9重量%)</b>

合金中に水素が  
**残留**

残留水素  
の解消

高圧型MHタンク **better than** 高圧ガスタンク

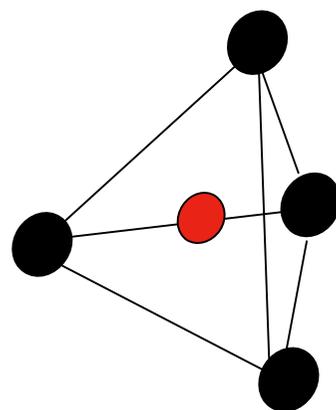
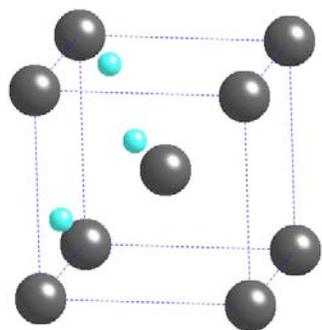
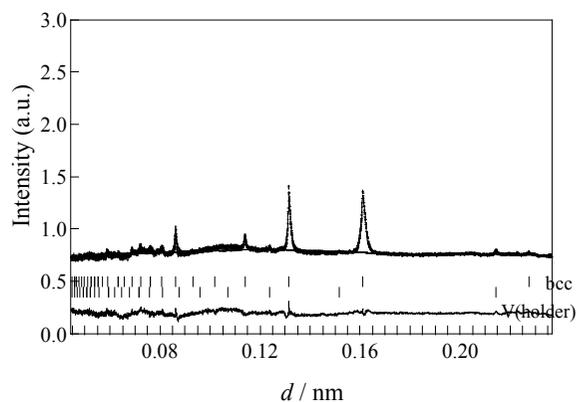
このためには、**3~4重量%**の水素吸蔵合金が必要

# Ti-Cr-Mo合金での水素位置

中性子回折

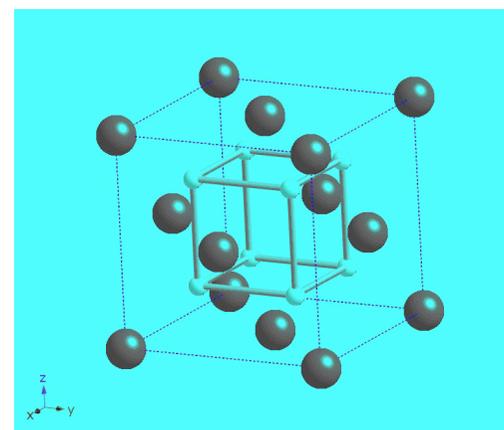
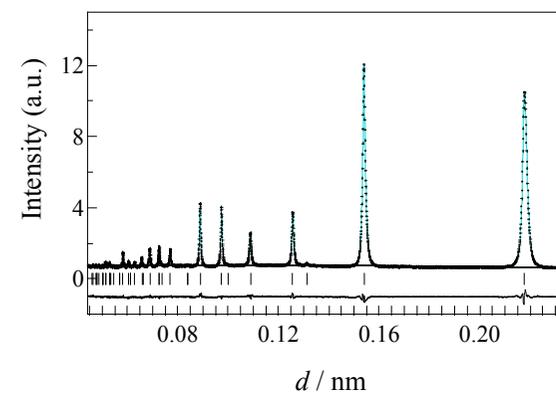
水素の占有サイト、占有率

水素残留時  $MD_{0.6}$



四面体の中心  
T-サイト

最大水素吸蔵時  $MD_{1.9}$

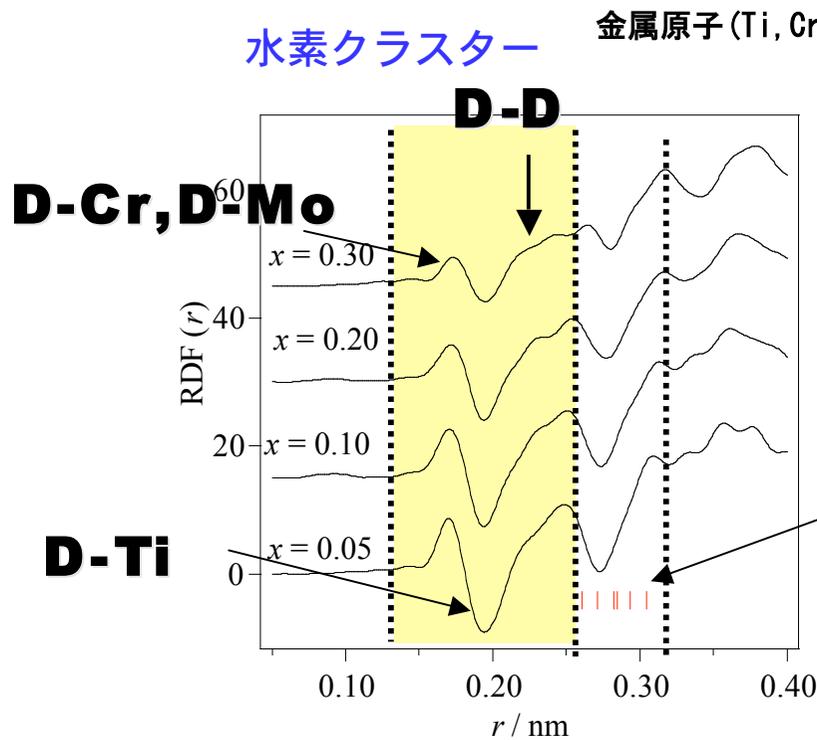
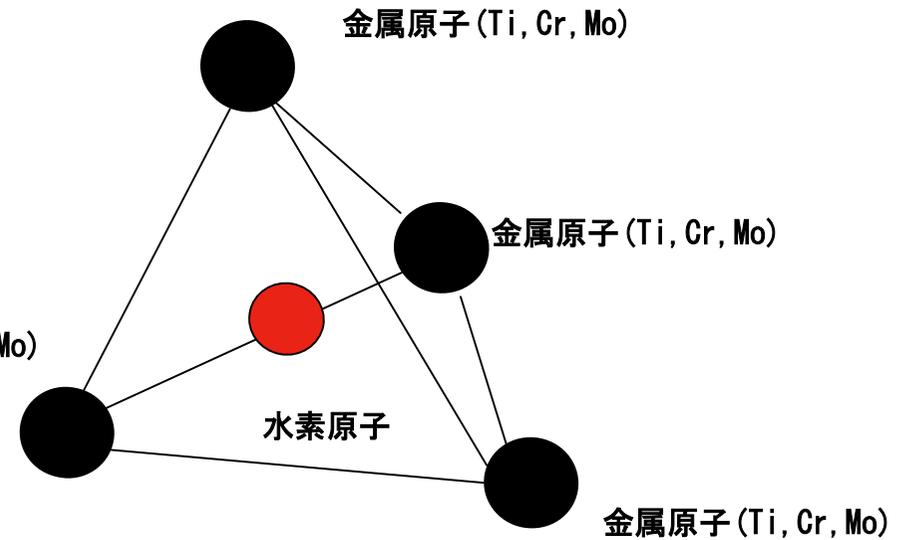


水素は**bcc**、**fcc**構造の**T**サイト

# 水素残留時の水素の位置



金属原子位置にTiが多い四面体に水素が残留

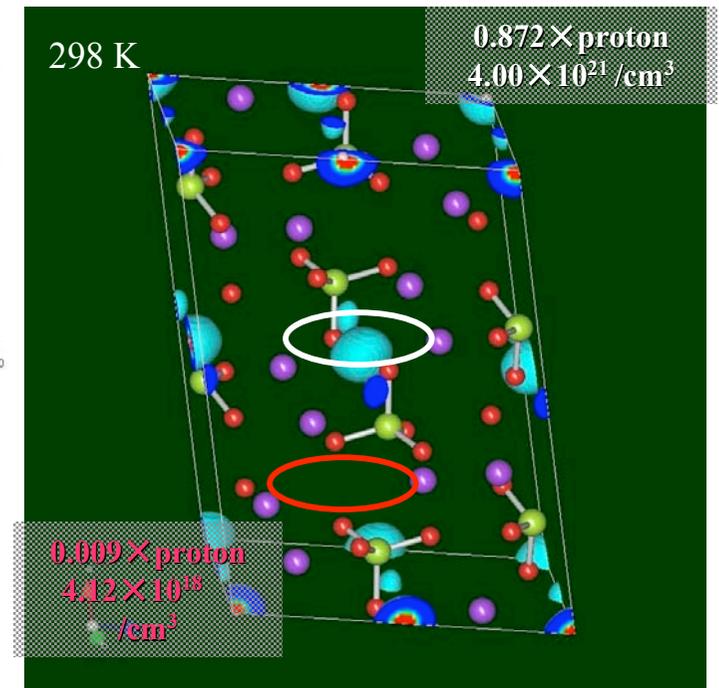
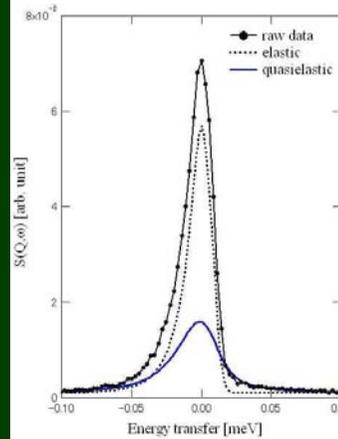
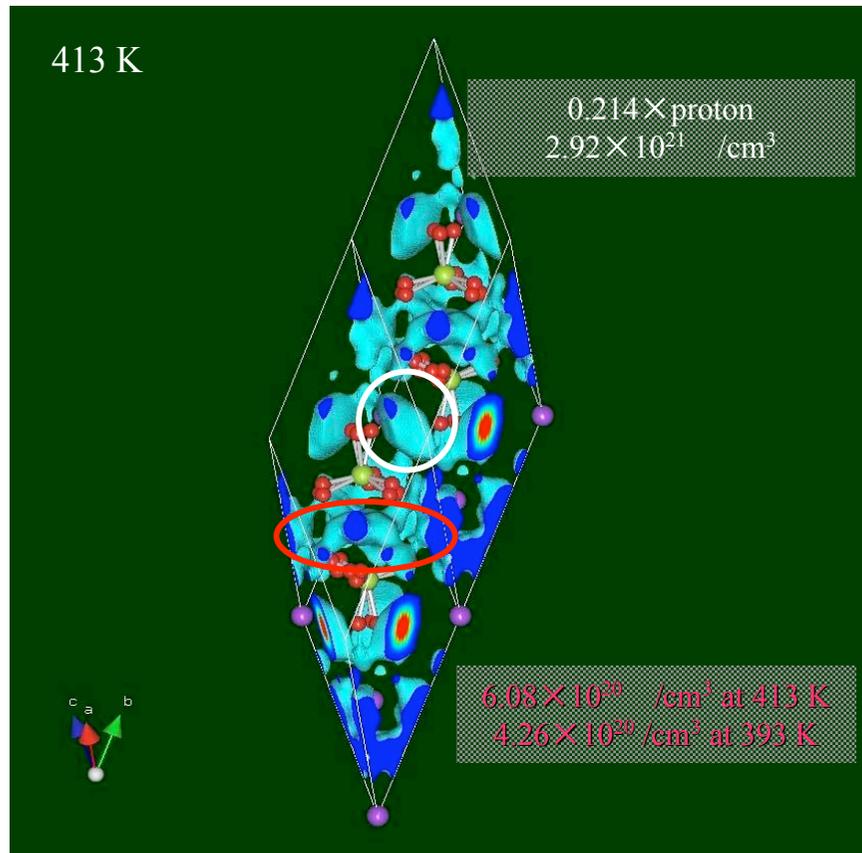
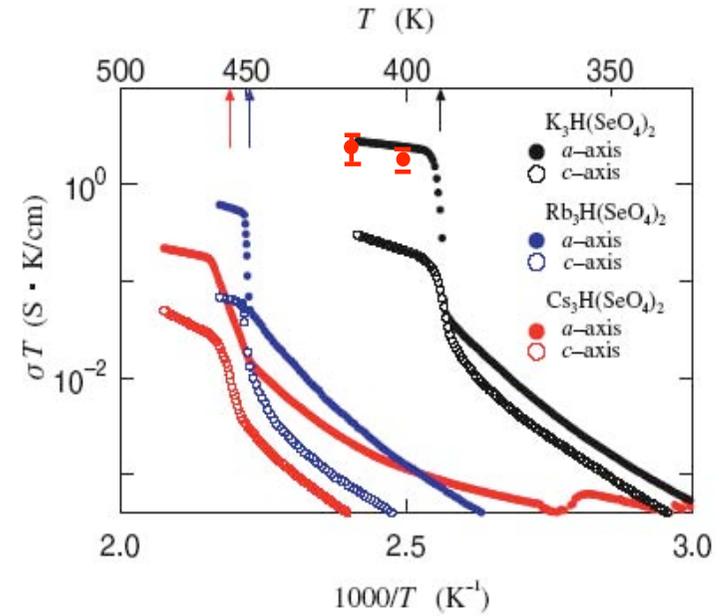


**Ti-Ti, Ti-Cr,**  
**Ti-Mo, Cr-Cr**  
**Cr-Mo, Mo-Mo**

動径分布関数RDF

# K<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の プロトン伝導機構

100度C以上のプロトン伝導体



(学術創成研究／代表；池田 進) パルス中性子源を活用した量子機能発  
現機構に関する融合研究

医学への挑戦；内藤幸雄

# パーキンソン病や認知症の原因 タンパク質の構造異常と発症

高エネルギー加速器研究機構

順天堂大学神経内科

国立精神・神経センター

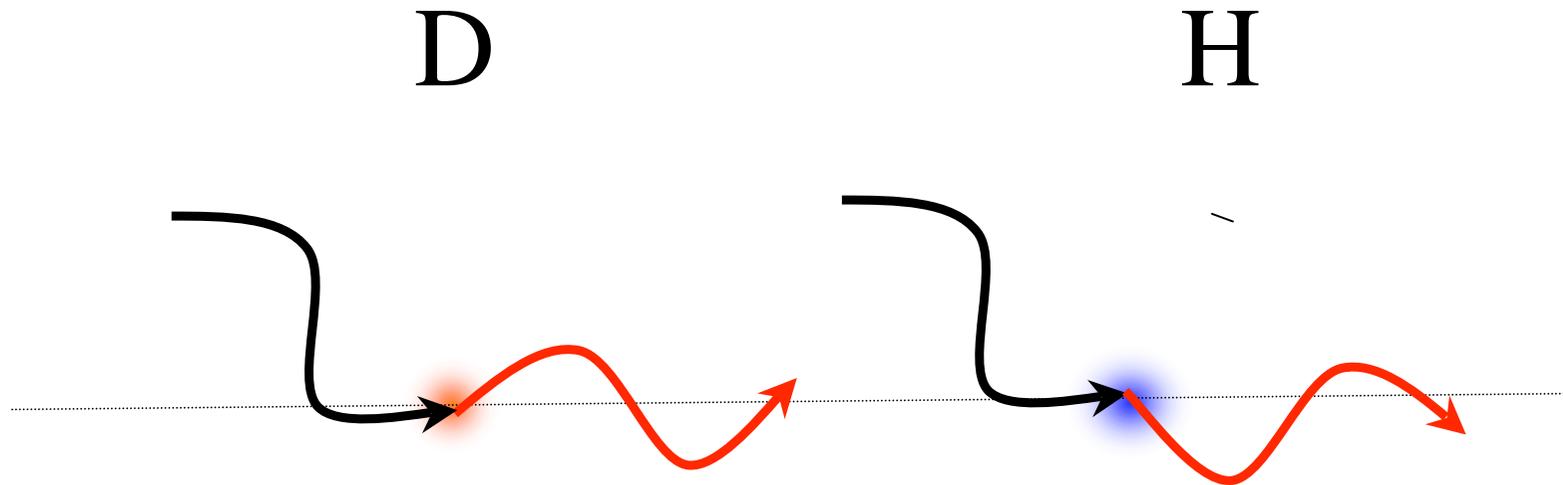
京都大学工学部

北海道大学工学部

日本原子力研究開発機構

茨城大学

# 水素Hと重水素D



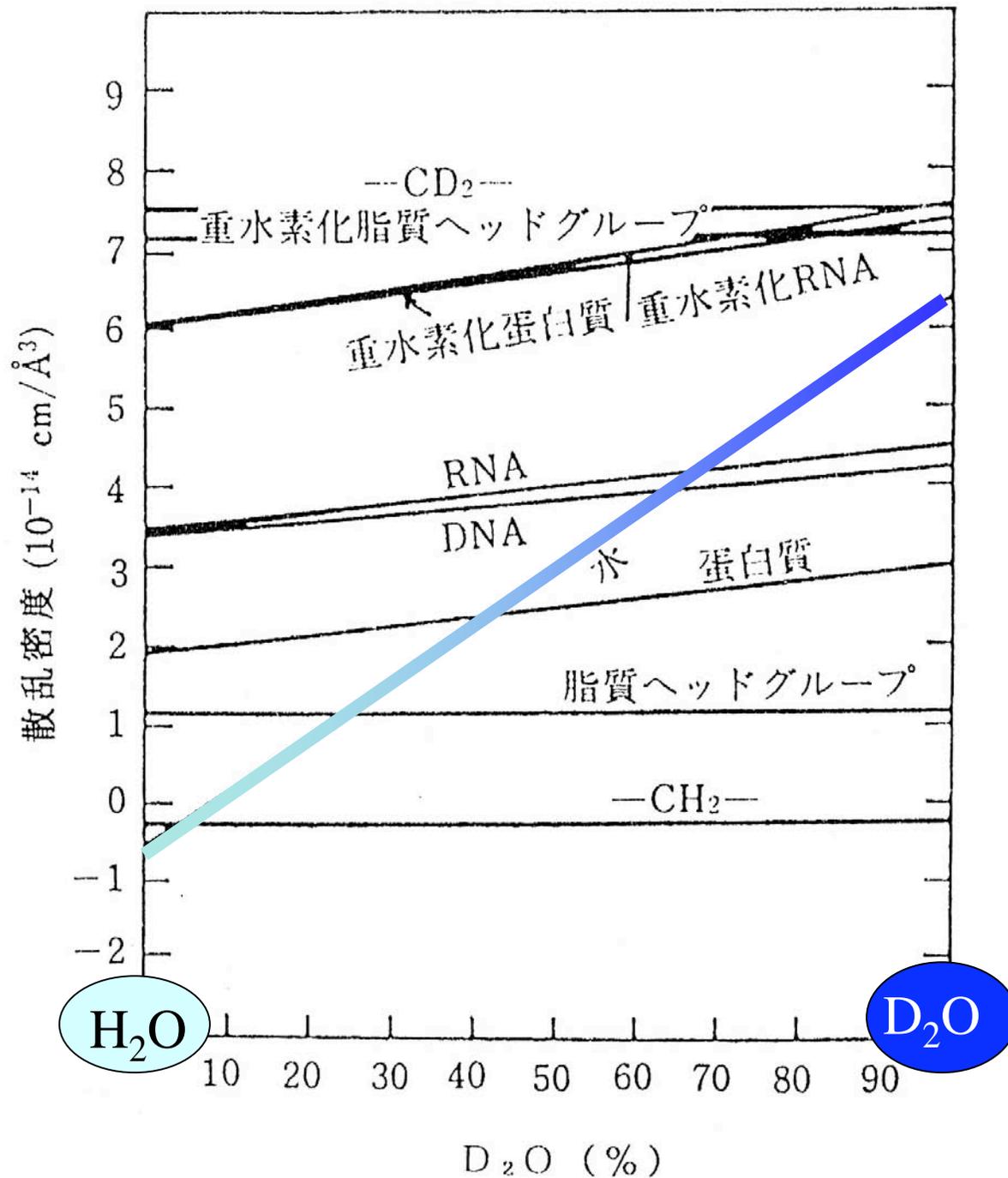
## 散乱位相の違い

(HとDを混ぜると干渉がゼロとなる場合がある)

元素	A	b (10 <sup>-12</sup> cm)
H	1	-0.3742
	2	0.6674
Li	6	0.20-0.0261i
	7	-0.222
N	14	0.937
	15	0.644
Cl	35	1.166
	37	0.308
	Ar	36
Ni	40	0.183
	58	1.44
	60	0.28
Cu	63	0.643
	65	1.061
	O	16

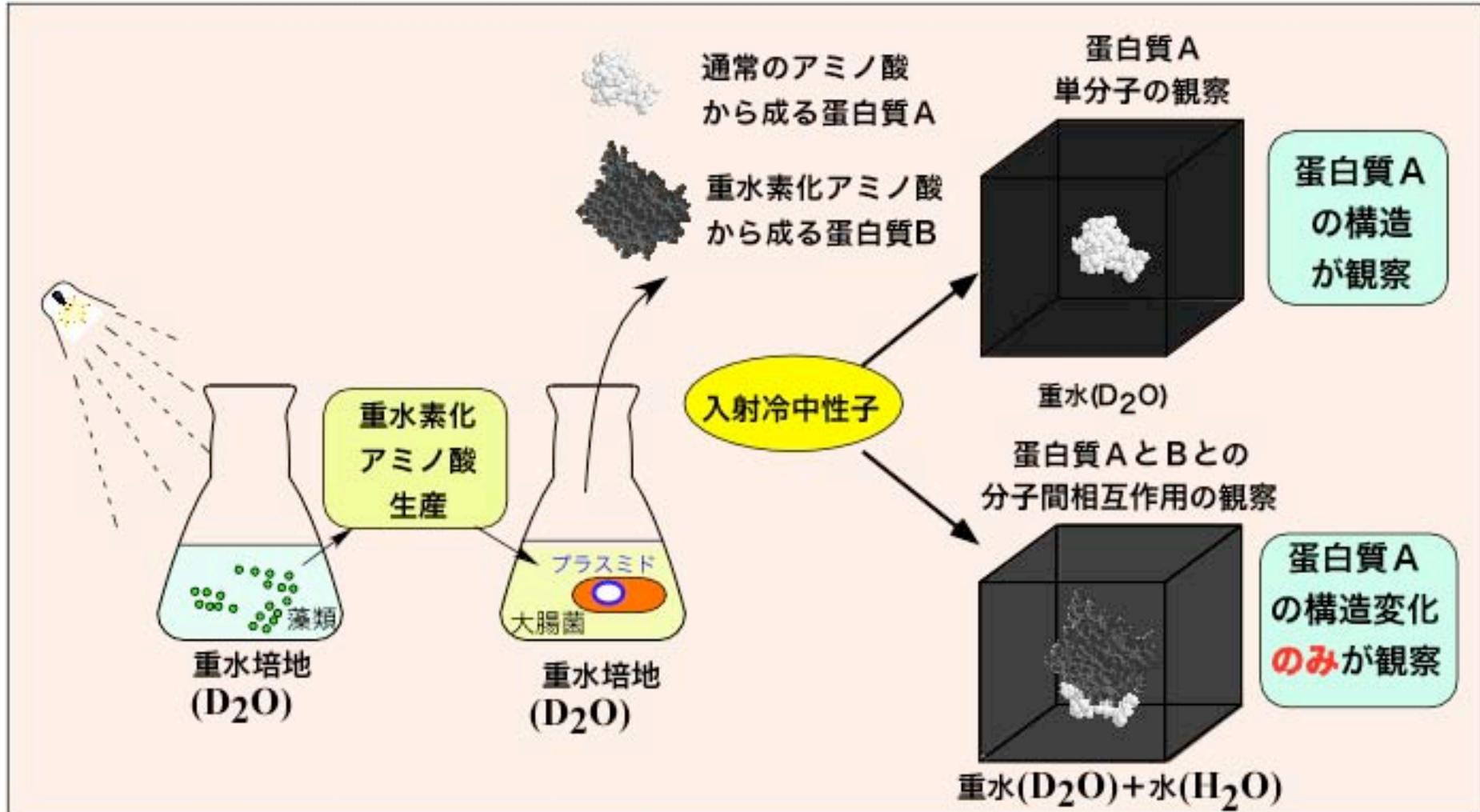
$$b(\text{H}_2\text{O}) = -0.374 \times 2 + 0.580 = -0.168$$

$$b(\text{D}_2\text{O}) = 0.667 \times 2 + 0.580 = 1.914$$



# コントラスト変調法

## 1. 複合タンパク質（タンパク質分子間、脂質、糖質、DNA、etc）の観察方法



# パーキンソン病とは

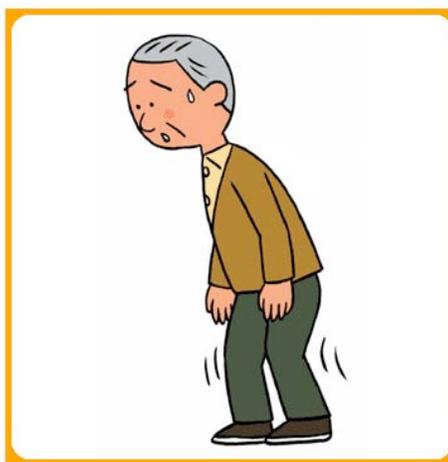
- ・ 病気の原因：中脳の神経細胞の変性・減少
- ・ 発症年齢：主に50歳代以降の高い年齢
- ・ 患者数：
  - ・ 人口10万人あたり100人程度
  - ・ 社会の高齢化にともない増加
- ・ 生命予後：一般の人と大差はない



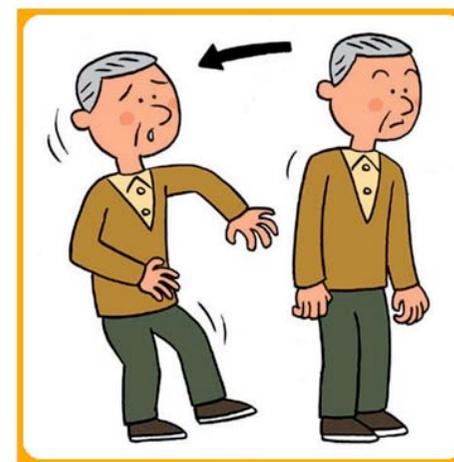
じっとしている時に  
手足などがふるえる



腕や手首などの筋肉が  
こわばる



思うように動きだせない。  
スムーズに動けない。



姿勢を保てない  
転びやすい

# パーキンソン病や認知症発症の原因は？

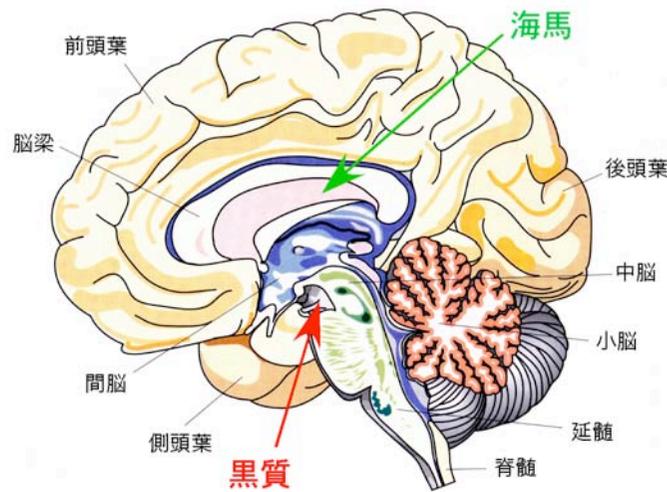
- ・ 加齢（老化） → 脳細胞の数が減少？
- ・ 遺伝子の異常 → I. 遺伝的な要因  
II. 環境からの遺伝子損傷要因  
(酸化ストレスや紫外線、放射線など)
- ・ 感染症や他の病気 → 細菌、ウイルス、糖尿病etc

## 何らかの異常が脳内部で発生

- いつ頃？、どのような症状で？
- 症状の進行を遅らせられる？
- 病気は治る？
- 異常を予防する方法は？

# パーキンソン病の原因は

## 脳のどこで？何が起きているのか？

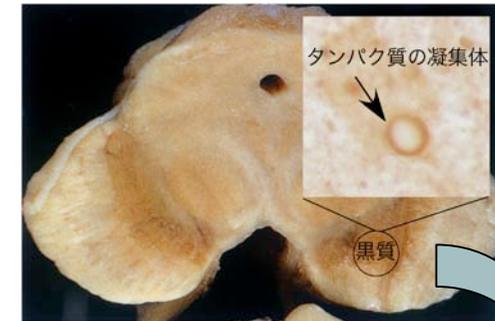


パーキンソン病

正常な脳



パーキンソン病脳



順天堂大学医学部望月先生提供

黒質(黒く見える組織) 部分の変性

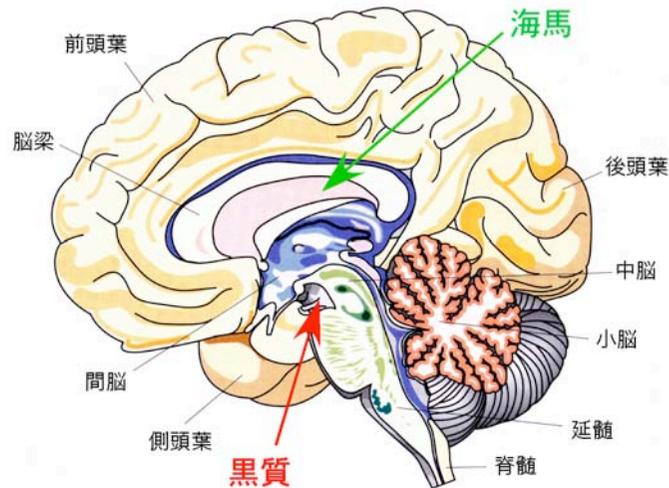
- ・ 神経伝達物質ドパミンの減少

運動神経系の異常をもたらす

# 認知症の原因は

・ 脳のどこで？何が起きているのか？

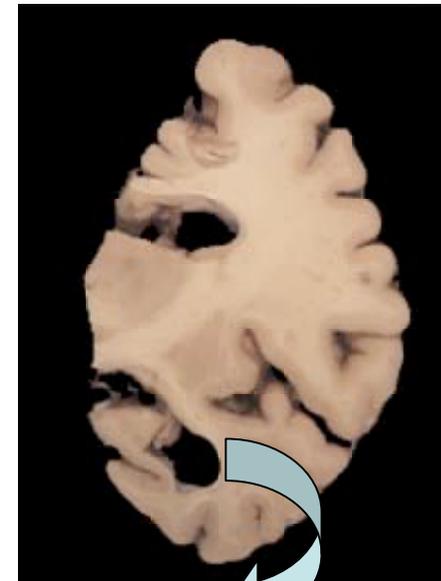
認知症 (アルツハイマー病)



正常な脳



認知症脳



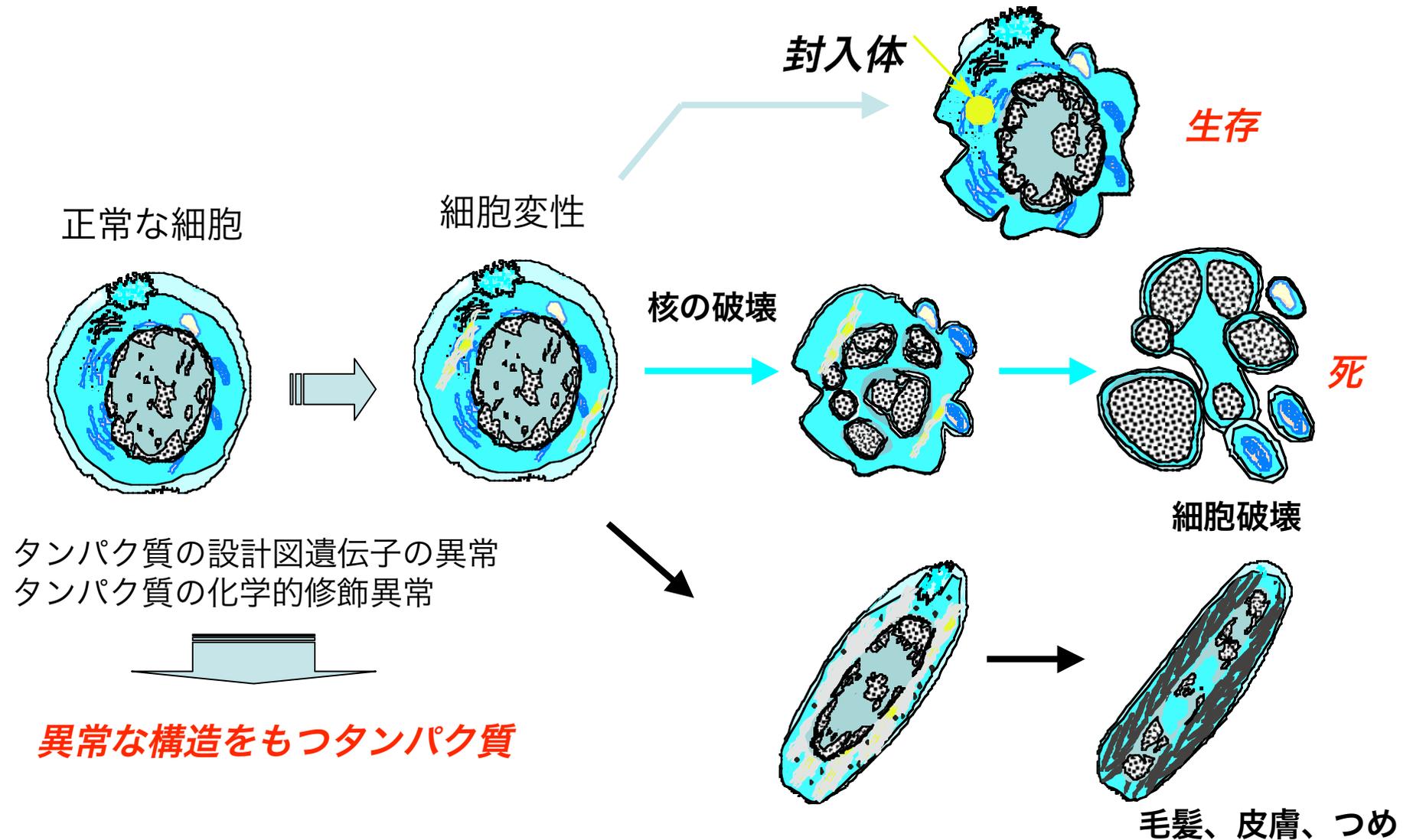
海馬組織の萎縮・消失

- ・ 初期：エピソード記憶の喪失
- ・ 次第に意味記憶・言語障害行動障害

神経症状の異常をもたらす

順天堂大学医学部森先生提供

パーキンソン病、認知症等の脳疾患に共通する異常とは  
—タンパク質の構造異常によるタンパク質の構造凝集と細胞死—



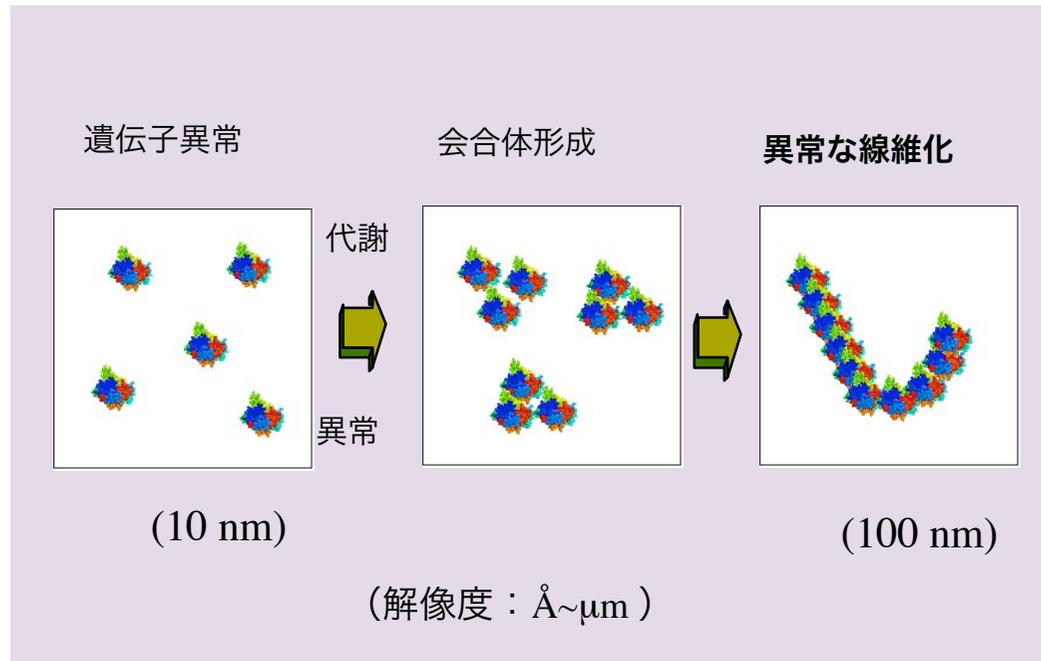
# タンパク質が凝集する主な原因は

## 1. 細胞内の不要になったタンパク質を分解するシステムの異常（不要タンパク質の凝集・蓄積）

- ・ユビキチンプロテオゾームシステムの異常  
（2004年、ノーベル化学賞）

\*脳ではUCH-L1(ユビキチン細胞内回収機能を持つ酵素)

## 2. 元々凝集しやすいタンパク質が遺伝子変化、老化、酸化ストレス等の影響により凝集



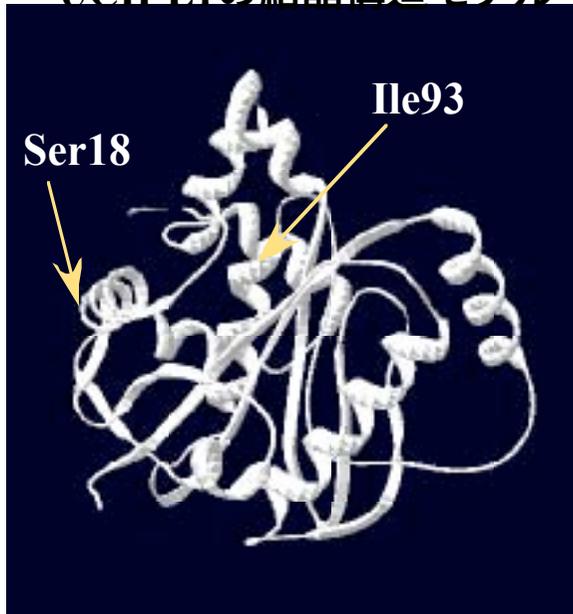
タンパク質の会合状態や繊維化状態を観察には

**細胞中と同じ状態＝水の中**

# UCH-L1タンパク質の構造異常とパーキンソン病

## ◎これまでの予測

UCH-L1の結晶構造モデル



生体中に広く分布している  
UCH-L3 (アミノ酸配列が57.7%一致)  
の結晶構造から計算



UCH-L1は球状蛋白質

### 1. Wild-type (正常型)

### 2. I93M変異型

独のパーキンソン病になりやすい  
家系から見つかった遺伝子置換体

\*93番目のイソロイシンがメチオニンに変化

### 3. S18Y多形体

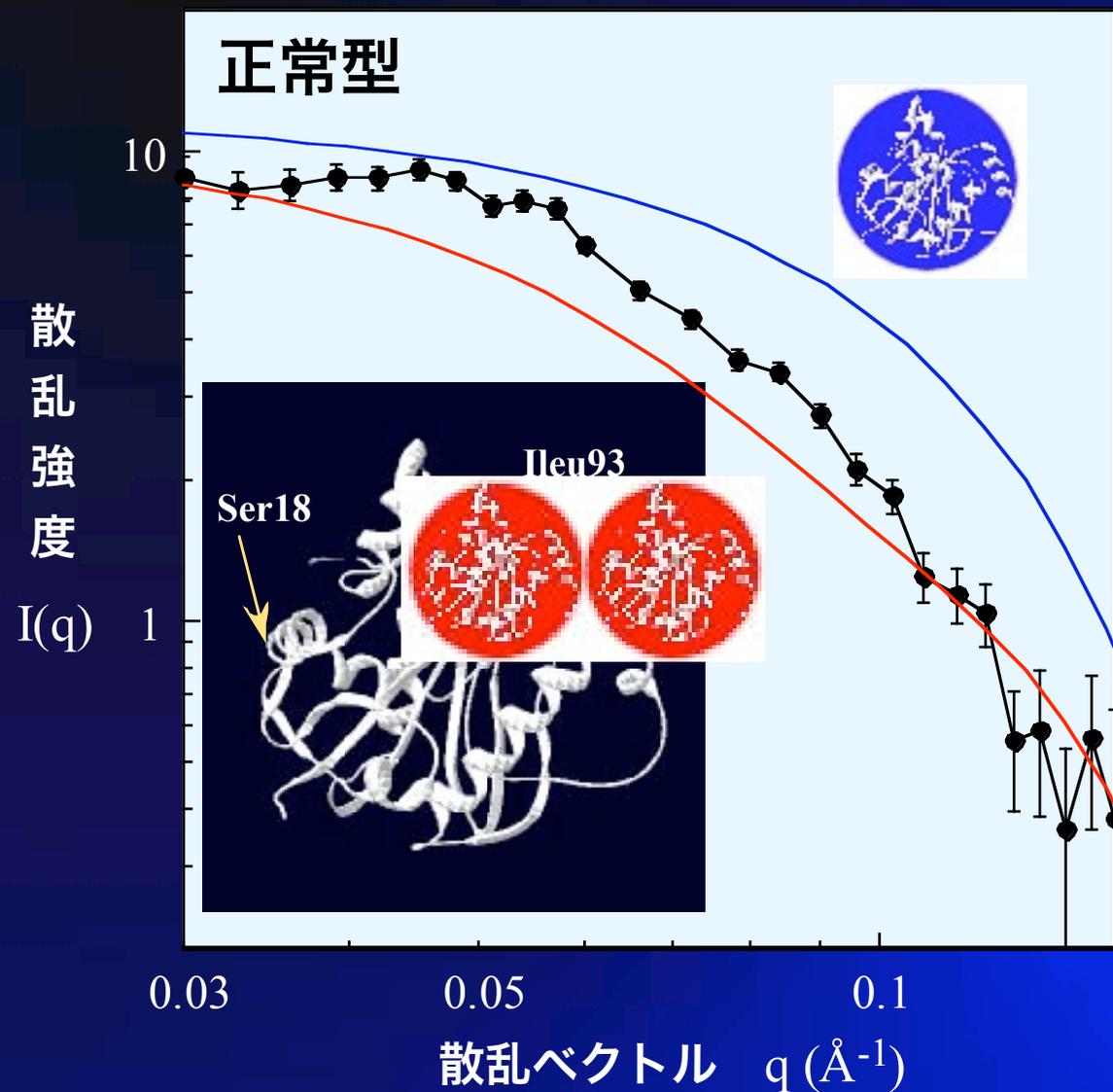
日本、独のパーキンソン病になりにくい  
家系から見つかった遺伝子置換体

\*18番目のセリンがチロシンに変化

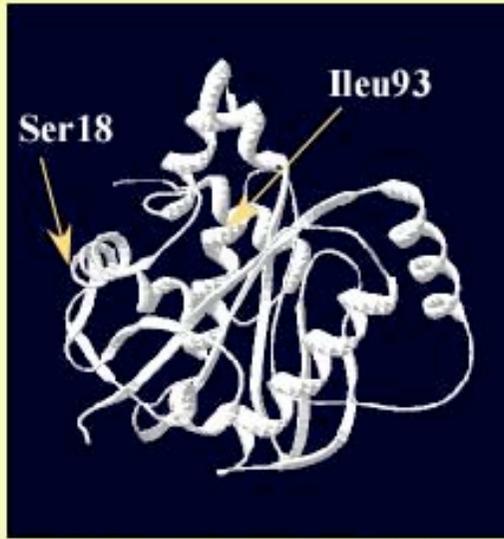
結晶構造解析からは予測不能!

実際に、水中ではどのような構造の違いがあるのか?

# UCH-L1の中性子散乱による観察

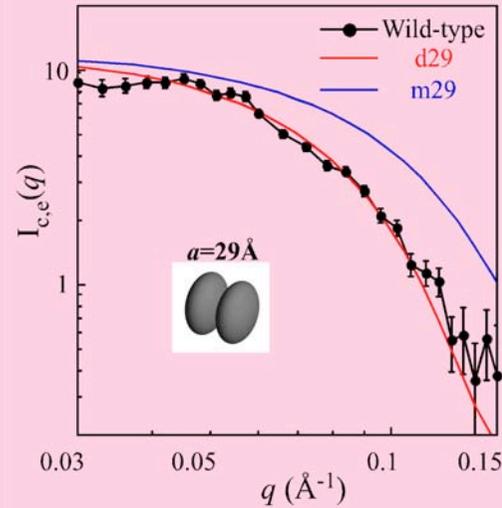


# 正常型、パーキンソン病型の構造の違い

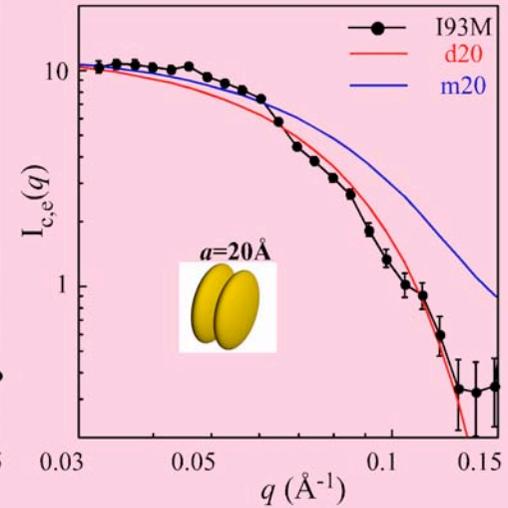


1. 水中で予想される形状は球状
2. その半径は凡そ21.3Å

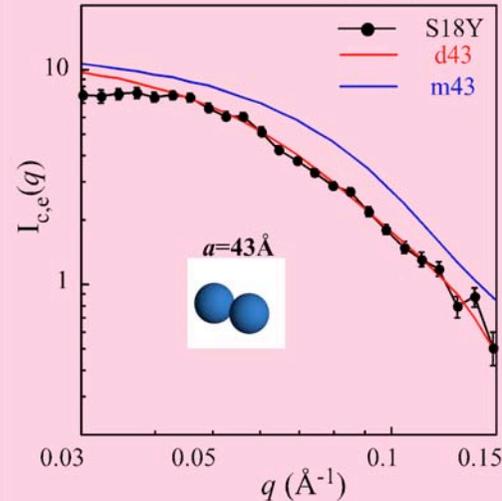
### 正常型



### パーキンソン病型

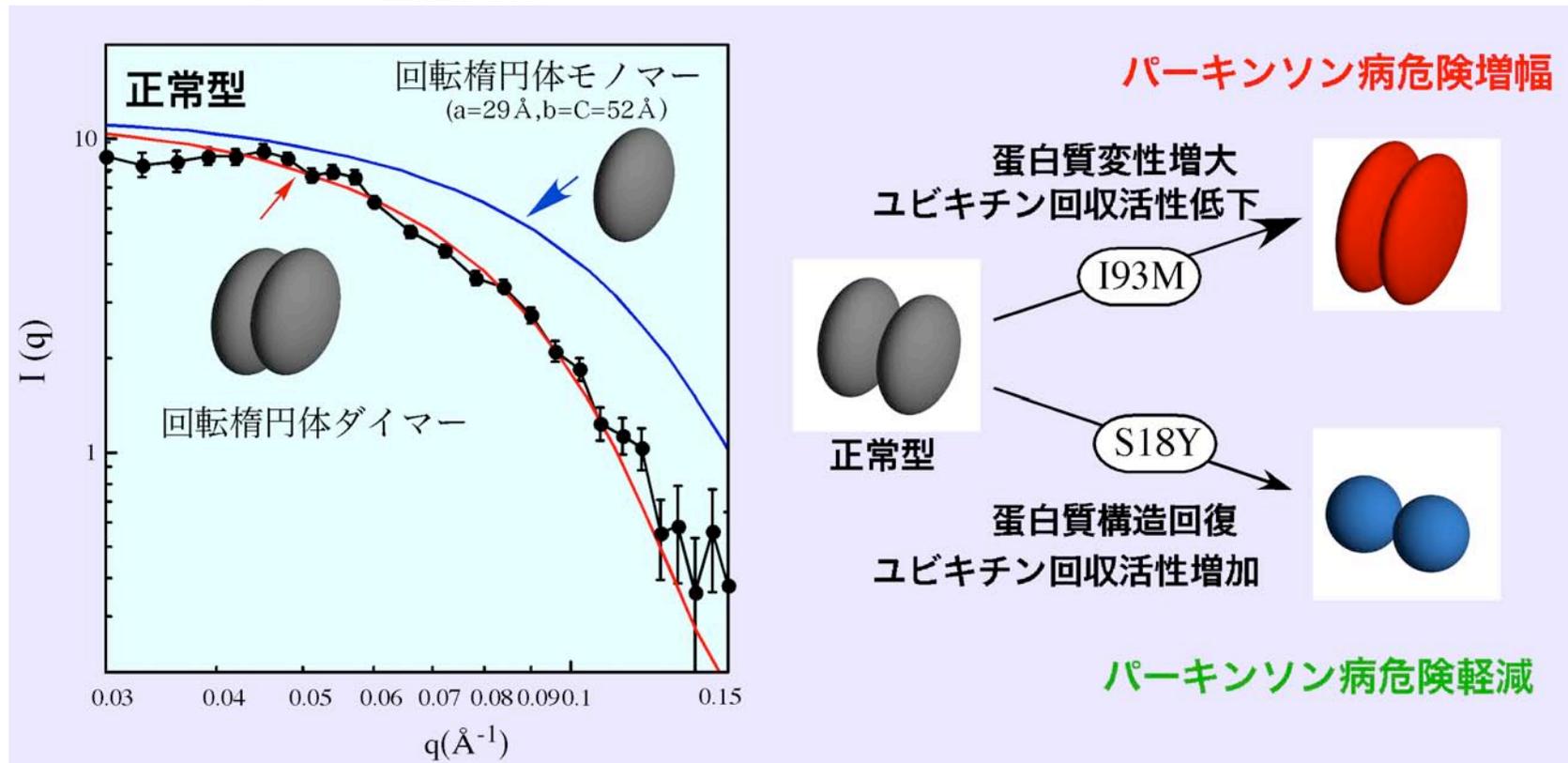


### パーキンソン病回避型



# 中性子散乱法によるUCH-L1の構造変化とパーキンソン病

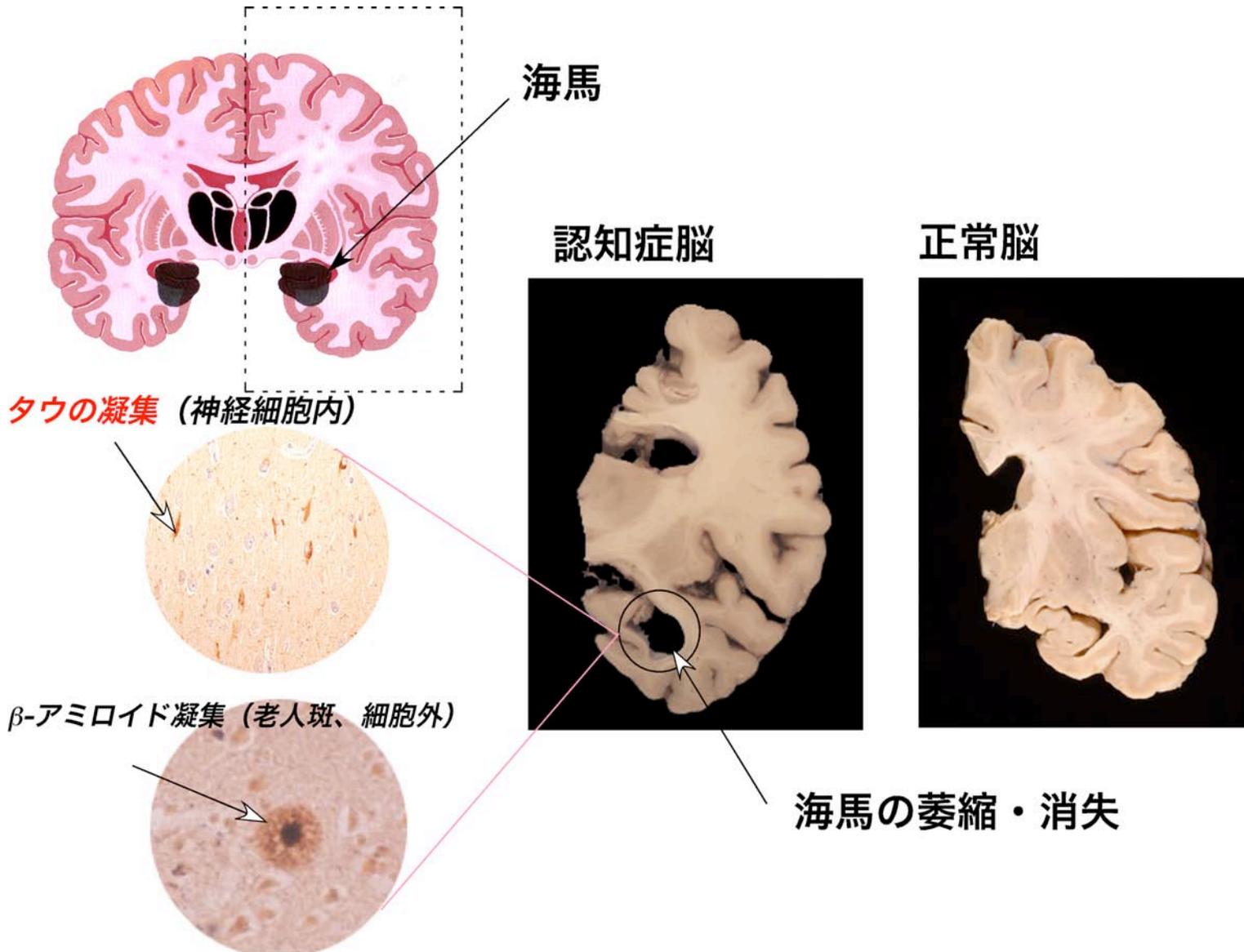
## UCH-L1の中性子散乱プロファイルと理論曲線



◎UCH-L1は水中で二量体を形成！

タンパク質の構造変性（扁平度）と病気の成りやすさは密接に関連する！

# 認知症の原因は



# 最新の 物質 科学

10<sup>2</sup>種類の原子による  
10<sup>23</sup>個の組み合わせの多様な世界

新機能

生命活動

基本構成要素に基づく解析  
電子、原子核、スピン

光、X線

中性子、ミュオン

新しい統一理解

研究ネットワーク

# つくばスパイラル

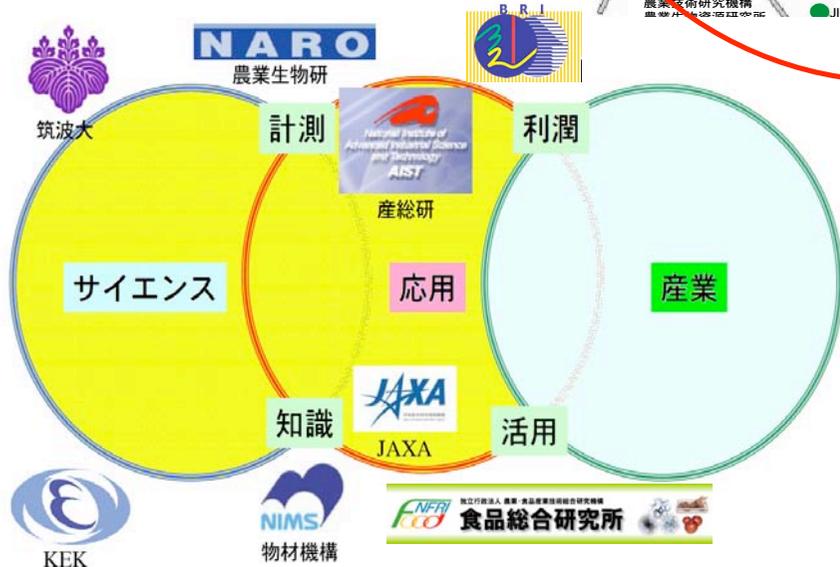
## —異なる科学技術の立体的連携—

1970年代から30年の歳月をかけて、100の研究機関が移住した「つくば」では、それぞれの研究機関が革新的な成果を出すことは勿論、「つくば」の集積効果を利用した「熟成」により、単一の研究機関ではなし得ない科学技術の創成、さらには、世界をリードする科学技術の巨大な発信基地となることが期待されている。今、この「熟成」の引き金となる新たな施策が持ち込まれる。

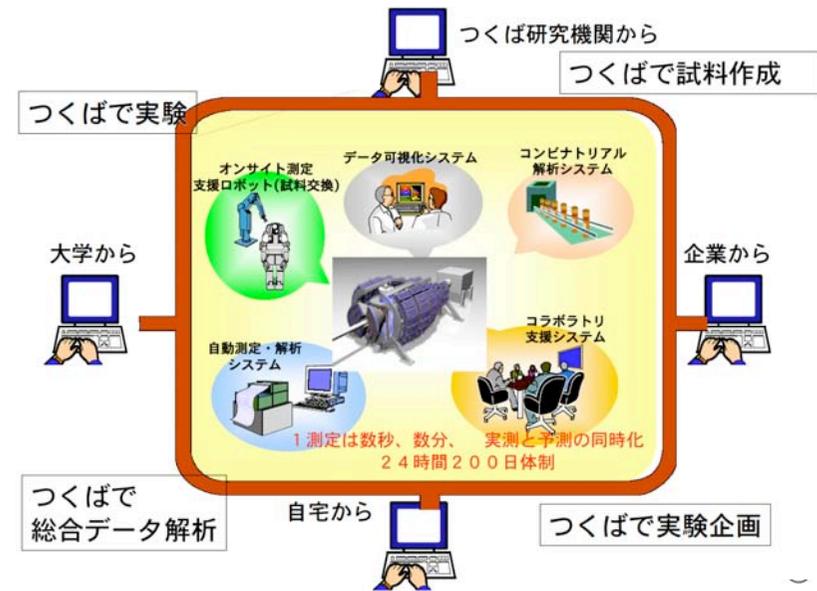
安・近・短で恒常的な連携＝Tsukuba Research eXpress (TRX)  
半径10km内に100研究機関



施策の一つとして、物質創成現場と物質評価現場を立体的に結合する「つくばスパイラル」を提唱する。この枠組みで育成された連携は、つくばの省庁の枠を超えた迅速で恒常的な連携（Tsukuba Research Express）となり、物質創成と物質構造研究両者の加速度的高度化、新しい科学技術の加速度的創成、産官学の円滑な連携の加速度的な加速度的化をもたらす。



円滑な産学官連携—分担による連携—



つくばで総合データ解析

自宅から

つくばで実験企画

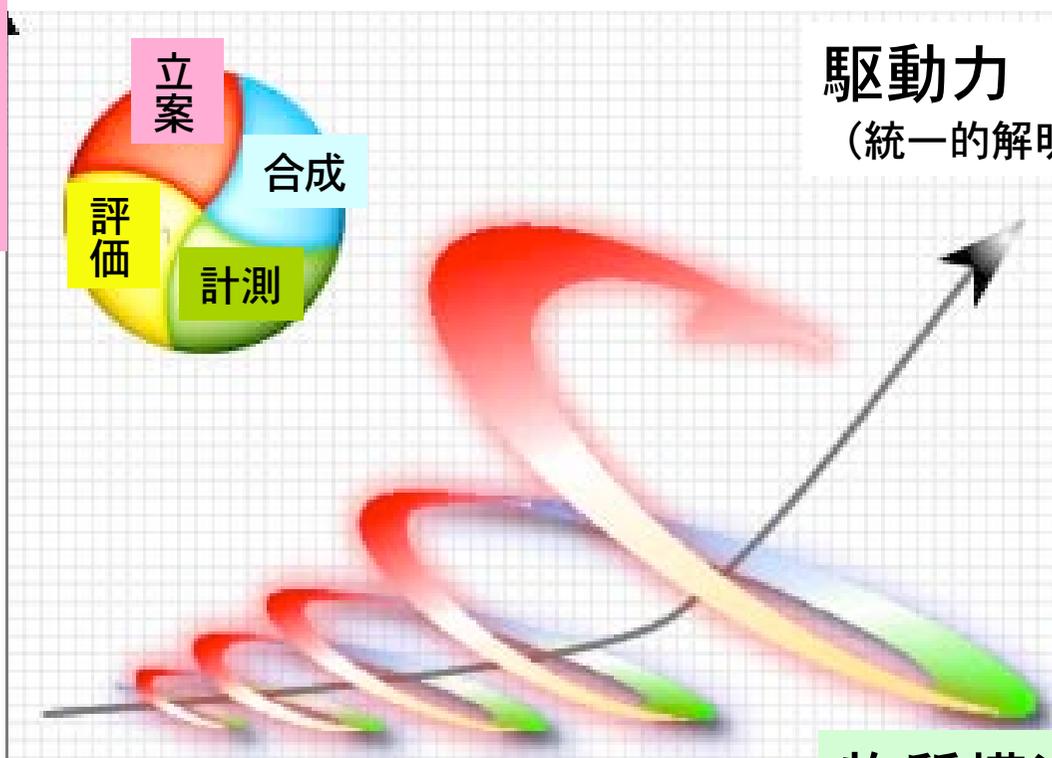
考古学の向上  
食品科学の向上  
地球科学の向上  
建築工学の向上

物質創成の向上

機能物質創成の加速化

# 物質創成・構造研究 スパイラル

異なる科学技術の立体的連携により、  
両者の加速度的な向上を図る



駆動力 J-PARC、PF  
(統一的解明)

物質構造研究の向上

物質構造の統一的究明  
先端計測技術の  
加速度的高度化

# まとめ

- 物質科学—多様な世界の統一理解
- 中性子で観る
- 水素の科学—量子が、いつでも、どこでも
  - エネルギー科学、医学への挑戦
- 研究体制—つくばスパイラル
  - 「つくば」は、あらゆる可能性を持っている
  - 「時は今」