

CASE 1

結合の階層性を捉えた！ 金属クラスタの

金(きん)の原子がぶどうの房のように集まってできた金クラスターは、硫黄を含む有機配位子で表面を修飾することで、熱的・化学的に安定な人工ナノ分子として取り扱うことができる。最近のX線吸収分光実験によって、これらの金クラスターを形づくる結合の強さには明確な階層性があり、硫黄と金からなる剛直な環状構造が全体の形状を保持する骨組みとして働いていることが明らかになった。

金属の塊を数ナノメートル以下まで微細化してできた「金属クラスター」は、特殊な幾何構造をもち、特異な電磁氣的・化学的性質を示すことから、新しいデバイス・センサー・触媒の機能単位として注目されている。金属クラスターが特異性を発現する要因として、表面の割合が大きいことが挙げられる。金属の塊では表面の原子数の割合は内部の原子数に比べて微々たるものだが、金属クラスターでは半数以上の原子が表面を占めている。その結果として融点が低下することは、理解しやすいであろう。例えば、金の塊では1つの原子の周りに12個の原子が整然と配列した細密充填構造を取っていて、これを融かすためには1000度以上の温度をかける必要がある。一方、金属クラスター表面の原子はたかだか3-9個程度の原子としか結合していないので、ずっと低温で融けてしまう。金属クラスターを加熱していくと、表面から融解が始まって最後に内部が融けるのである。つまり、金属クラスターの中には柔らかい結合と硬い結合が混ざっていると予想されるが、どの結合が硬くてどの結合が柔らかいかを実験的に

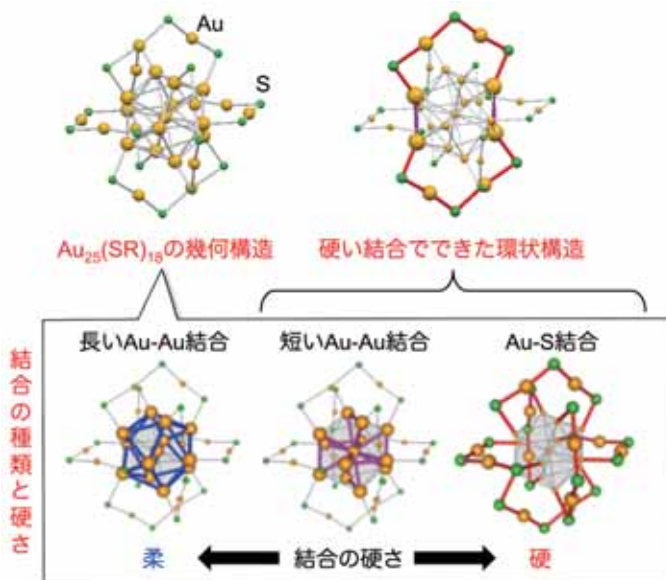
示すことは大変に難しい。これは、金属クラスターの内部構造や表面状態を精密に制御することが難しいためである。そこで我々は、硫黄を含む有機配位子であるチオラート(RS)によって表面が修飾された3種類の金クラスター $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{144}(SR)_{60}$ を化学的に合成し、その結合の階層性をX線吸収分光法によってはじめて明らかにした。

以下では $Au_{25}(SR)_{18}$ を取り上げて内容を紹介する。これまでの研究によって、 $Au_{25}(SR)_{18}$ が正20面体構造の Au_{13} を核として持ち、その表面をホッチキスの針のような形をした6つの $-SR-Au-SR-Au-SR-$ 錯体が覆った構造をもつことがわかっている(図)。我々は大型放射光施設 SPring-8(兵庫県播磨)において、金原子のみが吸収できる波長のX線を用いて $Au_{25}(SR)_{18}$ の吸収スペクトルを8-300 Kの範囲で温度を変えながら測定した。得られたX線吸収スペクトルを解析し、金原子に隣接した原子の種類・数・距離(結合長)、および各結合の硬さの指標となる熱振動因子を求めた。その結果、表面の金-硫黄結合が、 Au_{13} 核の金-金結合よりも硬いことがわかった(図)。また、 Au_{13} 核の法線方向に分布した金-金結合は金塊での金-金結合よりも長くかつ柔らかく、一方動径方向に分布した結合は短く硬いことがわかった。さらに、堅い金-金結合は Au_{13} 核の動径方向だけでなく法線方向にも一分布しており、これが表面の金-硫黄結合と剛直な環状構造を形成していることを見出した(図)。チオラート保護金クラスターが他の有機配位子で保護された金クラスターよりも高い安定性を示すのは、この剛直な環状構造が構造を規定する骨組みとして働いているためであると考えられる。本研究の成果を契機として、今後金属クラスタの階層構造と安定性の起源に対する理解が深まるものと期待される。

本研究は、Seiji Yamazoe *et al.*, *Nature Communications* 7,10414 (2016) に掲載された。

(2016年1月18日プレスリリース)

チオラート保護金クラスター $Au_{25}(SR)_{18}$ の幾何構造(左上)とその内部の結合の種類と強さの序列(下段)。 Au_{13} 核の表面上の短い $Au-Au$ 結合と $Au-S$ 結合をつないでできる剛直な環状構造(右上)が、 $Au_{25}(SR)_{18}$ の構造のなかに埋もれていることがわかる。すべての図で、Rの部分は簡略化のため省略している。



CASE 2

乱流の発生で見えた
相転移の普遍法則

私たちの周りは空気や水などの流体で満ちている。ある時には穏やかで整った流れが、ある時には荒々しく不規則になることは、日常生活でよく知られている。では、整った流れである層流は不規則な流れである乱流に、いつどのようにして遷移していくのだろうか？「乱流遷移の問題」として知られるこの問いは、現在の物理学をもってしても未解決である。しかし、最近の私たちの研究で乱流遷移を、物質の状態変化である「相転移」の一種と捉えることで、遷移の普遍的な法則の一端が捉えられることが分かってきた。

乱流遷移の研究史は1883年まで遡る。レイノルズは、パイプ中の流れの観測結果を「レイノルズ数」という一つのパラメータで整理して、レイノルズ数が2,000前後で乱流に遷移することを見出した。これにより、不規則で捉えどころがないように見えた乱流遷移の問題に、「流れは、どのようにして、あるレイノルズ数（臨界レイノルズ数）で乱流に遷移するかを解明する」という具体的な目標が設定され、今に至るまで精力的な研究が行われている。

整った流れ（層流）は、流体の運動を記述する運動方程式（ナビエ・ストークス方程式）の解の一つである。しかし、もし層流に小さな乱れを加えたとき、その乱れが成長してしまうならば、層

流は実際には見られないはずである。「微小な乱れに流れがどう応答するか」については、理論的手法が確立されており、熱対流ではその枠組みの延長で、カオスと呼ばれる時間的に乱れた状態へ遷移する普遍的なルートが明らかになっている。しかし、パイプ流や2枚の平行平板の間の流れ（チャンネル流）の場合、理論的な臨界レイノルズ数は、実験値に比べて桁違いに大きい。つまり、実験結果を理解するには「大きな」乱れに対する応答を考えなくてはなら

ず、これが問題を困難にしている。では、このような場合、遷移に普遍的な法則はあるのか？この問いに「Yes」と答えるのが私たちの実験結果である。

巨大なチャンネル流実験装置を製作し、チャンネルの入口で流れを乱すと、乱れた流れは局在したスポットになり、層流部分と共存して流れてゆく（図）。私たちは、この共存の様子を長時間観測し、乱流スポットが空間に占める割合や、定点観測で得た層流状態の持続時間分布を様々なレイノルズ数で調べ、これらの量が臨界レイノルズ数からの差に対してべき乗則に従うことを見出した。臨界点の近傍で物理量がべき乗則を示すのは、たとえば強磁性体が常磁性体に相転移するときに見られる「臨界現象」とよく似ている。臨界現象を示すシステムでは、たくさんの原子や電子が相互作用により協同的に振る舞うため、運動方程式を解くことはできないが、その振る舞いは簡単なモデルによって説明できる。実際、私たちは、実験で得られた指数が、有向浸透(directed percolation)という、局在した乱流が減衰する過程と周囲の層流を侵食して拡がる過程のせめぎ合いをあらわすモデルが示す臨界現象の指数とよく一致することを明らかにした。

今後さらなる実験や理論で正しいことが確認されれば、乱流遷移の本質は有向浸透だったということになる。相転移・臨界現象の統計物理学と流体力学が協働することで、乱流遷移の問題は今、レイノルズが遺したパズルを完成させるステージに入った。

本研究は、M. Sano and K. Tamai, *Nature Physics*, 12, 249 (2016) に掲載された。

(2016年2月16日プレスリリース)



実験で可視化された乱流スポット

CASE 3

謎の動物「珍渦虫」の系統学的位置が
ついに決着か？

生物の系統関係はDNAの分子系統解析によって解明されつつある。しかし、奇妙な無脊椎動物である珍渦虫(ちんうずむし)は、分子系統解析が行われたにもかかわらず、その系統学的位置についての議論が二転三転してきた。この「謎の動物」の系統学的位置がついに決着したようである。

珍渦虫 *Xenoturbella bocki* は、北ヨーロッパの海底に生息する謎の無脊椎動物である。体は1cm程度で柔らかく、腹側には口と肛門を兼ねた開口部が1つだけあり、体皮が胃を包んだ袋状の簡単な体制をしている。神経は中枢(脳)のない散在神経系で、目や触覚等の感覚器官は一切なく、手足や鰓もないという「のっぺらぼう」みたいな動物である。珍渦虫は、その単純な体制から原始的な動物と言われ、その系統学的位置は長らく不明であった。

珍渦虫のDNAによる分子系統解析は1997年に初めて行われ、軟体動物の二枚貝類に近縁であるという驚くべき知見が報告された⁽¹⁾(理学部ニュース2003年7月号)。しかしその後、この知見は珍渦虫そのものではなく、「珍渦虫が餌として食べた二枚貝」の混入であったことが判明し、「本物」の珍渦虫のDNAによる分子系統解析がやり直された。その結果、珍渦虫は後口動物¹の一員であるという、またまた驚くべき知見が発表された⁽²⁾。この新知見にもとづき珍渦虫に対して新しい動物門(珍渦虫動物門)が創設され、この問題は解決したかと思われた。

その後、扁形動物の一員と考えられていた無腸形類が珍渦虫に近縁であることが示唆され、両者を統合した珍無腸形動物門が新たに創設された。しかし、その系統学的位置については、後口動物¹だけでなく、「前口動物²と後口動物¹が分岐するよりも前に出現した原始的な三胚葉動物(左右相称動物)である」という新たな説が発表され⁽⁴⁾、さらには珍渦虫と無腸形類は近縁でないとする説⁽³⁾も出るなど、状況は混沌としてきた。

2016年の1月に *Nature* 誌に2つの論文が発表され、珍渦虫と無腸形類は近縁であること、これら

(珍無腸形類)は三胚葉動物の最も初期に分岐した古いグループであることが強く支持された^(5,6)。しかし、今までに述べた説は、全てDNAの分子系統解析にもとづいている。餌の混入であった「軟体動物説」はともかくとして、その後の論文ではいずれも複数の遺伝子情報を用いていたにもかかわらず、なぜ解析結果が二転三転したのだろうか。これまでの研究で問題となっていたのは、珍渦虫の分子データ(遺伝子の種類)が少ないこと、解析対象となる分類群の多様性が充分でなかったこと(特に無腸形類)である。今回発表された論文では、これらの問題をクリアする多くのデータを用いており、珍無腸形類の系統学的位置は今回こそ決着したと思われる。珍渦虫の単純な体制は、軟体動物説や後口動物説では二次的な退化の結果と解釈されていたが、今回の解析から三胚葉動物の原始的な特徴を残していると考えられ、後生動物の体制の進化を考える上で重要な位置にあることが明らかになった。

また、珍渦虫類としては北欧産の *X. bocki* のみが知られていたが、太平洋の深海等から4新種が新たに発見された⁽⁶⁾。珍渦虫類の多様性は予想以上に高く、今後はいろいろな海域から珍渦虫類が発見されるであろう。

¹ 後生動物の大きなグループで、脊索動物(脊椎動物とホヤなど)や棘皮動物などを含む。

² 後生動物の大きなグループで、節足動物、軟体動物、扁形動物などの多くの無脊椎動物を含む。

引用文献

- (1) Noren et al., 1997. *Nature* 390: 31-32
- (2) Bourlat et al., 2003. *Nature* 424: 925-928
- (3) Dunn et al., 2008. *Nature* 452: 745-749
- (4) Hejnol et al., 2009. *Proc. R. Soc. B* 276: 4261-4270
- (5) Cannon et al., 2016. *Nature* 530: 89-93
- (6) Rouse et al., 2016. *Nature* 530: 94-97

珍渦虫 *Xenoturbella bocki* の体制上:外形、下:内部構造(縦断面) 図は「無脊椎動物の多様性と系統」(裳華房) Westblad 原図より、川島逸郎作図

