

CASE 1

Ca原子を挿入したグラフェンで 新奇な超伝導への進化を捉える

1原子層の厚みの炭素シート「グラフェン」は、電子が超高速で動く驚異の物質で、2010年のノーベル物理学賞の対象となり、現在も盛んに研究が行われている。私たちは2016年に2枚重ねたグラフェンの層間にCa原子を挿入すると、電気抵抗が0になる「超伝導」が出現することを発見したが、その仕組みは未解明であった。今回、Ca原子の正確な挿入位置や電子状態、超伝導の特徴などを初めて明らかにし、その結果、伝統的な「BCS理論*」だけでは説明できない新奇な超伝導である可能性を示した。

グラフェンが今もって熱い。炭素原子だけから構成されるため環境負荷も小さく、またそこでの電子がSiの中に比べ100倍程度も動き易いことから、次世代電子デバイスとして期待されている。また、2018年にMITのチームによって、互いに1.1°回転した二層のグラフェンが特異な超伝導を示すという衝撃的な発表がなされた。しかしわれわれはそれより前に、原子のインターカレーション(挿入)によってグラフェン超伝導を実現していた。

シリコンカーバイドSiC結晶を1,600°C程度で加熱すると、その表面からSi原子だけが蒸発してC原子が残り、それがグラフェン層となる。この方法で二層グラフェンを作って、層間にCaをインターカレートすると超伝導になることを2016年に発表した。しかし、その後、このグラフェンの層数が1層でも超伝導(転移温度が約5 K)になることを発見し、Ca原子は一体どこに入っているのかが大きな疑問として持ち上がった。そこで、原子構造と電子バンドを詳細に解析した結果、図(左)のように1原子層のグラフェンの下のSiC基板と結合した「バッファ層」と呼ばれる炭素の層が、Caインターカレーションによってグラフェンへと変化し合計で二層のグラフェン

となり、さらにその層間にCaが入って規則的に並ぶと超伝導が生じることが分かった。グラフェンはディラックコーンと呼ばれる砂時計型の電子バンドをもち、そのために電子が高速で動ける。さらにCaをインターカレートすると新しい電子バンドが出現するが、この2つの電子バンドが超伝導出現に必須であることが分かった。

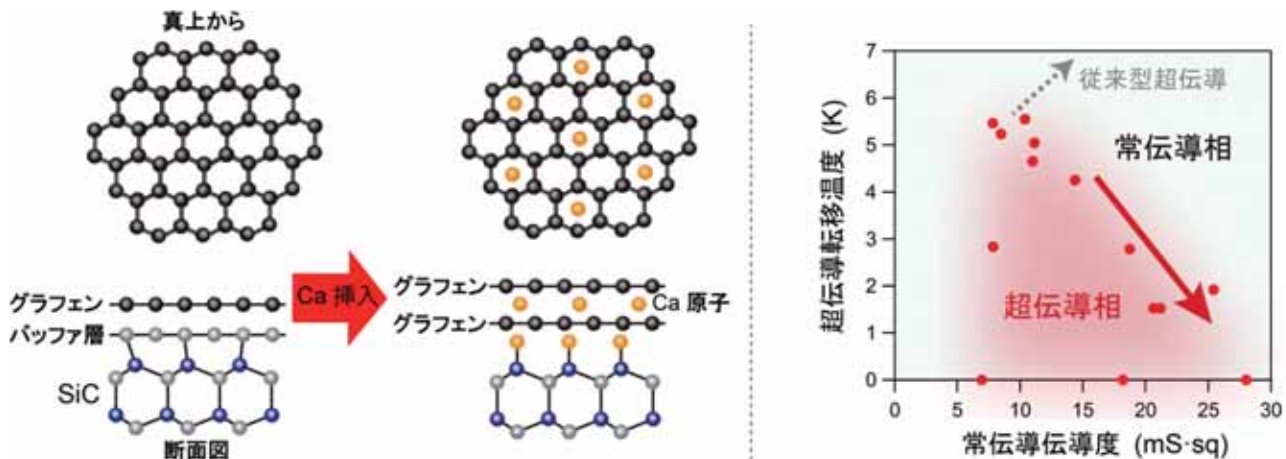
超伝導の基本理論であるBCS理論によれば、電子密度が高いほど常伝導状態の電気伝導度も超伝導転移温度も高くなるはずである。しかしわれわれの実験結果は図(右)のように「ドーム型」になり、BCS理論と合わない。これは、グラフェンの電子バンドにファンホープ特異点という特殊な状態が存在するため、カイラルd波という超伝導が生じている可能性を示唆している。これは今まで理論的にしか予測されていなかったが、今回その兆候を初めて実験的に捉えたといえる。

これらの結果は、グラフェンにおけるさらなる豊富な物性発現の可能性を示し、さらにパワー半導体としても注目されるSiC基板上で作製可能であることから超伝導とのハイブリッド新規デバイスへの応用など、大きな夢を我々に提供してくれる。

本研究はH. Toyama *et al.*, *ACS Nano* 16, 3582 (2022)に掲載された。

(2022年2月25日プレスリリース)

図：(左) グラフェンにCa原子が規則的な周期でインターカレートする様子(右) 本研究で観測されたドーム型の超伝導転移温度と常伝導電気伝導度との関係



* BCS理論(Bardeen Cooper Schrieffer:1911年の超伝導現象発見以来初めて微視的に解明した理論。1957年にジョン・バーディーン(John Bardeen),レオン・ニコル・クーパー(Leon Neil Cooper),ジョン・ロバート・シュリーファー(John Robert Schrieffer)の3人によって提唱され、3人の名前の頭文字からBCSと付けられた。

CASE 2

制限されている
生物の進化は内的要因に

われわれヒトがいまのような姿に進化したのはなぜだろうか。

ダーウインの自然選択では、環境に適応し続けてきた「適者」として、いまの姿をしていると説明される。

しかし適者生存と言っても「最適化」にはほど遠く、自然選択も生物の姿を変幻自在に変えられるほど強力ではないことが判明している。実際、ヒトの体にはいくつもの設計上の弱点もあれば、便利な腕がたくさんある千手観音でもない。なぜだろうか。最新の研究から、生物が変幻自在に進化できない要因が、生物そのものに内在化されている可能性がみえてきた。

生物がどんな姿に進化するかは、どのような仕組みで決まるのだろうか。現代進化論では、DNAへの突然変異により親世代と少し違った特徴を持った次世代が生まれ、そこから自然選択や偶発的要因を通して、より多くの子孫を残した個体の特徴が種内に広がることで進化過程を説明する。では自然選択次第で、馬からペガサスのような翼を持った動物を人工的に進化させることはできるのだろうか。数億年の進化の歴史を振り返れば、この可能性は限りなく低いだろう。哺乳類をはじめ、爬虫類、鳥類や両生類など2対の脚をもつ四肢動物のうち、3対目となる脚を獲得した動物はいないのだ（鳥類も前脚を翼に変化させただけだ）。体のサイズや体色を変えることはしばしば起こってきたのだが、不思議なことに、基本的な解剖学的特徴の変化は数億年の進化を通して起きにくかった。特に、背側に配置される神経管・腹側の消化管・咽頭・神経堤細胞由来の器官などといった基本的な解剖学的特徴（ボディプラン）は脊椎動物の進化を通して変わっていない。長年の議論にも関わらず、この理由は明らかではなく、「ボディプラン変化は生存戦略上それほど有利ではなかったのだろう」といった根拠の乏しい推論に終始しがちな問題だった。

一方、近年の研究でこの問題に対する手掛かりが得られた。受精卵から成体がつくられる発生過程の

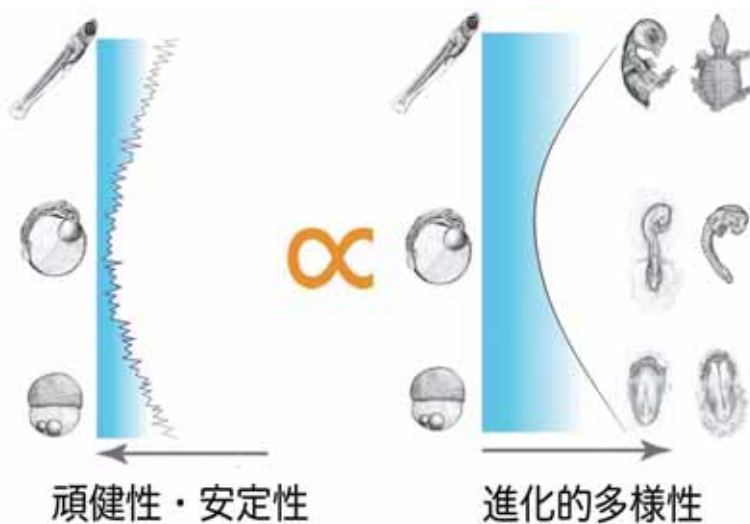
うち、基本的な解剖学的特徴（ボディプラン）ができる時期は、その前後の発生時期と比べて進化的に多様化してこなかったという法則性（発生砂時計モデル¹⁾）が明らかにされた。言われてみれば当然かもしれないが、ボディプランが進化を通して変化していないのはボディプランを形成する発生段階が変化してこなかったためだったのだ。こうなると次は、このボディプラン形成段階が進化を通して多様化してこなかったメカニズムの解明だ。

1つ1つ候補となる可能性を実験的に検証して消していくうちに、ある理論仮説²⁾にいきついた。そもそもボディプランが成立する胚段階は、その特徴にバリエーションが生じにくいから、新しい特徴を備えた個体を選び抜いて多様化することができない可能性だ。実は、われわれの過去の研究³⁾から、ボディプラン形成期は突然変異や環境ノイズに対して頑健であり、遺伝子発現レベルでみてもその特徴は変わりにくいことが判明していた。つまり、環境変動や突然変異を加えてもボディプラン形成期は特徴が変わりにくいのだ。では、環境変動や変異のない条件での安定性はどうか。今回の研究では、変異や環境変動の影響がほとんどない条件を構築し、この仮説を検証した。脊椎動物の一種であるメダカのうち、ゲノムの違いがほとんどない近交系⁴⁾のメダカを用い、さらに同じ親から生まれ、同じ環境で育った同性の子メダカ胚の遺伝子発現情報を大規模解析した。すると、やはりボディプラン形成期がその前後の発生段階よりも差異が小さい、つまり安定だということが判明したのだ。これら一連の結果は、ボディプラン形成期がそもそもバリエーションを生み出しにくいために保存されたという仮説と合致するもので、生物の特徴は安定性や頑健性といった内的特性により多様化が制限される可能性を示している。生物がどんな姿に進化するかが、生物そのものにある程度内在化されているという視点は、現代進化論には統合されておらず、今後進化論の拡張にもつながる重要な知見だ。

本件研究成果は、Y. Uchida *et al.*, *BMC Biology*, 82, 20 (2022) に掲載された。

(2022年4月11日プレスリリース)

図：生物の体づくり（胚発生）が備える頑健性・安定性（図左）は、その進化的多様性（図右）と相関していることが判明した。図中では下から上に胚発生が進む。体の基本構造ができあがる途中の胚段階は、環境変動や突然変異に対して頑健で、さらには内的なノイズに対しても安定であるため、表現型のバリエーションが生まれにくい。これはそもそも自然選択を受けて選抜される新しい特徴をもった個体が生まれにくいことを意味し、結果的に進化的な多様性（図右）の乏しさに結びついていたと考えられる



頑健性・安定性

進化的多様性

* 1 さまざまな動物の受精卵から成体ができるまでの過程（発生過程）を比較すると、ボディプランが構築される発生段階は、受精卵に近い発生初期や成体に近い発生後期よりも進化的な多様性が乏しいという法則性。現在、複数の動物門において成立することが判明しているが、同じ動物門に属する動物群においてのみ成立し、動物門を超えては成立しないことがわかっている。

* 2 揺らぎ応答理論と呼ばれ、今回の共同研究をともに行った生物普遍性研究機構の古澤力教授らの理論研究から提唱された。大腸菌などの単細胞生物では実験的にも支持されているが、複雑な多細胞生物で成立するかどうかは不明だった。

* 3 Uchida *et al.* *EvoDevo* 9: 7, (2018) * 4 近親交配を繰り返して、遺伝的な違いが個体間でひじょうに小さくなった系統。

CASE 3

二つの触媒が共同作業 水素社会にも貢献

水素をエネルギー源として用いる水素社会の実現は、化石燃料依存からの脱却を加速する。一方で、水素の貯蔵や輸送にはいくつかの大きな課題がある。

そのような中、常温常圧で液体かつ水素の貯蔵密度の高い有機ハイドライドを貯蔵や輸送に用いる方法は、水素社会実現への切り札となるものと期待される。

今回、本法の鍵となる芳香族化合物の水素化反応において、金属ナノ粒子触媒とルイス酸触媒の協調作用により、従来法と比べ大幅な反応加速が起こり、より効率的に水素貯蔵を行えることを見出した。

近年、SDGsに向けた取り組みや地政学リスクなども相まって、化石燃料依存からの脱却と炭素循環型社会の構築に向けた動きが世界的に加速し、水素をエネルギー源として用いる水素社会の実現にも注目が集まっている。水素は空気中の酸素と反応させることでエネルギーを取り出すことができ、副生成物として水のみを生じるため、二酸化炭素を大量に放出する石炭や石油、天然ガスと比べてクリーンなエネルギーである。しかし、水素を大量に供給することのできるエネルギー生産地は、消費地である日本から遠く離れている場合が多く、その輸送が課題となる。また、水素は気体であるため、そのままの形で輸送するのは効率が悪い。冷却して液体とすることで体積を大幅に減ずることができるが、冷却のために多量のエネルギーが必要であり、その貯蔵や輸送のために専用のタンカーや貯蔵施設を新たに建造する必要があるといった課題がある。そのような中、ベンゼンやトルエンといった芳香族化合物と水素を化学反

応させ有機ハイドライドとし、これをいわば「水素貯蔵庫」として輸送する有機ハイドライド法が注目を集めている。環状の不飽和化合物であるベンゼンやトルエンは、三分子の水素と触媒存在下反応することで、常温常圧で液体の有機ハイドライドであるシクロヘキサノールやメチルシクロヘキサノールへ変換される。すなわち、一分子の芳香族化合物に三分子の水素が貯蔵可能となる。また、これらの有機ハイドライドはガソリンの成分でもあるため、既存のタンカーや貯蔵施設といったインフラストラクチャーを活用できる利点も有している。

このように、触媒を用いる芳香族化合物の水素化反応は、有機ハイドライド法を用いた水素貯蔵、輸送への応用が可能で、水素社会実現において重要な反応であるとともに、医薬品などの高付加価値化成品合成にも有用な反応である。しかし、かさ高い置換基や電子豊富な置換基を複数有する芳香族化合物の水素化は困難で、高温高圧といった過酷な反応条件を必要とし、その効率的な合成法の開拓が課題であった。

今回われわれは、複数の触媒が相乗的に遷移状態の活性化エネルギーを低減化できる協調触媒系に着目した。不均一系触媒であるロジウム-白金ナノ粒子と、ルイス酸であるスカンジウム触媒の協調効果により、前述した水素化が困難であった芳香族化合物が、1気圧水素、低温(50℃以下)で円滑に水素化されることを見出した。

今後は、本触媒系をより実用化に近い連続フロープロセスに展開することで、医薬品などの化成品合成において、省資源化、省エネルギー化を実現でき、SDGs達成への貢献が期待される。また、今回の触媒反応開発の成功によって、水素化が困難であったさまざまな芳香族化合物を、水素輸送のための新しい水素キャリアとして開発することへの道を開くことができた。

本研究成果は H. Miyamura and S. Kobayashi, *Angewandte Chemie and Angewandte Chemie International Edition* e202201203 (2022) に掲載された。

図: Rh-Pt ナノ粒子触媒と Lewis 酸触媒からなる協調触媒系を用いる芳香族化合物の水素化反応

