

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 66

2013年5月

公益財団法人 豊田理化学研究所

題字 公益財団法人 豊田理化学研究所 前理事長 豊田 章一郎

< 豊田理研フェロー > 化学反応における対称性の破れの理論 (5)				頁
―光合成システムⅡの酸素発生サイトにおける水分解反応の学理解明― 	山中	秀	介	1
化学構造のエネルギー分布	こ野	公	<i>—</i>	21
カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズム	亡島	栖	<u> </u>	27
2波長2光子光還元 (Yb ³⁺ →Yb ²⁺)の反応機構	□島	信	昭	35
電荷秩序状態・電子強誘電体とラマン分光	医師	久	禰…	45
ソフトマターの界面レオロジー 土	:井	正	男	55
カーボンナノチューブの励起状態における多体効果と光学応答	志 水	t	聖	61
< 豊田理研スカラー >				
骨コラーゲン/アパタイト複合構造に基づくラマンイメージングによる骨機能診断法東	藤	正	浩…	71
ソーシャルネットワークのコミュニティ構造に基づいた情報媒介者発見手法の開発吉	田	哲	也	73
細胞内力学伝達により引き起こされる細胞核遺伝子発現メカニズムの解明坂	元	尚	哉	75
近赤外表面プラズモンセンシングに向けた酸化物半導体の創製松	井	裕	章	77
効率的な材料設計のための戦略的材料探索手法の開発	子	弘	昌	79
3次元MEMSに向けたレジストスプレーコーティング技術の開発	谷	慎	也	81
ダイヤモンド半導体/強磁性体ハイブリッド構造を用いた新規スピン機能素子の開発			_	~~
	Ш	帲		83
新規高機能インフルエンザワクチン生産法の確立西	島	謙	<u> </u>	85
MEMS技術を用いた流体摩擦力計測技術の開発	島		修	87
UV照射による流れの制御手法の開発玉	野	真	司	89
長周期地震動の加速度波形再現性能向上を目指した油圧加振機制御技術の開発関		健	太	91
低コヒーレンス干渉計を用いたプラズマプロセス中のプラスチック基板の非接触温度計測打	支術			
太	田	貴	之	93

目 次

アンチモンを添加した窒化物半導体 岩 谷 素 顕・竹 内 哲 也・上 山 智・赤 嶋	とす	勇95
高周波デバイス用無機有機複合誘電体材料の開発	章	紀97
新規クラスター展開法に基づく合金材料設計	是	貴99
渡環刑ビス(サリチルアルジミナト) 白余錯体: 耐熱性および発光 缶制 御性を有する 営温 固	汰	
発光プラットフォームの構築小 宮	成	義… 101
第一原理計算による生体内酵素反応の理論研究重 田	育	照103
自己再構成非同期順序回路に基づいたFPGA神経細胞モデル	弘	幸… 105
室温動作型エキシトニックトランジスタを実現する新規酸窒化物半導体材料の創成 板 垣	奈	穂107
く特定理題研究と		
> 15 AC AF ACE 101 26 / マイクロスケールの機械学・小さた炎がまたらす超機構システムへのブレークスルー		
(1) ロスアールの派遣中・小さな使家 87.59 2 温祉派にマスアム (0) レークスル	祐	二… 109
< 豊田理研懇話会 >		
超伝導の話近藤		淳 117
地球内部はどうなっているのか	良	夫… 121
アト秒時空量子エンジニアリング―物質が持つ波の性質を光で完璧に制御する―大 森	賢	治…125
論文リスト		131
講演リスト		139

CONTENTS

< Fellow >	
Breaking of Orbital, Spin and Charge Symmetries in Chemical Reactions (5)	
- Theoretical Illumination of Water Oxidation Reaction in	
Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) -	
······Kizashi YAMAGUCHI, Mitsuo SHOJI, Hiroshi ISOBE and Shusuke YAMANAKA····	1
Energy Distribution of Chemical Structures	21
Growth mechanism of carbon microcoils from vapor phaseSeiji MOTOJIMA	27
Reduction of Yb(III) to Yb(II) by Two-Color Two-Photon Excitation	
·····Nobuaki NAKASHIMA····	35
Electronic ferroelectrics, charge order, and Raman spectroscopy Kyuya YAKUSHI	45
Interfacial Rheology of Soft Matter ······Masao Doi····	55
Many-Body Effects of Exited States and Ontical Response in Single-Walled Carbon Nanotubes	
	61
< Scholarship >	
Functional Evaluation of Bone Tissues by Raman Imaging Based on Composite Structure of Collagen/Apatite	71
A study on detecting information mediators among communities based on the community structure of a network	73
Study on gene expression mechanism regulated by intracellular force transmission to nucleus	75
Fabrications of oxide semiconductors for surface plasmon sensing in near-infrared range Matsui Hiroaki····	77
Strategic Parameter Search Method for Efficient Product Design Kaneko Hiromasa…	79
Photoresist Spray-Coating For Fabricating Three-Dimensional MEMS Devices	
Shinya Kumagai	81
Development of novel spintronic devices using diamond semiconductor/ferromagnet hybrid structures	83
Chicken eggs suitable for the production of influenza vaccine: application of	
transgenic technologyKen-ichi Nishijima	85

Development of the wall shear stress measurement technique with using micro fabricated sensor
Development of Flow Control Method due to UV Irradiation Tamano Shinji 89
Development of Control Technology for Hydraulic Actuators Considering Improvement of Reproducibility of Acceleration Waveforms in Long-period Earthquake Ground Motion
Non-contact temperature measurement of plastic substrate in plasma processing using low-coherence interferometry
Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya, Japan Motoaki Iwaya, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, and Isamu Akasaki 95
Preparation and Characterization of Inorganic-Organic Composite Dielectrics For High Frequency Devices ······ Akinori Kan···· 97
Alloy Materials Design Through Extended Cluster Expansion Yuge Koretaka 99
Vaulted trans-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Crystals: Heat-Resistant, Chromatically Sensitive Platforms for Solid-State Phosphorescence at Ambient Temperature
Theoretical studies on enzymatic reactions by first-principles calculation Yasuteru Shigeta 103
An FPGA Neuron Model based on Self-Reconfigurable Asynchronous Sequential Logic
Fabrication of Novel Oxynitride Semiconductors for Room-Temperature Operating Excitonic TransistorsNaho Itagaki 107
< Specially Promoted Project > Micro-scale Combustion Science: A Potential Pioneer of "Innovative" Combustion Concept and Technology
List of Papers 131
List of Presentations 139

山	\square	兆*	庄	司	光	男**
磯	部	寛 ^{***}	山	中	秀	介****

Breaking of Orbital, Spin and Charge Symmetries in Chemical Reactions (5) — Theoretical Illumination of Water Oxidation Reaction in Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) —

Kizashi YAMAGUCHI,^{*} Mitsuo SHOJI,^{**} Hiroshi ISOBE^{***} and Shusuke YAMANAKA^{****}

Quantum mechanical (QM) and QM/molecular mechanics (MM) calculations of three different cluster models have been performed to illuminate hydrogen bonding networks and proton wire for proton release pathways (PRP) of water oxidation reaction in the oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII). Positions of all the hydrogen atoms in an extended QM Model II including the second coordination sphere for the active-site $CaMn_4O_5$ complex of OEC have been optimized assuming the geometry of heavy atoms determined by the recent high-resolution X-ray diffraction (XRD) experiment of PSII refined to 1.9Å resolution. Full geometry optimizations of the first coordination sphere model (OM Model I) embedded in the Model III and OM (OM Model I plus seven water molecules (=QM Model II))/MM models, together with full QM Model II, have been also conducted to elucidate confinement effects for geometrical parameters of the $CaMn_4O_5$ cluster by proteins. Computational results by these methods have elucidated the $O \cdots O(N)$, $O \cdots H$ distances and O(N)-H ... O angles for hydrogen bonds in PRP I and II that construct a proton wire from Asp61 toward His190. The hydrogen-bonding structures illuminated have been also examined in relation to possibilities of protonation of bridge oxygen dianions within the $CaMn_4O_5$ cluster. The optimized inter-atomic distances by QM Models I and II, together with QM (Model II)/MM, are examined for elongation of the Mn-Mn distances with hydrogen bonds and variations of the Mn_d-O₍₅₎ length with confinement effects by protein. Implications of the computational results are discussed in relation to available EXAFS experiments and possible X-ray radiation damage of the CaMn₄O₅ cluster and long Mn-Mn distances of the high-resolution XRD, and molecular design of artificial photocatalysts that are current topics in elements science in chemistry.

1. 序

論

本年度の豊田研究報告(5)では昨年度に引き続き光 合成システムII(Photosystem II: PSII)における太陽光 を利用した水分解反応の学理解明に関する我々の理論的 取り組みを紹介する。すでに、同報告書(3)¹¹、(4)²¹で 紹介してきたように光合成は植物が太陽光エネルギーを 有機物の化学エネルギーに変換する生理作用と見なせ る。しかし、光合成は空間および時間スケールで俯瞰す るとナノメートルスケール、ピコ秒の量子論レベルの初 期過程から地球規模のスケール、数千年の地球科学の学 間領域に渉る多種多様の現象に関係する膨大かつ重要な 事象である。従って、光合成関係の教科書で取り上げら れている話題は大変幅広くかつ奥が深く全貌を理解する のは容易ではない。筆者らは理論化学が専門なのでその 視点から光合成の初期過程の中でも未解明な謎の部分、 水分解反応の学理解明、に焦点を絞り研究を行ってき た。本シリーズ豊田研究報告(3)¹¹の図1-3で紹介した

1

²⁰¹³年3月25日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー

^{**}筑波大学計算センター

^{***} 岡山大学自然科学科

^{*****}大阪大学理学研究科

ようにこのような多階層構造を持ちかつ取り扱うべき基本方程式も異なる複雑複合系の理論的解析を行うために、多階層連結計算という考え方が提案されている。³⁾本研究は空間および時間スケールで判断すると電子、原子レベルの現象を対象とする量子力学(Quantum Mechanics : QM)と分子レベルの現象を取り扱う分子力学(Molecular Mechanics : MM)の連結により記述される最もミクロな階層に属するQM/MM連結計算手法はすでに理論化学分野では日常的に使用される標準的方法⁴⁾に成っているがPSII系における水分解反応への適用は2年前にその高分解能X線構造解析結果²⁾が得られたばかりなので現在世界中で進行中のホットな話題の一つである。天然系の水分解反応の学理解明が進めば人工系の設計原理も自ずから明らかになることが期待される。

周知のように光合成システムⅡ(PSII)系では太陽光 を用いて水の分解反応が進行する。¹⁾

$$2H_2O + 4hv \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2 \tag{1}$$

反応(1)で生成したプロトンと電子は最終的には炭酸 ガス(CO₂)を還元して澱粉を生合成するのに使用され る。然し乍ら水の直接光分解は太陽光を使用する限り困 難なので天然系ではCaMn₄O₅の組成を持つマンガン酸 化物が水分解反応の触媒として使用されている。豊田研 究報告(3)¹⁾の図5に示したように反応(1)はMnイオ ンの光酸化と水の脱プロトン化過程が共役した Kok サイ クル⁵⁾と称される5段階のプロセス含む複雑なプロセス である。水分解活性サイト (Oxygen Evolving Complex; OEC) であるCaMn₄O₅クラスターの構造は長い間未解 明のままであったが、豊田研究報告(4)²⁾の図1-4に示 したように2011年に岡山大学沈教授、大阪市立大学神 谷教授のグループが1.9Åの解像度のX線結晶構造解析⁶⁾ に成功し、その特異なクラスター構造(歪んだ椅子構造 と称されている)が始めて明らかになった。さらに、両 教授らによる高分解能結晶構造解析⁶により反応(1) で生成するプロトンや電子の尤もらしい輸送経路も明ら かになり、また反応(1)での基質に相当する水分子の位 置も含めモノマーあたり約1800個の水分子の位置も解 明された。このように2011年は光合成水分解反応の研 究の歴史において記念すべき年となった。然し乍ら高分 解能X線結晶構造解析により明らかになったCaMn₄O₅ クラスターの構造はそれ以前に報告されていたEXAFS 実験に基ずくBerkeleyグループの構造⁷⁾とは定性的にも 異なっていたのでその原因を探る研究が幾つかのグルー プにより実行された。現在(2013年3月)議論は収束に 向かっているが完全には決着に至っていない状況であ る。⁸⁻¹¹⁾

すでに我々は両教授らとの理論と実験の連結した共同 研究¹²⁻²⁰⁾を行い豊田研究報告(4)の図6-10に示した ように高分解能X線結晶構造からCaMn₄O₅クラスター の第一配位圏を形成するアミノ酸残基のみを切り出して 来て(この近似モデルを本報告ではOM Model Iと呼 ぶ) Kok サイクル⁵⁾で生成する5種類(通常 S₀-S₄状態と 区別される)のMnイオンの酸化状態で可能な電子・ス ピン状態を解明した。この計算ではまずは第一ステップ として構造最適化を行なわずに沈,神谷らの新規X線結 晶構造⁶⁾を仮定した。そこで本年度は第二ステップとし てQM Model I を使用した各状態での構造最適化計算に 進むことにした。さらに、構造最適化計算を進めると QM Model I では不十分であることも判明してきたので QMモデルの拡張(QM Model Ⅱ、Ⅲ)や蛋白場を取り込 んだQM (Model II)/MM計算を実行した。それにも関 わらず、計算結果だけでは光合成系のような複雑系での 構造決定が不可能であるので、現在までに集積している 磁気共鳴実験やFTIRなどの分光実験や質量分析測定の 結果とも比較検討しながら、計算結果の信頼性や妥当性 の検討を行なう必要があった。最後にこれらの比較検討 結果に基づいて水分解反応の学理解明を試みてみた結果 についても報告し、3d遷移金属系触媒を用いる人工光 合成や元素戦略への将来展望にも言及する。

2. 計算モデルと計算結果

2.1 光合成系ⅡのQM/MM多階層連結計算

PSII系は図1に示すように膜タンパク質の一種である が、その巨大さの故に現状の計算機能力では研究目的に 依存して量子力学 (QM) 計算を行なう部分と、それ以 外の分子力学 (MM) 計算を行なう部分に分割する必要 がある。³⁾本研究では水分解酸素発生サイト(OEC)に 存在するCaMn₄O₅クラスターの分子構造、電子・スピ ン構造、反応性の解明が目的であるのでQM部分は同ク ラスターとそれに配位しているアミノ酸残基や水分子で ある(当面2、3百原子系が限界サイズである)。一方、 MM部分はQM部分を取り巻く蛋白質であるがMM部 分も構造最適化を行なう部分(数千原子系)とその外側 の部分(数万原子系)に分割した。豊田研究報告(3) で考察したようにCaMn₄O₅クラスターのMnイオンの 電子間には強いクーロン反撥相互作用が働いているの で、この系の多電子系は本質的に多体問題である。²¹⁾量 子化学(QM)理論では、多原子間の相互作用(電子相 関と呼ぶ)を静的相関部分と動的相関部分に分割する手 法が採用されて来た。前者は相互作用が長距離におよぶ ことより、長距離相関ともまた強い電子相関(強電子相 関)とも呼ばれる。一方、後者は相互作用が短距離的で あるので、短距離相関、あるいは弱い電子相関(弱電子 相関)と称される。本研究では強相関電子系(Strongly

Correlated Electron System; SCES)の取り扱いに「対称性の破れの方法」²¹⁾の一種であるBroken Symmetry (BS) Kohn-Sham (KS)密度汎関数 (DFT) 法を使用し、 具体的には主としてUB3LYP法を採用した。UB3LYP 法では、動的相関効果はDFT法における相関汎関数で 取り込まれ、この近似に含まれるハートリーフォック (HF)成分は強相関電子系に適用可能なDFT+U法にお けるUパラメータ部分を含包している。



図1 光合成システムII (PSII) の水分解サイトCaMn₄O₅クラス ターの多階層QM/MM連結計算。 QM: quantum mechanics, MM: molecular mechanics, MD: molecular dynamics.

上記BS UKS DFT法では強相関電子系部分はKS軌道 のBroken Symmetry (BS) 変形、具体的には対称性を満 たしたHOMO-LUMO Mixing (混合)、²²⁾ で取り込まれ ているので、空間およびスピン対称性の破れた分子軌道 (MO) がえられるが、その考え方の背景や解釈に関す る詳細はすでに、昨年度の豊田研究報告(4)²⁾で紹介し た。さらに、BS UKS DFT法で得られる密度行列の自 然軌道解析を行い、BS軌道がそれぞれどのような HOMO-LUMO Mixing (混合) (G09 ソフト参照) によ り得られるかについて解析する手法も考察した。その結 果に基づき、BS法の自然軌道を用いるポストDFT法 (CAS-DFT、MRCC、DMRG) への理論展開についても 紹介した。一方、図2に示すように今回のQM Model Ⅲ モデルはCaMn₄O₅クラスターへの第二配位圏に属する アミノ酸残基 (Arg347, His337, Asp61) やプロトン輸 送に関与する水分子(W5-W11)も含むように拡張さ れている。しかし、考慮された配位子、アミノ酸などの 閉殻系はスピン分極効果が実質無視出来る弱電子相関系 (U(非制限型)B3LYPがR(制限型)B3LYPに縮約され ている) であるので従来の分子軌道(MO)の考え方の 変更は必要ないことが結論された。その結果に基づき、 CaMn₄O₅クラスターと第一配位アミノ酸を含むQM Model I に水分子(W5-W11)を加えたQM Model IIを

採用し、残りの約3500原子のアミノ酸および水部分を MM法で考慮するQM (Model II)/MMモデルも構築し た。なおQM/MM計算 (NWChemソフトウエア²³⁾使 用)必要な力場には分子力学 (MM) 法のなかでも汎用 ソフトであるAMBER²⁴⁾を使用した。第2章でまず計算 結果について報告し、第3章以下で水分解反応の学理な どを考察する。



 図2 PSIIの水分解サイトCaMn4O5クラスターの拡張QMモデル (QM Model III)。
 活性サイトに配位する水分子(W5-W11)および第二配位圏 のアミノ酸残基をQM部分に取り込んでいる。

2.2 光合成水分解反応中心の構造における水分子の 酸化状態の解明

図2に示したように、PSIIの水分解サイトである CaMn₄O₅クラスターには第二配位圏からのアミノ酸残 基や水分子が存在し複雑なクラスター構造を形成してい る。⁶ 最初に第一配位圏のみを考慮したQM Model I を 用いて配位水の酸化状態について考察する。豊田研究報 告(4) で紹介したようにPSIIの高分解能X線結晶解析 の解像度(1.9Å)⁶では残念ながら水素原子の位置まで は確定出来ない。従って、X線結晶解析で水分子の酸素 の位置が確定しても、実際にはそこに水分子の酸化状態 としてH₂O、OH、Oのいずれの分子あるいは原子がいる のかについては明らかでない。従って、理論的には配位 水分子のpKa値を全て計算しどの水から脱プロトン化が 進行するか解明する必要があるがその計算は容易でない ので、先ず計算を始める前に他の分光測定結果を相補的 に利用することが必要となる。幸いパルスESR法の手 法の一つである電子スピンエコー変調法 (ESEEM) を 用いたBrittらの測定結果²⁵⁾がKokサイクルのS₀および S₂状態では得られているのでその結論をTable 1に示す。 Table 1よりMnイオンの近くにS₀状態ではH₂O分子が 3個、ヒドロキシイオン (OH) が1個存在することが解 る。一方、S₂状態ではH₂O分子が3個存在するが、ヒド ロキシイオン (OH) は消失していることが理解される。 ESEEMの結果と高分解能X線結晶解析の結果を統合す ると可能な構造モデルが得られるのでその中でも主要な 構造をFig.3に示した。同解析によると、Mn_aおよびCa イオンにそれぞれ2個の水が直接配位している。そこ で、昨年度のQM Model I のレベルではS₀状態にFig.3 に示した**0**a: X=O, Y=Z=H₂Oの構造を仮定して計算を 実行した。しかし、ESEEMの結果を考慮すれば、S₀状 態 で はXサイト が プロトン化 され た**0**b: X=OH, Y=Z=H₂Oの構造である可能性が出てくる。さらに、X

\leq	\leq	$H_2O(OH)$	$N(^2\!H)^{[b]}$	$A_{iso}(MHz)$	$\mathbf{A}_{dip}(\mathbf{MHz})$	$\mathbf{r}_{e\!\mathit{f\!f}}(\mathbf{\mathring{A}})$
	А	H ₂ O ₍₁₎	2	0.40	0.85	2.43
S ₀	В	H ₂ O ₍₂₎	2	0.00	0.70	2.59
	С	H ₂ O ₍₃₎	2	0.00	0.40	3.12
	D	HO ₍₅₇₎	1	0.30	0.75	2.53
	А	H ₂ O ₍₁₎	2	0.45	0.64	2.67
S ₂	В	H ₂ O ₍₂₎	2	0.00	0.61	2.71
	С	H ₂ O ₍₃₎	2	0.00	0.30	3.43

^[a]Ref.[25]. ^[b]The number (n) of ²H.



3 Molecular structures of possible intermediates for the S₀ (0a, 0b, 0c), S₁ (1a, 1b), S₂ (2a, 2b) and S₃ (3a, 3b, 3c) states of the Kok cycle of OEC of PSII for water oxidation. The valence oxidations of these states are also given. The ligands X, Y and Z are variable in the course of oxidation (see text).

サイトのかわりにYサイトの水が脱プロトン化し、Xサ イトが水分子である0c:X=Z=H₂O,Y=OHの構造も可能 となる。また、X、Yサイトには水分子が配位している 0a:X=O,Y=Z=H₂Oの構造でO₍₄₎のサイトがプロトン化 した0d構造も可能であるが昨年度の報告書で述べたよ うにO₍₄₎のサイトには水分子(図2の水分子W11)が強 く配位しているのでこの構造の可能性は少ないと思われ る。実は我々が沈,神谷ら(敬称略)と共同研究を開始 していた2010年の秋には0b、0c、0d構造の相対安定性 が問題となりUB3LYPの計算結果では0bの構造が最安 定であることが判明したが0c構造とのエネルギー差は数 kcal/mol程度であった。²⁰⁾従って、最初に0c構造が生成 しても、Xサイトの水からY=OHにプロトン移動が起こ り0b構造に落ち着く可能性もある。

次にS₂状態ではESEEMの結果よりH₂O分子が3個存 在するので、**0b**:X=OH,Y=Z=H₂Oの構造から2電子が 引き抜かれMnイオンの酸化数が2価増加し、さらにX サイトからプロトンが放出された2a:X=O,Y=Z=H₂O の構造が考えられる。一方、S₀状態からS₁状態への遷 移では電子1個、プロトン1個が触媒サイトの外部に放 出されるが、 S_1 状態から S_2 状態への遷移では電子1個の みが放出されることが種々の実験結果から結論されてい る。これらの事実を総合して考えるとS1状態で可能な構 造が推定できる。まずESEEMの結果と整合するOb: X=OH, Y=Z=H₂Oの構造をS₀状態で仮定すれば、S₁状 態ではXサイトのOHが脱プロトン化した1a:X=O, Y=Z=H₂Oの構造がまず考えられる。さらに、S₁状態の 1a構造から1電子を引き抜けばS2状態の2a構造が得ら れる。一方、S₀状態でOb:X=OH,Y=Z=H₂Oの構造を仮 定しYサイトの水分子が脱プロトン化した場合、あるい は0c:Y=OH, X=Z=H₂Oの構造を仮定し、Xサイトの水 分子が脱プロトン化した場合を考えれば、S₁状態で1b: X=Y=OH, Z=H₂Oの構造も可能となる。また、S₁状態 で1bの構造を仮定した場合S₁状態からS₂状態への遷移 ではプロトンが放出されないのでS₂状態では2b: X=Y=OH, Z=H₂Oの構造である可能性が出てくる。し かし、S2状態で2bの構造を仮定しても、Xサイトのプ ロトンがYサイトに分子内移動すれば2aの構造が得ら れることになる。従ってこの仮定のもとではS1状態の 1b構造もBrittのESEEMの実験結果²⁵⁾とは矛盾しない。

昨年度の豊田研究報告(4)で紹介した特徴5および 図3に示したように種々の実験事実からAsp61のCOO アニオンサイト(Asp61COO⁻)がプロトンの受容サイト の一つと考えられている。昨年度の図3ではAsp61COO⁻ まわりの水素結合ネットワークを省略したので今年度の 報告書のFig.4にその詳細を示す。Fig.4よりプロトン移 動はMn_aに配位している水2(W2)からW9、W8を経由 してAsp61COO⁻に至るわけであるが、その経路が塩素



図4 プロトン放出経路 I (PRP I) における水素結合ネットワーク。

Asp61COO⁻がプロトン輸送に重要な役割をする。Glu333、 Clアニオン、Lys317、Asn181の安定化に寄与する。

イオンおよび水分子 (W15)、Lys317、Asn181で保護さ れていることが理解される。一方、Asp61のCOOアニ オンサイトにはW8以外に3個の水分子 (W12、W13、 W14) が水素結合ネットワークを形成し、最終的には系 外にプロトンが輸送される (この経路をproton release path (PRP) Iと呼ぶ)。S₀状態で0b構造を考えた場合、 XサイトにあるOH基からPRP Iを経てAsp61COO⁻に プロトン移動が起これば、CaMn₄O₅クラスター部分で はOaの構造が得られることになる。また、Ob構造で Yサイトの水分子からAsp61COO⁻にプロトン移動を考 えれば、あるいはOc構造でXサイトの水分子から Asp61COO⁻にプロトン移動を考えれば、Obb:X=Y= OH, Z=H₂O構造が得られる。さらにObb構造でXサイ トにあるOH基からYサイトのOH基にプロトン移動が 起これば、Oaの構造が得られる。

 S_1 状態で1a構造を考えた場合Yサイトにある水分子 からAsp61COO⁻にプロトン移動が起これば、1c: X=O, Y=OH, Z=H₂Oの構造が考えられる。さらに、1bの構造 でXサイトにあるOHイオンからAsp61COO⁻にプロト ン移動が起これば、形式上1cの構造が得られることにな る。一方、 S_2 状態で2a構造を仮定した場合、Yサイト にある水分子からAsp61COO⁻にプロトン移動が起これ ば、 $2c: X=O, Y=OH, Z=H_2O$ の構造が得られる。事実 Lubitz ら²⁶⁻²⁸⁾による S_2 状態でのPELDOR (Pulsed Electron Resonance) 実験では2cの構造が提唱されており、 BrittらのESEEMの結果²⁵⁾と異なっている。現在のとこ ろ S_2 状態で2aあるいは2cのどちらが妥当な構造なのか は実験的に確定していないようである。また、後述する ように理論計算ではどちらの構造でも基底スピン状態は 同じ結果を与えるので計算でこの問題を識別するのは困 難である。

5

 $S_2 状態で2cの構造であるとすると、<math>S_1 状態からS_2 状$ 態での遷移ではプロトンが放出されないので、i)S₁状 態で可能な構造として1b:X=Y=OH, Z=H₂Oの構造を 仮定し、さらにS1状態からS2状態への遷移の過程でXサ イトにあるOHイオンからAsp61COO⁻にプロトン移動 により2c:X=O,Y=OH,Z=H₂Oを得る、ii) 1a:X=O, Y=Z=H₂Oの構造を仮定し、S₁状態からS₂状態への遷移 の過程でYサイトにある水分子からAsp61COO⁻にプロ トン移動により2c:X=O,Y=OH,Z=H₂Oを得る、iii) さらには始めからS1状態でプロトン移動が起こっている 1cの構造を仮定する、などの可能性が考えられる。筆者 らはこれらの可能性の中からi)あるいはii)の可能性 を考えている。一方、LubitzらはS₁状態では1c:X=O, Y=OH, Z=H₂Oの構造、すなわちiii)の可能性を考えて いるようである。²⁶⁻²⁸⁾ iii) のシナリオを採択する場合、 S₀状態では**0bb**: X=Y=OH, Z=H₂Oの構造を仮定する必 要が出てくる。従って、LubitzらのシナリオではSo、 S₁、S₂状態に共通してYサイトは水ではなくOH基であ ることになる。しかし、So状態でのObbの構造はX=Y= OHであるのでTable 1のBrittらのESEEMの結果とは 矛盾する結果である。一方、我々のシナリオではSo状態 ではYサイトは水分子なので矛盾はない。Lubitzによれ ば現在So状態に関する詳細な磁気共鳴実験を進めている そうである。後述するようにS2状態で2aに留まらず2c の構造までYサイトの水の酸化反応が進んでいると仮定 すると、Rengerの提案²⁹⁾するようにS₃状態で酸素-酸素 結合形成が可能となるので、2aと2c構造の相違は無視 できる問題では無くなる。

最後にS2状態からS3状態への遷移では電子1個、プロ トンが1個放出されるのでS₂状態で2a:X=O,Y=Z= H₂Oを仮定しYサイトの水分子が脱プロトン化した場 合、3a:X=O,Y=OH,Z=H₂Oの構造が得られる。さら に、2a: X=O, Y=Z=H₂O構造でZサイトの水分子が脱プ ロトン化した場合、3b:X=O,Z=OH,Y=H2Oの構造が 得られる。一方、野口ら³⁰⁾のFTIRの実験結果によれば S₃状態になると構造変化が誘起され新たに水分子(W) が反応サイトに挿入される可能性が出てくる。この場 合、新たに挿入された水(W)が脱プロトン化する可能 性を考慮すると形式的にはFig.3に示す3c:X=O,Y=Z= H₂O, W=OHの構造も可能となる。さらに、2c: X=O, Y=OH, Z=H₂Oの構造を仮定すれば、S₃状態でZサイト の水が脱プロトン化すればこの段階でもHO-OH結合形 成の可能性が出てくる。またS₃状態になるとW=OHが 配位不飽和サイトである Mn_aあるいは Mn_dに挿入される 可能性も出て来て段々と考慮すべき構造の多様性が増大 する。このように理論計算は設定した初期条件の変化に

応じて種々の特殊解(可能性)を与えるがどの解が実在 系に相当するかは初期条件の実験的特定を待たねばなら ない。この報告書で種々の可能性を論じると長くなるの で原著論文¹⁶⁾を参照されたい。

上記のように磁気共鳴の実験結果のみでは未だ単一の 構造モデルが確定しないので、他の測定結果が利用出来 ないか考えてみた。幸い、Messingerらは³¹⁾CaMn₄O₅ク ラスターに配位している水の交換速度を酸素16、18の同 位体を使用する質量分析法で解析し、Kokサイクルの進 行による特徴的な変化を解明している。PSIIの水分解サ イトでは交換速度の速い(fast)水と遅い(slow)の水 が存在することが質量分析による結果から指摘されて来 たが、Messingerら結果によれば、S₀、S₁、S₂、S₃状態の 変化に応じてslow交換速度の相対値は620(nd)、1(nd)、 70(6000)、70(2000)と成る。ここでカッコ内にはfast 交換速度の相対値を示す。ndの意味は速すぎて質量分 析法では測定出来ないことを意味する。fast交換速度は Mnイオンの酸化数の増加とともに減少しており妥当な 変化を示しているが、slow交換速度の方はS1状態で大 きく減少するがS2状態でやや回復している。この奇妙な 特徴的変化をどのように解釈するか意見の分かれるとこ ろであるが、筆者らは、1) fast、slow交換速度に対応す る水はそれぞれCa(II)、Mnaに配位している、2) 交換 速度はいずれのサイトでもH₂O>OH>Oの順の遅くな る、の2つの仮定を採用することにした。この仮定と Fig.3に示した構造を対応させると、Ca(II)に配位して いる $fast 交換水はH_2Oのままであり、Mn_a$ に配位してい る slow 交換水は S_1 状態ではOHである(即ち、1b: X=Y=OH, Z=H₂Oの構造に対応)ので交換速度は遅く なると考えられる。一方、slow交換水は他の状態では H₂Oであると考えられるので、S₀、S₂、S₃状態ではFig.3 に示したようにそれぞれ**0b**:X=OH,Y=Z=H₂O、**2a**: X=O, Y=Z=H₂O、3c: X=O, Y=Z=H₂O, W=OHの構造 の可能性が高くなる。S3状態では最初にY=H2OがOH に脱プロトン化されたとしても、挿入された水からプロ トン移動が起こりY=H2Oが回復している可能性も排除 出来ない。後述するようにS2状態では詳細な磁気共鳴実 験結果²⁵⁻²⁸⁾があるので上記の可能性の検討に使用出来 る。

2.3 Mnイオンの内部および外部還元の識別とX線損 傷

(A) Mn-O結合の異常性

沈, 神谷らにより得られた $CaMn_4O_5$ クラスターの高分 解能X線構造⁶⁾は水分解反応のKokサイクルでの最も安 定な状態である S_1 状態の測定結果である。しかし、彼ら のX線構造で魅惑的な点は Mn_a -X- Mn_d 結合の結合距離 が長く、 Mn_a -X、 Mn_d -Xがそれぞれ2.5、2.6Åであり比 較的弱い結合状態にあることである。実際、多くのMn 酸化物モデル錯体ではこのように長い結合は知られてい ないので種々の議論がなされている。例えば、X (H₂O、 OH、Oのいずれか)が左側に偏りMn_a-X結合が短く右 側のMn_d-Xが大変長くなる対称性の破れたクラスター 構造が提案されている。この構造をFig.5に示したよう に右手構造 (right-hand (R) structure) と呼ぶことにす る。²⁰⁾ その理由はMn_dX結合が長いので右側のMn_dイ オンに新しく水あるいはOHが挿入可能と成るからであ る。事実、R型構造は従来S2状態の構造モデルとして提 案されてきた。 $^{26)}$ 一方、X (H_2O 、OH、Oのいずれか) が右側に偏りMn_a-X結合が長く右側のMn_a-Xが短くな る非対称構造も可能となる。この構造をFig.5に示した ように左手構造 (left-hand (L) structure) と呼ぶことに する。今度はMn_a-X結合が長いので左側のMn_aイオン に新しく水あるいはOHが挿入可能と成るからである。 従来までの研究結果ではPSIIのOECでは右手構造(R structure)しか知られていなかったのであるが、昨年 (2012) になり筆者のグループ¹⁶⁾とドイツのLubitz, Neeseのグループ³²⁾が独立に左手構造(L structure)の 可能性を発見し、現在では対称性の破れた両方のクラス ター構造の可能性が認知されている。従って、後述する



⊠ 5 (A) Single-well potential for the Mn_a -X- Mn_b bond of the Ca Mn_4O_m (m = 4 or 5) cluster of the OEC of PSII, (B) doublewell potential for the Mn_a -X- Mn_b , where R and L denote the right-elongated and left-elongated structures. (C) and (D) illustrate the R and L structures, where ligands X, Y and Z are variable according to the oxidation state of the cluster. (E) and (F) depict the R and L structures with an inserted water (W).

ように水分解反応においても左右両方の可能性を検討す る必要が出て来ている。

沈、神谷らの高分解能X線構造でMn_a-X、Mn_a-Xが通 常のMn酸化物に比較して大変長い(2.5、2.6Å)原因と して、a) MnイオンがX線構造解析中に還元されてい る、 $^{8-10)}$ b) X サイトは酸素ジアニオン(O) ではなくプ **ロトン化**(**OH**、**H**₂**O**)されている¹⁵⁾、 c)結晶中にR型 とL型の構造が含まれておりそれらの構造の平均値を観 測¹¹⁾している、などの提案がなされている。最初にこの 問題に口火を切ったのはSiegbahn⁸⁾であり、彼はS₁状態 の構造モデルとしてMn(Ⅲ)が2個、Mn(Ⅳ)が2個のMn (Ⅲ)₂Mn(Ⅳ)₂混合原子価構造を採用し、Xサイトは酸素 ジアニオン(X=O)と仮定して構造最適化を実行する と、R(Mn_a-O)=1.8Å、R(Mn_d-O)=3.0Åを持つR型が 得られることを示し、沈,神谷らの構造はS1状態よりも 還元された構造に相当する(case a)と整合する)と提 案した。さらに、Batista⁹⁾らは彼らのQM/MM計算結果 (Mn(Ⅲ)₂Mn(Ⅳ)₂混合原子価構造を仮定) に基づき BerkeleyグループのEXAFSの実験による測定曲線の理 論的シミュレーションを行い、沈. 神谷らの構造は実際 にはX線照射によりS1状態が2電子還元されたS-1状態 の構造を主成分とする混合状態であると主張した。 Batista⁹⁾らの論文は沈,神谷らも連名であるので世界的 に認知された状況になっている。一方、筆者らはb)の可 能性、Xサイトのプロトン化を前述のBrittのESEEMと の関連で仮定して、構造最適化を実行した結果 Mn_e-OH 結合距離が2.2-2.3(Å) まで伸びることを確かめた。¹⁸⁾し かし、QM計算ではMn_d-OH距離は3.0Å程度に留まっ た。そこで、DFTの汎関数をUH and HLYP法(強相関 電子系に適用可能な汎関数)に変更すると沈,神谷らの 実測に近い最適化構造になることが解った。18) さらに、 蛋白場の閉じ込め効果を期待してQM/MM計算を実行 したがUB3LYP計算法では実際に2.9Å程度まで短く なった。このようにMn-X結合距離はハイブリッドDFT 法の種類や計算モデルに依存して変動し易いと言える。 最後に異なる構造の混合状態 c)の可能性も残されてい るがこの点に関しては後述する。

(B) Mnイオンの内部還元と外部還元の識別

沈. 神谷らにより得られた CaMn₄O₅ クラスターの高分 解能X線構造⁶⁾が発表されて以来、彼らの構造では上記 のMn-X結合以外にも通常の無機Mn二核錯体で測定さ れて来たMn-O結合距離と比較して長すぎる結合が含ま れている。実際、彼らの測定結果ではMn-O結合距離が 2.1Åとなり、通常の結合距離1.8−1.9(Å)よりも0.1− 0.3(Å) 程度長すぎる。この事実を基に彼らの構造はX 線損傷を受けた構造であることを主張する理論計算の論 文が幾つか発表されて来た。⁸⁻¹⁰⁾本稿ではまずその背景 について考察する。昨年度の豊田研究報告では我々は 沈,神谷らの高分解能X線構造を仮定してCaMn₄O₅クラ スターのUB3LYP計算を実行した。一例としてS1状態 の混合原子価 (Mixed Valence) 構造、Ca(Ⅱ)Mn(Ⅲ)_a $Mn(\mathbb{N})_{b}Mn(\mathbb{N})_{c}Mn(\mathbb{I})_{d}$ (この状態を (3443) と略す) を仮定し高スピン (HS) 解でのMn_{a(4)}、Mn_{b(3)}、Mn_{c(2)}、 Mn_d(1)イオンサイトのスピン密度を求めるとそれぞれ 4.47 (-4.41), 3.96 (3.90), 3.83 (-3.76), 3.80 (3.80) となる(ここでカッコ内は低スピン(下-上-下-上)解 (LS) での値)。従って、Mnイオン上のスピンの総和は 16.06(LS状態でのスピンの総和は15.87)となり、本 来の値(3×2+4×2=14)と比較して2個不対電子が多 すぎる結果になっている。このことはMnイオンの酸化 数のみに着目すれば沈,神谷らのMn-O距離を仮定すれ ばS₁状態の2電子還元状態(S₋₁状態)に相当する計算 結果が得られることを意味する。この結果は一見Batista らの結論⁹⁾と一致する。しかし、本来ならばスピン密度 は零であるはずの酸素ジアニオンサイトに出現するスピ ン密度の総和は-2.19(LS状態での絶対値は1.82)とな る。従って両サイトの総和を取れば、CaMn₄O₅クラス ター全体のスピン密度は14となり正常な値が得られる。

上述のようにMn-O結合がスピン分極することにより 酸素ジアニオンサイトに負のスピン密度が出現する。す でにその出現機構に関しては豊田研究報告(3)¹⁾で説明 し、その(4)ではUB3LYP解の自然軌道解析を行うこ とによりどのMn-O結合がスピン分極しているかを解析 することが出来ることを指摘した。その結果を踏まえて S₁状態でのHS UB3LYP解による酸素サイトのスピン密 度をMnサイトに繰り込むと以下のようになる。

$$\begin{split} Q(Mn_{a(4)}) &= 4.47 \, (Mn_{a(4)}) + (-0.71 \, (O_{4(56)}) \\ &= 3.76 \, (Mn \, (\mathbb{II})) \,) \end{split} \tag{2a}$$

$$Q(Mn_{b(3)}) = 3.96 (Mn_{b(3)}) + (-0.63 (O_{5(57)})$$

= 3.33 (Mn(N)) (2b)

$$\begin{split} Q(Mn_{c(2)}) &= 3.83\,(Mn_{c(2)}) + (-0.44\,(O_{2(54)}) + \\ & (-0.20\,(O_{1(53)}) + (-0.21\,(O_{3(55)}) \\ &= 2.98\,(Mn\,(N)\,) \end{split} \tag{2c}$$

$$Q(Mn_{a(4)}) = 3.80(Mn_{d(1)}) = 3.80(Mn(III))$$
(2d)

従って繰り込まれたスピン密度(Q) でCaMn₄O₅クラス ターの混合原子価状態を帰属すれば(3443)となり妥当 な結論を得る。本来ならばこの様な 'labile' な結合状態 を有効モデルハミルトニアンにmapping しようとすれば Huckel(t)-Hubbard(U)-Hunt(K)モデル(カッコ内は有 効パラメータ)が必要なのであるが、HHHモデルを Heisenbergモデルに縮約するために豊田研究報告(4)²⁾ では繰り込まれたスピン密度を用いてMnイオンの価数 を帰属している。低スピン構造を採用しても縮約スピン 密度を利用すれば同一の混合原子価状態(3443)が得ら れる。我々の最初の共同論文(*Chem. Phys. Lett* (2011))¹²⁾、 にはこのような結合状態を表すためにそのタイトルに 'labile'という文字を入れておくことにした(その後の多 くの論文に有る表現:X線損傷とは区別される)。

(2) 式で表現されるスピン分極を低減する方法には、 i)(2)式に該当するMn-O結合距離を構造最適化によ り短くする、ii)酸素ジアニオンサイトをプロトン化し てMnサイトへの逆電子移動を抑える、iii)酸素ジアニ オンサイトに水素結合を導入してMnサイトへの逆電子 移動を抑える、iv) CaMn₄O₅クラスターを蛋白場に埋め 込むことにより電子反発効果(Hubbard(U)で表現され る)を遮蔽する³³⁾、などの方法が考えられる。i)の方 法は最も安易な解決法であるので多くの計算例が報告さ れている。この場合には、(2a)、(2b) 式に対応してそ れぞれMn_{a(4)}-O₄₍₅₆₎、Mn_{b(3)}-O₅₍₅₇₎結合距離が短くなるこ とが予想される。さらに、(2c)式より、Mn_{c(2)}-O₂₍₅₄₎、 Mn_{c(2)}-O₁₍₅₃₎、Mn_{c(2)}-O₃₍₅₅₎結合距離が短くなることが予 想される。大変興味あることに、2011年に発表された 沈,神谷らの高分解能X線結晶構造解析⁶⁾ではMn_{a(4)}-O₄₍₅₆₎、Mn_{c(2)}-O₂₍₅₄₎、Mn_{c(2)}-O₃₍₅₅₎結合距離が2.1Åとなっ ているが最新の解析結果ではこれらの結合距離はすべて 2.0Åとなっている(神谷私信)。さらに、Mn_{b(3)}-O₅₍₅₇₎結 合距離は2.4Åから2.2Åに減少している。この結果は少 なく見積もっても酸素ジアニオンサイトの負のスピン密 度の総和が-1程度まで減少し、逆にMnサイトのスピン 密度は15程度(即ち見かけ上1電子還元されたSo状態) になることを意味する。可能性 ii)-iv) については蛋白 場を考慮したQM/MM計算のところで再訪する。

上述のi)の可能性を検討するためにS₁状態の混合 原子価(3443)を仮定し高スピン(HS)解で実際に構 造最適化(後述の1_a(R)構造)を行うとMn_{a(4)}、Mn_{b(3)}、 Mn_{c(2)}、Mn_{d(1)}イオンサイトのスピン密度はそれぞれ3.85 (3.76)、2.93 (3.33)、2.96 (2.98)、3.84 (3.80) となる (ここでカッコ内は(2)式よりの計算値)。従って、Mn イオン上のスピンの総和は13.6((2)式での総和13.9) となり、酸素ジアニオンサイトに出現するスピン密度の 総和は0.17となる。従って、両サイトのスピン密度の総 和を取れば、CaMn₄O₅クラスター全体のスピン密度は 13.8 (残りの0.2は他の配位子に分布)となり正常な値 が得られる。さらに、構造最適化により Mn_{a(4)}-O₄₍₅₆₎、 Mn_{b(3)}-O₅₍₅₇₎、Mn_{c(2)}-O₂₍₅₄₎、Mn_{c(2)}-O₁₍₅₃₎、Mn_{c(2)}-O₃₍₅₅₎結合 距離はそれぞれ1.78、1.85、1.80、1.84、1.87(Å) とな り無機Mnモデル錯体の結果と比較すれば正常な値にな る。神谷によれば元々1.9Åの解像度のX線結晶解析の 結合距離には0.2Å程度の誤差が見込まれるし、実験結 果ではMnとOサイトの電子密度分布は完全に分離され

ていないのでMnサイトに多めに電子密度を配分する可 能性があり、その結果Mn-O結合距離を過大評価してい る可能性がある。一方、QM Model I の計算はMn-O結 合距離を短く見積もりすぎて単なる構造モデルを与える のみで、機能発現に必要な 'Labile' な構造、即ちflexibility、を殺してしまう危険性を持つ。従って、蛋白場の 効果を含まないQM Model I の構造最適化により Mn-O 結合距離が無機錯体なみに短くなるのは当然の結果とい える。以上の結果はPSIIのOECにあるCaMn₄O₅クラス ターのMnイオンのX線損傷を議論する場合、クラス ター内での酸素ジアニオンからの電子移動による内部還 元とクラスター外からの電子捕獲による還元(外部還元 と呼ぶことにする) とを区別する必要があることを示唆 する。内部還元の部分は結晶解析によるMn-O結合距離 の測定精度の向上とともに減少することが期待される。 一方、外部還元の方はX線結晶解析に内在する問題なの で完全に取り除くのは困難かも知れない。そこで、 EXAFSなど損傷の少ない測定法との比較検討も重要と なる。

2.4 光合成水分解反応における CaMn₄O₅ クラスター の構造最適化

(A) S₀およびS₁状態の構造最適化

本報告では、前節(A)で検討したa)あるいはb) の仮説に基づいた我々の計算結果をTables 2-4に纏め る。豊田研究報告(4)¹⁾で述べたようにCaMn₄O₅クラス ターはMnイオンの価数に応じて種々の混合原子価構造 (電荷の自由度)が可能であり、Mnイオンのスピンの整 列様式も8種類存在する。そこで、最初に最安定な混合 原子価でかつ最高スピン構造(highest spin; HS)を選 択してUB3LYP法による構造最適化を実行した。まず、 S₀状態の**0b**: X=OH, Y=Z=H₂O構造で(3343)の混合 原子価を仮定して構造最適化するとQM Model I のレベ ルではRおよびL型の試行構造の両方から出発しても Table 2に示すように同一の構造(これを構造**0b**(C)と 呼ぶ)が得られた。その結果最適化Mn-Mn距離に関し ては次式に示すrule Iaに纏めた関係式が得られた。

Rule Ia :
$$R(Mn_c-Mn_d) \sim R(Mn_b-Mn_c) <$$

 $R(Mn_a-Mn_b) < R(Mn_b-Mn_d) <$
 $R(Mn_a-Mn_d)$ (3a)

Rule Iaでは Mn_a - Mn_b の距離が Mn_c - Mn_a のそれより長く なっている特徴がある。さらに混合原子価状態を (2443) に変更した場合でも最適構造0b'(C)のMn-Mn距離は rule Iaの傾向を示した。一方、 $0c: X=Z=H_2O, Y=OHの$ 最適化構造の Mn_a - Mn_b 距離もrule Iaを示すが、 Mn_a -O、 Mn_a -Oの距離はいずれも 3.0A を超えてしまい沈, 神谷ら の構造とは整合しなかった。

Kok cycle for OEC of PSI										
Distances	0b (C)	0b '(C) ^{b)}	1a (R)	1a (L)	1b(C)	1ave ^{c)}	XRD ^{d)}			
Mn _a -Mn _b	2.91	3.00 (3.08)	2.69	2.89	2.93	2.81	3.0			
Mn_b - Mn_c	2.78	2.81 (2.78)	2.77	2.80	2.79	2.78	2.9			
Mn _c -Mn _d	2.74	2.71 (2.72)	2.74	2.72	2.71	2.73	2.8			
Mn _b -Mn _d	3.40	3.44 (3.46)	3.23	3.12	3.41	3.32	3.3			
Mn _a -Mn _d	5.13	5.34 (5.45)	4.71	3.79	5.35	5.03	5.0			
Ca-Mn _a	3.82	3.82 (4.19)	3.62	3.50	3.96	3.79	3.8			
Ca-Mn _b	3.55	3.45 (3.73)	3.41	3.55	3.47	3.44	3.4			
Ca-Mn _c	3.28	3.30 (3.34)	3.30	3.28	3.35	3.33	3.4			
Ca-Mn _d	3.54	3.56 (3.62)	3.50	3.32	3.58	3.54	3.5			
Mn _a -X	2.01	2.33 (3.05)	1.89	2.05	2.34	2.12	2.5			
Mn _b -X	3.26	3.03 (3.14)	2.84	1.79	3.06	2.95	2.6			
		1.5								

Table 2. The optimized Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances^{a)} (Å) for several key intermediates for the S₀ and S₁ states of the Kok cycle for OEC of PSII

^{a)}HS UB3LYP/Basis set I, ^{b)}the values for 0c(C) are given in the parentheses, ^{c)}average values of 1a(R) and 1b(C) [ref.49], ^{d)}ref. [27].

次に、S₁状態の1a:X=O,Y=Z=H₂O構造で(3443) の混合原子価(Mixed Valence)でかつHSの解を用い て構造最適化するとTable 2に纏めたようにFig.5に示し たR型の構造1a(R)が得られた。その結果最適化Mn-Mn距離に関しては次式のrule Ibに纏めた関係式が得ら れた。

$$\begin{aligned} \text{Rule Ib} &: \mathbb{R} \left(Mn_{a} - Mn_{b} \right) < \mathbb{R} \left(Mn_{c} - Mn_{d} \right) \sim \\ & \mathbb{R} \left(Mn_{b} - Mn_{c} \right) < \mathbb{R} \left(Mn_{b} - Mn_{d} \right) < \\ & \mathbb{R} \left(Mn_{a} - Mn_{d} \right) \end{aligned} \tag{3b}$$

Rule Ibでは1a(R)の Mn_a - Mn_b の距離が Mn_c - Mn_d のそれ より短くなっている傾向を示し、Siegbahn, Batistaらの 最適化構造の特徴と一致した。さらに1a:X=O,Y=Z= H₂O構造で(3443)の混合原子価HS解はFig.5に示し たL型の最適化構造1a(L)も与えた。1a(L)構造はMn-Mn距離に関してはrule Iaを示し高分解能X線結晶解析 の結果と一致するがMn_a-Mn_d距離が3.79Åと短くなっ ており沈,神谷らのX線構造の距離(5Å)とは整合しな かった。一方、Xサイトがプロトン化された構造1b: X=Y=OH, Z=H₂OではL型、R型の試行構造から出発し てもQM Model I では同一の最適化構造1b(C)が得られ た。1b(C)構造では、Mn_a-O距離が2.3Åとなり1a(R)構 造のそれより0.4Å程度長くなっており沈.神谷らの構造 と整合する。さらに、1b(C)構造はMn-Mn距離に関し てrule Iaを示し、この点でも問題はない。しかし1b(C) 構造でもOM Model IのレベルではMn,-Oの距離が 3.0Å程度になり実験値より長くなっている。そこで、 可能性 c) を検討するために楠木の提案に従い1a(R)構 造と1c(C)構造の平均値をとってみたがTable 2に示す ようにMn_a-O、Mn_a-Oの実測値 (2.5, 2.6) (Å) は再現 出来なかった。

Table 3 に最適化構造でのエネルギー差 (*ΔE*)、零点補 正エネルギーを加えたエネルギー差(ΔE + ZPE)、およ びCPME法で環境効果を取り入れた自由エネルギー差 (ΔG) を纏めた。S₀状態では(3343)の混合原子価を持 つ**0b**(C)構造が(2443)の混合原子価をもつ**0b**'(C)構 造より13kcal/mol程度安定であることが理解される。一 方、S₁状態では(3443)の混合原子価を持つ1a(R)構造 が同一混合原子価をもつ1a(L)構造より自由エネルギー レベルで14kcal/mol程度安定であることが理解される。 しかし、S₁状態では1a(R)構造よりも、1b(C)構造の法 がエネルギー的にも少し安定でありCPCM法による自 由エネルギーレベルの計算ではその差は拡大した。 CPCM計算で溶媒モデルをベンゼン、メタノール、水と 誘電率を変化させてもあまり差がなかったので蛋白場の なかでも上記傾向は成り立つ可能性がある。1b(C)構造 は高分解能X線結晶構造解析の結果との整合性も高い。 この結果を確かめるためには今後QM Model I を拡張す るあるいはQM/MM計算で蛋白場の効果を直接取り入 れるなど計算モデルの改良が必要である(後述)。

Table 3. Relative energies^{a)} for several key intermediates for the S_0 , S_1 and S_2 states of the Kok cycle for OEC of PSII by HS UB3LYP

Systems	$\Delta E^{\mathrm{b})}$	$\Delta E + ZPE^{c}$	$\Delta G^{d)}$
0b (C)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0
0b '(C)	12.3 (9.1)	12.5 (9.3)	12.9
1a(R)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0
1a(L)	8.4 (6.6)	8.3 (6.5)	14.4
1b(C)	-1.9 (-0.9)	-3.1 (-2.2)	-6.4
2a (R)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0
2 a(L)	3.5 (4.2)	3.1 (3.8)	3.1
2 a'(L)	-0.1 (0.6)	-0.1 (0.5)	2.3
2a (R)-H ₂ O	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0
2a '(L)-H ₂ O	-8.1 (-6.9)	-8.1 (-6.9)	-5.7

 $^{a)}\!Kcal/mol,\,^{b)}\!Basis set II (Basis set I) (see text),\,^{c)}\!zero-point energy, <math display="inline">^{d)}$ free energy by CPCM

(B) S₂状態の構造最適化

 S_2 状態の $2a: X=O, Y=Z=H_2O$ 構造で混合原子価 (Mixed Valence) (4443) かつHSの解を用いて構造最適化す るとTable 4 に纏めたようにFig.5 に示したR型の構造2a(R)が得られた。その結果最適化Mn-Mn距離に関して は (3b) 式のrule Ibの関係式が得られた。前述のよう にRule Ibでは Mn_a - Mn_b の距離が Mn_c - Mn_d のそれより短 くなっている傾向を示し、Siegbahn,⁸⁾ Batista,⁹⁾ Neese¹⁰⁾ らの最適化構造の特徴と一致した。またTable 4のカッ コ内に示したようにスピン構造をlow-spin (LS)型(上 -下-上-下) に変更してもその傾向は変化しなかった。 一方、 $2a: X=O, Y=Z=H_2O$ 構造で(3444)の混合原子 価HS解はFig.5 に示したL型の最適化構造2a(L)を与え た。2a(L)構造ではCa(II)Mn(V)₃の原子価を持つキュ バン型構造を持つので Mn_b - Mn_d の距離が2a(R)のそれよ り 0.6Å程度短くなっている。従って2a(L)構造では Mn_b - Mn_d の距離が Mn_a - Mn_b 距離より短くなり(3c)式 で示した新しいrule Icが得られた。さらにL型構造で Mn_a -Oの距離がより長くなった2a'(L)構造でもrule Ic が得られた。

$$\begin{aligned} \text{Rule Ic} &: \text{R} \left(\text{Mn}_{c} - \text{Mn}_{d} \right) \sim \text{R} \left(\text{Mn}_{b} - \text{Mn}_{c} \right) < \\ & \text{R} \left(\text{Mn}_{b} - \text{Mn}_{d} \right) < \text{R} \left(\text{Mn}_{a} - \text{Mn}_{b} \right) < \\ & \text{R} \left(\text{Mn}_{a} - \text{Mn}_{d} \right) \end{aligned}$$
(3c)

またTable 4のカッコ内に示したように2a'(L)構造でス ピン構造をintermediate-spin (IS)型(下-上-上-上) に変更してもその傾向は変化しなかった。このように最 適化構造はスピン構造の変化に敏感ではないことが解 る。なお、S₂状態で2b構造(X=Y=OH, Z=H₂O)を仮 定して構造最適化してもXサイトからYサイトにプロト ン移動が起こり2a'(L)構造に変化してしまうので、2b 構造(X=Y=OH, Z=H₂O)はS₂状態では不安定であっ た。従って、この結果はBrittのESEEMの結果²⁵⁾(S₂状 態でのOH基の消失)やLubitz²⁶⁻²⁸⁾のPELDORの結果 と整合する。

Table 4. The optimized Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances^{a)} (Å) for several key intermediates for the S_2 state of the Kok cycle for OEC of PSII

Distances	$2a(R)^{b)}$	$2a(R)-H_2O$	$2a(L)^{c)}$	$2a'(L)^{c)}$	2a'(L)-H ₂ O
Mn _a -Mn _b	2.70 (2.71)	2.72	2.98 (3.07)	3.18 (3.20)	3.18
Mn _b -Mn _c	2.76 (2.76)	2.75	2.75 (2.75)	2.75 (2.75)	2.76
Mn _c -Mn _d	2.75 (2.74)	2.72	2.72 (2.72)	2.71 (2.72)	2.71
Mn _b -Mn _d	3.39 (3.39)	3.47	2.83 (2.84)	2.86 (2.86)	2.86
Mn _a -Mn _d	5.06 (5.08)	5.26	4.65 (4.82)	5.19 (5.20)	5.20
Ca-Mn _a	3.77 (3.78)	3.84	3.95 (4.03)	4.27 (4.28)	4.32
Ca-Mn _b	3.47 (3.46)	3.50	3.41 (3.37)	3.34 (3.33)	3.36
Ca-Mn _c	3.33 (3.33)	3.34	3.36 (3.36)	3.40 (3.40)	3.38
Ca-Mn _d	3.60 (3.61)	3.61	3.33 (3.33)	3.39 (3.38)	3.37
Mn _a -X	1.77 (1.77)	1.78	2.80 (3.01)	3.39 (3.41)	3.39
Mn _d -X	3.34 (3.37)	3.52	1.87 (1.84)	1.85 (1.84)	1.86

^{a)}HS UB3LYP/Basis set I, ^{b)}The corresponding values for the low spin ($\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$) solution are given in parentheses, ^{c)} The corresponding values for the intermediate spin ($\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) solution are given in parentheses.

Table 3にS₂状態での最適化構造でのエネルギー差 (ΔE)、零点補正エネルギーを加えたエネルギー差(ΔE +ZPE)、およびCPME法で環境効果を取り入れた自由 エネルギー差(ΔG)を纏めた。Table 3よりS₂状態の2a (R)構造が、2a(L)構造よりは3kcal/mol程度安定である ことが解る。しかし2a(R)構造と2a'(L)構造のエネル ギー差が小さく両構造がS₂状態で存在する可能性を示唆 する。この結果は後述するg=2およびg=4の2種類の ESRスペクトルの帰属問題と直結している。さらに2a (R)構造と2a'(L)構造ではそれぞれMn_a-O、Mn_a-Oの距 離が長くなりMn_a、Mn_aサイトが配位不飽和になるので 新しく水が挿入される可能性がある。実際、これらの構 造に水を挿入して構造最適化を行っても、Table 4に示 すようにMn-Mn、Ca-Mn距離ともに殆んど変化しな かった。しかし、2a'(L)-H₂O構造が2a(R)-H₂O構造よ り6kcal/mol以上安定になり水を挿入する前とは傾向が 逆転した。このようにQM Model I 計算ではS₂状態でも 水の挿入は可能となるが実際のPSII系のOECサイトで それが可能かどうかはQM/MM法で蛋白質の効果を検 討しないと結論出来ない。

(C) S₁およびS₂状態の基底スピン状態の構造最適化と ESR測定結果

PSIIのOECに存在するCaMn₄O₅クラスターの構造と 電子状態の相関関係はESRなどの磁気共鳴実験法によ り研究されて来た。最近ではDFT計算による構造最適 化の結果とESR測定結果の比較検討により妥当なクラ スター構造が特定出来る状況になっている。豊田研究報 告(4) に示したようにCaMn₄O₅クラスターでは4個の Mnイオンが存在することより8個の異なるスピン構造 が可能であり、それに対応して8個のBroken Symmetry (BS) UB3LYP解が得られる。相対安定性を求めるため に、(1)まずは高スピン(HS)解での構造最適化した geometry を 他 の 7 構 造 に も 適 用 し て 計 算 し た 場 合 (vertical)、(2) 全ての解でそれぞれ構造最適化した場 合 (adiabatic)、(3) さらに adiabatic に零点補正エネル ギー(ZPE)を加えた場合を検討した。一例として図6 に8個のBS解を図示し、それらのS1状態での相対エネ ルギーを高スピン(HS) 解を基準にして示した。図6 (A) より、S₁状態のモデルとしてQM Model Iのクラ スターで1a(R)構造を採用した場合全ての計算レベルで 上-下-下-上のスピン配列を持つ3重項状態(S=(4-3 -3+4)/2=1)が基底状態になることが解る。しかし、 上-下-上-下のスピン配列を持つ1重項状態(S=(4-3) +3-4)/2=0) とのエネルギー差は小さい。一方、1b (C)構造を採用した場合図6(B)より(2)(3)の計算レ ベルでは上-下-上-下のスピン配列を持つ1重項状態が 基底状態になることが解る。この場合も、上-下-下-上 のスピン配列を持つ3重項状態とのエネルギー差は小さ く熱的励起状態としてESRで観測可能な状況にある。 実際、三野ら³⁴⁾はESR 測定により熱的励起3重項状態を 観測し、S₁状態は基底1重項状態であることを結論して いる。このように磁気共鳴実験とDFT計算を照合する と、 S_1 状態ではFig.3でのXサイトがOHである1b(C) 構造の方がSiegbahn⁸⁾, Batista⁹⁾らの提唱する1a(R)構造 (X=O)よりも整合性が高いといえる。この結論は上述 のようにBrittのESEEM²⁵⁾の結果とも一致する。







図6 (3443)の混合原子価を持つS₁状態でのUB3LYP法によるエ ネルギーレベル: (A) 1a(R):X=O,Y=Z=H₂O、(B) 1b(C):X=Y=OH,Z=H₂O.

(A) Ia(K): A=0, I=Z=H₂0、(B) Ib(C): A=I=OH, Z=H₂0 RおよびCの構造は図5参照。

Dismukes³⁵⁾ らによる PSII の S₂状態の ESR 測定以来、 この状態に関する膨大な磁気共鳴実験結果が集積してい る。その結果 S₂状態ではg値が2に近いスピン1/2 (2重 項)状態とg値が4に近いスピン5/2 (6重項)状態の両 方が観測されている。これらの S₂状態の測定結果を解析 するために S₂状態でも対応する QM Model I を使用して 8個の BS 解を構築し(1)-(3)レベルの計算を実行した。 図7に計算結果を図示した。図7(A)より S₂状態のモデ ルとして 2a(R)構造を採用した場合全ての計算レベルで 上-下-下-上のスピン配列を持つ2重項状態(S=(4-3 -3+3)=1/2)が基底状態になることが解る。さらに、 上-下-上-下のスピン配列を持つ励起2重項状態とのエ



図7 S₂状態でのUB3LYP法によるエネルギーレベル: (A) 2a(R):X=O,Y=Z=H₂O(4443) 混合原子価、(B) 2a'(L): X=O,Y=Z=H₂O(3444) 混合原子価. RおよびLの構造は図5参照。

ネルギー差は無視出来なく、極低温ではスペクトルの分離が可能であると思われる。一方、図7(B)よりS₂状態のモデルとして2a'(L)構造を採用した場合全ての計算レベルで下-上-上のスピン配列を持つ6重項状態(S=(-4+3+3+3)=5/2)が基底状態になることが解る。さらに、上-下-上-上のスピン配列を持つ励起8重項状態(S=(4-3+3+3)=7/2)とのエネルギー差は無視出来なく、極低温ではスペクトルの分離が可能であると思われる。以上の結果は現在までに蓄積されたESR測定結果と良く照合する。S₂状態で右手型モデル(R)と 左手型モデル(L)の両方が存在することが実験的に確認されたことは、S₁状態でもR型とL型の両方が存在す る可能性や S_3 状態以降での水分解反応機構を考える場合 大変重要である。極最近では $Siegbahn^{36}$ が従来より知ら れていた2a(R)構造をもとに右手型モデル(R)と言え る反応機構を提唱して来たが、2a'(L)構造に基づく左手 型モデル(L)と言える反応機構¹⁶⁾も検討する必要を示 している。

(D) スピンハミルトニアン (Heisenberg) モデル

PSIIのOECに関する磁気共鳴実験結果は通常Heisenberg型スピンHamiltonianモデルを用いて解析されて来 た。従って、BS DFTの計算結果を同モデルに mapping することが必要となる。¹⁷⁾⁻¹⁹⁾そのため、Heisenbergモデ ルで使用される有効交換積分(J)をBS DFTの計算結果 より求める式を導出した。計算式の詳細は原著論文17-19) を参照して頂くとして、得られた結果を表5にまとめ る。CaMn₄O₅クラスターでは4個のMnイオンが存在す ることより6個の異なる有効交換積分値(J)が得られ る。従って、図7に示したBS DFT 解のエネルギーレベ ルで安定な7個の解を採用すれば、それらのエネルギー 差からJ値を求める解析的な式が得られる。¹⁷⁻¹⁹⁾一方、 8個の解の相対エネルギーを用い、その場合に量子補正 も行ってfittingを行いJ値を決定する計算法 (approximate spin projection; AP)の検討も行った。表5より、 S2状態のモデルとして2a(R)構造を採用した場合、上-下-下-上のスピン配列が基底配置なので、J_{ab}およびJ_{cd} 値は antiferromagnetic (AF) (スピン反平行) 相互作用 を反映して負の値を取り、 J_{bc} 値はferromagnetic (F) (スピン平行)相互作用を反映して正の値になっている。 またこれらのJ値の絶対値はAP補正をすると少し小さ くなるが傾向は変化しない。さらに、蛋白場の影響を取 り入れるためにQM (Model II)/MM法により求めたJ値 も示したがこの場合も傾向が変化しなくJ値の計算には QMモデルが有効であることを示した。極最近、沈らは PSIIのOECでCa(II)イオンをSr(II)イオンに置換した場

 Table 5. The effective exchange integrals (J) (cm⁻¹) obtained by the broken-symmetry (BS) UB3LYP calculations

Structures	\mathbf{J}_{ab}	\mathbf{J}_{ac}	\mathbf{J}_{ad}	\mathbf{J}_{bc}	\mathbf{J}_{bd}	\mathbf{J}_{cd}
$2a(R)(C)^{a)}$	-19.6	3.49	0.15	16.7	-4.80	-22.4
2a(R)(API) ^{b)}	-18.8	2.72	-0.4	15.9	-5.38	-21.8
$2a(R)(APII)^{c)}$	-17.1	-0.4	2.3	17.1	2.6	-23.7
$2a(R)(APII)^{d}$	-24.1	-3.7	1.2	11.9	2.6	-35.8
$1d2'(C)^{a)}$	-14	2	3	16	1	-20
$1d2"(C)^{a)}$	-11	3	7	17	2	21
$2a(L)(C)^{a)}$	-7.86	2.18	8.30	40.4	-0.39	36.7
$2a(L)(API)^{b)}$	-7.53	1.89	8.01	40.4	-0.78	37.1
$2a'(L)(C)^{a)}$	-28.1	2.33	1.02	38.2	-5.05	36.7
2a'(L)(API) ^{b)}	-27.7	2.04	0.73	37.8	-5.44	37.1

^{a)}Classical (C) spin vector model, ^{b)}Approxiomate spin projection (AP) based on the QM Model I, ^{c)}Approxiomate spin projection (AP) based on the QM(Model II)/MM Model, ^{d)}Sr(II) substitution.

合の結晶構造解析結果を発表した。表5にはSr(II)置換体のQM/MM法のよるJ値も示した。

ドイツのLubitz, Neese²⁶⁻²⁸⁾らは沈, 神谷らの高分解能 X線結晶構造⁶⁾を参照構造にしてS₂状態のモデルとして 26種類の構造を検討し各構造でのJ値を計算した。彼ら のBP6 DFT 計算ではFig.3の水2(Y) がOHアニオンに なる2c(R)構造(2c:X=O,Y=OH,Z=H₂O)が最も安定 であった。彼らの表記に従い表5には2c(R)構造を1d2' および1d2"(両者の違いはOH基の配向の相違)で示 し、J値の計算も引用した。彼らの計算でもJ_{ab}およびJ_{cd} 値が反強磁性的(AF)(スピン反平行)相互作用、J_{bc}値 は強磁性的(F)(スピン平行)相互作用となっており、 その絶対値も我々の計算結果と良く対応している。従っ て、Yサイトが水(H₂O)である2a(R)構造とOHアニ オンである2c(R)構造はJ値に関しては大きな差は無い ことがわかる。Lubitz, NeeseらはFig.3の水1、2(Y)と もにがOHである場合(1d12構造で示す)も検討してい るので表5に引用する。J値で見る限り水1のサイトの脱 プロトン化の影響は顕著でない。しかし、Siegbahn構造 に相当する1d12構造でのJ値を用いて等方的(iso) hyperfine定数を求めると実験値を再現できないので、 彼らはS2状態のモデルとして1d2'および1d2"を採用し ている。

Lubitzら²⁶⁻²⁸⁾はS₂状態で⁵⁵Mnのhyperfine 定数(絶対 値)を磁気共鳴実験より決定し、Ma、Mb、Ma、Mdに対し (173), 208 (203), 251 (243), 312 (332)(MHz)の値を報告している (カッコ内はCa(II)イオン をSr(II)イオンに置換した場合の実験値)。これらの実測 値を解析するために、表5に示した2a(R)構造に対する J値のQM/MM計算値を用いてHeisenbergモデルハミル トニアン行列(4×4×4×5=320次元)を厳密対角化す ると、最適エネルギー状態として図8に示したように2 重項状態(S=1/2)が得られた。しかし、他の幾つかの 多重項状態とエネルギー差が小さく室温でのESRスペ クトルは熱的混合状態に対応することが予想される。こ のように、PSIIの水分解サイトは典型的な擬縮重状態で あり、自然は対称性の破れを利用して必要な状態を実現 していると言える。基底2重項の解を用いてMa、Mb M_c 、 M_d サイトのスピン密度を求めると、1.07 (0.97)、 -0.89 (-0.83)、-0.98 (-0.98)、1.80 (1.82)の値がえられ た(カッコ内はSr(II)の場合)。厳密対角化によるスピン 密度の符号は上(正)-下(負)-下(負)-上(正)の値となっ ており、2a(R)構造での最安定BS UB3LYP解のスピン 分極構造と一致している。このようにBS解は定性的に 正しい基底状態のスピン分極構造を与える。ところで、 等方的(iso)hyperfine 定数はスピン密度に比例定数aisoの を掛ければ得られるので、ここではMn(Ⅲ)、Mn(Ⅳ)イ オンに対する実測値、a_{iso}(Mn(III))=165 (225)、a_{iso}(Mn (W))=187 (253) (MHz) を採用する (カッコ内は実測 の最大値に相当する) ことにした。その結果、 M_a 、 M_b 、 M_e 、 M_d サイトの等方的(iso)hyperfine 定数の最小値(最 大値) はそれぞれ200 (271)、166 (225)、183 (248)、 297 (405) となる。 $Mn(III)_d$ サイトの最小値が他のMnサ イトの最大値より大きいので計算値は少なくとも磁気共 鳴実験値の傾向を再現している。さらに、計算による絶 対値も実験値と比較して妥当な範囲である。一方、Sr(II)置換体の場合 M_a 、 M_b 、 M_e 、 M_d サイトの等方的(iso)hyperfine 定数の最小値(最大値) はそれぞれ185 (250)、 155 (210)、183 (248)、300 (410) であり実測の傾向を 再現する。また、Sr(II)の場合の計算値は実験値と比較 して妥当な範囲であり、かつCa(II)の場合と比較しても 問題はない。



図8 S2状態:

2a(R):X=O,Y=Z=H₂O(4443) 混合原子価でのHeisenberg スピンハミルトニアンの厳密対角化によるエネルギーレベル。 Ca(II)イオンをSr(II)イオンに置換した場合も殆ど同じスペク トルが得られたので省略する。

Lubitz 6^{26-28} も S₂状態で⁵⁵Mn の hyperfine 定数(絶対 値)を表に示した1d2'(1d2")モデル構造に対する等方 的(iso) hyperfine 定数を彼らのスピンベクトル射影法で 求めている。その結果、M_a、M_b、M_c、M_dに対して292 (303)、201 (204)、195 (193)、208 (219) (MHz)の計 算値を報告している。彼らの計算では最大の等方的 (iso) hyperfine 定数はMn(IV)_aサイトに帰属され、従来 実験的に帰属されていたMn(III)_dサイトではない結果に なっており、我々のQM/MM (AP)法により求めたJ 値を用いた結果とは異なる結論である。Lubitz らは彼ら の結果を正当化する議論を展開しているが、筆者には今 のところ不一致の原因は不明である。但、我々の場合は QM/MM計算により蛋白場の効果を取り入れているこ と、および我々はYサイトを水と仮定しているが、 Lubitz らの場合OHに仮定している点が異なっている。

(D) 蛋白質による閉じ込め効果

上述のようにQM/MMモデル計算はS₂状態の極低温 磁気共鳴実験結果と整合する結果を与える。PSIIの OECの理論的解析をここまで進めてくると、CaMn₄O₅ クラスターを実際のPSIIの蛋白場(スマートマトリック ス) に閉じ込めた場合³⁷⁾のMn-Mn距離などの傾向が Tables 2-4にまとめた最小QMモデル(Model I)の場 合と同じであるだろうかという疑問が出てくる。そこ で、構造最適化を図2に示したModel ⅢにQMモデルを 拡張した場合および図1に示したQM (Model II)/MM モデルを用いた場合にもついても実行した。これらの計 算により得られたMn-Mn、Ca-Mn距離をTable 6および 7に纏めた。まず、沈,神谷らの高分解能X線結晶構造⁶⁾ がX線損傷を受けているという仮説を検討するために、 S₁状態の2電子還元状態、S₋₁(3333)状態、での構造最 適化をXサイトが-1(R): X=H₂O(w)、OH(b)、O(a)の 場合について実行した。表6より、QM(Model II)/MM 計算による最適化M_a-M_b距離はH₂O、OH、Oの変化に 対して3.07、2.92、2.74(Å)の順に短くなり、Mn二核錯 体で実験的に知られている傾向、(Mn(H₂O)OMn、Mn (OH)OMn、 MnO_2Mn に対してそれぞれ3.1、2.9、2.7 (Å))、とよく一致した。従って、2電子還元状態(S₋₁ 状態) でもX=Oの場合にはM_a-M_b距離が2.7Åとなり Siegbahn⁸⁾, Batista⁹⁾らの提唱する構造が得られることが 解った。従って、Mn_a-Oの距離から高分解能X線結晶構 造の還元状態を推定するのは困難であると言える。一 方、2電子還元状態(S_1状態)でX=OHであると仮定 するとM_a-M_b距離が2.9Åとなり沈,神谷X線結晶構造 と整合する。しかし、この場合でもMn_d-O距離が3.0Å を超えており実験と一致していない。さらにX=H₂Oの 場合M_a-M_d距離が5.32ÅとなりX線結晶構造解析値 5.0Åとは整合しない。上記の結果より、例え沈,神谷X 線結晶構造がX線損傷を受けていたとしても2電子還元 状態が主成分にまで還元されている可能性は少ないと思 われる。

次に、 S_1 状態の1電子還元状態(S_0 状態)(3343)で **0b**: X=OH, Y=Z=H₂O構造を仮定して構造最適化を実行 した場合、表6(QM/MM)と表2(QM)に示したよう に最適化Mn-Mn距離は大きくは変動しない。しかし、 M_c - M_d 距離が2.74Åから2.79Åに長くなり、 M_a - M_d 距離 が5.13Åから5.00Åに短くなるなどの微妙な変化が見ら れる。さらに、**0b**構造のQM/MM計算では Mn_a -O距離 が3.26Åから2.88Åと0.4Åも短くなり蛋白場の閉じ込 め効果が顕著である。このように、 Mn_a -O距離は蛋白場 の効果により変動し易いのでこの距離のQM計算値のみ から沈,神谷X線結晶構造のX線損傷を議論するのは危 険であることを示唆する。**0b**: X=OH, Y=Z=H₂O構造で (2443)の混合原子価状態(これを**0b**'として**0b**とは区

Kok cycle for OEC of PSI										
Distances	-1w(R) ^{a)}	-1b(R) ^{b)}	$\textbf{-1b(R)}^{c)}$	$\boldsymbol{0a(R)}^{c)}$	0a' (R) ^{d)}	0a'(L) ^{e)}	Ave ^{f)}			
Mn _a -Mn _b	3.07	2.92	2.74	2.91	2.97	3.04	3.01			
Mn_b-Mn_c	2.82	2.78	2.82	2.79	2.81	2.81	2.81			
Mn_c-Mn_d	2.78	2.81	2.82	2.79	2.75	2.77	2.76			
Mn _b -Mn _d	3.44	3.37	3.46	3.28	3.32	3.31	3.32			
Mn _a -Mn _d	5.32	5.05	5.04	5.00	5.08	5.19	5.14			
Ca-Mn _a	4.32	3.89	3.80	3.94	3.89	3.90	3.90			
Ca-Mn _b	3.70	3.54	3.40	3.62	3.52	3.47	3.50			
Ca-Mn _c	3.31	3.33	3.26	3.39	3.31	3.32	3.32			
Ca-Mn _d	3.62	3.53	3.56	3.56	3.56	3.61	3.59			
Mn _a -X	2.44	2.08	1.89	2.22	2.44	2.63	2.54			
Mn _b -X	3.15	3.07	3.17	2.88	2.66	2.58	2.62			
1)										

Table 6. The optimized Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances^{a)} (Å) for several key intermediates for the S₋₁ and S₀ states of the Kok cycle for OEC of PSII

^{a)}QM/MM: LS($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) (III, III, III, III)/O₍₅₎=H₂O, ^{b)}QM/MM: LS($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$) (III, III, III, III)/O₍₅₎=OH⁻, ^{c)}QM/MM: LS($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$) (III, III, IV, III)/O₍₅₎=O⁻², ^{d)}Model III LS($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$) (II, IV, IV, III)/O₍₅₎=OH⁻, ^{e)}Model III LS($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$) (II, IV, IV, III)/O₍₅₎=OH⁻, ^{f)}average values of **0a**'(R) and **0a**'(L).

Table 7. The optimized Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances^a) (Å) for several key intermediates for the CaMn₄O₄(H₂O)₃(OH)₂(III, IV, IV, III) cluster in the S₁ state of the Kok cycle for OEC of PSII

Distances	1b (R) ^{a)}	$1b(R)^{b}$	1b (L) ^{a)}	1b (L) ^{c)}	1b (L) ^{e)}	XRD
Mn _a -Mn _b	2.99	3.02	3.16	3.15	3.15	3.0
Mn_b - Mn_c	2.83	2.85	2.81	2.81	2.80	2.9
Mn _c -Mn _d	2.77	2.76	2.78	2.77	2.75	2.8
Mn _b -Mn _d	3.35	3.39	3.24	3.26	3.22	3.3
Mn _a -Mn _d	5.14	5.16	5.17	5.18	5.23	5.0
Ca-Mn _a	3.90	3.93	4.02	4.02	4.09	3.8
Ca-Mn _b	3.47	3.45	3.41	3.42	3.49	3.4
Ca-Mn _c	3.32	3.28	3.30	3.29	3.36	3.4
Ca-Mn _d	3.61	3.63	3.52	3.53	3.48	3.5
Mn _a -X	2.26	2.25	2.83	2.83	2.87	2.5
Mn _b -X	2.95	2.97	2.37	2.37	2.37	2.6

^{a)}QM Model II: LS ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$), ^{b)}QM Model III: IS ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$), ^{c)}QM Model III: LS ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$), ^{c)}QM Model III LS ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$), ^{c)}The optimized structures by fixing the terminal methyl groups of amino acid residues, ^{d)}based on the QM Model III).

別する)を仮定してQM Model IIと Model I の比較を行 うと、表6および2に示したように M_a - M_d 距離が5.34Å から5.08Åに短くなり Mn_d -O距離も3.03Åから2.66Åと 0.4Åも短くなり、水素結合効果や閉じ込め効果が顕著 である。さらに、QM Model II の0b'構造では Mn_a -O距 離は2.33Åから2.44Åと長くなり、 Mn_a -O、 Mn_d -O距離 ともに沈,神谷X線結晶構造の値⁶⁰に近くなる。0b'構造 は S_1 状態の1b構造(3443)でキュバン骨格に配位する Mn_d イオンが1電子還元された構造(2443)に相当する のでX線損傷の視点からも大変興味ある結果である。 QM Model IIでは表6に示すように0b'構造で左側にX (=OH)サイトが偏った0b'(L)型最適化構造も可能であ る。表6には0b構造と0b'構造でのMn-Mn、Ca-Mn距 離を平均した値も示した。いずれの構造も沈. 神谷X線 結晶構造の値に近くなり、もし彼らの構造がX線損傷に より1電子還元を受けているとすればMn(Ⅲ)_aサイトで あることを示唆する。

S₁状態の1b(R): X=OH, Y=Z=H₂O構造で(3443)混 合原子価を仮定してQM Model Ⅲで構造最適化を実行し た。 最適 化 Mn_a - Mn_b 、 Mn_b - Mn_c 、 Mn_c - Mn_d 、 Mn_b - Mn_d 、 Mn_a-Mn_d距離は2.99 (2.91)、2.83 (2.78)、2.77 (2.74)、 3.35 (3.40)、5.14 (5.13) (Å) (カッコ内はQM Model I の値)であった。対応する高分解能X線結晶構造の値は それぞれ3.0、2.9、2.8、3.3、5.0(Å) であり、QM Model Ⅲでの計算値は実験誤差0.16Åで実験を再現している。 しかし、QM Model Ⅲの計算ではMn_a-O、Mn_d-O距離が 2.26、2.95と非対称な構造になる。QM Model II/MM 計 算を実行すればMn_d-O距離が短くなる(2.7-2.8(Å)) と思われるが沈,神谷X線結晶構造ほどには対称には成 らないと思われる。X=OHの場合には酸素周りのオク テット則とMn(Ⅲ)イオンのJahn-Teller (JT) 効果のた めに非対称性が増大してもそれ程奇妙ではない。一方、 QM Model III ではS₁状態で左手(L)型構造1b(L)の構造 最適化も可能となるが、1b(R)の構造と比較してMn_a-Mn_b距離が0.15Å長くなる以外はMn-Mn距離は変化し ない。しかし、Mn_a-O, Mn_d-O距離が2.83, 2.37(Å)と非 対称になりL型構造の特徴を示している。この結果は蛋 白場の構造変化によってはS1状態でも1b(L)型構造が実 現しうることを示唆する。

S₂状態のQM/MM計算結果もTable 4の結果と大きく は異ならないので紙数の関係で詳細は省略する。S₂状態 まで進むと、L型構造ではキュバン骨格がCa((II)Mn (N)₃となり Mn(Ⅲ) に特有の Jahn-Teller 効果が消失する。 実際2a'(L)構造ではQM Model Iの計算でもMn_b-Mn_c、 Mn_c-Mn_d 、 Mn_b-Mn_d 距離が2.75 (2.76)、2.72 (2.73)、 2.86 (2.86) (Å) となりカッコ内に示した Christou ら³⁸⁾ により合成された無機モデル錯体Ca(II)- $Ca((II)Mn(IV)_3)$ (4)結晶のX線結晶構造解析(XRD)により決定された 距離と一致する。さらに、4のEXAFSの結果も2.75、 2.75、2.88(Å) となり DFT 計算、XRD、EXAFS ともに 整合する結果を与える。このように無機錯体の場合は蛋 白場を含まないQM Model I が実験を問題なく再現 する。Fig.3に示したQM Model I でのS3状態の計算結 果も紙数の関係で省略するので原著論文を参照された V2 16)

2.5 PSIIの水分解CaMn₄O₅クラスターの構造のまと め

表8に過去20年間に発表された実験結果を纏める。 表8より初期の神谷、沈³⁹⁾およびBaberら⁴⁰⁾によるXRD によるMn-Mn距離は2.7Åが3個、3.3Åが1個である。 特に、BaberらのLondon構造ではキュバン骨格Ca((II) $Mn_3 \mathcal{O} Mn_b$ -Mn_c、Mn_c-Mn_d、Mn_b-Mn_d距離が2.67、2.65、 2.72(Å)となっており正四面体構造に成っている。こ の構造ではJ値が負の場合には基底スピンは位置がスピ ンフラストレーションのためにnoncollinear型になる。 さらにのLondon構造がS1状態のXRD構造であるにも 関わらずMn-Mn距離は4のCa((Ⅱ)Mn(Ⅳ)₃のそれらよ りも短くなっている。一方、Lollら⁴¹⁾のBerlin構造にな ると Mn_b - Mn_c 、 Mn_c - Mn_d 、 Mn_b - Mn_d 距離が2.70(2.89)、 2.65 (2.84)、3.29 (3.29) (Å) となり底辺の長い二等辺 3角形に成っている。カッコ内は沈,神谷らの高分解能 XRDの実測値である。Berkeleyグループ⁷⁾による EXAFSの結果は2.72 (2.73)、2.70 (2.70)、3.29 (3.17) (Å) (カッコ内はBerlin (Dau) グループ⁴²⁾のEXAFSの 結果)となっており、EXAFSの結果はBerlin XRDの結 果に近いと言える。沈,神谷らの高分解能XRDの結果⁶⁾ はMn_b-Mn_c、Mn_c-Mn_d距離が従来のXRD、EXAFSの結 果より0.15Å程度長くなっているので本稿で紹介したよ うにその原因に関して過去2年程種々の議論があった。 一方、QM Model Ⅲ計算による対応するMn-Mn距離は 2.83 (2.77)、2.77 (2.74)、3.35 (3.23) (Å)) (カッコ内 QM Model I の計算結果) となり Mn_b-Mn_c、Mn_c-Mn_d距 離がEXAFSと沈,神谷らの高分解能XRDの結果の中間 の値を示すが、Mn_b-Mn_d距離に関しては妥当な結果に 成っている。従来までのEXAFSによるOECのMn_b-Mn_c、 Mn_c-Mn_d距離はCa(II)Mn(IV)₃の場合よりも短くなって おり、S₁状態ではCa(II)Mn(IV)₂Mn(III)の1電子還元状 態になることを考慮すれば、短すぎるように思われる。 沈,神谷らのXRDの実験値とQM Model Ⅲ計算値との 差はこれらの距離に関して、0.06、0.07、-0.06(Å)あり、 これらの値は沈,神谷らの実験値の誤差範囲(0.16Å) に入っている。しかし、表7に示すようにQM Model Ⅲ あるいはQM/MMモデル計算による Mn_b - Mn_c 、 Mn_c -Mn_d、Mn_b-Mn_d距離はS₀状態(S₋₁状態)において2.81

Table 8. The optimized Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances^{a)} (Å) for the CaMn₄O₅ cluster in the S₁ state of the Kok cycle for OEC of PSII

Distances	XRD ^{a)}	XRD ^{b)}	XRD ^{c)}	XRD ^{d)}	EXAFS ^{e)}	EXAFS	$\mathbf{Q}\mathbf{M}^{(\mathbf{g})}$
Mn _a -Mn _b	2.71	3.26	3.25	2.97 (2.91)	2.80 (2.70)	3.03	2.99
Mn_b - Mn_c	2.69	2.67	2.70	2.89 (2.91)	2.72 (2.80)	2.73	2.83
Mn_c-Mn_d	3.35	2.65	2.65	2.84 (2.76)	2.70 (2.72)	2.70	2.77
Mn_b - Mn_d	2.75	2.72	3.29	3.29 (3.30)	3.28 (3.28)	3.17	3.35
Mn _a -Mn _d	4.96	3.25	5.43	5.00 (4.96)	4.96 (4.96)	4.33	5.14
Ca-Mn _a		3.94	4.64	3.79 (3.80)	4.41 (4.41)	3.74	3.90
Ca-Mn _b		3.37	3.29	3.41 (3.44)	3.41 (3.41)	3.37	3.47
Ca-Mn _c		3.24	3.22	3.36 (3.29)	3.41 (3.41)	3.27	3.32
Ca-Mn _d		3.26	3.38	3.51 (3.46)	3.75 (3.75)	3.72	3.61

^{a)}Kamiya-Shen (ref. 39), ^{b)}London (ref. 40) ^{c)}Berlin (ref. 41), ^{d)}SP8 Monomer A (B) (ref. 6), ^{e)}Berkeley III EXAFS model (ref. 7) reassigned to the rule Ia(Ib), ^{f)}Berlin EXAFS (ref. 42), ^{g)}QM Model II (2.78)、2.75 (2.81)、3.32 (3.37) (Å) であり、1および 2電子還元状態でも大きくは変化しない。従って、DFT 計算による Mn-Mn 距離のみで Mn イオンの還元の程度 を議論するのは危険である。しかし、これらの結果は逆 に例え Mn イオンが実験中に還元された(X線損傷)と しても沈、神谷らの実験条件で CaMn₄O₅クラスター全体 の構造が壊れていわゆる Berkeley 構造⁷⁾にまで変形して いる状況ではないことを示唆する。¹⁶

表8に示すようにMn_a-Mn_bの距離は沈,神谷らの初期 のXRD実験³⁹⁾では2.71(Å)であるが、London, Berlin XRD実験ではそれぞれ3.25、3.25(Å)である。一方、 Berkeley グループ⁷⁾のEXAFS 実験値は2.70あるいは 2.80(Å)であり、上述のように Siegbahn, Batistaの計算 値(X=Oと仮定)も同程度の値である。さらに、沈,神 谷らの高分解能XRD実験⁶⁰ではMn_a-Mn_bの距離は2.97 (Å)であり、QM Model Ⅲ計算では2.70 (X=O) あるい は2.97 (X=OH) (Å)である。また、Berlin EXAFSの結 果も3.03(Å)である。これらの結果より、S₁状態に関し ては3つの可能性が出てくる。第一は、Berkeleyグルー プのEXAFS実験値を基準にとれば、Xサイトはすでに S₁状態でも脱プロトン化している (X=O) ことより沈, 神 谷らXRD構造は少なくとも1電子還元をうけてX=OH になった状態に対応するという立場で、Siegbahn, Batista らの見解でもある。第二は、S₁状態ではまだX=OHで あり Mn_a-Mn_bの距離はこの状態でも2.9-3.0(Å) 程度で あり、例えMnイオンが還元されても状況は変化しない と考える立場である。第三はS1状態でもL型とR型の構 造があり、XRD実験はその平均を測定しているという 見解で、楠木を代表とする見解¹¹⁾である。筆者らの立場 は本稿で紹介したように計算のみではこれらの可能性を 識別できないので、ESEEMやESRなど磁気的測定結果 や水交換速度など実験値と整合するモデルを探索すると いうものである。従って、X=O, OHの両方のモデルの DFT計算を実行し、その平均値も求めて来た。筆者らの 計算ではX=OHと仮定し、蛋白場を含むQM/MM計算 を行えば高分解能XRD実験⁶⁰やESR測定結果²⁵⁾を再現 するが、MnイオンをSo状態に還元してもMn-Mn距離 が大きく変化しないのでX線損傷の程度を定量的に見積 もるのは困難であった。S1状態でいずれの見解でもS2 状態になるとX=Oになるので、Mn_a-Mn_bの距離は短く なると思われる。しかし、表4に示すようにS2状態でも L型の構造であると Mn_a - Mn_b 距離が長くなるので S_1 状 態との識別が困難になる可能性は依然として残されてい る。今後、自由電子レーザーを使用するS2状態の構造解 析が進展し、Mn_a-Mn_bの距離の実測値が得られることが 望まれる。また、高分解能XRDの解像度が格段に上昇 すれば新しい展開が期待される。

3. 光合成水分解反応における学理の解明

(A) 軌道およびスピン相関図

本シリーズで紹介して来たように電子相関の強い系で は結合性軌道と対応する反結合性軌道の軌道混合 (MIX) により、局在スピンが現れるので、豊田研究報 告(1) に示したように軌道相関図を軌道およびスピン 相関図に拡張する必要が出てくる。すでに、光合成シス テムⅡ(PSII)でも論文12-20において種々の考察した 反応経路に応じて軌道およびスピン相関図を図示して来 た。さらに、PSII系では反応課程でMnイオンの価数が 変化するのでMnイオンの混合原子価状態の変動も図示 する必要があった。しかし、軌道-スピン-電荷の相関 図は論文12-20に示したように幾つも考えられるので現 在のところ水分解反応の最も卓越した反応経路が確定し た状況にはない。さらに本稿で紹介したようにS₃状態ま でCaMn₄O₅クラスターの酸化が進んで来ると新しく水 が右手 (R) 構造では Mn_d に、左手 (L) 構造では Mn_a に挿入され、分子内プロトン移動により最終的には例え ばR構造では図9に示した4個のMn(N)を含むS3f(R) 構造が可能となる。ここでスピン構造はS2状態のR構造 から判断して上-下-下-上と予想される。この状態に光 照射すると例えばCa(II)に配位している水からプロトン wireの水5にプロトン移動がおこりCa(Ⅱ)-OHアニオン が形成される (S4aの段階)。さらに、Mn(N)_dに配位し



図9 水分解反応における酸素--酸素(O-O)結合の生成と三重項酸 素分子の発生

ていたOHアニオンからCa(II)-OHアニオンに分子内プ ロトン移動(PT)がおこれば形式的にはCa(II)-H₂Oと Mn(V)=Oが生成することになる(図9 S4a)。

生成したMn(V)=Oの酸素ジアニオンが電子欠損状況 の酸素O(5)とacid-base型の結合反応をすれば話は簡単 なのであるが、本稿で紹介して来たようにMn(V)_d=O 結合では実際には・Mn(IV)_d=O・で表されるオキシルラ ジカル性が無視出来ない程度にまで酸素の活性化が進行 している可能性が高い。⁴³⁾ その結果Mn(IV)_b=O(5)結合 も反応過程でスピン分極し、・Mn(Ⅲ)_b=O(5)・構造が誘 起されると考えれば結局図9に示したようにラジカル カップリング (RC) 機構で酸素--酸素結合が生成するこ とに成る。この過程で酸素サイトに注目すると誘起ラジ カルスピンは上一下の局在1重項 (local singlet diradical; LSD)状態であり結合形成は容易であると考えられる。 このような4スピンが反強磁性的に配列する構造は $[\bullet Ru(N) = O \bullet \cdots \bullet O = Ru(N) \bullet], [\bullet Ru(N) = O \bullet \cdots \bullet .$ •HO=Ce(Ⅲ)・」などのRC機構でも共通する概念であ り、強相関電子系に特徴的な反応機構と言える。これら の問題に深入りすると紙数は増えすぎるので詳細(報告 (4) でのカメレオン機構など) は省略する。

次に生成した酸素分子は実際には酸素分子ジアニオン であるので順次Mn(W)イオンに逆電子移動(back CT) 反応によりMn(W)イオンをMn(III)に還元し、自らは中 性酸素分子の戻ることになる。ここで問題となるのは酸 素分子の基底状態は3重項(tripletdiradical)状態であ るので還元されるMn(W)-Mn(W)ペアも強磁性的スピン カップリングが必要なことである。図9に示したように 今回取り上げたモデルでは $CaMn_4O_5$ クラスター内のMn $(W)_a$ - $Mn(W)_a$ ペアがその役割を担っている。このよう に、 $CaMn_4O_5$ クラスターでは4個のMnイオンが協同的 にスピン結合して反応(1)に示したように反磁性の水 2分子から常磁性の酸素分子の生成を触媒している。さ らに、Ca(II)イオンはMnイオンの価数変化と酸化電位 の調節に寄与していることも理解される。詳細は原著論 文12-20を参照されたい。

(B) 強相関電子系からのアプローチ

昨年度の豊田研究報告 $(4)^{2)}$ でも少しふれたが、PSII 系における CaMn₄O₅クラスターと高温超伝導銅酸化物 Ln₂CuO₄は局在スピンを持つ磁性絶縁体⁴³⁾であり TiO₂ のような非磁性半導体^{44,45)}とは区別される。光合成水分 解 CaMn₄O₅クラスターに含まれている Mn イオンの持 つ d電子のスピンは全て平行であり原子内では高スピン 状態である。CaMn₄O₅クラスターでCa(II) イオンを形 式的に Mn(II) イオンに戻すと形式的には Mn(II) Mn(III) $_4O_5$ になるが Mn イオンは Mn(II)-Mn(IV)の混合原子価状 態を取りうるので Mn(II) $_2$ Mn(II)O₅も可能な電 子配置である。従って、Mn(II) イオンをアルカリ土類金

属 (A) (A=Ca, Sr, Ba, etc) で置換したとすれば、A(II) $Mn(II)Mn(IV)_2Mn(III)O_5$ 、 $A(II)_2Mn(IV)_2Mn(III)O_5$ の混 合原子価構造が得られる。反応(1)のように4フォト ンを使用して4電子酸化をした場合、通常A(II)サイト は2価のままなのでMnイオンの酸化が進行し形式的に は高原子価状態、 $A(II)Mn(V)Mn(V)_2Mn(V)O_5$ 、A(II) $_{2}Mn(V)_{2}Mn(V)O_{5}が得られる。しかし、高原子価Mn$ (V)イオンはt₂,軌道に2個のスピンしかいないので光合 成サイトの配位子では酸素ジアニオンから電子を引き抜 いて $Mn(\mathbb{N})$ - $O(-\bullet)$ になる傾向が高くなり、 $A(\mathbb{I})Mn(\mathbb{N})$ $Mn(\mathbb{N})_2Mn(\mathbb{N})O_4O(-\bullet)$, $A(\mathbb{I})_2Mn(\mathbb{N})_2Mn(\mathbb{N})O_2O(-\bullet)_3$ で表現される混合原子価構造が得られる。このようにA (II) 置換体では酸素サイトにホールが導入されて酸素の 活性化が誘起される可能性が高くなり、図9で示したよ うに水分解反応でも極端な場合ラジカルカップリング (RC) 機構と見なしても良い状況が出現する。

従来より、分子磁性の分野では単分子磁石の合成を目 的として種々のMn多核錯体が合成されて来た。46)上記 の状況を考慮すればこれらのMn多核錯体でMn(II)イオ ンのサイトを2価イオン (A=Ca, Sr, Ba, etc) で置換して ホールを他のMnサイトに導入すれば水分解触媒として の機能を発現しうる可能性がある。実際CaMn₄O₅クラ スターでCa(II)サイトをSr(II)イオンで置換しても水分 解機能は保持される。単分子磁石として有名なMn₁₂O_x 錯体は中心に4個のMn(Ⅳ)イオンから形成されるキュバ ン骨格を持ち、その外側に8個のMn(Ⅲ)イオンが配位し ている混合原子価状態 Mn(Ⅲ)₈Mn(Ⅳ)₄O_xと見なすこと が出来る。従って、配位子と価数制御を工夫することに よりMnイオンの幾つかをA(II)イオンに置換すること が出来れば、A(II)_vMn(III)_{8-v}Mn(IV)_vMn(IV)₄O_xの混合原 子価状態が得られる。この状態でMnイオンを酸化して いけばMn(V)サイトが生成し、Mn(V)への電子移動で 生成した酸素サイトのホールレベルは水分解反応が可能 な状況に到達可能かもしれない。すでに数多くのMn多 核錯体が合成されているのでCaMn₄O₅クラスターにお けるCa(II)イオンの役割を敷衍してその触媒機能化を検 討するのは元素戦略的にも大変興味ある問題である。事 実、単分子分子磁性体は比較的廉価な第一周期遷移金属 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu)から構成されおり、元素戦略的に は優位性がある。

振り返ってみるとすでに1980年代初頭から高原子価の遷移金属オキソ結合M(V)=O(M=Fe, Mn, Co, etc)の酸素ジアニオンが形式的にはO²⁻であるにも関わらず 親電子反応性やラジカル反応性が実験的に見いだされて おりその原因をオキシルラジカル性・M(N)=O・に求め る議論がなされていた。さらにM(V)=O結合の不安定 性からHOMO-LUMO混合(mixing)を媒介にして・M (N)=O・を導出する理論構成とab initio BS計算も実行

されていた。⁴³⁾ また1980年代半ばになると拡張ヒュッ ケル法では金属になるはずのLn₂CuO₄が実際には反強 磁性絶縁体であり、さらにLa(Ⅲ)イオンを一部分Sr(Ⅱ) に置換する (Sr(II),Ln(III)2,,CuO4) と高温超伝導性を示 すことも発見され電子間反発効果の無視出来ない系(現 在の強相関電子系)への興味が沸騰し始めていた時期で あった。この系もLn(Ⅲ)₂Cu(Ⅱ)O₄構造でのLn(Ⅲ)サイ トをA(II)イオンに置き換えるとA(II)Ln(III)Cu(III)O₄が 得られること、さらにCu(Ⅲ)イオンは酸素ジアニオンか ら電子を引き抜いてCu(Ⅱ)-O(−•)になる傾向が高くなり 酸素サイトにホール(伝導性のキャリアーになる)が導 入されること、などから共通の理論的背景を持つことが 理解される。43) 過去25年以上高温超伝導性物質の探索 が数多くなされ膨大な物質群が創成されている。従っ て、視点を図10に示したように拡大すれば、これら膨 大な物質群のなかに水分解触媒として有用な物質が眠っ ているかも知れない。18) これらの中から掘り出し物を見 つけるのも面白い研究課題と言える。また、TiO2のよう にTi(IV)=O²⁻結合が安定で不安定性を示さず基底状態で は双極イオン対と見なせる系44)でも光励起により生成し た back CT 構造、 • Ti (Ⅲ)=O⁻ • 構造が水分解の引き金に なっている場合には共通の基盤で考察可能かも知れな い。47)このように、自然は弱相関電子系からみると反対 の極限にある強相関電子系の一種であるCaMn₄O₅クラ スターを水分解触媒に使用しているので図10に示した ように水分解反応への強相関電子系からのアプローチも 今後の検討課題と言える。18)



☑ 10 Can unusual phenomena be expected for strongly correlated electron systems (SCES) such as hole-doped $CaMn_4O_5$ cluster? The accumulated theoretical results⁽³⁴⁻³⁸⁾ have elucidated a new bio-inspired strategy for elements science of water oxidation.

上記Mn原子に限らず生体系における遷移金属酵素は 図11に示すように第一周期遷移金属原子を活性サイト に含む場合が多い。これらの原子では3d軌道半径が短 いことに起因して局在スピンを持つ場合が多く物性論的 には(固体では)磁性体になる場合が多い。筆者らはこ れら原子のクラスターを含む遷移金属酵素の活性サイト の結合様式を生体分子磁性という切り口で解明してき た。48) 本報告でも明らかなように生体系の触媒サイトで は軌道 (Jahn-Teller 効果など)、および電荷 (混合原子 価)の自由度のみならずスピンの自由度も活用して多彩 な反応を温和な条件で実現している。一方、人工光合成 関連分野ではPt, Re, In…,など第二、第三周期遷移金元 素が触媒サイトとして利用されて来た。これらの元素で は4d,5d 軌道半径が比較的長くなることより固体では非 磁性体になる場合が多く、これら原子を含む活性サイト の触媒反応でもスピンの自由度(ラジカル反応性)が全 面に出て来る場合は少なく従来からのacid-base型の反 応機構で説明可能な場合が多かったように思われる。⁴⁹⁾ しかし、Ptなどの貴金属を廉価な第一周期遷移金属原子 で代替する元素戦略⁵⁰⁾を選択し、すでにそれを実現し ている生体内遷移金属酵素に学ぶ立場を採用するとすれ ば、軌道、電荷のみならずスピンの自由度も自在に操る 分子技術の開発が必要であるように思われる。この方向 は光励起が一電子移動過程であることより、光合成に見 られるように光電子移動反応と多段階酸化還元反応を有 効に連結する道筋でもある(詳細は文献18参照)。今 後、生体内遷移金属酵素に学ぶ元素代替戦略の新展開が 期待される。



生体内遷移金属酵素に学ぶ貴金属の代替戦略!

図11 生体内遷移金属酵素に学ぶ元素代替戦略

4. おわりに

筆者はフェローBの1年間を含め5年間豊田理化学研 究所のお世話になった。フェローとしての研究テーマを 「化学反応における対称性の破れの理論」としているの で、最後にその背景を振り返っておきたい。筆者は平成 19年3月5日に行った大阪大学での最終講義(録音)に おいて、助手に採用された20代後半(略40年前)を振 り返って以下のような思い出を述べている。「それで、 例えば一例を申し上げますと、対称性の保存則です。こ れはどの分野にも共通する原理で、数学の分野でこれは ネーターの定理となっていてですね、なにか一つの対称 性があればそれに伴って一つの保存則が存在すると、こ

うなっとるわけですね。物理では、南部先生の本を参考 にしてまとめて書きますとこのようになっているわけで あります。我々化学の分野でも振り返ってみますと、対 称性の保存則、化学反応の群論的選択則(軌道対称性保 存則)がその一例になっています。私が助手になりたて の頃(1970頃)を振り返ってみますと、皆さんウッド ワード・ホフマン・福井則に関係しているということ で、こちら(対称性の保存)が主流でございました。 ……(略)僕は、「等価変換の原理」(ある分野で発見 された原理を他の分野に敷衍してその分野で新しい原理 発見する)で今度はその「対称性の破れた方向」という ものが、いろんな分野でいかなる分野でも共通するプリ ンシプル(原理)としてあり得るかと、こういうことを 考えたのが72、73年の頃でございました。実際、原子 核理論、凝縮系の物理学、素粒子論、例えば南部先生が 凝縮系の超伝導理論を素粒子論に持ち込まれたこのスラ イドに書きました様な話をされたわけですけども、私は いろいろな先生がいらしゃった中で私も対称性の破れの 分野に一回入ってみたら、別の道が開けるかも知れない と言うのが私の興味でございました。当時は対称性の保 存の先生方ですね、それが主流でございましたんで、私 は完全に非主流の世界に入ることになりました。当時と してはですね、山口君はどうも明後日向いて研究をやっ とるらしいということを同僚に色々言われました。確か に70年代は全然見向きもされないで、明日の80年代の 前半にホフマン先生と福井先生が対称性の保存則でノー ベル賞を受賞されたので対称性の破れの方は益々駄目。 しかし、今から思うと有り難いことに、当時は任期制が 無いのでそれでも助手のままでおいてもらえて首は斬ら れないで済みましたね。しかし、90年代の明後日にな りましてやっと私、対称性の破れや相転移理論と言った 話も化学分野の前面に出て来まして、少し世の中にも役 に立つということも認められまして、現在があるわけで ございます。・・・・・(略)」(退職記念誌より引用)。この ような背景のもとで、翌年2月(平成20年)フェロー面 接があり上述の研究テーマを選択した次第です。さら に、この年の秋になると(平成20年)南部先生が「対 称性の自発的破れ」の理論でノーベル賞を受賞されたの で「対称性の破れ」という言葉は化学分野でも常識化し て、学問の流れの変遷に思い至る状況になりました。

筆者は1970年代始め「対称性の破れの方法」を最初 に適用したのは一重項酸素の化学反応であった(豊田研 究報告(1)で再訪)が、今回酸素の発生機構の解明に 同方法を適用することになり酸素との因縁の深さに驚い ている。酸素、とくに活性酸素の関与する化学反応は複 雑であり一筋縄ではいかないことが多い(豊田研究報告 (2)参照)。ところで、南部先生は小生が奉職していた 阪大理学研究科の建屋の7階にお部屋を持っておられた

ので素粒子論分野の発展に関する講義を拝聴する機会が あった。先生の全集のなかに、「今日では、SSB (spontaneous symmetry breaking)の原理は、物理の基 本法則は多くの対称性をもっているのに現実世界は何故 これほど複雑なのか、を理解するための鍵となっていま す。基本法則は単純ですが世界は退屈でない」(南部陽 一郎:素粒子論の発展(江沢洋編)という文章がある。 化学の分野においてはデッラックの言葉「量子力学の一 般理論は、今やほぼ完成し、残っている不備な点といえ ば、相対論の考えと正確に合致させることである。不都 合が生じるのは高速粒子が関与する場合であり、従って 原子分子の構造や普通の化学反応については重要でな い。要するに、化学の全体の数学的理論に必要な基礎的 物理は完全に解っている ·····.(略)」(P.M.A. DIRAC, 1929)という文章が有名であるが、現実の化学現象はこ のシリーズでも紹介して来たようにそれほど単純ではな く、極めて複雑で興味深々である。筆者が研究を始めた 頃(1971)、阪大基礎工で廊下を渡り隣の棟の永宮研に 行くと、物性理論の大家である P.W. Anderson が Science (1972) 誌に [More is different] というタイトルでその 副 題 が — Broken symmetry and the nature of the hierarchical structure of science — であるエッセイを発表 していることが話題になっていた。当時物性理論は第2 サイエンス (量子力学が完成したので物性理論はその extensive scienceにすぎない。第1サイエンスは intensive scienceである素粒子論)であるとの雰囲気が 漂っており、それに反論した有名な論文である。実際、 本報告書で取り上げた光合成における水分解反応サイト を理論化学的に解明しても、それを取り巻く蛋白質の役 割の解明が問題となり、さらには細胞レベル、・・・・など 異なる階層性における基本原理の解明が必要となり、し かも学問的連鎖は尽きることを知らない。

上記のように「対称性の破れ」という考え方(Broken-Symmetry (BS) Approach) は遷移金属酵素系のように 有限多体系ではあるが有限温度での複雑な特徴的変化 (結合の組み替えなど)を考究する第一歩として大変有 効であることが結論される。さらにこの視点に立つと高 温超伝導と水分解反応の間には図10に示したように共 通の原理が内在しているように思われる。⁵¹⁾⁻⁵⁵⁾「対称性 の自発的破れ」の概念を発見された南部陽一郎先生がご 講演の後に若い研究者の質問(研究者の生き方)に対す る答えとして

「これを知るものはこれを好む者に如かず、これを好 む者はこれを楽しむ者に如かず」

という孔子の言葉を引用されている。筆者は未だこのような心境には到底到達できる状況にはないが大学定年後 にこのような「学問を楽しむ」という至福の研究環境を 頂けた豊田理化学研究所に心より感謝申し上げます。 色々お世話になりました皆様方有り難うございました。

最後になりましたが、本研究成果は岡山大学沈教授、 大阪市立大学神谷教授のグループとの協同研究によるも のであり、関係者の方々に厚く感謝する。

文 献

- 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀 介, 豊田研究報告書 64, (2011) 37.
- 2) 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀 介, 豊田研究報告書 65, (2012) 9.
- 3) 山中秀介,山口 兆,庄司光男,斎藤 徹,エネル ギー科学における多階層連結コンピューティング (国際高等研, 2011), pp.155-205.
- H. M. Senn and W. Thiel, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2008) 1198.
- B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Pho*tobiol. 11 (1970) 457.
- Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature* 473 (2011) 55.
- J. Yano, Y. Pushkar, P. Glatzel, A. Lewis, K. Sauer, J. Messinger, U. Bergmann and V.K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14974.
- 8) P.E.M. Siegbahn, Photochem. Photobiol. 511 (2011) 138.
- S. Luber, I. Rivalta, Y. Umeya, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, G.R. Brudvig and V.S. Batsita, *Biochemistry* 50 (2011) 6308.
- N. Cox, L. Rapatsky, J.H. Su, D.A. Pantazis, M. Sugiura, L. Kulik, P. Dorlet, A.W. Rutherford, F. Neese, A. Boussac, W. Lubitz and J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3635.
- M, Kusunoki, J. Photochem. Photobiol. B104 (2011) 100.
- 12) K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **506** (2011) 98-103.
- 13) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* 511 (2011) 38.
- 14) T. Saito, S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, Y. Takano, Y. Shigeta, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, M. Shoji, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **112** (2012) 253.
- 15) S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **112** (2012) 321.
- H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi,

JCS Dalton Transaction, 41 (2012) 13727.

- 17) S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.* 64 (2012) 121.
- 18) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, M. Shoji, Y, Umeya, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya and M. Okumura, *Int. J. Qunat, Chem.* 113 (2013) 453.
- 19) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, T. Saito, K. Kanda, Y, Umeya, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, M. Shoji and Y. Shoshioka, *Int. J. Qunat, Chem.* **113** (2013) 525.
- 20) S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, K. Nakata, Y. Umeya, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Proceeding* of the 15 th International Congress on Photosynthesis, (2013) p250.
- 21) K. Yamaguchi, Int. J. Qunat, Chem. S27 (1980) 267.
- 22) K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 33 (1975) 330.
- 23) M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus and W.A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010) 1477.
- 24) J. Wang, R.M. Wolf, J.W. Caldwell, P.A. Kollman and D.A. Case, *J. Comp. Chem.* 25 (2004) 1157.
- 25) R.D. Britt, K.A. Cambell, J.M. Peloguin, M.L. Gilchrist, C.P. Aznar, M.M. Dicus, J. Robblee and J. Messinger, *Biochem. Biophys. Acta*, **1655** (2004) 158.
- 26) W. Ames, D.A. Pantazis, V. Krewald, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz and F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19743.
- 27) L. Rapatskiy, N. Cox, A. Savitsky, W.A. Ames, J. Sander, M.M. Nowaczyk, M. Rogner, A. Boussac, F. Neese, J. Messinger and W. Lubits, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 16619.
- 28) N. Cox, D.A. Pantazis, F. Neese and W. Lubitz, Acc. Chem. Res. (2013), in press.
- 29) G. Renger and B. Hanssum, *Photosynth Res* **102** (2009) 487.
- 30) T. Noguchi, Phil. Trans. R. Soc. B363 (2008) 1189-1195.
- J. Messinger, M. Badger and T. Wyrzynski, *Proc. Natl.* Acad. Sci. USA. 92 (1995) 3209.
- 32) D.A. Pantazis, W. Ames, N. Cox, W. Lubitz and F. Neese, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 9935.
- 33) K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Yamada, S. Nishihara, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka and M. Okumura, *AIP Conf. Proc.* **1504** (2012) 63.
- 34) H. Mino and A. Kawamori, *Biochim. Biophys. Acta* 1503 (2001) 112.
- 35) G.C. Dismukes and Y. Siderer, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA. **78** (1981) 274.
- 36) P.E.R. Siegbahn, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1871.

- A. Nakamura. U. Norizaku and K. Yamaguchi, 'Organometallic Conjugation' (Springer, Tokyo, Springer Series in *Chemical Phys.* Vol.73, 2002).
- 38) S. Mukherjee, J. A. Stull, J. Yano, T. C. Stamatatos, K. Pringouri, T. A. Stich, K. A. Abboud, R. D. Britt, V. K. Yachandra, G. Christou, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (2012) 2257.
- 39) Kamiya Shen, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 78 (1981) 274.
- K. Ferreira, T. Iverson, K. Maghlaoui, J. Baber and S. Iwata, *Science* **303** (2004) 1831.
- B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni and J. Biesiadka, *Nature* 438 (2005) 1040.
- 42) H. Dau, A. Grundmeier, P. Loja and M. Haumann, *Phil. Trans. R. Soc.* **B363** (2008) 1237
- K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, *Appl. Quant. Chem.* (V.H. Smith *et al*, Reidel, 1986) 155.
- 44) A. Fujishima and K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- 45) K. Maeda and K. Domen, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7851.
- 46) G. Christou and J.B. Vincent, in ACS Symposium Series 372 (1988) 238.
- 47) M. Anpo and M. Che, Adv. Catal. 44 (1999) 119.
- 48) M. Shoji, Y. Nishiyama, Y. Maruno, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **100** (2004) 887.
- K. Tanaka, H. Isobe, S. Yamanaka and K. Yamaguchi, Proc. Natl. Acad. Sci. 109 (2012) 15600.
- S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H, Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, *Science*, **339** (2013) 682.
- 51) 山口 兆, 笛野高之, 化学 41, (1986) 372.
- 52) 山口 兆, 中野雅由, 笛野高之, *化学* 42, (1987) 583.
- 53) 山口 兆,「新材料開発のためのコンピュータケミ ストリー入門」(田辺和俊編, 化学工業日報社, 1989) Ⅲ部4章 (p180~p230).
- 54) 山口 兆, 化学のブレークスルー (別冊化学)「理 論化学編」62, (2010) 105.
- 55) 山口 兆, 化学のブレークスルー (化学同人, 2011) 177.

化学構造のエネルギー分布

大野公一*

Energy Distribution of Chemical Structures

Koichi OHNO*

Energy distribution of isomers with a given chemical composition, such as H_2CO_2 , BCNOS, H_3CNO_2 , and $H_4C_2O_2$, has been studied by the GRRM method using an anharmonic-downwarddistortion (ADD) following algorithm. Explored structures by GRRM were compared with those by Molgen, which very quickly generates structural isomers based on the valence theory. It is demonstrated that valence structures exist only in the lower energy region of the sigmoid curve, whereas in the higher energy region there appear many non-valence structures, which can be explored systematically and efficiently by the GRRM method.

1. はじめに

自然界において、エネルギーは万物の変化の原動力と して重要な働きを担っており、生命体の生存と活動にエ ネルギーは必須の役割を果たしている。高度に発達した 文明を保有する人類社会において、エネルギー源を如何 にして獲得し活用するかは、喫緊の課題である。また、 人類がその生活の場としている地球において、環境を破 壊せず資源を枯渇させずにエネルギーの有効利用を推し 進めるには、どのようにすればよいか。その方策を追究 することが求められている。

人類は、数世紀前から化石燃料の燃焼熱をエネルギー 源として大量に利用してきており、資源としての化石燃 料の枯渇が懸念されるとともに、燃焼過程で放出される 二酸化炭素による環境破壊が問題となっている。逆に、 光合成などの炭酸同化作用によって、二酸化炭素を有用 な物質に転換する反応が知られており、二酸化炭素の反 応を利用してエネルギー資源枯渇と環境破壊の問題解決 をはかる方策の開発が試みられている。

一方、エネルギーの吸収・放出に際し、外部からの物 質の補給や、外部への物質の廃棄をまったく伴わない反 応過程を利用する方法はどうであろうか。異性化反応で は、反応に関係する物質の化学組成がまったく変化しな いので、物質の補給や廃棄を伴わない。すなわち、異性 化反応を利用すれば、必然的に「ゼロ原料補給」「ゼロ 廃棄物」が実現され、理想的な「エネルギー貯蔵物質」 が得られる可能性がある。

風力、潮力の力学エネルギーや、日射による光学エネ

ルギー、夏季の熱エネルギーなど、時間的に変動するた め、必要に応じたエネルギーの利用に必ずしも適してい るとはいえない多様なエネルギーを、貯蔵し、随意に利 用できることが望まれている。そうしたエネルギーの貯 蔵に、図1に示した異性体のエネルギー変化を応用し、 「ゼロ原料補給」「ゼロ廃棄物」を実現するためには、目 的とするエネルギー変化以外のプロセスが、起こらない ことが必要であろう。ねらった通りに反応が進まなけれ ば効率が低下し、また余計な反応の中に解離反応があれ ば、解離生成物が廃棄物となってしまう恐れが生じる。

同じ化学組成の異性体には、高エネルギーのものも低 エネルギーのものもある。異性体のエネルギー分布は、 どうなっているのか。また、異性体の中には、そこから



Fig. 1. An ideal energy storage system using isomerization reaction

²⁰¹³年3月1日 受理 *豊田理化学研究所フェロー

の反応経路が非常に多数開けている場合やごく少数に限 られているものもある、個々の化学組成について、どの ような異性体が存在し、それらがどのように反応するか を、実験によって探求するのは一般に簡単ではないが、 筆者らが開発した反応経路自動探索法[1-3]を用いる と、量子化学計算に基づいて理論的に調べ尽くすことが できる。

本稿では、化学物質が保有するエネルギー、すなわ ち、化学エネルギーを有効に利用する方策を探るための 基盤情報の提供を目的として、個々の化学組成に可能な 化学構造(異性体)が保有するエネルギー分布を調査 し、その解析によって認められた特徴について報告す る。

2. 調 査 方 法

個々の化学式であらわされる異性体を、Gaussianプロ グラム [4] による量子化学計算に基づいてリストアッ プし、そのエネルギー分布を調べるために、反応経路自 動探索プログラム GRRM11[5] を用いた。比較のため、 伝統的な原子価理論に基づいて化学構造を調べる情報化 学の代表的手法である Molgen 4.0[6] を利用した。

本研究で対象とした化学式及びGRRMとMolgenで自 動探索された異性体数を表1に示す。Molgenの場合は、 化学結合のつながり方が同じであれば、立体構造の違い は区別されないので、Molegenの異性体数は、「構造異 性体」とよばれるものの個数である。GRRMとMolgen の違いの比較に入る前に、まず、Molgenでは、どのよ うに化学構造をリストアップするか、その特徴について ふれておく。Molgenで考慮する化学結合は、Lewis-Langmuirの原子価理論に基づく原子価構造であり、各

 Table 1
 Number of isomers listed by GRRM and Molgen

Chemical formula	GRRM	Molgen
HCN	2	1
H2CO	4	1
HCNO	9	3
BCNOS	122	35
H2CO2	17	2
H2C2O	14	3
H2C2O2	50	9
H3C2N	19	5
H3CNO	30	5
H3CNO2	157	15
H4C2O2	118	10
H6C6	>1500	217

原子の原子価は、水素1、酸素2、窒素3、炭素4と決 まっている。また、探索対象の構造は、すべての原子が 原子価を満たして結合しているものに限定されている。 このため、HCNとして、Molegenは構造式がH-C= Nで表せるシアン化水素のみが可能な構造であり、H-N=Cに相当するイソシアン化水素は対象外となってい る。

一方、GRRMでは、量子化学計算で求められるポテ ンシャル表面上に存在する極小点を探索しているため、 Molgenとは異なり、立体異性体が区別され、原子価を 満たさない構造も自動的に探索される。

GRRMとMolgenでは、表1に示されているように、 探索される化学構造の数が大きく違ってくる。表1に含 まれる結果のうち、H6C6(ベンゼンを含む)について は、GRRMによる探索がまだ終了していないが、見出 された構造の数は、GRRMでは1500を超え、Molgen で予想された217種類を遥かに超えている。また、多く の場合、Molgenで予想される原子価構造は、GRRMで はほぼすべてが探索されている。したがって、GRRM を用いると、伝統的な原子価理論で予想できる化学構造 はもとより、原子価を満たさない化学構造を調べ上げる ことができる。

3. 異性体のエネルギー分布

図2は、H₂CO₂について探索された平衡構造(EQ) の数の積算値を、GRRMで得られる構造のエネルギー に対してプロットしたものである。H₂CO₂について GRRMで探索された構造(〇印)の総数は13種類であ り、そのうち最安定構造(ギ酸HCOOHの異性体の一 つ)のエネルギーを0として、相対的なエネルギーを横 軸にとっている。最安定構造よりわずかにエネルギーの 高い異性体もギ酸HCOOHである。Molgenで得られる 構造は、ギ酸(対応するGRRMの構造は2つ)とジオ キシラン(エネルギーが低い方から6番目で約400 kJ/



molの構造)の2種類のみであり、その他の異性体は、 原子価理論では予想できていない。Molgenではエネル ギーの大小はまったく不明であるので、GRRMで得ら れた構造のうちMolgenの構造に相当するものを、 GRRMでのエネルギーを横軸にとり、Molgenの構造の 通し番号を縦軸にとって、図中に×印で示した。EQの 通し番号 n=1, 2, 6は原子価理論に従う構造(原子価構 造)であるのに対し、n=3, 4, 5は、炭素原子にOH基が 2個結合したがカルベン構造になっており、炭素原子の 原子価が満たされていない。400 kJ/mol以上の高エネル ギー領域に現れる n=7~13の異性体は、O – O結合をも つ過酸化物である。

図2において、原子価構造は低エネルギー領域にあり、GRRMでは、原子価を満たさない構造が多数探索 されていることがわかるが、探索された構造の数が多く ないため、GRRMとMolgenの特徴を明確にはつかみに くい。

そこで、図3に122種類の異性体をもつBCNOSについて調べた結果を示す。ここでも、横軸には最安定構造からのエネルギー差をとり、縦軸には平衡構造(EQ)の通し番号をとって、エネルギー分布をプロットした。図3の例では、GRRMおよびMolgenで探索される構造についての特徴がかなり明瞭に読み取れる。Molegenで得られる原子価構造(×印)は、500 kJ/mol以下の低エネルギー領域に集中している。最安定構造は、直線形のS = C = N - B = Oであり、2番目に安定な異性体は、

直線形のS=B-N=C=Oである。GRRMでは、エ ネルギーの増加とともに、折れ曲がりや環状構造や枝分 かれをもつ、原子価構造以外の構造が多数探索される が、1000 kJ/molあたりで、分布が頭打ちになっており、 BCNOSの異性体の最高エネルギーは約1200 kJ/molで ある。

こうした特徴を、より鮮明に読み取るために、他のい くつかの化学組成についても、異性体のエネルギー分布 を調べた。図4にH₃CNO₂、図5にH₄C₂O₂について得 られた結果を示す。

図4では、アミノ基とカルボキシル基が直接結ばれた 構造をもつ H_2N – COOHが最安定構造であり、OH基 の向きを変えただけのものがその次に安定な異性体であ る。よく知られた異性体であるニトロメタンは原子価を 満たさない異性体であり、300 kJ/mol付近に存在する。 400 kJ/mol以上の領域には、O – O結合をもつ過酸化物 やOCON 4 員環構造をもつ異性体が多数出現し、700 kJ/molを超えると分布が頭打ちになる傾向が認められ、 最高エネルギーの異性体は約1100 kJ/molである。

図5は、化学式がH₄C₂O₂で表される異性体のエネル ギー分布である。最安定構造は、CH₃COOHで表される 酢酸の異性体の一つであり、その次に安定な異性体は OH基の向きの異なる酢酸異性体である。3番目に安定 なものは、ギ酸メチルHCOOCH₃の異性体の一つであ る。Molgenで得られた原子価構造は約400 kJ/mol以下 の領域に集中している。400 kJ/molを超える領域には、



Fig. 3. Energy distribution of isomers of BCNOS



Fig. 4. Energy distribution of isomers of H₃CNO₂



Fig. 5. Energy distribution of isomers of $H_4C_2O_2$

O – O結合をもつ過酸化物やCOCO 4 員環をもつ環状 構造の異性体が多数現れている。最高エネルギーの異性 体は、約1000 kJ/molであり、それ以上高エネルギーの 異性体は存在しない。

以上の例から、異性体のエネルギー分布について、以 下の特徴が見出された。

(1) 最安定構造から最高エネルギー構造へと、積分 型分布曲線の典型であるシグモイド型(S字型) を呈した分布関数の特徴を示し、最安定構造付 近では構造数が少なくやや離散的であるが、エ ネルギーの増加につれほぼ連続的になり、最高 エネルギー付近では再び構造数が低下してやや 離散的になる。

 (2) 最高エネルギー構造と最安定構造のエネルギー
 差は、およそ1000 kJ/mol (800 ~ 1200 kJ/ mol)であり、単結合数個分の解離エネルギー (結合エネルギー)に相当する。系のサイズが 大きくなれば、一般にこのエネルギー差は拡大 すると予想されるので、原子数で規格化する と、1原子当たりのエネルギー差は130~240 kJ/mol程度となった。

- (3) 原子価構造は、低エネルギーの領域(おおむね 400~600 kJ/mol以下)に分布している。最安 定構造は原子価構造であるが、エネルギーの増 加とともに原子価を満たさない構造が現れ、高 エネルギー領域では、原子価を満たさない構造 だけになる。
- (4) 異性体全体に占める原子価構造の割合は、15~ 25%程度であり、原子価を満たさない構造が、 原子価構造の4倍~7倍程度存在する。

4. 異性体と熱エネルギー・光エネルギー

異性体のエネルギー分布を、通常の化学反応が行われ るエネルギー領域と比較してみると興味深い特徴が認め られる。室温の大気中での反応では、通常、熱エネル ギーが反応を支配する。この熱エネルギーの大きさは、 0~150 kJ/molの程度であるから、この範囲を「熱エネ ルギー領域(熱領域)」とよぶことにする。一方、光 (可視光)を照射することによって進行する反応では、 150~300 kJ/mol程度の光エネルギーで反応が進行する ことが多いから、この範囲を「光エネルギー領域(光領 域)」と呼ぶことにする。

これらのエネルギー領域と異性体のエネルギー分布の 関係を見るために、最安定構造からのエネルギー差を縦



Energy Distribution of **BCNOS**

Fig. 6. Energy regions in the distribution of isomers of BCNOS

軸にし、横軸を平衡構造(EQ)の積算数としてプロットしたエネルギー分布図をBCNOSの場合について図6に示す。

Molgenで求められる原子価構造の多くは低エネル ギーの領域に分布しているが、これをエネルギー領域の 区分で見ると、熱領域には原子価構造のみが存在し、光 領域には、原子価構造と原子価を満たさない構造とが混 在し、光領域を超える高エネルギー領域では原子価を満 たさない構造が支配的となる。

内部回転などの結合の組み換えを含まない構造変化に よる異性化反応は、熱領域で極めて容易に進行し、通 常、そのような異性化反応で相互変換する異性体どうし は平衡混合物として得られる。また、結合の組み換えに 要する活性化エネルギーが、室温もしくは加熱すること で、比較的容易に得られるような反応は、熱領域におい て進行する。いくつかの結合の組み換えを必要とする異 性化反応のうち可視光の照射で進行する反応は、図の光 領域で起こる。こうした熱領域や光領域のエネルギーに よる反応は、必要な実験条件が得やすいため、これらの 領域の原子価構造の合成はかなり容易であり、最安定で ない異性体も、一般によく知られている。なお、反応の 出発物質として、最安定でない原子価構造から出発すれ ば、300~600 kJ/mol 程度の領域にある異性体も、熱領 域や光領域のエネルギーが得られる実験環境で合成する ことは可能であり、この領域にも原子価構造のいくつか が点在している。

以上の比較・検討から、原子価理論は、通常の実験環 境で実現が容易な化学反応で得られる生成物の総合的特 徴から経験的に得られたものであることがわかり、 Molgenはそのような原子価構造をリストアップするの に優れたツールであることが確認された。一方、GRRM は、量子化学計算で得られるポテンシャル表面上の極小 点、鞍点および鞍点からのエネルギー最小経路を探索す る手法として優れており、原子価構造の範囲には含まれ ない多数の非原子価構造を自動的に見つけ出すことがで きるため、未知の化学構造および化学反応の探求活動に おいて、他の手法には見られない著しい特色があること が確認された。

5. おわりに

異性化反応で放出され得るエネルギーは、5-8原子 程度の化合物において、1000 kJ/mol 程度であることが 見出された。これはほぼ同数の原子からなる化合物の燃 焼熱の大きさと同程度である。燃焼反応の場合は、二酸 化炭素が放出されるため、それを回収する反応とうまく 組み合わせないと、環境および資源の観点から、大きな 問題が生じ得る。これに対し、異性化反応を利用する と、ゼロ原料供給・ゼロ廃棄物という理想的なエネル ギーの貯蔵と取出しが実現できる可能性がある。

1世紀前に構築された原子価理論は、それ以前に人類 が手にした化合物の特徴をまとめたものであり、現在で も、エネルギー的に安定な異性体について、よく成立す ることが確認された。一方、GRRMプログラムを利用 すると、エネルギー的に低エネルギー領域に存在する原 子価構造だけでなく、その数倍以上存在する高エネル ギー異性体とその反応過程を自動的に探索することがで きる。

人類が利用し得る化合物は、原子価理論の枠内にとど まるものではない。夢のエネルギー貯蔵化合物をはじ め、有用な機能を保有する化合物が、まだ発掘されずに 大量に眠ったままである可能性がある。そのような未発 掘の高機能埋蔵物質の探索に、GRRM法が活用される ことが期待される。

謝辞 本研究は、平成24年度科学研究費補助金、挑 戦的萌芽研究の配分を受け、豊田理化学研究所において 研究を進めたものであるが、それ以前からの共同研究に よる成果も含んでいる。化学構造のエネルギー分布の解 析について、和歌山大学山門英雄准教授、国立情報学研 究所佐藤寛子准教授、東北大学岩本武明教授に協力して いただいた。GRRMプログラムの作成とその利用法に ついては、前田理博士(現北海道大学助教)に負うとこ ろが大きい。本研究は、豊田理化学研究所および東北大 学で行った計算結果に基づいているが、GRRM プログ ラムで得られる計算結果の普遍性の確認を東北大学サイ バーサイエンスセンターおよび自然科学研究機構岡崎共 通研究施設計算科学研究センターの計算機にGRRMプ ログラムをインストールして行った。本研究は、以上の 援助や協力により進められたものであることを付記し、 ここに厚く感謝申し上げる。

文 献

- K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, (2004), 277.
- S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109, (2005), 5742.
- K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, (2006), 8933.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. 4) Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- 5) 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎冶、第14回 理論化学討論会、岡山(2011), 2D1b.
- Molgen 4.0, http://molgen.de/?src=documents/ molgenonline

カーボンマイクロコイル(CMC)の成長メカニズム

元 島 栖 二*

Growth mechanism of carbon microcoils from vapor phase

Seiji MOTOJIMA*

The growth mechanism of carbon microcoils (CMCs) with 3D-helical/spiral coiling morphologies and coiling chirality are very interesting in theoretical and practical point of view.

The growing patterns of the CMCs, especially of an initial growth stage within 2 min reaction times, have been examined in details. It was found that many thin nanofibers grew from all surface of the catalyst grain to coalesce and form finally two fibers. The two fibers curled to the same curling and coiling direction to form double-helix coils. The sulfurizatin test of the Ni single crystal showed that the order of sulfur content were Ni(110)>(111)>(100) at an optimum H₂S low rate for the growth of CMC and Ni(110) \approx (111) \approx (100) at large excess H₂S flow rate at which only straight carbon fibers grew. These results shows that anisotropic property between respective Ni crystal faces were formed by different sulfur content, corresponding with the reported results of anisotropic properties of Ni single crystal faces for the epitaxial relationship with graphite lattices and of the deposition rate of carbon filament. I was concluded that an anisotropic growth mechanism proposed by us was the most possible candidate for the growth mechanism of carbon microcoils.

1. はじめに

カーボンマイクロコイル (CMC) は、気相成長炭素 繊維(VGCF)の1種で、アセチレンなどの炭化水素ガ スをNiなどの金属触媒存在下で熱分解すると得られる。 このCMCは、コイル径がµmオーダーで、一定のコイ ル径・コイルピッチで規則的に巻いている。図1に代表 的なCMCのSEM写真を示す。ほとんどのCMCは DNAと同様のダブルヘリックス(二重巻き)(図1B) であるが、たんぱく質と同様のシングルヘリックス(一 重巻き)、ペアーコイル、多重コイル、リボンコイルな ど様々なコイリングパターンが観察され、その形状は電 磁気的ソレノイドに似ており、電磁波、特にマイクロ波 を効率良く吸収する。また非常に弾力性に優れており伸 縮に伴い種々の電気パラメーターが敏感に変化するな ど、他の素材にはみられない多くの特徴を有している。 したがって、電磁波吸収材、触覚・近接センサ素子、ガ ン予防・治療材、植物成長促進材など、幅広い分野への 応用が可能な革新的新素材として多大な関心と期待が寄 せられている。このCMCの成長メカニズムについては、 学問的にも実用的視点からも興味が持たれており、多く のコイル形成メカニズムが提案されている。しかし、こ れらのいずれの提案に於いても、そのメカニズムは、概

2013年3月1日 受理 *豊田理化学研究所フェロー 念的、定性的で、実証データはほとんどない。

著者らは、CMCは触媒粒子(単結晶)の各結晶面の 触媒活性の異方性が駆動力となってコイル状に巻きなが ら成長するという異方性に基づく成長メカニズムを提案



図1 代表的なカーボンマイクロコイル (A)粉末、(B)ダブルヘリックス

した¹⁴⁾。しかし、その異方性は何によってもたらされ るのか、コイル先端にある触媒粒子がどのような結晶面 でできているのか、あるいはコイルのコイリング・キラ リテイ(巻き方向)を決定している因子は何か?など十 分には明らかにされていない。

そこで、本研究では、コイルの形成メカニズムを明ら かにするめ、①反応初期の触媒粒の挙動と触媒の微細構 造解析、②硫黄不純物の挙動、③コイル形成パターンの 詳細な観察を行った。さらに、EHMO(Extended Huckel Molecular Orbital)法を用いた種々のNi単結晶 面上へのグラファイト格子の親和性の理論計算、直線状 カーボンファイバーの析出に対する結晶面の異方性、ツ イスト状ナノコイル先端の触媒粒(Fe₃C)の結晶面の同 定結果などの報告を参考に、コイルの成長メカニズムに ついて考察を行った。

2. 実 験 法

外部加熱した横型反応管(透明石英管製、 $60\phi \times 1000$ mm)を用い、原料ガス混合物($H_2+C_2H_2+H_2S$)を 多数の原料ガス導入管を通して基材(グラファイト板) に垂直に導入して反応を行った。基材表面には触媒とし て主としてNi金属粉末(平均粒径: 5μ m)を刷毛で薄 く塗布した。その他、Ni単結晶版(100,110,111)及 びNi板を濃塩酸処理して表面を腐食させたものも用い た。標準的な原料ガス流量は、 $C_2H_2=60$ sccm、 $H_2=200$ sccm、 $H_2S=0.02$ sccm、反応温度は790℃、反応 時間は5秒~120分とした。

3. 実験結果

3.1) CMCの成長初期の析出パターンとモルフォロ
 ジー

① 反応開始5秒後の触媒に挙動:原料ガスを5秒間反応管内に導入後、直ちにこれを停止、窒素雰囲気下で冷却した。図2に触媒粒のSEM写真を示す。触媒粒の大きさは数百 nm~1µmで、用いたNi 粉末(平均5µm)より小さい。これは、原料ガスを反応管内に導入直後からアセチレンガスが急速にNi 触媒表面に吸着・拡散・反応(特に粒界)して、拡散層、固溶層、Ni₃C層を形成、その際体積膨張が起こり、用いたNi 粉末中のNi単結晶あるいは生成したNi₃C単結晶粒が分裂して小さな粒子となって生成されたものと考えられる。この単結晶粒には明瞭なファセットがある場合(B,C)と、ない場合(D)とが観察される。特徴的なのは、この触媒粒から細いファイバーが多数析出している点である。

②15秒後:図3は15秒後の状態である。ほとんどの 触媒粒から2本のファイバーが成長しており、その先端 部分はささくれている。この先端部分は、反応開始時に 多くの触媒粒表面から析出したファイバーの一部で、こ れが時間と共に融合・集約されて、最終的に2本のファ イバーとなったことを示している。

③ 30秒後:図4に、30秒後の先端部分の状態を示す。 中心部の触媒粒から2本のファイバーが成長し、両方と も同じ方向にカールし始めている。図5では、触媒粒か ら4本のファイバーが成長しこれらが融合して最終的に 2本となり、同じ方向にカールしている。

④2分後:反応時間が2分くらいになると、明らかに



図3 反応初期の触媒粒からのファイバー の成長、反応時間:15秒

図2 反応初期の触媒粒の状態(A)及びその拡大像(B~D).反応時間:5秒

コイル形態を形成するようになる。図6-8に反応時間が 2分で得られた様々な形のコイル先端部分を示す。図 7-8では、先端の触媒粒は六角形状である。図9では触 媒粒から成長した2本のファイバーは対称的にそれぞれ 2回180°のターンを繰り返し、最終的の同じ方向に巻 いている。図10は1回のみ360°カールし、美しい巴型 パターンを示している。触媒粒からは原則的に2本の ファイバーが成長するが、ある反応バッチのサンプルで はすべてのコイルで、触媒粒から4本のファイバーが 5-10µm成長し、これがすぐ融合して2本となっている 場合がしばしば観察された。図11にその全体像を、ま たその拡大写真を図12~13に示す。触媒粒の形は、触媒 粒の一部が明瞭にファイバーの外に出ているものでは、 球形、六角形(図12)、長方形(図13),不規則形,二 つに分かれているものなどがあり、その他ファイバーの 外に明瞭には現れていない場合もしばしば観察された。 触媒粒近傍のファイバー表面には多くの微小なナノファ イバーがファイバー軸方向にそって観察され、これらが 集合・融合して1本の太いファイバーを形成されてい る。成長するコイルはほとんどが右巻きあるいは左巻き のダブルへリックスコイルであるが、ごく稀には、触媒 粒から左右に成長したコイルの巻き方向が互いに逆方向 であるため、ダブルへリックスにはなれず、独立したシ ングルコイルとして成長する場合がある。そのようにし て得られたペアーコイル(右巻きと左巻きのシングルコ イルがペアとなっている)の例を図14に示す。触媒粒 (矢印)を挟んで、左側のコイルは左巻きのシンググル コイルで、右側のコイルは左巻きのシングルコイルであ る。図15に、触媒粒から左右に成長したファイバーの 一方はコイル軸方向にシングルコイルとして成長し、片



 図4 成長初期のカーボンコイル先端の触媒粒の状態(1).反応時間: 30秒

図5 成長初期のカーボンコイル先端の
 触媒粒の状態(2).反応時間:30
 秒





図7 成長初期のカーボンコイル先端の触媒粒の状態(4).反応時間:2分



図6 初期のカーボンコイル先端の状態 (3). 反応時間:2分



図8 成長初期のカーボンコイル先端の触媒 粒の状態(5).反応時間:2分



図9 成長初期のカーボンコイル先端の触媒 粒の状態(6).反応時間:2分



図10 成長初期のカーボンコイル先端の触 媒粒の状態(7).反応時間:2分



図11 成長初期のカーボンコイル先端の状態(6).反応時間:2分





図13 成長初期のカーボンコイル先端 の状態(9).反応時間:2分



図12 成長初期のカーボンコイル先端の状態 (8).反応時間:2分



図14 ペアーコイル (1). 反応時間:2分



図15ペアーコイル (2). 反応時間:2分



図16 リボンファイバーからのコイル成長.反応時 間:2分
方は同心円的に成長した大変興味ある成長パターンのコ イルを示す。ファイバーの断面形状は、触媒の形により 左右される。図16に、リボン状ダブルへリックスコイ ルを示す。触媒の形は扁平であり、これからリボン状の 扁平なファイバーが成長してダブルへリックスコイルを 形成している。反応時間が30分以上になると、ほとん どが一定のコイル径、コイルピッチで非常に密に巻いた ダブルへリックスコイルとして成長する。

3.2) 硫黄不純物の挙動

カーボンマイクロコイルは、原料ガスにH₂Sガスなど の微量の不純物を添加しないと成長しない。不純物量に は非常に狭い範囲の最適量があり、少なすぎても多すぎ てもコイルは得られないし、また反応中は常に最適量を 供給する必要がある。硫黄原子は一般に金属触媒に対し て触媒毒として作用するが、その作用は結晶面によって 異なると考えられる。そこで、Ni(100),(110),Ni (111)の3種類Ni単結晶板を、H₂S+H₂雰囲気中、 750℃で5秒間硫化処理した後表面の硫黄分析を行った。 H₂Sガス流量は、コイル成長に最適な値及び大過剰でコ イルが全く成長せず直線状VGCFのみが成長する条件と した。図17にH₂Sガス流量をコイル成長に最適の値と



図17 硫化処理したNi単結晶板表面のSKα プロファイル(単体イオウを100% とする)

表1 硫化処理したNi単結晶表面のイオウ含有量 [SKα].(単体イオウを100%とする)

H ₂ S ガス	Ni 単結晶面				
流量*)	Ni(100)	Ni(111)	Ni(110)		
最適値	0.05	0.07	0.09		
過大量	0.05	0.04	0.04		

^{*)} 最適値:CMCの成長に最適の値、過大値:直 線状ファイバーのみが成長

した際の硫化処理したNi単結晶表面の線分析SKαプロ ファイル及びその平均値を示す。ここで、縦軸は同一条 件でスキャンして得られた純硫黄のピーク値を100%と した際の強度比で示す。同様にH2Sガス流量を大過剰と した際のサンプルについても分析を行った。表1に各単 結晶面に対する硫黄のピーク比をまとめて示す。最適の H₂Sガス流量で得られたNi単結晶板面上の硫黄強度に は結晶面により明らかな差異が認められ、その順番は Ni(110)>(Ni(111)>Ni(100)である。この順番はNi単 結晶を用いたコイル合成における全炭素析出量及びコイ ル収率の順番;Ni(100)>(111)>(110)⁵⁾とは全く逆で ある。一方、大過剰の条件では結晶面における明らかな 差異は認められない。したがって、最適量のH₂Sガス流 量の場合には、他の結晶面より多量の硫黄が吸着・反応 したNi(110)面の触媒毒作用が他の結晶面より大きくな り、その結果各結晶面間における触媒活性に差異が生 じ、コイルが成長しやすくなったものと考えられる。一 方、大過剰下では結晶面により硫黄量の差異はなくな り、したがって、各結晶面の触媒活性は同じであるの で、コイルには巻かずに直線状VGCFのみが成長する。

3.3) 反応ガス中の化学種⁶⁾

触媒金属の触媒活性の違いを左右するのは、主として Ni₃C単結晶触媒粒の各結晶面の表面に存在する薄い擬 液層(あるいは液晶層)の化学組成の違いであると考え られる。この内、硫黄が最も影響が大きな成分であると 考えられるが、その他、反応系に存在する炭化水素系化 学種も影響すると考えられる。アセチレンは熱分解によ り、C₂H₂⁺, C₂⁺, CH₃⁺などのイオン種の他、ラジ カルなどの種々の活性種を生成する。これらの内、触媒 金属表面に異方的に吸着される化学種が何であるかに よって、疑液層の化学組成は異なってくる。図18に原 料ガス導入側の基材表面上1-3mmの位置のCH₃⁺濃度 及び表面と裏面のCH₃⁺濃度の差とコイル収率との関係



図18 CH₃⁺濃度及びΔCH₃⁺濃度のコイル収率に及 ぼす影響⁶⁾ CH₃^{+(*1):}基材表面上1-3mmの濃度、CH₃^{+(*2):}

基材下1-3mmの濃度

を示す。表面のCH₃⁺濃度及び表面と裏面におけるCH₃⁺ の濃度差が増加するにつれてコイル収率は急激に増加 することが分かる。したがって、触媒金属の触媒活性の 異方性を高める化学種はCH₃⁺イオンであり、コイル収 量を上げるには、CH₃⁺イオンを増加させる反応条件及 び基材位置を最適化することが必要である事がわかる。

3.4) 触媒粒の解析

図19にナノコイルの中央部に存在するNi触媒粒(中 心部はNi₃C単結晶相)のTEM像である。表面に厚さが 数十nmの薄いコントラストが観察されるが、これは疑 液相(あるいは液晶相)と考えられる。図20にこの触 媒粒の各部分のEMPAスペクトルを示す。触媒粒の周辺 部の薄い層にはNi, Cの他, 微量のSおよびO(酸素)の 存在が認められる。一方、触媒(Ni₃C)の中心部にはS 及びOの存在は認められない。また、コイルを構成して いるカーボンファイバー中には微量のSの存在が認めら れる。図21(a)は、立方体状の触媒粒をFIB(収束イオ ンビーム)により薄片化したサンプルのTEM像及び収 束電子線回折像である。中心部はNi₃C[0001]であり、 その周辺部には薄い疑液相と思われるコントラストが観 察される。また、図21(b)は、細長い触媒粒をFIBによ り薄片化したサンプルのTEM像及び電子線回折像であ る。中心部はNi₃C[11⁻00]であり、その周辺には薄い擬 液層が観察される。図22にEPMA-SKα及びOKαの マッピング像を示す、周辺部にはS及びOの存在が確認 される。Ni(0001)及びNi(11⁻00)面の表面にある擬液層 の成分比の違いは、分析精度の関係で確認されなかった が、多分大きな違いがあり、これが触媒活性の違いと



図19 ナノコイル中の触媒粒のTEM像



図20 触媒粒のEPMA プロファイル



図21 触媒粒のTEM 像及び電子線回折像
 (a) と(b) は異なる触媒粒の切断面のTEM 像である。



図22 触媒粒のTEM像(A)及びEPMA—SKa(B)とOKa(C)

なっているものと推察される。

3.5) 触媒活性の異方性をもたらす因子

触媒活性の異方性をもたらす原因として、表2に示した ような様々なファクターが考えられる。この内、(C) の触媒粒内の固体内拡散パスの例を図23に示す。(A) の場合⁷⁷、上面のActive facet(左面あるいは下面は触媒 活性が低い面と考える)で優先的に炭化水素の吸着・表 面反応・固体内拡散が開始され、表面あるいは固体内拡 散を経由してPrecipitation facet でカーボンを析出する。 その析出速度は拡散パスが短い順にVs>V_{b1}>V_{b2}>V_{b3}で あり、したがって拡散パスが短いサイトが外側となって 析出したファイバーはカールする。(B)で、触媒粒の 一部がファイバーから外に出ているような場合で、Aお よびA、面がactive facet とすると、ここからのカーボン 種の取り込みが優先され拡散パスが短いサイトでの炭素 析出速度が内側より大きいので、カールしながら成長す ると考えられる。

表2 触媒の各結晶面の触媒活性の異方性をもたらす因子

(A) 原子配列の違いC成分の吸着能、拡散速度、反応性能の
違い
(B) 結晶表面にある液晶相(疑液相)の化学成分の違い
1) 原料ガス成分の濃度・成分比・ガス流量。特にイオウ
などの不純物原子のガス流量
3) 反応温度
4) 第3成分の偏析(例:Fe-In-Sn触媒)
5) 成長場の幾何学的因子
これらの因子が各結晶面への各成分の競合的吸着・反
応量に影響し、各結晶面上の成分比、従って触媒活性
の違いをもたらす。
(C) 触媒粒内の炭素の固体内拡散パスの差



図23 触媒中への炭素の拡散/炭素微粒子の析出とファイバーの成長 モデル

触媒の位置;(a)ファイバーの先端、(b)ファイバーの中間

3.6) 考察

(a) EHMO法による理論計算

Yang⁸⁾ らは4種類のNi単結晶面上のグラファイト格 子の安定について、EHMO法を用いて理論計算を行っ た。その結果、両格子間の安定性の順序はNi(111)> (311)>(100)>(110)であった。Ni単結晶を触媒とした 直線状カーボンフィラメントの析出実験結果の例を表3 に示す。いずれの実験結果もNi(111)面が最も活性があ りYangらの理論計算結果と概ね一致している。すなわ ち、カーボンの気相析出に対してNi単結晶の各結晶面 の間には触媒活性の異方性があることが分かる。一方、 カーボンマイクロコイルの析出順序は、N(100)>(111) >(110)であり⁵⁾、EHMO法による理論計算及び直線状 ファイバーの析出に対する実験結果とは若干異なってい る。これは、カーボンコイルの場合、①S及びOの寄与 が大きい、②析出相はグラファイト層ではなく非晶質相 である、③析出物は直線状ファイバーではなくコイルで ある、などの点で異なることが影響しているものと思わ れる。ただし、Ni単結晶触媒を用いたカーボン種の気 相析出に対し、各結晶面における触媒活性の異方性が証 明されており、CMCの成長メカニズムに対しても非常 に参考となる。

表3 Ni単結晶上へのグラファイト層/フィラメン トの析出順序:

	*			
・ HEMO法による理論計算結果 ⁸⁾ :				
	(111)>(311)>(100)>(110)			
・ 直線状カーボ	ンフィラメントの成長速度			
Kehrer ら、LaCava ら				
	(111)>(311)>(100)>(110)			
LaCava ら	(111)>(100)>(110)>(311)			
Kehrer ら	(111)>(110)>(100)			
 Ni単結晶触媒からのCMCの成長順序⁵⁾ 				
	(100)>(111)>(110)			

(b) 先端触媒粒の結晶面の同定

Xiaら⁹⁾は、鉄を触媒としてプラズマCMC法により 得られブレイド状ナノコイルの先端にある触媒粒 (Fi₃C、200nm³⁾の結晶面の種類を種々の角度から制限 視野電子線回折により求めた。その結果、触媒粒は六面 体で多数の異なる結晶面の存在が確認された。したがっ て、彼らは、異方的成長がおこり、触媒が回転しながら ファイバーが成長していると結論づけている。この論文 では、異方的成長に対する根拠(データー)は示されて いないが、少なくとも先端の触媒粒は単結晶で、異なる 結晶面を持っていることが示された点は、CMCの成長 メカニズムにも示唆に富んでいる。

3.7) コイルの成長メカニズム

以上の実験結果及び理論計算結果をまとめると、以下 の通りである。

- 成長初期(反応時間:5-30秒)の触媒粒からは、最初にすべての面から極細のカーボンファイバーが析出し、これが次第に融合・癒着して最終的に2本のファイバーとなる。
- ② 2本のファイバーのカール方向は同じで、最終的にダブルヘリックスコイルとして成長する。
- ③コイル成長に最適のH₂Sガス流量でNi単結晶を硫化

処理した場合、各結晶面のS濃度は、Ni (110)> (111)> (100)であり、結晶面による異方性が認めら れた。

- ④ Ni結晶を触媒とした場合の全炭素量及びコイル収率の順序は、Ni(100)>(111)>(110)であり、Sの濃度とは全く逆である⁵⁾。
- ⑤ EHMO計算から求めた種々のNi単結晶面へのグラファイト格子形成の順序は、 Ni(111)>(311)>(100)>(110)であり、大きな異方性が認められた⁸⁾。
- ⑥ 鉄を触媒として得られたブレイド状ナノコイルの先端にある触媒粒は単結晶(Fe₃C)であり、種々の結晶面の存在が確認された⁹⁾。

これらの結果は、触媒結晶粒(単結晶)の各結晶面の 触媒活性の異方性が駆動力となってファイバーが連続的 にカール・巻きながら成長してコイルになるという、従 来から提案してきた"異方性に基づく成長メカニズム"¹⁻⁴⁾ を支持するものである。

4)結論

本年度は、成長初期(2分以内)の触媒粒の挙動、触 媒からのコイルの成長パターンの詳細な観察、触媒金属 の各結晶面における触媒活性の異方性の発現理由の検 討、及び直線状ファイバー成長におけるNi触媒結晶面 の異方性の理論的・実験的結果との比較検討を通して、 カーボンマイクロコイル(CMC)の成長メカニズム "異方性に基づく成長メカニズム"を概ね明らかにする ことができた。

謝 辞

CMCの合成・TEM 観察・制限視野電子線回折は、東 京理科大学の楊少明氏及び陳秀琴氏のご協力を頂いた。 Ni単結晶の硫黄分析は、豊田中央研究所の梶野正樹氏 のご協力をいただいた。触媒粒のFIB 法による薄片化と TEM 観察・制限視野電子線回折は、東京大学の幾原雄 一教授、(財)ファインセラミックスセンターの幾原裕 美及び福永啓一氏のご協力をいただいた。また、CMC 合成装置の組み立て及び実験全般については、(財)豊 田理化学研究所の石黒睦雄、川合祐三両氏の支援を頂い た。記して厚く御礼申し上げます。

文 献

- M. Kawaguchi, K. Nozaki, S. Motojima, and H. Iwanaga, J. Cryst. Growth, 118, 309 (1992)
- S. Motojima and X. Chen, J. Appl. Phys. 85, 3919 (1999).
- X. Chen T. Saito, M. Kusunoki, and S. Motojima, J. Mater. Res., 14, 4329 (1999).
- S. Motojima and X. Chen, "Encyclopedia of Nanosci. and Nanotech"., (Ed. by H.S. Nalwa, American Science Publisher), 6, 775-794 (2004).
- 5) S. Motojima, S. Asakura, T. Kasemura, S. Takeuchi, and H. Iwanaga, *Carbon*, **34**, 289 (1996).
- 6) C. Kuzuya, S. Motojima, M. Kohda, and Y. Hishikawa, *Mater. Technol.*, **20**(1), 3-9 (2002).
- D-W Li, L-J Pan, D-P Liu, N-S Yu, Chm. Vapor Depos., 16, 166-9 (2010).
- 8) R.T. Yang and J.P. Chen, J. Catal., 115, 52-64 (1989).
- J.H. Xia, X. Jiang, C.L. Jia, C. Dong, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 0631211-13 (2008).

2波長2光子光還元(Yb³⁺→Yb²⁺)の反応機構

中島信昭*

Reduction of Yb(III) to Yb(II) by Two-Color Two-Photon Excitation

Nobuaki NAKASHIMA*

Abstract

Ytterbium 3+ ions in alcohol were found to be reduced to the corresponding 2+ ions upon laser irradiation with a stepwise two-color two-photon excitation. The infrared (975-nm) pulse with a duration of 4 ns pumps the ground state to the 4f excited state with the transition of ${}^{2}F_{5/2} \leftarrow {}^{2}F_{7/2}$, and the second photon (355-nm) generates the charge transfer (CT) state of Cl3p to Yb4f; the reduction then occurs. Laser energy dependencies on each color of UV and IR, and on IR wavelengths demonstrate the above mechanism. The product Yb²⁺ was detected by its absorption spectrum peak at 367 nm. The intermediate absorption spectrum in the two-photon chemistry was measured from the 4f excited state (${}^{2}F_{5/2}$) to the CT state by nanosecond laser photolysis. The intermediate spectrum appears in the wavelengths shorter than 400 nm with the molar extinction coefficient of an order of 10^{2} M⁻¹cm⁻¹ at 340 nm and can be explained in terms of the CT absorption shifted by IR photon energy. A UV nanosecond laser pulse (266 nm from a YAG laser with a duration of 6 ns) can generate the reactive CT state by one-photon absorption and leads to Yb²⁺ formation. The reaction yields for single-photon UV excitation and the second photon in the two-photon excitation were 0.1–0.2, indicating that the reactive states are a common CT state.

1. はじめに

Yb³⁺系の反応,Yb³⁺→Yb²⁺,について、2波長2光子 による段階的励起光還元,および,紫外の1光子反応を 見出し,その機構を詳しく調べたので,報告する.¹⁾2波 長2段階反応は有機化合物では近年多くの系で調べられ ている.^{2,3)}また、フェムト秒レーザーを用いた量子力学 的多光子反応においても興味ある結果が最近報告されて きている.^{4,5)}本論文は2波長2段階反応をランタニドイ オンに適用した結果を報告する.レーザー強度,およ び,励起波長の反応効率の依存性,さらに中間体(励起 状態)の発光寿命,励起状態からの吸収スペクトル,補 強する実験としてUVレーザーによる1光子反応を調べ た.これらによりYb³⁺系の光反応機構を明確にできた.

Donohue は1977より1980年半ばまでに $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{2+}$ または Ln^{4+} (Ln= Eu, Ce, Sm) についての紫外光 (UV)励起光反応をについて調べ、これらの金属を溶液 系から分離可能なことを示した.⁶⁾レーザー励起の特徴、 すなわち、2光子励起による反応もDonohueの提案に始 まる.^{6,7)}「 Ln^{n+} の光酸化還元反応を利用すれば、Lnの精 製に利用でき、また放射性廃棄物の低減化技術につなが

2013年3月1日 受理 *豊田理化学研究所フェロー

る.」として、2光子励起によるLn³⁺→Ln²⁺の研究を提 唱した. UV励起, すなわち, Eu³⁺, Ce³⁺, Sm³⁺において はそれらの電荷移動(CT)状態に励起すれば $Ln^{n_+} \rightarrow Ln^{m_+}$ (*m*=*n* = 1) が起きる. Ln^{3_+} は可視部中心に 4f←4f電子遷移を示す. 吸収線幅は数一数十ナノメート ルと狭く,選択励起が可能である,が,4f電子励起状態 は酸化還元反応を示さない. そこで、4f電子励起状態を 経てエネルギーの高いCT状態にまで段階的に励起すれ ば、酸化還元反応が起きるのではないか、という提案で あった. 簡単な実験のように思えた. 結局, 提案から 15年を経て筆者らが最初に成功した.⁸⁾ Eu³⁺の394 nm の4f ← 4f 遷移に色素レーザー光 (パルス幅 20 ns, 数mJ/ パルス)を照射,照射後,Eu²⁺の生成をその蛍光で観測 することができた. その後、2 psパルス励起では反応効 率が0.3に達することを示した。⁹⁾ 筆者らは2番目の多 光子Ln³⁺→Ln²⁺反応例としてSm³⁺系での多光子還元反 応を発表した.¹⁰⁾

 $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ を調べること、さらに、1波長の2光子反応ではなく、2波長2段階(2光子)反応を達成することにより、以下のいくつかの点が明確にできるであろう.

i) Yb³⁺→Yb²⁺反応が起きれば、これはLn³⁺→Ln²⁺
 (Ln:ランタニド)反応では3例目となり、反応が起きる

場合のLnの特性をより明確にできる.

ii) Yb³⁺は単純な電子構造を有している.4f電子の励 起状態としてはただ一つしかない.それは²F_{5/2}で,4f* と記す.2段階励起反応の中間電子励起状態はこの準位 をおいて他になく、4f電子励起状態間の緩和を考慮する 必要がない. Eu³⁺,Sm³⁺系での2光子反応では4f電子励 起状態の一つを励していたため、機構の説明には4f状態 間の緩和を考慮に入れる必要があった.^{8,9,10)}

iii) Yb³⁺系にはナノ秒レーザーホトリシス法を反応機 構の解析に利用できる.というのは4f*は比較的長い寿 命,0.2 μ s(本研究3.4節)と比較的長い.実際,4f*か らの吸収スペクトル,CT \leftarrow 4f*を測定でき,反応機構を 議論する.ここでCT は電荷移動状態で,CL の 3p 電子 がYb の4f電 子 に 移 動 す る 吸 収 に 相 当 し, Yb²⁺Cl \leftarrow Yb³⁺CL と表せる.CT \leftarrow 4f*吸収を赤外パル ス(975 nm)および,紫外パルス励起(266 nm)で測 定し,反応機構を詳しく議論できる.

iv) 反応する CT 状態には UV 光, 266 nm の 1 光子, および, 2 光子 (976 nm+355 nm) で到達できる.反応 収量は同じであると推定される.この点を議論できる.

v) 量子力学的な多光子吸収による反応は起きないか どうか. レーザー強度としては溶媒の絶縁破壊のレベル まで集光しているが, この点は常に気を配らなければな らない.

最後のまとめではLn³⁺→Ln²⁺反応の結果を踏まえ, アクチナイドイオンへの展開の可能性を議論する.

2.実験 2.1. ナノ秒レーザー励起系

励起ナノ秒レーザーパルスはContinuum NY81-10 (Nd:YAGレーザー,基本波1064 nm,900 mJ,10 Hz,8 ns)をベースとし、3倍波(355 nm)からパラメトリッ ク発振器Surelite OPO PLUSで波長920-1000 nmパル ス(0.5-10 mJ/パルス,スペクトル幅4 nm,パルス幅4 ns)を得た.3倍波、4倍波(266 nm)は0.01-5 mJ/パ ルス,パルス幅5-7 ns,励起レーザー波長のモニターに はOcean Photonics USB4000を用いた.まず,IRパル スが先に試料に照射され、遅れてUVパルスが照射され るように断らない限り光学遅延を14 nsとした.

レーザーパルスエネルギーは直接あるいはビームスプ リッターで分枝し,Gentec QE8SP-1-MT-USBおよび TPM-310で常時モニターした.集光レンズはIRパルス 側が焦点距離35 mm,UVパルス側は100 mmを用いた. IRパルスの焼き付けパターンの大きさは0.5 mm,355 nmパルスは0.1-0.3 mm,266 nmパルスは直径2 mmで, 試料セルの厚さの2 mm方向で照射した.試料セルのサ イズは2(幅)×4(奥行)×20(高さ)mm³であった. セルの体積は0.16 cm³に相当するが,2光子励起の場合 は溶液の高さを4-5 mm, すなわち,溶液の体積を0.036 cm³程度とし,1光子UV励起の場合は0.2 cm³程度とし た.照射後,分光光度計(Shimadzu UV3600)での Yb²⁺の濃度の測定ではセルの4 mmの方向で測定した. Yb²⁺濃度を吸収スペクトルから評価した.Yb²⁺の吸収 スペクトル,モル分子吸光係数は若干溶媒の種類,Cl⁻ イオンの濃度などに依存するが,モル分子吸光係数はの EeOH溶媒での文献値(367 nm),500 M⁻¹cm⁻¹を採用 した.¹¹⁾

ナノ秒レーザーホトリシス法では¹²⁾ 976 nm, あるい は266 nmパルスを励起光とし, 150WXe ランプ(Hamamatsu Photonics, L2274)をモニター光とした. これを 分光器を通してアバランシェフォトダイオード(Hamamatsu Photonics, S5343)で計測,増幅器(NF Electronic Instl. 5307)を通したのちオシロスコープ(Tektronix, TDS3032B)で記録,パソコンにデータを落とし た. 1ショット毎にデータを取り込んだ. 発光測定では 940–1600 nmに感度のあるHamamatsu Photonics, G8931-20を用いた.測定の帯域は吸収測定では10 MHz,発光測定では50 MHzであった. ナノ秒ホトリシ ス法でCT ← 4f*を測定する際には励起光とモニター光 は直交する光学系を用いたが,266 nm励起で反応収量 を測定する場合には励起光とモニター光を同軸とした光 学系を利用した.

YbCl₃・6H₂O (Aldrich, 99.998%), メタノール (Nacalai, スペクトル級), 15-クラウン-5-エーテル (15C5), (Tokyo Kasei, >97%) はそのまま使用した. 溶液は Yb²⁺の溶存酸素による酸化 (Yb²⁺→Yb³⁺) を抑えるため脱ガスし, 1気圧の窒素を加えた. Yb³⁺濃度は0.5-0.75 M, 15C5濃度はその3倍等量とした15C5 は266 nmで少し吸収があり, その分子吸光係数は0.6 M⁻¹cm⁻¹ であった.

3. 結 果

3.1. ナノ秒 UV レーザーパルス励起 (反応スキーム I)

直接1光子でCT状態に励起すると、Yb³⁺→Yb²⁺反応 が起きることが分かった.Eu³⁺,Sm³⁺系も含め、図1に はYb³⁺CГ系のエネルギー準位と2光子励起の場合の励 起パターン、最低発光準位の寿命などを示した.^{9,10,13,14, ^{第4節)}}

図1において, 灰色の部分はCT準位を示し,¹³⁾ ライン は4f電子の電子準位を示す.¹⁴⁾ Yb³⁺系の際立った特徴は 4f電子構造の単純さである.近赤外から可視部に存在す る励起状態は²F_{5/2}だけである.YbCl₃・6H₂OのMeOH, EtOH溶媒でのCT準位は210,240–245 nm付近にピー クがあり270 nmを超えて吸収のすそ野がある.¹³⁾ Nd³⁺YAG レーザーの4倍波の266 nm での分子吸光係数 は21 M⁻¹cm⁻¹ (MtOH), 52 M⁻¹cm⁻¹ (EtOH) であった. 266 nm励起の光反応の結果を図2に,またこの反応 は次のスキームで表せることを,昨年,報告している.¹⁾ 図2には今回得られたナノ秒ホトリシスの結果を付け加 えている.



Fig. 1. The energy levels of Ln^{3+} (Ln=Eu, Sm, Yb) in alcoholic solution and expected two-photon reaction schemes of Ln^{3+} to Ln^{2+} . The gray areas are the location of the charge transfer levels. The vertical downward waves indicate the relaxation process between 4f electronic excited states, and the oblique wave arrows show the relaxation processes from the lowest emissive states with the lifetimes. The lifetime for the Yb system was obtained in this study. (Section 3.4)



Wavelength/nm

Fig. 2. The solid line spectrum is a difference absorption spectrum of 0.6 M Yb³⁺ in MeOH in the presence of 1.8 M 15-crown-5 before and after UV (266 nm) laser irradiation. The sample was irradiated 600 shots of 4 mJ/pulse. The spectrum can be assigned to Yb²⁺. The circles were obtained by one-shot experiments at 0.25 ms after a 266-nm laser pulse.

Ln²⁺(Ln=Eu, Sm, Yb)の吸収スペクトルは溶媒の種類 により敏感に変わるが,^{10,11,15)} MeOH溶媒では367 nmに 吸収ピークを示した.また,Eu²⁺, Sm²⁺では蛍光を溶液 中で観測できるが,Yb²⁺の蛍光は結晶中,低温など特別 の条件でしか観測されない.^{16,17)}結局,Yb²⁺の生成はそ の吸収スペクトルで同定,定量することにした.

スキーム1で示したように、この系は266 nm励起で 光逆反応を示す. そこで、反応収量を決めるために1 ショットベースで266 nm パルス励起のナノ秒ホトリシ スを行った.測定は励起光とモニター光は同軸の光学系 で行い,励起後0.25 msで観測,図2に丸でプロットし た.Yb²⁺生成後,拡散で薄まることを充分に避ける程度 に短い時間で観測したことになる.実際,Yb²⁺の生成は <1 μ s(詳しくは3.4節)で起こり,2 ms以上変化がな かった.この吸光度0.045(370 nm)と照射レーザーエ ネルギー 6.5 mJを直径0.2 cmに集光し,励起光は90% 吸収される条件で反応収量0.2 を得た.これは1分照射 (600発)の時の収量0.05よりは大きくなった.これは, 1分照射の場合は逆反応の効果があるためと考えられる.

3. 2. IR-UV パルス の2波長2光子励起 によるYb²⁺の 生成

3.2.1. UVパルスに対する分子吸光係数(励起状態の吸 収係数)

Yb²⁺は2波長2光子励起により生成するが,(図4)こ こではIRパルスとUVパルスの遅延時間依存性,UVパ ルスに対する分子吸収光係数について述べる.Yb³⁺ア ルコール溶液はIR(975 or 976 nm)パルス,続いて UV(355 nm)パルスで励起した.典型的には両者は14 nsの遅延時間を設けた.(図3)これはUVパルスがIR パルス励起の後,実際に吸収されることを確かめた実験 である.





IR(先)とUVパルスとの遅延に対してUVパルスの 吸光度をプロットした.遅延時間が数ナノ秒あたりから がUVパルスの吸光度が0.27あたりに収斂することが分 かった.IRパルスが4 ns,UVパルスは7 ns,4f*の寿命が 0.2µs(3.4節)を考慮すれば、当然期待される結果であ る.このときのIRパルスは4 mJであったが、IRパルス エネルギーを10 mJまでに増大させていくと、UVパル スの吸光度は比例的に増大し、0.7に達した.この実験 でUVパルス (355 nm) に対する分子吸光係数を決める ことができる.4 mJのIRパルスを0.5 mmの直径に集光 しており,励起分子の濃度を 3.5×10^{-2} Mと予想した. 光路長0.2 cmに対して図3では0.27の吸光度を得てい るので,CT \leftarrow 4f*の分子吸光係数 (355 nm) は4×10 M⁻¹ cm⁻¹ と評価した.

3.3.2 Yb²⁺は2波長2光子励起で生成

Yb²⁺の生成についての結果を図4に示した.Yb³⁺, 15C5 (1:3) のMeOH溶液に,IR (975 nm),続いて 14 nsの遅延をつけたUV (355 nm),IRパルスを照射 した.10 Hzで3-12分の照射で、367 nm付近に吸収の 上昇がみられ、Yb²⁺の生成を示した.UVパルスエネル ギーは0.07-0.24 mJ/pulseでIRパルスは4 mJ としてい る.UVパルスエネルギーが大きいと、Yb²⁺の濃度は飽 和する傾向を示し、吸光度は367 nmで0.2,すなわち Yb²⁺の濃度で1×10⁻³ Mを超えることはなかった.これ



Fig. 4. Difference spectra after two-color two-photon excitation with a delay time of 14 ns between the first IR pulse at 975-nm (4 mJ/pulse) and the second UV pulses at 355 nm with 10 Hz in Yb³⁺ 15C5 (1:3) MeOH solution. The rise around 367 nm indicates Yb²⁺ formation with the time of 3–12 min. The energies of the UV pulse are indicated in the figure. The higher the UV laser energy, the sooner saturation in Yb²⁺ formation.

らの結果は反応スキーム1, すなわち, UV光による逆 反応があることを示している. Yb²⁺濃度は濃度が高くな い限り,照射レーザーショット数に比例して増大する が,逆の光反応があり,光定常状態に近ずくと考えれ る. IR (975 nm),UV (355 nm)それぞれのパルスの 単独照射ではYb²⁺の生成は全く見られなかった. 溶媒 の絶縁破壊,セル表面に傷をつけるところまで集光照射 することが可能であるが,その手前の照射強度で(<数 J/cm²)Yb²⁺の生成は見られず,量子力学的多光子吸収 でCT状態に励起されYb²⁺の生成に至る,というような 過程は効率は極めて低いことを示している.

3.3.3. Yb²⁺生成はレーザーエネルギーに対し直線的に増加

図5にはYb²⁺の吸光度と照射レーザーエネルギーの関 係を示した.Yb²⁺の濃度は367 nm,セル長0.4 cmの吸 光度から評価できる.直線関係が得られている.すなわ ち,IR (975 nm)パルスエネルギーを4 mJ に固定し, UV (355 nm)パルスエネルギーを0.12 mJ に固定し, IR (975 nm)パルスエネルギーを0.12 mJ に固定し, IR (975 nm)パルスエネルギーを0.12 mJ に固定し, IR (975 nm)パルスエネルギーの間にはよ い直線関係が得られた.照射時間は3分(1800ショッ ト)としたが,逆反応による飽和効果を避けるため, UV (355 nm)パルスエネルギーが0.2 mJを超す場合は 1.5分照射とし,その時の吸光度を2倍した.以上,照 射レーザーエネルギー依存性の結果はYb²⁺の生成が2波 長,2光子反応であることを示している.



Fig. 5. Yb²⁺ production in absorbance peaked at 367 nm (0.4-cm cell) after two-laser pulse's irradiation in Yb³⁺ MeOH 15C5 (1:3) solution are plotted vs. laser energies. The blue circles (●) are absorbances of Yb²⁺ with a fixed IR (975-nm) energy of 4 mJ for various UV (355-nm) energy values. The red squares (●) are absorbances of Yb²⁺ with a fixed UV energy of 0.12 mJ for various IR energy values. Absorbances observed after 3-min (1800 shots) irradiation for laser energy < 0.2 mJ for UV and twice the absorbances after 1.5-min irradiation for laser energy > 0.2 mJ were used for UV to avoid the saturation effects seen in Figure 4.

(2)

Yb²⁺の濃度はIR, UVパルスエネルギー, 反応効率, 基底状態, 反応中間体4f* (CT←4f*) の吸収係数, な どを考慮すれば, 式 (1) から (3) のように表せるであ ろう.

$$[Yb^{2+}] = \phi_{3\to 2} I_{UV} (1 - 10^{-\varepsilon_{CT} [Yb^{3+}]^* \ell})$$
(1)

 $Z \subset \mathcal{C}, \quad [Yb^{3+}]^* = I_{IR} (1 - 10^{-\varepsilon_g [Yb^{3+}]\ell}) \exp(-t / \tau_{obs})$

ここで,

*ϕ*_{3→2}は4f*から*I*_{UV}励起によるYb²⁺生成の量子収量,

*I*_{UV}は355 nm のレーザーフルエンス,

- ε_{CT} はCT←4f*の遷移の分子吸光係数,
- [Yb³⁺]*は4f*状態に励起されたYb³⁺の濃度で,式(2) で示される,
- $I_{\rm IR}$ は975 nm のレーザーフルエンス,
- ε_gは4f*←4f遷移の分子吸光係数で975 nm, MeOH 中で2.5 M⁻¹cm⁻¹である,

[Yb³⁺]は基底状態4fのYb³⁺の濃度,

ℓはセル長で0.2 cm,

τ_{obs}は状態の寿命で0.2 μs.

t=0とし, また, [Yb³⁺]*は一様に分布していると仮定す

る. 式 (1), (2) にはMaclaurin 展開, $10^{-x} \approx 1-2.303x$ + $\frac{(2.303x)^2}{2}$ +……を適用するが, xは小さいとして x^2 以上の高次項は無視する. このような近似をすれば次式, 式 (3) が得られる.

$$[Yb^{2+}] \approx (2.303)^2 \ell^2 [Yb^{3+}] \times \phi_{3\to 2} \varepsilon_{\rm CT} I_{\rm UV} \varepsilon_{\rm g} I_{\rm IR} \qquad (3)$$

式 (3) で図5の結果を説明できる.一定のIR レーザー 強度の下で式 (3) はYb²⁺濃度がUV レーザー光エネル ギーに比例することを示す. 逆に一定のUV レーザーエ ネルギーの下で式 (3) はYb²⁺濃度がIR レーザー光エネ ルギーに比例することを示している.式 (3) は反応効 率 $\phi_{3\to 2}$ を図3 – 5の結果を利用すれば評価が可能である ことを示している.図5より[Yb²⁺]が得られ,図3より [Yb³⁺]*により吸収された I_{UV} の光濃度を求められる. CT ← 4f*の遷移の分子吸光係数 ε_{CT} は4×10 M⁻¹cm⁻¹と 決めたので (3.3.1.節)反応効率 $\phi_{3\to 2}$ を0.1–0.2と求め た.

3.3.4. Yb²⁺ 生成の IR パルスの波長依存性

IRパルスの波長を変えると[Yb³⁺]*,Yb³⁺の4f*励起状 態の濃度が変わり,従って,生成物のであるYb²⁺濃度 はIR 波長に依存することが予想される.図6では相対的 Yb²⁺濃度(○)をYb³⁺スペクトル(一%表示)のピー クに規格化している.UV(355 nm)パルスの吸光度 (□) は図3に示された光学系で測定した.その時の各 波長のIRパルスのエネルギーは4 mJ/パルス,UVは 0.15 mJ/パルスで、両パルスの遅延時間は14 nsであっ た.相対的Yb²⁺ 濃度(〇)、励起状態の濃度(□)は Yb³⁺の吸収スペクトル上に乗せることができ、これら の波長依存性はYb³⁺→Yb²⁺反応が2波長2光子還元であ ることを示している.925と1000 nmの波長でYb²⁺ 濃 度の吸収スペクトルからのずれが見られたが、理由は はっきりできていない.



Wavelength/nm

Fig. 6. Wavelength dependencies for the UV (355-nm) pulse absorption (□ in absorbance in the arragement in Figure 3) in the presence of 4 mJ IR pulses with a delay of 14 ns and relative Yb²⁺ formation (●) by IR and UV (0.15 mJ) twophoton excitation (3-min irradiation). The absorption spectrum (— in units of %) of Yb³⁺, 15C5(1:3) in EtOH for 0.4-cm pass length including solvent absorption is also shown

3.4. 励起状態Yb³⁺(²F_{5/2})からの吸収,その寿命, CT状態の緩和

本研究ではナノ秒レーザーホトリシス法を利用し初め て4f電子励起状態からのCT状態へのスペクトル CT←4f*を測定した. また, 4f*の寿命を測定し, 0.2 µsと求めた. 976 nmのIRパルスで励起し、図7には CT←4f*吸収スペクトルを○で示した. 点線は本来の 基底状態からの吸収スペクトルを4f*,4f間エネルギー 差, 10230 cm⁻¹ シフトさせて描いている. 過渡吸収ス ペクトルは355 nmにおけるモル分子吸光係数, 40 M⁻¹cm⁻¹ (3.3.1節) に規格化している. 過渡吸収スペク トルは340-400 nmの範囲では吸収係数を含め点線のシ フトしたスペクトルに近い. 基底状態からのCTスペク トルは4f¹⁴Cl←4f¹³Cl⁻遷移として解釈されている.^{13,18,} ¹⁹⁾ CT \leftarrow 4f* 遷移モーメントはCT \leftarrow 4f 遷移モーメント と大きな差はないと考えられる. Lnイオンの励起状態 の吸収はESA (Excited State Absorption) と称され Tm²⁺ではアップコンバージョンの立場から議論された. ²⁰⁾ Tm²⁺は13の4f電子を持ち基底状態でYb³⁺と等電子 であるから、今後、比較検討は興味深い.

IR励起で4f*状態からの発光(1.03 μ m)を測定する ことができ(図8a),その寿命 τ_{obs} はEtOH中で0.2 μ sで あった.これはLn³⁺の溶液中の発光寿の傾向によく合致



Fig. 7. Transient absorption after IR (976-nm) nanosecond pulse excitation. The transients are assignable to the absorption from the lowest excited state $(^{2}F_{5/2})$ to the charge transfer (CT) state denoted by circles (\bigcirc). The spectrum (the right vertical scale) is normalized to the molar extinction coefficient of 40 M⁻¹cm⁻¹ at 355 nm and can also be read by the left scale. The transient spectrum could be compared with the one (---), which is shifted from the absorption (-) of Yb³⁺ in EtOH (10⁻² M) by 10230 cm⁻¹ (the energy difference between $^{2}F_{5/2} \leftarrow ^{2}F_{7/2}$) (See 4. Discussion).



Fig. 8. Nanosecond laser photolysis using IR (976-nm) and UV (266-nm) pulses of YbCl₃ in EtOH (0.7 M for IR and 0.08 M for the UV photolysis). In Figure a), the emission at 1.03 μ m (the red line) and the transient absorption at 340 nm (the black line) show the same decay time of 0.2 μ s. In Figure b), the transient absorption at 340 nm for the UV photolysis has a decay component assignable to the CT \leftarrow 4f* and the residual constant due to Yb²⁺. The dotted line is the average of absorbance between 1 and 3 μ s.

している. Yb³⁺錯体は近赤外での発光材料として研究されてきた.²¹⁾別の言い方では長寿命を示す錯体が探索された. 長寿命の錯体の例ではYb³⁺クリプテイトで CD₃OD中で91 μ sが報告された.²²⁾Ln³⁺の近赤外発光は 一般的には溶液中では弱い. それは例えば, OHを有す る水, MeOH, ETOH溶媒中ではOH振動を通じて無放 射遷移が高い効率で起きるからである. τ_{obs} は次のよう に表される.

$$\tau_{\rm obs} = \frac{1}{k_{\rm r} + k_{\rm nr}}, \tau_{\rm rad} = \frac{1}{k_{\rm r}} \tag{4}$$

ここで k_r は放射速度定数、 k_{nr} は無放射速度定数である. Yb³⁺の寿命は0.1 μ s (H₂O),0.2 μ s (MeOH, EtOH) であった.放射寿命 τ_{rad} は1.21–0.47 ms^{21,23-25)}と評価さ れている.これは発光材料として研究されてきたNd³⁺ 錯体の傾向とよく一致している. τ_{rad} は0.3-0.42 μ s^{21,26)} であるのに対し、Nd³⁺塩化物の τ_{obs} は0.032 μ s (H₂O), 0.054 μ s (MeOH)²⁷⁾である.発光準位間のエネルギー ギャップがYb³⁺で10230 cm⁻¹であり、これはNd³⁺場合 の5400 cm⁻¹(⁴F_{3/2}-⁴F_{15/2})の約2倍である.結局Yb³⁺, Nd³⁺にあっては無放射遷移の大きさが寿命を決めている とみることができ、この2種のLn³⁺の場合の比較では ギャップの大きい方のYb³⁺がより無放射遷移速度 k_{nr} が 小さくなり、 τ_{obs} がNd³⁺塩化物の場合に比べて大きく なったと解釈できる.

IRパルス(976 nm) 励起による4f*→4fの発光 (1.03 μ m)とフラッシュホトリシスよる340 nmにおけるCT ← 4f*吸収の時間変化はともに0.2 μ sを示し, 観測している発光,吸収とも同じ励起状態4f*を観測しているとの相互チェックができている(図8a).発光に時間の短い領域ではスパイク状の突起が見られるがそれは,散乱が重なっているか,または,時間分解能が発光では50 MHz帯域で測定したのに対し,吸収では10 MHzの帯域だったため,と考えている.

4f*状態のダイナミックスはUVパルス(266 nm)励 起のナノ秒レーザーホトリシス法でも調べることができ た (図 8b). IR パルス (976 nm) 励起のCT←4f* 吸収 との比較のため、同じ340 nmでの時間変化を示す。2 成分の内、減衰が見える成分はCT←4f*吸収によるも のと見なすことができ、減衰時間は4f*の寿命0.2µsと 矛盾がない.時間に対し一定成分,ここでは1から3µs の平均を破線で示してあるが、生成したYb²⁺に帰属で きる.このような一定成分はIRパルス励起の場合(図 8a) には全くみえない. これは単にIRパルス励起では Yb²⁺生成しないことを示している. UVパルス (266 nm) 励起の吸収において(図8b), 励起直後にスパイク 状の負に振れが見えるが、これはモニター光のXeラン プに励起レーザー光が散乱光として重なるためであると 考えている. UV (266 nm) 励起でCT←4f*吸収が観 測されるということはUV励起後高速の内部転換がある ことを示している. CT状態に励起されたのちø_{3→2},0.2 でYb²⁺+Cl·を生じ,残りは4f*状態に緩和すると考えて よい. すなわち, 再結合(あるいは, 逆電子移動)して 基底状態に直接緩和する過程(ここでは ϕ_{recom} とする.) はマイナーな過程と見なすことができる.以下に定量的 な解析を示しておく. (5) 式は340 nmにおけるUV (266 nm)励起直後の吸光度を示す。2成分の内,第一は 4f*励起状態であり、第二はCT状態から励起直後に電 荷分離し, 生じた Yb²⁺の成分である.

Abs.(340 nm) $\propto (1 - \phi_{3 \rightarrow 2} - \phi_{\text{recom}}) \mathcal{E}_{\text{CT}} + \phi_{3 \rightarrow 2} \mathcal{E}_{\text{Yb}^{2+}}$ (5)

ここで $\phi_{3\to 2}$ はYb²⁺の生成収量で0.2, ϕ_{recom} は基底状態に 緩和する逆電子移動の収量, ε_{CT} はCT \leftarrow 4f* 遷移の分子 吸光係数でこの波長では80 M⁻¹ cm⁻¹, ε_{Yb} ²⁺ はYb²⁺の分 子吸光係数で,この波長では250 M⁻¹ cm⁻¹ である.4f* 状態への内部転換が効率よく起き, $\phi_{recom} = 0$ であれば, 式(5) は*t*=0では次のようになる.

Abs.(340 nm)
$$\propto 0.8\varepsilon_{\rm CT} + 0.2\varepsilon_{\rm Yb^{2+}}$$

= 64 + 50 (in unit of M⁻¹cm⁻¹) (6)

式(6)の第一のはCT \leftarrow 4f*の0.2 μ sの減衰を示す成分 で、第二のYb²⁺の成分よりやや大きいことが期待され る.ノイズが含まれる信号なので、詳しい議論はできな いが、当面の結論として、UV(266 nm)励起後はCT 状態からの内部転換が主緩和過程であり、直接基底状態 へ逆電子移動する過程マイナーであることを示してい る.波長を変えてYb²⁺の吸収ピーク367 nmでの観測で も、 $\phi_{recom} \sim 0$ を支持する結果が得られた.この波長では $\varepsilon_{Yb^{2+}}$ は500 M⁻¹ cm⁻¹、CT \leftarrow 4f* 遷移の ε_{CT} は30 M⁻¹ cm⁻¹ であるため、4f*の0.2 μ sの減衰成分は認められるが、 ノイズレベルを超す程度の僅かな強度となった.

4. 議論

i)本研究でYb³⁺→Yb²⁺反応を二つの励起方法で誘起 できることが分かった.それらはUV1光子,および, 近赤外,紫外を組み合わせた2光子励起である.これは Ln³⁺→Ln²⁺(Ln:ランタニド)反応においてEu,⁸⁾Sm¹⁰⁾ に続く3例目となった.反応が起きるかどうかについて の共通点は低いLn³⁺/Ln²⁺のポテンシャルである.それ らは-0.35(Eu), -1.15(Yb), -1.55(Sm)(V単位, NHE (standard hydrogen electrode))である.²⁸⁾参考ま でに、次に低いポテンシャルを持つLnはTm (-2.3), Nd (-2.6), Dy (-2.6)…,である.

ii) Yb³⁺ は単純な電子構造を有している.4f電子の励 起状態としてはただ一つしかない(図1).従って4f電 子状態間の緩和はなく、2光子励起の機構を明確にでき た.Eu³⁺,Sm³⁺系での2光子反応では4f電子励起状態の 一つを励起したため、機構の説明には4f状態間の緩和を 考慮に入れる必要があった.Eu³⁺,Sm³⁺系で励起した 状態の寿命の情報はないが,^{8,9,10)}Yb³⁺では4f*の寿命は 0.2 μ sと求められた.

iii) ナノ秒レーザーホトリシス法による解析をYb³⁺系 に利用した.4f*状態は比較的長い寿命,0.2 μ s,と比較 的長い.IR (976 nm) パルス励起で4f*からの吸収スペ クトル,CT←4f*を測定できた.CT←4f*吸収はCl⁻の 3p電子がYbの4f電子に移動する吸収に相当し, Yb²⁺Cl·←Yb³⁺Cl⁻と表せる.4f*←4f遷移は双極子禁 制, 従って, CT←4f*はCT←4fスペクトルから 4f*←4fのエネルギーを差し引けば近似的に同じスペク トルになると考えられる.確かに図7を見れば、吸収が 始まる波長領域の340-400 nmではCT←4f*とシフトし たCT←4fスペクトルはそのようになった. 吸収係数に 関してもCT \leftarrow 4f*の355 nmでは40 M⁻¹ cm⁻¹ (3.1.1節) に対して、シフトしたスペクトルでは65 M⁻¹cm⁻¹と予 想され、両者はオーダー的には一致を示した. ここで、 有機化合物と比較してみよう. ベンゼンの励起状態の吸 収スペクトルが測定されているが,²⁹⁾ そのスペクトルは ベンゼンの基底状態の吸収スペクトルからは全く推定で きない. ベンゼンの S_4 は¹ E_{2g} であり, $S_4 \leftarrow S_1$ の吸収係 数は4.2 × 10⁴ M⁻¹cm⁻¹と報告されている.しかし,基底 状態¹A。(S₀)からはスペクトル,吸収係数ともに簡単な 推測はできない.

iv) 反応する CT 状態には UV (266 nm), 1 光子, およ び, IR と UV 2 光子 (976 nm+355 nm) で到達でき,反応 収量は同じであると推定される.実際,そのような結論 になった.1光子,266 nm 励起では反応収量 0.2,2光子 励起では 2 光子目の 355 nm に対し 0.1-0.2の結果を得た. 355 nm に対する評価では不確実要素が含まれている.不 確実要素は 1 光子目の IR 励起光のビームサイズ,その中 での強度分布,照射後,分光光度計で Yb²⁺の濃度を測定 するのであるが,その時の溶液の希釈するファクターな どである.2光子で反応 Ln³⁺→Ln²⁺が起きる Eu, Sm系で も最低発光状態を中間状態にできるならば,2光子反応の 励起光はマイクロ秒のパルスで充分のはずである.Eu, Sm系での反応収量を再考してもよいであろう.

反応機構の結果を図9に示した.我々は励起状態から





の吸収スペクトルCT ← 4f*をUV(266 nm)パルス励 起で測定し,CT 状態からの内部転換について議論した. 実験結果は内部転換がCT 状態からの主緩和過程であり, 直接基底状態へ逆電子移動する過程を特別に考慮する必 要はないことを示した.

v) 4f*励起状態での共鳴2光子吸収は報告されてい る.³⁰⁾ 量子力学的な多光子吸収による反応は起きないの であろうか.レーザー強度を溶媒,セル表面の絶縁破壊 のレベルまで集光し高めた(<数J/cm²).しかし,Yb²⁺ の生成は見られず,量子力学的多光子吸収でCT状態に 励起されYb²⁺の生成に至る,過程は効率は検出限界以 下であった.

5. まとめ

本研究でYb³⁺→Yb²⁺反応をUVパルス1光子,およ び近赤外,紫外パルスを組み合わせた2光子励起で誘起 できることが分かった.これはLn³⁺→Ln²⁺(Ln:ランタ ニド)反応ではEu⁸⁾,Sm¹⁰⁾に続く3例目となった.反応 が起きるかどうかについての共通点は低いLn³⁺/Ln²⁺の ポテンシャルである.それらは-0.35(Eu),-1.15 (Yb),-1.55(Sm)(V単位,NHE (standard hydrogen electrode))²⁸⁾である.Yb³⁺系の際立った特徴は4f電子 構造の単純さである.近赤外から可視部に存在するレベ ルは²F_{5/2}だけであるため、4f電子励起状態間の緩和を考 慮する必要がない.今回は共鳴励起多光子反応の励起波 長依存性を調べることにより、中間状態がf電子励起状 態であることを明確にできた.

CT励 起 状 態 を266 nmの 紫 外 パ ル ス で 励 起, Yb³⁺→Yb²⁺反応はその反応収量0.2で起きることが分 かった.2光子励起では、まず赤外パルス(波長975, 976 nm) で4f*←4f遷移を励起、第2のパルスは紫外 355 nmレーザーパルスでCT←4f*を励起した.この励 起方法では355 nm光に対し、Yb³⁺→Yb²⁺反応は0.1な いし0.2の反応収量であった、Yb²⁺の生成は赤外パル ス、紫外パルスのレーザー強度に比例した.赤外パルス の波長依存性は4f*←4f遷移の吸収スペクトルで説明で きた.

赤外パルス (波長976 nm),紫外355 nmパルスナノ 秒レーザーホトリシスを行った.まず4f*の寿命である が発光 (1.03 μ m) および, CT \leftarrow 4f*の吸収の時間変化 は0.2 μ s と求められた.CT \leftarrow 4f*の吸収スペクトルの立 ち上がり部分はCT \leftarrow 4f の吸収スペクトルが4f* \leftarrow 4fの エネルギーを差し引いた形で説明ができ,分子吸光係数 もCT \leftarrow 4f*, CT \leftarrow 4fで ほ ぼ 同 じ オ - ダ - (10² M⁻¹cm⁻¹) となった.

溶液中のランタニドイオンの光酸化還元反応はこれら の元素イオンの分離精製に利用できる可能性が以前から 指摘されている.Ln^{*+}, Ac^{*+}は外郭にf電子を有してお り、Ln^{**}の4f電子に関係した光化学反応は5f電子を有す るAc^{**}にも適用できると思われる.Ac^{**}→Ac^{**+}(m=n-1, n+1)の変化に伴うポテンシャルの変化は-1.55 eV, Sm³⁺/Sm²⁺の場合よりも小さい場合が多い.³¹⁾従って, Ac^{**}の分離,すなわち,核燃料の再処理での応用にも展 開できる可能性がある.レーザーによる遠隔照射により Am イオン,Np イオンなどの価数を変化させ,それらの イオンを抽出分離すれば,試薬の量を最小限に,かつ, 安全に処理できるであろう.

謝辞 大阪市大,八ッ橋知幸教授とは本研究の初期から共同で研究を進めている.ナノ秒YAGレーザーの実験では(株)豊田中央研究所,稲垣特別研究室ナノ空間利用材料グループ・研究員の山中健一氏の協力を得た. 23年度から科学研究費助成事業(基盤研究(C)(課題番号23550030))の配分を受けた.記して謝意を表する.

6. 参考文献

- 初期の結果を報告した.中島信昭,豊田研究報告 2012, 65, 39.
- [2] Miranda, M. A.; Pérez-Prieto, J.; Font-Sanchis, E.; Scaiano, J. C. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 717.
- [3] Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 9831.
- [4] Yatsuhashi, T.; Nakahagi, Y.; Okamoto, H.; Nakashima, N. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 10475.
- [5] Mori, K.; Ishibashi, Y.; Matsuda, H.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Nakagawa, H.; Uchida, K.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Irie, M.; Miyasaka, H. J. Am. Chem. Soc. 2111, 133, 2621.
- [6] Donohue, T. Opt. Eng. 1979, 18, 181.
- [7] Donohue, T. In *Chemical and Biological Applica*tions of Lasers, Moore, C.B., Ed.; Academic Press: New York, **1980**; Vol. 5, pp 239-273.
- [8] Kusaba, M.; Nakashima, N.; Izawa, Y.; Yamanaka, C.; Kawamura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 407.
- [9] Nakashima, N.; Nakamura, S.; Sakabe, S.; Schillinger, H.; Hamanaka, Y.; Yamanaka, C.; Kusaba, K.; Ishihara, N.; Izawa, Y. J. Phys. Chem. 1999, 103, 3910.
- [10] Nishida, D.; Yamade, E.; Kusaba, M.; Yatsuhashi, T.; Nakashima, N. J. Phys. Chem. A, 2010, 114, 5648.
- [11] Kamenskaya, A. N. Russian J. Inorg. Chem. 1984, 29, 251.
- [12] Yamanaka, K.; Okada, T.; Goto, Y.; Tani, T.; Inagaki, S. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 11688.
- Keller, B.; Bukietyńska, K.; Jeżowska-Trzebiatowska,
 B. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 1976, 24, 763.
- [14] Carnall, W. T. In The Absorption and Fluorescence

Spectra of Rare Earth Ions in Solution, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, eds. Gschneidner, Jr., K. A.; Eyring, L. North Holland Publ. Co., Amsterdam, **1979**, Vol. *3*, Chapter 24, pp 172-208.

- [15] Jiang, J.; Higashiyama, N.; Machida, K.; Adachi, G. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 1.
- [16] Lizzo, L.; Meijerink, A.; Dirksen, G. J.; Blasse, G. J. Lumin. 1995, 63, 233.
- [17] Starynowicz, P.; Gatner, K. Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 722.
- [18] Nakazawa, E.; Shiga, F. Jpn. J. Appl. Phys. 2003, 42, 1642.
- [19] Krupa, J. C. J. Solid State Chem., 2005, 178, 483.
- [20] Beurer, E.; Grimm, J.; Gerner, P.; Güdel, H. U. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 9901.
- [21] Comby, S.; Bünzli, J.–C. G. In Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Gschneidner, Jr., K. R.; Bünzli, J.–C. G.; Pecharsky, V. K. eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; Vol. 37, Chapter 235, pp 217-470.

- [22] Doffek, C., Alzakhem, N.; Molon, M.; Seitz, M. Inorg. Chem. 2012, 51, 4539.
- [23] Werts, M. H. V.; Jukes, R. T. F.; Verhoeven, J. W. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 1542.
- [24] Shavaleev, N. M.; Scopelliti, R.; Gumy, F.; Bünzli, J. -C. G. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 7937.
- [25] Kishimoto, S.; Nakagawa, T.; Kawai, T.; Hasegawa, Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2011, 84, 148.
- [26] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 1048.
- [27] Kimura, T.; Nagaishi, R.; Kato, Y.; Yoshida, Z. *Ra-diochim. Acta.* 2001, 89, 125.
- [28] Morss, L. R. Chem. Rev. 1976, 76, 827.
- [29] Nakashima, N.; Sumitani, M.; Ohmine, I.; Yoshihara, K. J. Chem. Phys. 1980, 72, 2226.
- [30] Lakowicz, J. R.; Piszczek, G.; Maliwal, B. P.; Gryczynski, I. *ChemPhysChem* 2001, 2, 247.
- [31] Kihara, S; Yoshida, Z; Aoyagi, H; Maeda, K.; Shirai,
 O.; Kitatsuji, Y.; Yoshida, Y. *Pure Appl. Chem.* **1999**,
 71, 1771.

電荷秩序状態・電子強誘電体とラマン分光

薬師久彌*

Electronic ferroelectrics, charge order, and Raman spectroscopy

Kyuya YAKUSHI*

ABSTRACT

Raman spectroscopy is a powerful tool to analyze the electronic state of organic conductors which show ferroelectric behavior. In this report, we present brief introduction of organic conductors, ferroelectrics, the relationship between molecular valence and frequency shift of charge-sensitive modes, and electron-molecular-vibration (EMV) coupling. The Raman spectrum of the C=C stretching modes in the charge-ordered state of BEDT-TTF salts is well interpreted by the EMV coupling in a disproportionated dimer. The metal-insulator transition of β -(meso-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ was identified as a charge-ordering phase transition. The continuous decrease of electrical resistivity from highresistivity state to low-resistivity state in metallic β "-(BEDT-TTF)(TCQ) was interpreted as a continuous change of electronic state from a charge-order metal to a Fermi liquid. The electronic ferroelectricity is created from the electronic polarization which is produced by the localization of valence electrons breaking inversion symmetry. The ferroelectric phase transition of $(TMTTF)_2AsF_6$ was originated from the charge-ordering phase transition. This compound is considered to be electronic ferroelectrics, since the spontaneous polarization comes from the electric dipole moment generated by the charge order. The infrared and Raman spectroscopy revealed that the ferroelectric phase transition of α -(BEDT-TTF)₂I₃ was originated from the charge-ordering phase transition. This compound is also identified as electronic ferroelectrics.

はじめに

ダイマーモット絶縁体とよばれる導電性電荷移動塩 (以降,分子導体とよぶ)の絶縁相で誘電率の異常が報告 されており,これらの物質を電子強誘電体と考える説が ある.従来,モット絶縁体にはスピンの自由度はあるが, 電荷に自由度はないと考えられていたので,誘電異常の 起源に注目が注がれている.この年次報告では,これら の物質を念頭に置きながら,すでに電子強誘電体と考え られている分子導体とその相転移について主にラマン分 光法で調べた結果について報告する.本題に入る前に, 分子導体も強誘電体もそれぞれ長い研究の歴史をもって いるので,その背景についてごく簡単に紹介する.ラマ ン分光法を用いて物質の電子状態を知るためには,分子 の価数(分子のもつ電荷)と分子振動数の関係や分子振 動と電子励起状態との振電相互作用を理解する必要があ るので,それらについても簡単に説明を加える.

1.1 分子導体における電荷秩序状態

高い電気伝導度をもつ分子性固体(分子導体)の研究

2013年3月1日 受理 *豊田理化学研究所フェロー の歴史は赤松,井口,松永のペリレン-沃素錯体の論文 に始まる.¹⁾これは当時としては驚異的に高い電気伝導度 持つ物質の発見であったが,物質が不安定であったこと もあり,その後の突破口を開くことになったTTF-TCNQの発見²⁾まで,20年近くの歳月を要することに なった.その後の物質発見の速度は早く,1979年に有 機超伝導の発見,1985年に10 K級の超伝導体の発見へ と続く.その後の進展も著しく,現在では数多くの分子 導体が開発されている.^{3).4)}

分子導体は比較的高いキャリア濃度をもつにもかかわ らず,特に室温付近の電気抵抗は極めて高く,半金属と よばれるグラファイトやビスマスと同程度の値をもって いる.この様に高い電気抵抗を示す分子導体でも低温で は典型的な金属である銅に匹敵するような低い電気抵抗 をもつ状態へと変遷して行く物質が数多く知られてお り,それらの物質ではシュブニコフ・ドハース効果のよ うな金属特有の磁気振動が観測されている.⁵⁾一方,金属 性を有する物質と同型の構造をとりながらも,低温で絶 縁化してゆく物質もまた数多く知られており,さらに, 低温で絶縁化する物質に静水圧や一軸圧を加えてゆくと 金属性が復活することも知られている.3)これらの事実は 多くの分子導体は絶縁体と金属の境界領域に分布してい て、温度や圧力を変化させることにより、二つの相の間 を行き来していることを物語っている. さらに、絶縁化 する多くの分子導体の電子状態はバンド模型で記述され るバンド絶縁体ではなく、電子が局在化することによっ て生じる絶縁体である.この電子の局在化をもたらして いるのは電子間に働くクーロン相互作用である.一方. 金属的な非局在(遍歴)状態を安定化させるのは分子間 の移動積分による運動エネルギー利得である. 分子導体 では、分子間の原子間距離が長いので、移動積分の値は 分子内の共鳴成分に比べて一桁から二桁小さい値をと る.このため、多くの分子導体では運動エネルギー項と クーロンエネルギー項が拮抗した状態にある. 固体にお いては伝導電子の密度が高いために、 遮蔽効果が働い て、本来長距離的なクーロン力が短い範囲でしか作用し ない. 分子導体でも遮蔽距離は短く, 隣接分子まで届か ないと考えられていた.しかし,分子導体においては隣 接分子間のクーロン力が有効に遮蔽されておらず、これ が運動エネルギー利得に勝るとき、電子間のクーロン力 を最小にするために、互いにできるだけ離れて規則正し く局在する状態(ウィグナー結晶化)をとることが分 かってきた. このように分子に閉じ込められて局在化し た電子が規則正しく配列する絶縁性の電子状態を電荷秩 序状態とよんでいる.

1.2 強誘電体

強誘電体は磁石(強磁性体)のN極とS極を正の電荷 と負の電荷に置き換えたものと考える事ができる.つま り、電場をかけなくても物質が全体として正と負に分極 している.これを自発分極とよんでいる.強誘電体では 高い電場を印加することによってこの自発分極の向きを 反転させることができる.このとき、強磁性体と同様に 自発分極が履歴曲線(ヒステリシス)を描く.

強誘電体デバイスとしては、 $^{60.77}$ 高い誘電率を利用した 小型高容量の積層セラミックキャパシタ(BaTiO₃), 圧 電効果を利用した圧電フィルター(LiTaO₃), 圧電トラ ンス(Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)), 角速度ンサー(PZT), 超 音波モーター, 焦電効果を利用した赤外線センサー(硫 酸トリグリシン(TGS))などの電子素子が知られてい る. このほか,強誘電体の電気分極の履歴特性を利用し たデバイスとして,強誘電性不揮発メモリが開発されて いる. さらに,高い電気光学効果を利用した高速の光変 調器(LiNbO₃), ポッケルスセル(KH₂PO₄(KDP)), 強い光非線形光学効果を利用する高次高調波発生素子 (β-BaB₂O₄(BBO))が知られている.

強誘電性有機物は高分子系,液晶系,有機結晶系がある.高分子としては,-(CH₂CF₂)_n-で表されるポリフッ カビニリデン (PVDF) やフッカビニリデン (VDF) と 三フッ化エチレン (TrFE) の共重合体-(CH₂CF₂)_n-(CHFCF₂)_m-(P(VDF/TrFE))がもっともよく研究されて いる. 強誘電性液晶は電気分極を電場で反転させるとき の応答が数10 μ sと高速であるため、液晶ディスプレイ に採用された. 強誘電性有機結晶では硫酸トリグリシン (TGS) やクロコン酸など水素結合しているプロトンの 変位が自発分極を担っている.⁸⁾

従来の強誘電体はその発現機構から変位型と秩序無秩 序型に分けることができる.前者の代表がBaTiO₃であ り、OやBaイオンが対称中心の位置から変位すること によって、単位格子に電気双極子が発生する.この電気 双極子が結晶全体で同じ向きに揃うことによって自発分 極が発生する.後者の代表がNaNO₂であり、無秩序に 配向していたNO₂イオンが相転移温度で同じ向きに配向 する.NO₂イオンによってできた電気双極子が結晶全体 で同じ向きに揃うことによって自発分極が発生する.い ずれの場合も自発分極を担っているのは主としてイオン 分極である.このイオンに代わって電子分極が単位格子 に電気双極子を作り、それが結晶全体で揃って自発分極 を発現するのが**電子強誘電体**である.これまでに紹介し た様々な物質の位置づけを図1に示す.



2. 価数変化と振動数のシフト

分子導体は電子供与性の分子と電子受容性の分子で構成されている。例えば、最初の有機超伝導体 (TMTSF)₂PF₆ではTMTSFが電子供与体、PF₆が電子受 容体であり、分子の価数はTMTSFが+0.5であり、PF₆ が-1である。電気伝導を担うキャリア(電流担体)は 分子の価数から決まるが、この例のように、分子の価数 が非整数であるために、TMTSFのエネルギーバンドの 充填率が不完全になり、結果として金属性が発現するこ とになる。

2.1 分子の価数と振動数シフト

この分子の価数を決定するうえで、振動分光法は有力 な方法である。分子の酸化や還元に伴って大きく結合距 離が変化する分子では、この結合に関与した振動モード が大きく振動数をシフトする。分子導体に用いられる代 表的な分子であるBEDT-TTFは中性分子(p=0)と陽イ オンラジカル(p=1+)の分子構造を比較すると、後者 のC=C結合が大きく伸びている.この事は陽イオンラ ジカルではC=C伸縮振動の力の定数が小さくなること を意味しているので、C=C伸縮振動の振動数が低周波数 側へ大きくシフトする.BEDT-TTF分子には三つの C=C結合があるので、二つのラマン活性モード(v_2 と v_3)と一つの赤外活性モード(v_{27})を利用することがで きる. v_2 モードと v_{27} モードは一電子酸化に伴ってそれ ぞれ120 cm⁻¹、140 cm⁻¹と低波数側にシフトし、分子の 価数(ρ)と振動数(v_j)との間には $v_2(\rho)$ =1447+120 (1- ρ)および $v_{27}(\rho)$ =1398+140(1- ρ)のような直線関係が ある.⁹この性質を用いると、固体の構成分子の電荷に敏 感な振動モードを分子の価数を検出するための探針とし て使用できる.固体では分子の価電子はバンドを形成す るので、隣の分子へも広がっている.このような場合、 単位格子内の*j*番目の分子の価数は次の式で定義される.

$$\rho_{j} = \sum_{ka,kb} \sum_{m}^{n_{M}} \left\langle km \left| n_{j} \right| km \right\rangle f(\varepsilon)$$
(1)

ただし、 $|km\rangle$ はm番目のバンドのブロッホ関数, n_M は単位格子が包含する分子の数, n_j は単位格子内のj番目の分子の占有演算子, $f(\varepsilon)$ は正孔のフェルミ分布関数である.

2.2 振電相互作用(EMV相互作用)

ラマン活性な C=C 伸縮振動モードの内、 v_3 モードは分 子の価数に対して異常なふるまいをする.このモードは 3つの C=C 結合が同位相で伸び縮みする振動で、赤外領 域の電子励起状態と強く相互作用(振電相互作用)し て、いわゆるバイブロニックモードを形成する.分子導 体では赤外領域に電子励起状態があり、(BEDT-TTF)₂X (X は PF₆のような陰イオン)のような分子導体では、 v_3 モードが強い振電相互作用を受けているために、この モードの振動数は分子の価数に対して線形の関係から大 きくずれる.振電相互作用を理解するためには図2に示 す2量体を考えればよい.



 $M^{0.5+\delta(t)} M^{0.5-\delta(t)}$

図2 二量体における振電相互作用の模型.楕円は分子を表し、細 い矢印は分子振動の位相関係を表す.下の図は分子軌道であ るが、実線で示す分子軌道は分子振動によってΔ(t)のように 振動に同期して破線を中心に上下する.tは分子間の移動積分 (共鳴積分)である.これに伴って、分子の価数が0.5を中心 にδ(t)だけ変動する.そのために分子間に太い矢印で示す時 間に依存する電気双極子が誘起される.

楕円で示す分子が反位相で振動しているとする. これら の分子の最高被占準位(HOMO)を電子あるいは正孔 が占有しているが、図2のようにHOMOが分子振動で 変調($\Delta(t)$)を受けると、左右の分子軌道が非等価にな るので、分子間に電荷移動が起こり、左右の分子の電子 (正孔)数のバランスが破れ、分子間に電気双極子モー メントが発生する.この電気双極子モーメントは分子振 動とほ、同じ周波数で振動するので、分子間方向に偏光 した光を吸収することになる.この相互作用の大きさは 分子振動により分子軌道がいかに大きな変調を受けるか に依存しているので、以下に説明するように、軌道エネ ルギーを分子振動の基準座標で微分した量で表される. この振電相互作用はEMV (electron-molecular vibration)機構とよばれ、赤外スペクトルに現れることは以 前から知られていた.^{10,11)}

一方,同位相で振動するモードでは左右の分子が常に 等価であるので,このような相互作用は期待できない. したがって,ラマンスペクトルにはEMV相互作用は表 れない.しかし,不均化した非対称2量体における振電 相互作用について考察すると,EMV相互作用がラマン スペクトルにも表れることが明らかになる.¹²⁾2分子が1 つの正孔をもち(分子の平均価数p=0.5),この正孔が2 分子の間を行き来していて,各々の分子が二つの基準振 動(v₂とv₃)をもつ系を考える.この2量体に,

各分子が二つの基準振動を有しているので、二量体の 振動モードの数は4つである.図3の破線は振電相互作 用がない場合 ($g_{\alpha i}$ =0)の振動数と価数の関係で、ここ では線形の関係を仮定している.また、この図でPは p<0.5の分子、Rはp>0.5の分子を意味している.振電 相互作用がない場合、p>0.5の分子の価数 (p_{P})を増加 させると、p<0.5の分子の方の価数 (p_{P} =1- p_{R}) は減少す るので、破線に従って、 v_{2P} は増加し、 v_{2R} は減少する. v_{3} の場合も同様にふるまう.ここで、振電相互作用を導 入すると、最終的に得られる基準振動は、 v_{21} , v_{22} , v_{31} , v_{32} の線形結合で表される.図の説明文に記したように、 v_{2} モード (α =2)の相互作用定数は小さいので、ほぶ破 線に従って変化する.この様に元の分子の性格を保持し ているので、図3では v_{2P} , v_{2R} のような表記を用いている. 一方、 v_3 モード(α =3)の相互作用定数は大きいので、破線から大きく外れている. これは、 $v_{3A} \ge v_{3B}$ では分子1と分子2の振動モードが大きく混ざり合っていることを意味している. 興味深いのは v_{3A} が水平であり、 ρ_R に依存しなくなることである. このほか、 $\rho_R \approx 0.8$ の付近で、 $v_{2R} \ge v_{3A} \ge i v_{2R}$ は直線から外れている.



 図3 EMV 模型における振動数の価数依存性. 横軸は0.5より大きな価数をもつ分子の価数(ρ_R)であり,0.5より小さな価数は p_P=1-p_Rである.移動積分を0.2 eV, v₂の振電相互作用定数を g₂=0.02 eV, v₃の振電相互作用定数をg₃=0.1 eVとして計算 してある. 破線はg₂=g₃=0のときの関係である.

このように、BEDT-TTF塩のラマンスペクトルの解 釈には振電相互作用の影響を常に考慮しなければならな い. v₂モードは分子の価数を見積もるのに利用できる が、pR≈0.8の付近では直線からずれることを考慮する 必要がある.一方, v₃モードを用いて分子の価数を見積 もると誤った結果に導かれることになる. BEDT-TTF ではv2とv3モードは比較的近い振動数を持つので、帰属 が困難なことがある. v3は中央のC=C伸縮振動の寄与 が大きいのに対して、v2は5員環のC=C伸縮振動の寄与 が大きい. したがって, BEDT-TTF中央のC=Cを¹³Cで 置換すると、v3の同位体シフトがv2の同位体シフトに比 べてはるかに大きくなる. このような性質を利用すると ラマンスペクトルの帰属を確実に行うことができる.一 方,赤外活性なv27は反射分光法によって得られた反射 率をクラマース・クローニヒ変換することによって観測 することができる. また, ラマンスペクトルと異なり, C=C伸縮振動は一本しかないので、帰属が容易である. しかし、v27モードを効率よく測定するには板状の広い 結晶面ではなく、狭い側面の反射率を測定しなければな らない.¹²⁾

3. 電荷秩序相転移とラマン分光法

電荷秩序相転移に伴うラマンスペクトルの変化は図3 で、p_R=0.5からp_R>0.5の状態へ変化することに対応す る. (BEDT-TTF)₂⁺X⁻のような組成の電荷移動塩では正 の電荷が二分子によって共有されている. 分子間の移動 積分が小さくてクーロン力により電子が局在化すると き、電子はどちらかに偏ることになり、正の大きな価数 をもつ分子(BEDT-TTF^{P+})と小さな価数をもつ分子 (BEDT-TTF^{(1-p)+}) とに分かれる(不均化). このときは 図3に示すように、v2モードがそれぞれの電荷に対応し た振動数に二本 (v_{2P}とv_{2R}) 観測される. 同様にv₃モー ドも二本(v_{3A}とv_{3B})に分裂して観測される.分子間の 移動積分が大きくて電子が二分子間に非局在していると きは二つの分子は等価になり、ρ=0.5であるから、図3 より、二つのv,モードは縮退して、両者の中間の位置に 一本のバンドが観測される.一方, v3モードは大きく分 裂しているが、交互禁制則に従って、v3Aがラマンスペ クトルに現れ, v_{3B}が赤外スペクトルに現れる.

3.1 β-(meso-DMBEDT-TTF)₂AsF₆の相転移

β-(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆は室温付近では金属的 で温度降下と共に抵抗を減ずるが (dp/dT>0), 電気抵 抗は100K付近から上昇に転じて、70K付近で相転移 を起こして絶縁化する.13,14)図4はこの物質と同型の構 造をもち、同じ温度で相転移するβ-(meso-DMBEDT-TTF)₂AsF₆のラマンスペクトルと結晶構造である.¹⁵⁾こ の物質の金属相は図4dの楕円で示す二量体で構成され ていて、二量体に一個の正孔がある.この正孔は周りの 二量体に広がっていて、70 K以上では金属である.正 孔の波動関数は周りに広がっているが、周りからも注目 する2量体へ浸み込んでいる. この金属状態における分 子の価数は式(1)で定義され、分子の価数はp=0.5+で ある. このようにすべての分子はp=0.5+の価数を持っ ているので、1500 cm⁻¹付近に v_{13} (v_2 に対応する)が、 1470 cm⁻¹付近にv₁₅(v₃に対応する)が一本ずつ観測さ れる.一方,絶縁相である60Kのスペクトルは金属相 の70Kのスペクトルと大きく異なり、v13は破線で示す ようにv_{13R}とv_{13P}とに大きく分裂している.一方, v₁₅は 図4に示すように、ほとんどその位置を変えない、次の 例で示すように、v_{15B}は幅広いラマンバンドとして観測 されることが多いが、この波長の励起光で測定したラマ ンスペクトルではv_{15B}は観測されていない. この図に示 すように絶縁化に伴ってv₁₃モードが二本に分裂するが、 分裂した二つのバンド(v_{13R}とv_{13P})から,不均化の振 幅をΔρ=1-2ρ=0.5と見積もることができる.

この結果を結晶構造と比較してみよう.金属相では二 量体の中心に対称心があるため、二つの分子は等価で、 分子の価数はいずれも0.5+であるのに対し、絶縁相で は単位格子が2倍に拡大して、この対称心が破れること が分かっている.二本に分裂したラマンスペクトルと対応させると、2量体中の分子が不均化を起こし、図4cに示すように、分子の価数がM^{0.25+}M^{0.75+}のように不均化すると結論付けることができる.このように二量体を形成している分子で不均化がおこるのはクーロン反発力を避けるために「価数の高い分子は分子間距離が最も短い分子間では隣り合わせにならない」ように配列するからでる.¹⁶⁾この結果はこの物質の絶縁状態が電荷秩序状態であることを明瞭に示している.この物質では2量体内の対称心が破れても、単位格子が2倍になるために、二量体間の対称心が残って、結晶の反転対称性は保たれている.そのため、次節で述べる強誘電体にはならない.



図4 β-(meso-DMBEDT-TTF)₂AsF₆の(a)電荷に敏感な振動モードと(b) ラマンスペクトル.金属絶縁体相転移温度以下で v₁₃モードが二つに分裂している.(c) 相転移温度以下の絶縁 相の価数分布.(d) 相転移温度以上の金属相の価数分布.金 属相では正孔が非局在化し、すべての分子が等価であるので、 0.5+の価数をもつのに対し、絶縁相では正孔が0.75+の分子 に局在している.

3.2 β"-(BEDT-TTF) (TCNQ) のラマンスペクトル

β"-(BEDT-TTF)(TCNQ)の単位格子には一分子ずつ が包含されていて、分離積層型の構造をとっている.こ の物質の電気抵抗は全温度領域でdp/dT>0であり、金属 的である.室温付近の電気抵抗は比較的高いのである が、温度降下とともに抵抗は減少し、特に50 K以下で 急速に低下し、2 Kでは室温の抵抗の千分の一程度に減 少する.TCNQのC=C伸縮振動から見積もったBEDT-TTFおよびTCNQの価数は0.5+と0.5-である.この分 子の価数も、式(1)で定義される.図5に633 nmと 780 nmを励起光としたラマンスペクトルを示した.¹⁷¹ 共鳴効果が相補的に働いており、一つの励起光だけでは 見えないラマン線が現われ、二つ合わせることによって スペクトルの温度変化の全貌を理解することができる. また、この図ではBEDT-TTF分子のv2モードを淡い灰 色で、v3モードを濃い灰色で塗りつぶしてある.この物

質は最低温度では金属らしい小さな電気抵抗をもつ(良 い金属とよばれる). 低温の金属相では1500 cm⁻¹にv₂ が、1470 cm⁻¹にv₃が一本ずつ観測されていて、価数 0.5+に対応する. ところが電気抵抗の大きな室温付近 (金属らしくないので不良金属とよばれる) では淡い灰 色で示したv₂モードが二本(v_{2R}とv_{2P})に分裂する. 633 nm励起のスペクトルでは濃い灰色のv3モードは一 本で、温度を変えても僅かしかシフトしない、図3との 対応から, 1470 nm付近のバンドはv34である. 一方, 780 nm励起のスペクトルでは、 v_{3A}のほかに中央に窪み をもつ幅広いバンドが現れている。幅広いバンドはバイ ブロニックバンドの特徴で、くぼみはFano効果とよば れる他の振動モードとの相互作用である. この幅広いバ ンドは大きく低波数にシフトしているので, v_{3B}である. このスペクトル変化は図3に示す等価な二量体 $(\rho_R=0.5)$ と非等価な二量体 $(\rho_R>0.5)$ で期待される v_2 およびv₃モードの振動数の価数依存性の結果とよく対応 している. 高温領域の電子状態は不良金属であるが, 分 光学的には分子の価数が不均化しているように見える. この不均化した価数が動かなければ電荷秩序状態という 絶縁体にならなければならない。実際には電気は流れて いるので、不均化した価数が動的にゆらいでいると考え らており、電荷秩序金属と呼ばれている。¹⁸⁾不均化が観 測されるということは、この価数のゆらぎの速さが $\Delta v = v_{2P} - v_{2R}$ (=60 cm⁻¹) に比べて十分遅いということを 意味している.この速さは通常の電子のダイナミクスに 比べて相当に遅いが、電子同士がクーロン力を避けなが ら動くという強い電子相関をもつ系の特徴である.



図5 633 nmと780 nmの励起光を用いた β-(BEDT-TTF)(TCNQ) のラマンスペクトル.v₂モードは不均化によって分裂し,v₃ モードはEMV相互作用によって大きく分裂している.

5. 電子強誘電性と価数変化

電子強誘電体はイオン分極に代わって電子分極が大き く自発分極に寄与している従来の強誘電体と異なる型の 強誘電体である.イオンに比べて電子の動きは格段に速 いので、高速光応答性が期待されている.電子分極の発 現には電子が反転対称性を破るように局在化して電荷秩 序状態をとる事が多い.¹⁹⁾LuFe₂O₄は500 K以上でFeの 平均価数が2.5+の均一な構造をもつ金属である.500-350 KでFeの3d電子の2次元的な電荷配列が発生し、 それ以下の温度では3次元的に整列すると考えられてい る.このように、絶縁相ではFeの3d電子が局在し、 Fe²⁺とFe³⁺が反転対称性を破るように整列することに よって電気分極が発生する.Feの価数は共鳴X線散乱 によって決定された.^{20),21)}

5.1 (TMTTF)₂AsF₆

電荷移動塩で最初に強誘電性が指摘されたのは $(TMTTF)_2X(X=PF_6, AsF_6, SbF_6)$ である. この物質は有 機超伝導体を開発する過程で1970年代後半に合成され た物質である. (TMTTF)₂AsF₆は図6aの楕円で示す2 量体で構成されており、二量体に一個の正孔が包含され ている.この正孔は両隣の二量体に広がっていて金属的 であるが、(TMTTF)₂AsF₆は約100Kで絶縁化する.²²⁾ この相転移は構造変化を伴わない相転移(structureless transition)とよばれ、その機構は長い間謎であった、電 荷秩序状態への相転移であることが分かったのは2000 年に入ってからで, NMRによって明らかにされた.²³⁾ その後、この物質の誘電率が約100Kで発散的な挙動を 示すことから,強誘電体転移であることが分かった.²⁴⁾ つまり、電荷秩序状態への相転移が強誘電性を引き起こ すのである.ラマン分光の実験は新しく、2012年に Dressel らによって報告された.²⁵⁾彼らの結果を図6cに示 す.

TMTTF分子ではBEDT-TTF分子のv₂とv₃に相当す る分子振動がv₃とv₄であるが、BEDT-TTFのv₂とv₃が 30 cm^{-1} 程度しか離れていないのに対して、TMTTFのv₃ とv₄は100 cm⁻¹以上離れている. TMTTFのC=C伸縮 振動モードもこれまでに記述したBEDT-TTFのラマン 活性なC=C伸縮振動モードと全く同様なふるまいをす る. つまり, 1600 cm⁻¹付近のv₃モードは室温から100 Kまでは一本であるが、95K以下で二本に分裂するのに 対し, 1480 cm⁻¹付近のv₄モードの振動数は全く変化し ない. したがって, 1480 cm⁻¹付近のバンドがv_{4A}であ り, v_{4B}はこの励起光では見えていないということにな る. 図中の破線はTMTTF⁰ ($\rho=0$) とTMTTF⁺ ($\rho=1$) のv3モードの振動数である.これらの振動数と分裂幅か ら, 不均化の振幅はΔρ=0.18と推定でき, したがって, 図6bに示すように二量体を構成している分子が M^{0.5+}M^{0.5+}からM^{0.41+}M^{0.59+}へと不均化していると結論づ けることができる.

この物質でも二量体の中心にあった対称心が失われている.対称性を保存しようとすると,分子間距離が近い 二つの分子上に高い電荷密度が集まらざるを得ない.こ



図6 (TMTTF)₂AsF₆における分子の価数分布.(a) T>100 Kの金 属相では正孔が非局在化しているため、すべての分子は0.5+ の価数をもつ.(b) T<100 Kの絶縁相では正孔が0.59+の分 子に局在している.結晶の反転対称性が失われるために、赤 い矢印で示す電気双極子が打ち消されない.(c) 価数に敏感 なTMTTFの振動モード.(d)(TMTTF)₂AsF₆のラマンスペ クトル.相転移温度以下の絶縁相でv₃モードが二つに分裂し ている.文献25より転載.破線はTMTTF中性分子と陽イオ ンラジカルのv₃モードの振動数である.

の不利な状態を避けるために対称心を壊すような電荷配 列をとる.この物質では対称性が破れても,単位格子が そのまま保持されているために,結晶全体としての反転 対称性も失われている.このため,図6bに示すように, 不均化した分子間に発生する電気双極子が打ち消しあう ことなく結晶全体に揃って,大きな自発分極を発生する と考えることができる.この物質では大きな構造変化は 起こらず,価数の不均化(電子分極)が強誘電性発現の 起源となっている.つまり,電子強誘電体である.

5.2 α -(BEDT-TTF)₂I₃

 α -(BEDT-TTF)₂I₃は1980年代半ばに有機超伝導体の 開発過程で合成された物質であり、b軸方向に一軸圧を かけると超伝導を示すことが報告されている.²⁶⁾常圧で は135 Kで金属絶縁体転移を示す.²⁷⁾相転移に伴って単 位格子が変化しないため、 α -(BEDT-TTF)₂I₃の金属絶 縁体転移の機構も長い間解明されないでいたが、1995 年に電荷秩序状態への転移であるとの理論模型が提唱さ れ、2003年にラマン分光法によって反転対称性が破れ る電荷秩序状態への相転移であることが明らかになっ た.²⁸⁾この物質の単位格子には4つのBEDT-TTF分子が 含まれており、そのうち二分子(BとC)が対称心上に あり、他の二分子(AとA')が対称心で関係づけられて いて等価である.

図7aにこの物質のラマンスペクトルを,7bに反射ス ペクトルをクラマース・クローニヒ変換して求めた光学 伝導度スペクトル(吸収スペクトル)を示す.¹⁷⁾この物 質の結晶学的に独立な分子は3分子(A=A', B, C)で あるので,図7aに示すラマンスペクトルは複雑で帰属



図7 α-(BEDT-TTF)₂I₃の (a) ラマンスペクトルと (b) 反射ス ペクトルより求めた光学伝導度スペクトル. ラマンスペクト ルにはv₂とn₃モードが,光学伝導度スペクトルにはv₂₇モー ドが観測される.

が容易ではない.しかし,第二節で説明したように BEDT-TTF分子の中央のC=Cを¹³Cで置換した物質の ラマンスペクトルと比較することによって,図7aのよ うな帰属を行うことができた.BEDT-TTFの $v_2 \ge v_3$ モードは30 cm⁻¹程度しか離れていない.この物質の金 属相では v_2 モードが3本に分裂している(v_2^2 は観測され ていない)ために、さらに v_3 モードと接近している.相 転移温度以下の絶縁相では v_2 モードがさらに大きく分裂 するために、 v_3 モードと混ざり合う.このため、図7a の20 Kのスペクトルの v_{2R}^{1} , v_{3}^{1} , v_{2R}^{2} の帰属は便宜的な ものであって厳密ではない.したがって、この物質のラ マンスペクトルの振動数から分子の価数を推定すること は困難である.

図7bに反射スペクトルをクラマース・クローニヒ変 換して求めた光学伝導度(吸収スペクトル)を示す. ラ マン活性モードに比べて、赤外活性モードv27の帰属は 容易である.図7bの吸収スペクトルにはv27モードが現 れるが、相転移温度以上の金属相では1440-1480 cm⁻¹ の領域に3本 $(v_{27}^{1}, v_{27}^{2}, v_{27}^{3})$ に分裂して観測されてい る.X線回折の結果と比較することによって、²⁹⁾高波数 側から、C、A=A'、B分子のv27モードと帰属すること ができる. また分子の価数は $\rho_A \sim 0.6$, $\rho_B=0.6_8$, $\rho_C=0.4_4$ と推定することができる.17)この物質の高温相は金属で あるので、価電子は隣の分子に広がっていて非局在化し ているが、分子の価数は式(1)で定義され、結晶学的 に非等価な分子は異なる価数をもつ. 相転移温度以下の 絶縁相では v_{27} モードは大きく二つのグループ (v_{27P}^{-1}) $v_{27P}^{2} h v_{27R}^{1}, v_{27R}^{2}$) に分裂する.この結果は、正孔が局 在して, 価数の大きな分子と価数の小さな分子の二つの グループに分かれた電荷秩序状態を形成していることを

明瞭に示している. これもX線回折の結果と比較するこ とによって,各分子の価数を ρ_A =0.8, ρ_B =0.7, $\rho_{A'}$ =0.3, ρ_C =0.2のように推定することができる. その結果,図8 に示すような電荷配列をもつ正孔の局在状態(電荷秩序 状態)が誘起されると結論付けることができる.



図8 α-(BEDT-TTF)₂I₄の相転移温度上下における分子の価数分布の変化. (a) 金属相 (T>135 K) では正孔が非局在化しているため、すべての分子は0.5+近傍の価数 (ρ_A~0.6, ρ_B=0.6₈, ρ_C=0.4₄)をもつのに対し、(b) 絶縁相 (T<135 K)の価数は ρ_A=0.8, ρ_B=0.7, ρ_A=0.3, ρ_C=0.2であり、正孔はAとBの分子に局在している、結晶の反転対称性が失われるために、赤い矢印で示す電気双極子が打ち消されない.

価数の変化を金属状態と比較すると、 $\rho_A = \rho_{A'} \sim 0.6$ と等価であったA=A'分子の価数が $\rho_A=0.8$ 、 $\rho_{A'}=0.3$ の ように大きく不均化して、電荷秩序状態では反転対称性 が破れている.この不均化もAとA'分子の距離が最も 短いからである.この結果、図8bに矢印で示す電気双 極子が誘起される.この物質も相転移で単位格子が2倍 になるなどの大きな構造変化を伴わない.勿論、分子の 配向などに多少の変化はあるが、²⁹⁾最も大きな変化は分 子の価数の変化である.

この物質が常圧で反転対称性を失うことは第二高調波 発生(SHG)の実験で確かめられた.³⁰⁾2次の非線形電 気感受率はBBOの40倍程度と非常に大きい. このよう な強い第二高調波の発生は対称心を失って発生した電気 双極子が少なくとも波長程度の領域(ドメイン)に渡っ て同じ方向に揃っていることを意味している. つまり, 巨視的なサイズの自発分極が形成されていることを意味 している.このことを裏付ける実験として、SHG干渉 顕微鏡を用いた強誘電ドメインの観察が行われており. この電気分極のドメインサイズがサブミリメーター程度 の大きな分域であると結論付けられている.31) 強誘電性 を証明するためにはこの分極が電場によって反転するこ とを示さなければならないが、電荷秩序状態は絶縁体と はいえ通常の強誘電体に比べると電気抵抗が小さいため に、高電場をかけることが極めて困難である.また、こ の物質は低い電圧で絶縁破壊を起こすことが知られてい るため、分極反転の実験は非常に困難である. この物質 の強誘電性も電子が反転対称性を破って局在化すること による電子分極を起源としている. $(TMTTF)_2AsF_6$ と 同様に電子強誘電体である.

この物質の高速光応答性はフェムト秒レーザーパルス による第二高調波の減衰によって確かめられた.³⁰⁾山本 等は強誘電状態のこの物質に100フェムト秒のレーザー を照射すると、100フェムト秒以内で第二高調波の強度 が50%ほど減少した後、数10ピコ秒後に強度を回復す ることを見出した. この現象は光誘起相転移によって理 解することができる. 岩井等は中赤外領域の反射率の変 化をポンププローブ法によって調べ、電荷秩序状態から 金属状態への光誘起相転移が発生していることを報告し た.32) 彼らの実験によると、光で励起された金属状態の 減衰過程は光強度に依存する.光強度が弱い時は一光子 で100分子程度のミクロな金属ドメインが作られるが. この金属相は非常に早く減衰して電荷秩序状態へ戻る. 一方、光強度が強い時は、これらのミクロな金属ドメイ ンが凝集して、メゾスコピックサイズの金属ドメインが 形成されるため、電荷秩序状態への減衰が遅くなる、山 本等の実験で観測された第二高調波の減少は光で金属相 が発生したことに対応し、第二高調波の回復過程は強い 光強度における金属相の減衰過程に対応している. この ようにα-(BEDT-TTF)₂I₃では光によって強誘電性を高速 で制御できることが確かめられている.

5.3 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃

κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃は絶縁性の物質で、BEDT-TTF二量体が井桁状に配列するκ型とよばれる一群の電 荷移動塩 (κ-(BEDT-TTF)₂X) に属する. このグループ には超伝導転移を示す金属性のX=Cu[N(CN)]Brや X=Cu(NCS),が知られていると同時に絶縁性の X=Cu[N(CN)₂]Clもこのグループに属する. このグ ループの物質ではBEDT-TTF二量体に一個の正孔が包 含されていて、金属性の物質ではこの正孔が結晶全体に 広がっているが、絶縁性の物質では二量体内に閉じ込め られて局在化している.後者をダイマーモット絶縁体と 呼んでいる. X=Cu[N(CN)₂]ClもX=Cu₂(CN)₃もダイ マーモット絶縁体であり、二量体に閉じ込められた正孔 はスピンの自由度を持っている. 前者が低温で反強磁性 状態へ相転移するのに対して、後者ではmKオーダーの 極低温に至るまでスピンが秩序化しない.33)後者では二 量体の配列が正三角形に近い構造を持つため、幾何学的 フラストレーションによって、スピン液体状態になって いるという説があり、その方面からの研究が精力的に行 われている. 一方, X=Cu₂(CN)₃では60 K以下の温度 で誘電異常が報告されており、 リラクサー強誘電体への 相転移が提唱されている.34)この誘電異常(強誘電 性?)の起源を説明するために、二量体に電荷の偏り (不均化) が発生するという微視的な理論が発表されて いる.^{35),36)}つまり、ダイマーモット絶縁体に電荷の自由 度も存在するという考え方である. 従来、ダイマーモッ ト絶縁体にはスピンの自由度のみが存在すると考えられ ていたので、もし電荷の自由度があるとすれば大きな変 更になる。ダイマーモット絶縁体に不均化があるのか、 またあるとすればどの程度の振幅を持っているのかをラ マン分光法によって検討している。



図9 κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃のラマンスペクトル. (b,b), (b,c) は入射光の偏光方向がb軸に平行であり,散乱光の偏光方向 が前者ではb軸,後者ではc軸に平行であることを意味してい る.

X=Cu₂(CN)₃の単位格子にはBEDT-TTFが4分子含ま れている.したがって、例えば分子振動v,に相互作用が なければ、4重に縮退している.空間群はP21/cであるか ら、これらは、対称性から、 $v_2(A_g), v_2(B_g), v_2(A_u), v_2$ (B_n)のように分類することができる. このうち, ラマン 活性なモードは $v_2(A_s) \ge v_2(B_s)$ である. 図9はこの物質 の偏光ラマンスペクトルである.上の図は入射光の偏光 がb軸に平行で、散乱光の偏光がb軸に平行、下の図は 入射光の偏光がb軸に平行で, 散乱光の偏光がc軸に平 行という条件で測定されたことを意味している. この物 質の空間群はP2,/cであり、2回軸はb軸に平行であるか ら、図に示すような帰属がなされる.この結果わかるこ とは, v2モードが縮退しているのに対し, v3モードが大 きく分裂していることである.後者の分裂は電子励起状 態とのEMV相互作用に基づくものである.¹⁰⁾誘電異常の 観測されている温度領域において、v2モードは先のα-(BEDT-TTF)₂I₃などとは異なり分裂していない. つま り、不均化していないようである。ただし、線幅が広く 小さな不均化が発生しているかもしれない。あるいはゆ らぎとして存在しているかもしれない. これらの問題に ついてはさらに実験を積み重ねるとともに現在検討中で ある.

4. おわりに

分子導体では原子に代わって分子が伝導電子を提供 し、電子あるいは正孔が分子から分子へと遍歴してい る. 分子は分子内振動という内部自由度をもっているた めに,分子の価数に敏感な分子内振動を分子の価数を検 出するための探針として使用することができる. した がって,ラマン分光法や反射分光法は振動モードの帰属 とその分裂の挙動を理解できれば,電子状態を知るため の有力な道具になりうる. 4つの物質について,絶縁相 の電子状態を知るうえでラマン分光法が有用であること を例示した. 冒頭に述べたダイマーモット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂X(X=Cu₂CN₃, Cu[N(CN)₂]Cl)の強誘電 性とラマン分光の研究は現在進行形である. 次年度の報 告に詳しく掲載する予定である. 共同研究に参加してい ただいた方々に感謝の意を表する. 最後に,κ型BEDT-TTF塩の実験については,豊田理研の石黒陸雄,川合祐 三両氏のご支援をいただいた.本研究はJSPS科研費 22550134の助成を受けたものです.

文献

- ¹ H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature* **173**, 168 (1954).
- ² L.B. Coleman , M.J. Cohen , D.J. Sandman , F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* **88**, 989 (1973).
- ³ Special issue for Molecular Conductor edited by P. Batail, *Chem. Rev.* **104**, No.11, 4887-5737 (2004).
- ⁴ "TTF Chemistry fundamentals and applications of tetrathiafulvalene" edited by J. Yamada and T. Sugimoto, Kodansha, Springer (2004).
- ⁵ J. Wosnitza, "Fermi surfaces of low-dimentional organic metals and superconductors", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- ⁶「強誘電体材料の応用技術」塩崎忠監修,シーエム シー出版 (2001)
- 7「強誘電体デバイス」内野研二,森北出版 (2005)
- ⁸ S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, *Nature* **463**, 789 (2010).
- ⁹ T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, and H. Taniguchi, *J. Phys. Chem.* B109, 15226-15235 (2005).
- ¹⁰ M. J. Rice, *Solid State Commun.* **31**, 93 (1979).
- ¹¹ A. Paineli and A. Girlando, *J. Chem. Phys.* **84**, 5655 (1986).
- ¹² K. Yamamoto and K. Yakushi, J. Phys. (France) 114, 153 (2004).
- ¹³ S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoti, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishio, and K. Kajita, *Chem. Commun.* **2454** (2004).
- ¹⁴ S. Kimura, H. Suzuki, T. Maejima, H. Mori, J. Yamada, T. Kakiuchi, H. Sawa, and H. Moriyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1281** 456 (2006).

- ¹⁵ M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura, and H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 024714 (2008).
- ¹⁶ T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, P. Day, *Phys. Rev. B* 77, 205120 (2008).
- ¹⁷ K. Yakushi, *Crystals* **2**, 1291 (2012).
- ¹⁸ J. Merino, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 036404 (2007).
- ¹⁹ S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 011010 (2010).
- ²⁰ N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, *Nature* **436**, 1136 (2005).
- ²¹ N. Ikeda, J. Phys: Condens. Matter **20**, 434218 (2008).
- ²² C. Coulon, S. S. P. Parkin, and R. Laversanne, *Phys. Rev. B* **31**, 3583 (1985).
- ²³ D. S. Chow, F. Zamborszky, D. J. Tantillo, A. baur, C. A. Merlic, and S. E. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1698 (2000).
- ²⁴ P. Monceau, F. Ya, Nad, and S. Brazovskii, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4080 (2001).
- ²⁵ M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, and M. Masino, *Crystals*, 2, 528 (2012).
- ²⁶ (ρ_R=0.5) N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nis hio, and K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1832 (2002).
- ²⁷ N. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, and Y. Iye, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 543 (2000).
- ²⁸ R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B*67, 224105 (2003).
- ²⁹ T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 113702 (2007).
- ³⁰ K. Yamamoto, S. Iwai S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, and H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 0747009 (2008).
- ³¹ K. Yamamoto, A. A. Kowalska, and K. Yakushi, *App. Phys. Lett.* **96**, 122901 (2010).
- ³² S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 097402 (2007).
- ³³ Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
- ³⁴ M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, *Phys. Rev. B* 82, 125119 (2010).
- ³⁵ M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 063707 (2010).
- ³⁶ C. Hotta, *Phys. Rev. B* **82**, 241104 (2010).

ソフトマターの界面レオロジー

土 井 正 男*

Interfacial Rheology of Soft Matter

Masao Doi*

Rheology usually focuses on flow and deformation of material in the bulk. In many applications, flow and deformation taking place near interfaces are also important. For example, the behaviour of adhesion and friction of rubbery material are determined by the dynamics of the material near the contact line or the interfaces. Here I discuss several phenomena in which the rheology near the interfaces are important. It is emphasized that such interfaces usually involve various mesoscale stuctures (cavitation and fibrilation), and that they are important in the macroscopic behaviour of the interfaces.

1 界面レオロジーとは

液体と気体の界面(つまり液体の表面)や、液体 と固体基板の界面、などにおける物質の変形や流動 の問題は、バルクのレオロジーと同じくらい重要な 問題である。例えば、基板上にたらされた液滴がど う濡れ広がるかという問題(図1a)や、傾けた基板 上を液滴がどう垂れ下がるかという問題(図1b)を 流体力学によって解こうと思うと、基板と液体の界 面での境界条件や、その界面の外周部(接触線)の 境界条件が必要である。また、ゴム状の粘着剤を基 板に押し付けたとき粘着剤がどのように変形して行 くか(図1c)、基板上のゴムをずらしたときのゴムの 変形がどうなるかという摩擦の問題(図1d)におい ても、同様の境界条件が必要である。

単純液体の場合については、(a),(b)の問題は、 古くから研究されており、最近出版された本の中で も、詳しく議論されている[1]。しかし、液体の中に、 高分子やコロイド粒子が分散しているときには、こ れらの現象がどのようになるかについては、まだ研 究が多くない。(c)に示した粘着・剥離の現象はゴ ムのような弾性体の、濡れ、すべりの問題とみなす ことができる。この現象についてレオロジーの現象 論や分子論の立場からの研究が行われるようになっ たは比較的最近である[2]。界面での境界条件やそれ にともなう界面近くの変形と流動を研究する学問を 界面レオロジーと呼ぶことにする。

界面レオロジーは、粘着、接着、塗布、乾燥、印刷な どの多くの工業的な問題と関連して重要であるが、バル

2013年3月6日 受理 *豊田理化学研究所フェロー クのレオロジーに比べてずっと研究は少ない。私たち は、界面近くでの高分子や界面活性剤を含むソフトマ ターの流動現象を研究しているが、分からないことのほ うが多い。ここでは、その中の幾つかの研究を紹介す る。

2 球形ゴムと基板の粘着と剥離

粘着性の球形ゴムを基板に押し付け、引き離した ときの変位と力の関係は古くから調べられている。 Johnson-Kendall-Roberts は、Herzの接触理論に界面 エネルギーを考慮すると次のようになることを示し た (JKR理論)[3]。



図1:界面レオロジーが重要となる現象(a)液滴の濡れ、(b)斜
 面上の液滴の転落(c)粘着と剥離、(d)摩擦

$$F = \frac{Ka^3}{R} - a^{3/2} (6\pi Kw)^{1/2}$$
(2)

ここで、Rは球の半径、aは接触領域の半径、dは変位(押し込み距離)、Kは弾性率であり、wはゴムと 基板の界面エネルギーである。

我々はPDMSの微小球(半径400 μm)をガラスに 押し付けたときの球の変形と力の測定を行いJKR理 論の検証を行なった[4]。図2に基板に対してゴム球 を押し付けたときの変位と応力、およびそのときの 球の変形の様子を示す。押し込み、引き離しのサイ クルを3回繰り返すと力はA→B→C→Bのように 変化する.最後に引き離しを続けると、C→D→Eの ように変化し、E点で剥離する。押し込みの距離dが 同じであっても、押し込み時と引き離し時の力が異 なっているので、JKR 理論が仮定するように、系は 平衡にはないことは明らかである。そこで、粘着エ ネルギーwが接触線の速度aの関数であると仮定し て、式(1)より、見かけの粘着エネルギー wapp を求 め、その結果を式(2)に代入して、力を計算すると いうことを行なった。図3に示すように、計算値と実 験値とは良く一致することが分かった。図.4に、こ のとき求められたwappを、接触線の速度V=aの関数 として表している。V→0のときのwappの値は、平衡 粘着エネルギー wea に対応している。押し込み (à > 0)のときには、wappの値はweqより小さいが、引き離 し (a < 0) のときには w_{app} は w_{eq} にくらべて数十倍も 大きくなる。また、図.4よりwappは、接触線の速度だ けの関数であり、Vが同じであれば、どれだけの速度 で球を押し込んだかには依らないことが分かる。

ゴムは、粘弾性体であるので、外から加えた仕事は、 バルクの中に熱エネルギーとして散逸されるが、上の解



図3: 基板にゴム球を押し付けたとき、みかけの粘着エネルギーを 用いて計算した力(黒丸)と、実測値(実線)の比較



図4: みかけの粘着エネルギー w_{app}の接触線速度依存性。押し込み 速度を10 µm/sから800 µm/s までのいろいろな値に変えたと きの実験値を示してある。

析結果は、バルクの中のエネルギー散逸は、ほとんど接 触線の近傍で起こっており、その影響は粘着エネルギー として表すことができることを意味している。すなわ



図2: 基板に球形のゴムを押し付けたときの押し込み距離dと力Fの関係(左図)、およびそのときの ゴムの変形(右図)

ち、接触線が後退するときの接触線の速度は次の式で与 えられる。

$$2\pi a w_{app}(\dot{a}) = \frac{\delta U}{\delta a} \tag{3}$$

ここで、Uは系の弾性エネルギーであり、δU/δaは、 接触半径を変化させたときの弾性エネルギーの変化 を表す。この式は、ゴムと基板の接触線の運動を決 める式である。

2 粘着剤の剥離

粘着剤は、非常に軟らかなゴムからできているが、 粘着テープと基板の剥離においては、さらに複雑な ことがおこる。粘着テープの接着エネルギーは、基 板にはりつけたテープを一定速度ではがしたとき、 テープの単位面積をはがすのに必要な仕事として定 義される(図5(a)参照)。力Fを加えてテープを速度 をV,で引っ張ったとき、はがれた部分の進行速度がV であったとすると、Wapp=FV,/(Vh)(hはテープの幅) で与えられる。粘着テープのWappは、平衡の界面エネ ルギーの何千倍も大きくなる。これは、テープをは がすとき、図5(b)のように、接触線の近傍でキャビ ティやフィブリルができており、これらの構造を作 るために大きなエネルギーが費やされるからである。



図5: (a) 粘着テープの見かけの粘着エネルギーの評価法 (b) その ときの接触線近傍の様子

粘着剤の引き離しのときにみられるキャビティの成長 過程を見るために我々は、2枚の固体基板の間に粘着剤 をはさみ、基板を引き離したときのキャビティの成長の 様子を観察した[5]。粘着剤の直径は5mm 厚みは300 µmである。結果の概略を図.6に示す。基板を一定速度 で引き離したときの、応力の変化を(b)に、そのとき の構造の変化を(c)に示す。

- A 基板を引き上げると、粘着剤は、体積を一定に保 とうと内側に縮む。このとき、粘着剤内部に大き な負圧が生じ、これが応力の急激な増大をもたら す。
- B 生成された負圧により、粘着剤内部にキャビティ

が発生する。キャビティの例を(a)に示す。キャ ビティが発生すると、粘着剤の見かけの体積は増 大するので、負圧は減少し、応力も減少する。

- C 基板がさらに引き離されると、粘着剤は基板方向 に引き伸ばされるので、応力はふたたび緩やかに 増大する。
- D 引き離しが進むと、粘着剤は基板から剥離してし まうので応力は0となる。

平行な基板を引き離したときの様子は、粘着剤内部の負 圧の分布と、キャビティの成長、粘着剤の伸張応力など を考慮することによって、モデル化することができる。 このようなモデルにより、粘着剤のレオロジー的な性 質、引き離し速度を与えたときの応力の計算が可能に なっている[6]。



図6: (a) 薄い粘着剤を二つの平行な基板のあいだに挟み、基板間 の距離を大きくしたときに観察されるキャビティ、(b) 引き 離し距離と力の関係(c) そのときの粘着剤のなかの構造変化

4 両面テープの剥離

基板にはさまれた薄い粘着剤を引き離したときの、応 力・歪み曲線は、図6(b)に示すような、鋭い極大とゆ るく増加する山を持つ特徴的な曲線となる。両面テープ はこのような特性をもつ粘着剤を中芯と呼ばれるテープ をはさんで2枚張り合わせたものである。

両面テープの引き離しにおける中芯の役割を調べるために、両面テープを平行な基板に貼り付け、基板をひきはなしたときの応力・歪み曲線とそのときの粘着剤層の伸びの様子を調べた[7]。結果の概略を図7に示す。

上下の粘着剤層が同じ材質、厚さであっても、両面 テープを引き伸ばしたときには、初期には、片方の層の みが伸びて、他方は伸びないという非対称な伸びが観察 される。このとき、テープ全体にわたって片方の層が伸 びるわけではないので、図に示すように中芯が曲がって いるのが見られる。後期になると、非対称な伸びは解消 され、両方の層が共に伸びる対称な伸びに変わる。この ような非対称・対称の転移は、粘着剤層の非線形の応



図7:両面テープを平行な基板の間にはさみ、基板間の距離を変えたときの応力の測定値とそのときの粘着剤の変形の概略図

力・歪み曲線に原因がある。実際、図6(b)に示すよう な非線型ばねの直列につないだ系では、歪みが小さいと きには、Aの状態とCの状態が共存する非対称伸びの状 態が安定であるが、歪みが大きくなると、Cの状態が共 存する対称伸びの状態が安定になることが示される。し たがって、非対称・対称の転移がスムーズに起これば、 両方の粘着剤層が有効に働き、剥離に要する仕事が大き くなる。このような非対称・対称転移を引き起こすとき に中芯の機械的な性質が重要となる。実際、中芯の厚さ を厚くすると、上記の現象は観察されず、両方の層が伸 びることのないままテープの剥離が起きることが見られ る。

5 粘着性ゲルとガラス基板のすべり

最後に、界面レオロジーのもうひとつの重要テーマで ある摩擦について述べる。接触させた二つの固体の表面 がすべるときに滑り面を介して力を及ぼしあう現象が摩 擦である。摩擦の原因は接触している固体の間に働きあ う原子間の力であるが、二つの固体の表面がすべて接触 しているわけではなく、真実接触面積はそれに比べて ずっと小さいことが知られている[8,9]。摩擦の現象を 理解するには、真実接触面積が、どのような条件で決ま るかを知らなくてはならない。

固体の間の真実接触面積の測定は特別な装置が必要で あるが、軟らかなゴム(ゲル)と固体の滑りにおいて は、はがれている部分をマクロな実験で観察することが できる[10]。

図8に示すように、厚さ5mm程のゲル試料をガラスの 上で滑らせると、はがれている部分と接触している部分 の運動を観察することができる。ゲルの上部には、伸び ない高分子フィルムが張られており、このフィルムに よって、ゲルの上部は固定されているので、基板を右方 向に動かすと、ゲルにはずり変形が加わる。ずりが大き くなると、図8に示すように、左側のゲルが基板からは がれ、はがれた部分が右方向に移動する。はがれた部分 が移動する波はSchallmach波と呼ばれており、ゴムの ような軟らかな弾性体と、硬い基板の摩擦でよく見られ る。

はがれた部分と接触している部分の境界線は、接触線 に相当している。接触線は、図の左端より、引っ張り方 向に垂直な線として表れるが、右に進むにつれ、湾曲し はじめる。引っ張り速度Vが大きなときには、接触線は そのまま、右に抜けるので、はがれた領域はストライプ 状の形状を取る。引っ張り速度Vを小さくすると、接触 線は、分裂して、閉じた泡のようなはがれ部分を作る。 泡は、複雑に形状を変え、合体分裂を繰り返しながら基 板上を移動する。その例を図9(a)に示す。泡の複雑な運



図8: 高分子フィルムを張った軟らかなゲルをガラス基板の上にお き、高分子フィルムを引っ張ったときに見える Schallamach 波



図9: (a) 図8の配置で、ガラス基板の速度を小さくしたときにみえる、はがれ領域のパターン (b) そのときロードセルにかかる力の実測値(実線)と接触時間分布から計算した力の計算値(点 線)(c) ゲルの各点における歪み量の空間分布

動にともない摩擦力は図9(b)に示すような複雑な時間 変化を示す。

はがれた部分の映像から、ゲルの各点が基板に接触を 始めてから現在に至るまでの時間(接触時間)を求める ことができる。ゲルの基板と接触している部分には、一 定のずり速度のずり変形が加わっていると仮定すると、 接触時間から、ゲルの各部分のずり歪の大きさを求める ことができる。これを図9(c)に示す。明るい色の部分に は大きな歪みが貯まっている。ずり歪から、基板の各点 にかかるずり応力が求められるので、これを基板の全面 積について積分すると、基板にかかる摩擦力を計算する ことができる。図9(b)には、このようにして計算した 摩擦力の計算値と実測値の比較が示されている。二つの カーブの山や谷の位置や大きさは良く一致している。し たがって、接触時間の分布より、ゲルの各点に加えられ た歪みエネルギーを推測することができる。

このような、摩擦面における歪みの解析は、摩擦の研 究だけでなく、地球科学的にも興味がもたれている。プ レートの運動によって、歪みがたまり、界面が大きくす べることが地震を引き起こしている。ゴムの摩擦の研究 は、地震学的にも興味がもたれている。

6 界面の多階層性

連続体力学から見ると界面は、2次元的な広がりを もった空間にすぎないが、材料科学からみると、界面は 無限に広がる階層を持った世界である。例えば、図10 にしめす摩擦の問題を考えよう。マクロに見て平らな固 体の表面もミクロにみれば、凹凸がある。接触部分の間 に働きあっている力は一定ではなく、空間分布がある。 材料科学的には、界面といっても、たくさんのスケール の階層があり、異なる分野で研究されてきた。一口に界 面といっても、その意味するものは一つではなく、問題 としているスケールによって、あるいは研究者によっ て、ずいぶんと違っている。摩擦を理解するためには、 ミクロスケールの問題だけではなく、メソスケールのレ ベル、マクロスケールのレベルを総合的に考える、多階 層的な視点が必要である。



図10: 摩擦現象の多階層性

参考文献

- [1] P.G. de Gennes, F. Brochard, D. Quere "Capillarity and Wetting Phenomena" Springer (2004) 奥村剛 訳「表面張 力の物理学」吉岡書店
- [2] L. Leger and C. Creton, Phil. Trans R. Soc A 366 (2008) 1425.
- [3] K L Johnson and K Kendall and A D Roberts Proc. Roy Soc London A 324 (1971) 301.

- [4] Y. Morishita, H. Morita, D. Kaneko, M. Doi Langmuir 24 (2008) 14059. Y. Morishita, H. Morita, M. Doi, J. Phys. Soc.. Jpn, 78 (2009) 114802.
- [5] T. Yamaguchi, K. Koike and M. Doi Euro Phys. Lett,. 77, (2007) 64002.
- [6] T. Yamaguchi, H. Morita, and M. Doi Euro Phys. J E
 20, (2006) 7. T. Yamaguchi, and M. Doi, Euro Phys.
 J. E 21 (2006) 331.
- [7] H. Muroo, T. Yamaguchi, Y. Sumino, and M. Doi, Phys. Rev. E 85, (2012) 061802.
- [8] J. Israelachvili Intermolecular & Surface Forces, Academin Press (1991)
- [9] Bo N. J. Persson S "liding Friction" Springer (2000)
- [10] T. Yamaguchi, S. Ohmata and M. Doi J. Pjhys. Condens. Matter 21 (2009) 205105. M. Morishita, M. Kobayashi, T. Yamaguchi, and M. Doi J. Phys. Condens Matter 22 (2010) 365104.

カーボンナノチューブの励起状態における多体効果と光学応答

中村新男* 小山剛史** 志水 聖**

Many-Body Effects of Exited States and Optical Response in Single-Walled Carbon Nanotubes

Arao NAKAMURA,* Takeshi KOYAMA,** and Satoru SHIMIZU**

The optical properties of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are governed by excitonic responses due to the one-dimensional (1D) character of nanotubes. In 1D systems, the Coulomb interaction between an electron and a hole is enhanced to a remarkable extent, and the screening of Coulomb interaction by free electrons is reduced. As a result, excitons with a large binding energy are formed for both semiconducting and metallic SWNTs. Due to such enhanced Coulomb interactions, many-body interactions among electrons, holes, excitons and their complexes play an important role in optical response in SWNTs. In this study we report exciton dynamics in semiconducting SWNTs with high density excitations and dynamical processes of trions (charged excitons) in highly p-doped semiconducting SWNTs. In highly excited (6,4) SWNTs with a diameter of 0.69 nm, femtosecond transient absorption measurements reveal the efficient Auger recombination due to exciton-exciton scattering. The Auger recombination coefficient is as high as $(4.3\pm1.8)\times10^{11} \,\mu\text{m s}^{-1}$, which is about 4×10^3 times larger than that in CdSe nanorods with a diameter of 4.6 nm. Since the initial exciton number created in a nanotube is saturated at high excitation densities by the efficient Auger process, the Mott transition of excitons is suppressed. In (6,5) SWNTs with a hole density of 0.97 nm^{-1} , a trion is formed from an exciton and a free hole with a time constant of 60 fs, and decays in 440 fs. The hole density dependence of the formation time yields a formation rate of 1.7×10^{13} nm s⁻¹. From the linear dependence of the trion decay rate on the hole density, it is found that the trion decay is governed by both a trion-hole Auger recombination process and an internal Auger recombination process. The observed high efficiencies of Auger processes dominate over the radiative recombination rate of trions, which is the intrinsic nature of excitonic complexes in SWNTs.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブはグラファイトのシート (グラフェン)を丸めた円筒状の物質であり,二本の チューブが入れ子になったチューブを二層カーボンナノ チューブ,さらに多数のチューブから構成される場合を 多層カーボンナノチューブと呼ぶ.グラフェンの電子状 態は二次元的であるが,チューブの直径が1~数nmで あるために電子の波長の整数倍が周長に等しくなる条件 で運動量(波数)が量子化されて電子の運動はチューブ 軸方向の一次元的になる.その結果,チューブ軸方向で は電子状態は分散のある一次元バンドになり,直径が小 さいほどその一次元性が強くなる.グラフェンを構成す る六方格子の基本格子ベクトルa,bを用いて,カイラ ルベクトルCを

2013	₣3月	1日	受理	
*曹	田理仆	学研	究所フ	エロー

^{**}名古屋大学大学院工学研究科

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \equiv (n,m) \tag{1}$$

と定義すると、単層ナカーボンナノチューブの立体構造 は、nとmを整数として (n,m) で一意に決まる.チュー ブの周長Lは

$$L \equiv |\mathbf{C}| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \tag{2}$$

であり, 直径Dは

$$D = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} / \pi \tag{3}$$

で与えられる¹⁾. ここで, $a=|\mathbf{a}|=|\mathbf{b}|=0.249$ nm である. 従って, カイラル指数 (カイラリティ) と呼ばれる (n,m) が与えられるとその直径が決まることになる. さ らに, カイラル指数に対応して金属または半導体のバン ド構造が決められる. n-mが3の倍数のとき金属型, そ れ以外では半導体型のバンド構造になる. 図1(a)に示さ れるように, 質量が0になるグラフェンの電子に由来す る直線状のバンドはE=0で有限の状態密度をもつので、 このナノチューブは金属となる.図1(b)は半導体型の バンド構造を示し、主な伝導帯、価電子帯はそれぞれ3 つのバンドから構成される.電子状態が一次元的である ために、状態密度は $1/\sqrt{E}$ に比例し、バンド端で van Hove特異性を示す.



図1:カーボンナノチューブのバンド構造と光学遷移.(a)金属,
 (b)半導体.

光学遷移は、図1の矢印で示されるようにチューブ軸 方向の偏光に対して許容遷移となる.光励起された電子 と正孔はクーロン引力によって束縛状態である励起子を 形成する. 金属チューブのバンド間の遷移をM₁₁遷移と 呼び、半導体チューブの1番目の価電子帯と伝導帯によ る励起子遷移をE₁₁,2番目の価電子帯と伝導帯のそれ をE22, 3番目の価電子帯と伝導帯のそれをE33遷移と呼 ぶ.理想的な一次元系では励起子の束縛エネルギーは発 散するが、現実の系では発散が抑えられて大きな束縛エ ネルギーをもつ励起子が安定化する. 束縛エネルギーは カイラリティに依存し、半導体の(6,4)チューブ;420 meV, (7,5) $f = - \vec{7}$; 310 meV, (9,4) $f = - \vec{7}$; 380 meVなどである²⁾. これらの値は室温の熱エネル ギーに比べて1桁以上大きいので、室温における光学遷 移とそれに伴う光学特性は励起子効果に支配されてい る.よく知られたGaAsなどの化合物半導体では、束縛 エネルギーは4~30 meV であるため液体窒素以下の低温 で励起子効果が重要になる.

金属には多数の自由電子が存在するために電子-正孔 間のクーロン相互作用が遮蔽されるので,光学遷移には 励起子効果が現れない,あるいは励起子は安定に存在し ないと言われている.しかし,金属ナノチューブでは一 次元性のために遮蔽効果が抑制されるので,50~100 meVの束縛エネルギーをもつ励起子が形成される.反 射スペクトル³⁾ や共鳴レーリー散乱⁴⁾の実験から励起子 の存在が確かめられている.従って,図laのM₁₁遷移は 正確には励起子遷移である.通常の測定法では励起子か らの発光を観測することは困難であるが,筆者らはフェ ムト秒時間分解分光を用いて,励起子の寿命は自由電子 との衝突イオン化のために約40 fsという非常に短い寿 命になることを明らかにした⁵⁾.

一方、半導体ナノチューブに電子または正孔をドープ した系においてもクーロン相互作用の遮蔽効果が抑制さ れるために励起子は安定に存在し、ドープ濃度に依存し て励起子とキャリヤの多体的な相互作用が現れることが 期待される.電子や正孔がドープされた半導体量子井 戸、量子ドットでは、電子または正孔と励起子が結合し たトリオン(荷電励起子)が形成されることが知られて いる⁶⁻⁸⁾.励起子が水素原子と類似であると同様に、こ れは水素イオンH⁻,H²⁺に類似の複合粒子である.化合 物半導体のトリオン束縛エネルギーが数meVであるの に対し、半導体ナノチューブでは約50 meVになること が最近の研究により明らかになっている⁹⁻¹¹⁾.

半導体ナノチューブを強く光励起すると、励起子間の 相互作用が重要になる.2個の励起子が結合した励起子 分子の存在が予測されていたが、発光や単純な過渡吸収 の実験からは励起子分子は観測されていなかった。しか し、ごく最近になってフランスのグループの詳細な非線 形分光の実験によって半導体ナノチューブの励起子分子 が観測された¹²⁾.励起子分子形成の密度よりさらに高密 度に励起すると, 励起子系が金属化することが期待され る.水素原子気体を高密度にして原子間距離を小さくす ると、絶縁体であった系が金属化する可能性が古くから 議論されている. N.F. Mottが提唱したので、これは モット転移と呼ばれている.しかし,現実の励起子系で は 励起子同士の衝突に伴ったオージェ再結合過程によ る励起子消滅が起こるので、モット転移はこの消滅過程 との競合になる. このような多体的な相互作用による オージェ過程は、キャリヤ・励起子・トリオン相互作用 が重要なキャリヤドープ半導体ナノチューブにおいて顕 著になると思われる.本稿では,強く光励起された半導 体ナノチューブにおける励起子 - 励起子オージェ過程と それに伴う非平衡フォノンの緩和ダイナミクス、および 正孔がドープされた半導体ナノチューブにおける励起子 からトリオンの生成過程とトリオンのオージェ過程につ いて報告する.

2. 強励起(6,4) ナノチューブの励起子オージェ 再結合過程と非平衡フォノンの緩和

2.1 吸収スペクトルと発光ダイナミクス

本実験では、二層ナノチューブ分散溶液に超音波照射 して外層ナノチューブから単層ナノチューブを引き抜

き、さらに超遠心分離した単層ナノチューブ試料を用い た. 単層ナノチューブは水溶液中においてコール酸ナト リウムで孤立分散になっている.図2は室温における吸 収スペクトルを示す¹³⁾. 種々のカイラリティをもつナノ チューブの励起子遷移による吸収帯が観測され、これら は1.6 eV 以下のエネルギー領域ではEu遷移, それ以上 ではE22遷移による励起子吸収である. この試料では (6.5) 半導体チューブによる吸収が最も強く観測され、 このチューブの含有量が多いことがわかる.本研究では 直径が0.69 nmの(6,4)半導体ナノチューブに注目す る. 1.55 eVのフェムト秒パルス光で励起し、E11遷移エ ネルギー(1.41 eV)で測定した励起子発光の減衰曲線 を図3に示す¹³⁾.パルスあたりの励起光子密度は3.3× 10¹³ photon/cm²であり、オージェ再結合過程が起きる閾 値の約1/5の励起密度である.減衰挙動は2成分の指数 関数で解析できる非指数関数減衰を示し、速い減衰時定 数 $\tau_{\rm f}$ = 7.0 ps, 遅い減衰時定数 $\tau_{\rm s}$ = 24 ps である. 励起子 の捕獲中心の濃度がナノチューブによって異なるために



図2: 半導体カーボンナノチューブの吸収スペクトル(室温). E₁₁ 遷移領域:1.0~1.6 eV, E₂₂遷移領域:1.6~2.9 eV. ポンプ・ プローブ分光におけるポンプ光とプローブ光のエネルギーを 図中に示す.



図3: (6,4) 半導体ナノチューブのE₁₁励起子発光の減衰曲線. 実 線は,速い減衰成分(破線)と遅い減衰成分(一点鎖線)で 合わせた2成分指数関数解析の結果である.

寿命に分布が生じ、ナノチューブの集合体としての減衰 挙動は非指数関数になる¹⁴⁻¹⁶⁾.すなわち、励起子の再結 合過程は輻射過程ではなく、無輻射中心に励起子が捕獲 される無輻射過程で支配されている.

2.2 過渡吸収の減衰挙動とその解析

励起子間相互作用を調べるために、ポンプ光強度を広い範囲で変えて励起子を高密度に生成し、励起子吸収の 変化を観測した.これはポンプ・プローブ分光と呼ば れ、本実験に用いたレーザーシステムはチタンサファイ アレーザー発振器、再生増幅器、2台の光パラメトリッ ク増幅器で構成されている.パルス幅は120 fs、繰り返 し周波数は1 kHzである.ポンプ光のエネルギーは (6,4) ナノチューブのE₂₂遷移に対応する2.10 eV、プ ローブ光はE₁₁遷移に対応する1.41 eVである.ポンプ 光で生成されたE₂₂励起子状態からE₁₁励起子状態へ緩和 時間は40~60 fsであるので^{5,17)}、ポンプ光で生成された E₂₂励起子はパルス幅の時間内でE₁₁励起子状態へ緩和し



図4: (6,4) 半導体ナノチューブにおける E_{11} 励起子遷移の吸収係 数変化 $-\Delta \alpha / \alpha$ の減衰挙動. (a) ポンプ光の励起光子密度は, 下から0.024, 0.072, 0.12, 0.48, 0.72, 0.95, 1.2, 2.4, 4.8×10¹⁵ photon/cm²である. 挿入図は0~1 nsの時間領域に おける減衰挙動である(2.4×10¹⁵ photon/cm²). (b) 2分子 オージェ過程モデルによる解析結果を実線で示す. 解析に用 いた励起子減衰レート(γ), オージェ再結合レート(C_A), 初期励起子数の平均値(π_0)を図中に示す.

ている.図4aは、(6.4)ナノチューブのEu励起子に対 する吸収係数の変化分-Δα/αの減衰曲線である¹³⁾.ポン プ光のパルス波形にほぼ追随して $-\Delta \alpha / \alpha$ が立ち上がり, ~3 psまで高速に減衰するが、励起光子密度が高い場合 には~1 nsまで続く遅い減衰成分が観測される(挿入 図). 励起光子密度を2.1×10¹³ photon/cm²から4.8×10¹⁵ photon/cm²へ増加させると、0~1 ps付近における吸収 減少が増加し、吸収減少の回復は速くなる。一般に、強 いポンプ光の照射によって吸収係数が減少する原因とし て次の3つのメカニズムが知られている.1) ポンプ光 によって生成された励起子が存在するためにプローブ光 に対する励起子遷移が阻害されて振動子強度が減少す る、2) ポンプ光で励起されたキャリヤや励起子による 長距離のクーロン相互作用と短距離の交換相互作用に よって吸収スペクトルのブロードニングやシフトが起こ る、3)励起子緩和に伴って放出されたフォノンと励起 子の相互作用によって吸収スペクトルのブロードニング やシフトが起こる.1)のメカニズムの場合, -Δα/αの 時間変化は励起子数の減衰に対応する. このメカニズム を仮定すると、図4aに見られる振る舞いは、2個の励起 子の衝突により一方の励起子が再結合し、そのエネル ギーによって他方の励起子をE22励起子状態へ励起する 2分子オージェ過程を示唆している.

観測された – $\Delta \alpha / \alpha$ の時間変化を次のモデルで解析する. 1本のナノチューブに励起される励起子数はナノ チューブによって異なる値をもつと考えられる. n個の 励起子が励起されたナノチューブを時刻tで見出す確率 密度を $\rho_n(t)$ とすると, そのマスター方程式は次式で書か れる¹³⁾.

$$\frac{d}{dt}\rho_n(t) = \left(\gamma + \frac{1}{2}nC_A\right)(n+1)\rho_{n+1}(t) -\left[\gamma + \frac{1}{2}(n-1)C_A\right]n\rho_n(t)$$
(4)

ここで、 γ はオージェ過程がない場合における励起子減 衰レート (s⁻¹)、 C_A はオージェ再結合レート (s⁻¹) であ る、ナノチューブあたりの平均励起子数 $\bar{n}(t)$ は

$$\overline{n}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} n\rho_n(t) \tag{5}$$

で与えられる. さらに, $\rho_n(t)$ の初期分布はポアッソン分 布に従うと仮定する. すなわち,

$$\rho_n(t) = \frac{\overline{n}_0^n}{n!} \exp(-\overline{n}_0) \tag{6}$$

ここで, n₀はナノチューブあたりの初期励起子数の平均 値であり,吸収断面積と励起密度の積で与えられる.上 式の初期条件を用いると,(5)式の解は次式で与えられ る 13)

$$\overline{n}(t) = \sum_{i=1}^{\infty} (z+2i-1)\overline{n}_0^i \times \exp\left[-\overline{n}_0 - \frac{1}{2}\right] C_A i(z+i-1)t$$

$$\times \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\overline{n}_0^j \Gamma(z+i+j)}{J! \Gamma(z+2i+j)}$$
(7)

ここで、 $z = 2\gamma/C_A$ である.

(7) 式と $-\Delta \alpha / \alpha \propto \bar{n}(t)$ の関係を用いて、 $-\Delta \alpha / \alpha$ の実験 曲線にフィットさせた結果が図4bの実線である¹³⁾. 最 も実験結果を再現する元を励起光子密度の低い順に図 中に示した. 励起光子密度が1.2×10¹⁴ photon/cm²以下 では測定された全時間領域で実験曲線がほぼ再現されて いるが、それ以上の励起光子密度の場合には~1 ps以上 の領域で計算と実験の不一致が顕著になる. この結果 は、観測された $-\Delta \alpha / \alpha$ に対して、 $\bar{n}(t)$ に依存しない成分 が関与していることを示唆している.励起子密度を反映 した発光ダイナミクスは時定数~24 psで減衰しているの で、~1 nsでは励起子は消滅してほとんど存在しないと 考えてよい.オージェ過程でE22励起子状態などの高い エネルギー状態に励起された励起子はフォノンを放出し てE11励起子状態に緩和する.(6,4)ナノチューブのE11 励起子のエネルギーは1.41 eVなので、1個の励起子の 緩和によって約7個のGフォノンが放出されることにな る. このような非平衡光学フォノンと励起子の相互作用 によって吸収スペクトルのブロードニングやレッドシフ トが誘起されるので、プローブ光のエネルギーにおける 吸収係数が減少すると考えられる.これは先に述べた3) のメカニズムに相当する.非平衡光学フォノンは音響 フォノンに崩壊してフォノン系として準熱平衡状態にな



図5: (6,4) 半導体ナノチューブのE₁₁励起子発光の減衰曲線と解 析結果. 2分子オージェ過程による励起子消滅と非平衡フォ ノン効果を考慮した解析結果を実線で示す. n₀の値は、低い 励起光子密度から順に2, 4, 7, 9, 12, 14, 16, 22, 25, 29である.

る. この緩和時間を τ_p として非平衡フォノンの寄与を考慮して, $-\Delta \alpha / \alpha$ を次式で書くことにする¹³⁾.

$$-\Delta \alpha / \alpha = a \,\overline{n}(t) + b \overline{n}_0 \exp(-t/\tau_p) \tag{8}$$

ここで、非平衡フォノン数は初期励起子数に比例するの で \bar{n}_0 を指数関数の係数として考慮した.上式に基づいて 解析した結果を図5に示す¹³⁾.解析に用いたパラメー ター C_A の 値 は5.7×10¹¹ s⁻¹, τ_p の 値 は45.3 ps, *a*は 0.0181, *b*は0.0018, \bar{n}_0 の値は励起光子密度に依存して 2から29の値である.測定されたそれぞれの励起光子密 度に対して、全時間領域で実験と計算は非常によく一致 する.

2.3 考察

オージェ再結合レートを $C_{A} = 5.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ とすること によって,全ての励起光子密度に対して減衰挙動を再現 することができた. この値はこれまでに報告されている ナノチューブの値 $(1.9 \times 10^{11} \text{s}^{-1} \sim 1.6 \times 10^{12} \text{s}^{-1})$ にほぼ 一致する¹⁶⁻¹⁹⁾.本実験で用いたナノチューブの平均長は 760±320 nmであるので、オージェ係数の値は(4.3± 1.8)×10¹¹µm s⁻¹となる. この値を一次元半導体である CdSeナノロッドと比べると、ナノチューブのオージェ 係数ははるかに大きい値であることがわかる.直径が 4.6 nm, 長さが22~44 nmのCdSeナノロッドのC_Aの値 は $1.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. オージェ係数は $1.1 \times 10^8 \mu \text{m s}^{-1}$ であるの で²⁰⁾, ナノチューブのオージェ係数はその約4000倍大 きな値になっている. ナノチューブの場合, 励起子の質 量が~0.2moでありCdSeの~2.6moに比べて軽いこと, 直径が0.69 nm なので一次元性が強くなり励起子 – 励起 子散乱レートが高くなるために、オージェ係数が大きな 値になると考えられる.

 1本のナノチューブに生成される平均励起子数と励起 光子密度の関係を図6に示す¹³⁾. 励起光子密度が2.4×
 10¹³~1.2×10¹⁴ photon/cm²の範囲では, n₀は励起光子密 度にほぼ比例して増加する. この傾きから励起光に対す



図6:初期励起子数の励起光子密度依存性. 挿入図は0~6×10¹⁴ photon/cm²における拡大図.

る吸収断面積が求まり、(6.4) ナノチューブのEn遷移 に対する吸収断面積の値は (5.4±2.4)×10⁻¹⁸ cm² であ る. 一方, 4.8×10¹⁴ photon/cm²以上の励起光子密度で は、 no は比例関係から大きく外れて飽和を示す. 最も高 い励起密度(4.8×10^{15} photon/cm²)の場合, \bar{n}_0 が励起 光子密度に比例すると仮定するならば 元 は約300 個にな るが、実際に観測された値は29個である.このとき、 長さが760 nmのナノチューブにおける励起子間の平均 距離は約26 nmになる.励起子間の相互作用によって励 起子が不安定になる励起子モット転移は、励起子サイズ 程度の距離に励起子同士が近づいたときに起こると言わ れている. 半導体ナノチューブの励起子半径は1~3 nm であるので、本実験の最高励起密度においてもその平均 距離はモット転移密度に対する距離の約1/10である.す なわち、カーボンナノチューブではオージェ過程が高い 確率で起こるために、モット転移が抑制されていること がわかった.

吸収減少-Δα/αの時間変化の解析において非平衡フォ ノンによる励起子吸収のブロードニング効果を取り入れ ることによって実験結果を再現することができた.これ までに報告されている研究においても、励起子分布の減 衰時間よりも長い時間領域まで吸収変化が観測されるこ とは知られていたが、その解釈は未解決であった、例え ば、E22励起子の分布寿命は40~60 fsであるのに対して、 ポンプ・プローブ分光で測定されたE22遷移やE33遷移の 励起子吸収の時間変化は数10 psの長い時間領域まで観 測される^{21,22)}. E₂₂遷移の励起子吸収の時間変化を励起 子分布の時間変化に対応させるならば、この結果には矛 盾がある.本研究の解析で求められた非平衡フォノンの 緩和時間(45.3 ps)は、光学型Gフォノンの位相緩和 時間 (~400 fs²³⁾), ラジアルブリージングモード (RBM)の位相緩和時間 (~2.5 ps²³⁾, ~5 ps²⁴⁾) に比べ てはるかに長い. このような長い緩和時間は、非平衡 フォノンが熱浴のフォノンと相互作用してエネルギーを 散逸して準熱平衡状態となり、さらに光励起前の熱平衡 状態に緩和する過程を反映していると考えられる.

3. 正孔ドープ半導体ナノチューブにおける 励起子とトリオンの生成・消滅過程

3.1 試料作製と吸収,発光スペクトルの同定

本研究ではCoとMoを触媒とした"CoMoCAT法"で 作製したナノチューブ粉末を出発原料とし、ゲルカラム クロマトグラフィにより(6,5)半導体ナノチューブを 主に分離・精製した試料を用いた、単層ナノチューブは 界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の水 溶液中に分散している、図7aに分離・精製前後の試料 の吸収スペクトルを示す²⁵⁾.分離・精製前の吸収スペク トルには(6,5)ナノチューブの他に(8,3),(7,5), (8,4) ナノチューブなどの吸収帯が観測されるが,分離・精製によって1.27 eVの(6,5) ナノチューブと1.42 eVの(6,4) ナノチューブによるE₁₁励起子吸収が支配的になっている. さらに,図7bに示されるように,2~3 eVの範囲に金属ナノチューブによる吸収が見られないことからそれらも除去されていることがわかる²⁵⁾.(6,5),(6,4) ナノチューブの含有量は,それぞれ74.1%,20.2%である.SDS分散溶液に塩酸を滴下することによって半導体ナノチューブに正孔を添加した.

図8は塩酸の滴下による吸収スペクトルの振る舞いを 示す²⁵⁾.滴下量の増加に伴って(6,5),(6,4) ナノ チューブのE₁₁励起子吸収は減少するのに対し,1.08 eV と1.20 eVの吸収が増加する.E₁₁吸収ピークエネルギー からのエネルギー差は、それぞれ0.19 eV,0.22 eVであ る.これらの吸収帯を(6,5)*,(6,4)*と名付けること にする.吸収のスペクトルウェイトとキャリヤ密度との 関係²⁶⁾を用いて本実験における正孔密度を求め、その結 果を図中に示す.次に、(6,5)*,(6,4)*吸収とE₁₁励起 子との関係を調べるために、正孔密度が~0.7 nm⁻¹の試 料における発光励起マップを測定した.図9aに示される



 図7:カーボンナノチューブの吸収スペクトル(室温).(a)分離 精製処理前(黒線)および分離精製処理後(赤線)の試料,
 (b)分離精製処理試料の0.9~4.1 eVのエネルギー領域におけ る吸収スペクトル.

ように、1.27 eVと1.42 eVの発光エネルギーで見られる 輝点は(6,5)、(6,4) ナノチューブの励起子に起因し、 それぞれのE₂₂遷移の励起による発光に相当する²⁵⁾.こ れらの励起エネルギーに対応して、1.08 eVと1.20 eVの 発光エネルギーで輝点が観測される.図9bは未ドープ試 料と正孔ドープ試料の発光励起スペクトルである²⁵⁾.未



図8: 種々の塩酸添加量における半導体カーボンナノチューブの吸 収スペクトル.塩酸添加量と正孔密度を図中に示す.(6,5), (6,4)はそれぞれのカイラルチューブのE11励起子吸収帯, (6,5)*,(6,4)*はトリオン吸収帯を示す.



図9: (a) 正孔ドープ試料の励起発光マップ.正孔密度は0.7 nm⁻¹ である. (b) 未ドープ試料(黒線)と正孔ドープ試料(赤線) の励起発光スペクトル.発光の検出エネルギーは,1.27 eV (未ドープ試料),1.08 eV(正孔ドープ試料)である.
ドープ試料の1.27 eV (E_{11} 励起子) で測定された励起ス ペクトルは E_{22} 励起子遷移に対応する2.18 eV で共鳴ピー クを示し,正孔ドープ試料では1.08eV で測定されたスペ クトルが同様に2.18 eV でピークを示す.これらの結果 から,1.08 eV の (6,5)*発光は (6,5) ナノチューブの トリオンに同定され, E_{11} 励起子発光とのエネルギー差も 文献 値⁹⁾ に一致する.同様に,(6,4)*は(6,4) ナノ チューブのトリオン発光である.

3.2 励起子とトリオンの発光ダイナミクス

励起子とトリオンが共存する系における励起子の安定 性とトリオンが生成し消滅する過程を調べるために, (6.5) ナノチューブに注目してフェムト秒領域の発光ダ イナミクスを測定した.図10aは未ドープおよび正孔 ドープ(0.97 nm⁻¹) 試料におけるE₁₁励起子発光(1.27 eV)の減衰曲線である²⁵⁾.未ドープ試料の減衰曲線は 2成分の指数関数的減衰を示し、速い減衰成分の時定数 は $\tau_{\rm f}$ = 640±20 fs, 遅い成分のそれは $\tau_{\rm s}$ = 5.0±0.2 ps で ある.これまでの研究から、速い成分は数本のチューブ がバンドルになったナノチューブによる発光、遅い成分 は孤立しているナノチューブによる発光に同定される. 正孔ドープ試料の減衰曲線も同様に2成分の指数関数的 振る舞いを示すが、その時定数は $\tau_f = 60 \pm 20$ fs, $\tau_s =$ 540±20 fsである. この遅い成分の時定数は未ドープ試 料の速い成分の時定数にほぼ一致するので、バンドル化 しているために十分にドープされなかったチューブがこ の発光成分を与えると考えられる.

図10bは正孔ドープ試料における(6,5) ナノチュー ブの励起子発光(1.26eV)とトリオン発光(1.08eV) の減衰曲線である²⁵⁾.トリオン発光は指数関数的な減衰 挙動を示しているが、時定数を520 fsとした曲線(実 線)は0 ps近傍の振る舞いを再現しないことがわかる. このような振る舞いは、減衰曲線に立ち上がり成分があ り、励起子からトリオンが生成する過程を示唆してい る. そこで、トリオン状態のエネルギーが励起子のそれ に比べて約0.2 eV低いことを考慮して、図10cに示され るようなエネルギーダイヤグラムに対するレート方程式 モデルを考察する²⁵⁾.光励起する前の状態にはドープさ れた正孔が存在するので、これを基底状態とし励起子+ 正孔とトリオンが励起状態となる.レーザーパルスによ るE₁₁励起子の生成項をG(t)とし、E₁₁励起子密度を $N_{\rm X}(t)$ 、トリオン密度を $N_{\rm T}(t)$ とする.E₁₁励起子の輻射再 結合レートを $\gamma_{\rm X}^{\rm r}$ 、無輻射中心への緩和レートを $\gamma_{\rm X}^{\rm nr}$ 、ト リオン状態への緩和レートを $\gamma_{\rm XT}$ とする.このとき、ト リオンの生成項は $\gamma_{\rm XT}N_{\rm X}(t)$ となる.また、トリオンの輻 射再結合レートを $\gamma_{\rm T}^{\rm r}$ 、無輻射緩和レートを $\gamma_{\rm T}^{\rm nr}$ とする. 従って、 $N_{\rm X}(t)$ と $N_{\rm T}(t)$ に対するレート方程式は次式で書 かれる²⁵⁾.

$$\frac{dN_{\rm X}(t)}{dt} = G(t) - (\gamma_{\rm X}^{\rm r} + \gamma_{\rm X}^{\rm nr} + \gamma_{\rm XT})N_{\rm X}(t)$$
(9)

$$\frac{dN_{\rm T}(t)}{dt} = \gamma_{\rm XT} N_{\rm X}(t) - (\gamma_{\rm T}^{\rm r} + \gamma_{\rm T}^{\rm nr}) N_{\rm T}(t)$$
(10)

l

孤立した未ドープナノチューブの励起子寿命は図10aに 見られるように5 ps 程度であり、無輻射過程で緩和過程 は支配されているので、文献値^{27,28)}も考慮して~1× 10^{11} s⁻¹とする。また、キャリヤドープされたナノチュー ブでは、フォノンを伴った励起子イオン化過程が励起子 消滅レートを決めている²⁹⁾. 正孔密度が~1 nm⁻¹の場 合、この値は3.6×10¹¹s⁻¹となるので、 $\gamma_x^r + \gamma_x^{nr} = 4.6 \times$ 10^{11} s⁻¹とおく、 $\gamma_{xT} と \gamma_T^r + \gamma_T^{nr} をフィッティングパラメ-$ ターとしてトリオン発光の減衰曲線を解析した結果を、 $図10b中に破線で示す、<math>\gamma_{xT} = 1.7(\pm 0.6) \times 10^{13}$ s⁻¹、 $\gamma_T^r + \gamma_T^{nr} = 2.3(\pm 0.1) \times 10^{12}$ s⁻¹としたとき実験と計算の最もよ い一致が得られた、 γ_{xT} の逆数はトリオン発光の減衰曲



図10: (a) (6,5) ナノチューブの励起子発光の減衰曲線. ○印:正孔密度=0, □印:正孔密度=0.97 nm⁻¹. (b)正孔ドープ (6,5) ナノチュー ブにおける励起子発光 (□) とトリオン発光 (△) の減衰曲線. 赤線は単一指数関数減衰, 破線は立ち上がり成分をもつ指数関数減衰 による解析結果を示す. (c) 基底状態, 励起子, トリオンのエネルギーダイヤグラム. *G*(*t*):励起子生成項, γ^r_X:励起子の輻射再結合 レート, γ^m_X:励起子の無輻射再結合レート, γ_{xT}:トリオン生成レート, γ^r_T:トリオンの輻射再結合レート, γ^m_T:トリオンの無輻射緩和 レート

線の立ち上がり時間に相当し,その値60±20 fsは励起 子発光の減衰時間によく一致する.すなわち,トリオン は励起子から生成されることがわかった.

3.3 考 察

0.68~1.05 nm⁻¹の範囲で正孔密度を変えて測定したト リオン発光の減衰曲線の解析から、トリオンの生成と消 滅過程を考察する.図11に発光減衰曲線とフィッティ ング結果を示す²⁵⁾. 生成時間は80±20 fs (0.68 nm⁻¹). 60±20 fs (0.97 nm⁻¹), 50±20 fs (1.05 nm⁻¹), 減衰時 間 は470±20 fs (0.68 nm⁻¹), 440±20 fs (0.97 nm⁻¹), 400±20 fs (1.05 nm⁻¹) である. 図12aに示されるよう に、生成時間の逆数は_{γxT}正孔密度n_pに比例して増加し、 $n_{\rm p} = 0 \sigma \gamma_{\rm xT} \sim 0$ ときになる²⁵⁾. この結果は, 励起子 – 正 孔散乱を伴った2分子反応過程によってトリオンが生成 されることを示している。カスプ型の励起子分散関係の ために,低温において励起子 - 電子間の弾性散乱が抑え られることが最近の理論計算により報告されている³⁰⁾. しかし、室温では弾性散乱レートは大きく増加し、n_n ~1 nm⁻¹では弾性散乱レートが~3×10¹³ s⁻¹になる.励起 子と正孔の散乱からトリオンが生成される過程にはフォ ノン放出が必要であるので、生成レートはこの弾性散乱 レートよりは小さい値になると考えられるが、本実験の 結果はこれと矛盾していない.

一方,トリオン発光の減衰時間は1 ps以下であり,励 起子に比べて減衰は速い.トリオンの輻射再結合レート の理論値は報告されていないが,3個の電子と正孔から 構成されるトリオンは一重項と三重項状態の混成状態で あるので,輻射再結合レートは励起子のそれ(10⁸~10⁹







図12:(a) トリオン生成レートの正孔密度依存性.(b) トリオン の無輻射減衰レートの正孔密度依存性.

s⁻¹) よりも小さい値であると考えられる. 従って,本実 験で得られた値は無輻射過程の緩和レート_Ymに対応す る. 図12bは γ_{T}^{nr} の n_{p} 依存性である. γ_{T}^{nr} は $\gamma_{T}^{nr} = An_{p} + B$ に従って増加する. 最小自乗フィッティングの解析から 求められたAとBの値は、それぞれ1.0×10¹² nm s⁻¹, 1.4 ×10¹² s⁻¹である.上式の第1項は,正孔とトリオンの 散乱によって誘起されたオージェ再結合過程に対応し, 第2項はトリオン内部の電子と正孔の再結合によって正 孔が高い励起状態に放出されるオージェ過程に相当す る. n_n~1 nm⁻¹のとき, トリオン-正孔オージェ過程の レートは1.0×10¹² s⁻¹であり、内部オージェ過程のレー トとほぼ等しい.理論計算によればトリオンの波動関数 の広がりは~5 nmであるので^{31,32)}, $n_{\rm p}$ ~1 nm⁻¹では正 孔・電子・正孔間の実効的な距離は両者のオージェ過程 においてほぼ同程度の値となる.3体の実効距離が~1 nmであるために、オージェ過程のレートが非常に高く なると言える. このような高いオージェレートは、最近 報告された励起子分子においても観測され、その値は2 ×10¹² s⁻¹である¹²⁾. 一次元系ではクーロン相互作用が 増強されるために、3個の荷電粒子間の散乱に基づく オージェ過程のレートが高くなると考えられ、これらの 結果は一次元励起子やその複合粒子の特徴をよく表して いる.

4. まとめ

半導体ナノチューブにおける光学応答と電子・正孔・ 励起子・トリオン間の多体的な相互作用について考察した.キャリヤがドープされていない半導体ナノチューブ

を強く光励起すると、電子 - 正孔対と励起子が高密度に 生成する.励起光のパルスあたりの光子密度が~1×10¹⁴ photon/cm²以上では、励起子間の散乱によって一方の励 起子が再結合し他方の励起子が電子 - 正孔対に解離する 2分子オージェ過程が現れて、励起直後の緩和過程を支 配している. (6,4) 半導体ナノチューブでは、オージェ 再結合レートの値は5.7×10¹¹ s⁻¹であり、チューブ長を 考慮したオージェ係数の値は (4.3 ± 1.8) × 10¹¹ s⁻¹ µm に なることがわかった. この値はCdSeナノロッドに比べ て約4000倍も大きな値であり、より強い一次元性を表 している.一方、オージェ係数が高いために、ナノ チューブ中に生成される励起子数は、励起光子密度に対 して比例関係から外れて容易に飽和する傾向を示す.本 実験で最も高い励起光子密度における励起子数は,760 nmの長さのナノチューブに対して29個である. この値 はモット転移が起こる励起子数の1/10程度であり、オー ジェ過程のために励起子を高密度に貯め込めないことが わかった. 一次元励起子のモット転移を観測するという 観点からはこの結果は否定的であるが、見方を変えるな らば、ナノチューブの励起子系はオージェ過程によって 高密度になることを抑制して励起子を安定化させている とも言える. また, 強い光励起によって誘起される励起 子吸収の減少に対して,励起子の緩和過程で放出された 非平衡フォノンが影響を与えることがわかった. 非平衡 フォノンと励起子の相互作用により励起子吸収帯のブ ロードニングとシフトが生じるために、非平衡フォノン の成分が吸収の減少として観測される. ポンプ・プロー ブ分光において観測される吸収減少が励起子分布の情報 のみを与えるのではないことに注意する必要がある.

正孔が高密度にドープされた半導体ナノチューブで は、正孔と励起子が結合したトリオンが室温でも安定に 存在し、正孔・励起子・トリオンの相互作用が光学応答 に現れてくる. 正孔密度が0.68~1.05 nm⁻¹の範囲では, 励起子の発光寿命は正孔密度に依存して50 fs まで速く なり、それに対応してトリオン発光が増加する. トリオ ン生成レートの正孔密度依存性から、励起子-正孔散乱 を通してトリオンが生成されることがわかった.このと きの生成係数は~1.7×10¹³ nm s⁻¹である.一方,トリオ ンの消滅過程は2種類のオージェ過程で支配されてい る. 正孔-トリオンオージェ過程では正孔との散乱に よってトリオン中の電子と正孔が無輻射再結合する. そ のオージェ係数は 1.0×10^{12} nm s⁻¹であり, $n_{\rm p} \sim 1$ nm⁻¹の ときオージェレートの値は1.0×10¹² s⁻¹になる. トリオ ンを構成している電子と正孔の無輻射再結合に伴って正 孔が放出される内部オージェ過程も上記のオージェ過程 と同程度のレートで起きることがわかった. これはトリ オンの"内部崩壊"に相当し、そのレートが1.4×10¹²s⁻¹ という高いレートであることは、トリオンの消滅過程が 本質的に無輻射過程になることを意味している.励起子 分子の主たる消滅過程も高速のオージェ過程であると報 告されていることから、このような現象は一次元系にお ける強いクーロン相互作用を反映していると言える.

謝辞 本研究を共同で進めてきた名古屋大学大学院理 学研究科の篠原久典氏、宮田耕充氏、工学研究科の岸田 英夫氏に深く感謝する。

文 献

- 斎藤理一郎, 篠原久典 (共編), カーボンナノチュー ブの基礎と応用, 培風館, 2004年.
- J. Maultzsch, R. Pomaenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Malinari, M.S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 241402(R).
- H. Zeng, H. Zhao, F.-C. Zhang, and X. Cui, *Phys. Rev.* Lett. 102 (2009) 136406.
- S. Berciaud, C. Voisin, H. Yan, B. Chandra, R. Caldwell, Y. Shan, L. E. Brus, J. Hone, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 041414(R).
- T. Koyama, S. Shimizu, T. Saito, Y. Miyata, H. Shinohara, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 045428.
- G. Finkelstein, H. Shtrikman, and I. Bar-Joseph, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 976.
- R. J. Warburton, C. S. Dürr, K. Karrai, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 5282.
- H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, A. Pinczuk, K. W. West, and M. Yoshita, *Solid State Commun.* 122 (2002) 169.
- R. Matsunaga, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 037404.
- S. M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, and B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 187401.
- J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, and K. Matsuda, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 14461.
- L. Colombier, J. Shelles, E. Rousseau, J. S. Lauret, F. Vialla, C. Voisin, and G. Cassabois, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 197402.
- T. Koyama, Y. Miyata, H. Kishida, H. Shinohara, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 1974.
- 14) E. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 177401.
- 15) S. Berciaud, L. Cognet, and B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 077402.
- 16) T. Koyama, Y. Miyata, K. Asaka, H. Shinohara, Y. Saito, and A. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 1070.
- 17) C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti,

G. Lanzani, and G. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 207401.

- 18) Y.-Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S. M. Bachilo, R. E. Smalley, R. B. Weisman, and G. R. Fleming, J. *Chem. Phys.* **120** (2004) 3368.
- 19) F. Wang, Y. Wu, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 245424.
- 20) H. Htoon, J. A. Hollingsworth, R. Dickerson, and V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 227401.
- I. V. Rubtsov, R. M. Russo, T. Albers, D. E. Luzzi, and M. Therien, J. Appl. Phys. A, 79 (2004) 1747.
- 22) Z. Zhu, J. Crochet, M. S. Arnold, M. C. Hersam, H. Ulbricht, D. Resasco, and T. Hertel, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 3831.
- 23) L. Lüer, C. Gadermaier, J. Crochet, T. Hertel, D. Brida, and G. Lanzani, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 127401.
- 24) Y.-S. Lim, K.-J. Yee, J.-H. Kim, E. H. Hároz, J. Shaver, J. Kono, S. K. Doorn, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *Nano Lett.* 6 (2006) 2696.

- 25) T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H.Shinohara, and A. Nakamura, to be submitted.
- 26) G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jokkusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro, and L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 15269.
- 27) S. Reich, M. Dworzak, A. Hoffmann, C. Thomsen, and M. S. Strano, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 033402.
- 28) A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner, and A. Hartschuh, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 197401.
- V. Perebeinos and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 057401.
- S. Konabe, K. Matsuda, and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 187403.
- 31) T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, and H. D. Cornean, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 205446.
- 32) K. Watanabe and K. Asano, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 035416.

豊田理研懇話会

豊田理研に新研究棟が完成したことを記念して、定期的にセミナーのようなものを開催してはどう かとの提案を受け、平成24年度より、豊田理研研究棟のオープンコミュニティを活用して開催する新 たな学術談話会として、「豊田理研懇話会」を新設した。

豊田理研懇話会は、70年の歴史をもつ豊田理研の存在意義を示すことができる特徴あるセミナーと なることをめざし、難しいことを分かり易い言葉で講演・講義していただき、気軽に質問ができる雰 囲気で、参加することが楽しみとなるような肩の凝らない会を目指している。

平成24年度は、表1に示す3件の話題について講演をお願いした。次ページ以降の講演概要は、講師から頂いた資料を基に事務局で作成したものを、講師に添削していただいたものである。

回	開催日時	講演題目	講演者	参加者数
1	平成24年 4月18日(水)	超伝導の話	近藤 淳 産業技術総合研究所 特別顧問 東邦大学名誉教授	104名
2	平成24年 8月28日 (火)	地球の内部はどうなっているのか	深尾良夫 海洋研究開発機構 上席研究員	110名
3	平成24年 12月24日(月)	アト秒時空量子エンジニアリング	大森賢治 分子科学研究所 教授・研究主幹	73名

表1 豊田理研懇話会テーマ

骨コラーゲン/アパタイト複合構造に基づく ラマンイメージングによる骨機能診断法

東 藤 正 浩*

Functional Evaluation of Bone Tissues by Raman Imaging Based on Composite Structure of Collagen/Apatite

Todoh Masahiro*

Bone is a composite material composed of mineral particles (mainly Hydroxyapatite: HAp) and organic matrix (mostly type I collagen) in a microscopic scale. Macroscopic mechanical properties of bone are dependent on the structure and mechanical properties of these microscopic constituents. Raman spectroscopy is known to be useful tool for the analysis of material at the molecular and crystal level by using the unique frequency (Raman shift) depends on the molecular bonds. The aim of this study is to measure the mechanical behaviors of mineral and organic phases by using Raman spectroscopy, and to investigate the effects of its anisotropy and aging of bone tissues. As the results, the mechanical response of mineral and organic phase in bone tissue could be measured by using Raman spectroscopy. And it could be indicated that Raman responses of bone tissue were dependent to anisotropic properties and degree of aging.

1. はじめに

骨組織は、アパタイトからなる無機基質とI型コラーゲンを主成分とする有機基質から構成される複合材料である⁽¹⁾. そのため、この微視構造特性が骨組織の巨視的な力学特性を決定し、その変性が加齢や骨疾患による骨強度低下の要因と 考えられている.これまで骨量の減少による巨視的な骨密度の低下に着目し、アパタイト成分の高密度に起因する高X 線吸収特性を利用し、レントゲンやX線CT、DXAといった診断手法が用いられてきた.しかし近年、骨強度に関連す る因子として骨量の他に、その骨質が影響していると指摘されている.そのためより精度の高い骨強度評価のためには骨 量と骨質の両者を考慮した診断手法が望まれるが、そのような骨診断方法は未だ実現されていない.

物質に単一波長の励起レーザーを照射すると、入射光と同じ振動数の散乱光(レイリー散乱)と、異なる振動数の散乱 光(ラマン散乱)が生じる.物質の特性に応じてラマン散乱の振動数すなわちエネルギーが変化することから、ラマン分 光法により骨組織内の有機および無機両成分を同時に測定できる.また物質のラマンスペクトルは負荷状態に対しても変 化することが知られてきている^{(2),(3),(4)}.そこで本研究では、顕微ラマン分光装置に小型負荷治具を組み合わせ、ラマン分 光法により負荷状態の骨組織のラマンスペクトルを測定し、その力学負荷に対する応答を調査した.

2. 実験方法

試験片として 23 ヶ月齢および 9 歳齢のウシ大腿骨骨幹皮質骨を用いた. 骨試験片 (寸法: 10×1×0.5 mm) は骨軸方向 (n=7) および骨軸垂直方向 (n=7) を長軸として, ダイヤモンド・ソー (Model650, South Bay Technology) を用いて作製した.

骨試験片表面はエメリー紙で研磨した後,研磨機(Model900, South Bay Technology)を使用してバフ研磨した.研磨後,超音波洗浄機(US-1,エスエヌ ディ社)を用いて洗浄した.作製した試験片の両端を2枚の金属板に接着剤で固定し,ゲージ長さは3mmとした.

本研究で用いた実験装置を図1 に示す. ラマン分光測定には,北海道大学創 成科学研究棟オープンファシリティの顕微ラマンマイクロスコープシステム (inVia Reflex, Renishaw)を使用した.励起レーザーとして,波長 785 nm ダイ オードレーザー(HPNIR785, Renishaw)を用いた.また装置内ステージ上に引張 負荷治具を設置し,異なる負荷条件でのラマンスペクトル測定を行った.

3. 結果と考察

レーザーパワー100%, レンズ倍率 20 倍のときの骨ラマンス ペクトルを図 2 に示す.骨のラマンスペクトルでは 960 cm⁻¹付 近にアパタイト由来の鋭い v_1 (PO₄²⁻: C-O 対称伸縮運動) ピー クが見られた.さらに 1070 cm⁻¹付近に CO₃²⁻, 1245 cm⁻¹付近に Amide III (C-N-N 伸縮運動), 1667 cm⁻¹付近に Amide I ピーク が見られた.これらはコラーゲン由来の強いピークである.

図3に、アパタイト由来のPO₄v₁ラマンピークの強度分布イメージを示す. 白色に近い領域ほど強度が高く、黒色は低い. オステオン構造内においても微視領域においてアパタイト含 有量に分布があることが確認できた.

PO₄v₁および Amide I ラマンピークプロファイルからラマンシフト(位置)を重心法にて算出した.図4にウシ大腿骨皮質骨の引張負荷・除荷時の PO₄v₁ ラマンピークのラマンシフト変化を示す.引張ひずみが増加するにつれ,骨のアパタイト由来のピークv₁のラマンシフトが低周波側へ移動した.また除荷にともないラマンシフトは元の位置へと移動し,ラマンシフトがひずみ状態に起因することが確認できた.

図5に、骨組織の異方性を考慮した異なる負荷方向および異なる年齢 でのPO₄v₁および Amide I ラマンシフトの力学負荷応答を示す. 骨軸方 向への引張負荷の場合に比べ,円周方向への引張負荷の場合には,引張 負荷ひずみに対するラマンシフト変化が低下した. 皮質骨ではその力学 的異方性がよく知られており,この力学的特性の差異がラマンシフト応 答に影響したもの考えられる. また同様に高齢の皮質骨でのラマンシフ ト応答が低下が確認された.

以上の結果より、ラマン分光法によりアパタイトおよびコラーゲン のラマンピークシフトを観察することにより、力学負荷状態を測定 することが可能な他、負荷に対するラマンシフト応答を得ることで、 骨組織の力学的特性評価の可能性を有すると推察される.

REFERENCES

- (1) Rho, J.Y. et al., Medical Engineering & Physics, 20, 92-102 (1988).
- (2) Carden, A. et al., Calcified Tissues International, 72, 166-175 (2003).
- (3) de Carmejane, O. et al., Calcified Tissues International, 76, 207-213 (2005).
- (4) Dooley, K.A. et al., Journal of Biomedical Optics, 14, 044018-1-8 (2009).







図 3. 皮質骨断面の PO₄v₁ ラマンイメージ



図 4. 引張負荷に対するラマンシフト変化



 図 5. ラマンシフト変化率への力学的異方性および年齢の影響 (BA: 骨軸方向; C: 円周方向; L: 負荷時; UL: 除荷時)

ソーシャルネットワークのコミュニティ構造 に基づいた情報媒介者発見手法の開発

吉田哲也*

A study on detecting information mediators among communities based on the community structure of a network

Tetsuya Yoshida*

Various kinds of network have been widely used as social infrastructures for communicating information among nodes. However, interaction among nodes in a network can also have negative aspects, such as computer viruses or epidemics. Since information is propagated among subgraphs (communities) along links in a network, utilization of community structure seems effective for detecting information mediators among communities. We developed community structure based node scores in terms of a vector representation of nodes in a network. By regarding the community structure in terms of nodes, a vector representation of each node is constructed based on a quality measure of communities. Two types of node score are proposed based on the direction and the norm of the constructed node vectors. Experiments using synthetic and real-world networks are conducted, and the results are encouraging.

1. はじめに

現在,様々な種類のネットワークが情報交換の基盤として活用されている.従来からのコンピュータネットワークや人間同士の交友関係などに加えて,近年ではソーシャルネットワークサービス上での人間関係なども広く活用されている. ネットワークにおける接続関係を通じて遠隔地にある情報などの活用が可能である反面,インフルエンザ等の感染症やコ ンピュータウイルス,悪質なデマなどの蔓延にもつながる恐れがある.

人間をノード,接触関係をリンクとするネットワークにおけるウィルスなどの蔓延防止を考えると、ウィルスに感染した人(ノード)にワクチンを接種してネットワークから除外することでネットワーク全体への蔓延を防止することが望ましい.しかし、一般にはネットワークのサイズに比べて使用可能なワクチンの量が少ないことが多い.このため、少ないリソースを有効活用するためには、ネットワークから除外する対象(人)を効率的に選択することが重要となる.

ネットワークにおけるリンクを通じて交換される情報は,情報を共有するコミュニティから別のコミュニティへの伝播 を通じてネットワーク全体に蔓延することが多い.このため,コミュニティ間で情報を媒介するノードを同定することが 重要となる.我々は,効率的なネットワーク分断に向けてネットワークのコミュニティ構造に着目し,コミュニティ間を 媒介するノードを情報媒介者とみなして同定し除去する手法の開発を行った.ネットワークのリンクに着目する従来の手 法とは異なり,開発した手法ではネットワークのノードに着目してコミュニティ構造をとらえる.このため,ネットワー クからのコミュニティ発見における評価指標として広く用いられるモジュラリティ(1) に基づいてノードの表現(ノ ードベクトルと呼ぶ)を構築し,構築したノードベクトルに基づいて除去すべきノードを選択する手法を開発した(2). さらに,この手法を発展させ,コミュニティ構造を反映したノードベクトルの分布に基づいた手法を開発した(3,4). 開発した手法を人工ネットワークおよび実世界ネットワークに適用し,中心性など他手法との比較を通じて有効性を確認 した(5).

2. 開発手法

ネットワークにおけるコミュニティ構造に対する評価指標であるモジュラリティの最大化は、モジュラリティ行列と呼ばれる行列の最大固有値に対応する固有ベクトルの計算に帰着できることが示されている.そこで、モジュラリティ行列

のスペクトル分解を考え,正の降順固有値に対応する固有ベクトルを用いた近似分解を用いて各ノードに対するベクトル 表現を構築し,ネットワーク構造を反映したベクトル表現の分布に基づいたノードスコア(IVDおよびCCIVD)を提案した. IVDはノードベクトル間の角度に基づくものであり,CCIVDはIVDにノードベクトルのノルムを反映したものである.また, ネットワークからのノード除去に対しては,中心性などのノード評価値に基づくノード除去戦略として単計算,再計算と いう2つの戦略を考案した.単計算は初期ネットワークに対するノード評価を用いる戦略であり,再計算はノードが除 去された時点のネットワーク構造に基づいて評価値を更新する戦略である.

3. 評価実験

提案法を人工ネットワークおよび実ネットワークに適用し,他手法との比較を通じて評価を行った.実験では、コミュ ニティ構造を Barabasi-Albert モデル(6)を用いて生成した人工ネットワーク,および GML(graph markup language)で 表現され公開されている実ネットワークを使用した.

先行研究に従い,評価値の高いノードをネッ トワークから逐次的に除去するたびに,ネット ワークに残るノード数の割合pに対してネット ワークにおける最大連結成分(LCC)の大きさ の割合Sを評価した.図1に他手法との比較結 果を示す.図1の各グラフで横軸は割合p,縦 軸は割合Sに対応し,pの変化に応じて急速にS が小さくなるほど性能が高いことを表す.図1 で左側のグラフは人工ネットワークに対する結 果,中央と右側のグラフは実ネットワークに対 する結果である.また,上段のグラフはノード 除去戦略として単計算を用いた場合,下段のグ ラフは再計算を用いた場合である.

図1に示すように、人工ネットワークに対し てはIVD(緑線)は他手法とほぼ同等な性能を示

CL_3_6_1 dolphins poliboola 2 3 2 2 8 8 3 3 ц¢ πħ. 3 3 3 8 3 3 3 3 0.7 0.8 0.0 dia 1 0.7 4.0 6.0 c.a 6.0 CL_3_5_1 dolphine polbooka 2 3 REVI 8 2 3 2 ø 3 2 귕 2 3 8 8.7 6.0 8.6 0.7 e.o din . ú 0.0 07 ù 0.8 1.0 ais 6.8



したが、CCIVD(赤線)はIVDには及ばなかった.他方,実ネットワークに対しては、IVD、CCIVD ともに他手法とほぼ同 等な性能を示した.これらの結果より、開発した手法の有効性を確認した.

4. おわりに

本研究では、ネットワークのコミュニティ構造に着目し、コミュニティ間を媒介するノードを情報媒介者とみなして同 定し除去する手法の開発を行った.開発した手法を人工ネットワークおよび実ネットワークに適用し、他手法との比較を 通じて有効性を確認した.しかし、開発手法におけるパラメータの決定規範は今後の課題として残されている.

最後になりましたが,研究助成を賜りました公益財団法人豊田理化学研究所ならびに関係者各位に深く感謝致します.

- Clauset, A., Newman, M. E. J. and Moore, C.: Finding community structure in very large networks, Physical Review E, Vol. 70, No. 6, p.066111 (2004)
- (2) Yoshida, T. and Yamada, Y.: Immunization of Networks via Modularity based Node Representation, Proc. 4th International Conference on Intelligent Decision Technologies (IDT' 12), vol.2, pp. 33-44 (2012)
- (3) 吉田哲也,山田佑:コミュニティ構造に基づくノード表現を用いたネットワーク分断法,情報処理学会数理モデル化と問題解決 研究会 Vol. 2012-MPS-88 No. 2 (2012).
- (4) Yoshida, T., and Yamada, Y.: Community Structure based Node Scores for Network Immunization, Proc. 12th Pacific Rim International Conference on Artificial Intelligence (PRICAI 2012), LNAI 7458, Springer-Verlag, pp. 899 - 902 (2012)
- (5) Yamada, Y. and Yoshida, T.: A Comparative Study of Community Structure Based Node Scores for Network Immunization, Proc.
 2012 International Conference on Active Media Technology (AMT 2012), LNCS 7669, Springer-Verlag, pp. 328 337 (2012)
- (6) Barabasi, A. L. and Albert, R.: Emergence of scaling in random networks, Science, Vol. 286, pp. 509-512 (1999).

細胞内力学伝達により引き起こされる細胞核遺伝子 発現メカニズムの解明

坂 元 尚 哉*

Study on gene expression mechanism regulated by intracellular force transmission to nucleus

Naoya Sakamoto*

In this study, the author investigated responses of nesprin knocked-down endothelial cells (ECs) subjected to uniaxial stretch to understand the role of nucleus-actin filaments bindings via nesprins in force transmission to the nucleus. Wild-type ECs reoriented perpendicular to the stretching direction, whereas such morphological changes were not observed in the nesprin knockdown cells. In nesprin-1 knockdown ECs subjected to stretching, horizontal strain of nuclei increased compared to that in wild-type cells. This suggests that nesprin-1 knockdown releases the nucleus from tension of actin filaments bound to the nucleus, thereby increasing allowance for deformation before stretching and the nucleus was compressed by actin cortical layer under stretching condition. These results indicate that actin filaments bound to the nucleus.

1. はじめに

細胞核は Nuclear envelope spectrin repeat protein (Nesprin), Sad1p-UNC84 (SUN), Lamin により構成される Linker of nucleus and cytoskeleton (LINC) 複合体を介して細胞骨格と結合することが示唆されている. LINC 複合体のうち, 細胞骨格に直接結合する Nesprin には Nesprin-1 から-4 の 4 種類が存在し, 特に Nesprin-1/2 は細胞骨格のうちアクチ ンフィラメントに結合することが報告されている⁽¹⁾.

アクチンフィラメントは細胞形態の維持・変化に重要な役割を担い,LINC 複合体を介して細胞外からの力学刺激を細胞核に直接伝達すると考えられている.これまでに,LINC 複合体に異常が生じると,様々な遺伝性疾患や細胞の遺伝子発現変化,機能・形態の異常を引き起こす事が報告され^(2,3),これらの異常はアクチンフィラメントおよびLINC 複合体を介した細胞核への力学伝達が抑制されることに起因すると考えられている⁽⁴⁾.しかしながら,LINC 複合体を介した細胞核-細胞骨格結合に着目した力学的な観点からの研究は行われておらず,LINC 複合体を介した細胞核-細胞骨格結合が 細胞核への力学伝達を担う役割について詳細は明らかにされていない.

本研究では RNA 干渉法により Nesprin 発現を抑制した細胞を用いて,細胞核への力学伝達が力学刺激に対する形態応答 に果たす役割を検討した.また力学刺激負荷時の細胞核の変形を評価し, Nesprin を介した細胞核へ力学伝達メカニズム を検討した.

2. 実験方法

ヒト臍帯静脈内皮細胞(継代4-7代目)を実験に用いた.細胞培養液には抗生物質,10ng/mlヒト塩基性繊維芽細胞増 殖因子(Austral Biologicals),ウシ胎児血清(Sigma Aldrich)を含む Medium 199(Invitrogen)用いた.Nesprin-1も しくは Nesprin-2 に対する siRNA(Dermacon)を導入することにより,Nesprin発現を特異的に抑制した.Nesprinの発 現抑制および他の核膜タンパク質発現に変化が無いことを免疫蛍光染色法により予め確認した.

ファイブロネクチンコーティングを予め施したストレッチチャンバ (Strex) に Nesprin 発現抑制した細胞を播種し, 繰り返し伸展刺激負荷装置を用いて伸展率 10%,周波数 0.5Hz で伸展刺激を 18 時間負荷した.その後,アクチンフィラ メントを Alexa Fluor 546 phalloidin,細胞核を DAPI,細胞間接着タンパク質である VE-cadherin を蛍光染色した.共 焦点レーザー顕微鏡を用いて細胞の蛍光画像を取得した.得られた画像から画像解析ソフト ImageJ を用いて細胞の輪郭 を抽出し,伸展刺激負荷方向を 0°として 90°までの範囲で細胞の配向角を算出した.60°から 90°の配向角を示した 細胞を配向した細胞と定義した. 細胞核への力学伝達指標として伸展刺激負荷に伴う細胞核変形を評価した.ストレッチチャンバ内で培養した生細胞 内の細胞核を Hoechest33342 で蛍光標識した後, 共焦点レーザー顕微鏡ステージに設置した伸展刺激負荷装置を用いてス トレッチチャンバに 20%の伸展を負荷した.負荷前後で取得した細胞核中心付近の横断面画像から細胞核の高さおよび 水平方向の幅の変化を算出した. Wt si-Nes1 si-Nes2

3. 結果および考察

伸展刺激を負荷する前の静置培養状態において,siRNAで処 理した細胞と無処理の細胞(Wild type,WT細胞)との間に形 態に差は見られなかった.WT細胞では細胞核を取り囲むような アクチンフィラメント構造が観察されたが,Nesprinを発現抑 制した細胞では細胞核周囲のアクチンフィラメントが減少した.

伸展刺激負荷後, WT 細胞は伸展方向に対して垂直方向への配 向を示し、細胞内においても垂直方向へ太いアクチンフィラメ



図1 繰り返し伸展刺激を負荷した内皮細胞の蛍光画像(18時間負荷後.Wt,WT細胞;si-Nes1, Nesprin-1発現抑制細胞; si-Nes2, Nesprin-2発現抑制細胞.バーは30µm,矢印は伸展 方向を示す.)

ント構造の形成が見られた(図1).一方, Nesprin-1 または Nesprin-2 の発現を抑制した細胞では伸展刺激負荷前に比べ 細胞形態およびアクチンフィラメント構造に変化は見られなかった.配向角を調べた結果,60%以上のWT細胞が伸展刺 激に対して配向性を示したが,Nesprin発現抑制細胞では伸展刺激負荷による配向角変化が見られなかった.この結果は Nesprinを介したアクチンフィラメントから細胞核への力学伝達が内皮細胞の形態応答に必要であることを示す.

Nesprin-1 を発現抑制した細胞および WT 細胞の細胞核横断面画像を図 2 に示す. 静置培養状態において Nesprin-1 発 現抑制細胞の細胞核の幅は WT 細胞に比べ減少していた. 細胞核高さには変化が見られなかった. Nesprin-1 を発現抑制 した細胞では, WT 細胞に比べ伸展負荷時の水平方向ひずみが有意に増加した. 一方,伸展負荷により細胞核には圧縮変 形を生じる傾向がみられたが, WT 細胞および Nesprin 発現抑制細胞間での差は見られなかった.

Nesprin 発現抑制した細胞では細胞核周囲のアクチンフィラメント減少が 見られた.これにより Nesprin 発現抑制により細胞核とアクチンフィラメン ト結合の減少が示唆される.また細胞核-アクチンフィラメント結合減少によ り、アクチンフィラメントが発生する水平方向の張力から細胞核が解放され たため,静置培養状態において WT 細胞に比べ Nesprin-1 発現を抑制した細胞 の細胞核幅が減少したと考えられる.伸展刺激を負荷した場合,また細胞核 は細胞核を裏打ちするアクチン皮層からの圧縮力を受けて変形し、アクチン 皮層は Nesprin 発現抑制による影響を受けないと考えられることから、 Nesprin 発現抑制細胞において WT 細胞と同様な変形が生じたと示唆される. しかし、伸展刺激負荷前において水平方向の幅が減少していたことから Nersprin 発現抑制細胞ではひずみ量が WT に比べ増加したと考えられる.こ れらのことから、Nesprin を含む LINC 複合体を介した細胞核への力学伝達は



図2 伸展負荷した内皮細胞の細胞核横断面 蛍光画像(20%伸展.Wt,WT細胞;si-Nes1, Nesprin-1 発現抑制細胞.バーは10µm.)

恒常的に生じ、細胞に力学刺激が作用した際の細胞核変形挙動に影響を与えると言える.細胞核の変形は内部に含まれる クロマチン構造変化を引き起こし遺伝子発現に影響を及ぼすことが指摘されており⁽⁴⁾、本研究において観察された力学 刺激に対する細胞の形態応答に深く関与していると考えられる.

4. おわりに

本研究では細胞核とアクチンフィラメントを結合する LINC 複合体の一つ Nesprin の発現を抑制することで血管内皮細胞の繰り返し伸展刺激に対する形態応答が抑制され,伸展刺激時における細胞核変形挙動が変化することを示した.アクチンフィラメントを介した細胞核への力学伝達は細胞核形状に影響を与え,遺伝子発現を変化させる可能性が示唆された.

- (1) Mellad J, et al, Nesprins LINC the nucleus and cytoskeleton. Curr Opin Cell Biol (2011), 23, pp 47-54.
- (2) Mejet A and Misteli, LINC complexes in health and disease. Nucleus (2010), 1, pp 40-52.
- (3) Chancellor TJ, et al, Actomyosin tension exerted on the nucleus through nesprin-1 connections influences endothelial cell adhesion, migration, and cyclic strain-induced reorientation. *Biophys J* (2010), 99, pp 115-123.
- (4) Wang N. et. al., Mechanotransduction at a distance: mechanically coupling the extracellular matrix with the nucleus. Nat Rev Mol Cell Biol (2009), 10, pp 75-82.

近赤外表面プラズモンセンシングに向けた 酸化物半導体の創製

松 井 裕 章*

Fabrications of oxide semiconductors for surface plasmon sensing in near-infrared range

Matsui Hiroaki*

 In_2O_3 :Sn provides metallic conductivity, which induces surface plasmon resonance (SPR) in the near-infrared (NIR) range due to carrier density in order of 10^{21} cm⁻³. NIR range has attracted much attention in the optical fields, such as biomedical and agriculture applications. Because NIR spectroscopy has important information regarding molecular vibrations that are very sensitive to chemical bonding at nano scale. In this work, we demonstrated the SPR sensing based on In_2O_3 :Sn that is one of transparent oxide semiconductors. The intensity of absorption related to molecular vibrations was markedly enhanced by oxide-based SPR compared with an ATR system. This resulted from energy coupling between surface plasmons and molecular vibrations in the NIR range. Finally, we showed that the sensitivity limit of oxide-based SPR was 7576 nm RIU⁻¹ with the wavelength resolution of 0.07 nm.

1. はじめに

近年、プラズモニックマテリアルは、光エネルギーからバイオ・環境までの幅広い光学応用・産業において極めて重要 である。現在まで、プラズモニックマテリアルとして金(Au)や白金(Pt)のような貴金属材料がその中核を担ってきた経 緯から、希少元素戦略がこの分野において要求されている。本研究では、貴金属材料と異なり、安価・低環境負荷な材料 である酸化物半導体(Zno. In₂0₃, SnO₂)を基盤としたプラズモニックマテリアルの材料開発を実施し、近赤外域におけ る表面プラズモンセンシングデバイスの創製を目指す。酸化物半導体は之までに、その金属導電性を活かして、電子デバ イスの透明導電膜、熱線・赤外線フィルタとして産業化されている。プラズモンの共鳴周波数(ω_p)は、" $\omega_p = (ne^2/cm)$ " と表記され、n(電子密度), ε (誘電率)及び m(有効質量)に依存する。故に、材料の物理的性質を利用し、プラズモン共

鳴波長を制御することが出来る。近赤外領域において、表面プラズモン 共鳴を励起させるために、In₂0₃:Sn に着目する。酸化物半導体は、電子 密度を 10¹⁸ cm⁻³ から 10²¹ cm⁻³ まで幅広い制御が可能であり、近赤外から 赤外域にかけてプラズモン共鳴波長を制御することができる。特に、近 赤外域は、分子振動の非調和成分による光学吸収が観測され、バイオ(医 薬系)及び食品・農業等のセンシング(診断)応用において重要な光学 帯域である。最近、非接触・非侵襲性による血糖値測定の開発は、患者 の生活向上に直結する重要な課題である。表面プラズモン共鳴は、極微 量な生体成分反応をセンシングできる特徴を有しており、応用範囲は広 い。本研究において、酸化物半導体を用いた表面プラズモン共鳴センシ ングデバイスを構築し、その性能を評価・検討した。

2. 酸化物半導体表面プラズモンの性能

酸化物表面プラズモン共鳴におけるセンシング性能をグルコース水 溶液を用いて評価した。中赤外域(4,000 - 1,000 cm⁻¹)において、水 の吸収がグルコースの吸収よりも強いため、血液中のグルコース濃度を 定量することが困難である。しかし、グルコースと水との吸収強度が 5,000 - 4,000 cm⁻¹(近赤外域)において差異がある。図1(a)に、0から 1.0 g/dLのグルコース濃度水溶液における表面プラズモン共鳴スペク



図1(a)表面プラズモンスペクトルとグルコース 濃度の相関。(b)共鳴ピーク周波数のグルコース 濃度依存性。

トルを示す。共鳴周波数がグルコース濃度に伴い系統的に変化している。図 1(b)に、共鳴ピーク周波数シフトとグルコ ース濃度"[Glu]"の相関を示す。グルコース濃度の増大伴に、線形的に共鳴周波数が変化した。センシング可能な最小 のグルコース濃度は100mg/dLであり、4.82 cm⁻¹の周波数シフトを示した。センシングデバイスとしての性能指数として RIU(Refractive index unit)を採用し、[Glu] = 100mg/dL において、2.9 x 10⁻⁵ (2134 nm: 4686 cm⁻¹)を示した。更に、 図 1(b)から、検出感度は、29.3 cm⁻¹(g/dL) [7576 nm RIU⁻¹]であり、理論的考察[17.7 cm⁻¹(g/dL): 7447 nm RIU⁻¹]と一 致した。この検出感度は、一般的に用いられている金 (Au)を用いた表面プラズモンセンシングと同等の値を示した[970 nm RIU⁻¹, 630 nm]。

Metal layer supporting SPW	In ₂ O ₃ :Sn	Au	
Wavelength	$\lambda = 2200 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$
(Frequency)	$(v = 4545 \text{ cm}^{-1})$	$(v = 15337 \text{ cm}^{-1})$	$(v = 11,764 \text{ cm}^{-1})$
Sensitivity [nm RIU ⁻¹]	7576	970	13800
Resolution [RIU]	$2.9 imes 10^{-5}$	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-6}

表1.酸化物及び金属表面プラズモン共鳴センシングデバイスにおける検出感度

3. 表面センシングの空間領域

図2に、In₂0₃:Sn 及び金属(Au)表面プラズモン 波における伝搬長としみ出し長を示す。酸化物表 面プラズモン波の伝搬長、及びしみ出し長は金属 と比較して小さい。金属系の表面プラズモン波の 場合は、伝搬長が長く、5193 cm⁻¹において、水に 起因したプラズモンダンピング(ディップ構造) を有する。一方、酸化物系の表面プラズモンは伝 搬長が短いため、水溶液によるダンピングを受け ない。更に、しみ出し長が小さいため、表面セン シング感度は高い。故に、上記で述べた酸化物表 面プラズモン共鳴センシングデバイスの高い検出 感度は、表面プラズモン波の空間的領域が小さい ことに起因する。



4. まとめ

本研究において、酸化物半導体を用いた表面プラズモン共鳴センシングデバイスの作製、及びその性能評価を行った。 酸化物半導体として In₂0₃:Sn に着目し、近赤外域において表面プラズモン励起を観測した。グルコース水溶液を用いて 系統的に評価した結果、検出感度は、29.3 cm⁻¹(g/dL) [7576 nm RIU⁻¹]であり、理論的考察[17.7 cm⁻¹(g/dL): 7447 nm RIU⁻¹] と一致した。更に、酸化物表面プラズモン波の空間的領域は、数百ナノメートル程度であり、波長の比較的長い近赤領域 において、表面近傍に高いセンシング感度を与えることができる。

- (1) W. Badalawa, H. Matsui, A. Ikehata and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 3735.
- (2) H. Matsui, W. Badalawa, A. Ikehata and H. Tabata, Advanced Optical Materials (accepted in 2013)
- (3) H. Matsui, "Surface plasmons of transparent oxides for optical applications"
- World Congress of Advanced Materials (WCAM)-2012, (, Jumne 2012, Beijing, China (invited oral)
- (4) 松井裕章、ナノフォトニクス分野における酸化物材料の可能性、ナノフォトニクスセミナー(東京大学) 2012年10月18日

効率的な材料設計のための戦略的材料探索手法の開発

金子弘昌*

Strategic Parameter Search Method for Efficient Product Design

Kaneko Hiromasa*

In experimental design, complex relationships exist between the various experimental parameters and the target physical and chemical properties. Regression analyses with experimental data are a useful way to understand these relationships. In this study, search for new candidates in appropriate extrapolation domains, we consider the probability that a new candidate will have the intended property values and the reliability of a predicted property value for this candidate. The proposed method is applied to both simulation data and aqueous solubility data, and the efficiency of the method is demonstrated through data analyses.

1. 背景と目的

材料設計において、ある実験結果は原料の化学構造や組成、合成条件などの様々なパラメータに左右される。このよう なパラメータの候補は多数存在し、さらにはパラメータと得られる物性の間の関係は複雑であるため、所望の物性となる パラメータを探索するには時間的および金銭的に多大なコストを要する。

従来の材料設計においては、非常に多くのパラメータの組から設計者の経験や勘を頼りにパラメータ候補を選択して実 験するといった試行錯誤をしながら、最適な候補の探索が進められてきた。しかしこのような非効率的な探索方法では実 験回数が膨らみ、開発コストが増加してしまう。この問題に対し、実験データと回帰分析手法を用いてパラメータと物性 の間で予測モデルを構築し、探索を行う際に予測値を評価指標とすることによる解決が試みられてきた。しかし、モデル 構築に用いた物性既知のデータの分布密度が低い領域においては予測値の信頼性が低く、予測誤差の大きい可能性が高い ため効率的な探索には至らなかった。

そこで本研究では効率的な材料設計を目的として、物性予測モデルを用いた探索の際に物性予測値に加えデータ分布を 評価指標に加えることを提案する [1-4]。所望の物性を持つ材料の探索をより少ない実験回数で達成することを目指す。

2. 手法

本手法の概念図を図1に示す。まずデータベースを用いてパラメータと物性との間で物性予測モデルを構築する。その モデルに新たな候補のパラメータを入力して物性の予測を行う。その中で評価の高い候補については実際に物性を測定す る。実測値が目標物性を満たさない場合には、このデータを用いてモデルを更新することによりモデルの予測性能を向上 させる。

ここで各候補を評価し比較する指標として、物性 y が目的領域 $(y_1 \leq y \leq y_2)$ 内の材料が得られる確率 P を導入する。P は回帰モデルによる予測値 y_{pred} と推定される予測誤差の分散 σ から以下の式を用いて算出する。

$$P = \int_{y_1}^{y_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp(-\frac{(y - y_{pred})^2}{2\sigma^2}) dy$$
(1)

また、one-class support vector machine (OCSVM)[5]を 用いてモデル構築用データのデータ密度(data density, DD)を算出し、モデルが高い予測性能を示す範囲である モデルの適用範囲として評価指標に加える。それぞれ の指標の重み付け平均をとることにより、予測値の信 頼性と目的物性達成可能性の双方を兼ね備えた探索が でき、高効率で確実性の高い材料探索が可能となる。





SVR

31.32

3. 結果と考察

本手法を非線型のシミュレーションデータや実デ ータに適用し、その有効性を確認した。その一例と して、Goldstein-Price Log 関数 [6] を用いて発生させ たシミュレーションデータを用いた結果を示す。こ の関数は2変数 x₁、x₂を入力変数として、x₁=0、x₂= -1 で最小値 1.10 をとる。この関数を-2≦x1≦2、-2≦ x2≦2 でそれぞれ 0.1 ずつ変化させ 1681 の候補を得

	表 1. 提案手法の概念図				
	(1)y _{pred}	@P	③P+DD	(a)logP+DD	(5) <i>P</i> (<i>DD</i> ≥0)
PLS	101.00*	80.94*	70.96*	73.90*	81.04*

17.54

14.88

16.84

* 実験回数が100回を超えた試行が含まれている

15.34

た。目的領域は-5≦y≦3であり、初期のモデル構築用データは y≧7の候補からランダムに 10 点を選出した。

$\Gamma \subset DD$ を組み自わせる手伝として以下の 5 つの計画指標を用いた。

 yの予測値のみ(従来手法) 	: only y _{pred}
② P のみ	: only P
③ P と DD の平均	: P+DD
④ logP と DD の平均	: logP+DD
⑤ DD > 0 の候補の P	: P(DD > 0)

線型回帰分析手法 partial least squares (PLS) [7,8]と非線型回帰分析手法 support vector machine (SVR) [9]を用いて検討した。 50回の試行における平均実験回数を表1に示す。少ないほど効率的に探索が行えたと判断できる。なお、*付きの数字 は実験回数が100回を超えた試行が含まれていることを示している。これらの試行の結果は101回であるとして平均値を 計算している。表1より線型回帰手法である PLS よりも非線型回帰手法である SVR を用いた方が全体的に必要実験回数 は少なく、より効率的に探索できたことがわかる。yがx1及びx2に対して非線型に変化しているためPLSモデルではそ の非線型性に対応できなかったといえる。

SVR において各評価指標で比較すると、提案手法のいずれにおいても従来手法である①と比較して少ない実験回数で 目的領域へと到達できた。さらに Pのみを用いた②と比較して DDを評価指標に加えた④において結果は良好であり、本 手法の有効性が確認された。このデータは初期データの x の分布範囲内に目標領域があるために、logP に対する DD の重 みの大きい④の手法が有効であったと考えられる。

今回は③や④は双方の単純平均を取るだけであったが、重み付き平均や相乗平均などを用いることにより外挿領域と内 挿領域の探索のバランスを調整することが可能となる。既存のデータによりデータ特性および探索状況を適切に評価可能 であれば、評価結果をもとに評価指標を柔軟に変化させることで更に効率的な探索の実現が可能となると考えられる。

4. まとめ

本研究はデータの予測値と分布を考慮することにより効率的な探索を行う手法を提案した。提案手法を用いることによ り既往の探索手法と比較して実験回数を減少できることが示された。本手法を実際の現場で使用することにより効率的な 実験計画や材料探索が可能になると期待される。

REFERENCES

(1) T. Kishio, H. Kaneko, K. Funatsu, Strategic Search for Experimental Conditions for Efficient Product Design, AIChE 2012 Annual Meeting, U.S.A. (October 2012)

(2) 岸尾 拓也, 金子 弘昌, 船津 公人, 実験回数の軽減を目的とした材料設計手法の開発および多次元空間における新規候補探索, 化 学工学会 第78年会, 大阪大学, 2013年3月

(3) 岸尾 拓弥, 金子 弘昌, 船津 公人, 効率的な材料設計のための戦略的な実験パラメータ決定手法の開発, Journal of Computer Chemistry, Japan, Accepted.

(4) T. Kishio, H. Kaneko, K. Funatsu, Development of a strategic parameter search method for efficient product design and application of industrial data, In preparation.

(5) H. Kaneko, K. Funatsu, Applicability Domain of Soft Sensor Models Based on One-Class Support Vector Machine, AIChE Journal, Accepted.

(6) Li G, Aute V, Azarm S. An accumulative error based adaptive design of experiments for offline metamodeling. Struct. Multidiscip. O., 40, 137-155. 2010.

(7) H. Kaneko, K. Funatsu, Discussion on Time Difference Models and Intervals of Time Difference for Application of Soft Sensors, Ind. Eng. Chem. Res., 52, 1322-1334, 2013.

(8) Wold S, Sjöström M, Eriksson L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. Chemom. Intell. Lab. Syst., 58, 109-130, 2001.

(9) Bishop CM. Pattern recognition and machine learning. New York: Springer; 2006.

3 次元 MEMS に向けた レジストスプレーコーティング技術の開発

熊谷慎也*

Photoresist Spray-Coating For Fabricating Three-Dimensional MEMS Devices

Shinya Kumagai*

Photoresist spray coating is an indispensable technique for fabricating three-dimensional MEMS devices. Gas flow in the photoresist spray coating was numerically analyzed for achieving uniform deposition onto a sample with three-dimensional surface structures. In the spray coating process, a shield plate with an aperture was used. With the shield plate, the lateral flow which transferred the resist particles towards the sample edge was blocked. The center flow of the spray was used for the resist deposition. The photoresist spray coating process was applied to fabricate a three-dimensional MEMS device. A microfluidics device that had thermocouples on the trench sidewall was demonstrated.

1. はじめに

近年、MEMSや集積回路の研究分野において、デバイスの高機能化・高集積化に向けて、3次元化の潮流が見られる。 半導体微細加工技術の基盤となるフォトリソグラフィーは基本的に平坦な構造を加工するために開発された技術といえ る。従って、フォトレジストのスピンコートプロセスを大きな凹凸形状を持つ基板に適用すると、凹部ではフォトレジス トが溜まり、凸形状の背後ではレジスト膜が薄くなる。このような成膜サンプルに対して薄い成膜箇所に露光条件を合わ

せると、厚い成膜箇所ではアンダー露光になってパターン ができない。一方で、厚い箇所に条件を合わせると、薄い 箇所ではオーバー露光となって転写パターンが乱れる。均 ーなレジスト膜厚は正確な3次元構造を作製していく上で 不可欠である。レジストを微粒子化して塗布するスプレー コーティングは、凹凸形状基板へのレジスト成膜法として 有効である(図1)[1-4]。本研究では均一成膜に向けて成膜 プロセスにおけるスプレー流の物理的理解に取り組み、そ の一方で、レジストスプレーコーティング法を用いて3次 元構造 MEMS デバイスを試作した。

2. スプレーコーティングにおける気流の解析

スプレーノズル部で微粒子化されたレジスト微粒子は N₂ガスによって基板表面へと輸送される。スプレー流は 基板に衝突すると水平方向に向きを変える。比較的大きな レジスト微粒子は慣性に従って直進して基板上に堆積す るが、小さな微粒子は水平方向の流れに乗って基板の周辺 部に向かって輸送される。この水平方向の流れによるレジ スト微粒子の堆積が蓄積されて、膜厚分布の原因となる。 ここでは、レジスト微粒子の直進性がよいノズル直下部の スプレー流を積極的に利用する一方で、水平方向流れによ る堆積を抑制するため、遮蔽版の利用を検討した[図 2(a)]。





レジスト流量(0.2-2.4 cm^3 /min.) と N_2 ガ ス流量(3.7-4.2 $x10^3 cm^3$ /min.) は大きく異 なる。スプレー流を N_2 ガス1流体で近似 し、トレンチ構造を持つ基板上に遮蔽板 を設置し、Navier-Stokes 式を解いて解析 を行った[図 2(b)]。遮蔽板における境界 条件の取り扱いを考慮し、MAC 法を用い て流れの時間変化を評価した。

初期状態から 4000 計算ステップまで の間は、ノズルから噴出された N₂ ガス流 が基板表面に向かって次第に成長する過 程である。遮蔽版なし/ありの流れに大 きな差は認められない。6000 計算ステッ プ以降では N₂ ガス流の一部が遮蔽版で ブロックされ始める。12000 計算ステッ



プでは、遮蔽版なしの流れでは、基板との両突によって N₂ガス流れが横方向に流れを変えている [図 3(a)]。遮蔽板があ る場合、N₂ガス流の一部が遮蔽版によって後方に反射されていることが分かる[図 3(b)]。遮蔽版の導入によって、水平方 向の流れによるレジスト堆積を抑制して、直進性のよいスプレー流を選択的に利用できることが明らかになった。遮蔽版 直下の領域では、トレンチ構造内で渦が発生している。成膜試験では遮蔽板を導入することにより、側壁面を覆うレジス ト膜の均一化が促進された (図 4)。

3. スプレーコーティングを利用した3次元 MEMS デバイスの試作

本スプレーコーティング技術を利用し、3次元 MEMS デバイスの作製を試みた。

近年、マイクロ流路デバイスは、細胞・タンパク質の分析・解析に利用されている。細胞やタンパク質の活性状態を維持するには、それらが分散している溶液の温度状態を一定に保持することが基本である。ここでは、溶液温度のその場モニタリングを目指し、マイクロ流路の側壁部に熱電対構造を試作した[図 5(a)]。Cr 薄膜を流路トレンチ構造のある Si 基

板上に堆積し、レジストスプレー コーティングおよび斜め露光技術 を用いて、熱電対用の細線パター ンを形成した。その後、エッチン グによって、Cr 細線をつくる。そ の後、AI 薄膜を堆積し、同様のプ ロセスを経て、Al/Cr 熱電対を側 壁面上にもつマイクロ流路デバイ スを作製した [図 5(b)]。



図5: 側壁面に熱電対を配置したマイクロ流路デバイス。(a) 模式図。(b) 試作した熱電対。

4. まとめ

フォトレジストスプレーコーティングにおける気流を解析した。遮蔽版を導入することで、レジスト堆積の不均一分布 を起こす水平方向の流れを抑制し、直進性のよいスプレー流れの中心部をコーティングプロセスに利用することができる ことを示した。今後、遮蔽板直下の領域におけるガス流れを明らかにし、凹凸形状をもつ基板サンプルへの均一コーティ ングに向けて解析をさらに進める必要がある。一方で、本スプレーコーティング技術を3次元 MEMS デバイスの試作に 適用した。このような流路トレンチにおける側壁部は通常のフォトリソグラフィー加工がされていなかった領域である。 3次元 MEMS に不可欠な技術であり、今後の発展が期待される。

- (1) V. K. Shingh et al., J. Micromech. Microeng., vol. 15, pp. 2339-2345, (2005).
- (2) Y. Liu et al., J. Micromech. Microeng., vol. 20, 125013 (2012).
- (3) S. Kumagai et al., , Jpn. J. Appl. Phys., vol. 51, 02BL04 (2012).
- (4) S. Kumagai et al., Proc. The 2012 IEEE Nanotechnology and Material and Devices Conference, Hawaii, USA, pp.124-127, (2012).

ダイヤモンド半導体/強磁性体ハイブリッド構造を 用いた新規スピン機能素子の開発

植田 研二*

Development of novel spintronic devices using diamond semiconductor/ferromagnet hybrid structures

Kenji Ueda*

We have tried growth of half-metallic Heusler Co₂MnSi (CMS) on diamond and fabrication of ferromagnetic Schottky junctions using CMS/diamond heterostructures as a first step for spin injection to diamond semiconductors. By using ion beam assisted sputtering, low temperature growth of single-crystalline (110) oriented CMS films on diamond became possible. The CMS films showed ferromagnetic hysteresis at room temperature, and saturation magnetization (M_s) and coercive fields was estimated to be ~1100 emu/cc and ~70 Oe, respectively, which were comparable to those of bulk CMS. Schottky junctions using the CMS/diamond heterostructures showed clear rectification properties with rectification ratio of more than 10^2 .

1. はじめに

現在の情報社会を支える Si 半導体集積回路は微細化限界を迎えつつあり、電子産業の更なる発展に必要な新技術の 開発が望まれている。その1つが、伝導電子のスピンを積極的に利用し、今までに無い機能を発揮する半導体スピン機 能素子の開発である。この代表例である「スピントランジスタ」は、トランジスタの持つ論理機能に強磁性体の持つ不 揮発性記憶機能が融合した素子である。その実現により不揮発集積回路の開発が可能となれば、記憶領域のみならず、 未使用の演算回路部の電源遮断ができる低消費電力高速コンピュータ等の実現が可能となる。スピントランジスタの実 現には、半導体にスピン偏極電子を注入し、それをスピン反転により損なうことなく輸送する技術が求められるが、そ の為には、スピン拡散長の長い半導体とスピン分極率が高い磁性体材料を組み合わせ、スピン注入を行う必要がある。 しかし、高効率スピン注入を可能とする半導体一磁性材料の組合せ及び半導体/強磁性体界面形成方法は現在確立して おらず、模索段階にある。

我々は、これまでダイヤモンドトランジスタの開発に従事してきており、ダイヤモンドトランジスタのミリ波帯での 高周波動作等に関して世界に先駆け報告している⁽¹⁾。その研究過程で、ダイヤモンドは次世代半導体材料として期待 されているが、スピンー軌道相互作用が小さく、高い化学的安定性を持つ等の特徴も持つ事から、スピントランジスタ 作製の為の基盤材料として有望であると考えてきた⁽²⁾。しかし、現在までにダイヤモンドスピントランジスタ作製の 試みは無い。そこで本研究では、ダイヤモンドスピントランジスタの実現に向け、ダイヤモンド半導体と強磁性体、特 に高いスピン分極率を有するハーフメタル強磁性体とを融合する事により、強磁性体からダイヤモンドへの高効率スピ ン注入を可能とする界面形成を試みた。

2. 実験方法

ダイヤモンド p型半導体薄膜は、市販の lb (100)ダイヤモンド基板 (3 mm 角)上に、マイクロ波プラズマ CVD 装置により作製した。 CH₄/H₂ 流量比は 0.1−1%、ガス圧は 50 Tor、成長温度は 700−900℃、膜厚は~1 µm とした。ダイヤモンド薄膜の電気特性は、ホール 効果測定により評価しているが、この成長条件でキャリア濃度~10¹⁷ cm³、室温移動度~1000 cm²/Vs の p型半導体薄膜が再現性良く得 られている。ダイヤモンド薄膜の p型伝導は意図的なドープによるものではなく、チャンバー内に残存する微量のホウ素に由来してい る。

Co₂MnSi 強磁性体薄膜は、イオンビームスパッタリング装置を用いてダイヤモンド薄膜上に成長させた。得られた薄膜の構造解析は Cu K_a 線を使用した X 線回折法により行った。フォトリソグラフィー法により、上記の Co₂MnSi をショットキー電極 (接合面積: 100-300 µmΦ), Ni/Ti をオーミック電極として用いたダイヤモンドショットキーダイオードの作製を行い、電流-電圧(I-V)測定を行った。

3. 結果と考察

ダイヤモンドと組み合わせる強磁性体として様々な材料が考えられるが、我々はホイスラー合金 Co₂MnSi (CMS)に着目 した。この理由は、CMS がスピン分極率が1であるハーフメタル材料であり、かつ強磁性転移温度(T_c)が 985K と室温 より遥かに高い為である。まず、作製温度(T_s)を 500-750[°]Cの範囲で制御しながら、イオンビームスパッタ(IBS)法 によりダイヤモンド上への CMS 薄膜の作製を試みた。X 線回折測定から、T_s = 600[°]C付近の狭い温度範囲でのみ、CMS 薄 膜がエピタキシャル成長(配向関係: CMS (001) [100]//diamond (001) [110]))することが分かった(図1(a))。T_s =550[°]C

以下及び 700℃以上の成長温度では、CMS 薄膜はアモルファス又 は多結晶となった。600℃で作製した CMS 薄膜の飽和磁化は 400 emu/cc 程度とバルク値(~1100 emu/cc)に比べ半分程度となり、 また保磁力も 200 0e と大きくなった。次に、この条件でダイヤ モンド半導体上に作製した CMS 薄膜を用いて接合を作製し、I-V 測定を行ったところ、整流性は見られずオーミック的となった (図 2)。熱電子放出(TE)モデルによる I-V 特性の解析の結果、理 想因子(n 値:接合界面の品質に関連する)が非常に大きくなり、 磁化測定の結果と合わせ、高温成長により、ダイヤモンド / CMS 界面で反応や拡散等が生じていると考えた^{(3)、(4)}。

ダイヤモンド/CMS の高温での界面反応、拡散等を防ぐために イオンビームアシストスパッタ法(アシスト製膜法)を用い、よ り低温での成長を試みた。アシスト製膜法は、スパッタリングに よる結晶成長の最中に Ar イオンビームを薄膜に照射する事によ

(a)ĝ *:Diamond sub. IBS **MS(004** $= 600 \ ^{\circ}C$ T Intensity (a.u.) (b) **CMS(220** 10 $T_{\rm s} = 500$ °C $T_{\rm s} = 400 \,{}^{\rm o}{\rm C}$ 80 100 20 40 60 120 2θ (deg.)

図 1. (a) IBS 法 (600℃) 及び(b)アシスト製膜法によ り 400-500℃で作製したダイヤモンド上 CMS 薄膜の X 線回折パターン

りエネルギーを与え、結晶成長を低温で促進する手法の1つである。アシスト製膜法により *T*_s = 400~500℃ でダイヤモンド上に CMS (220) 配向膜が作製でき (図1(b))、IBS 法に比べて 200℃近く成長温度の低温化ができる事が分かった。また、これらの CMS 薄膜の飽和磁化は 1100 emu/cc、保磁力が 70 0e とバルク値 (~1100 emu/cc, ~10 0e) に近い値が得られ

た。また、この薄膜を用いて作製した CMS/ダイヤモンド接合の I-V 特性の結果(図 2)から、アシスト製膜法により $T_{\rm S} = 500$ 、400°Cで作 製した接合で、それぞれ明瞭な整流性が得られ、成長温度の低温化に より整流比が増加する事が分かった。そして、最も整流比の大きかっ た $T_{\rm S} = 400$ °Cの薄膜を用いた接合の I-V 特性を TE モデルにより解析 した所、n値及びバリア高さ ($\Phi_{\rm B}$) はそれぞれ、1.7 及び 0.80 eV と 見積もられた。n値が理想値である 1 に近い事から I-V 特性が TE モデ ルに従っており、比較的良質なショットキー接合が作製できている事 が分かった。これは、アシスト製膜法を用いた低温成長により、CMS/ ダイヤモンド界面での反応又は拡散等が抑制された為だと考えられ る⁽⁵⁾。今後、CMS 薄膜の作製条件を最適化していくことで、ショッ トキー界面の高品質化が期待でき、CMS からダイヤモンドへの高効率 スピン注入、更にはダイヤモンドスピントランジスタの実現に繋がっ ていくと思われる。



電圧(I-V)特性

- (1) K. Ueda et.al., IEEE Electron Dev. Lett., 27 (2006) 570-572.
- (2) K. Ueda, T. Soumiya, and H. Asano, Diamond Relat. Mater. 25 (2012) 159-162.
- (3) K. Ueda, T. Soumiya, K. Kawamoto, N. Fukatani, and H. Asano, International conference on diamond and carbon related materials (ICDCM2012), Granada Spain, Sep. 2012, 025.
- (4) K. Ueda, T. Soumiya, K. Kawamoto, N. Fukatani, and H. Asano, ISPlasma2013, Nagoya Japan, Jan. 2013, P1055C.
- (5) K. Ueda, T. Soumiya, M. Nishiwaki, K. Kawamoto and H. Asano, "Epitaxial growth of half-metallic Heusler alloy Co₂MnSi on diamond semiconductors and their interfacial characteristics"、国際学会 NDNC2013 で発表予定、論文投稿準備中.

新規高機能インフルエンザワクチン生産法の確立 西 島 謙 --*

Chicken eggs suitable for the production of influenza vaccine: application of transgenic technology

Ken-ichi Nishijima*

Vaccine against influenza virus is currently produced in developing chicken eggs. Allantoic membrane, the site for virus propagation for vaccine, does not express $\alpha 2,6$ -linked sialic acid on cell surface, resulting poor infection/growth of human influenza virus. Therefore, chicken eggs with $\alpha 2,6$ -linked sialic acid on allantoic membrane might be useful tool for vaccine production. To genetically modify chickens to express $\alpha 2,6$ -linked sialic acid, the sialyltransferase gene was cloned and its enzymatic activity was confirmed. We also confirmed that ubiquitous actin promoter effectively expressed eGFP in allantoic membrane. The sialyltransferase gene was inserted into the downstream of actin promoter of retrovirus vector construct. The packaging cell lines that produce high titer of retrovirus vector were successfully established. These are helpful to make transgenic chickens that express $\alpha 2,6$ -linked sialic acid on allantoic membrane.

1. はじめに

インフルエンザワクチンは発生中のニワトリ卵(発育鶏卵)を用いて生産されている。ワクチン生産に適した SPF (specific-pathogen free) 卵の大量供給システム、無菌的に大量の卵を扱うための自動化機器類などのインフラストラクチャーが整備されており、当面ワクチンの大部分を生産する方法であり続けると考えられる。

インフルエンザウイルスは感染時に細胞表面の糖鎖に結合する必要がある。ヒトインフルエンザウイルスが通常トリに 感染しないのは、(特に気管支などの)細胞表面糖鎖が種によって異なるからである。近年の研究では、例外があること も示されているためさらに検討が必要であるが、ヒトインフルエンザウイルスの感染には a2,6 結合型シアル酸が重要で あることが示唆されている。発育鶏卵を用いてワクチンを生産する際には、インフルエンザウイルスを漿尿膜細胞に感 染・増殖させる。この細胞は a2,6 結合型シアル酸を持たないため、本来ヒトウイルスを増やすことができず、これまで は卵での増殖に適した変異型ウイルスをワクチン生産に用いてきた。しかし、新型インフルエンザの場合のように、ウイ ルスの増殖が鶏卵で難しい場合はワクチン生産量の確保が問題となる。

このため、α2,6 結合型シアル酸を持った鶏卵を作製・利用できれば、ワクチン生産に有用なツールとなることが期待 される。我々は、これまでにレトロウイルスベクターやレンチウイル

スベクターを用いて、様々なトランスジェニックニワトリを作製し、 卵白中へ抗体やエリスロポエチン等を生産できることを報告してきた (1-4)。また、糖転移酵素遺伝子を発現するトランスジェニックニワト リにおいて卵白の糖鎖を改変できることも報告している(5)。本研究で は我々のトランスジェニックニワトリ作成技術を応用し、発育鶏卵の 糖鎖を改変することによって、新規インフルエンザワクチン生産法を 開発することを目指した。

2. ニワトリシアル酸転移酵素の活性確認

ニワトリは漿尿膜や気管ではα2,6 結合型シアル酸を持たないが、 肝臓など他の臓器ではα2,6 シアル酸転移酵素が発現している。そこで、 まずニワトリα2,6 シアル酸転移酵素遺伝子を PCR によりクローニン グし、活性確認を試みた。酵素タンパク質から膜貫通部位を除いた活 性部位のみを昆虫細胞 Tn5 に分泌生産させた。蛍光基質を用いた in vitro アッセイにより、クローニングしたシアル酸転移酵素が期待通り α2,6 結合型シアル酸を付加する活性を持つことが確認できた(図1)。



ST

Tn5 supernatant

図 1. ニワトリシアル酸転移酵素の活性確認

²⁰¹³年3月22日 受理 *豊田理研スカラー(名古屋大学大学院工学研究科化学・

生物工学専攻 生物機能工学分野)

3. 漿尿膜における遺伝子発現系の構築

ワクチン生産の際にウイルスを増殖させる漿尿膜において、外来遺 伝子の発現が可能か検討した。まず、これまでに用いてきた全身で発 現するプロモーターであるアクチンが使用可能であるかを検討した。 アクチンプロモーター制御下で eGFP を発現するトランスジェニック ニワトリの受精卵を10日間孵卵し発生を進めた後、漿尿膜における eGFP の発現を蛍光顕微鏡で確認した。その結果図2に示すように漿尿 膜が光っていることが観察され、アクチンプロモーターにより外来遺 伝子を漿尿膜で効率よく発現できることが示唆された。

4. 糖転移酵素発現ベクターを生産するパッケージング細胞株の樹立

実際にトランスジェニックニワトリを作製する際には、高濃度のレト ロウイルスベクターが必要である。そこで、レトロウイルスベクター を生産するパッケージング細胞の樹立を行った。GP293 細胞に力価測 定済みのウイルス溶液を MOI (multiplicity of infection,多重感染度)が 100 となるように加え、感染させた GP293 細胞を順次スケールアップ し、限界希釈法によりクローニングを行った。各クローンのウイルス 生産性を検討し、高いタイターのウイルスを生産する株を選択した。 パッケージング細胞の樹立と濃縮を2回繰り返すことで、力価を60倍 以上高めることができた。



図 2. ニワトリ胚漿尿膜におけるアクチンプロモータ
 の活性確認、上:明視野;下:eGFP 蛍光観察.

糖鎖末端にα-ガラクトースを持つ糖タンパク質は本来ヒトには存在せず、非常に強い免疫反応を起こすことが知られ る。そのため、ワクチンとして接種するウイルスタンパク質にα-ガラクトースを付加できれば、より効果の高いワクチ ンとなることが期待できる。ニワトリは本来α-ガラクトースを持たないが、漿尿膜細胞にα-ガラクトース付加酵素を発 現させることでウイルスタンパク質にα-ガラクトースを付加可能であると考えられる。そこで、マウスよりクローニン グしたα-ガラクトース転移酵素遺伝子を同様にレトロウイルスベクターに組み込み、パッケージング細胞の樹立を行っ た。その結果、シアル酸転移酵素のパッケージング細胞と同程度のウイルスを生産する細胞株が樹立できた。今後これら のウイルスベクターを用いてニワトリ胚へ遺伝子導入してゆく予定である。

5. 謝辞

名古屋大学工学研究科飯島信司教授および遺伝子工学研究グループの皆さんに深謝いたします。また、豊田理研スカラ ーとしてご支援いただきました豊田理化学研究所に厚く御礼申し上げます。

- (1) Kamihira, M., Ono, K., Esaka, K., Nishijima, K., Kigaku, R., Komatsu, H., Yamashita, T., Kyogoku, K. and Iijima, S. (2005) High-level expression of single-chain Fv-Fc fusion protein in serum and egg white of genetically manipulated chickens by using a retroviral vector. *J Virol*, 79, 10864-10874.
- (2) Kodama, D., Nishimiya, D., Iwata, K., Yamaguchi, K., Yoshida, K., Kawabe, Y., Motono, M., Watanabe, H., Yamashita, T., Nishijima, K. *et al.* (2008) Production of human erythropoietin by chimeric chickens. *Biochem Biophys Res Commun*, 367, 834-839.
- (3) Kyogoku, K., Yoshida, K., Watanabe, H., Yamashita, T., Kawabe, Y., Motono, M., Nishijima, K., Kamihira, M. and Iijima, S. (2008) Production of recombinant tumor necrosis factor receptor/Fc fusion protein by genetically manipulated chickens. *J Biosci Bioeng*, 105, 454-459.
- (4) Kamihira, M., Kawabe, Y., Shindo, T., Ono, K., Esaka, K., Yamashita, T., Nishijima, K. and Iijima, S. (2009) Production of chimeric monoclonal antibodies by genetically manipulated chickens. *J Biotechnol*, 141, 18-25.
- (5) Mizutani, A., Tsunashima, H., Nishijima, K., Sasamoto, T., Yamada, Y., Kojima, Y., Motono, M., Kojima, J., Inayoshi, Y., Miyake, K. *et al.* (2012) Genetic modification of a chicken expression system for the galactosylation of therapeutic proteins produced in egg white. *Transgenic Res*, 21, 63-75.

MEMS 技術を用いた流体摩擦力計測技術の開発

寺 島 修*

Development of the wall shear stress measurement technique with using micro fabricated sensor

Osamu Terashima*

To establish the measurement technique to measure wall shear stress in high accuracy, micro-scale sensor is fabricated and their responses to the wall shear stress are investigated. In this study, a floating-element sensor which consists of a floating element, two stationary components, and two springs is fabricated. The calibration test of the floating-element sensor is performed with using Stokes layer excitation method. The calibration result shows that the output voltage of the C-V conversion circuit connected to the floating-element sensor *E* is almost proportional to the wall shear stress τ_w as theoretically expected.

1. はじめに

近年,化石燃料の高騰や地球温暖化ガスの排出量削減の観点から,機械工学の分野,特に流体が関わる機器の研究開発 においては、これらの機器の効率向上による省エネルギ化が盛んに進められている.この「機器の効率向上」を実現する ためには、流体による損失が発生している箇所やその程度を正確に把握し、それに基づいた改良を施す必要がある.しか し、流体による損失が発生している箇所を特定すること、特に流体中の物体の表面近傍で損失が発生している箇所を特定 することは非常に難しい.

このような背景から、物体の表面近傍で流体による損失が発生している箇所を表す指標の一つである流体摩擦力(壁面 せん断応力)を計測するためのセンサの開発やその有用性の評価がこれまで行われてきた^{[1]-[4]}.このような流体摩擦力計 測用のセンサは直接計測式と間接計測式の二つに大別され^[5],前者はセンサの受感部に作用する力を直接計測し、後者は センサの受感部に作用する力を別の物理量に置き換えて計測する.しかし、これまで開発されたいずれの方式のセンサも 装置の複雑さや S/N 比、空間分解能、時間分解能などの点に少なからず課題を有していた.

そこで本研究では、これらの課題を解決すべく、流体の粘度計測用センサとして従来から利用されていたセンサを応用し、流体摩擦力を直接計測するフローティングエレメント式センサの試作と動作検証を行った.

2. フ ロ ー テ ィ ン グ エ レ メ ン ト セ ン サ

このセンサは、可動部電極、固定部電極、ばねで構成されており、可動部はばねで支持されている.可動部と固定部は 櫛歯型構造をしており、それぞれセンサの駆動部と検出部の役割をなしている.センサの概略図は図1に示す通りである.

本センサの測定原理を記す. 櫛歯型構造部はコンデンサとなっており, 静電容量を持っているが, このセンサを流れの 中にある固体表面に設置すると, 可動部に流体摩擦力が作用してその位置が変化し, 静電容量が変化する. このため, 静 電容量の変化を検知することで流体摩擦力の計測が可能となる. 頁の関係上詳細の記述は省略する(詳細は文献⁽⁵⁾を参照 されたい)が, このセンサは双方の静電容量と可動部電極の変位量が比例関係となる. また, センサ可動部の両端がばね で固定されているため, ばね変位と力が比例関係となり, 双方の静電容量の差が可動部に作用する力に比例する. したが って, 静電容量の差を電気的に検出することにより, 壁面せん断応力を計測することが可能となる. 本研究では, 静電容 量の差を C-V 変換差動増幅回路を用いて電圧に変換して検出した.

3. 較正試験方法

センサの較正試験には Chandrasekaran ら⁽³⁾の手法を参考に較正試験装置を製作して行った.この較正試験装置は音波 (平面波)を利用して正方形管内に Stokes Layer を励起し, Stokes Layer により生じる流体摩擦力を利用する装置である.



🗵 1. Top view of the floating element sensor

Z. Calibration result of the floating-element sensor with stokes layer excitation system

本装置では,正方形管(断面積 85 mm × 85 mm)の左端に直径 300 mmのスピーカを設置し,これにより正方形管内に音 波を励起した. Chandrasekaran ら⁽³⁾によれば,管内を伝搬する平面波の圧力変動振幅 pと平面波の周波数 f,流体摩擦力 τ_v には以下の関係が成立することが示されている.

$$\tau_{W} = \frac{p'\sqrt{jfv}}{c}e^{j(ft - kx - \pi/2)} \tanh(\eta\sqrt{j}) \tag{1}$$

ここで, $j = \sqrt{-1}$, vは空気の動粘度, cは音速, k = c/f, xは音波の進行方向座標, η はストークス数である.式(1) より, Stokes Layer による壁面せん断応力は, p'と音波周波数 fの平方根に比例することがわかる.なお,この較正試験ではファンクションジェネレータを用いて 100 Hz の音波を発生させて較正試験を行った.

4. 結果と今後の展望

図2に較正試験結果の一例を示す.図の横軸は流体摩擦力τ_w,縦軸は差動増幅回路の出力電圧 Eを表している.図より, 理論通り,センサの出力は流体摩擦力に対して線形比例の出力となっていることが分かる.また,マイクロヒーティング エレメントを用いた間接計測の場合,自己発熱による対流の発生によりこのような微小なオーダの流体摩擦力を検知する ことは難しいが,本センサのような直接計測ではそれが実現され,高 S/N 比計測実現の可能性を有していると考えられる. 今後はセンサのより詳細な特性を調べるとともに,実際の流れ場における流体摩擦力計測への展開を検討する予定である.

5. 謝辞

本研究は名古屋大学の酒井康彦教授,式田光宏准教授,長田孝二准教授,肥田博隆研究員,沢田拓也氏,濱口佳代氏の 協力を得て行われた.ここに記して関係各位に謝意を表す.

- Groβe, S. and Schröder, W., "High Reynolds number turbulent wind tunnel boundary layer wall-shear stress sensor", Journal of Turbulence, Vol. 10, No. 14 (2009), pp. 1-12.
- (2) Brücker, Ch., Bauer, D. and Chaves, H., "Dynamic response of micro-pillar sensors measuring fluctuating wall-shear-stress", *Experiments in Fluids*, Vol. 42 (2007), pp. 737-749.
- (3) Chandrasekaran, V., Cain, A., Nishida, T., Cattafesta, L.N. and Sheplak, M., "Dynamic calibration technique for thermal shear-stress sensors with mean flow", *Experiments in Fluids*, Vol. 39 (2005), pp. 56-65.
- (4) Löfdahl, L., Gad-el-Hak, M., MEMS applications in turbulence and flow control, *Progress in Aerospace Sciences*, Vol. 35 (1999), 101-203.
- (5) Terashima, O., Sawada, T., Sakai, Y., Nagata, K., Hida, T. and Shikida, M., "Measurement of Wall Shear Stress by Using Micro-fabricated Sensor", *Proceedings of ISEM 12* (2012), C107.

UV照射による流れの制御手法の開発

玉 野 真 司*

Development of Flow Control Method due to UV Irradiation

Tamano Shinji*

There are a few studies on the drag-reducing effect of nonionic surfactant solutions which are nontoxic and biodegradable, while a lot of investigations for cationic surfactant solution have been performed so far. In this study, the drag-reducing effects of ultraviolet absorbing agent (ortho-methoxycinnamic acid, OMCA) on nonionic surfactant (oleyldimethylamineoxide, ODMAO) solutions with and without UV irradiation were investigated by measuring the height of vortex due to the magnetic stirrer and the pressure drop in the pipe flow with small diameter.

1. はじめに

ニュートン流体(水)に微量の界面活性剤を添加した溶液は、乱流状態において著しい流動抵抗低減効果(DR 効果) を示すことが知られている.その特性を利用し、地域冷暖房等の冷温水循環系において省エネ効果を獲得しようとする基 礎的研究および実用化研究が活発に行われている.ごく最近、Shiら[1,2]は、流動摩擦のDR効果を有する陽イオン性界 面活性剤水溶液と紫外線吸収剤の混合溶液にUV照射することにより、DR効果が変化することを報告している.また、 著者らは、生分解性に富む低環境負荷型非イオン性界面活性剤によるDR技術の研究開発を進めている(例えば文献[3,4] 参照).そこで、本研究では、非イオン性界面活性剤水溶液と紫外線吸収剤を混合した溶液に、UVを照射することによ

り, DR 効果を局所的に消失・発現させ,流れを減速・加速させ る流れの制御手法の開発を目指す.ここでは,その第一段階と して,非イオン性界面活性剤水溶液と紫外線吸収剤の混合溶液 に UV を照射して DR 効果を変化させるシステムを新たに設 計・開発し,スターラーを用いた渦消失実験ならびに円管流れに おける DR 効果を明らかにする.

2.実験装置及び方法

本研究において使用した非イオン性界面活性剤は、AROMOX (ライオン・アクゾ株式会社製)を水道水に溶解させたものであ る. AROMOX は、オレイルジメチルアミンオキシド (ODMAO) ($C_{18}H_{37}(CH_3)_2NO = 313$)を主成分とする混合物である.また、紫 外線吸収剤としてオルトメトキシケイ皮酸 (OMCA, $C_{10}H_{10}O_3 =$ 178.19)を用いた. ODMAOの濃度 Cは 500 ppm または 1000 ppm とし、ODMAO と OMCA のモル比は 2 対 1 とする.

非イオン性界面活性剤水溶液のスターラーによる渦高さ測 定のための実験装置の概略図を図1に示す.ビーカー内に挿入 された撹拌子をスターラーで回転(回転数:1000 rpm)させる ことにより渦を発生させ,その渦高さの写真をデジタルビデオ カメラ (Cannon EOS 7D) で撮影する.

また,円管内流れにおける圧力損失と流量の測定のための実 験装置の概略図を図2に示す.装置は加圧流下式であり,圧力 ヘッドは約0.5 MPaとした.壁面の一部に紫外線透過率の良い 石英ガラスを使用して,そのガラス部分からUVを照射する.



図 1. スターラーによる渦高さの実験装置の概略図



図 2. 円管流れの圧力損失測定の加圧流下式実験装置の概略図

UV 照射にはウシオ電機製の超高圧 UV ランプ (OPM2-252H)を使用した.実験に使用した円管は,内径 d = 5.0 mmの流体 力学的に滑らかなステンレス管である.助走区間の長さは 1050 mm (= 210d),測定区間の長さは L = 80 mm (= 16d)であ る. 圧力損失はフルスケールが 35 kPa の差圧変換器 (GE センシングジャパン(㈱製, UNIK5000)により測定した.流量は ニードルバルブにより調節し,重量法により測定した.

3. 実験結果及び考察

UV を照射せずに、紫外線吸収剤 OMCA を添加剤として AROMOX 水溶液 (C = 500ppm) に添加した場合としない場合の渦高さ の観察結果 (ビーカーの水面の拡大図) を図 3に示す.溶液温度 Tは 10 °C とした. OMCA を添加すると, 渦高さが 22 mm から 4 mm に 急激に小さくなることが確認された. この ことは、OMCA を添加した場合, 非イオン性界面活性剤のみの場合

非イオン住外面活住剤のみの場合 よりも高い DR 効果が得られるこ とを示唆している.

次に、AROMOX 水溶液(C = 1000ppm)の溶媒(水)の動粘度に基く レイノルズ数 Re_w と管摩擦係数 λ の関係、および Re_w と抵抗低減率 DRの関係を図4に示す、AROMOX 水溶液にOMCAを添加すると、DR $\geq 60\%$ の高い抵抗低減率が得られ るレイノルズ数範囲が AROMOX のみの場合と比較して拡大するこ とがわかる、ただし、最大抵抗低 減率(70%)はほとんど変化しない、 また、溶液にUVを2h照射した場



(a) AROMOX



(b) AROMOX with OMCA





図 4. 非イオン性界面活性剤水溶液の DR 効果に及ぼす UV 照射の影響

合, 照射前のデータと比較して, DR が急激に減少する臨界レイノルズ数の値を除き, DR 効果にほとんど違いが見られない. DR 効果は溶液温度の影響を受けやすいことから, 今後, 溶液温度依存性について調査する予定である.

4. まとめ

UV 照射の有無による非イオン性界面活性剤水溶液(ODMAO)の抵抗低減(DR)効果の違いを明らかにするために、 スターラーによる渦消失実験装置,ならびに加圧流下式円管装置を設計・開発した.両実験から,紫外線吸収剤(OMCA) を添加すると DR 効果が向上することが明らかになった.ただし、今回の実験条件下においては、UV 照射前後における DR 効果にほとんど違いが見られなかった.

- (1) H. Shi, Y. Wang, B. Fang, Y. Talmon, W. Ge, S. R. Raghavan, and J. L. Zakin, Light-responsive threadlike micelles as drag reducing fluids with enhanced heat-transfer capabilities, Langmuir, Vol. 27, 2011, pp. 5806-5813.
- (2) H. Shi, W. Ge, H. Oh, A. M. Pattison, J. T. Huggins, Y. Talmon, D. J. Hart, S. R. Raghavan, and J. L. Zakin, Photoreversible micellar solution as a smart drag-reducing fluid for use in district heating/cooling systems, Langmuir, Vol. 29, 2013, pp. 102-109.
- (3) S. Tamano, K. Miyagawa, Y. Morinishi, M. Itoh, and K. Taga, Effects of degradation on drag reduction in turbulent pipe flow of nonionic surfactant aqueous solutions, Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol. 40, 2011, pp. 69-77.
- (4) S. Tamano, M. Itoh, K. Kato, and K. Yokota, Turbulent drag reduction in nonionic surfactant solutions, Phys. Fluids, Vol. 22, No. 055102, 2010, pp. 1-12.
- (5) J. L. Zakin, J. Myska, and Z. Chara, New limiting drag reduction and velocity profile asymptotes for nonpolymeric additives systems, AIChE J., Vol. 42, 1996, pp. 3544-3546.

長周期地震動の加速度波形再現性能向上を目指した 油圧加振機制御技術の開発

関健太*

Development of Control Technology for Hydraulic Actuators Considering Improvement of Reproducibility of Acceleration Waveforms in Long-period Earthquake Ground Motion

Kenta Seki*

Shaking table systems are applied to earthquake-proof evaluations for constructive structures or observations of destructive mechanisms, where seismic tests are performed for a variety of structures, such as tall buildings, large bridges, power facilities, etc. In recent years, the research activities concerning long-period earthquake ground motion are actively promoted in Japan. In order to reproduce the acceleration waveforms in the long-period earthquake, the hydraulic actuators are required to generate the long stroke displacement. As a results, vibration mode caused by compressibility of hydraulic oil becomes low. In addition, nonlinearity of oil clearly appears, resulting in the difficulties to provide the exact acceleration to the specimen by using the hydraulic actuators. In this research, therefore, the controllers are designed to compensate for the vibration mode and nonlinearity of hydraulic actuator system. The effectiveness of proposed approach has been verified by experiments using laboratory experimental setup.

1. はじめに

東日本大震災では、震源地付近での甚大な被害だけでなく、遠く離れた都心部あるいは大阪市内においても様々な被害 をもたらした.これらは、通常の短周期地震動(直下型)とは異なり、数秒~数十秒の長い周期で揺れる長周期地震動に よって引き起こされる被害であり、近年それに対する耐震技術の確立や被害予測に関する研究が進められている.

構造物の耐震性能を実験的に評価する装置として振動台がある.振動台は、加振テーブル上に試験対象物を設置し、油 圧加振機により実際の地震加速度を発生させて加振する装置である.上記の長周期地震動では、加速度の周期が長い、す なわち周波数が低いため、地動の変位が長くなる.既存の振動台では変位の限界があるため、長周期地震動を再現するこ とが困難となっている.そのため、長周期地震動を再現するための新たな油圧加振機構の開発が行われている.一方で、 機構の開発と共に、目標加速度を正確に再現するための電子機械制御技術の開発が急務となっている.

長周期地震では、振動台で用いられる油圧加振機の発生変位が長くなる。それに伴い、加振機が長尺化することによ

り,油の非線形性及び剛性低下に伴う共振周波数低下が加振性能 を劣化させる要因となる.本研究では,特に長周期地震動に対応 した長ストローク油圧加振機で問題となる油の非線形特性と共振 周波数低下を補償するための制御系設計を行う.設計した制御系 の有効性は,油圧加振機を用いた実験により検証される.

2. 油圧加振機システムの概要

2013年3月31日受理

図1は、本研究で対象とした油圧加振機システムの外観である. 油圧加振機は所望の電気信号に基づき、サーボ弁によって油の流 量を制御することで、ピストン及びそれに連結したテーブルを駆 動させる.テーブル上には任意の負荷(構造物)を搭載可能であ る.テーブルの加速度は加速度センサにより検出可能であり、そ の他に、加振機内の油の圧力、ピストンの発生変位、発生力を



図 1. 対象とした油圧加振機の外観

それぞれのセンサで検出可能としている.これらの計測信号を基にして、マイコン内に実装された補償器によって制御演 算が行われ、補償信号が生成される.

3. 油の非線形特性に対する補償とその有効性検証

油圧加振機では、油の非線形特性により加速度波形再現性能が劣化することが課題となる.特に、長周期地震動を正確 に再現するためには、非線形特性に起因した加速度ひずみを十分に抑制する必要がある.図2の破線は、図1の油圧加振 機を目標加速度信号を点線として単一正弦波で加振した際の加速度波形測定結果である.この結果より、正弦波のピーク 値がひずんでいることがわかる.この加速度ひずみを低減するために、非線形特性の数学モデルを構築し、そのモデルを

用いたフィードフォワード補償器を設計した.フィードフォワ ード補償器は,一般的に補償器と実際の機械の間でモデル化誤 差やパラメータ変動が発生した場合,その補償効果が十分得ら れない.そこで,本研究では,観測可能な信号(制御入力信号 と加速度信号)からパラメータ変動を実時間で推定する適応ア ルゴリズムを補償器に実装した.補償結果を図2の実線で示す. この図から,設計した補償器を適用することで,加速度ひずみ が低減できている.

4. 共振モードに対する補償とその有効性検証

加振機の発生変位を大きくした場合,加振機内の油の体 積が大きくなる.それに伴い,剛性が低下して共振周波数 が低くなり,十分な制御帯域を確保できなくなる.図3は, 図1の振動台テーブル上に負荷を搭載することで,共振周 波数低下を模擬した加振機閉ループ制御系の周波数特性測 定結果である.油圧加振機制御システムの安定性や加速度 再現性能向上を実現するためには,共振周波数におけるゲ インピークを抑制することが求められる.

本研究では、加速度信号と等価な加振機内圧力信号をフ ィードバックすることで、共振周波数の極を任意に配置で き、減衰を加えることが可能であることを数式的に導出し た. 圧力信号を適切なゲインでフィードバックすることで、 図4の実線に示す通り、ゲインピークを減衰可能であるこ とを実験により示した.





図 3. 油圧加振機閉ループ制御系の周波数特性測定結果



図 4. 圧力フィードバックを施した場合の周波数特性測定結果

5. まとめ

本研究では、油圧加振機を制御対象として、長周期地震動を再現する際に問題となる油の非線形性と共振モードに対す る補償方式を提案した.非線形特性に対する補償では、非線形特性の数学モデルに基づくフィードフォワード補償器を設 計し、さらにパラメータ変動に対するロバスト性能を具備する適応アルゴリズムを実装することで、加速度再現性能が向 上することを実験により検証した.一方で、共振モードに対する補償では、圧力センサ情報を活用したフィードバック補 償器を設計し、共振ピークを抑制可能となることを実験により検証した.

REFERENCES

(1) 関,他5名:振動台における外乱抑圧特性を考慮した供試体反力補償器設計,日本機械学会論文集(C編),74巻,745号, pp.2206-2213,2008

(2) 宇佐美,関,岩崎:2次元振動台におけるモーメント外乱の抑制を考慮した適応フィードフォワード補償,電気学会産業計測 制御/メカトロニクス制御研究会,IIC-13-31, MEC-13-31, pp. 77-82, 2013

(3) 杉田,関,岩崎:機構解析ソフトウェアを活用した反復学習制御による振動台の外乱抑制,電気学会産業計測制御/メカトロ ニクス制御研究会,IIC-13-31, MEC-13-31, pp. 83-88, 2013

低コヒーレンス干渉計を用いたプラズマプロセス中の プラスチック基板の非接触温度計測技術

太 田 貴 之*

Non-contact temperature measurement of plastic substrate in plasma processing using low-coherence interferometry

Takayuki Ohta*

We have developed non-contact temperature-measurement system of polyimide substrate using frequency-domain low-coherence interferometry. Super luminescent diode having a center wavelength of 675 nm which is transparent for polyimide was used as a light source. The temperature was calculated from the change in an optical path length of substrate and the optical path length was deduced from the position of interferences at top and bottom surfaces of substrate. The temperature of polyimide substrate was successfully measured between room temperature and 190 degrees Celsius.

1. はじめに

国際半導体技術ロードマップ 2009(ITRS)によると, DRAM の配線幅は 2024 年には 10nm 以下になると予定されている.そのためには,その配線幅を±1nm 以下,すなわ ち水素原子4個分程度の精度で制御する必要である.エッチングや CVD などのプラズ マプロセスは,デバイス製造プロセス工程の70%を占めている重要な技術である.これ らを高精度に制御する一つの方法として,基板温度やプラズマに接触する装置部品の温 度を正確にモニタリングし,制御することが挙げられる.現状では,基板最裏面に接触 型温度センサである熱電対や蛍光温度計を接触させて基板温度計測が行われている.し かしながら,プロセス中の装置内は真空状態であり,特に商業用プラズマ装置では,基 板と基板ホルダの間に流れるヘリウムの熱伝導率が著しく低下するため,基板から温度 プローブへの熱伝達が不十分であるためウエハの正確な温度計測は困難であり,非接触 で基板そのものの温度計測が可能な手法の確立が求められている.一方,次世代のフレ キシブルデバイスや太陽電池用パネルなどの大面積高速処理を目的とした大型プラス



図 1 プラズマチャンバに 設置された温度センサ

チック基板処理に対しては、ロールツーロールプロセスが適用されている.このプロセスでは、処理基板が搬送されるの で、従来の接触型温度計測装置では測定が不可能である.このプロセスを高精度かつ均一に処理するためには、プラスチ ック基板の温度を非接触で高精度に測定することが望まれている.

非接触型センサである赤外放射温度計は、プラズマから放射される赤外光が外乱となりプラズマプロセス中で使用でき ないことや、シリコンの放射スペクトルから 600℃以下ではシリコンウエハ温度測定精度が著しく低下する.⁽¹⁾ また、ラ マン散乱などの光スペクトルを用いた手法も研究されているが、低温領域での測定精度が劣ることや装置が大型になって しまうことなどの問題がある.⁽²⁾ また、コヒーレント光(レーザ)を用いた光干渉を用いた温度計測技術も開発されて いるが、干渉波形が正弦波になるために、温度導出のための波形解析が複雑になるという問題があった.⁽³⁾

本研究では、ポリイミド基板に対して透明であり、光学システムを安価に構築可能な可視光のスーパールミネッセント ダイオードを光源として用いて周波数領域型低コヒーレンス干渉システムを構築し、ポリイミド基板の非接触温度測定技 術の構築を行った.

2. 基板温度計測の原理と実験装置

低コヒーレンス干渉計を用いた基板計測システムの概略を図2に示す.光源(SLD:スーパールミネッセントダイオード)から出射された光は,光ファイバ内を通って黒体炉に設置された基板に照射される.基板の表裏面からの反射光は互いに干渉し,その干渉スペクトルを分光器で測定する.本研究で用いた周波数領域型低コヒーレンス干渉計では,測定した干渉スペクトル(周波数領域)を逆フーリエ変換することで図3のような干渉波形(時間領域:図はシリコン基板の例)

をえることができる. 基板の温度が変化すると、干渉波形のピーク間隔すなわち光路長が変化し、温度を導出することが可能である. 光路長 Lの物体の温度が ΔT 変化してLになったときの試料の光路長 は次式のように表される.

$$L - L' \cong n \cdot d(\alpha + \beta) \Delta T$$

ここで, dは試料の膜厚, nは屈折率, α は線膨張係数, βは屈折率の温度変化係数 である.



図2 低コヒーレンス干渉計を

用いた温度測定システム



図3 測定される干渉波形

3. 実験結果

図 4に光源のスペクトルを示す.本研究では、中心波長が約 675nmの可視光を用いた.黒体炉内に設置した厚さ 500µmのポリイミド基板の干渉スペクトルを分光器によって測定し、そのスペクトルを逆フーリエ変換することで得ら れた干渉波形を図5に示す.光路長 0µm の位置の信号が基板表面に対応し、光路長 800µm の位置の信号が基板裏面に 対応する.上述のように、基板表裏面に生じる干渉波形のピーク間隔、すなわち基板の光路長は、温度が増加するにつれ て大きくなる.光路長と温度の関係を図6に示す.温度を室温から190℃まで変化させると、光路長はほぼ線形に増加し た.この結果より、本手法を用いてポリイミド基板の温度計測が可能であることを示すことができた.また、計測値の標 準偏差は光路長換算で約70 nm であり、温度換算すると約10℃となった.同様の実験をシリコン基板で行うと約0.4℃ となった.これは主に各基材の厚さや屈折率の違いに起因すると考えられる.これは、光路長、すなわち干渉波形のピー ク位置の測定精度は基材によらずほぼ一定であるが、温度換算するときには各基材の厚さや屈折率によって誤差の値が変 わるためであると考えられる.今後、本手法のさらなる改良を行い、測定精度の向上を目指す必要がある.



4. まとめ

次世代のフレキシブルデバイスや太陽電池用パネルなどのプラスチック基板処理プロセスを高精度かつ均一に処理す るためには、プラスチック基板の温度を非接触で高精度に測定することが望まれている.本研究では、周波数領域型低コ ヒーレンス干渉システムを構築し、ポリイミド基板の非接触温度測定技術の構築を行った.光源として、ポリイミド基板 に対して透明であり、光学システムを安価に構築可能な可視光のスーパールミネッセントダイオードを用いた.温度を室 温から 190℃まで変化させると、光路長はほぼ線形に増加し、本手法を用いてポリイミド基板の温度計測が可能であるこ とを示すことができた.計測精度はまだ不十分であり、今後、本手法のさらなる改良を行い、測定精度の向上を目指す必 要がある.

REFERENCES

- (1) T. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 339.
- (2) J. L. Cui et al: J. Appl. Phys. 83 (1998)7929.
- (3) J. Kikuchi et al: J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2035.

94

アンチモンを添加した窒化物半導体

岩谷 素顕*、竹内哲也**、上山智**、赤﨑勇**

Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya, Japan

Motoaki Iwaya*, Tetsuya Takeuchi**, Satoshi Kamiyama**, and Isamu Akasaki**

We fabricated the GaNSb with different growth condition by metal organic vapor phase epitaxy. High GaSb molar fraction in GaNSb can be obtained by decrease of the growth temperature. Moreover, we found that the good surface morphology in GaNSb can be obtained unless low temperature growth.

1. はじめに

窒化物半導体は、青色・緑色 LED や青紫色半導体レーザなど様々なデバイスへの応用がすすめられている材料である。 また、青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED は、小型・長寿命・高効率・次世代照明として普及が進められてい る。一方、本研究では窒化物半導体材料である AlGaN に注目した。AlGaN は紫外 LED をはじめとして様々な応用分野を有 している。この材料系において最も大きな課題は室温で高い正孔濃度を持つ p 型結晶が得られないことである。この問題 点を解決するために、本研究では全く新しい手法として窒化物半導体中へのアンチモン(Sb)を添加の検討を行った。理論 的には、窒化物半導体中に Sb を添加することによって、価電子帯の電子エネルギーが変化すると考えられる。その一方 で、窒化物半導体中への Sb の添加はこれまで検討されているが、最大でモル分率が 0.05%程度のものしか得られていな かった[1-2]。そこで、本研究課題では、最終的に高い正孔濃度を持つ p 型 AlGaN を目指すため、まずは GaN 中への Sb 添加の検討を行った。

2. 実験方法

本研究では、有機金属化合物気相成長法を用いて、図1のようなサンプルを作製 した。以下に詳細な実験条件を記載する。サファイア基板上に低温バッファ層を介 して GaN テンプレートを作製し、有機金属系の Sb 原料を添加することによって GaN 中への Sb 添加を検討した。作製条件は、これまで報告されている作製条件に比べ、 Sb と N の比を 10 倍にすること、さらに成長温度を 670~970℃まで変化し、その依 存性に関して検討した。また、同じ作製条件で Sb を添加していない試料も同時に作 製し、その依存性に関して検討を行った。



3. 実験結果

図2に各試料の表面 SEM 像を示す。一般的に、有機金属化合物気相成長法で GaN を作製する場合、1000℃程度で最も表面平坦性が高い結晶が得られることが知られている。したがって、GaN の表面平坦性は、成長温度を低下するにしたがって悪化することが確認できる。一方 Sb を添加することによって、添加しない場合に比べて平坦性が大幅に向上していることが確認される。これは、GaSb の作製温度が、一般的に 500℃以下であることから、Sb を添加することによって、その効果が発現している、もしくはサーファクタントして寄与しているためであると考えられる。

次に、本試料の Sb モル分率を X 線回折測定法により評価した。図 3 に Sb を添加した場合における(0002)回折付近の X 線回折スペクトルを示す。770℃および 880℃で作製した Sb を添加した GaN の試料において、GaN 以外のピークが確認で きる。ベガード則を用いて Sb モル分率を算出すると、770℃において作製した試料において 0.49%という高い Sb モル分 率が得られていることが確認された。本研究では、Sb をどこまで高められるかを検討したが、成長温度を最適化するこ とによって、これまで報告されていないような高い Sb モル分率を持つ GaNSb の作製が可能であること、また表面構造に 大きな差が発生することを確認した。



図2 各試料の表面 SEM 写真



図3 各試料のX線回折スペクトル

4. まとめ

本研究課題では、GaN 中への Sb の添加を検討した。成長温度を大きく変化させること、また Sb の添加濃度を高めの条件を用いることによって、これまで報告されていたものに比べ、高い Sb 濃度を持つ GaNSb が実現できた。表面平坦性の向上が確認できた。今後は当初の計画通り、Sb によって価電子帯の変化が確認できるか、さらに p 型結晶への適用を目指して検討を進める予定である。

REFERENCES

[1] L. Zhang, H. F. Tang, and T. F. Kuech: Appl. Phys. Lett. 79, 3059 (2001).

[2] S. Moon, H. Do, J. Park, S. Ryu: J. Mater. Res. 24, 3569 (2009).

高周波デバイス用無機有機複合誘電体材料の開発

菅 章紀*

Preparation and Characterization of Inorganic-Organic Composite Dielectrics For High Frequency Devices

Akinori Kan*

MgO filled iPP composites were prepared by melt mixing and injection molding. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss (tan δ) of iPP/MgO comoposites were measured by cavity resonance method at microwave region. The MgO particles were uniformly distributed in the iPP matrix and the ϵ_r values of composites increased from 2.7 to 4.3, depending on the MgO content (0-30 vol.%). The variation in the ϵ_r values of the composites were compared with theoretical predictions and then experimental data showed a good agreement with mixing rule of Bruggeman model. The dielectric loss on the order of 10⁻⁴ was obtained in such the composition range.

1. はじめに

通信技術の高度化に伴う情報量の増大やミリ波レーダ等のミリ波帯域の利用拡大により、利用周波数の高周波数化が 進んでいる。これらの高周波の信号を伝送する回路基板は、回路パターンとなる電極と誘電体基板から成り、信号の高速 伝送のためには、信号の伝播遅延の短縮が重要であり、そのため低い比誘電率(ε_r)が求められる。さらに、信号の伝送 の際のエネルギー損失を抑えるためには、誘電体材料の誘電正接(tanô)が小さいことが望まれる。これらの誘電特性に 加え、基板の実装の際には、IC チップからの発熱、電極材料との熱膨張のミスマッチ、高抗折強度等観点から機械的お よび熱的特性も重要となる。誘電体材料としては、主にセラミック、樹脂およびそれらを複合させたコンポジットが挙げ られる。セラミックスは、誘電正接(tanô)が小さく、熱伝導率も他の材料より優れているが、ε_rが比較的大きい。一方 樹脂では、ε_rは小さく高周波に適しているが、tanôや熱膨張係数が誘電体材料より大きい。このため、近年、セラミック および樹脂のそれぞれの特性を調和させ、上述の応用に適した誘電体材料の開発を目的とした無機有機複合誘電体材料の 研究が行われつつある^{(1),(2)}。

そこで本研究では、低い比誘電率をもつアイソタクチックポリプロピレン(iPP)をマトリックス樹脂とし、セラミックフィラーには良好な誘電特性と熱伝導性をもつ MgO を用いた無機有機複合誘電体基板を作製し、その高周波特性と熱伝導性について検討した。

2. 実験方法

原料として高純度の MgO 粉末(宇部マテリアルズ社製 2000A)と iPP(日本ポリプロ社製 NOVATEC-PP MA3)を用い、iPPに対して 0~ 30vol%の MgO を温度 200℃、スクリュー回転数 50rpmの下、小型 2 軸混 練機を用いて混練し、iPP-xvol%MgO コンポジットを作製した。その後、 温度 40℃とし、厚さ 1mm、縦×横 50mm×50mmの金型中にそのコンポジ ットを射出成形し、図 1 に示すようなコンポジット基板を得た。誘電特 性の測定には、空洞共振器法(JIS R1641)に基づき、12GHz 近傍に TE₀₁₁ モードの共振ピークを持つ純銅製の円筒キャビティとベクトルネットワ ークアナライザー(Agilent 8720 ES)を用い、 ϵ_r および tanð を評価した。 さらに、その温度依存性を 0℃~80℃の温度範囲にて評価し、誘電率の温 度係数(TC ϵ)を求めた。また、コンポジットの断面形態観測には電子放 射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用い、熱伝導率測定と熱膨張測定には、 それぞれ熱流計法と示差膨張方式を用いた。



図 1. iPP/MgO コンポジットの外観

2)

3. 結果と考察

図 2 に 30vol%の MgO を充填した iPP/MgO コンポジット破断面の FE-SEM 写真を示す。図から明らかなように、iPP マトリックス中に MgO が均一に分散している。つぎに iPP-xvol%MgO コンポジット ε_r および tan δ 電率の組成依存を図 3 に示す。 ε_r は MgO の充填量の増加に伴い、2.7 から 4.3 への増加し、これは MgO の ε_r による影響であるが、今回合成 した 0~30vol%の充填量において、当初目標としている低い ε_r を示し、 高周波に適した ε_r を有することが明らかとなった。さらに、 ε_r の組成 依存に対し、以下の 1)および 2)式で与えられる Maxwell-Garnett および Bruggeman の複合則を用い、その計算値と実験値との比較を行った。

$$\frac{\varepsilon_{c}-\varepsilon_{m}}{\varepsilon_{c}+2\varepsilon_{m}} = v_{f} \frac{\varepsilon_{f}-\varepsilon_{m}}{\varepsilon_{f}+2\varepsilon_{m}} \qquad 1)$$
$$v_{f} \frac{\varepsilon_{f}-\varepsilon_{c}}{\varepsilon_{f}+2\varepsilon_{c}} + (1-v_{f}) \frac{\varepsilon_{m}-\varepsilon_{c}}{\varepsilon_{m}+2\varepsilon_{c}} = 0,$$

ここで、 ε_c 、 ε_m 、 ε_f 、はそれぞれコンポジット、マトリックスおよび フィラーの比誘電率を示し、本研究では ε_m はiPPの比誘電率(ε_r =2.2)、 ε_f は MgO の比誘電率(ε_r =9)である。また、 V_f は充填したフィラーの 体積割合である。図 3(a)から明らかなように、MgO の高充填領域に おいて、iPP/MgO コンポジットの ε_r は、Maxwell-Garnett モデルより も Bruggeman モデルの方が良い一致を示している。これら実験値と 計算値の良い一致は、図 2 に示すように MgO が iPP マトリックス 中へ高充填、均一分散されていることが一つの要因であると考えら れる。さらに、iPP/MgO コンポジットの誘電正接は図 3(b)に示され るように 0 から 30vol%の充填量において、10⁻⁴を保っており、これ までに報告されているコンポジット^{(1),(2)}よりも遥かに低い誘電正接 を示し、iPP/MgO コンポジットは高周波デバイスに適した誘電特性 を持つことが明らかとなった。

iPP/MgO コンポジットの誘電率の温度係数(TCε)と熱膨張係数 (CTE)の組成依存を図4に示す。尚、TCεは0℃および80℃におけ るそれぞれのε_rから算出した。TCεはMgOの充填量の増加に伴い、 -260ppm/℃から-170ppm/℃へと変化し、フィラーの充填により、誘 電率の温度依存を小さくすることが可能であることが明らかとな った。さらに、熱膨張係数もフィラーの充填により、低熱膨張化が 図られ、フィラー充填の有効性が確認された。また、iPP/MgO コン ポジットの熱伝導率も0.18W/m・Kから0.4 W/m・Kへの改善が認 められたものの、さらなる改善が必要であり、熱伝導パスを考慮し たフィラーの形状制御などが必要であるものと考えられる。

4. まとめ

本研究で合成したコンポジット材料では、マトリックスとして iPP、フィラーとして MgO を用いることにより、高周波に適した ε_r および tanδ を持ち、かつ低熱膨張化ならびに誘電率の温度依存の抑 制が可能であることが明らかになった。しかし、更なる熱伝導率の 向上が必要であり、熱伝導パスを確保したコンポジット材料の合成 に向け、異方性フィラーの合成の検討が必要であるものと思われる。

REFERENCES

(1) S. Thomas, V. Deepu, S. Uma, P. Mohanan, J. Philip, M. T. Sevastian, Mater. Sci. Eng. B 163 (2009) 67-75.

(2) G. Subodh, M. Joseph, P. Mohanan, M. T. Sebastian, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3507-3511.



図2. iPP-30vol%MgO コンポジット破断面の FE-SEM



図4. iPP/MgO コンポジットの誘電率の温度係数(TC ε) と熱膨張係数(CTE)の組成依存

新規クラスター展開法に基づく合金材料設計

弓 削 是 貴*

Alloy Materials Design Through Extended Cluster Expansion

Yuge Koretaka*

Based on the first-principles calculation, we develop extended cluster expansion technique that can treat configurational properties for alloys with multiple lattices and can give complete representation of strain effects on configurational properties, which cannot be essentially addressed by the conventional cluster expansion. As examples, our proposed cluster expansion is applied to energetic stability of Pt-Re alloy surfaces having stacking faults and to formation energy of Cu-Au one-dimensional superlattice where strain effects play significant role. The results certainly indicate the proposed cluster expansion enables effective and accurate estimation of configurational properties as well as thermodynamic stability for alloys without loss of accuracy in first-principles calculations.

1. はじめに

合金の物性は原子配置や組成,結晶構造などに大きく左右されうる.そのため,対象とする系の熱力学的安定性や物性 と構造の関係を実験的なパラメータを必要としない第一原理計算に基づいて理解することは,合理的かつ効率的な合金材 料設計において極めて重要である.しかし,これらの理解には一般に天文学的な数の構造に対する電子系・格子系の計算 が必要であり,第一原理からの直接のアプローチは通常不可能である.クラスター展開(Cluster Expansion, CE)法[1]は 原子配置・組成に関して完全かつ規格直交化された基底関数でエネルギーを表現する手法であり,第一原理計算との組み 合わせにより電子系・格子系の自由エネルギーを考慮して最も高精度・高効率に合金の構造・相安定性を予測できる手法 の一つとして発展してきた.その適用範囲は2元系・多元系のバルクの平衡状態図や,表面偏析,合金ナノ粒子などの安 定性の予測に加え,系が取りうる全ての規則・不規則構造に対する物理量の包括的な予測にも応用されている.しかし, CE 法では本質的な欠点が2つあり,(1)相互作用が格子に依存する,(2)エネルギーや物性に対する歪の効果が精確に評価 できない.これらに起因して従来のCE 法の適用範囲は実験的に結晶構造の良く分かっている系や単一の格子のみを含む 系,構造が温度・組成・原子配置などに依存しない系などに限定され,さらには特定の系において予測精度が顕著に低下 するという問題を抱えていた.近年,申請者は上記(1)を克服するための新規 CE 法の開発に成功した.本研究では,新規 CE 法を合金の最稠密表面に適用するためのハミルトニアンの導出・応用を行った.さらに太(2)を克服するために新規 CE 法をさらに拡張した手法の開発と応用に成功した.

2. 積層欠陥を有する合金最稠密表面の安定性の予測

CE 法の上記問題点を克服する為に,近年著者は CE 法を拡張した可変格子 CE (Variable-Lattice CE, VLCE) 法[2][3]を開発した.VLCE 法では,原子配置を指定する「基準格子」と,基準格子からの格子点の変位を指定する抽象的な「仮想格子」という2種類の新しい概念の格子を導入し,結晶構造を表現する.基準格子上の元素の占有をスピン変数 Giで,格子点の変位を仮想格子上のスピン変数 Tp で表現する.この手法を fcc-hcp 合金最稠密表面の熱力学的安定性に対する積層欠陥の効果に適用する.積層欠陥の効果を精確に取り入れる為には,エネルギーに対する原子配置と積層のカップリングの寄与の考慮が必須であり,従来の手法では評価が不可能であった.そのため,積層欠陥が表面の安定性に及ぼす効



図 1. VLCE 法での合金最稠密表面のエネルギーの表式

果は定量的には明らかになっていない.fcc, hcpの最稠密面の積層は各々ABCABC..., ABABAB...であるので, VLCEの仮 想格子のスピン変数は τ = 0. +1. -1がそれぞれ A,B,C の積層を表すと定義すると, 仮想格子は表面に垂直方向に伸びる抽象 的な一次元格子として描かれる.この場合,表面のエネルギーは図1で与えられることを導いた.これを Pt-Re 合金表面 に適用すると、表面の安定性は組成と原子配置では単純には決まらず、積層とのカップリングの寄与の考慮が極めて重要 であることが示唆された.実際に積層欠陥を考慮しない場合,表面組成が Pt リッチのときは fcc, Re リッチのときは hcp の積層が基底状態・不規則状態ともに安定となり、Pt-Re 合金のバルクの状態図と同様の傾向を示す.しかし、積層欠陥 の効果を考慮すると、中間組成では fcc と hcp の積層は基底状態ではなくなり、積層欠陥を有する表面規則構造がより安 定な状態となる. 同様のことが不規則状態においても確認され, Pt リッチ側では fcc の積層は Pt が 100%の場合のみ安定 で、Re 濃度の増加とともに積層欠陥を有する構造が安定となり、Re 濃度 90%以上では hcp が安定となる.以上から、合 金の最稠密表面の熱力学的安定性に対しては,基底状態と高温での不規則状態ともに積層欠陥の効果を精確に考慮するこ とが本質的に重要であることを明らかにした[4].

3. 歪みの効果を取り入れた新規 CE 法の開発と応用

CE 法では相互作用の Fourier 変換が逆格子空間のΓ点で特異点を 持つことで、格子定数の違いに起因した歪の効果を有限個の CE の 基底関数で表現できないという問題点があり、VLCE 法も同様の問 題を有する. 図2は Cu-Au 合金の周期 p の超格子の形成エネルギー を第一原理計算(DFT)とCEで比較したものであり、CE法では上 述の問題に起因して DFT で得られた形成エネルギーを正しく再現 できない. 著者はこの問題を克服するために VLCE 法をさらに発展 させ,変位を表現するスピンの内積を連続値に拡張した手法

(Continuous spin basis VLCE, CS-VLCE 法) を開発した. CS-VLCE 法では特異点問題を解消することができ、歪みの効果を考慮した系 の全エネルギーは次式で表現できる.

$$f\left(\vec{\sigma},\vec{\omega}\right) = \sum_{\alpha,(M)} V_{\alpha}^{(M)} \Phi_{\alpha}^{(M)}\left(\vec{\sigma}\right) + \sum_{\gamma,(D)} V_{\gamma}^{(D)} \Phi_{\gamma}^{(D)}\left(\vec{\omega}\right) + \sum_{\alpha,\gamma,(M,D)} V_{\alpha;\gamma}^{(M,D)} \Phi_{\alpha;\gamma}^{(M,D)}\left(\vec{\sigma},\vec{\omega}\right)$$



4. おわりに

従来のアプローチでは評価が困難であった,構造の自由度の高い系の基底状態や有限温度での安定性と物性を第一原理 に立脚して高精度・高効率に予測する為に開発した,新規 CE 法(VLCE 法)を積層欠陥を有する合金最稠密表面の安定 性の予測に適用し、積層欠陥の重要性を確認した。さらに従来の CE 法で本質的に取り入れることのできなかった歪みの 効果を精確に取り入れる CS-VLCE 法を開発し、Cu-Au 合金の超格子の形成エネルギーの予測を通してその有用性を確認 した. さらに著者は新規 CE 法に基づいて形状の自由度が高い合金ナノ粒子の安定・準安定構造を包括的に探索可能な手 法の開発と Pt-Rh 合金ナノ粒子への適用にも成功している[6]. 仮想格子は抽象格子のため非常に柔軟性が高く, 今後は整 合・非整合な歪の効果,塑性変形に伴う系のエネルギー変化や格子振動の高次の非調和項,原子スケールでの複雑な異相 界面を考慮した nm〜µm オーダーの系の熱力学的安定性の予測などにも広く応用されることが期待できる.

- [1] J.M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias: Physica A, 128 (1984) 334.
- [2] K. Yuge: J. Phys.: Condens. Matter, 22 (2010) 125402.
- [3] K. Yuge: Phys. Rev. B, 85 (2012) 144105.
- [4] K. Yuge, R. Saito, and J. Kawai: Phys. Rev. B, 87 (2013) 024105.
- [5] K. Yuge: Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. (submitted).
- [6] R. Sueyoshi and K. Yuge: J. Jpn. Inst. Metals (submitted).

0.25 形成エネルギー (eV/atom) 0.2 0.15 CS-VLCE 0.1 D DFT CE 0.05 -0.05**4** 2 4 6 8 10 12 14 16 [001]方向の周期, p

図 2. Cu-Au 合金の超格子の形成エネルギー
渡環型ビス(サリチルアルジミナト)白金錯体:耐熱性およ び発光色制御性を有する常温固体発光プラットフォームの 構築

小 宮 成 義*

Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Crystals: Heat-Resistant, Chromatically Sensitive Platforms for Solid-State Phosphorescence at Ambient Temperature

Naruyoshi Komiya*

Strong phosphorescent emission is observed for a variety of crystalline state polymethyleneand polyoxyethylene-bridged *trans*-bis(salicylaldiminato)platinum(II) complexes. Heat-resistance and color of the solid-state emission can be controlled by tuning the molecular array and electronic configuration of the vaulted complexes by alteration of the linkers and substituents.

1. はじめに

強い燐光を発する結晶材料の開拓は、照明やディスプレイなどの、高輝度デバイス開発の観点から、また、分子の配座 や配列と発光挙動の関係を詳細に解明する基礎研究の観点から最も注目されるべき課題の一つである。有機燐光性材料の 開拓の分野においては、一般に結晶や高濃度薄膜のような高度凝集された発光体は、分子間のエネルギー移動による無輻 射遷移や三重項-三重項失活が避けられず、高凝縮状態での燐光材料の開拓は、溶液や低凝縮薄膜の研究と比較して、未 解決の課題であった。具体的な例として、最も代表的なシクロメタレーティング配位子を有する $Ir(ppy)_3$ (ppy=2-phenylpyridine) 錯体の低濃度溶液中における非常に高い発光効率 ($\phi = 0.97$) は、結晶 (0.34)、非晶質固体

(0.004)およびニート薄膜(0.03)において、芳香環の分子 間 π スタッキング相互作用を通した自己消光によって激 減する。固体発光を達成するための手法として、嵩高い 置換基の導入や金属-金属相互作用の利用による分子間 相互作用の制御に関する研究が行われている。著者らは、 平面型錯体であるトランス-ビス(サリチルアルジミナ ト)白金(II)に対し渡環構造を導入した3次元型のプラッ トフォームを構築し、これが結晶状態で高輝度発光を示 すことを明らかにした^{1,2)}。結晶構造を詳細に調べること で、分子配列と発光強度の熱耐性の関係を明らかにした。



2. 結晶状態における燐光性発光

渡環型白金錯体 1-9 は、365 nm の UV 照射下、溶液中ではほとんど発光しないが、結晶状態で発光する。発光強度は、 リンカーの長さやメトキシ置換基の種類によって大きく変化する(図1)。メチレン鎖長の短い錯体 1a, 2a, 3a (Φ_{298K} < 0.01) および短い PEG 渡環錯体 7a (0.002), 8a (0.05) は室温で弱発光性である。長い渡環鎖を有する錯体 4-6 および 9 はメトキシ置換基の置換位置によって強発光性から弱発光性までランダムに変化する。ドデカおよびトリデカメチレン渡 環錯体 5a、 6a は強発光性(Φ_{298K} = 0.32 and 0.21) を示すが、対応する MeO 置換錯体 5b-e および 6b-e は弱発光あ るいは非発光性である(Φ_{298K} < 0.01-0.06)。長い PEG 鎖を有する 9a,c,d (Φ_{298K} = 0.38, 0.15, 0.33)は強発光性を示すが、



 \boxtimes 1 . Photographs of crystals $1\!-\!9$ at 298 K under UV illumination at 365 nm.



 \boxtimes 2. Normalized emission spectra for racemic crystals of **9a**–**e** at 298 K (λ_{ex} = 420 nm for **9a**–**c**,**e**, λ_{ex} = 450 nm for **9d**). The insets show the CIE color coordinates of the emissions.

それらの異性体である **9b,e** は弱発光性である(*Φ*_{298K} = 0.01, 0.03). 非渡環型錯体 **10** は **10a,c** が中程度の発光を示すが 全般的に発光が弱い [*Φ*_{298K} = 0.16 (**10a**), < 0.01 (**10b**), 0.20 (**10c**), <0.01 (**10d**), <0.01 (**10e**)]。

本白金錯体の重要な特徴として、発光色コントールが簡単に行えることが挙げられる。図2に示すように、化合物9 はメトキシ置換基の置換位置を3位から6位まで変えるだけで、緑、黄色、オレンジ、赤の極めて強くかつCIEインデ ックスから判断して色純度の高い鮮やかな発光が得られることが明らかとなった。従来の発光体の発光色制御は、置換基 自体を変化させ、発光体のHOMO-LUMOギャップを変化させることを主たる戦略として研究されてきた。それに対し、 本研究は、同一置換基を用いながら置換位置の違いだけで、発光色変化をもたらすプラットフォームであり、このような 発光色を制御するための新しい方法論の開拓は、将来の発光素子開拓にとって重要である。

3.発光の熱耐性

本錯体の 77K における発光量子収 率は、配位平面の平面性と相関を持ち、 平面性の高い 4-6 および 9 結晶の発 光量子収率はいずれも高い。このこと は同時に、室温でほどんど発光性を示 さない結晶 4a, 4b, 5c, 5e, 6c, 9b, ($\phi_{298K} = <0.01-0.02$)は熱失活性 ($\phi_{77K} = 0.60, 0.23, 0.30, 0.19, 0.61,$ 0.21),であるのに対し、室温 298K で 強い発光を示す結晶 5a, 6a, 9a, 9d, ($\phi_{298K} = 0.32, 0.21, 0.38, 0.33$)は、 発光の熱に対する耐性が高いといえ



 \boxtimes 3. Temperature-dependence of emission for (a) heat-resistant **9a** and (b) heat-quenchable **4a** crystals at 77-298 K.

る(**Φ**_{77K} = 0.51, 0.53, 0.52, 0.70)(図3)。結晶構造における分子配列の解析から、従来の白金白金相互作用だけでなく、 高度な3次元水素結合ネットワークによっても発光の熱耐性が獲得できることを明らかにした。

REFERENCES

(1) <u>N. Komiya</u>, M. Okada, K. Fukumoto, D. Jomori, T. Naota, "Highly Phosphorescent Crystals of Vaulted

trans-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes", J. Am. Chem. Soc., 133, 6493-6496 (2011).

(2) <u>N. Komiya</u>, M. Okada, K. Fukumoto, K. Kaneta, A. Yoshida, T. Naota "Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Crystals: Heat-Resistant, Chromatically Sensitive Platforms for Solid-State Phosphorescence at Ambient Temperature", *Chem. Eur. J.*, 2013, in press (DOI:10.1002/chem.201203669).

第一原理計算による生体内酵素反応の理論研究

重田育照*

Theoretical studies on enzymatic reactions by first-principles calculation

Yasuteru Shigeta*

In order to clarify the role of Tyr170 in nylon oligomer hydrolase, we investigated mutational effects (Tyr170 to Phe170) on substrate-enzyme binding structures and the reaction mechanism of the hydrolysis undergoing in this enzyme by using classical and first-principles molecular dynamics simulation with a metadynamics approach. We found that the substrate bound to the Y170F mutant looses several hydrogen bonds resulting in worse stability with respect to the wild-type. The reaction mechanisms of the wild-type and Y170F mutant are close to each other except for existence of a water molecule, which causes an increase of reaction barrier by around 11 kcal/mol.

1. 研究の背景とねらい

プロテアーゼの1種であるナイロンオリゴマー分解酵素は、人工化合物であるナイロンの生成時に生じる副産物(ナイ ロンオリゴマー)のアミド結合を切断する。この酵素は1972年に、6-アミノへキサン酸環状二量体を単一炭素源・窒素 源として生育可能な微生物 Arthrobacter sp. KI72から単離された。その後、遺伝子的・生化学的な研究から KI72 株が保持 するプラスミド pOAD 2 上にコードされる作用様式の異なる3種類の酵素(NyIA、NyIB、NyIC)の存在が確認されてい る。特に、NyIB に関しては、pOAD 2 上に、NyIB と 88%の相同性を有する類似性酵素 NyIB*(活性: NyIB の約 1/200)が見 いだされており、NyIB はエステラーゼ活性を保持していることが明らかとなった。Arthrobacter sp. KI72 株由来について は、ナイロンオリゴマー分解酵素の構造が、2005年に、NyIB と NyIB*を組み合わせる事で、ハイブリット酵素の1つで ある Hyb-24 型酵素として初めて結晶構造解析に成功した(1)。その結果、ナイロンオリゴマー分解酵素において、112 位のセリン (Ser112)、115 位のリジン(Lys115)ならびに 215 位のチロシン(Tyr215)が基質であるアミノへキサン酸 2 量体(Ald)分解活性およびエステラーゼ活性に共通の必須残基であり、Ald 分解には加えて 181 位アスパラギン酸、266 位アスパラギンを含むアミノ酸残基が触媒中心を形成している。また、170 位チロシン(Tyr170)を含むループ部位 (N167~V177)の誘導適合によって閉鎖型構造への構造変化が生じるという他の類似酵素にはないユニークな特徴を有し、 Tyr170をフェニルアラニンに変異させた変異体 Y170F において大きく活性が落ちることが明らかとなっている。

そこで、本研究ではナイロンオリゴマー分解酵素の活性低下の原因を明らかにするために、古典および第一原理分子動 力学法を利用することで、変異体導入による反応機構の違いを明らかにした。

2. 理論·計算

酵素の反応過程やアミノ酸残基の酵素上での役割の解明を行うために、実験で得られている複数のアミノ酸変異から代表的な系を抽出し、古典分子動力学法を利用した酵素−基質複合体の解析(2)、および、QM/MM Car-Parrinello 分子動力 学法とメタダイナミクス法を利用したアミド加水分解の初期過程であるアシル化の反応におけるアミノ酸残基の役割の 特定および、アミノ酸変異のアミド加水分解に対する効果の解析を行った。特にアミノ酸変異の効果の理解については、 アミノ酸変異によって活性が低下した変異酵素(Y170F:活性が 1/70 低下)を中心に研究を行った。

化学工学領域)

²⁰¹³年3月31日受理

^{*}豊田理研スカラー(大阪大学大学院基礎研究科物質創成専攻

3. 結果·考察

まず、古典分子動力学計算を用い、基質-酵素複合体の構造を結晶構造 (PDB ID:2ZMA) から推測した。その結果、Y170F 変異体では酵素-基質複合体形成時に構造が不安定になることが明らかとなった。得られた構造アンサンブルを確認する と Tyr170 を含むループ部位が大きく揺らいでいた。この変化を野生型と比較すると、従来ループ部位が基質に対して水 素結合を介して酵素-基質複合体の形成環境を支えるという役割を喪失していることが明らかとなった。

次に、QM/MM Car-Parrinello 分子動力学法と メタダイナミクス法を利用して、ナイロンオリ ゴマー分解酵素の野生型および Y170F 変異体 のアシル化反応過程について解析を行った。そ の結果、野生型の反応機構の解析では不明であ った触媒に関与する 2 つのアミノ酸の役割を 明らかにすることができた。具体的には、



図 1. (a) 野生型、および、(b)Y170Fにおける反応途中における NH 基の配向 Lys115 が Ser112 の求核攻撃性を上昇させるためのプロトンの引き抜く塩基としての役割を担い、Tyr215 は基質のアミド 結合が切断されるときに必要なプロトンを供与するという役割を担っていることが判明した。また変異体である Y170F において活性が低下するのは、基質のアミド結合切断時に基質が Tyr215 からのプロトン供与が困難な配向の形成し、結 果として野生型との反応自由エネルギー差が約11kcal/mol あることが要因である事を明らかにした。まずアシル化反応で は、アミド平面に対して Ser の側鎖の酸素原子が求核攻撃する。この求核攻撃における反応途中の構造において、野生型 と Y170F の間で顕著な違いが生じる。図1 は野生型および Y170F におけるアミド NH 基の配向(図中矢印)を示してい る。図1(a)より野生型の場合、アミドの窒素原子に結合している水素原子は Tyr170と水素結合を形成し、そのため、窒 素原子が Tyr215の水素と水素結合する。一方、図1(b)より Y170Fの場合はアミドの窒素原子に結合している水素原子が Tyr215 のプロトンを供与する側に配向している(NH 基が Ser112 側を向く)。つまり、Y170F における水素原子の配向は Tyr215 からプロトンを供与するには困難な環境であることが判る。一方、野生型の場合は Tyr170 の水素結合により、プ ロトンを受容するための非共有電子対が自発的に Tyr215 の方を向くような構造になり、酵素が反応しやすい構造を形成 していること明らかになった。Y170Fに関しては、さらにエネルギーの高い領域でNH基が水分子の方へ配向することで 反応が進むが、その際の構造変化には野生型よりもエネルギーを要する。この結果は、Tyr170が加水分解反応時の基質 の配向性の決定の役割を担っており、それゆえ Tyr170 は触媒中心の働きをサポートする重要な残基であることを示唆し ている (3)。

4. 結論・展望

本研究では様々な分子動力学法の手法を用いてナイロンオリゴマー分解酵素の基質結合状態や化学反応過程のシミュ レーションを行い、E168 や Y170 のアミノ酸変異がそれぞれの反応過程に対してどのような効果をもたらすのか、その アミノ酸残基自身の役割、原子レベルでのアシル化反応過程を明らかにすることができた。今後は、まだ未解決である野 生型の基質取り込み過程や脱アシル化過程などを明らかにし、酵素反応過程全体の機構解明を行う。その結果をもとにし て有用アミド合成の設計指針を提案する予定である。

REFERENCES

- (1) S. Negoro, T. Ohki, N. Shibata, K. Sasa, H. Hayashi, H. Nakano, K. Yasuhira, D. Kato, M. Takeo, Y. Higuchi, J. Mol. Biol. 370, 142(2007).
- (2) T. Baba, K. Kamiya, T. Matsui, N. Shibata, Y. Higuchi, T. Kobayashi, S. Negoro, Y. Shigeta, Chem. Phys. Lett. 507, 157 (2011).
- (3) K. Kamiya, T. Baba, T. Matsui, N. Shibata, Y. Higuchi, S. Negoro, Y. Shigeta 投稿準備中

自己再構成非同期順序回路に基づいた FPGA神経細胞モデル

弘 圭* 鳥 飼

An FPGA Neuron Model based on Self-Reconfigurable Asynchronous Sequential Logic

Hiroyuki Torikai*

In this article, we report our research results on an FPGA-friendly multi-compartment neuron model, which is based on our self-reconfigurable asynchronous sequential logic neuron (membrane) model. It is shown that the multi-compartment model can reproduce typical behaviors observed in dendrites of a representative neuron model as well as biological neurons.

1. はじめに

脳は最も洗練された非線形ダイナミカルシステムと言っても過言では無い。脳は無数の神経細胞から構成されているが、 これまでに神経細胞の数式モデルや電子回路モデルなどが数多く提案されてきた。それらのモデルの多くは「連続状態と 連続時間を持つ非線形微分方程式」でダイナミクスが記述されている。一方、筆者らは「離散状態と連続状態遷移時間を 持つ非同期セルオートマトン」でダイナミクスが記述される神経細胞モデルを提案して来た(文献(1)-(5)などを 参照)。同モデルには以下のような特徴がある。

①FPGAなどのデジタルVLSIに非同期順序回路として容易に実装できる。乗算器などの数値演算器を用いな いために、神経細胞の微分方程式モデルの数値積分によるハードウェア実装に比べて、ハードウェアコストと消 費電力が低い。

②モデルの非線形ダイナミクスを決定するパラメータは順序回路の配線図であり、近年実用化されつつある動的 再構成可能FPGAを用いることによってパラメータの動的更新が可能である。一方、アナログ電子回路を用い た神経細胞モデルの典型的なパラメータは回路素子の非線形性であり、その動的更新の実現には困難を伴う。 ③脳においては知識の獲得などの機能を実現するために神経回路網がハードウェアとして動的再構成を繰り返し ているが、我々のモデルも同様に動的再構成が可能であり、脳現象再現のための"キラーハードウェア"たりう

るかもしれない。④上記のような低消費電力で低ハードウェアコストで動的再構成可能な脳現象再現専用 VLS Iは、神経補綴(機能を失った神経系のVLSIによる補完)や大規模脳シミュレーションのプラットフォーム などへの応用が期待できる。

これまでの非同期順序回路神経細胞モデルは神経細胞の細胞体の非線形現象を再現するモデルであったが、本研究では非 同期順序回路を用いた神経細胞全体の精緻なモデルの構築の基礎として、「自己再構成非同期順序回路を用いた細胞体と 樹状突起の連成モデル」を提案し、生物の神経細胞の樹状突起における様々な現象の再現に挑む。

2. 自己再構成非同期順序回路を用いたマルチコンパートメント 神経細胞モデル

図1に示すような多数のコンパートメントによって構成される神経細 胞の細胞体と樹状突起のモデルを提案し、生物の神経細胞の樹状突起にお ける電位伝播特性の再現に挑む。(文献(5)を参照)。図2に示すように 各コンパートメントは以下の要素で構成される。

(a) 細胞の膜電位に対応する離散状態をストアする「膜電位レジス タ」と細胞のイオンチャネル開口率に対応する離散状態をストアする 「リカバリレジスタ」。微分方程式モデルにおける状態変数に相当する。 (b) 論理ゲートと動的再構成可能配線からなり、モデルの非線形ベ クトル場を実装する「ベクトル場ユニット」。微分方程式モデルにおけ 図 1. 神経細胞のマルチコンパートメントモデル.



²⁰¹³年3月31日受理 豊田理研スカラー(大阪大学大学院基礎工学研究科システム 創成専攻 社会システム数理領域)

る非線形関数に相当する。また文献(4)のように自己 再構成機能を持つ。(c)内部クロックC(t)と、それに 非同期な刺激入力S(t)。C(t)とS(t)はレジスタの非同 期な状態遷移を引き起こす。(d)出力パルス列Y(t)。 神経細胞の活動電位に相当する。

このような非同期順序回路神経細胞モデルを用いて、本研 究では図1に示されたようなマルチコンパートメントモデ ルを提案するが、モデルの詳細については文献(5)に記 されている。図3は樹状突起における典型的な電位伝播の 様子を提案モデルによって以下のように再現した実験結果 である。



図 2. 自己再構成非同期順序回路神経細胞モデル.



図 3. 提案モデルによる樹状突起の典型的な電位伝播特性の再現.

- (A) 順方向(シナプス→樹状突起→細胞体の方向)への電位伝播の失敗。
- (B) 順方向への電位伝播の成功。
- (C)逆方向(細胞体→樹状突起→シナプスの方向)への電位伝播の失敗。
- (D) 逆方向への電位伝播の成功。

順方向への電位の伝播は神経回路網における信号の伝達に深くかかわっており、逆方向への電位の伝播は神経回路網にお ける学習(スパイクタイミング依存学習など)に深くかかわっている。詳細な解析は文献(5)に記されている。

3. まとめ

本研究では、自己再構成非同期順序回路神経細胞モデル(膜モデル)に基づいた神経細胞のマルチコンパートメントモ デルを提案し、同モデルが樹状突起における典型的な電位伝播特性を再現できることを示した。提案モデルは低消費電力 で低ハードウェアコストといった特徴を持つために、脳現象再現専用VLSIの構成要素として適しており、神経補綴や 大規模脳シミュレーションのプラットフォームなどへの応用が期待できる。

REFERENCES

(1) Tetsuya Hishiki and Hiroyuki Torikai, A Novel Rotate-and-Fire Digital Spiking Neuron and its Neuron-like Bifurcations and Responses, IEEE Trans. NN, Vol. 22, No. 5, pp. 752-767 (2011)

(2) Takashi Matsubara, Hiroyuki Torikai and Tetsuya Hishiki, A Generalized Rotate-and-Fire Digital Spiking Neuron Model and its On-FPGA Learning, IEEE Trans. CAS-II, Vol. 58, No. 10, pp. 677-681 (2011)

(3) Takuya Noguchi and Hiroyuki Torikai, Ghost Stochastic Resonance from Asynchronous Cellular Automaton Neuron Model, IEEE Trans. CAS-II (2013) (to appear)

(4) Takashi Matsubara and Hiroyuki Torikai, Asynchronous Cellular Automaton Based Neuron: Theoretical Analysis and On-FPGA Learning, IEEE Trans. NNLS (2013) (to appear)

(5) Naoki Shimada and Hiroyuki Torikai, A Multi-compartment Neuron Model Based on Asynchronous Cellular Automata, Proc. NOLTA2013 (accepted).

室温動作型エキシトニックトランジスタを実現する 新規酸窒化物半導体材料の創成

穂* 板 垣 奈

Fabrication of Novel Oxynitride Semiconductors for Room-Temperature Operating **Excitonic Transistors**

Naho Itagaki*

A novel ZnO-based semiconductor, ZnInON (ZION), has been developed as a channel material in excitonic transistors. The reciprocal space mapping of x-ray diffraction reveals that ZION films are coherently grown on ZnO templates, indicating that a piezoelectric field can be generated in the ZION/ZnO quantum wells (QWs). Owing to this piezoelectric field, ZION-QWs have significantly long exciton lifetime of about 1 usec (calculated by device simulator), which is several orders of magnitude longer than those in conventional QWs such as GaAs-based QWs. Furthermore, we have fabricated for the first time atomically-flat ZION films with tunable band gap from 1.5 eV to 3.3 eV by magnetron sputtering that has great advantages in mass production. From these results, ZION is expected to open new pathways for excitonic transistor that may replace current electronic devices.

はじめに

LSI 伝送の光化が進んでいる.従来の光信号処理システムでは、光-電気信号変換時に生じる伝送遅延(~nsec)や、電 子デバイスの膨大な消費電力が問題となっており、光伝送に対応した新たなシステムの構築が急務となっている.電流を 伴うことなく励起状態が移動する「エキシトン(励起状態の電子-正孔対)流」を利用したトランジスタは、光信号を直 接処理できるため高速化(~psec)が可能となる一方,電流によるジュール熱損失が低く消費電力は従来電子デバイスの

1/100以下となる.またシリコンLSIプロセスとの互換性が高く高集積化が可能で ある.即ち電子デバイスの高集積性と、光デバイスの高速・省電力性を併せ持つデ バイスであり、次世代トランジスタとして期待されている.しかし、従来のIII-V 族半導体を用いたエキシトニックトランジスタは動作温度が 150K 以下に限定され (1),実用化の目途は立っていない.本研究では、エキシトニックトランジスタの室 温動作を目指し、高いエキシトン束縛エネルギー(60meV)を有する ZnO をベースに した新しい半導体材料「ZnInON」を開発したので報告する.



図1. エキシトントランジスタ 模式図

1. ZnInON 量子井戸におけるエキシトン寿命シミュレーション

酸窒化物は半導体として未開拓の材料系であったが,筆者らは Zn と In を含む酸窒化物が半導体特性を有することを見 出した⁽²⁾. 上記材料は, バンドギャップ可変(1.0-3.4 eV)^(3,4)というユニーク な性質に加え、ピエゾ定数が大きい(e33~1C/m2)という特長を有しており.c 軸方向にコヒーレントに量子井戸を形成した場合、結晶格子の歪みによって 井戸層には数百万 V/cm もの強いピエゾ電界が発生する.本研究では、上記 ピエゾ電界がエキシトン寿命に与える影響を調べるため、ZnInON 量子井戸 内での電子-ホール波動関数を計算し、それらの重なり積分をもとに、エキ シトンの再結合確率を見積もった。図3にデバイスシミュレーションにより 計算した ZnInON 量子井戸内のエキシトン再結合レートを示す. 高い結晶欠 陥密度密度に関わらず低再結合レートを示しており、その寿命は1µsecを超 える. この値は従来の III-V 族材料に比べ4 桁長く, 高効率エキシトン流生 成が可能であることを示している.



合レート

2. 新規半導体材料 ZnInON の高品質結晶成長

エキシトン流生成のためには ZnInON 膜の高品質化が必須である.本研究では,量産性に優れたスパッタリング法と, 独自に考案した結晶核制御技術を用いることにより、低コスト且つ高品質な ZnInON 膜の実現を目指している。具体的 には、低コスト基板(サファイア基板)上に ZnInON と同じ結晶構造(ウルツ鉱型)を有する ZnO 膜の単結晶成長を試み、 これをバッファー層とすることで ZnInON の高品質結晶成長を行った.サファイア上への単結晶 ZnO 膜の成長は.その 大きな格子定数差(不整合率 18%)によりこれまで実現には至っていない.本研究では窒素添加結晶化法(NMC 法)と いう新たな手法を開発し^(5:8),サファイア上への ZnO 単結晶の作製を試みた.本手法では、まず ZnO 成膜雰囲気中に不 純物である窒素原子を導入し、ZnO の結晶粒の成長を意図的に阻害することで高密度な結晶粒を有するバッファー層

(NMC バッファー層)を作製する.結晶粒の高密度化により格子不整合 に起因する歪み・界面エネルギーが低減され,転位の発生が抑制される とともに,結晶軸の揃った結晶粒が形成される.その後,上記結晶粒を 核生成サイトとして2次元的に結晶成長させることで、ZnO単結晶膜を 作製する.得られたZnO 膜の原子間力顕微鏡(AFM)像を図2に示す. 直線性の高いステップが観測され,サファイア基板上且つスパッタリン グ法によっても高品質なエピタキシャルZnO 膜を得ることが出来た。上 記ZnO 膜の移動度および残留キャリア濃度はそれぞれ 90 cm²/Vsec およ び10¹⁵ cm⁻³であり,電気特性にも優れていることが分かった.



図3 ZnO の表面 AFM 像.

3. ピエゾ電界発生のためのコヒーレント成長の実現

本デバイス構造において、ピエゾ電界は ZnInON 内に生じる結晶歪みにより発生させる.具体的には ZnO/ZION 量子 井戸において、ZnInON 膜を ZnO 膜に対してコヒーレント(格子緩和させず)に成長させることで、ピエゾ電界を発生 させる。この時,結晶欠陥により歪みエネルギーが緩和されるため,結晶成長時において、いかに欠陥発生を抑制するか

が重要となる.本研究では上述の結晶核制御技術による高品質バッファー 層の形成に加え、高密度ラジカル源を用い酸素原子/窒素原子数比を緻密 に制御することで,ZnOに対するZnInON膜のコヒーレント成長を実現 させた。図4にZnInON(105)面近傍におけるX線回折逆格子マップを示 す.ZnInON膜厚が1µmの時、下地のZnOに対し完全に格子緩和して いたのに対し,膜厚が30nmの時は(100)方向の格子定数がZnOと完全に 一致しており、コヒーレント成長していることが確認された.またAFM 像から、このときZnInON膜は原子レベルで平坦な表面を有することが分 かった. 今後は、コヒーレント成長させた原子平坦ZnInON膜を用いて量 子井戸を作製し、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルおよびデバイスミ ュレーションによりピエゾ電界強度を算出し、格子不整合度、井戸幅等の



図4 ZnInON(105) 面からの X 線回折逆格子マップ.

パラメータとの相関を明らかにする.またそれらの量子井戸について時間分解 PL 測定を行い,エキシトン寿命に対する ピエゾ電界の効果を明らかにする.

REFERENCES

- (1) A.A. High et al., "Exciton optoelectronic transistor", Optics Lett. 32, 2466 (2007).
- (2) N. Itagaki, et al., "Metal oxynitride semiconductor containing zinc", U.S. Patent 8274078 (2010)
- (3) N. Itagaki, et al., "Sputter Deposition of Zinc-Indium Oxynitride Semiconductor Having Variable Bandgap", to be appeared in J. Phys. : Conf. Ser.
- (4) K. Matsushima et al., "Epitaxial Growth of ZnInON Films for Piezo-Electric-Field Effect MQW Solar Cells", to be appeared in Jpn. J. Appl. Phys.
- (5) N. Itagaki, et al., "Highly Conducting and Very Thin ZnO:Al Films with ZnO Buffer Layer Fabricated by Solid Phase Crystallization from Amorphous Phase", Appl. Phys. Express 4, 011101 (2011).
- (6) K. Kuwahara, et al., "High quality epitaxial ZnO films grown on solid-phase crystallized buffer layers", Thin Solid Films 520, 4507 (2012).
- (7) K. Kuwahara, et al., "Off-axis sputter deposition of high quality ZnO films with buffer layers crystallized via nitrogen mediation", to be appeared in J. Vac. Sci. Technol. A.
- (8) N. Itagaki, et al., "Novel fabrication method for ZnO films via nitrogen-mediated crystallization", Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Photonics, Photonics West 8263, 826306 (2012).

特定課題研究

マイクロスケールの燃焼学:

小さな炎がもたらす超燃焼システムへのブレークスルー

中村祐二

研究代表者: 中村 祐二(北海道大学大学院工学研究院・准教授)
コアメンバー: 井田 民男(近畿大学理工学部・准教授)
桑名 一徳(山形大学理工学部・准教授)
Kozo SAITO (ケンタッキー大学工学部・教授)
関本 孝三(関本技術士事務所・代表)
平沢 太郎(中部大学工学部・准教授)
渕端 学(近畿大学理工学部・准教授)
松岡 常吉(豊橋技術科学大学・助教)
水野 諭(近畿大学理工学部・研究員)

前年度からの引継事項

前年度(平成23年度)における4回の研究会により、マイクロフレームを取り巻く研究課題とそれに 対するアプローチに関して議論・討論を行い、マイクロ燃焼学という新しい学問領域を形成するための筋 道概要が大枠で確定した.まず第1回と第2回会議でマイクロフレームの特徴、特に燃焼限界付近では拡 散火炎と予混合火炎の区切りがわかりにくくなり、そもそも燃焼とは何かという問題に直面すること(こ れこそがマイクロ燃焼学の極みでもある)、マイクロスケールに近づくほど顕著になる特徴的な現象をどの ようなパラメータで整理すべきかという問題提起が行われ、特に火炎を構成する火炎構造を計測するため のマイクロ燃焼場のセンシングが大きな課題であることが結論つけられた.第3回では、微小領域のセン シングを解決する代替案として模型実験理論(スケールモデリング)を用いてマイクロフレームをスケー ルアップする可能性について言及され、スケールモデリングとマイクロフレームの融合の必要性が明示さ れた.第4回ではスケールモデリングの基礎レクチャーとともに空隙を持つ固体内部での燃焼過程の事例 紹介がなされ、それがマイクロスケール燃焼学とどのようにリンクするのかが議論された.

最終年度である本年度(平成24年度)ではそこを明確にするための継続的な討論を行うために3回の 研究会を実施した.また産業界との結びつきも積極的に視野に入れるべく,研究会実施の際には関連業界 の方に入っていただき一緒に議論するように心がけた.会議の透明性を高めるために,研究会運営に対し て各種関連学協会の協力を仰ぎ,可能な限り共催・協賛としてその学協会の構成メンバに開催案内を周知 した.若手の育成事業としての役目を果たすため,昨年度の途中から2名の若手コアメンバ(松岡,水野) を追加して研究会の活性化を試みた.以下,具体的な活動報告をまとめる.

第5回マイクロフレーム研究会 (於 大分市 平成24年6月30日)

本年度初の開催となる第5回研究会(当該助成事業は2カ年で実施するため連番で表記)では、大分高 等工業専門学校環境科学技術センター主催の研究会との位置づけで、センター長である小西教授、機械工 学科の菊川准教授にご協力をいただき開催された.一般聴講者としての参加もあり、当該活動を一般にも 広く公開することができた.第5回での主たるテーマは、前年度の第4回会議で話題となった「空隙を持 つ固体内部での燃焼現象」に関する他の興味深い事例について、大学研究機関より2名(長岡技術科学大 学 鈴木准教授、東京工業大学 渡部助教)、企業から1名(旭化成ケミカルズ 杉本様)の講師からそれ ぞれ話題提供をいただいた.開催会場である大分高専の小西教授や菊川准教授はスケールモデリングの基 盤となる模型実験に関する研究実績が豊富であり、固体空隙内部の燃焼実験に関するスケールモデリング の可能性についての議論も合わせて行うことができた.

話題提供を通じて明確になったこととして、固体燃料が持つ空隙内部の輸送過程と化学反応促進に関し て関連性が強いことが示されたこと、特にタールの熱分解過程における空隙内部の現象が効果的であるこ とが明確となり、マイクロ空隙を持つ固体燃焼は単なる固体の燃焼という位置づけではなく、そこに空隙 の効果を正しくモデル化して含める必要があることが明確となった。興味深いことは、この現象(固体燃 焼過程に空隙が作用する)は一般的な空隙を持つ固体可燃物である「バイオマス」のみならず固体推進薬 でも類似な効果を認めることからも、微小空隙内での物理現象の解明を内包する「マイクロ燃焼学」の確 立は様々な領域への展開が可能になることが明確となったことである。様々な事例によりマイクロ燃焼学 の重要性を確認するに至り、そこでの物理化学現象をどのようにしてスケールアップして可視化できるよ うにすればよいかという議論へとバトンが渡され、懇親会でもその内容を中心にした議論が継続された. ブレーンストーミングを経て有益な知見を得ることができた.懇親会の後に第二部では、今後の方針とし てどのような形で進めてゆくべきかについても議論され、日本実験力学会の下で3月に設立された「ス ケールモデリング分科会」への引継についても議論した.

第6回マイクロフレーム研究会 (於 恵庭市 平成24年8月17日)

第6回会議では, ERATO (科学技術振興機構による戦略的創造研究推進事業の一つ)への推薦に向けた 緊急検討会という位置づけで行われた.全コアメンバに加えて,前回の参加者である大分高専の小西教授 を招待者とした少人数で行われ,北海道恵庭市に位置する近畿大学資源再生研究所でのバイオコークス研 究施設の見学を兼ねての開催となった.会議ではメンバの個々人が考える「マイクロ燃焼学が今後担うべ き役割と位置付け」に関するブレーンストーミングを中心にして,マイクロ燃焼学の進むべき道筋と社会 への貢献についての摺合せを行った.

各メンバからの提言内容は、主に「反応活性の高い固体表面と炎との相互作用による燃焼制御」が中心 となり、例えば光触媒の併用、ナノ構造材料との融合などが具体的な可能性として示された上で、高ク ヌッセン数反応流れという新しい学術領域の創成へとつながるものとの素案で合議を得た.また、この学 問のアウトカムに相当する技術革新の一つとして、固体物(バイオマス)の燃焼制御を挙げた.中でも、 東日本大震災で今も課題として残されるセシウムなどの放射性物質により汚染された瓦礫処理への挑戦が 話題に上った.そもそも放射性物質を瓦礫処理過程で出さないようにするには、セシウムのガス化温度よ り低い低温での瓦礫(固体)処理を実現すればよいが、ここで鍵になるのは「中低温以下での固体燃焼制 御の実現性」である.マイクロ燃焼学の枠組みで、バイオマス内部の空隙でのミクロ燃焼過程を明確にす

111

ることで,積極的に空隙構造を制御することで燃焼制御を狙うという筋道をたて,基礎から実用までの全 てをカバーしたシナリオを作成し,そこにおけるマイクロ燃焼学の役割が大きく,革新的であることが再 確認された.

具体的に実施する学術領域とは「固体燃料の燃焼とその表面近傍での物理科学」であり、それを制御す るために材料学的なアプローチや、反応論的検討、観察手法としてのスケールモデリング(表面現象を別 のスケールで再現する方法論の確立)などの要素研究項目を含む.本領域確立のためにはなすべき項目が 目白押しであることが改めて明らかになったわけであるが、ここにコアメンバ全員の共通見解が得られた ことは極めて大きく、本研究会の活動の将来の出口がより具体的に明示された意義は大きい.この実現が 何年後になるのか保証も確約もできないが、我々は一丸となってその達成に向かって個々のフィールドで 進むことになる.なお、ここで議論された内容は、ERATOのみならず大型研究資金(CREST、さきがけ、 科研費など)の獲得にも活用することで合意を得た.

第7回マイクロフレーム研究会 (於 神戸 平成25年3月4日)

最後を締めくくる第7回研究会は、神戸市立工業高等専門学校の吉本教授のご厚意を得て、神戸高専の 会議室にて実施された.本会は日本実験力学会の「スケールモデリング分科会」、スマートプロセス学会の 「環境・エネルギープロセス部会」の協賛・共催事業として一般聴講者の参加を促した上での開催となっ た.これまでマイクロ燃焼場をセンシングする手法の重要性が何度も確認されており、それを「逃げる」 方法としてスケールモデリングを用いてマイクロフレームをスケールアップする方法論が議論されてきた が、今回は燃焼計測を専門とする徳島大学の出口教授を招待講演者に迎えて、マイクロ燃焼場のセンシン グの可能性について講演いただいた.また、科研費申請中のマイクロフレームをスケールアップする方法 論に関する最近の成果を中村から紹介し、最後に、神戸高専(吉本教授および大学院生)および中外炉 (友澤様)から火炎内球状化技術へマイクロフレーム技術が活用できるか否かという新しい応用先について の検討を加えた.幸運にも、第2回研究会にもご参加いただいたマイクロ燃焼に深い知見と見識をお持ち の大阪大学 香月名誉教授にも同席いただき、貴重な意見を伺うことができた.また、閉会にあたり豊田 理化学研究所の石橋理事から研究会の今後の発展への期待の言葉をいただいた.

出口教授が開発中の半導体レーザ吸収法とCT法の組み合わせにより,解像度が数十µmレベルまでを達成可能であることから、マイクロ燃焼の直接センシングの可能性が見出された.直接センシングが可能になれば、スケールモデリングによるマイクロフレームのスケールアップを目指す際の検証データにも活用することができるため、今後とも連携を図ってマイクロ燃焼学に活かしてゆくよう協力してゆくことが確認された.応用技術の例としての火炎内処理やプラズマ支援燃焼という新しい分野へのマイクロフレームの拡張性についても触れることができ、今も新鮮味溢れるテーマであることが再認識された.懇親会後の第2部では直近のエネルギー問題とそこにマイクロ燃焼学の貢献に関する議論もなされ、全員の話が尽きない中で終会を迎えた.

なお,本会議の数日後に東京で行われた第62回理論応用力学講演会(@東工大)にてセッション 「OS16:マイクロスケールの輸送・反応場構造」でコアメンバの殆どと再会することになったが,そこで も発表成果に対して新しい発見と議論が生まれた.今後もこのような興味は尽きることがないことを全員 が確信した.それだけこの分野には未開なことが多く,多くの研究者の参入が待たれるものであることを 暗示している.

全体のまとめと今後の抱負

2年間にもわたり,自由なテーマ設定の下で,学会のような堅苦しい雰囲気ではなく,時には暴走も許 される討論・議論を通じて,いろいろな経験を持つコアメンバが知恵出しすることができた.その結果と して洗練された「マイクロ燃焼学」は,当初考えていた範囲よりもマイクロ燃焼学は広い範囲に貢献・活 用されることが明確となった.進むべき筋道や将来的な応用例についてなど具体的な舵取りを任されてき たが,コアメンバと招待者の理解と支援をいただき,これまでぼんやりとしか見えていなかったそれらを 明確な言葉や形とすることができたことは,何よりの成果であったと思う.

毎回コアメンバは固定であるのに、会議をする度に次々に新しい課題とアイデアが生まれては消えるという、まさに「黎明期」さながらの時代に、このコアメンバとそれを支援していただけた理解ある財団に 巡り合うことができたのは、この上なく幸運であったと言える。特に第6回研究会で示された「(出口の) 共通見解」は重要であり、我々コアメンバー人ひとりが果たすべき機能と役割を認識し、皆が一丸となっ てその達成に向かうという「未来への道標」を得たことに等しい。これからは財団の支援から離れるが、 別途全員がまた膝を付け合せて心ゆくまで議論する場を設け、マイクロ燃焼学の確立に向けて確実な一歩 を進めていきたい。

今回の支援を受給してつくづく感じたことは、どんなに研究費があっても、どれだけ計算機の性能が向 上しても、どれだけ計測精度が向上しても、非線形的な「変化」をもたらすためには、研究者同士が同じ 時間を共有し、心ゆくまで語りあい、互いの意見を交わしながら影響しあうという、一見するとローテク なことがどれだけ不可欠なのかということを再認識したことである。人類の英知とは、人と人とが交流し て呼応して加速度的に生まれる非線形的な生産性に起因するものであり、それを間近で見ることができた のは研究者として光栄である。今回、若手育成にも配慮して2名の新進気鋭の若手研究者をコアメンバに 追加して活動を続けてきたが、研究者として最も大切な要素である「対話による気づき」の重要性を伝え ることができたのではないかと考えている。今後も彼ら若手を巻き込みながら大きな潮流を作り、自己研 鑽を続けて精進しながらマイクロ燃焼学の発展を担う基礎を築いてゆきたい。

当研究会以外での普及活動

【既に終了した分】

- 2012(平成24)年3月 日本実験力学会の分科会として「スケールモデリング分科会」を発足させた (継続的活動を展開するための措置として有効).主査はコアメンバである井田准教授,幹事は中村が 担当.
- 2012(平成24)年7月 日本実験力学会2012年次大会(豊橋)にて「OS11:スケールモデリング」を設 立・運営(オーガナイザ:井田,中村.発表件数 8件)
- 2012(平成24)年9月 日本実験力学会誌「実験力学」の「よくわかる実験力学」の寄稿記事としてコアメンバである Saito 教授による解説論文(Scale Modeling: Engineering Problem Solving and R&D)が掲載される(9月号(Vol.12(3), pp.255-259)
- 2012(平成24)年11月 日本実験力学会主催の国際会議: ISEM12(台北)にて「セッションC4:Scale Modeling」を設立・運営(発表件数 6件)
- 2013(平成25)年3月 第62回理論応用力学講演会(東京)にてセッション「OS16:マイクロスケールの輸送・反応場構造」を設立・運営(オーガナイザ:中村,井田,桑名.発表件数 6件)

【今後に実施する分】

- 日本実験力学会誌「実験力学」の特集号(2013年13巻2号(6月発行予定))にて「スケールモデリング: 模型実験を可能にするアプローチ」を企画し,了解される(解説論文2件,一般論文6件程度(小論文 委員会主査:中村)).
- 日本実験力学会2013年次大会(秋田)にて「OS:マイクロスケールでの反応性熱科学と計測」を設立申請 して認可される(オーガナイザ:井田,中村)
- ISSM-7(第7回スケールモデリング国際会議)にて「Scale Modeling on Combustion」を設立申請され認 可される

【その他】

戦略的創造研究推進事業(ERATO型研究))による新規研究領域への推薦を継続検討予定

日本燃焼学会より学会誌の連載講座「マイクロ燃焼の科学と技術 I」への第一号記事執筆依頼(中村)("火 炎構造から探るマイクロ燃焼の特徴とこれから",日本燃焼学会誌 Vol.55, No.171 (2013), pp.44-56)

以上

113

超伝導の話

近藤淳

1. 超伝導の発見

19世紀の終わり頃, これ以上低い温度がないという絶 対零度と言うものがある事が分かってきて, それが摂氏 マイナス 273 度だという事で絶対零度と名付けられた. 色々な気体の液化が行われ, 1908 年にカマリンオンネス がヘリウムの液化に成功した. そうなると低温物性を調 べる事が行われるようになり, 金属の電気抵抗が絶対零 度に近づいたらどうなるかが問題となった. 色々な金属 の電気抵抗を測るうちに水銀の電気抵抗が4K 位で急に ゼロに落ちる事が 1911 年にカマリンオンネスによって 発見された. これが超伝導の発見で, 今から 101 年前の ことである

そうすると水銀以外の金属も測られて,超伝導が色々 な金属元素に加えて合金、金属間化合物でも起こる事が 分かって,超伝導は一般的な現象と考えられるようにな った.超伝導は温度を下げるとある温度で電気抵抗がゼ ロになる現象で,この温度を転移温度 T_cという.この転 移温度をなるべく高くしたい,というか転位温度の高い 物質を見つける努力が続けられた.

金属の反磁性

金属というのは例えば銅なら銅はプラスイオンとな っていて、格子を組んで並んでいる. 銅原子一個当たり 一個の電子が放出されて格子の間を動き回っている.し たがって電気をよく流す.例えば銅線に電池をつなぐと、 銅線中の電子が加速されて速くなる.いま、横軸を時間 にとると、最初速度がゼロであったとしても、電池で加 速されて時間と共に速度が増える.しかしいつまでも加 速されるのではなく、何かに衝突すると速度が落ちる. それからまた加速され、また落ちる。加速される事で得 たエネルギーは電場から貰い、速度が落ちる時にはエネ ルギー(熱)を放出する.この時電子に加わった力は電 場による力である.もう一つ電子に加わる力には磁場に よる力、ローレンツ力がある. 電子の速度 v と磁場 Hの 両者に垂直な方向に力が働く(図 1).従って、ある方向 に進む電子には常にこれと垂直の方向に力が働くわけで, 最終的には円運動をする.この時,速度の大きさは変わ らず向きが変わるだけである. つまり, 電子の運動エネ ルギーは不変で、磁場からエネルギーは貰わない.

針金を輪にしてこれに磁場をかけると、金属中の電子 にローレンツ力が働き針金には電流が流れる.この電流 の流れる向きは、外からの磁場を打ち消すような向きで ある。これを反磁性電流という(図2).この電流と,電 池で流した電流との違いは,この電流は磁場によって電 子がエネルギーを貰ったりやったりすることがないので いつまでも流れ続 けるが,電池のほ うは電池がなくな れば流れなくなる 事である.



3. 超伝導体の反磁性、マイスナー効果

超伝導体を磁場の中に入れると大きな反磁性電流が 流れる.針金の代わりに超伝導体の筒を作り、これに H_1 の磁場を筒の方向に加えると、 J_1 という電流が超伝導体 の表面に反磁性電流として流れる(図3). J_1 の大きさは $J_1=(c/4\pi)H_1$ となる. J_1 は表面電流で、1cm 幅のところを 1秒間に流れる電流が J_1 である. J_1 はボビンにコイルを 巻いて電流を流したのと同じで磁場を作る. J_1 は反磁性 電流だから J_1 の作る磁場は H_1 とは逆方向を向いている. その大きさは電磁気学により $H=(4\pi/c)J_1$ となる.とこ ろがこの二つの式を見ると $H=H_1$ となる.Hは H_1 と同じ大 きさで逆を向いているから符号まで入れれば $H=-H_1$ で H_1 をちょうど打ち消す.この中間の空間にも H_1 は通ってい るのでそれと- H_1 とで内部の磁場はゼロになる.実は実験 で内部の磁場がゼロになる事が分かったので、それなら ば $J_1=(c/4\pi)H_1$ でなければならないと結論された.

断面を見てみると J₁ と言う電流は表面の薄い範囲だ けを流れる.薄い範囲の外側では J₁による-H₁という磁 場があるので,合わせた磁場はゼロになる.ムクの超伝 導体でも同じ.表面の薄い層に J₁が流れその内部では磁 場はゼロになっている.一般に超伝導体には磁場は入ら ない.磁場を加えようとすると表面に電流が流れて,内



2012年04月18日 公益財団法人豊田理化学研究所オープンコミュニティにて開催

部の磁場を打ち消すようにする.これをマイスナー効果 と言う.

4. 永久電流

図3の状況の時に、外から加えた磁場をだんだん小さ くしていったとする.この時、外からの磁場をゼロにし ても電流はゼロにならない状況を考える.この状況を少 し詳しく眺めてみると、外からの磁場だけ無くてJ₁とい う電流が内側の表面に流れている.すると筒の中には下 向きでH₁という磁場が生じるが、中央では磁力線が圧縮 されており膨らもうとするので、超伝導の中に入れない ように、マイスナー効果でJ₁という電流が流れていると 考えてよい(図4).

結局,一つは J₁ という電流が流れれば電磁気学によっ て H₁=(4 π /c) J₁ という磁場が生じる.逆に H₁ と言う磁場 があれば、マイスナー効果により J₁=(c/4 π) H₁ という電 流が流れる.これをセルフコンシステントいうが、そう いう事が可能になる.これは何かというと永久電流であ る.つまりリング状の永久電流が流れるわけで、こうい う事が超伝導体では可能になる.ただ、外の磁場をゼロ にすれば電流もゼロになってしまうので、その点をどう するか、それは次のようにする(図 5).

超伝導体の筒を転移温度より上げて普通の金属にし て筒の方向に磁場をかける.普通の金属は磁場に対して 大きな反応はしないので,磁場はまっすぐに通ります(図 5(a)).温度を転移温度以下にして超伝導にすると,(b) のように電流が流れて超伝導の部分には磁力線が通らな いようになる.ここには逆向きに電流が流れ,筒の中を 通っていた磁場を消さないようにする.そして,外から 加えた磁場を切ると,筒の中を通った磁力線が残る(c). この磁力線はこの電流によって生じたものであり,この 状態はいつまでも保たれるから,この電流はいつまでも 流れる永久電流である.

次に超伝導体に電池をつないだらどうなるか. 超伝導

体抗がそて気物なだ流れはにはロれがの抗電だのなどかで、いたので、ないないたいけれは気電でるどかで池ら電かしてる電気電がう..ロをど流..の



部抵抗で決まる. 電池をつないで J_1 という電流が流れた とすると、 J_1 は表面だけに流れるが, 電磁気学によって この方向に磁場 $H_1 = (4\pi/c) J_1$ が生じる(図 6). ところ が超伝導体に H_1 という磁場がかかっていると, マイスナ 一効果で $J_1 = (c/4\pi) H_1$ という電流が流れるが, これは電 池で流した電流に等しい. つまり電池につないでいなく ても, H_1 という磁場によって J_1 という電流が流れる.

ただ何もつないでないと端に電荷がたまってしまう.



図6 永久電流におけるH₁とJ₁の関係

それを取り除く役目をするために電池が繋がれていると 思えばよい.電流が流れれば磁場が出来,その磁場があ れば電流が流れる.このように電流を流す時何の抵抗も ない.だから超伝導体の電気抵抗はゼロで,電池の内部 抵抗だけが電流の流れを妨げている.超伝導体の基本的 な性質は,磁場が超伝導体の中に入らないように表面に 電流が流れるマイスナー効果である。

5. 金属電子論

金属は電子密度が非常に大きい事が特徴である.半導体のそれと比べて桁違いに大きい.原子一個当たり大体 一個位の電子が放出されるので大きな電子密度になる. すると二つの事が重要になる.一つは量子効果である. 電子は点ではなく雲のようなもので,密度が小さいと雲 と雲が離れていて点と変わりない.金属のように密度が 大きいと雲が重なって,雲である事が重要になってくる. これを量子効果という.もう一つは,電子はお互いにク ーロン力を及ぼしていることである.金属では電子が密 なので電子は絶えず衝突して向きを変える.電子のミク ロな運動に対する電子間力の影響が重要になってくる. これは多体問題と呼ばれる.

5.1 ゾンマーフェルトの理論

多体問題を無視して量子効果だけを考えたゾンマー フェルトの理論がある.電子は金属中を何の力も受けず に自由に運動するというモデルである.図7は電子に対 するポテンシャルで,ここでは電子は力を受けない.両 端は壁で電子は反射され電子は外に出ることが出来ない. このようなポテンシャルの中での電子の運動を量子力学



図7 金属内の電子のポテンシャル

る. 固有エネルギーは図8にあるようにとびとびだが非 常に細かく沢山のエネルギーが密集している. 縦軸がエ ネルギーで一つ一つが固有状態で、電子は固有状態のど れかを占める.

電子はスピンを持っていて、スピンは小さな磁石のよ うなものである.一つの固有状態は上向きスピンの電子 と下向きスピンの電子という二個の電子で占められる.

普通エネルギーの低いものから二つずつ電子を詰めてい く. あるだけの電子を詰めると下から数エレクトロンボ ルト位のエネルギーの固有状態が電子によって占められ る. 下から順に詰めたからこれはエネルギーの最低の状 態で,基底状態という.この他エネルギー状態が基底状 態よりも高い励起状態というものがある.詰まった電子 を空いた状態に移してやればよい. 温度が上がって熱エ ネルギーを貰うようになると生じる. ゾンマーフェルト は金属電子のこのような記述を基にして、金属電子の比 熱,帯磁率,熱起電力などを計算した.

5.2 クーロン斥力

上向きスピンと下向きスピンの数が等しくない場合 を考える.図9では上向きスピンの数が下向きスピンの 数より多く,エネルギーは高くなる.ところがクーロン 斥力を考えると高いとは必ずしも言えない. それはなぜ か. ここで "同じスピンを持った電子同志は互いに避け あう"といえる. 量子効果の一つである. そうすると同 じスピンを持ったものが多いと、それらは避けあうから 電子が互いに近くに来る確率が減る. そうするとクーロ ンエネルギーが減る.こちらの方がクーロン斥力の観点 からはエネルギーが低くなる. 運動エネルギーはこちら の方が高くなるが、クーロンエネルギーの減少が運動エ ネルギーの増加を打ち消せばこちらが実現される.これ は何かと言えば強磁性です. スピンの向きが打ち消され ないで残るという事は,磁石が打ち消されないで残ると いう事でこれは強磁性である.鉄のような金属ではク-



図9 磁性体

図8 金属の基底状態、励起状態 ロン斥力が強く強磁性になる.このようにクーロン斥力 は磁性にかかわっている.

クーロン斥力が強いとか弱いとか述べたが、クーロン 斥力は距離の2乗分の1に決まっている. 強いも弱いも ないではないかと考えられるが、クーロン斥力の強弱と は実は次のような意味がある. 電子はそれぞれの原子の 軌道の周りを廻っていて, 廻りながら別の軌道に飛び移 っている.ただ軌道と言うのは大きい軌道もあり、小さ い軌道もある.銅の場合は 4s 軌道でわりと大きい.鉄 の場合は 3d 軌道で半径が小さい. そうすると半径の小 さい軌道に電子が二つ入るとクーロン斥力のエネルギー

は大きくなる. 軌道が大きい時には電子が二つ入っても エネルギーはそんなに大きくならない. そういう事でク ーロン斥力が強い場合もあり,弱い場合もある.軌道の 小さい鉄の場合はクーロン斥力が強く、銅のように軌道 の大きい場合はクーロン斥力が弱い.

6. 電子間引力, BCS理論

金属電子におけるゾンマーフェルト理論に対応する 超伝導理論がBCS理論である.始めにどのようにして 電子間に引力が働くかについて述べる.

今一つの電子が格子に囲まれていたとすると,格子の イオンは正電荷だがらイオンは電子の方へ引きつけられ る(図 10). 電子がよそへ行ってしまったあとでも、イオ ンは慣性の影響ですぐには元の位置に戻らない. そうす ると、近くにいる第2の電子にとっては、電子の抜けた この場所のほうがポテンシャルが低く、前の電子のあと を追う. そういう意味で電子間に引力が生じ得るわけで ある.電子間に引力が働く時,電子の状態はBCSが示 した波動関数で表される.

BCS理論の特徴は何かというと、基底状態が一つし かないという事である. ゾンマーフェルト理論でも基底 状態は一つしかないということであったが、基底状態に 非常にエネルギーの近い別の状態がたくさんあった.BCS ではそういう事がない. 基底状態から励起状態に電子を 上げようとするとどうしても有限のエネルギーが要る. つまりギャップがあると言うことだが、ゾンマーフェル トではギャップはなかった. それでは、半導体ではギャ ップはあるがこれとどう違うか. 超伝導体では温度を上 げて転移温度を超えると普通の金属になってギャップは ゼロになってしまう. 半導体では, いくら温度を上げて もギャップは消えない.



それはともかく基底状態が一つしかない事はある意 味でドラスティックである. 自由度というものを考えて みると,例えば電子の数が10²³個あったとすると,古典 理論では自由度は10²³の程度となる.ゾンマーフェルト の理論では、図8の下のほうに詰まっている電子は動き ようがなく自由度が減るが、それでもまだ沢山残ってい る. ところが超伝導体では自由度は基底状態一つしかな く,自由度はゼロとなる.

超伝導体では自由度がゼロになると言ったが実はゼ ロではない. それは位相という自由度である. 超伝導の 波動関数は複素数で記述するので,一般に位相がつく. 量子力学では一般に波動関数には位相がつくが、普通は

位相の値が何であってもその系の実質的な性質は変わり ません.ところが超伝導では位相の違いによって実質が 違ってくる.このことが問題になるのはジョセフソン効 果である.薄い膜で結合した二つの超伝導体のそれぞれ の位相を θ_1 , θ_2 とすると、この系のエネルギーが $\cos(\theta_1 - \theta_2)$ に比例して変わるというのがジョセフソ ン効果である.ジョセフソン効果は超伝導体に位相があ

る事の証拠になる. ここでマイスナー効果についてもう一度考える.マイ スナー効果は外から磁場を加えた時に、電子がローレン ツカによって円運動をして反磁性電流が流れるという外 からの磁場に対するレスポンスが非常に大きいという事 であった. どうして大きなレスポンスをするのかという 事を類似の問題,水と氷の剛性の問題で考えてみる.例 えば水が氷になる時に10の20何乗もあった自由度が6 つになる.このときのレスポンスに例えば剛性がある. 剛性は外から曲げようとする時それに抵抗する性質であ り、水の剛性はゼロである、それが氷になると有限の剛 性が出てくる.全ての原子が外からの力に対して協力し て抵抗しようとするため剛性がゼロから有限になった. それと同じように、超伝導体でも外から磁場を加えた時 全ての電子が一つの自由度に従って一致協力した運動を するために磁場に対するレスポンスが大きくなり、大き な反磁性電流が流れると考えられる.

7. 色々な超伝導体

クーロン斥力は磁性,特に強磁性にかかわっている. 一方,電子間引力は超伝導を起こすもとになる.この両 者は互いに相容れない性格のもので,例えば超伝導体に クーロン斥力の強い原子,鉄とかセリウムなどを不純物 として少量混ぜると転移温度が急速に下がってしまう. それにもかかわらず両方の性質を同時に持つような超伝 導体がいくつか発見された.

i) Ce, U 金属間化合物

Ceは4f軌道に一個電子がいてスピンを持っており、 磁性原子といわれており、そのクーロン斥力は強いと考 えられる.一般に金属の比熱は低温で温度に比例し,比 例係数を γ とおくと C= γ T+ α Tⁿと表される. Tⁿの項は 格子振動その他から来たものとする. 一般にγを求める ために $C/T = \gamma + \alpha T^{n-1}$ として $C/T \in T^2$ の関数として表し、 y軸と交わる点を求めるとそれが y である. CeAl,, CeCu, ではγの値がほぼ等しく 1000mJ/mol・K²である. これは 通常の金属の1程度に比べ桁違いに大きい. このように 大きなクーロン斥力を持つ Ce のような原子を含む金属 間化合物で磁性体にならずに大きな電子比熱を示すもの が幾つか見つかっている. その中に CeCu,Si, がある. こ れはやはり Ce を含むのでクーロン斥力は大きいと考え られる. y ≒1000 が得られたが, 電気抵抗を測ってみる と 0.78K で超伝導になる事が分かった. このようにクー ロン斥力が強いと思われるにもかかわらず超伝導になる 物質が見つかった.また,Uも5f軌道に3個の電子がい て磁性原子であるが、Uのクーロン斥力が強いにも拘ら ず UBe₁₃や UPt₃は磁性体にならず約 1K で超伝導になる.

ii) 有機超伝導体

1980 年初めに (TMTSF) $_2$ PF₆ という有機物で超伝導が見 つかった. TMTSF は C と H と Se から出来た分子で,転移 温度は約1K,ただし圧力をかけないと超伝導にならない. その相図を図 11 に示す. 圧力をかけずに温度を下げると 金属だったのが絶縁体になる.そして,圧力をかけると 超伝導になる.ところが,その絶縁体が反強磁性体であ る事が分かった.反強磁性体は強磁性体と同じでクーロ ン斥力が大きいときに生じる.クーロン斥力が大きいに もかかわらず超伝導を生じる有機物が他にも沢山見つか っている(表 1).これらは皆超伝導と反強磁性が隣り合 わせになっている.



Х	PF ₆	AsF ₆	SbF_6	TaF ₆	ClO ₄	ReO ₄	FSO_3
Tc(K)	1.2	1.4	0.4	1.4	1.4	1.2	2.1

ⅲ) 銅酸化物超伝導体

ベドノルツ, ミューラーが最初に発見した銅酸化物超 伝導体(La_{1-x}Ba_x)₂CuO₄ x=0.075 は, 30K 位から電気抵抗が 減り始め, 10K 位でゼロになる.Ba が入っていない時に は絶縁体で超伝導ではない.Ba が3%位入ると絶縁体で はなくなって超伝導体になる.Ba を 25%位にするまで超 伝導であり続けるが, 25%を越すと超伝導体ではなく普 通の金属になる.Ba が入っていない時の母物質は絶縁体 であるが反強磁性体である事が分かっている.ここでも, 超伝導と反強磁性が隣り合っている.

iv) 鉄系超伝導体

最近日本で発見された超伝導体で,鉄を大量に含んで いる事で注目を浴びている.発端は 2006 年に LaFeP0 と いう物質が 4 K で超伝導になる事が見出され,さらに 2007 年に LaNiP0 が 3 K で超伝導を示したことにある.そ の時まではそれほど注目を浴びなかったが,2008 年 1 月 に LaFeAsO_{1-x}F_x で 26K の超伝導が発見され,全世界の注 目を浴び,関連した物質の探索が沢山のグループで始ま った. 2008 年 4 月には,SmFeAsO_{1-x}F_x で 55K の超伝導が 見出され,銅酸化物超伝導体についで高い転移温度を示 した.現在探索されているこの種の超伝導体はほとんど Fe と As を含んでおり,Fe を大量に含むのに超伝導にな ることが注目されている. 第2回豊田理研懇話会報告

地球内部はどうなっているのか

深尾 良夫

1. まえがき

地球の表面は十数枚の固い岩板 (プレート) で覆われ ており,それらの押し合いへし合いで地震が起こること は世の常識となっている.プレートの剛体的な動きを記 述する理論はプレートテクトニクスと呼ばれるが,この 理論から予想される千万年スケールの動きと GPS による 年単位の実測とはわずか 10%の誤差で一致する.これだ けプレートの動きはよくわかっていながら,その下(深 さ 100km 以深)の動きについての我々の知識は驚くほど 少ない.ここでは地震波を使って地球の中をイメージす る技術とその成果を紹介し,プレートテクトニクスの世 界からは想像もつかぬ地球深部の動きを述べる.

2. プレートテクトニクス

図1は、GPS 測距による太平洋の地殻の動きを黒矢印 で示しており、ユーラシアの安定プレートに対して一年 に8センチくらい動いていることを示している.これに 対して黄矢印はプレートテクトニクス理論による予測で、 海底に刻まれている地磁気の縞模様などから推定し、実 際に掘って海底年代を調べることで検証されてきたプレ ートの動く速度である.これを見ると大きさも方向も非 常に良く対応している.理論のほうは千万年スケールの 地質学的証拠に基づく予測で、観測のほうは1年スケー ルのGPS 測距の観測結果である.千万年スケールのデー タに基づく理論が、1年スケールの動きをここまで精確 に予測するというのは驚くべきことである.ただし、グ アムは傾向が違っている.これはグアムの少し西側にマ リアナトラフとよばれる地球の裂け目があって今裂けつ



つあるのだが、その影響が理論には取り入れられていな いためである.プレートテクトニクスは、定量的に地球 の表層の動きを説明する理論で、地表から100km ぐらい までの動きを良く記述する. それより深いところには敢 えて触れていない.プレートテクトニクス理論に従えば、 昨年の東北地方太平洋沖地震は次のように説明される. 太平洋プレートが日本の地殻の下に入り込んでくると, 地殻もプレートと共に引きずり込まれる. やがて摩擦が 限界に達すると突然摩擦が減って地殻が跳ね返り巨大地 震となる、地殻の跳ね返りに伴って海底が隆起し海面も 盛り上がって津波となる. 重要なのは、巨大地震の繰り 返しによって日本の地殻は元の位置に留まるが、太平洋 プレートは次第に移動し地殻の下に入り込んでいくこと である.プレート移動の長い歴史のたとえば100年分を 一回に凝縮したのが海溝の巨大地震である.一方で内陸 の大地震が繰り返されると山や盆地が形成されていく.

3. 地震波トモグラフィー

問題は沈み込んだプレートはどこへいくのかという ことである.これを知るためにはプレートテクトニクス の起こる世界の下を覗きたい.図2は、プレートテクト ニクスの世界よりも更に深部の地震学的イメージである. 青色は地震波が高速異常で伝わる部分で冷たく重く、赤 色は地震波が低速異常で伝わる部分で暖かく軽い.日本 海溝から沈み込んだ冷たいプレート(スラブと呼ばれる) は深さ 660km ぐらいに位置する不連続面で一旦せき止め られてしまう(スタグナントスラブ).せき止められ溜ま ったスラブ物質は何れ不連続面を貫通しマントル(深さ 約 3000km までの岩石の世界)を落下して底に堆積する (スラブの墓場).上から冷たい物質が入り込んでくると、



多い

底にあった熱い物質は逆に上に押し出されて上昇しここ にいわゆるマントル対流が発生する.マントルの底から の巨大上昇流はスーパープルームと呼ばれている.地球 深部のこういったイメージを得る手段が地震波トモグラ フィーである.

地震波は一般的に,深くなるほど高速で伝わる.言い 換えれば同じ深さならどこでも同じ速度で伝わる.現実 には同じ深さでもわずかながら速度が違っており,これ を検出するのが地震波トモグラフィーである.平均より も早い場所は固く一般に温度が低くて重いので下降流が 生じうる.平均よりも遅い場所はやわらかく温度は高く て軽いので上昇流が生じうる.図3が地震波トモグラフ ィーの原理である.図中の二つの地点で地震が起きたと すると,低速異常の場所を通過した波だけが遅く伝わる ため,図中の+印の計測地点での到達時刻が遅くなる. 左の地震だけを使うより,左右2つの地震を使う方が低 速異常の領域がより精確に推定できることがわかる.



図3 地震波トモグラフィーの原理

図4は最新の地震波トモグラフィーによる日本付近の マントル断面図である. 左列には,太平洋プレートが日 本海溝から沈み込み 660km 不連続面の上に横たわる姿が イメージされている. 右列には更に南の伊豆・小笠原海 溝から沈み込む太平洋プレートがイメージされているが, ここでも同様な現象が見られる.白い点は地震を表すが, 深い地震は皆冷たくて硬いスラブ内でのみ発生している. 不思議なことに 660km 面より深いところでは全く地震が 起こらない. 環太平洋のプレート沈みを系統的に調べる と,日本のように 660km 面の上に横たわるか,マリアナ のように貫通し始めるか,南米ペルーのように貫通後



660km 不連続面とは何なのだろうか?図5左は地球の
 中の地震波の伝わる速度で,深くなるほど圧力が増し岩

中の地震波の伝わる速度で、深くなるほど圧力か増し岩 石は硬くなって速くなる.地球は深さ約2900kmを境にし て、大きくマントルと呼ばれる固体岩石の世界と核と呼 ばれる液体金属鉄の世界とに分かれる.その境目では、 地震波の速度が急激に減少する.今関心のある岩石の世 界(マントル)では、深さ660kmのところで地震波速度 は急激に増加する.マントルはここを境に上部マントル と下部マントルとに分けられる.右図は、上部マントル 部分を拡大して、地震の起こる頻度を深さ別に示したも のである.浅いところで地震は頻繁に起きているが 300km 付近で活動は極小となり、そこから増加して上部 マントルの底付近で極大となり、そこからは急激にゼロ にまで減少する.上部マントルと下部マントルの境目は、 そこで地震波の速度が急激に増加する以外に、地震の起 こる世界と起こらない世界の境目ともなっている.

660km 面の下に横たわってしまうかのケースが圧倒的に



図5 地震波の地球内部での伝搬速度

660km 面でなぜ、地震波の速度が急変するかと言うと、 その温度・圧力で岩石を造る鉱物の構造が急変するため である.マントルで一番多い鉱物はかんらん石,ついで 多いのが輝石であるが、これらの構造が深さ 660km を境 にして変わってしまう. 輝石は相転移を起こして輝石の 高圧相に変わり,かんらん石は相分解をおこして輝石の 高圧相と酸化物とに分解してしまう. こうしたマントル 深部あるいは核の超高圧・超高温で起こる相転移や相分 解を実験室で再現する実験がスプリング8の放射光設備 を使って進められている.ダイヤモンドアンビルと呼ば れる高圧装置の中に試料を組み込み、レーザー照射によ り試料を熱し,放射光X線を通してX線構造解析を行う. こうした実験を注意深くいろいろな条件で進めると、ど ういう温度、圧力のときに相転移・相分解がおきるのか が分かってくる. 660km 面に関する実験結果を漫画的に 描くと図6のように相境界が決まる.相境界のより高圧



図6 温度, 圧力の関数としての相境界

側(深い側)は高圧相鉱物,より低圧側(浅い側)は低 圧相鉱物が安定ということになる.沈み込みスラブの温 度分布は青色の線,周囲のマントルの温度分布はオレン ジ色の線で示されている.図からわかるように,周囲の マントルが 660kmの深さで相転移を起こすのに対し,沈 み込むスラブ(大気や海洋で冷やされたプレート物質) は冷たいのでより深いところで相境界とぶつかる.即ち, 周囲のマントルでは既に高圧相(高密度相)が安定な領 域において,沈み込むスラブは依然として低圧相(低密 度相)のままの状態が存在する.この状態では,冷たい スラブの方が軽く周囲の暖かいマントルの方が重いため スラブに浮力が働き 660km 面を容易に貫通できない状況 が出現する(スタグナントスラブ).

これまでは沈み込むプレートに注目してきたが,今度 は地球全体のトモグラフィー"地図"を見てみよう.図 7 はトモグラフィー研究の比較的初期に発表されたモデ ルで,マントルの非常に浅い深さ 50km の地震波の速度異 常の分布をを表している.プレートの厚さが大体 100km だから,ちょうどプレートテクトニクスの世界を地震学 的に見ていることになる.図にはプレート境界が白線で 示されている.太平洋・インド洋,大西洋の中央海嶺(海 底大山脈)を連ねるプレート境界は地球の大規模な裂け 目で,海洋プレートはここで生まれて裂け目の両側に拡 がってゆく.地震波の速度分布は中央海嶺で最も遅くそ こから遠ざかるにつれて次第に速くなっている.例えば



図7 上部マントルのS波速度分布

太平洋の場合,太平洋中央海嶺から一番遠い伊豆,小笠 原,マリアナの少し右側あたりで一番速くなっている. 図7はまさにプレートテクトニクスの世界そのものを表 していると言ってよい.

一方,図8はマントル最下部の地震波の速度異常分布 を表す.太平洋の真下とアフリカの真下が異常に遅いが, この2地域は地球中心に対してちょうど対称の位置にあ る.一方,両対極を分ける環太平洋の帯は異常に速い. この高速域は環太平洋から冷たいスラブが落下してくる 場所に相当する.スラブの落下によって横に押し出され たマントルの底の熱い物質が掃き寄せられて巨大上昇流 へと転ずる場所が赤色の低速域だと考えられる.地表付 近の水平なプレート運動,環太平洋からのカーテン下ろ しのようなスラブ落下運動,太平洋とアフリカの下のマ ントルの底からの巨大上昇流,これらがマントル全体の 流れを特徴付ける主要な動きであろう.



図8 マントルの最深部でのS波速度分布

4. マントル対流と火山活動

上に述べたようなマントル深部の動きは地球の表層の 活動とどんな関わりがあるだろうか?図9の下の図は最 新の地球モデルに基づくマントルの底の地震波の速度異 常分布図である.図8と比べて分解能ははるかに高いが 低波長成分の特徴はさほど変わらない.図9上の地図は, 日本のようなプレートの沈み込みに伴う火山ではなく, ホットスポットと呼ばれるプレートの真ん中を貫く火山 の分布を示している.ホットスポット火山はランダムに 分布するのではなく、大きく2つの塊になって分布する (アフリカを中心とした塊と太平洋フレンチポリネシア 域を中心とした塊).両者はそれぞれ、マントルの底から 湧きあがると考えられる巨大上昇流域にほぼ一致し,ホ ットスポット火山活動が地球の超深部起源であることを 窺わせる.図9右の図には、フレンチポリネシア域の海 底観測の結果得られた巨大上昇流のイメージが漫画的に 描かれている.これによれば、太平洋の巨大上昇流は地 表まで直接連続するわけではなく,深さ1000km ぐらいで 途切れてしまっている. そこから上は、小規模なマグマ の流路が地表にまで達しホットスポット火山活動を維持 しているように見える.

以上がマントルの底の高温異常域と地表のホットス



図9 地球深部構造と地表火山活動

ポット火山活動とを繋ぐ現在の姿であるが、一億年前に は巨大上昇流がそのまま地表にまで溢れだしたのではな いかと思わせる証拠が幾つかある.その一つが海底地形 である.太平洋の海底地形を見ると、東側は非常に滑ら かなのに対して、西側には海山とか海台とか呼ばれる高 まりが多数ある.これらの高まりの多くは1億年ほど前 の海底火山活動によって誕生した.太平洋プレートの海 底移動を1億年分過去に引き戻すと、これら海底の高ま りが殆ど全て今のフレンチポリネシア域で生まれたこと がわかる.しょぼしょぼとした今のホットスポット活動 と違って1億年前には、マントルの超深部から運ばれて きたマグマが地上まで一気に上昇し海底にあふれ出し、 巨大な海山や海台を作ったのだと推測される.

一億年前は白亜紀と呼ばれ、恐竜が跋扈する気候的に 超温暖な時代であった.超温暖気候と併せてこの時代の 地球活動には様々な特徴が指摘されている. 中央海嶺や 海洋火山の活動が活発化し、地球内部から大量の二酸化 炭素が放出された.海洋地殻の生産が増大して海面が上 昇し陸域の低地が海に覆われた.海洋の平均温度は現在 より~10℃高く平均気温は~20℃,両極には氷河がなく, 極域と低緯度地域の間の温度差が小さく、海流の大循環 が停滞した.海は安定した成層構造をなし、極域で冷た い海水と共に酸素が深層にまで運ばれることもなくなっ た. 深層は無酸素状態になり, 沈殿した生物の死骸は有 機物のまま堆積した.これが黒色頁岩として岩石化しや がて熱変性を受けて石油が生成されるに到った. このよ うにマントルのスーパープルームの活動は気候大変動を もたらし、海流の大循環の停滞、石油の生成過程にまで 大きな影響を及ぼしたと考えられるのである.

図10はマントル対流のシミュレーション研究の比較 的初期の結果である. 左の図からはマントルの底から巨 大上昇流が660km 不連続面まで到達し,そこで一時停滞 したのち地表に向かって噴き出す様子が見てとれる. 右 の図によれば,地表からの下降流は660km 不連続面に長 く滞留した後,下部マントル中を落下するようである. こうしたシミュレーションの示す所は,マントルの上昇



図 10 マントル対流シミュレーション

過程・下降過程は決して定常的なものではなく,あると きカタストロフィックな上下運動が起こり,そのとき地 球上に大異変が起こりうることを示唆している.こうし た地球深部の動きの表面にプレートテクトニクスの世界 がある.プレートも常に定常的に動いているわけではな く,たまに運動の向きやスピードが地球規模で変わるこ とが存在するのである.例えば4-5千万年前に起きたプ レート運動の地球規模の変化は始新世のプレート大再編 として有名である.こうしたプレート運動の大転換が, マントル深部のカタストロフィックな動きと関係してい る可能性は十分にある.

図 11 は、まとめの意味で、いろいろな深さのトモグ ラフィー断面を並べたものである.深さ100kmでは中央 海嶺のところが一番赤く(暖かく)、遠ざかるにつれて青 く(冷たく)なるなど、プレートテクトニクスの世界を そのまま現している.それに対して、深さ600kmあたり では、北西太平洋とか南アメリカの下に青色域(低温異 常域)が広がり、沈み込んだ冷たいプレートは660km不 連続面付近で一度滞留する性質があることを物語る.更 に、マントル最下部では、太平洋とアフリカの下に大規 模な赤色域(高温異常域)が拡がり巨大上昇流の存在が 示唆される.普段は、これらの世界は別々に動いている が、どきどき全体が一つのシステムとして動き、地球史 に大異変をもたらすことがあると考えられる.その実態 を解明するのはこれからのことである.

Summary tomographic maps 100 km (7%)
Plate tectonics 600 km (2%)
Stagnant slab 2800 km (2%)
Super plume 図 11 地球内部の S 波伝搬速度分布 第3回豊田理研懇話会報告

アト秒時空量子エンジニアリング

-物質が持つ波の性質を光で完璧に制御する-

大森 賢治

1. はじめに

クジラは哺乳類であり,魚類ではない.我々の常識で は二つの矛盾する事柄があって,その一方が正しければ, もう一方は必ず間違っているということになる.

光は粒なのか波なのか.科学では相反する概念であっ て、どう相反するかというのは二つの点に集約される. 一つは、粒は局在しているが、波は非局在しており空間 的に拡がっている.もう一つは、粒はぶつかると跳ね返 るが、波はぶつかっても跳ね返ることはなく、重なり合 って強めあったり弱めあったりする.この点において、 粒と波という概念は物理学的には相反する概念である.

2. 光は粒か波か

ニュートンは、光は直進して音波のような回折は起こ さず、音と違って粒であると信じていた.一方、ホイヘ ンスは、光は波であると考えて屈折したり反射したりす る現象を説明した.その100年ぐらい後に、トーマス・ ヤングが決定的な実験を行なった.波には、重なり合っ て強めあったり弱めあったりする干渉と呼ばれる重要な 性質がある.従って、光が波であるということを証明す るためには、干渉することを証明すれば良いと考えた訳 である.ヤングがやった賢い実験(図1)は、光源の先 に二つのスリットを置き、波だったら波紋を作るわけで、 そこにスクリーンを置けば明暗の縞模様ができるはずで あると天才的に考えた.もし、光が粒子であれば縞模様 はできないはずである.実際、ヤングは1805年頃に縞模 様のできることを示して、光が波であることを実験的に 証明した.

これに関して浜松ホトニクス中央研究所での面白い 実験結果がある.図1と同じ様な実験を、スクリーンの ところにフォトカウンターと呼ばれる感度の高い光検出 器を置いて実験するとどうなるかを確かめた.そうする と、光の信号が点、粒として観測された.これは、波と



思っていたが粒に見える.ところが、この実験の面白い 所はこの粒がだんだん積み重なっていって、最終的には 波でしか観測されない干渉縞ができてしまう.非常に不 可思議であるが夢のある実験である.この結果を見る限 り光は粒であって波であるかのように見えてしまう.

3. 電子は粒か波か

光子は粒であっても質量がないので実感しにくいが, 我々の体を形づくっている物質の一つである電子につい て考えてみる.これについては,日立中研におられた外 村彰先生がやられた有名な実験がある.図1の光の発生 装置を電子の発生装置に入れ替えて同じ実験を行った. 電子は粒子なので実験の初めは粒子として観測されたが, 時間が進んで信号をため込んでいくと,波でしか見るこ とができないスクリーン全体に拡がった干渉縞ができて しまう.この結果を見る限り,電子は波と粒の両方の性 質を持っていると結論できる.電子は波であって粒でも ある.

最近になって、原子を使っても同様の干渉縞ができる ことが実験で確かめられている.もっと最近では、C60 のような大きな分子でも波でしかできない干渉縞ができ ることが示された.更に、ポルフィリンのような生体を 形づくっている複雑な分子でも波の干渉縞が確認されて いる.光も電子も原子も分子も波と粒の両方の性格を持 っていると考えるしかない.これをいったいどうやって 説明するかということで出てきた理論が、簡単に言うと 量子論である.

近代の量子力学が成り立つ上で中心的な役割を果た したニールス・ボーアが、こういった不思議な世界を説 明するために提唱した相補性という考え方がある. 我々 の常識的な考え方では、クジラの例の様に、もし二つの 事柄が排他的であれば、どちらかが必ず間違っているこ とになるが、相補性という考え方は、波と粒子のふるま いは互いに排他的であるが、対象の性質を完全に理解す るためには両方が必要になるというものである. 言い換 えると、粒子に見えるか波に見えるかは見方によるとい う現実的な決着に落ち着いた訳である. しかし、これは 私には理解することを放棄しているように見える.

4. コペンハーゲン解釈

「ボーアの相補性」,「ボルンの確率解釈(波動関数の 二乗をとると粒子の存在確率になる)」,「ハイゼンベルグ の不確定性原理(位置と運動量は同時にきちんと決めら れない)」という常識と相反するような三つの重要な概念 が提唱され,それらが融合されて「コペンハーゲン解釈」 が生まれ,近代量子力学が1920年代に確立されたのであ る.それ以来,100年間我々はこの解釈に基づいて量子 力学を使っている.この解釈は,波束つまり重ね合わせ 状態(Aという状態とBという状態が同時に存在すると いう状態)は観測の前の状態では確定できなくて,観測 した瞬間に確定するだけだというものである.言い換え ると,ある原因があると必ずその原因に対応する結果が 決まってくるという決定論的な世界観を,確率論的な世 界観に転換するものである.そういった異なった世界観 を提供する様な解釈であった.

検出する前は波であるが、検出した瞬間に波は縮んで 粒になる!それでは、波はいつ、どうやって粒に変化す るのか. ユージン・ウィグナーという物理学者は、観測 者が意識した瞬間に波が粒になると解釈した.これは、 私には心地良くない.波束(後述)の重ね合わせが重ね 合わせでなくなる(波が粒に変わる)収縮という現象は、 今なお我々科学者に残された最大の謎の一つで,いわば, 量子力学100年の謎である.これに関する我々の仮説は こうである.この検出器と言うのは無数の原子核と電子 の集合体からなっている巨視的な固体である. ここで何 かが起きているはずだ.しかも、ものすごく速く起こっ ているので、いかにも我々の目には不連続に波が粒子に 変化している様に見えてしまうだけではないか.現代の 量子力学では,波動性に基づく量子力学的な世界観と, 粒子性に基づく古典力学的な世界観とが二つ併存してい る様な状態であるが、我々がやりたいのは原子とか分子 に対して開発してきた非常に精度の高いコヒーレント制 御と呼ばれる光技術を,多数の粒子が相互作用しあって いる系に適用して, 多粒子系での物質波の時空間発展を 追求することにより、この二つの世界の断絶をなめらか に接続することである. これらのことをきちんとより良 く理解できれば、必ず将来の新しいテクノロジーに結び 付くはずである.

5. コヒーレント制御

コヒーレント制御について簡単に説明する.二つの原 子が結合してできる分子を考えると、図2に示したよう に横軸の結合距離に対しておわん形のポテンシャルエネ ルギー曲線みたいなものができる.この中には節が一個 ずつ増えていくような定在波(振動固有状態)が形成さ れる. 今ここに分子の振動周期(ピコ秒とかフェムト秒) 程度のタイムスケールのレーザーパルスを照射すると, 複数の定在波が同時に存在するような状態が形成され, それが分子の結合軸上を行ったり来たりする状態を作る ことができる (図2右). この状態を波束という. それぞ れの定在波は v で表わされ, それがωv という周波数で パタパタ振動している状態である. これを重ね合わせる ので, 波の束ということで波束 (y) と呼んでいる. こ の波束が発生する時に、それぞれの定在波に共鳴するエ ネルギーのところの電場の揺れ幅(振幅)と振動のタイ ミング(位相)が、波束の揺れ幅と振動のタイミングに そのまま転写されるので、光の方の電場の揺れ幅と振動







図3 光の波の時間変動の波束への転写

のタイミングを調節すると、この波束の中を構成してい るそれぞれの定在波(固有状態)の揺れ幅と揺れのタイ ミングというものをダイレクトに操作することができ, 最終的にはこの運動をダイレクトに操作することができ る.これが、コヒーレント制御の概念である.wは複素 数で表わされているが,実数部分だけを考えると, $\cos(\omega_v t)$ で振動していることになる. この光の波長 を300ナノメーターぐらいにすると、振動の周期が1フ エムト秒になってしまう. 振動のタイミングを調節する ためには、光の振動のタイミングをこのぐらいの精度で 調節する技術が必要になるが, 簡単なことではない. 光 パルスも波束も実数部分だけ描くと図3に示したように, それぞれがフェムト秒からアト秒ぐらいの周期で振動し ていて,この光パルスで波束を作ると振動のタイミング δはそのまま波束へ移される.たとえば、二つ波束を作 ったとして、二つの振動のタイミングが、ちょうど重な りあう様にすると強めあうし、山と谷が重なり合う様に すると打ち消しあって波を消すこともできる.フェムト 秒は分子の振動のタイムスケールで、5fs ぐらいで原子の 動きはだいたい静止しているとみなすことができ、1fs になると光が 0.3 µm しか進まない. アト秒というのは, これよりも短い領域なので、こういった精度で光を制御 しないと物質の波は制御できないということになる.こ のためには、道具を開発しなければならない. 我々はそ ういった制御を可能にするための実験の道具を開発して きた.

6. 実験道具の開発

何をやったかというと,2原子分子に100fsぐらいの時 間幅のレーザーパルスを2発照射して,波を二つつくる. その際,二つの波束が真ん中のところで交差する瞬間だ け定在波が見える.これを我々はさざ波のように見える のでquantum ripple(量子さざ波)と呼んでいる.我々が やってきた道具の開発は、このquantum ripple が作る時 空間模様をきちんと可視化することと、こちらから能動 的にデザインする技術の開発を目的に進めてきた.波の 干渉をきちんと制御して観測することができれば、物質 の波もきちんといろんな環境で観測できる様になるはず であるという信念のもと、技術を開発してきた.

図4は、量子さざ波が描く時空間模様を表わしたもの で、横軸が時間軸、縦軸が空間軸で、矢印の長さが、そ れぞれ1兆分の1秒と1億分の 5mm である. 二つの波 が交差して量子さざ波が非常にきれいな二次元模様をつ くり、カーペットのようにみえるので量子カーペットと 呼んでいる. 今この二つの波束を作るレーザーパルスの タイミングを 0.5fs ずつ変えていくと,このカーペットの 模様がドラスティックに変わることが理論計算から予想 できる.これを実験的にやれるかどうかはそれ程自明で はないが,我々はこれを10年ぐらいかけてやれるように した. たとえば白い四角形で囲った領域内で, この時空 間模様を可視化した例が図5右である.二つのレーザー パルスの間隔を 0.5fs ずつ変えることによって, この時空 間模様を能動的にこういった精度で書き換えて可視化す るということに成功した.この精度は非常に高く、カー ボンナノチューブの直径の1000分の1ぐらいの精度にな っている.これができる様になるために、我々が開発し たのが高精度の光干渉計で,アト秒位相変調器(図5左) と呼んでいる. 基本的には、マイケルソン型の干渉計で ある.一方の光路には、気体を封入したセルが設置され ており、この圧力を調節することによって、二つの光パ



図5 量子さざ波のピコメートル精度での加工・可視化

ルスの時間間隔をアト秒精度できちんと制御することが できる. 波長 254nm の二つのフェムト秒レーザーパルス が空間的に重なるような設定において、気体を封入した セルの圧力を徐々に増やしていくと、二つのレーザーパ ルスの電場が、強めあったり弱めあったりしている様子 が確認できる.この周期は、フェムト秒を切っており、 この8周期分をサイン関数で最小二乗フィットし、その 周期の1標準偏差を見積もると1アト秒を切っている. これを測定するのに、だいたい5分とか10分かかるが、 これが短時間の安定性の指標と言える.実際に測定をや る時には1時間か2時間かかけるので、近くを重い車が 通ったりすると振動でずれてしまう.従って、これをき ちんとフィードバック制御する仕組みが必要となる.こ れまでにフィードバック制御により,2時間以上±20ア ト秒の精度で二つの光パルスのタイミングを固定するこ とができることを実験的に確認している.これが、我々 が開発してきた実験の道具である.問題はこの技術を使 って何をやるのかである.一つはテクノロジーの話で, 波の性質を活かした非常に速いコンピューター,もう-つは、これがまさに本当に我々がやりたいことであるが、 量子力学の100年の謎を解き明かすことである.

7. 波の性質を活かした量子テクノロジー

最近のトランジスタは、ゲート長が 40nm とか絶縁層 が 5nm とかになってきている. これぐらいになると電子 の浸み出しがあってエラーが起きるので、演算素子とし て信頼性が無くなりこれ以上は小さくできない.電荷に 依存する情報処理は、10nm の壁は越えられない. そこ で我々が着目したのは電気的に中性な小さな分子である. ヨウ素分子などは 0.3nm ぐらいのサイズであるが、この 中に量子力学的な波を入力すれば重ねられるので一つの 分子にたくさんの情報を入力して出力することができる. それぞれの定在波がパタパタ揺れている揺れ幅と揺れの タイミングを情報として使えば良い. 2003年には、それ ぞれの定在波の揺れ幅に量子バーコードを書き込むこと に成功した.これに結構時間がかかったが、揺れのタイ ミング(位相)の情報も読み出せる様になった.たとえ ば、位相(φ)を知りたい波束があったとすると、波束 は前に述べた様に定在波の重ね合わせ状態になっている (図 6). これを知りたい時にそのままだとわからないの で,素性が良く分かっている参照波束をタイミング τ と いう時間だけ遅らせて重ねることをやったとする.この 重ね合わされた波束状態に対して、おのおのの状態がど



各々の固有状態 nのポピュレーション

$$\begin{split} \rho_n &= \left| \left\langle n \left| \Psi_{\text{total}}(r,t) \right\rangle \right|^2 = \left| c_n \exp(-i(\omega_n t - \phi_n)) + d_n \exp(-i\omega_n (t - \tau_{\text{control}})) \right|^2 \\ &= c_n^2 + d_n^2 + 2c_n d_n \cos(\omega_n \tau_{\text{control}} - \phi_n) \end{split}$$

図6 固有状態の時間振動の観測

んなポピュレーションを持っているかを調べてみると, これが最初知りたかった。の関数になっていることが分 かる. 知りたかった φの情報が, こうすることによって 状態のポピュレーションに変換されている. ポピュレー ションはレーザーをあてて分光計測するとピークの高さ を測ればわかるので、この情報をきちんと光学的に読み 出すことができることになる.これは,普通の光の世界 で、ホログラフィーというテクニックがあるが、それと 同じ様な原理なので、量子ホログラフィーと呼ばれてい る. 普通のホログラフィーは光の波に対して行うが,量 子ホログラフィーは物質の波に対して行う.もう一つ面 白いことは、もともと知りたかった波束の時間振動の部 分と、こうやって出てきたポピュレーションの赤線の部 分を比べると、全く同じ形をしており、実際のtを $\tau_{control}$ という二つの波束をつくるレーザーパルス間のタイミン グに置き換えたものになる.即ち、この二つの波束を作 るタイミング τ control を掃引することによって元々の波 束が時間的にパタパタ振動しているその時間振動を直接 観察できることがわかる.図7は一つの例であるが、ヨ ウ素分子の中の 34,36,38 と下から 35,37,39 番目のエネル ギーのところにある振動の定在波に対して量子ホログラ フィーをやった結果である.二つの波束をつくるレーザ ーパルス間のタイミングを掃引していくと、それぞれの 状態が時間振動しているのが直接観測される.この図で は、約1.8fs でものすごく速く振動しているのがわかる. なおかつ,青い所は黄色と赤色に対して逆のタイミング で振動していることもきちんと分かる.情報を読み出す うえで重要なテクニックであることが分かると思う.



次の段階は、論理演算できないかということであるが、 この計算にも最近我々は成功した,実際にやった計算は、 フーリエ変換と呼ばれる計算である.フーリエ変換とい うのは信号強度の変動に埋もれた周期性を抽出する演算 で、これを分子の中の原子の波を使ってやったのである. たとえば今, f0 から f3 まで4 値入力 fi を行ったとする. これをフーリエ変換すると行列は図8のようになる.こ こで,行列を対角成分だけ残す様にwという行列を使っ て対角化する. この w⁻¹という逆行列を fi にかけたもの を新たに入力として考え直す. 今, この4つの入力 w⁻¹fi をヨウ素分子の中の v=34,36,37,38 という四つの振動定 在波の位相と振幅とみなすと, 行列はこの振動波束が 145fs だけ時間発展したという物理現象を現している.即 ち,こいつを分子の中に書き込んでおいて,145fs だけ時 間発展させると、それでフーリエ変換ができてしまうこ とになる.参考までに、今世界で一番速いレベルのスパ コンIBM Power6の1クロックの基本動作の時間が200ps なので、我々の演算速度はもし成功するとこのスパコン の1000倍以上速いことになる.しかも,我々のは計算時 間であり1クロックではないということである. まとめ ると,フーリエ変換したい入力があり,これを w⁻¹で分 子の入力に変えて 145fs 時間発展させてその出力を量子 ホログラフィーによって読み出すとフーリエ変換ができ る.こういった計算が可能になった訳で、分子の自発的 な時間発展を応用しておりものすごく速いが、限られた 演算しかできなかった問題があった.任意の演算を実行 するには、分子の中に書き込んだ情報を外部から書き換 えるための技術が必要であった.これについては、2011 年に分子に書き込んだ情報を外側から非常に強い赤外領 域のレーザーパルスで混ぜ合わせることによって書き換 えるということに成功し,任意の演算をするための基礎 技術が開発できた.

8. 量子力学 100 年の謎を解き明かす

我々がやりたいのは,多数の原子核と電子が相互作用 する様な多体系で物質波の時空間発展を追求することで ある. もちろん,本当にやりたいのは実在するバルク個 体の中で時空間発展する物質の波を見たい訳である. 最 近我々は,水素分子を低温にして固め,その結晶の中全 体に拡がっている波動関数を二つ重ね合わせて強めあっ たり,弱めあって消したりという実験に成功した.固体 の中で拡がった量子状態というのは、最初の方で示した 検出器の中で拡がった電子の波のプロトタイプとみなす こともできて、こういったものを使って、なぜこういっ た非局在化した波が局在化してしまうかということを突 き詰められるのではないかと思っている. 固体というの は自然によってつくられるものであるので、あまりこち らの方でいろんなパラメータを変えられない.そのため, 我々はもう一つのアプローチを採用している. 固体中の たくさんの粒子が相互作用を及ぼしあっているという本 質だけを抽出したモデル系でやる実験である.

図9が今一番力を入れている系である.光の定在波で 規則的にできたポテンシャルの中に,マイクロケルビン



図9 超高速量子シミュレーター

からナノケルビンぐらいまで冷やしたルビジウム原子を 規則正しく並べて, ここにコヒーレント制御法を使って 電子の波動関数の時空間発展を見ていく研究を進めてい る. 量子シミュレーターは、元々ファインマンが提唱し た概念で、量子的な多体現象を古典計算機でシミュレー トすると指数関数的な時間が必要となるが,実際の人工 的な多体量子系を使って解く(模擬実験をする)とそう はならないという発想である.我々は、こういった極低 温原子を固体に見立ててこの上で固体のモデル化をやろ うと考えているが、少し問題がある. それは、そうやっ て作った原子の間隔は 500nm であるが, 実際の固体の原 子間あるいは分子間の距離は0.5nm くらいとずっと近い. このモデル系は離れすぎていて相互作用を起こさないの で、そのままでは固体のモデル化にはならない. どうに かして相互作用のスイッチを入れないといけない. これ に対して我々は次のように考えた. ルビジウム原子は, 下から5番目のS軌道に2個電子が入っている,このう ちの一個をレーザー光でnが非常に高いレベルに励起し てやる.そうすると、この電子が原子核の周りの非常に 巨視的なところをグルグル運動している様な状態を作る ことができる. 今, このレーザーパルスの幅をどんどん 短くしていくと最初に示した様な電子の波束がこの上を グルグル回っている様な状態を作ることができる. だい たいnを80 ぐらいにするとこの半径が500nm ぐらいに なって、となりの原子に完全に重なる様な状態になる. これを全ての原子にやってやると、原子全体に相互作用 が生じるはずであり、その結果、原子集団全体に拡がっ た電子の波動関数が形成されるはずである.いわゆる, 固体のバンド構造に相当する様な電子状態がつくられる という考えで研究を進めている.これがほんとうにでき るかを検証するための実験を進めている.規則正しく並 べるところまでには至っていないが、70 µ K ぐらいまで レーザー冷却したルビジウム原子を光で空間中にトラッ プする. サイズは 1mm とか 20 μm とかいったトラップ である.この中で,前述のリュードベリ波束を作って, それがトラップの密度の影響を受けるかどうかを調べた. こういったトラップを使うと、隣り合うトラップの間隔 が1ミクロン程度になり、光格子ポテンシャルの隣り合 った原子の間隔と同じオーダーになる. やったのは量子 ホログラフィーであり, 高密度原子集団にリュードベリ 電子波束を発生させて時間発展したところに、参照波束 を重ね合わせてこの波動関数の振動を実時間で観測した.

この時間振動が、トラップの中にいっぱい詰め込まれた 原子の間の相互作用で変化するかどうかを調べた. その 結果, 原子間間隔を 4 µ m から 2 µ m, 1 µ m と徐々に変 えていくと、1fs で振動している電子の波の振動のタイミ ングがだんだんずれていくことが実験的に検証された. もう少し細かく 1μm から 4μm まで変えていくと電子 の振動のタイミングのずれが徐々に大きくなっていくこ とが観測された.即ち、トラップの中の原子間の相互作 用をリュードベリ電子波束を作ることによって誘起でき ていることが実験的に検証されたことになる.即ち,ト ラップの中にいっぱい詰まっている原子の間の相互作用 を電子の波束を作ることにより誘起して、固体のモデル になる様な状態を実験的に作り出せていることが検証さ れた. 我々はこれを整列させて更に精緻な実験をやるこ とを計画した.この様に固体を模して並べた原子集団の 端の方で電子の波を作ると、それが時間と共に拡がって いく、これをもう一つの参照波束と干渉させて時間的・ 空間的な広がりを実測する. 広がったところで今度は外 側から noisy な雑音;光でよいが、これを加えて広がっ た波動関数を人工的にだんだん縮めていって、最初に説 明した様に検出器の中で電子の波が不連続に局在化する のではなくて連続的に変わっていくということを実験で 確かめることを夢に研究を進めている. これをやること によって、量子力学の100年の謎"波(非局在)は、い つ、どうやって粒(局在)に変化するのか?"というこ とを実験で解明したいと考えている.

9. まとめ

これまでに、二つのこと; テクノロジーと世界観、に ついて述べてきた.テクノロジーで述べた分子コンピュ ーターを大規模化するためには、固体に埋め込む必要が あり、そのためには固体中の物質の波を如何に保持して 制御するかがポイントとなる.これを実現するためには、 固体の中で物質の波がいつ、どうやって粒に変化するの かということを理解しなければならない.この二つのこ とは、全然違う話ではなく、新しい世界観をきちんと確 立することによって、新しいテクノロジーが生まれてく るものだと考えている.

検出する前は波で、検出した瞬間に波は縮んで粒になる!と外村さんの実験は教えているように見える.量子 力学ができて100年ぐらい経って、今我々の生活には、 コンピューター、コンパクトディスクなど量子力学を応 用した製品が日常生活に浸透している.数十年前には量 子力学は5%か10%ぐらいしか役に立っていなかったと いうことであったが、今や、例えば米国のGNPの30% は量子力学の応用製品によると言われている.今後、更 に量子力学のあいまいさを活用した夢のような技術(量 子コンピューター、量子暗号…)が開発されるであろう. しかし、量子力学は未だに完全に理解されていないし、 今後も理解されることはないかもしれない.2028年は、 私の定年の年であるが、定年までには、この残されてき た謎をどうにかして解いてみたいと思いながら研究を進 めている.

論文リスト (平成24年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Ehara, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	<i>Chem. Phys. Lett.</i> 519-520 , (2012) 134-140.	Does B3LYP correctly describe magnetism of manganese complexes with various oxidation numbers and various structural motifs?
T. Saito, A. Ito, T. Watanabe, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. 542 (2012) 19-25.	Performance of the coupled cluster and DFT methods for through-space magnetic interactions of nitroxide dimer
S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Ehara, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 26 (2012) 461-473.	Density functional study of manganese complexes: protona- tion effects on geometry and magnetism
N. Yasuda, Y. Kitagawa, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 26 (2012) 345-359.	Approximate spin projection for geometry optimization of biradical systems: Case studies of through-space and through-bond systems
K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 26 (2012) 449-460.	Calculation of magnetic properties and spectroscopic parameters of manganese clusters with density functional theory
S. Yamanaka, Y. Yonezawa, K. Nakata, S. Nishihara, M. Okumura, T. Takada, K. Yamaguchi, H. Nakamura	AIP Conf. Proc. 1504 (2012) 916-919.	Locality and nonlocality of electronic structures of mole- cular systems: toward QM/MM and QM/QM approaches
Y. Kitagwa, T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	AIP Conf. Proc. 1504 (2012) 879-882.	Vibrational frequency without spin contamination error – approximately spin projected force constant –

発 表 者	掲 載 誌	題名
K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Yamada, S. Nishihara, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura	AIP Conf. Proc. 1504 (2012) 63-79.	Theory of chemical bonds in metalloenzymes – Manganese oxysides clusters in the oxygen evolving center –
T. Saito, K. Kanda, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 121-135.	Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XVII. Symmetry breaking in manganese cluster structures and possible mechanisms for the O-O bond formation of water splitting reaction for oxygen evolution
T. Saito, S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, Y. Takano, Y. Shigeta, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, M. Shoji, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 253-276.	Possible mechanisms of water splitting reaction based on proton and electron release pathways revealed for CaMn ₄ O ₅ cluster of PSII refined to 1.9 A X-ray resolution
S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 321-343.	Structure and reactivity of the mixed-valence $CaMn_4O_5(H_2O)_4$ and $CaMn_4O_4(OH)(H_2O)_4$ clusters at oxygen evolution complex of photosystem II. Hybrid DFT (UB3LYP and UBHandHLYP) calculations
T. Ichino, K. Yamaguchi, Y. Yoshioka	<i>Chem. Lett.</i> (2012) 18-20.	Effectiviness of optimized geometry for $CaMn_4O_5$ cluster at 1.9 A resolved OEC and proposal for oxidation mechanism from S0-S3 states
K. Yamaguchi, H. Isobe, K. Tanaka, S. Yamanaka, N. Ueyama	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 3849-3866.	Spin Hamiltonian Models for Artificial and Native Water Splitting Systems Revealed by Hybrid DFT Calculations. Oxygen Activation by High-Valent Mn and Ru Ions
Koji Tanaka, Hiroshi Isobe, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi	Proc. Natl. Acad. Sci. 109 (2012) 15600-15605.	Similarities of Artificial Photosystems by Ruthenium Oxo Complexes and Native Water Splitting Systems
H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, JR. Shen, K. Yamaguchi	<i>JCS Dalton Transaction</i> , (2012) 41 , 13727-13740.	Theoretical Illumination of Water-inserted Structures of the $CaMn_4O_5$ Cluster in the S_2 and S_3 States of OEC of PS II Full Geometry Optimizations by UB3LYP
H. Isobe, K. Yamaguchi, M. Okumura, J. Shimada	J. Phys. Chem. 20 (2012) 4713-4730.	Role of perferryl-oxo oxidant in alkane hydroxylation catalyzed by Cytochrome P450: A Hybrid density functional study

論 文 リ ス ト (平成24年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
K. Ueda, S. Yamanaka, K. Nakata, M. Ehara, M. Okumura, K. Yamaguchi, H. Nakamura	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 336-341.	Linear response function approach for the boundary problem of QM/MM methods
K. Kitagawa, N. Yasuda, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 290-295.	Combination of approximate spin-projection and spin- restricted calculation based on ONIOM method for geometry optimization of large biradical systems
Y. Takano, K. Yamaguchi, H. Nakamura	<i>Int. J. Quant. Chem.</i> 113 (2013) 497-503.	Theoretical studies of electrostatic effect of protein environ- ment on electronic structures and chemical indices of the active site of oxygenated and deoxygenated hemerythrin
 K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, T. Saito, K. Kanda, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, M. Shoji, Y. Yoshioka 	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 453-473.	The nature of chemical bonds of the CaMn ₄ O ₅ cluster in oxygen evolving complex of Photosystem II. Jahn-Teller distortion and its suppression by Ca doping in cubane struc- tures
S. Yamanaka, K. Yamaguchi, S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, M. Shoji, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 525-541.	Full geometry optimizations of the mixed-valence Ca $Mn_4O_5X(H_2O)_4$ (X=OH or O) cluster in OEC of PSII. Degree of symmetry breaking of the labile Mn-X-Mn bond revealed by several hybrid DFT alculations
S. Yamanaka, K. Komi, K. Ueda, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	J. Phys. Conf. Ser. in press.	Ab initio DFT study of magneto-structural correlations of dinuclear mixed-valence Mn complexes
S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, K. Nakata, Y. Umeya, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Proceeding of the 15th International Congress on Photosynthesis, p250-p254.	Eectronic structure of the $CaMn_4O_5$ cluster in the PSII system refined to the 1.9 A X-ray resolution. Possible mechanisms of photosynthetic splitting

論 文 リ ス ト (平成24年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Adv. Quant. Chem. 64 (2012) 121-187.	Electronic and spin structures of the CaMn ₄ O ₅ (H ₂ O) ₄ cluster in OEC of PSII refined to 1.9 A X-ray resolution
山口 兆, 庄司光男, 斉藤 徹, 磯辺 寛, 山中秀介	豊田研究報告 65 (2012) 9-19.	化学反応における対称性の破れの理論(4)一光合成システムII の結晶構造とCaMn ₄ O ₅ クラスターの理論計算—
大野公一	豊田研究報告 65 (2012) 21-28	ポテンシャル表面上の化学反応経路探索の効率化
K. Ohshimo, Y. Inokuchi, T. Ebata, K. Ohno	J. Phys. Chem. A 112 (2012) 7937-7942	Anionic Polymerization Mechanism of Acrylonitrile Trimer Anions: Key Branching Point between Cyclization and Chain Propagation
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	<i>Phys. Chem. Chem.</i> <i>Phys.</i> , 2013, 15 (2013) 3683-3701	Systematic Exploration of the Mechanism of Chemical Reac- tions: Global Reaction Route Mapping (GRRM) Strategy by the ADDF and AFIR Methods
楊 少明, 陳 秀琴, 元島栖二, 酒井秀樹, 阿部正彦	Mater. Technol., 30(2) , 42-49 (2012)	カーボンマイクロコイルスプリングの電磁場配向とそのセンサ特性
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、 25(12) , 2-7 (2012).	カーボンマイクロコイルの魅力、大宇宙からの贈り物、その発見 と無限の可能性
元 島 栖 二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 38-43 (2012).	マイクロ波発熱材及び見える化材への応用
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 44-54 (2012).	超高感度触覚・近接センサへの応用
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 55-60 (2012).	CMCガン予防・治療への応用
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 61-65 (2012).	コリ緩和材への応用
陳 秀琴, 楊 少明, 阿部雅彦, 元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 19-30 (2012).	マイクロコイル・スプリングに関する最新の研究開発動向
元 島 栖 二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 8-18 (2012).	カーボンマイクロコイルの成長メカニズム

論文リスト (平成24年度分)

〔書籍〕 1)元島栖二、「図解カーボンマイクロコイル―ヘリカル炭素繊維が招く世界」(日刊工業新聞2013)、PP1-160.

T. Yatsuhashi, N. Nakashima, J. Azuma	J. Phys. Chem. A 117 (2013) 1393-1399.	Coulomb Explosion of Dichloroethene Geometric Isomers at 1 PWcm^{-2}
中島信昭,八ッ橋知幸	日本化学会編,共立出版 ISBN 978-4-320-04409- 8	レーザーと化学, 化学の要点シリーズ4

発表者 	揭載誌	題名
中 島 信 昭	豊田研究報告 65 (2012) 39-49	ナノおよびフェムト秒レーザーによる多光子Yb ³⁺ →Yb ²⁺ 反応
A. Shimizu, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, M. Uruichi, 2K. Yakushi	<i>Chem. Commun.</i> 48 (2012) 5629-5631.	Aromaticity and π -bond covalency: prominent intermole- cular covalent bonding interaction of a Kekule hydrocarbon with very significant singlet biradical character
S. C. Lee, A. Ueda, H. Kamo, K. Takahashi, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Nakao, R. Kumai, K. Kobayashi, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori	Chem. Commun. 48 (2012) 8673-8675.	Charge-order driven proton arrangement in a hydrogen- bonded charge-transfer complex based on a pyridyl- substituted TTF derivative
K. Kodama, M. Kimata, Y. Takahide, N. Kurita, A. Harada, H. Satsukawa, T. Terashima, S. Uji, K. Yamamoto, K. Yakushi	J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 044703 (7 pages).	Charge transport in charge-ordered states of two-dimensional organic conductors, α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ and α '-(BEDT-TTF) ₂ IBr ₂ ,
K. Yakushi	<i>Crystals</i> 2 (2012) 1291- 1346.	Infrared and Raman studies of charge ordering in organic conductors, BEDT-TTF salts with quarter-filled band
K. Yamamoto, A. A. Kowalska, Y. Yue, and K. Yakushi	<i>Physica B</i> 407 (2012) 1775-1778.	E-mv coupling of vibrational overtone in organic conductors: Relationship to optical nonlinearities and ferroelectricity
T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, and R. Kato	Phys. Status Solidi B 249 (2012) 971-974.	Rich variety in the ground states of [Pd(dmit) ₂] ₂ salts, and the methodology for analyzing intra-dimer interactions, inter-dimer interactions and MO levels
Shunto Arai, Masao Doi	<i>Eur. Phys. J. E.</i> 35 (2012) 57 1-9	Skin formation and bubble growth during drying process of polymer solution
Yutaka Sumino, Hiroki Shibayama, Tetsuo Yamaguchi, Tadashi Kajiya, Masao Doi	<i>Phys Rev E</i> 85 (2012) 046307 1-6	Transition of rolling behavior of viscoelastic fluid in a rotat- ing cylinder
Masao Doi	Non-Equilibrium Soft Matter Physics ed S. Komura and T. Ohta, World Scientific (2012) 1-35	Onsager's variational principle in soft matter dynamics
Tetsuo Yamaguchi, Hiroyuki Muroo, Yutaka Sumino, Masao Doi	<i>Phys. Rev. E</i> 85 , (2012) 061802 1-6	Asymmetry-symmetry transition of double-sided adhesive tapes

論文リスト (平成24年度分)

	発 表 者	揭 載 誌	題名
_	Hirofumi Tsuruta, Yoshihisa Fujii, Naoki Kai, Hiroshi Kataoka, Takashi Ishizone, Masao Doi, Hiroshi Morita, Keiji Tanaka	<i>Macromolecules</i> 45 (2012) 4643-4649	Local conformation and relaxation of paolystyrene at surface interface
	Masao Doi, Katsunori Takahashi, Takashi Yonemoto, Tatsuya Yamaue	Reactive & Functional Polymers, online on Jan 8, 2013	Electro-mechanical coupling in ionic gels
	Y. Hamanaka, N. Okada, K. Fukagawa, A. Nakamura, Y. Tai, J. Murakami	J. Phys. Chem. C 116 (2012) 10760-10765	Crossover phenomenon in third-order nonlinear optical susceptibilities of gold nanoparticles from plasmon to discrete electronic states
	T. Koyama, Y. Miyata, H. Kishida, H. Shinohara, A. Nakamura	J. Phys. Chem. C 117 (2013) 1974-1981	Photophysics in single-walled carbon nanotubes with (6,4) chirality at high excitation densities: Bimolecular Auger recombination and phase-space filling of excitons
-	Fumitaka Terao, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie	Ang. Chem. Int. Ed. 51, 901-904 (2012)	Light-driven Molecular-Crystal Actuators: Rapid and Rever- sible Bending of Rodlike Mixed Crystals of Diarylethene Derivatives
-	Yuta Takagi, Tomohiro Kunishi, Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie	Photochem. Photobiol. Sci., 11 , 1661-1665 (2012)	Photoswitchable Fluorescent Diarylethene Derivatives with Short Alkyl Chain Substituents
-	Masakazu Morimoto, Naoya Takashiro, Masahiro Irie	Chem. Lett., 41 , 525-527 (2012)	Crystal Structure and Dielectric Properties of 2-Imidazoline Derivatives Having Intermolecular Hydrogen-Bonded Net- works
-	Soichi Sirai, Suehiro Iwata, Yoshifumi Maegawa, Takao Tani, Shinji Inagaki	J. Phys. Chem. A, 116 (2012) 10197-10202	Ab inito molecular orbital studies on paracyclophanes and siloxane-bridged paracyclophan
	Suehiro Iwata	豊田研究報告 65 (2012) 1-8	Application of the dispersion energy correction to the third order single excitation perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: weak electron-donor- acceptor complexes and water clusters
	Suehiro Iwata	<i>Physical Chemistry and</i> <i>Chemical Physics</i> , 14 (2012) 7787-7794, DOI:10.1039/ C2CP40217C.	Energy analysis of weak electron-donor-acceptor complexes and water clusters with the perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: charge-transfer and dispersion terms
-	加藤康司	日本機械学会誌 Vol. 115 No.1126 (2012) 664-667.	エネルギー自立自然共生のロハスの家 ―復興と百年の計―
-	加藤康司	日本伝熱学会誌 Vol. 51 No. 217 (2012) 47-51.	ロハスの家とコミュニティ

論文リスト (平成24年度分)

_

発 表 者	掲 載 誌	題名
T. Uchida, H. Mizuki, M. Ishida, I. Sagami, K. Ishimori, and T. Kitagawa	J. Inorg. Biochem. 108 , (2012.) 188-195	Effects of the bHLH domain on axial coordination of heme in the PAS-A domain of neuronal PAS domain protein 2 (NPAS2): Conversion from His119/Cys170 coordination to His119/His171 coordination.
S. F. El-Mashtoly, M. Kubo, Y. Gu., H. Sawai, S. Nakashima, T. Ogura, S. Aono and T. Kitagawa	J. Biol. Chem. 287 , (2012) 19973-19984	Site-specific protein dynamics in communication pathway from sensor to signaling domain of oxygen sensor protein, HemAT-Bs: Time-resolved ultraviolet resonance Raman study
M. Nagai, S. Nagatomo, Y. Nagai, K. Ohkubo, K. Imai, and T. Kitagawa	<i>Biochemistry</i> 51 , (2012). 5932-5941	Near-UV circular dichroism and UV resonance Raman spectra of individual tryptophan residues in human hemoglobin and their changes upon the quaternary structure transition.
M Sato, and Y Kobayashi	Solid State Commun. Special Issue on Iron pnictides, 152 (2012) 688-694	On the superconducting pairing mechanism of Fe-based sys- tems –Is it new or well-known?–
M Sato, Y Kobayashi, S. Satomi, T Kawamata, and M Itoh	J. Phys. Conference Series, 400 022104.	Impurity effects on the superconducting transition tempera- tures of Fe pnictides and superconducting symmetry of the order parameter
M. Sato, T. Kawamata, Y. Kobayashi, Y. Yasui, T. Iida, K. Suzuki, M. Itoh, T. Moyoshi, K. Motoya, R. Kajimoto, M. Nakamura, Y. Inamura and M. Arai	J. Phys. Conference Series, 400 022105.	Study of magnetic excitation spectra of several Fe-pnictide systems
Y. Kobayashi, T. Iida, K. Suzuki, E. Satomi, T. Kawamata, M. Itoh and M. Sato	J. Phys. Conference Series, 022056.	NMR Studies on Iron Pnictide Superconductors of LaFeAsO _{0.89} F _{0.11} and Ca-Fe-Pt-As
H. Fujishita, Y. Hayashi, M. Saito, H. Unno, H. Kaneko, H. Okamoto, M. Ohashi, Y. Kobayashi, and M. Sato	<i>Eur. Phys. J. B</i> (2012) 85 : 52.	X-ray Diffraction Study of Spontaneous Strain in Fe- Pnictide Superconductor, NdFeAsO _{0.89} F _{0.11}
M. Sato, Y. Kobayashi, T. Kawamata, Y. Yasui, K. Suzuki, M. Itoh, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, M. Arai, and P. Bourges	be published in Journal of the Korean Physical Society (JKPS). (Int. Conf. of Magnetism 2012)	Superconducting Symmetry of Fe-based Systems Studied by Impurity Effects and Neutron Scattering measurements ₂ As ₂ (invited))
Y. Kobayashi, A. Ichikawa, M. Toyoda, M. Itoh, and M. Sato	be published in Journal of the Korean Physical Society (JKPS). (Int. Conf. of Magnetism 2012)	In-Plane Anisotropy of Magnetic and Electric Properties of the Fe Pnictide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)2As_2$

論 文 リ ス ト (平成 24 年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
Y. Kobayashi, S. Saiki, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato	to be published in ournal of the Korean Physical Society (JKPS). (Int. Conf. of Magnetism 2012)	Phase Separation of Antiferromagnetism and Super- conductivity in Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ Observed by Rb NMR
K. Ohishi, M. Sato, S. Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, and M. Itoh	to be published in ournal of the Korean Physical Society(JKPS (Int. Conf. of Magnetism 2012)	Magnetism and Superconductivity in Rb _x Fe _{2-y} Se ₂
Kazuhide Tanaka	HYDROGEN STORAGE, Chapter 5, (2012) pp. 119-146.	Hydrogen Storage Properties and Structure of Magnesium- Based Alloys Prepared with Melt-Spinning Technique
Keitaro Yoshihara, Yoshiki Takatori, Yoshizumi Kajii	Bull. Chem. Soc. Jpn., 85 (2012) 1155-1159	Water Aerosol Formation upon Irradiation of Air Using KrF Laser at 248nm
吉 原 經太郎	応用物理, 82 [1] (2013)	光照射による空気からの水の凝結:光人工降雨、光人工雲は可 能か?

論 文 リ ス ト (平成24年度分)

論文リスト (平成24年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Ehara, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	<i>Chem. Phys. Lett.</i> 519-520 , (2012) 134-140.	Does B3LYP correctly describe magnetism of manganese complexes with various oxidation numbers and various structural motifs?
T. Saito, A. Ito, T. Watanabe, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. 542 (2012) 19-25.	Performance of the coupled cluster and DFT methods for through-space magnetic interactions of nitroxide dimer
S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Ehara, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 26 (2012) 461-473.	Density functional study of manganese complexes: protona- tion effects on geometry and magnetism
N. Yasuda, Y. Kitagawa, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 26 (2012) 345-359.	Approximate spin projection for geometry optimization of biradical systems: Case studies of through-space and through-bond systems
K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 26 (2012) 449-460.	Calculation of magnetic properties and spectroscopic parameters of manganese clusters with density functional theory
S. Yamanaka, Y. Yonezawa, K. Nakata, S. Nishihara, M. Okumura, T. Takada, K. Yamaguchi, H. Nakamura	AIP Conf. Proc. 1504 (2012) 916-919.	Locality and nonlocality of electronic structures of mole- cular systems: toward QM/MM and QM/QM approaches
Y. Kitagwa, T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	AIP Conf. Proc. 1504 (2012) 879-882.	Vibrational frequency without spin contamination error – approximately spin projected force constant –
発 表 者	掲 載 誌	題名
--	---	--
K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Yamada, S. Nishihara, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura	AIP Conf. Proc. 1504 (2012) 63-79.	Theory of chemical bonds in metalloenzymes – Manganese oxysides clusters in the oxygen evolving center –
T. Saito, K. Kanda, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 121-135.	Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XVII. Symmetry breaking in manganese cluster structures and possible mechanisms for the O-O bond formation of water splitting reaction for oxygen evolution
T. Saito, S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, Y. Takano, Y. Shigeta, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, M. Shoji, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 253-276.	Possible mechanisms of water splitting reaction based on proton and electron release pathways revealed for CaMn ₄ O ₅ cluster of PSII refined to 1.9 A X-ray resolution
S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 321-343.	Structure and reactivity of the mixed-valence $CaMn_4O_5(H_2O)_4$ and $CaMn_4O_4(OH)(H_2O)_4$ clusters at oxygen evolution complex of photosystem II. Hybrid DFT (UB3LYP and UBHandHLYP) calculations
T. Ichino, K. Yamaguchi, Y. Yoshioka	<i>Chem. Lett.</i> (2012) 18-20.	Effectiviness of optimized geometry for $CaMn_4O_5$ cluster at 1.9 A resolved OEC and proposal for oxidation mechanism from S0-S3 states
K. Yamaguchi, H. Isobe, K. Tanaka, S. Yamanaka, N. Ueyama	Int. J. Quant. Chem. 112 (2012) 3849-3866.	Spin Hamiltonian Models for Artificial and Native Water Splitting Systems Revealed by Hybrid DFT Calculations. Oxygen Activation by High-Valent Mn and Ru Ions
Koji Tanaka, Hiroshi Isobe, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi	Proc. Natl. Acad. Sci. 109 (2012) 15600-15605.	Similarities of Artificial Photosystems by Ruthenium Oxo Complexes and Native Water Splitting Systems
H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, JR. Shen, K. Yamaguchi	<i>JCS Dalton Transaction</i> , (2012) 41 , 13727-13740.	Theoretical Illumination of Water-inserted Structures of the $CaMn_4O_5$ Cluster in the S_2 and S_3 States of OEC of PS II Full Geometry Optimizations by UB3LYP
H. Isobe, K. Yamaguchi, M. Okumura, J. Shimada	J. Phys. Chem. 20 (2012) 4713-4730.	Role of perferryl-oxo oxidant in alkane hydroxylation catalyzed by Cytochrome P450: A Hybrid density functional study

論 文 リ ス ト (平成24年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
K. Ueda, S. Yamanaka, K. Nakata, M. Ehara, M. Okumura, K. Yamaguchi, H. Nakamura	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 336-341.	Linear response function approach for the boundary problem of QM/MM methods
K. Kitagawa, N. Yasuda, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 290-295.	Combination of approximate spin-projection and spin- restricted calculation based on ONIOM method for geometry optimization of large biradical systems
Y. Takano, K. Yamaguchi, H. Nakamura	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 497-503.	Theoretical studies of electrostatic effect of protein environ- ment on electronic structures and chemical indices of the active site of oxygenated and deoxygenated hemerythrin
 K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, T. Saito, K. Kanda, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, M. Shoji, Y. Yoshioka 	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 453-473.	The nature of chemical bonds of the CaMn ₄ O ₅ cluster in oxygen evolving complex of Photosystem II. Jahn-Teller distortion and its suppression by Ca doping in cubane struc- tures
S. Yamanaka, K. Yamaguchi, S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, M. Shoji, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura	Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 525-541.	Full geometry optimizations of the mixed-valence Ca $Mn_4O_5X(H_2O)_4$ (X=OH or O) cluster in OEC of PSII. Degree of symmetry breaking of the labile Mn-X-Mn bond revealed by several hybrid DFT alculations
S. Yamanaka, K. Komi, K. Ueda, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	J. Phys. Conf. Ser. in press.	Ab initio DFT study of magneto-structural correlations of dinuclear mixed-valence Mn complexes
S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, K. Nakata, Y. Umeya, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Proceeding of the 15th International Congress on Photosynthesis, p250-p254.	Eectronic structure of the $CaMn_4O_5$ cluster in the PSII system refined to the 1.9 A X-ray resolution. Possible mechanisms of photosynthetic splitting

論 文 リ ス ト (平成24年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, JR. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Adv. Quant. Chem. 64 (2012) 121-187.	Electronic and spin structures of the CaMn ₄ O ₅ (H ₂ O) ₄ cluster in OEC of PSII refined to 1.9 A X-ray resolution
山口 兆, 庄司光男, 斉藤 徹, 磯辺 寛, 山中秀介	豊田研究報告 65 (2012) 9-19.	化学反応における対称性の破れの理論(4)一光合成システムII の結晶構造とCaMn ₄ O ₅ クラスターの理論計算—
大野公一	豊田研究報告 65 (2012) 21-28	ポテンシャル表面上の化学反応経路探索の効率化
K. Ohshimo, Y. Inokuchi, T. Ebata, K. Ohno	J. Phys. Chem. A 112 (2012) 7937-7942	Anionic Polymerization Mechanism of Acrylonitrile Trimer Anions: Key Branching Point between Cyclization and Chain Propagation
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	<i>Phys. Chem. Chem.</i> <i>Phys.</i> , 2013, 15 (2013) 3683-3701	Systematic Exploration of the Mechanism of Chemical Reac- tions: Global Reaction Route Mapping (GRRM) Strategy by the ADDF and AFIR Methods
楊 少明, 陳 秀琴, 元島栖二, 酒井秀樹, 阿部正彦	Mater. Technol., 30(2) , 42-49 (2012)	カーボンマイクロコイルスプリングの電磁場配向とそのセンサ特性
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、 25(12) , 2-7 (2012).	カーボンマイクロコイルの魅力、大宇宙からの贈り物、その発見 と無限の可能性
元 島 栖 二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 38-43 (2012).	マイクロ波発熱材及び見える化材への応用
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 44-54 (2012).	超高感度触覚・近接センサへの応用
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 55-60 (2012).	CMCガン予防・治療への応用
元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 61-65 (2012).	コリ緩和材への応用
陳 秀琴, 楊 少明, 阿部雅彦, 元島栖二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 19-30 (2012).	マイクロコイル・スプリングに関する最新の研究開発動向
元 島 栖 二	マテリアル インテグレー ション、25(12), 8-18 (2012).	カーボンマイクロコイルの成長メカニズム

論文リスト (平成24年度分)

〔書籍〕 1)元島栖二、「図解カーボンマイクロコイル―ヘリカル炭素繊維が招く世界」(日刊工業新聞2013)、PP1-160.

T. Yatsuhashi, N. Nakashima, J. Azuma	J. Phys. Chem. A 117 (2013) 1393-1399.	Coulomb Explosion of Dichloroethene Geometric Isomers at 1 PWcm^{-2}
中島信昭,八ッ橋知幸	日本化学会編,共立出版 ISBN 978-4-320-04409- 8	レーザーと化学, 化学の要点シリーズ4

発表者 	揭載誌	題名
中 島 信 昭	豊田研究報告 65 (2012) 39-49	ナノおよびフェムト秒レーザーによる多光子Yb ³⁺ →Yb ²⁺ 反応
A. Shimizu, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, M. Uruichi, 2K. Yakushi	<i>Chem. Commun.</i> 48 (2012) 5629-5631.	Aromaticity and π -bond covalency: prominent intermole- cular covalent bonding interaction of a Kekule hydrocarbon with very significant singlet biradical character
S. C. Lee, A. Ueda, H. Kamo, K. Takahashi, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Nakao, R. Kumai, K. Kobayashi, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori	Chem. Commun. 48 (2012) 8673-8675.	Charge-order driven proton arrangement in a hydrogen- bonded charge-transfer complex based on a pyridyl- substituted TTF derivative
K. Kodama, M. Kimata, Y. Takahide, N. Kurita, A. Harada, H. Satsukawa, T. Terashima, S. Uji, K. Yamamoto, K. Yakushi	J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 044703 (7 pages).	Charge transport in charge-ordered states of two-dimensional organic conductors, α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ and α '-(BEDT-TTF) ₂ IBr ₂ ,
K. Yakushi	<i>Crystals</i> 2 (2012) 1291- 1346.	Infrared and Raman studies of charge ordering in organic conductors, BEDT-TTF salts with quarter-filled band
K. Yamamoto, A. A. Kowalska, Y. Yue, and K. Yakushi	<i>Physica B</i> 407 (2012) 1775-1778.	E-mv coupling of vibrational overtone in organic conductors: Relationship to optical nonlinearities and ferroelectricity
T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, and R. Kato	Phys. Status Solidi B 249 (2012) 971-974.	Rich variety in the ground states of [Pd(dmit) ₂] ₂ salts, and the methodology for analyzing intra-dimer interactions, inter-dimer interactions and MO levels
Shunto Arai, Masao Doi	<i>Eur. Phys. J. E.</i> 35 (2012) 57 1-9	Skin formation and bubble growth during drying process of polymer solution
Yutaka Sumino, Hiroki Shibayama, Tetsuo Yamaguchi, Tadashi Kajiya, Masao Doi	<i>Phys Rev E</i> 85 (2012) 046307 1-6	Transition of rolling behavior of viscoelastic fluid in a rotat- ing cylinder
Masao Doi	Non-Equilibrium Soft Matter Physics ed S. Komura and T. Ohta, World Scientific (2012) 1-35	Onsager's variational principle in soft matter dynamics
Tetsuo Yamaguchi, Hiroyuki Muroo, Yutaka Sumino, Masao Doi	<i>Phys. Rev. E</i> 85 , (2012) 061802 1-6	Asymmetry-symmetry transition of double-sided adhesive tapes

論文リスト (平成24年度分)

	発 表 者	揭 載 誌	題名
_	Hirofumi Tsuruta, Yoshihisa Fujii, Naoki Kai, Hiroshi Kataoka, Takashi Ishizone, Masao Doi, Hiroshi Morita, Keiji Tanaka	<i>Macromolecules</i> 45 (2012) 4643-4649	Local conformation and relaxation of paolystyrene at surface interface
	Masao Doi, Katsunori Takahashi, Takashi Yonemoto, Tatsuya Yamaue	Reactive & Functional Polymers, online on Jan 8, 2013	Electro-mechanical coupling in ionic gels
	Y. Hamanaka, N. Okada, K. Fukagawa, A. Nakamura, Y. Tai, J. Murakami	J. Phys. Chem. C 116 (2012) 10760-10765	Crossover phenomenon in third-order nonlinear optical susceptibilities of gold nanoparticles from plasmon to discrete electronic states
	T. Koyama, Y. Miyata, H. Kishida, H. Shinohara, A. Nakamura	J. Phys. Chem. C 117 (2013) 1974-1981	Photophysics in single-walled carbon nanotubes with (6,4) chirality at high excitation densities: Bimolecular Auger recombination and phase-space filling of excitons
-	Fumitaka Terao, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie	Ang. Chem. Int. Ed. 51, 901-904 (2012)	Light-driven Molecular-Crystal Actuators: Rapid and Rever- sible Bending of Rodlike Mixed Crystals of Diarylethene Derivatives
-	Yuta Takagi, Tomohiro Kunishi, Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie	Photochem. Photobiol. Sci., 11 , 1661-1665 (2012)	Photoswitchable Fluorescent Diarylethene Derivatives with Short Alkyl Chain Substituents
-	Masakazu Morimoto, Naoya Takashiro, Masahiro Irie	Chem. Lett., 41 , 525-527 (2012)	Crystal Structure and Dielectric Properties of 2-Imidazoline Derivatives Having Intermolecular Hydrogen-Bonded Net- works
-	Soichi Sirai, Suehiro Iwata, Yoshifumi Maegawa, Takao Tani, Shinji Inagaki	J. Phys. Chem. A, 116 (2012) 10197-10202	Ab inito molecular orbital studies on paracyclophanes and siloxane-bridged paracyclophan
	Suehiro Iwata	豊田研究報告 65 (2012) 1-8	Application of the dispersion energy correction to the third order single excitation perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: weak electron-donor- acceptor complexes and water clusters
	Suehiro Iwata	<i>Physical Chemistry and</i> <i>Chemical Physics</i> , 14 (2012) 7787-7794, DOI:10.1039/ C2CP40217C.	Energy analysis of weak electron-donor-acceptor complexes and water clusters with the perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: charge-transfer and dispersion terms
-	加藤康司	日本機械学会誌 Vol. 115 No.1126 (2012) 664-667.	エネルギー自立自然共生のロハスの家 ―復興と百年の計―
-	加藤康司	日本伝熱学会誌 Vol. 51 No. 217 (2012) 47-51.	ロハスの家とコミュニティ

論文リスト (平成24年度分)

_

発 表 者	掲 載 誌	題名
T. Uchida, H. Mizuki, M. Ishida, I. Sagami, K. Ishimori, and T. Kitagawa	J. Inorg. Biochem. 108 , (2012.) 188-195	Effects of the bHLH domain on axial coordination of heme in the PAS-A domain of neuronal PAS domain protein 2 (NPAS2): Conversion from His119/Cys170 coordination to His119/His171 coordination.
S. F. El-Mashtoly, M. Kubo, Y. Gu., H. Sawai, S. Nakashima, T. Ogura, S. Aono and T. Kitagawa	J. Biol. Chem. 287 , (2012) 19973-19984	Site-specific protein dynamics in communication pathway from sensor to signaling domain of oxygen sensor protein, HemAT-Bs: Time-resolved ultraviolet resonance Raman study
M. Nagai, S. Nagatomo, Y. Nagai, K. Ohkubo, K. Imai, and T. Kitagawa	<i>Biochemistry</i> 51 , (2012). 5932-5941	Near-UV circular dichroism and UV resonance Raman spectra of individual tryptophan residues in human hemoglobin and their changes upon the quaternary structure transition.
M Sato, and Y Kobayashi	Solid State Commun. Special Issue on Iron pnictides, 152 (2012) 688-694	On the superconducting pairing mechanism of Fe-based sys- tems –Is it new or well-known?–
M Sato, Y Kobayashi, S. Satomi, T Kawamata, and M Itoh	J. Phys. Conference Series, 400 022104.	Impurity effects on the superconducting transition tempera- tures of Fe pnictides and superconducting symmetry of the order parameter
M. Sato, T. Kawamata, Y. Kobayashi, Y. Yasui, T. Iida, K. Suzuki, M. Itoh, T. Moyoshi, K. Motoya, R. Kajimoto, M. Nakamura, Y. Inamura and M. Arai	J. Phys. Conference Series, 400 022105.	Study of magnetic excitation spectra of several Fe-pnictide systems
Y. Kobayashi, T. Iida, K. Suzuki, E. Satomi, T. Kawamata, M. Itoh and M. Sato	J. Phys. Conference Series, 022056.	NMR Studies on Iron Pnictide Superconductors of LaFeAsO _{0.89} F _{0.11} and Ca-Fe-Pt-As
H. Fujishita, Y. Hayashi, M. Saito, H. Unno, H. Kaneko, H. Okamoto, M. Ohashi, Y. Kobayashi, and M. Sato	Eur. Phys. J. B (2012) 85 : 52.	X-ray Diffraction Study of Spontaneous Strain in Fe- Pnictide Superconductor, NdFeAsO _{0.89} F _{0.11}
M. Sato, Y. Kobayashi, T. Kawamata, Y. Yasui, K. Suzuki, M. Itoh, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, M. Arai, and P. Bourges	be published in Journal of the Korean Physical Society (JKPS). (Int. Conf. of Magnetism 2012)	Superconducting Symmetry of Fe-based Systems Studied by Impurity Effects and Neutron Scattering measurements ₂ As ₂ (invited))
Y. Kobayashi, A. Ichikawa, M. Toyoda, M. Itoh, and M. Sato	be published in Journal of the Korean Physical Society (JKPS). (Int. Conf. of Magnetism 2012)	In-Plane Anisotropy of Magnetic and Electric Properties of the Fe Pnictide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)2As_2$

論 文 リ ス ト (平成 24 年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
Y. Kobayashi, S. Saiki, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato	to be published in ournal of the Korean Physical Society (JKPS). (Int. Conf. of Magnetism 2012)	Phase Separation of Antiferromagnetism and Super- conductivity in Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ Observed by Rb NMR
K. Ohishi, M. Sato, S. Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, and M. Itoh	to be published in ournal of the Korean Physical Society(JKPS (Int. Conf. of Magnetism 2012)	Magnetism and Superconductivity in Rb _x Fe _{2-y} Se ₂
Kazuhide Tanaka	HYDROGEN STORAGE, Chapter 5, (2012) pp. 119-146.	Hydrogen Storage Properties and Structure of Magnesium- Based Alloys Prepared with Melt-Spinning Technique
Keitaro Yoshihara, Yoshiki Takatori, Yoshizumi Kajii	Bull. Chem. Soc. Jpn., 85 (2012) 1155-1159	Water Aerosol Formation upon Irradiation of Air Using KrF Laser at 248nm
吉 原 經太郎	応用物理, 82 [1] (2013)	光照射による空気からの水の凝結:光人工降雨、光人工雲は可 能か?

論 文 リ ス ト (平成24年度分)

 発表者	学会	題名	発表年月
大野公一	第15回 理論化学討論会	量子化学探索の効率化と超並列化	2012-5
K. Ohno	第28回 化学反応討論会	Stereo Reaction Pathways Explored by the GRRM method	2012-6
Y. Kodaya, H. Yamakado, K. Ohno	第28回 化学反応討論会	Performance of the GRRM-Large ADD Fol- lowing Method for Exploration of Chemical Reaction Pathway	2012-6
K. Ohno	第14回 国際量子化学会議	Quantum Chemical Exploration of Stereo Reaction Channels by the GRRM Method	2012-6
Y. Sawada, H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno	第14回 国際量子化学会議	Crystal Structure Prediction of LiH and LiF by using the SHS Method	2012-6
H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno	第14回 国際量子化学会議	Searching for Isomers of Carbon Clusters by SCC-DFTB Method with the Scaled Hyper- sphere Search Method	2012-6
大 野 公 一	第6回分子科学討論会	反応経路自動探索法の特性評価と機能拡充	2012-9
大野公一	シンポジウム「化学反応経 路探索のニューフロンティ ア 2012」	GRRM 法の新展開:一般最適化GOPT と超 並列NeoGRRM の開発	2012-9
K. Miyamoto, R. Asahi, K. Ohno	第6回 電気化学会日米合 同大会	Ab Initio Study on Reduction Mechanisms of Vinylene Carbonate using Global Reaction Route Mapping Method	2012-10
大野公一	日本化学会第93春季年会	GRRM-GDSP法による分子間反応過程の探索	2013-3
元島栖二,楊 少明, 幾原裕美,福永啓一	2012年材料技術研究協会 討論会	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ム	2012-12
岡本久恵, 酒酒井真澄, 元島栖二, 深町勝己	2012材料技術研究協会討 論会	カーボンマイクロコイル(CMC)によるIn-vitro 大腸がん細胞増殖抑制効果について	2012-12
元島栖二,楊 少明, 幾原裕美,福永啓一	第42回結晶成長国内会議	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ム	2012-11
幾原裕美,福永啓一, 元島栖二	日本セラミックス協会秋季 大会	カーボンマイクロコイルの構造解析	2012-9
元島栖二	南信州CMC活用研究会	カーボンマイクロコイル(CMC)の研究開発、 実用化の現状と将来展望	2012-9
元島栖二	九州大学コアー化学II、集 中講義	宇宙・自然・生命体・人間社会の中の渦巻き構 造	2012-6
元 島 栖 二	名古屋大学博士課程リーデ イングプログラム、集中講 義	反応制御と新素材の開発	2012-12
元 島 栖 二	豊田理化学研究所第11回 フェロー報告会	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ム	2012-11
元 島 栖 二	長野県木曽モノづくりの会 講演会	カーボンマイクロコイルの今後の展望	2012-6
元 島 栖 二	日本ヘリカルサイエンス学 会設立総会	日本ヘリカルサイエンス学会について	2012-4
元 島 栖 二	名古屋親子センター講演会	宇宙・自然・生命体には "渦巻き"、"らせん" が いっぱい	2012-10

講演リスト (平成24年度分)

発 表 者	学会	題名	発表年月
元 島 栖 二	Tech-zoneセミナー	カーボンマイクロコイルを用いた電磁波吸収材の 開発	2012-12
中島信昭,山中健一, 八ッ橋知幸	日本化学会第93回春季年 会	2波長2段階光還元 (Yb ³⁺ →Yb ²⁺) における反 応収量,中間体の吸収 (CT←4f*)	2013-3
中島信昭,八ッ橋知幸, 山中健一	2012光化学討論会,東工 大,IP021	二光子反応,Yb ³⁺ →Yb ²⁺ の詳細	2012-9
N. Nakashima	Laser Phys 2012 (21st International Laser Physics Workshop) Calgary, July 23-27, 2012	Non-linear Laser Chemistry of Lanthanide (Ln) Ions From Ln ³⁺ to Ln ²⁺ Reactions in Solution	2012-7
N. Nakashima	Symposium on Laser Science Québec July 19- 20, 2012	Heavy Atom Effect on Quadruply Charged Molecular Ion Formation and Coulomb Explosion of Acetylene Derivatives	2012-7
薬師久彌, オルガ・ドロズドバ, 清水康弘,斎藤軍治, 河本充司,山本 貴	日本物理学会秋季大会	κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ のラマンスペクトル	2012-9
山本 貴, 松下幸一郎, 中澤康浩, 薬師久彌	日本物理学会秋季大会	κ型ET塩における電荷不均一性の起源	2012-9
石川 学, 中野義明, 売市幹大, 薬師久彌, 矢持秀起	第6回分子科学討論会	EDO-TTFおよびその一置換体を用いた C(CN) ₃ 塩の構造と物性	2012-9
伊藤弘毅,伊藤桂介, 岩井伸一郎,斎藤伸吾, 山本 薫,薬師久彌	日本物理学会秋季大会	逐次転移を示す電荷秩序絶縁体 α'-(ET) ₂ IBr ₂ における光誘起相転移 II	2012-9
山本 薫, 売市幹大, 河本充司, 松永悟朗, 野村一成, 薬師久彌	第6回分子科学討論会	液体アルゴン冷却による(TMTTF) ₂ X 塩の常圧 下低温顕微 SHG 観測	2012-9
薬 師 久 彌	Inside Raman, Tokyo Seminar 2012	電子強誘電体とラマン分光	2012-11
石川 学, 中野義明, 売市幹大, 薬師久彌, 矢持秀起	日本化学会第93春季年会	Head-to-Head型ドナー積層構造をもつ CLEDO-TTFの陽イオンラジカル塩における電 荷不均化	2013-3
薬師久彌, オルガ・ドロズドバ, 清水康弘,斎藤軍治, 河本充司,山本 貴	日本物理学会第68年次大 会	κ-BEDT-TTF 塩のラマン分光	2013-3
伊藤弘毅、伊藤桂介、 岩井伸一郎、山本 薫、 薬師久彌	日本物理学会第68回年次 大会	逐次相転移を示す電荷秩序絶縁体α'- (ET) ₂ IBr ₂ における光誘起相転移III	2013-3
土井正男	第4回 CMSI 産 官 学 連 続 研究会,東京 秋葉原	OCTA:オープンな計算科学ツールを目指して	2012-5
土 井 正 男	高分子学会,横浜	たたかう高分子物理学	2012-5
Masao Doi	KITP workshop on modeling of soft matter, University of California, Santa Barbara	Dynamical coarse graining – principle and applications–	2012-6
土 井 正 男	高分子学会主催 高分子 夏期大学,琵琶湖ホテル	高分子界面のレオロジー 高分子の粘着と摩擦	2012-8

講演リスト (平成24年度分)

	学 ム	頭 夕	松 丰年日
· 元 石	子 云	思 泊	元衣平月
Masao Doi	International Congress of Rheology, Lisbon, Portugal plenary lecture	Onsager's variational principle on soft matter rheology	2012-8
Masao Doi and Shunto Arai	Chinese soft matter group meeting, Guiyang, Guizhou, China	Skin Formation and Bubble Generation in the Drying Process of Polymer Solutions	2012-8
土井 正男	レオロジー学会、名古屋大 学	乾燥の科学 ― 高分子溶液の乾燥 ―	2012-9
Masao Doi	GelSympo2012, Tsukuba, Japan	Electro-mechanical coupling in ionic gels	2012-10
土井正男	日本接着学会表面処理技 術セミナー 名古屋市工業 試験所	ソフトマターの界面レオロジー	2012-10
土 井 正 男	MDOI2012 メルパルク名 古屋	生活の中のソフトマター物理	2012-11
Masao Doi	5th International Synposium on Advanced Engineering Materials, Loiser hotel Toyohashi, Japan	Modeling the drying process of a droplet of polymer solution on a substrate	2012-11
土井正男	J-Octa技術交流会 品川 東 京カンファレンスホール	高分子溶液の乾燥・現象・モデリング・シミュ レーション	2012-12
Masao Doi	NIMS workshop on liquid crystal and related topics, Daejong, Korea	Part 1 Brownian motion and viscoelasticity of rod-like polymers in isotropic solutions Part 2 Viscoelasticity of rod-like polymers in nematic solutions	2012-12
Masao Doi	Workshop on symmetry, bifurcation and order parameters, Newton Institute, Cambridge	Onsager's Variational Principle in Soft Matter Dynamics	2013-1
Masao Doi	Pre-IWEAYR8 Puhket Thai	Polymer physics Part 1 Polymer solution Part 2 Rubber Part 3 Gel	2013-1
Masao Doi	IWEAYR8 (8th International Workshop of East Asian Young Rheologists), Puhket Thai Keynote lecture	Contact line dynamics in polymer rheology	2013-2
A. Nakamura, T. Koyama, Y. Miyata, K. Asaka, H. Shinohara, Y. Saito	International Symposium on Carbon Nanotube Nano-electronics	Optical Functionality and Exciton Energy Transfer in Carbon Nanotube-Complex Sys- tem	2012-6
A. Nakamura, S. Shimizu, T. Koyama, Y. Miyata, H. Shinohara	31 th International Conference on the Physics of Semiconductors	Trion Dynamics in Hole-Doped Single- Walled Carbon Nanotubes	2012-7
T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, H. Ago, A. Nakamura	31 th International Conference on the Physics of Semiconductors	Dynamics of Photoexcited Carriers in Monolayer Epitaxial Graphene Probed by Photoluminescence in the Near-Infrared Region	2012-7

講演リスト (平成24年度分)

_

発 表 者	学会	題名	発表年月
小山剛史,伊藤由人, 吉田和真,吾郷浩樹, 岸田英夫,中村新男	第43回フラーレン・ナノ チューブ・グラフェン総合シ ンポジウム	単層エピタキシャルグラフェンの近赤外光領域に おける発光ダイナミクス	2012-9
恒川拓也,小山剛史, 安坂幸師,齋藤弥八, 岸田英夫,中村新男	第43回フラーレン・ナノ チューブ・グラフェン総合シ ンポジウム	ペリレン/カーボンナノチューブ複合系の光学特 性	2012-9
小山剛史, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会2012年秋季 大会	化学ドープされたポリチオフェンにおける近赤外 発光のダイナミクス	2012-9
恒川拓也,小山剛史, 斉藤 毅,安坂幸師, 齋藤弥八,岸田英夫, 中村新男	日本物理学会第68回年次 大会	カーボンナノチューブ―ペリレン複合系における 光励起状態の緩和ダイナミクス	2013-3
Masahiro Irie	Asian Photochemistry Conference, Osaka, Japan	Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals	2012-11
Masahiro Irie	Phenics International Network Symposium, Nantes, France	Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals	2012-11
Masahiro Irie	International Conference on Molecular Electronics (ElecMol 12), Grenoble, France	Photochromism of Diarylethene Single Molecules and Single Crystals	2012-12
Suehiro Iwata, Pradipta Bandyopadhyay, Sotiris S. Xantheas	第15回理論化学討論会, 仙台	The analysis of hydrogen bonding networks in several isomers of $(H_2O)11$ by the charge-tranfer and dispersion energies.	2012-5
Suehiro Iwata, Pradipta Bandyopadhyay, Sotiris S. Xantheas	International Congress of Quantum Chemistry, Boulder, USA	Charge-Transfer and Dispersion Energies in Water Clusters	2012-6
Suehiro Iwata	TACC2012, Paviam, Italy	Molecular interaction studied with the per- turbation theory based on the locally projected molecular orbitals	2012-9
岩田末廣	第6回分子科学討論会, 東京	分子錯体形成における電荷移動項と分散項の 競合・共同効果	2012-9
Suehiro Iwata	International Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Shanghai	Efficient BSSE-free Molecular Orbital Theory with Dispersion Correction	2013-3
小林義明, 市川晃大, 豊田真幸, 伊藤正行, 佐藤正俊	京都大学基礎物理学研究 所研究会「鉄系高温超伝 導の物理〜スピン・軌道・ 格子〜」	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ のFeAs面内異方性 - ⁷⁵ As-NMR-	2012-6
M. Sato, Y. Kobayashi, T. Kawamata, Y. Yasui, S. Suzuki, M. Itoh, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, M. Arai, and P. Bourges	Int. Conf. Magnetism, Busan	Superconducting Symmetry of Fe-based Systems Studied by Impurity Effects and Neutron inelastic Measurements (invited):	2012-7
K. Ohishi, S. Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, M. Itoh and M. Sato	Int. Conf. of Magnetism, Busan	Magnetism and Superconductivity in Rb _x Fe _{2-y} Se ₂	2012-7

講演リスト (平成24年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
Y. Kobayashi, A. Ichikawal, M. Itoh, and M. Sato	Int. Conf. Magnetism, Busan	In-plane Anisotropy of The Magnetic and Electric Properties of Fe Pnictide Ba (Fe _{1-x} Cox) ₂ As ₂	2012-7
Y. Kobayashi, S. Saiki, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato	Int. Conf. Magnetism, Busan	Phase separation of antiferromagnetism and superconductivity in the Fe selenide Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ observed by Rb NMR	2012-7
R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y.Nemoto, T. Goto, Y. Kobayashi and M. Sato	Int. Conf. Magnetism, Busan	Elastic Softening and Electric Quadrupole in Iron Pnictide Superconductor Ba (Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂	2012-7
M. Akatsu, R. Kurihara, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, T. Goto, K. Araki, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, Y. Kobayashi, and M. Sato	Quantum Criticality & Novel Phases, Dresden	Quadruple uctuation of iron-based supercon- ductor Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ²	2012-8
佐藤正俊, 梶本亮一, 池内和彦, P. Bourges, 鈴木一範, 小林義明, 伊藤正行	日本物理学会,横浜国立 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体の中性子非弾性散乱	2012-9
飯田健文, 鈴木一範, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体10-4-8相のFeAs層 AsPt層の役割— ⁷⁵ As, ¹⁹⁵ Pt核のNMR	2012-9
鈴木一範,飯田健文, 川股隆行,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体10-3-8相の ⁷⁵ As-NQR/NMR	2012-9
琴谷昇平, 斉木俊介, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	鉄系超伝導体A_x_Fe_2-y_Se_2_(A=アルカ リ金属)の磁性と超伝導	2012-9
豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	Ba(Fe _{1-x} Co ₂) ₂ As ₂ におけるFeAs面内異方性の Coドープ量x依存性— ⁷⁵ As NMR—	2012-9
琴谷昇平,小林義明, 伊藤正行	日本物理学会,横浜国立 大学	A15型Nb ₃ Sn _{1-x} Sb _x 超伝導体の ⁹³ Nb-NMR	2012-9
栗原綾佑, 荒木幸治, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	超音波による鉄ヒ素超伝導体Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ の電気四極子効果	2012-9
大石一城,琴谷昇平, 斉木俊介,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	鉄系超伝導体Rb _x Fe _{2-x} Se ₂ における新たな磁性 状態	2012-9

講演リスト (平成24年度分)

講演	IJ	ス	ト	(平成24年度分)
HIJ 77 4				

登 表 老	学会	第 夕	登表在日
Hakuto Suzuki, T. Yoshida, S. Ideta, G. Shibata, K. Ishigami, T. Kadono, A. Fujimori, T. Yoshida, S. Ideta, G. Shibata, K. Ishigami, T. Kadono, A. Fujimori, K. Ono, E. Sakai, H. Kumigashira, M. Matsuo, T. Sasagawa, Y. Kobayashi and M. Sato	11 th A3 Foresight Program Joint Research on Novel Properties of Complex Oxides, Shanghai	Electronic Structure of Ba(Fe _{1-x} Mnx) ₂ As ₂ Studied by Photoemission and X-ray Absor- ption Spectroscopy	2012-11
栗原綾佑, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤 輝孝, 小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会新潟支部会 第41回例会,日本歯科大 学新潟生命歯学部	鉄ヒ素高温超伝導体 Ba(Fe _{L-x} Co _x) ₂ As ₂ の電気 四極子効果	2012-12
M. Akatsu, R. Kurihara, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, T. Goto, K. Araki, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, Y. Kobayashi, and M. Sato	Quantum Criticality & Novel Phases, Dresden	Quadruple fluctuation of iron-based super- conductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$	2012-8
K. Ohishi, S. Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, M. Itoh and M. Sato	IUMRS-International Conference on Electronic Materials	Magnetism and Superconductivity in Iron- Based Superconductor Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ Probed by Small Angle Neutron Scattering and Muon Spin Relaxation/Rotation	2012-9
K. Ohishi, S Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, M. Itoh, M Sato	Int. Small-Angle Scatter- ing Conf., Sydney	Superconductivity and Magnetism in Iron- Based Chalcogenide Superconductor $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ Probed by SANS and μ SR	2012-11
佐藤正俊	研究会「ARPES, 中性子 散乱、µSRを用いた強相関 系研究の最近の発展」,物 質構造科学研究センター	鉄系超伝導体への興味と問題点	2012-12
大石一城, 佐藤正俊, 名大院理, 琴谷昇平, 斉木俊介, 小林義明, 伊藤正行	日本中性子科学会, 京都 大学	鉄系超伝導体Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ における新たな磁性 状態	2012-12
池内和彦, 梶本亮一, 佐藤正俊, Philippe Bourges, 小林義明, 鈴木一範, 伊藤正行	日本中性子科学会, 京都 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体の中性子非弾性散乱	2012-12
飯田健文,井口基成, 鈴木一範,小林義明, 川股隆行,伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	鉄系超伝導体Ca ₁₀ Pt ₄ As ₈ (Fe _{1-x} Pt _x As) ₁₀ のFeAs 層, PtAs層の電子状態	2013-3

	学会		公 志在日
第二 第二 鈴木一範,飯田健文, 川股隆行,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	As-NMR/NQRから見た鉄系超伝導体 $Ca_{10}Pt_nAs_8(Fe_{1-x}Pt_xAs)_{10}のn=3と4の電子状態$	2013-3
豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ のFeAs面内異方性への不純 物効果	2013-3
琴谷昇平, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	A15型超伝導体Nb ₃ Sn _{1-x} Sbの核磁気緩和:Sb ドープ効果	2013-3
李 尚,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	$BaNi_2(Ge_{1-x}P_x)_2 \mathcal{O}NMR$	2013-3
鈴木博人,吉田鉄平, 出田真一郎,芝田悟朗, 門野利治,藤森 淳, 石上啓介,橋本,信, Donghui Lu, ZX.Shen,組頭広志, 小野寬太,松尾明寬, 笹川崇男,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	鉄砒素系超伝導体の電子状態におけるMnドー ピングの効果	2013-3
張 紀久夫	新学術領域メタマテリアル	Landau-Lifshitz の単一感受率理論	2012-8
Kikuo Cho	日韓メタマテリアルフォーラ ム	Metamaterial Study from Physics points of view; First-principle theory of electric, mag- netic, and chiral susceptibilities	2012-6
張 紀久夫	日本物理学会	Landau-Lifshitz の単一感受率理論	2013-3
Takao Mizusaki	NPCQS2012	NMR Studies of Si:P at low temperatures and high fields	2012-4
水崎隆雄	日本物理学会北陸支部特 別講演会	回転する超流動 ³ HeのTextureと量子渦	2012-12
水崎隆雄	福井大学遠赤外領域開発 研究センター国内共同研究 成果報告会	希釈冷凍機温度のmm波のESRとP-doped Si の動的核偏極	2013-3
K. Yoshihara	Science and Engineering for Sustainable Develop- ment, Nagpol, Ondia	Water condensation in air upon UV-light ir- radiation: Is there any relevance to the atmosphere?	2012-8
K. Yoshihara	Phys. Dept., IIT Madras	Reminiscence of an optical scientist: Some words for young students.	2012-8
K. Yoshihara	国立交通大学	Reminiscence of a molecular scientist: Some words for young students	2012-5

講演リスト (平成24年度分)

 発表者	学会	題名	発表年月
大野公一	第15回 理論化学討論会	量子化学探索の効率化と超並列化	2012-5
K. Ohno	第28回 化学反応討論会	Stereo Reaction Pathways Explored by the GRRM method	2012-6
Y. Kodaya, H. Yamakado, K. Ohno	第28回 化学反応討論会	Performance of the GRRM-Large ADD Fol- lowing Method for Exploration of Chemical Reaction Pathway	2012-6
K. Ohno	第14回 国際量子化学会議	Quantum Chemical Exploration of Stereo Reaction Channels by the GRRM Method	2012-6
Y. Sawada, H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno	第14回 国際量子化学会議	Crystal Structure Prediction of LiH and LiF by using the SHS Method	2012-6
H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno	第14回 国際量子化学会議	Searching for Isomers of Carbon Clusters by SCC-DFTB Method with the Scaled Hyper- sphere Search Method	2012-6
大 野 公 一	第6回分子科学討論会	反応経路自動探索法の特性評価と機能拡充	2012-9
大野公一	シンポジウム「化学反応経 路探索のニューフロンティ ア 2012」	GRRM 法の新展開:一般最適化GOPT と超 並列NeoGRRM の開発	2012-9
K. Miyamoto, R. Asahi, K. Ohno	第6回 電気化学会日米合 同大会	Ab Initio Study on Reduction Mechanisms of Vinylene Carbonate using Global Reaction Route Mapping Method	2012-10
大野公一	日本化学会第93春季年会	GRRM-GDSP法による分子間反応過程の探索	2013-3
元島栖二,楊 少明, 幾原裕美,福永啓一	2012年材料技術研究協会 討論会	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ム	2012-12
岡本久恵, 酒酒井真澄, 元島栖二, 深町勝己	2012材料技術研究協会討 論会	カーボンマイクロコイル(CMC)によるIn-vitro 大腸がん細胞増殖抑制効果について	2012-12
元島栖二,楊 少明, 幾原裕美,福永啓一	第42回結晶成長国内会議	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ム	2012-11
幾原裕美,福永啓一, 元島栖二	日本セラミックス協会秋季 大会	カーボンマイクロコイルの構造解析	2012-9
元島栖二	南信州CMC活用研究会	カーボンマイクロコイル(CMC)の研究開発、 実用化の現状と将来展望	2012-9
元島栖二	九州大学コアー化学II、集 中講義	宇宙・自然・生命体・人間社会の中の渦巻き構 造	2012-6
元 島 栖 二	名古屋大学博士課程リーデ イングプログラム、集中講 義	反応制御と新素材の開発	2012-12
元 島 栖 二	豊田理化学研究所第11回 フェロー報告会	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ム	2012-11
元 島 栖 二	長野県木曽モノづくりの会 講演会	カーボンマイクロコイルの今後の展望	2012-6
元 島 栖 二	日本ヘリカルサイエンス学 会設立総会	日本ヘリカルサイエンス学会について	2012-4
元 島 栖 二	名古屋親子センター講演会	宇宙・自然・生命体には "渦巻き"、"らせん" が いっぱい	2012-10

講演リスト (平成24年度分)

発 表 者	学会	題名	発表年月
元 島 栖 二	Tech-zoneセミナー	カーボンマイクロコイルを用いた電磁波吸収材の 開発	2012-12
中島信昭,山中健一, 八ッ橋知幸	日本化学会第93回春季年 会	2波長2段階光還元 (Yb ³⁺ →Yb ²⁺) における反 応収量,中間体の吸収 (CT←4f*)	2013-3
中島信昭,八ッ橋知幸, 山中健一	2012光化学討論会,東工 大,IP021	二光子反応,Yb ³⁺ →Yb ²⁺ の詳細	2012-9
N. Nakashima	Laser Phys 2012 (21st International Laser Physics Workshop) Calgary, July 23-27, 2012	Non-linear Laser Chemistry of Lanthanide (Ln) Ions From Ln ³⁺ to Ln ²⁺ Reactions in Solution	2012-7
N. Nakashima	Symposium on Laser Science Québec July 19- 20, 2012	Heavy Atom Effect on Quadruply Charged Molecular Ion Formation and Coulomb Explosion of Acetylene Derivatives	2012-7
薬師久禰, オルガ・ドロズドバ, 清水康弘,斎藤軍治, 河本充司,山本 貴	日本物理学会秋季大会	κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ のラマンスペクトル	2012-9
山本 貴, 松下幸一郎, 中澤康浩, 薬師久彌	日本物理学会秋季大会	κ型ET塩における電荷不均一性の起源	2012-9
石川 学, 中野義明, 売市幹大, 薬師久彌, 矢持秀起	第6回分子科学討論会	EDO-TTFおよびその一置換体を用いた C(CN) ₃ 塩の構造と物性	2012-9
伊藤弘毅,伊藤桂介, 岩井伸一郎,斎藤伸吾, 山本 薫,薬師久彌	日本物理学会秋季大会	逐次転移を示す電荷秩序絶縁体 α'-(ET) ₂ IBr ₂ における光誘起相転移 II	2012-9
山本 薫, 売市幹大, 河本充司, 松永悟朗, 野村一成, 薬師久彌	第6回分子科学討論会	液体アルゴン冷却による(TMTTF) ₂ X 塩の常圧 下低温顕微 SHG 観測	2012-9
薬 師 久 彌	Inside Raman, Tokyo Seminar 2012	電子強誘電体とラマン分光	2012-11
石川 学, 中野義明, 売市幹大, 薬師久彌, 矢持秀起	日本化学会第93春季年会	Head-to-Head型ドナー積層構造をもつ CLEDO-TTFの陽イオンラジカル塩における電 荷不均化	2013-3
薬師久彌, オルガ・ドロズドバ, 清水康弘,斎藤軍治, 河本充司,山本 貴	日本物理学会第68年次大 会	κ-BEDT-TTF 塩のラマン分光	2013-3
伊藤弘毅、伊藤桂介、 岩井伸一郎、山本 薫、 薬師久彌	日本物理学会第68回年次 大会	逐次相転移を示す電荷秩序絶縁体α'- (ET) ₂ IBr ₂ における光誘起相転移III	2013-3
土井正男	第4回 CMSI 産 官 学 連 続 研究会,東京 秋葉原	OCTA:オープンな計算科学ツールを目指して	2012-5
土 井 正 男	高分子学会,横浜	たたかう高分子物理学	2012-5
Masao Doi	KITP workshop on modeling of soft matter, University of California, Santa Barbara	Dynamical coarse graining – principle and applications–	2012-6
土 井 正 男	高分子学会主催 高分子 夏期大学,琵琶湖ホテル	高分子界面のレオロジー 高分子の粘着と摩擦	2012-8

講演リスト (平成24年度分)

	学 ム	頭 夕	松 丰年日
· 元 石	子 云	思 泊	元衣平月
Masao Doi	International Congress of Rheology, Lisbon, Portugal plenary lecture	Onsager's variational principle on soft matter rheology	2012-8
Masao Doi and Shunto Arai	Chinese soft matter group meeting, Guiyang, Guizhou, China	Skin Formation and Bubble Generation in the Drying Process of Polymer Solutions	2012-8
土井 正男	レオロジー学会、名古屋大 学	乾燥の科学 ― 高分子溶液の乾燥 ―	2012-9
Masao Doi	GelSympo2012, Tsukuba, Japan	Electro-mechanical coupling in ionic gels	2012-10
土井正男	日本接着学会表面処理技 術セミナー 名古屋市工業 試験所	ソフトマターの界面レオロジー	2012-10
土 井 正 男	MDOI2012 メルパルク名 古屋	生活の中のソフトマター物理	2012-11
Masao Doi	5th International Synposium on Advanced Engineering Materials, Loiser hotel Toyohashi, Japan	Modeling the drying process of a droplet of polymer solution on a substrate	2012-11
土井正男	J-Octa技術交流会 品川 東 京カンファレンスホール	高分子溶液の乾燥・現象・モデリング・シミュ レーション	2012-12
Masao Doi	NIMS workshop on liquid crystal and related topics, Daejong, Korea	Part 1 Brownian motion and viscoelasticity of rod-like polymers in isotropic solutions Part 2 Viscoelasticity of rod-like polymers in nematic solutions	2012-12
Masao Doi	Workshop on symmetry, bifurcation and order parameters, Newton Institute, Cambridge	Onsager's Variational Principle in Soft Matter Dynamics	2013-1
Masao Doi	Pre-IWEAYR8 Puhket Thai	Polymer physics Part 1 Polymer solution Part 2 Rubber Part 3 Gel	2013-1
Masao Doi	IWEAYR8 (8th International Workshop of East Asian Young Rheologists), Puhket Thai Keynote lecture	Contact line dynamics in polymer rheology	2013-2
A. Nakamura, T. Koyama, Y. Miyata, K. Asaka, H. Shinohara, Y. Saito	International Symposium on Carbon Nanotube Nano-electronics	Optical Functionality and Exciton Energy Transfer in Carbon Nanotube-Complex Sys- tem	2012-6
A. Nakamura, S. Shimizu, T. Koyama, Y. Miyata, H. Shinohara	31 th International Conference on the Physics of Semiconductors	Trion Dynamics in Hole-Doped Single- Walled Carbon Nanotubes	2012-7
T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, H. Ago, A. Nakamura	31 th International Conference on the Physics of Semiconductors	Dynamics of Photoexcited Carriers in Monolayer Epitaxial Graphene Probed by Photoluminescence in the Near-Infrared Region	2012-7

講演リスト (平成24年度分)

_

発 表 者	学会	題名	発表年月
小山剛史,伊藤由人, 吉田和真,吾郷浩樹, 岸田英夫,中村新男	第43回フラーレン・ナノ チューブ・グラフェン総合シ ンポジウム	単層エピタキシャルグラフェンの近赤外光領域に おける発光ダイナミクス	2012-9
恒川拓也,小山剛史, 安坂幸師,齋藤弥八, 岸田英夫,中村新男	第43回フラーレン・ナノ チューブ・グラフェン総合シ ンポジウム	ペリレン/カーボンナノチューブ複合系の光学特 性	2012-9
小山剛史, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会2012年秋季 大会	化学ドープされたポリチオフェンにおける近赤外 発光のダイナミクス	2012-9
恒川拓也,小山剛史, 斉藤 毅,安坂幸師, 齋藤弥八,岸田英夫, 中村新男	日本物理学会第68回年次 大会	カーボンナノチューブ―ペリレン複合系における 光励起状態の緩和ダイナミクス	2013-3
Masahiro Irie	Asian Photochemistry Conference, Osaka, Japan	Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals	2012-11
Masahiro Irie	Phenics International Network Symposium, Nantes, France	Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals	2012-11
Masahiro Irie	International Conference on Molecular Electronics (ElecMol 12), Grenoble, France	Photochromism of Diarylethene Single Molecules and Single Crystals	2012-12
Suehiro Iwata, Pradipta Bandyopadhyay, Sotiris S. Xantheas	第15回理論化学討論会, 仙台	The analysis of hydrogen bonding networks in several isomers of $(H_2O)11$ by the charge-tranfer and dispersion energies.	2012-5
Suehiro Iwata, Pradipta Bandyopadhyay, Sotiris S. Xantheas	International Congress of Quantum Chemistry, Boulder, USA	Charge-Transfer and Dispersion Energies in Water Clusters	2012-6
Suehiro Iwata	TACC2012, Paviam, Italy	Molecular interaction studied with the per- turbation theory based on the locally projected molecular orbitals	2012-9
岩田末廣	第6回分子科学討論会, 東京	分子錯体形成における電荷移動項と分散項の 競合・共同効果	2012-9
Suehiro Iwata	International Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Shanghai	Efficient BSSE-free Molecular Orbital Theory with Dispersion Correction	2013-3
小林義明, 市川晃大, 豊田真幸, 伊藤正行, 佐藤正俊	京都大学基礎物理学研究 所研究会「鉄系高温超伝 導の物理〜スピン・軌道・ 格子〜」	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ のFeAs面内異方性 - ⁷⁵ As-NMR-	2012-6
M. Sato, Y. Kobayashi, T. Kawamata, Y. Yasui, S. Suzuki, M. Itoh, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, M. Arai, and P. Bourges	Int. Conf. Magnetism, Busan	Superconducting Symmetry of Fe-based Systems Studied by Impurity Effects and Neutron inelastic Measurements (invited):	2012-7
K. Ohishi, S. Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, M. Itoh and M. Sato	Int. Conf. of Magnetism, Busan	Magnetism and Superconductivity in Rb _x Fe _{2-y} Se ₂	2012-7

講演リスト (平成24年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
Y. Kobayashi, A. Ichikawal, M. Itoh, and M. Sato	Int. Conf. Magnetism, Busan	In-plane Anisotropy of The Magnetic and Electric Properties of Fe Pnictide Ba (Fe _{1-x} Cox) ₂ As ₂	2012-7
Y. Kobayashi, S. Saiki, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato	Int. Conf. Magnetism, Busan	Phase separation of antiferromagnetism and superconductivity in the Fe selenide Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ observed by Rb NMR	2012-7
R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y.Nemoto, T. Goto, Y. Kobayashi and M. Sato	Int. Conf. Magnetism, Busan	Elastic Softening and Electric Quadrupole in Iron Pnictide Superconductor Ba (Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂	2012-7
M. Akatsu, R. Kurihara, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, T. Goto, K. Araki, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, Y. Kobayashi, and M. Sato	Quantum Criticality & Novel Phases, Dresden	Quadruple uctuation of iron-based supercon- ductor Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ²	2012-8
佐藤正俊, 梶本亮一, 池内和彦, P. Bourges, 鈴木一範, 小林義明, 伊藤正行	日本物理学会,横浜国立 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体の中性子非弾性散乱	2012-9
飯田健文, 鈴木一範, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体10-4-8相のFeAs層 AsPt層の役割— ⁷⁵ As, ¹⁹⁵ Pt核のNMR	2012-9
鈴木一範,飯田健文, 川股隆行,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体10-3-8相の ⁷⁵ As-NQR/NMR	2012-9
琴谷昇平, 斉木俊介, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	鉄系超伝導体A_x_Fe_2-y_Se_2_(A=アルカ リ金属)の磁性と超伝導	2012-9
豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	Ba(Fe _{1-x} Co ₂) ₂ As ₂ におけるFeAs面内異方性の Coドープ量x依存性— ⁷⁵ As NMR—	2012-9
琴谷昇平,小林義明, 伊藤正行	日本物理学会,横浜国立 大学	A15型Nb ₃ Sn _{1-x} Sb _x 超伝導体の ⁹³ Nb-NMR	2012-9
栗原綾佑, 荒木幸治, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	超音波による鉄ヒ素超伝導体Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ の電気四極子効果	2012-9
大石一城,琴谷昇平, 斉木俊介,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,横浜国立 大学	鉄系超伝導体Rb _x Fe _{2-x} Se ₂ における新たな磁性 状態	2012-9

講演リスト (平成24年度分)

講演	IJ	ス	ト	(平成24年度分)
HIJ 77 4				

登 表 老	学会	第 夕	登表在日
Hakuto Suzuki, T. Yoshida, S. Ideta, G. Shibata, K. Ishigami, T. Kadono, A. Fujimori, T. Yoshida, S. Ideta, G. Shibata, K. Ishigami, T. Kadono, A. Fujimori, K. Ono, E. Sakai, H. Kumigashira, M. Matsuo, T. Sasagawa, Y. Kobayashi and M. Sato	11 th A3 Foresight Program Joint Research on Novel Properties of Complex Oxides, Shanghai	Electronic Structure of Ba(Fe _{1-x} Mnx) ₂ As ₂ Studied by Photoemission and X-ray Absor- ption Spectroscopy	2012-11
栗原綾佑, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤 輝孝, 小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会新潟支部会 第41回例会,日本歯科大 学新潟生命歯学部	鉄ヒ素高温超伝導体 Ba(Fe _{L-x} Co _x) ₂ As ₂ の電気 四極子効果	2012-12
M. Akatsu, R. Kurihara, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, T. Goto, K. Araki, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, Y. Kobayashi, and M. Sato	Quantum Criticality & Novel Phases, Dresden	Quadruple fluctuation of iron-based super- conductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$	2012-8
K. Ohishi, S. Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, M. Itoh and M. Sato	IUMRS-International Conference on Electronic Materials	Magnetism and Superconductivity in Iron- Based Superconductor Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ Probed by Small Angle Neutron Scattering and Muon Spin Relaxation/Rotation	2012-9
K. Ohishi, S Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, M. Itoh, M Sato	Int. Small-Angle Scatter- ing Conf., Sydney	Superconductivity and Magnetism in Iron- Based Chalcogenide Superconductor $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ Probed by SANS and μ SR	2012-11
佐藤正俊	研究会「ARPES, 中性子 散乱、µSRを用いた強相関 系研究の最近の発展」,物 質構造科学研究センター	鉄系超伝導体への興味と問題点	2012-12
大石一城, 佐藤正俊, 名大院理, 琴谷昇平, 斉木俊介, 小林義明, 伊藤正行	日本中性子科学会, 京都 大学	鉄系超伝導体Rb _x Fe _{2-y} Se ₂ における新たな磁性 状態	2012-12
池内和彦, 梶本亮一, 佐藤正俊, Philippe Bourges, 小林義明, 鈴木一範, 伊藤正行	日本中性子科学会, 京都 大学	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体の中性子非弾性散乱	2012-12
飯田健文,井口基成, 鈴木一範,小林義明, 川股隆行,伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	鉄系超伝導体Ca ₁₀ Pt ₄ As ₈ (Fe _{1-x} Pt _x As) ₁₀ のFeAs 層, PtAs層の電子状態	2013-3

	学会		公 志在日
第二 第二 鈴木一範,飯田健文, 川股隆行,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	As-NMR/NQRから見た鉄系超伝導体 $Ca_{10}Pt_nAs_8(Fe_{1-x}Pt_xAs)_{10}のn=3と4の電子状態$	2013-3
豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ のFeAs面内異方性への不純 物効果	2013-3
琴谷昇平, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	A15型超伝導体Nb ₃ Sn _{1-x} Sbの核磁気緩和:Sb ドープ効果	2013-3
李 尚,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	$BaNi_2(Ge_{1-x}P_x)_2 \mathcal{O}NMR$	2013-3
鈴木博人,吉田鉄平, 出田真一郎,芝田悟朗, 門野利治,藤森 淳, 石上啓介,橋本,信, Donghui Lu, ZX.Shen,組頭広志, 小野寬太,松尾明寬, 笹川崇男,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会,広島大学	鉄砒素系超伝導体の電子状態におけるMnドー ピングの効果	2013-3
張 紀久夫	新学術領域メタマテリアル	Landau-Lifshitz の単一感受率理論	2012-8
Kikuo Cho	日韓メタマテリアルフォーラ ム	Metamaterial Study from Physics points of view; First-principle theory of electric, mag- netic, and chiral susceptibilities	2012-6
張 紀久夫	日本物理学会	Landau-Lifshitz の単一感受率理論	2013-3
Takao Mizusaki	NPCQS2012	NMR Studies of Si:P at low temperatures and high fields	2012-4
水崎隆雄	日本物理学会北陸支部特 別講演会	回転する超流動 ³ HeのTextureと量子渦	2012-12
水崎隆雄	福井大学遠赤外領域開発 研究センター国内共同研究 成果報告会	希釈冷凍機温度のmm波のESRとP-doped Si の動的核偏極	2013-3
K. Yoshihara	Science and Engineering for Sustainable Develop- ment, Nagpol, Ondia	Water condensation in air upon UV-light ir- radiation: Is there any relevance to the atmosphere?	2012-8
K. Yoshihara	Phys. Dept., IIT Madras	Reminiscence of an optical scientist: Some words for young students.	2012-8
K. Yoshihara	国立交通大学	Reminiscence of a molecular scientist: Some words for young students	2012-5

講演リスト (平成24年度分)

	平成25年5月15日 印 刷 平成25年5月15日 発 行
編 輯 兼 発 行 者	公益財団法人 豊田理化学研究所 豊 田 章 一 郎
	〒 480-1192 愛知県長久手市横道 41 番地の 1
発 行 所	公益財団法人 豊田理化学研究所 電話 〈0561〉63-6141(直通)
印 刷 所	名古屋市千種区不老町 名古屋大学生協印刷部