

# Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 67

2014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

目	次		
< 豊田理研フェロー > フェムト秒レーサー励起,白色光を伴う金属イオンの	還元反応	中島信	页 昭 1
タイマーモット絶縁体ĸ-(BEDT-TTF)2Cu2(CN)3のラ	マン分光	薬 師 久	彌 9
カーボンナノチューブ複合系の励起エネルギー移動	中村 新男 小山 剛史 恒川 拓也	」 岸田 英	夫 21
走査トンネル分光顕微鏡で見る高温超伝導体B12Sr2	CaCu <sub>2</sub> Oxの奇妙な渦糸芯	西田信〕	彦 31
超伝導機構の新しい展開 バレンススキッピンクと電	荷移動ゆらぎ	三宅和	正 41
水素化物と酸化物の化学結合の原子化エネルギーに	よる表現	森永正)	彦 51
< 豊田理研客員フェロー > 分子システムとしてつくる人工細胞 菅 男	系 正・鈴木 健太郎・栗原 顕輔	·豊田太!	郎 63
「生物とは何か?」の基本問題と生物科学の教科書		美宅成	樹 71
< 豊田理研スカラー > FIB/SEMを用いた衆色体内部構造の高解像度 イメ・	ージンク	高田英日	昭 75
高品質酸化グラフェン薄膜を利用したマルチチャネル	マイクロバイオセンサーの開発	根岸良	太 77
磁気アルキメデス効果を用いたマイクロ流路内でのス	フェロイドアレイ構築	秋山佳	丈 79
液晶材料の新奇界面現象の解明へ向けた精密熱分析	行手去の開発	佐々木裕	司 81
双極子——双極子相互作用を会合因子とした自己組織	化ポリマーのタンパク質安定化	森本展	行 83
シリコンナノビーム共振器による架橋カーボンナノチュ	ーフの発光増強	加藤雄一	郭 85
シングルリード量子ドットプローブを用いた半導体微約	田材料中の局所電子状態の評価	大塚朋」	廣 87
りん光色素を用いたマイクロスケール気体流の圧力分	布計測法の開発と現象解明	松田 亻	佑 89
1分子がん診断に向けたDNAの病理学的顕微鏡検	査チップの開発	小野島大会	介 91
窒化物半導体GaInN/AlInN ヘテロ構造の巨大分極	効果によるモノポーラLED の実現	見	

竹内哲也 93

ウルトラミクロ孔を有するアロフェン中空ナノ粒子の構造制御と高機能複合化に向けた基礎的研究 荒川修一・岡本正巳 95

二酸化炭素を用いたコバルト触媒による酢酸プロパルギル類のカルボキシル化反応	藤原哲晶	97
孤立微小液滴内の生体分子に対する 高速イオンビーム分析法の開発	間嶋拓也	99
形態形成理解のためのマイクロデバイス内における毛細血管網の再構築	横川隆司	101
ハミルトン力学に基づく電子機械システムのための制御と設計	藤本健冶	103
純有機磁性液晶の液晶温度範囲の拡大	内田幸明	105
エタノールアミンの特異な性質を利用したエステルからのアルデヒド合成	喜多祐介	107
< <b>特 定 課 題 研 究 &gt;</b> 水素を新しいエネルギー原とする新領域の構築	樋口芳樹	109
< 豊田理研懇話会 > 数学の研究と醍醐味について abc 予想について	森 重文 山下 剛	117 117
ゲノム(DNA)の偶然と必然	松原謙一	121
オカッパリ深海研究	出口 茂	127
論文リスト		131
講演リスト		136

# CONTENTS

< Fellow >		
Ionic Valence Change of Metal ions in Solution by Femtosecond Las	ser Excitation	
Accompanied by White-Light Laser	Nobuakı NAKASHIMA	1
Raman spectroscopy of dimer-Mott insulator $\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (Cl	N) <sub>3</sub> Kyuya YAKUSHI	9
Excitation Energy Transfer in Single-Walled Carbon Nanotube Com Arao NAKAMURA, Takeshi KOYAMA,	posites Takuya TSUNEKAWA, and Hideo KISHIDA	21
Curious Vortex Cores of High-temperature superconductor B12Sr2Ca Tunneling Spectroscopy and Microscopy	Cu2O, probed by Scanning Nobuhiko NISHIDA	31
New Developments of Superconducting Mechanism Valence Skippi Fluctuations	ng and Charge-Transfer Kazumasa MIYAKE	41
Atomization Energy Expression of the Chemical Bond between Atom and Oxides	ms in Hydrides Masahiko MORINAGA	51
< Visiting Fellow > Artıficıal Cell Constructed as a Molecuar System Tadashı SUGAWARA, Kentaro SUZUKI, Kensuke KURIHA	RA, and Taro TOYOTA	63
Biological Science Textbook for The Fundamental Problem of Biolog	gy Shigeki MITAKU	71
< Scholarship > High resolution imaging of inner chromosome structure using FIB/S	EM Hıdeakı TAKATA	75
Development of multi-channel biosensor using reduced graphene oxic prepared by thermal treatment in ethanol vapor	ide films Ryota NEGISHI	77
Spheroid Array Formation in Microchannel Based on the Magneto-A	Archimedes Effect Yoshitake AKIYAMA	79
High-Resolution Calorimetry for an Orientational Transition in a Ne Crystal Induced by Surface	matıc Lıquıd Yujı SASAKI	81
Design of self-assembled polymers based on dipole-dipole interaction	n for proteın Nobuyukı MORIMOTO	83
Enhancement of light emission from suspended carbon nanotubes by nanobeam optical resonators	y silicon Yuichiro KATO	85
Probing local electronic states in semiconductor micro structures uti quantum dots	lızıng sıngle-lead Tomohıro OTSUKA	87

89
91
93
95
97
99
101
103
105
107
107
109
131
136

# フェムト秒レーザー励起、白色光を伴う金属イオンの還元反応

中島信昭\*

Ionic Valence Change of Metal ions in Solution by Femtosecond Laser Excitation Accompanied by White-Light Laser

Nobuaki NAKASHIMA\*

#### Abstract

Three lanthanide ions  $(Ln^{3+})$ , Ln=Eu, Sm, and Yb, and two transition metals, Fe<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup>, were found to be reduced to the corresponding  $Ln^{2+}$ , Fe<sup>2+</sup>, and Ag<sub>n</sub> in methanol or aqueous solution upon irradiation with intense femtosecond laser pulses. The major excitation wavelength was 800 nm and single-photon-non-resonant with the electronic transitions of metal ion solutions. Laser pulses with wavelengths of 970, 1190, and 1930 nm were used for particular cases. Whenever the white-light laser was generated, the reductions were observed. The reduction mechanisms would be explained in terms of self-focusing, solvated electron formation followed by the reduction. The electron ejection under focused beam conditions in solution has been known to be accompanied by white-light laser. In an exceptional case of Fe<sup>3+</sup> at 800 nm, two-photon excitation of the charge transfer state followed by the reduction would be operative. Fe<sup>2+</sup> was detected even with an intensity lower than the threshold of the white-light laser generation.

## 1. はじめに

フェムト秒レーザーパルスを媒体に集光照射すると細 い線状に光強度の強い部分ができる.これをフィラメン テーションといい、空気中での現象は特に詳しく研究さ れレビューされている.1) フィラメンテーションに起因 した多くの興味深い現象が見出されている. それらは 雨,雪の生成,<sup>2)</sup>レーザー波長の赤外領域,THz領域への 変換などである.3) 筆者らはフェムト秒レーザーフィラ メンテーションを溶液中の化学反応にも応用できること を初めて示した.<sup>4)</sup> メタノール溶媒中のEu<sup>3+</sup>が白色レー ザーの発生を伴いながらEu<sup>2+</sup>に還元された.これに続い て, Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>反応を見出した.<sup>5)</sup>励起波長の800 nm はこれら3<sup>+</sup>イオンの電子遷移に対して非共鳴である.こ の還元反応はフェムト秒フィラメンテーションによる溶 媒のイオン化. すなわち電子放出により誘起された反応 として説明できる.反応と同時に白色光が見られたが. これはフィラメンテーションが起きた際に入射レーザー 光の一部が変換されたものと考えられる。筆者らはすで にこのような反応は「放射線化学で見られる反応に似て いる.」ということを示唆している.4) この流れで, 最近 のフェムト秒フィラメントに関連した二つの論文につい

2014年3月1日 受理 \*豊田理化学研究所フェロー て紹介しておく.一つはベンゼン一水界面からの,フェ ムト秒レーザープラズマ生成の下での炭素粒子の生成,<sup>6</sup> もう一つはフェムト秒フィラメントを発生させ癌治療に 応用した例である.照射領域の入り口,出口でのダメー ジを避けながら癌には極めて高いdose ratesを適用でき るという.<sup>7)</sup>

本論文では金属イオンの還元について上記二例に加 え、更に他の金属イオンに展開することにより、フェム ト秒レーザー励起による金属イオンの還元が一般的現象 であることを示す. これらの金属イオンの反応は単純な 酸化還元反応であるので、上述の溶媒中のベンゼンの反 応、癌治療にも反応機構の解明に参考になると思われ る. ここでは三番目のランタニドイオンとして、Yb<sup>3+</sup>、 新たに二つの遷移金属イオン,Fe<sup>3+</sup>とAg<sup>+</sup>を取り扱う. それぞれ、還元されたイオンは特徴ある吸収スペクトル で観測できる. 可視部でスペクトル変化がある場合は レーザーパルス照射中に試料の色の変化ではっきりと観 測できた. 溶液中でのEu<sup>3+</sup>の反応は光学ガラス中での フェムト秒レーザーによるEu<sup>2+</sup>の生成と類似性がある. その反応では電子が放出され、Eu<sup>3+</sup>イオンが電子補足中 心の役割を果たすことが示唆されている.<sup>8.9)</sup>フィラメン テーションに起因する反応は金属イオンと電子との溶液 中における放射線化学の反応に似ており、実際、γ-線照 射により電子を生成でき,その電子はEu<sup>3+</sup>をEu<sup>2+</sup>に還 元できる.<sup>10,11)</sup> 放射線化学の分野で分子を含む金属イオ ンと電子との反応速度は詳しく研究されおり,1500以 上の例が蓄積されている.<sup>12,13)</sup> これらはフィラメンテー ションに起因する反応の起き易さを推定する上で重要な データとなる.

本論文では次の点を明らかにしようとしている.

i) ランタニドイオンの第三の例としてYb<sup>3+</sup>溶液を実験に用いた.Yb<sup>3+</sup>系は他のランタニドイオンの系Eu<sup>3+</sup>とSm<sup>3+</sup>の反応と似ているであろう.これら三つのイオンは溶媒和電子と早い反応速度定数を示すという共通点がある.

ii) 我々はこのレーザー還元反応を二つの遷移金属イ オンFe<sup>3+</sup>とAg<sup>+</sup>に拡張することを試みる.

iii) 無機化合物の系では電荷移動吸収 (CT) 帯が紫外, 可視部にあり、酸化還元反応はそのCT帯への励起で誘 起でき、1光子あるいは多光子励起とそれに続く還元反 応が含まれるであろう.実際三つのランタニドイオンで は光化学的に活性なCT帯を持ち、1光子、2光子のCT帯 励起で還元されることがすでに知られている.<sup>5, 15, 16, 17, 18)</sup> 遷移金属の系としてFe<sup>3+</sup>蓚酸錯体を用いた.この錯体は 化学光量計として使われてきており、19.20)その光反応機 構は詳しく研究されてきた.<sup>21,22,23,24)</sup> CT帯は400 nm以 下にあり694.3 nm レーザーで2光子活性である.<sup>25)</sup>従っ て,Fe<sup>3+</sup>蓚酸錯体は800 nmフェムト秒パルスに対して も2光子活性であろう.より長波長の1190 nmでは2光 子でCT帯に届かないから、2光子励起を抑えることが できるであろう.しかし、3光子吸収は起こりうる.例 えば有機化合物では白色光生成の閾値より弱いレーザー 強度のところで、5-7光の多光子吸収を調べらることが できている.<sup>26,27)</sup>

iv)電子放出が初期過程と考えられる.実際,フェム ト秒レーザー励起で溶媒のレーザー破壊が起きる強度条 件では,金,銀の微粒子生成が報告されている.<sup>28,29,30)</sup> ここでは,フェムト秒レーザー照射の場合で,溶媒の レーザー破壊が起きないが,白色光を伴うレーザーの強 度領域で同じような反応が見られるかどうかを調べる. 白色光を伴うレーザーの強度領域では電子放出が起きる と考えられるからである.結局,放射線化学で見られる 反応に似ている.関連して,ここで取り扱っている系も 含め,多くの金属イオンの還元反応は放射線化学の分野 で調べられている.<sup>12,13,14)</sup>  $\gamma$ -線照射による $Ag^+$ 系の反応 があり, $Ag_n^+$ 微粒子の生成が報告されている.<sup>31)</sup>

#### 2.実 験

Yb<sup>3+</sup>系の実験では中心波長800 nmの直線偏光のフェ ムト秒パルスを用いた.<sup>32)</sup> レーザーパルスはチタンサ ファイヤレーザーシステムAlpha 100/XS, Thales Laser,から繰り返し100 Hzで得た.パルス幅は変換限 界で43 fsであった. そのパルス幅はシングルショット 自己相関計(Thales, TAIGA)で測定した. 平均出力は パワーメーター Gentec eo, PS-310Bを用いた. 中心波 長970,1930 nmの赤外パルスはパラメトリック発振お よび、 増幅器 (Quantronix, TOPAS) で 800 nm の 基本 波から変換した.スペクトル幅は970 nmパルスで約40 nm, 1930 nm パルスで 80 nm であった. パラメトリック 変換器から得られた赤外パルスは数枚の誘電体多層膜ミ ラーで反射し、他の波長成分を落とした.赤外パルス幅 は約130 fsと推定している. この値は1400 nmパルスを 2次自己相関計(APE, PulseCheck)で測定し得た. 試 料セルは $0.16 \text{ cm}^3 \text{Yb}^{3+}$ 溶液で2 (width) × 4 (depth) × 20 (height) mm<sup>3</sup>の石英製である.フェムト秒レーザーパル スはセルの0.4 cm方向に入射し、照射後、Yb<sup>2+</sup>の吸収 は同じくセルの0.4 cm方向で測定した.

Fe<sup>3+</sup>とAg<sup>+</sup>系の実験では800および1190 nmパルスを励起光として用いた.<sup>33)</sup>Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>レーザー (Coherent, Verdi)の第2次高調波(SHG)で励起され たチタンサファイヤレーザーの発振器(Coherent, Vitesse)から得られたパルスをNd<sup>3+</sup>:YLF laser (Coherent, Evolution)でポンプする再生増幅器 (Coherent, Legend)で増幅した.出力は2.4 W,パルス 幅100 fs fwhm,繰り返し1 kHz,中心波長800 nmで あった.1190 nmパルスはパラメトリック発振,増幅器 (Coherent, OPerA)で基本波800 nmら変換して得た. スペクトル幅は30 nmであった.平均出力はホトホトダ イオード(THORLABS PDA50B)とパワーメーター (Gentec TPM310)の組み合わせで測定した.

焦点距離200 mmの平凸レンズでEu<sup>3+</sup>系の場合のみ焦 点の20mm手前に試料セルを置き,4)そのほかの試料で は焦点に試料を置いた. 生成物のYb<sup>2+</sup>は367 nmにピー クを持つ<sup>17)</sup>Yb<sup>2+</sup>の吸収スペクトルで検出した.鉄イオ ンの実験では蓚酸第2鉄カリウムの0.3 cm<sup>3</sup>の0.1-0.2 M of Fe<sup>3+</sup>溶液を照射した. 1190 nmパルスに対して, 試料 セルは5 (width) × 10 (depth) mm<sup>2</sup>の底面積を持つ石英 セル,800 nmパルスに対してはプラスティックセルを 用いた.および,生成したFe<sup>2+</sup>イオンの検出は標準の化 学光量計の方法を用いた.<sup>20)</sup> すなわち照射後, Fe<sup>2+</sup>イオ ンは1,10-フェナンスロリンと錯体を形成させる. その 錯体は510 nmにモル分子吸光係数1.1×10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>を 持つ. 本実験ではFe<sup>2+</sup>錯体の吸収を520 nmで測定した. 分光 光 度 計 は Biochrom CO7500 Colourwave および Shimadzu UV 3600を用いた. 1190 nmでの実験では励起 赤外光の試料による吸収を最小にするため、tris(oxalate) ferrate (III) trihydrate  $(K_3Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O)$  (Wako Chemicals) をD<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶媒を用いた. Ag<sup>+</sup>イオンの 水溶液では文献に従い,<sup>31)</sup>Ag<sup>+</sup>イオンの濃度は6×10<sup>-3</sup>M に0.01 Mポリアクリレートのナトリウム塩, PANa (MW:2100)を加え, 0.13 M 2-プロパノール水溶液と した. Fe<sup>3+</sup>とAg<sup>+</sup>試料は空気飽和の条件である. YbCl<sub>3</sub>・ 6H<sub>2</sub>O (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Yb<sup>2+</sup>の溶 存酸素による酸化 (Yb<sup>2+</sup>→Yb<sup>3+</sup>)を抑えるため脱ガス し, 1気圧の窒素を加えた. Yb<sup>3+</sup>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で分子 吸光係数は0.6 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>の吸収があった.<sup>17)</sup>

#### 3. 結 果

# 3-1 Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup> and Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>反応に続き, 第三 のランタニドイオンのYb<sup>3+</sup>→Yb<sup>2+</sup>反応の場合

三つのランタニドイオンのエネルギー準位と励起波長 を図1に示した.この図は4f電子のエネルギー準位,<sup>14)</sup> 電荷移動(CT)状態,<sup>34)</sup>さらに発光寿命<sup>17,35)</sup>の文献値を 組み合わせている.800 nmフェムト秒パルス励起での Eu<sup>3+</sup>とSm<sup>3+</sup>のイオンの原子価変化の実験はすでに報告 しているが,<sup>4,5)</sup>Yb<sup>3+</sup>イオンの系は第三の活性なランタニ ドイオンとして,800 nmのパルスに加え970,1930 nm のパルス励起を行った.800 nmは三つの系でエネル ギー準位に対し非共鳴,970,1930 nmの場合はYb<sup>3+</sup>イ オンの4f電子準位に対し,1光子,および,2光子共鳴 である.対イオンが塩化物イオンの場合,紫外部に位置 しているCT状態は光活性であり,それらが1光子また は段階的に2光子で励起された場合にはそれぞれの2価 (Ln<sup>2+</sup>)に還元される.<sup>5,15,16,17,18)</sup>高強度レーザーパルス によるランタニドイオンの還元を議論する際にはCT状



**Fig. 1.** Energy levels and excitation wavelengths of the lanthanide Ln<sup>3+</sup> systems. The major excitation wavelength 800 nm is single-photon-non-resonant with the electronic levels, as shown by the longest vertical arrows. For the Yb<sup>3+</sup> system, 970 nm and 1930 nm are the resonant wavelengths. The photoreactive charge transfer (CT) levels are indicated with the gray areas in the UV region. The emission lifetimes in methanol are indicated.

態への多光子励起が含まれてはいないかどうか,考える 必要がある.

図2は800 nmパルスによるYb<sup>2+</sup>イオンの出現を示し ている.  $1.8 \times 10^5 ショットの照射により367 nm にピー$ クを持つYb<sup>2+</sup>イオンスペクトルが得られた. スペクトルの形状はUV光照射で得られたもの<sup>17)</sup>と同じであった. Yb<sup>2+</sup>イオンのスペクトルは970 nm 130 fsパルス $<math>1.8 \times 10^5 ショット励起, 3-40 \mu$ Jのパルスエネルギー, 1930 nm の4-10  $\mu$ Jのパルスエネルギーの場合にも観測 された. 図1に示したように中心波長970 nmのフェム ト秒パルスは<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ← <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>遷移に共鳴している. この遷移 の吸収ピーク波長は975 nmであるが, スペクトル幅は 70 nmである. これに対しレーザーパルスは40 nmの幅 を持っているので, 両者は重なっている. ただ, この遷 移は双極子禁制で, メタノール中でモル分子吸光係数は 2.6 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>と小さい. 1930 nmパルスは2光子共鳴し ていると見なすことができる.



Fig. 2.  $Yb^{2+}$  absorption spectra appear around 367 nm by irradiating an  $Yb^{3+}$  system of 0.1 M of  $YbCl_3 \cdot 6H_2O$  with 0.5 M of 15-crown-5-ether in methanol with  $1.8 \times 10^5$  shots of 800-nm and 43-fs pulses. The pulse energies are indicated.

図3はYb<sup>2+</sup>の濃度と照射パルスエネルギーとの関係を 示す.次の2つの特徴がある.i)Yb<sup>2+</sup>の出現の閾値は 2-5µJであり,励起波長800と970 nm励起で特別な差 は見られない.これらの結果は入射エネルギーに対する 生成効率が二つの波長でおよそ同じであることを意味し ている.ii)対数表示のレーザー強度,Yb<sup>2+</sup>の吸光度の プロットから傾きが約1.7 (800 nmパルス), 1.8 (970 nmパルス)であり,これにも大きな差はない.

多光子吸収でCT状態に(<280 nm)励起するには, 800 nmパルスの場合3光子,970 nmパルスの場合4光 子,1930 nmパルスでは数光子以上必要である.(さら にIV-2で議論).図3の結果はCT準位への多光子励起を 支持していない.Yb<sup>2+</sup>への変換効率は両波長,800と 970 nm励起で大きな差は見られず,対数プロットの傾 きもCT状態への多光子吸収を支持していない.さらに 1930 nm励起ではCT状態への多光子吸収であれば,効 率は極端に小さくなってよいが,この場合も800 nm励



0.8(O), 0.97(■) µm Laser/µJ

Fig. 3. a) Yb<sup>2+</sup> formation as absorbance at 367 nm for a 0.4 cm cell length after 1.8×10<sup>5</sup> shots of irradiation of 0.1 M of YbCl<sub>3</sub> • 6H<sub>2</sub>O with 0.5 M of 15-crown-5-ether in methanol.
○: At a wavelength of 800 nm with a duration of 43 fs
■: At a wavelength of 970 nm with a duration of 130 fs. The arrow indicates the range where white-light laser was visually seen with a 43-fs pulse at 800 nm.

起の場合と同様,マイクロジュールの照射エネルギー領域でYb<sup>2+</sup>の生成を観測できた.

白色光がセルの20 cm後方に置いた白い紙の上で目視 できるが、その閾値は800,970 nmの両波長のパルス励 起でおよそ3μJであった。白色光のスペクトルは本質的 には報告されているもの<sup>36,37,38)</sup>と同じである。3–10μJ の照射エネルギーではスペクトル幅は狭く、およそ100 nm程度であったが、20μJの照射エネルギーでは可視部 全体にスペクトルは広がった。

Yb<sup>2+</sup>生成の閾値は白色光生成の閾値と同じだと見なす ことができる. 白色光の生成は電子生成を示唆してい る. 電子は放出された直後, 1 ps以内に水中で溶媒和さ れ, 溶媒和電子,  $e_{sol}^{-}$ , の状態になるであろう.<sup>39)</sup> 従っ て,  $Ln^{2+}$ 生成の機構として次のように推論できる, ここ でLn=Eu, Sm, Ybである.

$$CH_{3}OH \xrightarrow{hhv} CH_{3}OH^{+} + e_{sol}^{-},$$

$$Ln^{3+} + e_{sol}^{-} \rightarrow Ln^{2+}$$
(1).

# 3-2 遷移金属イオンの最初の例としてのFe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2</sup> 反応

 $Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-}$ 錯体の光酸化還元反応は化学光量計とし て使われてきた. Parkerらが $Fe^{3+}$ から $Fe^{2+}$ の光還元反応を 感度の良い化学光量計として利用できることを示した.<sup>19)</sup> その反応は詳しく研究され,光化学のハンドブックには 254–436 nmの範囲で反応収量がまとめられている.<sup>20)</sup> 全体の反応は次のように表すことができる:<sup>21,22,23,24)</sup>

$$2[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{hv} 2[Fe^{2+}(C_2O_4)_2]^{2-} + 2CO_2 + C_2O_4^{2-}$$
(2).

反応はCT励起過程を含み、CO<sub>2</sub>•<sup>-</sup>ラジカル/溶媒和 電子( $e_{sol}$ )の放出、それに続く主としてCO<sub>2</sub>•<sup>-</sup>ラジカ ル、 $e_{sol}$ と親のFe<sup>3+</sup>錯体が反応しFe<sup>3+</sup>はFe<sup>2+</sup>へと分子間 電子移動する.Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>錯体の酸性水溶液での吸収 スペクトルは図4に示すように紫外域にCT吸収帯を持 ち、そのショルダーは280 nmで5×10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>の係数 を持つ.<sup>21)</sup>可視部には幅の広い吸収、d-d遷移と言われ ている、があるが、図にはその吸収係数は1 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>程 度と弱すぎて明示することできない、光生成物のFe<sup>2+</sup>は *o*-phenanthroline 錯体として検出できる.<sup>20)</sup> その吸収ス ペクトルは図4に示すように広く、またモル分子吸光係 数は510 nmで1.1×10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>と大きい.

図4における試料セルの写真は800 nm フェムト秒パ ルス励起による試料溶液の色の変化を示している. 試料 溶液の色はレーザー光照射前では黄色を示した. これは K<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の400 nm 付近の弱い吸収によるものであ る. レーザーエネルギー 12 $\mu$ J/パルス, パルス幅100 fs, 1 kHzで5分照射し, さらに*o*-phenanthrolinを加える と溶液の色は赤となった. この場合, 540 nm の波長でも 吸光度は1.0となった. 詳しい結果は図5に示すとおりで ある. レーザー照射エネルギーは0.2–12 $\mu$ J/pulseで0.25– 30分間照射した. 縦軸のスケールはFe<sup>2+</sup>(*o*-phen)<sup>2-</sup><sub>3</sub>の濃 度を1 cm セルで520 nm における1分あたりの吸光度で 表している. 点線は対数グラフに対し傾き2.0を持つ. このガイドラインからのずれが10 $\mu$ J/pulseの手前から 始まっている.

対数表示に対する傾き2.0は2光子励起,それに続く Fe<sup>2+</sup>への還元を支持している.実際,この系では694.3 nmのルピーレーザーを用いた2光子励起,それに続く Fe<sup>2+</sup>への還元が報告されており,その2光子吸収係数は  $1.5 \times 10^{-50}$  cm<sup>4</sup>s/photonであるという.<sup>25)</sup> 今回の800 nm 励起の場合も同じ反応機構であると思われる.



**Fig. 4.** The solid line is the absorption spectrum of  $\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  in acidic water in the UV region with a light yellow color, and the broken line represents  $\text{Fe}^{2+}(o\text{-phen})_3^{3-}$  in the Vis region. Femtosecond pulse irradiation of the 0.1 M K<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solution turns the yellow color to red. The dotted square is a guide for the sample cell. The vertical arrow with a dotted line is a wavelength of two-photon of 800-nm pulse.



Fig. 5. Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> conversion on irradiation with 800-nm, 100-fs laser pulses of 0.1 M K<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aqueous solution. The vertical scale represents log (absorbance) at 520 nm for 1 cm cell length per 1 min of Fe<sup>2+</sup>-*o*-phenanthroline complex and the horizontal scale is log (laser energy in a unit of µJ/pulse). An arrow with WL is a region of energy where white-light laser was visually seen and an arrow with BD shows an energy region where bright spots were occasionally observed visually.

図6は1190 nm レーザーパルスを用いた場合の結果で ある. レーザー照射エネルギーは1.3–12  $\mu$ J/pulse, 5分 から751分照射し,縦軸は1分あたりに規格化した520 nmにおける吸光度である.最も小さい値は1.45  $\mu$ Jの レーザーパルスを751分照射し,吸光度として0.00を得 た.この場合1分あたりの最大値として,0.005/751= 6.7×10<sup>-6</sup>と評価した.還元の機構は800 nm励起の場合 と異なり,次に示した観測結果 i), ii)から,溶媒のイ オン化,それに続く電子補足の反応であると推定した.

i) 観測値すべてにフィットできる単純な直線は引け ない. 白色光が観測できるエネルギー領域以下でFe<sup>2+</sup>へ の還元効率は急激に下がる.

ii) 励起エネルギーが数マイクロジュールのとき, Fe<sup>2+</sup> への変換は800 nm励起の場合に比べ約1/10であった.
 これは3光子吸収で期待される変換効率の約30倍である.(詳しい議論は議論N-2)

3-3  $Ag^+ \rightarrow Ag_n^+$ 

銀イオンはγ線励起で還元され、ポリアクリレート塩 を含む水溶液で銀微粒子を生成することが知られてい る.<sup>31)</sup> この場合の還元剤はγ線照射により生成された溶



Fig. 6. Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> conversion on irradiation with 1190-nm, 100-fs laser pulses of 0.1M K<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aqueous solution. An arrow with WL is a region of energy where white-light laser visually seen.



Fig. 7. A spectral change due to  $Ag^+ \rightarrow Ag_n^+$  formation on irradiation with 800-nm femtosecond laser pulses.

媒和電子である. 銀クラスターのサイズにより照射後, 試料溶液は赤,緑,青を呈するとされている.フェムト 秒パルス励起でも溶媒和電子を生成できるから銀イオン を含む溶液は、フェムト秒パルス励起で銀微粒子の生成 を期待した.図7はフェムト秒パルス励起による銀イオ ンを含む系の色の変化を示す.

溶液は $6 \times 10^{-3}$  MのAgClO<sub>4</sub>, 0.01 M PANa, 0.13 M 2-プロパノールを含み, 照射前は可視部に吸収はない. 0.3 mlの溶液を100 fs,  $5 \mu$ Jのパルス, 1 kHzで10 min 照 射した. 色は濃い茶色となり, 可視部全体に吸収があ り, 450 nm付近にスペクトル幅のひろい瘤があらわれ た. レーザー照射中には茶色の煙のようなものがみえ た.

レーザーパルスエネルギーが2–10µJの時白色光が見 えた. 5µJ/pulseでは明るいスパークが時々見られた. 鉄の系では10µJ以下ではスパークは見えなかった. し たがってクラスターが誘起する破壊が起きているものと 思われる. 銀クラスター存在中での白色光の研究があ り,そこでは50 fs,800 nm レーザーパルスを170 nm レンズで集光,3µJ/pulseのとき白色光が観測されてい る.<sup>40)</sup> 銀クラスターの440 nmの吸収と入射レーザー強 度の対数プロットでは傾きがおよそ1.5となった. 照射 前の吸収スペクトルは350 nm以下から始まるので銀粒 子生成は800 nmパルスの2光子吸収機構でなく,溶媒 和電子との反応と思われる.

#### 

4-1 白色レーザーを伴う溶媒和電子 e<sub>sol</sub>による還元

三つのランタニドイオン(Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)と二つの 遷移金属イオン(Fe<sup>3+</sup>とAg<sup>+</sup>)は白色レーザー発生を伴 うレーザー照射条件でそれぞれ相当するイオンに還元さ れることを見出した.Fe<sup>3+</sup>の800 nmパルス励起の場合 は2光子吸収機構と推定できるが、1190 nmパルス励起 でFe<sup>2+</sup>が生成する場合を含めて、共通の機構を図8に示 した.高強度フェムト秒レーザーと液体との相互作用は よく研究されている.<sup>36,37,38)</sup>簡単には、入射レーザー



Fig. 8. Schematic diagram of the reduction of Me<sup>3+</sup>→Me<sup>2+</sup> and/or Ag<sup>+</sup>→Ag under IR femtosecond laser pulse accompanied by white-light laser.

ビームは集光レンズと媒体の非線形屈折率n<sub>2</sub>で集光され る.高強度レーザー場ではイオン化が起き,電子が放出 される.電子は低い屈折率を持つため,ビームをデ フォーカスする役割を果たす.このより大きい屈折率と より小さい屈折率がバランスし,フィラメントと呼ばれ る狭い領域で高い光強度領域が作られ維持される.フィ ラメント内におけるピーク強度は電子放出可能な約10<sup>13</sup> Wcm<sup>-2</sup>に維持される.と同時にレーザーパルスは急峻と なり,自己位相変調を引き起こす.すなわち,入射光の 一部は白色レーザーに変換される.白色光への変換は フェムト秒パル励起で,タイトな集光条件でなければバ ルクの破壊 (BD) に先行できる.上述のイオン化に伴 うデフォーカスの後,再収束,即ち,多重フォーカスの 現象が観測されている.<sup>38)</sup>

ー旦電子が放出されると、周囲のメタノールあるいは 水が配向緩和して溶媒和電子 ( $e_{sol}$ ) となる. この電子が  $Me^{3+}$ あるいは $Ag^+$ により補足される. 図8の還元反応は スキーム (1), (3), (4), および (5) で示されている. 三 つのランタニドイオンの場合はスキーム (1) で示した. イオン化と溶媒和電子の生成が最初のステップ、スキーム (3) であり、その後1190 nmパルス励起の $Fe^{3+}$ ,  $Ag^+$ の系 では (4), (5) で電子が補足 (還元) されると考えられる.

 $CH_{3}OH/H_{2}O \xrightarrow{hhv} CH_{3}OH^{+}/H_{2}O^{+} + e_{sol}^{-}$ (3),

 $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} + e_{sol}^{-} \rightarrow [Fe^{2+}(C_2O_4)_3]^{4-}$ (4),

$$Ag^+ \rightarrow Ag, Ag^+ + Ag \rightarrow Ag_2^+, \dots \rightarrow Ag_n^+$$
 (5).

スキーム (3) に引き続き, 蓚酸 $Fe^{3+}$ がスキーム (4) で還 元される.スキーム (4) で示された $e_{sol}$ と $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-}$ 反応は $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-}$ の1光子励起で,  $1.2 \times 10^{10}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> の反応速度を持つとして議論されている.<sup>24)</sup> この速度 は,  $e_{sol}$ とは効率のよい反応であることを示している. 媒体メタノール/水のイオン化のバンドギャップはメタ ノールで6.2 eV<sup>38)</sup>水では6.5 eV<sup>41)</sup>であるから, 800 nm の光パルスでは5個の光子が必要である.

溶媒がイオン化された後,いくつかの現象が続く.結局, e<sub>sol</sub>の約半分が金属イオンと評価している.イオン 化された直後電子は1ps以下でe<sub>sol</sub>に緩和する.<sup>39)</sup>次の 現象は親のカチオン分子とe-sulと再結合反応 (geminate recombination) であろう. ピコ秒の時間領域での水の イオン化に続く再結合反応の研究がなされている.<sup>42)</sup>電 子が溶媒和されたあと、40-50%の電子が親イオンとお よそ60 ps内に再結合反応を起こす.言い換えると50-60%のe<sub>sol</sub>が初期ペアーから抜け出すことになる.抜け 出した電子は高い確率で金属イオンと反応する. e-sol 金属イオンとの反応速度定数は放射線化学の分野で蓄積 されていて,<sup>12)</sup>それらは1-5×10<sup>10</sup>  $M^{-1}s^{-1}$ である.という ことは0.1 Mの金属イオンでは反応時間は0.2-10 nsと 予想される. 主たる競争している反応は酸素との反応で ある.  $e_{sol}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ で速度定数は $2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ , これ は175 nsの反応時間, e<sub>sol</sub> + e<sub>sol</sub>の過程では速度は6×10<sup>9</sup>  $M^{-1}s^{-1}$ とされており、これは100 nsの時間スケールに相 当する.この評価ではフィラメント中で10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>の電 子, 濃度にして[e<sub>so</sub>]~1.7×10<sup>-3</sup> M,<sup>36)</sup>空気飽和系の酸素 濃度として[O<sub>2</sub>]~1.7×10<sup>-3</sup>Mを想定している. 結論と して主反応はe<sub>sol</sub>と金属イオンとの反応は生成した電子 のうち約半分が0.1 Mの金属イオンでトラップされるこ とを示唆している. Eu<sup>3+</sup>の場合, 一応0.2とトラップ効 率を評価したが,4より正確な評価のためにはフィラメン トで生成する電子の数、フィラメントの数の詳しい情報 が必要である.

#### 4-2 2光子吸収に続く還元反応

Fe<sup>3+</sup>系の800 nmパルス照射では2光子でCT状態へ励 起され,続いて,その励起状態から通常の光化学反応, スキーム(2)が進むものと考えられる.Fe<sup>2+</sup>の生成は 図5に示すように傾き2.0を保ちながら,白色レーザー の閾値に関係なく,それ以下のレーザーエネルギー領域 から観測できている.

800 nmパルス励起では変換効率(生成したFe<sup>2+</sup>の数 を入射した光子数で割ったもの)は0.052であった.入 射レーザーエネルギーが10μJの時、レーザー光は水の 場合に比べ10%余計にFe<sup>3+</sup>溶液に吸収されることを計 測した.1光子のFe<sup>3+</sup>錯体の光反応収量は1.13 (392 nm)-1.14 (405 nm)<sup>20)</sup>との報告がある. 0.1 (800 nmの 光パルスの吸収された割合)×1.13 (励起されたCT状態 で405 nmでの反応収量)/2 (2光子)=0.057が得られる. これは観測された0.052に近く、反応が2光子で起こっ ているとして合理的である.2光子吸収係数は694.3 nm で1.5×10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>s/photonとの報告がある.<sup>25)</sup> この値は 光強度が10<sup>13</sup> Wcm<sup>-2</sup>の時, モル分子吸光係数として150  $M^{-1}cm^{-1}$ に相当する. 10 $\mu$ Jの800 nmパルスで10%の 吸収すなわち、吸光度にして0.05;これはフィラメント の長さ0.1 cmとして800 nmの2光子吸収係数は10<sup>-51</sup> cm<sup>4</sup>s/photonのオーダーと評価できる.

 $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-}$ のCT状態へは1190 nmの3光子で, また, Yb<sup>3+</sup>のCT状態は800 nmの3光子で到達可能では ある.しかしながら,図3,6の結果は傾き3では全く説明できない. 有機化合物のn光子吸収の場合,白色光の 閾値より下のパルスエネルギー領域ではっきりと観測さ れた.<sup>26,27)</sup> 今回の800 nmパルス励起,Fe<sup>3+</sup>の系では閾 値よりも下の領域でFe<sup>2+</sup>が観測でき,2光子吸収を示し た.しかし,ほかの系では多光子吸収を示すn次に光強 度依存性を示さなかった.このことから多光子吸収の寄 与は小さいと推定される.

# 4-3 1190 nm パルス励起による Fe<sup>2+</sup>への還元とその 効率

図2,3に示すYb<sup>2+</sup>の場合,還元されたイオン数を入射 光子数で割った効率は800と970 nmパルス励起で0.001 であった. また, Fe<sup>2+</sup>の生成, 1190 nm, 図6では0.0017 であった. これはパルスエネルギーが10µJ/pulseの場 合の評価である.二つの異なる系で同じオーダーの効率 であることは還元の機構が同じであることを示唆してい る. Yb<sup>2+</sup>の場合, Yb<sup>2+</sup>の367 nm における吸光度の観測 値は図2,3より0.05 (10 $\mu$ J/pulse, 1.8×10<sup>5</sup>ショット) であった. モル分子吸光係数は500 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, 励起体積 は $0.04 \text{ cm}^3$ , とすると、 $Yb^{2+}$ 濃度は $1.0 \times 10^{-8}$  mol であ る. 入射光子数をE (Einstein=mol photon) であらわ すと1.2×10<sup>-5</sup> E. 従って変換効率は10<sup>-3</sup>と評価される. 同様にFe<sup>2+</sup>の生成,1190 nm励起の場合は1.7×10<sup>-3</sup>, すなわち、10-3のオーダーであった. これらの還元反応 では二つの段階があり、第一はe-solの生成、第二は金属 イオンによる $e_{su}^{-}$ のトラッピング反応である. Yb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> の生成効率が一致するためにはe<sup>-</sup>」と金属の3<sup>+</sup>イオンと の反応速度は同じでなければならない.実際,Fe<sup>3+</sup>の水 溶液系では1.5×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, <sup>24)</sup> Yb<sup>3+</sup>の場合,水溶液で 4.3×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>との報告がり,<sup>13)</sup>予想通りオーダー的な 一致がみられる.

1190 nm パルス励起の場合 3 光子吸収に続き還元が起 きるならば次式(6)によれば、効率は 2 光子吸収の場合 の10<sup>-3</sup>倍に減るはずである.これは光強度が 10<sup>13</sup> W/cm<sup>2</sup> (3.8×10<sup>31</sup> photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (800 nm), 5.7×10<sup>31</sup> photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (1190 nm)) での 3 光子吸収( $\sigma^{(3)}I^2$ )と 2 光子 吸収係数( $\sigma^{(2)}I$ )の比で評価した.ただし、原子の n 光 子吸収の研究を基にしている;<sup>43)</sup>

Cross section ratio = 
$$\frac{\sigma^{(3)} I^2 (1190 \text{ nm})}{\sigma^{(2)} I (800 \text{ nm})} \approx 1 \times 10^{-3}$$
 (6).

観測された反応効率の比は0.0017 (1190 nm)/0.052 (800 nm)~0.03, となり、(6) 式より期待される数値、 $10^{-3}$ 倍に比べ、30倍大きい値になった。1190 nm励起によるFe<sup>2+</sup>の高い生成効率は3光子吸収機構ではなく $e_{sol}$ 生成に続く還元の機構であることを支持している。もっとも、原子の多光子吸収のパラメーターをFe<sup>3+</sup>錯体に直

接応用するのは無理があり,厳密な議論は今後に待たね ばならない.

#### 5. 結 論

はじめに示した四つの点をクリアーにできた. i) ラン タニドイオンの第三の例としてYb<sup>3+</sup>溶液では,Yb<sup>3+</sup>+ e<sup>-</sup><sub>sol</sub>→Yb<sup>2+</sup>の反応を観測でき,Yb<sup>3+</sup>系はEu<sup>3+</sup>とSm<sup>3+</sup>の 反応と似ていた. これら三つのイオンは溶媒和電子と早 い反応速度定数を示すという共通点があり,<sup>12,13)</sup>低い還 元電位を示す.<sup>17)</sup> ii) 同様の反応を二つの遷移金属イオン Fe<sup>3+</sup>とAg<sup>+</sup>に展開することを試み, Fe<sup>3+</sup>1190 nmパルス 励起, Ag<sup>+</sup>の800 nmパルス励起による還元反応に成功 した. 白色光が目視できるレーザー強度のとき, Fe<sup>2+</sup>の 生成, Ag<sup>\*</sup> 生成を観測できた. iii) Fe<sup>3+</sup> 蓚酸錯体の場合 は800 nmパルス励起でFe<sup>2+</sup>を観測できたが、これは白 色光発生の閾値以下でも観測され、2光子励起に続く還 元反応として説明した. iv) これらの還元反応は放射線 化学で見られる反応に似ている.以前に最初の例として Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup>反応を調べた際に示唆した通りである.<sup>4)</sup> 従って、放射線化学の分野で蓄積された反応速度などの 結果が信頼性のあるデータとして利用できる. 最近フェ ムト秒フィラメンテーションが癌の治療に応用された.<sup>7)</sup> 一般に、フェムト秒フィラメンテーションは白色光発生 を伴う.従って、白色光生成に伴う各種反応の研究は癌 治療における化学反応の理解に役立つであろう.

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.Fe<sup>3+</sup>,Ag<sup>+</sup>のフェムト秒レー 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

- S.L. Chin, T.-J. Wang, C. Marceau, J. Wu, J.S. Liu, O. Kosareva, N. Panov, Y.P. Chen, J.-F. Daigle, S. Yuan, A. Azarm, W.W. Liu, T. Seideman, H.P. Zeng, M. Richardson, R. Li, and Z.Z. Xu, *Laser Physics* 22, 1 (2012).
- [2] P. Rohwetter, J. Kasparian, K. Stelmaszczyk, Z. Hao, S. Henin, N. Lascoux, W.M. Nakaema, Y. Petit, M. Queißer, R. Salamé, E. Salmon, L. Wöste, and J.-P. Wolf, Nature Photonics 4, 451 (2010).
- [3] T. Fuji and T. Suzuki, Opt. Lett. 32, 3330 (2007).
- [4] D. Nishida, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* 465, 238 (2008).
- [5] D. Nishida, E. Yamade, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, and N. Nakashima, J. Phys. Chem. A 114, 5648 (2010).
- [6] T. Yatsuhashi, N. Uchida, and K. Nishikawa, Chem.

Lett. 41, 722 (2012).

- [7] R. Meesat, H. Belmouaddine, J.-F. Allard. C. Tanguay-Renaud, R. Lemay, T. Brastaviceanu, L. Tremblay, B. Paquette, J.R. Wagner, J.-P. Jay-Gerin, M. Lepage, M.A. Huels, and D. Houde, *Proc Natl Acad Sci USA* 110, 3651 (2013).
- [8] J. Qiu, K. Kojima, K. Miura, T. Mitsuyu, and K. Hirao, *Opt. Lett.* **11**, 786 (1999).
- [9] H. You, and M. Nogami, J. Phys. Chem. B 109, 13980 (2005).
- [10] A. Ishida, and S. Takamuku, *Chem. Lett.* **1988**, 1497 (1988).
- [11] D.L. Selin, N.P. Tarasova, A.V. Malkov, and G.A. Poskrebyshev, *React. Kinet. Catal. Lett.* **39**, 273 (1989).
- [12] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, and A.B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 513 (1988).
- [13] E.J. Hart, and M. Anbar, *in The Hydrated Electron* (Wiley-Interscience, New York, 1970), pp203-205.
- [14] W.T. Carnall, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, eds. K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1979, Vol.3), Chapter 24, pp172-208.
- [15] M. Kusaba, N. Nakashima, Y. Izawa, W. Kawamura, and C. Yamanaka, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 136 (1992).
- [16] M. Kusaba, Y. Tsunawaki, and N. Nakashima, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 104, 35 (1997).
- [17] N. Nakashima, K. Yamanaka, and T. Yatsuhashi, J. Phys. Chem. A 117, 8352 (2013).
- [18] M. Kusaba, N. Nakashima, Y. Izawa, C. Yamanaka, and W. Kawamura, *Chem. Phys. Lett.* 221, 407 (1994).
- [19] C.A. Parker, Roc. R. Soc. London, Ser. A 220, 104 (1953).
- [20] S.L. Murov, *Handbook of Photochemistry* (Marcel Dekker. Inc. New York, 1973).
- [21] I.P. Pozdnyakov, O.V. Kel, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, and N.M. Bazhin, J. Phys. Chem. A 112, 8316 (2008).
- [22] J. Chen, A.S. Dvornikov, and P.M. Rentzepis, J. Phys. Chem. A 113, 8818 (2009).
- [23] I.P. Pozdnyakov, O.V. Kel, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, and N.M. Bazhin, J. Phys. Chem. A 113, 8820 (2009).
- [24] J. Chen, H. Zhang, I.V. Tomov, and P.M. Rentzepis, *Inorg. Chem.* 47, 2024 (2008).

- [25] H. Zipin, and S. Speiser, Chem. Phys. Lett. 31, 115 (1975).
- [26] T. Yatsuhashi, S. Ichikawa, Y. Shigematsu, and N. Nakashima, J. Am. Chem. Soc. 130, 15264 (2008).
- [27] T. Yatsuhashi, Y. Nakahagi, H. Okamoto, and N. Nakashima, J. Phys. Chem. A 114, 10475 (2010).
- [28] T. Nakamura, H. Magara, Y. Herbani, and S. Sato, *Appl. Phys. A* **104**, 1021 (2011).
- [29] C. Zhao, S. Qu, J. Qiu, and C. Zhu, J. Mater. Res. 18, 1710 (2003).
- [30] T. Nakamura, Y. Herbani, D. Ursescu, R. Banici, R.V. Dabu, and S. Sato, *AIP Advances* 3, 082101 (2013).
- [31] B.G. Ershov, and A. Henglein, J. Phys. Chem. B 102, 10663 (1998).
- [32] T. Yatsuhashi, and N. Nakashima, J. Phys. Chem. A 109, 9414 (2005).
- [33] K. Yamanaka, and T. Morikawa, J. Phys. Chem. C 116, 1286 (2012).
- [34] B. Keller, K. Bukietyńska, and B. Jeňowska-Trzebiatowska, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 24, 763 (1976).
- [35] T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, and Z. Yoshida, *Radiochim. Acta.* 89, 125 (2001).
- [36] V.P. Kandidov, O.G. Kosareva, I.S. Golubtsov, W. Liu, A. Becker, N. Akozbek, C.M. Bowden, and S.L. Chin, *Appl. Phys. B* 77, 149 (2003).
- [37] S.L. Chin, S.A. Hosseini, W. Liu, Q. Luo, F. Théberge, N. Aközbek, A. Becker, V.P. Kandidov, O.G. Kosareva, and H. Schroeder, *Can. J. Phys.* 83, 863 (2005).
- [38] W. Liu, S.L. Chin, O.G. Kosareva, I.S. Golubtsov, and V.P. Kandidov, *Opt. Commun.* 225, 193 (2003).
- [39] M. Mizuno, S. Yamaguchi, and T. Tahara, J. Phys. Chem. A 109, 5257 (2005).
- [40] C. Wang, Y. Fu, Z. Zhou, Y. Cheng, and Z. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181119 (2007).
- [41] D.N. Nikogosyan, A.A. Oraevsky, and V.I. Rupasov, *Chem. Phys.* 77, 131 (1983).
- [42] H. Lu, F.H. Long, R.M. Bowman, and K.B. Eisenthal, J. Phys. Chem. 93, 27 (1989).
- [43] M.V. Ammosov, N.B. Delone, M.Y. Ivanov, I.I. Bondar, and A.V. Masalov, Adv. Atomic. Molec. Phys. 29, 33 (1991).

# ダイマーモット絶縁体 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>のラマン分光

薬師久彌\*

Raman spectroscopy of dimer-Mott insulator K-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>

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, electronic ferroelectrics, and  $\kappa$ -type BEDT-TTF salts involving dimer-Mott insulator  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. The polarized Raman spectrum of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> in the frequency region of C=C stretching showed two  $v_2$  modes which are degenerate and two  $v_3$  modes which are split by EMV interaction. The temperature dependence of the full width at half maximum (FWHM) of  $v_2$  mode below 60 K showed two cases which may be ascribed to thermal history. FWHM of  $v_2$  has a strong correlation with the splitting of  $v_3$  mode. Through the model calculation based on EMV theory, the splitting of  $v_3$  was connected with to the inter-dimer transfer integrals. FWHM of  $v_2$  was analyzed by two-state-jump model, which provided 0.07–0.1 for the amplitude of valence fluctuation and about 5 cm<sup>-1</sup> for jumping rate of dynamic fluctuation. The average fluctuation rate suggests the collective motion of the valence fluctuation. These values are related to the average size and the fluctuation rate of the dipole moment. In the framework of two-state-jump model, the fluctuation of the dipole moment observed by Raman spectroscopy is not frozen down to 7 K, which is different from the result obtained through the frequency and temperature dependent dielectric permeability. These results suggest a wide size distribution of dipole cluster.

#### 1. 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,これらの物質も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,誘電異 常の観測されたκ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>をラマン分光 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.

## 2. 分子導体と強誘電体について 2.1 分子導体における電荷秩序状態

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

2014年3月1日 受理 \*豊田理化学研究所フェロー

よばれるグラファイトやビスマスと同程度の値をもつ. 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.1)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. 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トラ ンスファー積分による運動エネルギー利得である.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.

#### 2.2 強誘電体とその応用

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、<sup>2.3)</sup>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(BaTiO<sub>3</sub>),圧 電効果を利用した圧電フィルター(LiTaO<sub>3</sub>),圧電トラ ンス (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)),角速度センサー (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(LiNbO<sub>3</sub>),ポッケルスセル(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(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 ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(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、-(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表されるボリフッ 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-(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CHFCF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(P(VDF/TrFE))がよく研究されている. PVDFは電気機械結合定数が大きいので、スピーカーや マイクロフォンなどの音響機器に使用されている.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 $\mu$ 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水素結合をもつ物質がほとん どで、プロトンの変位が自発分極を担っている.硫酸ト リグリシン (TGS)は赤外線検出器として使用されている<sup>4</sup>.

#### 2.3 電子強誘電体

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BaTiO<sub>3</sub>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NO<sub>2</sub>イオンが相転移温度で同じ向きに配向 する.NO<sub>2</sub>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.電子強誘電体では 強誘電性の発現すなわち自発分極の発生が分子の価数変 化と密接に関わっている. 強誘電性を特徴づける電気的 性質として.(1)相転移近傍での誘電率の発散.(2)自 発分極の成長。(3) 自発分極の反転にともなう履歴現象 を上げることができる. 電子分極が自発分極を担う電子 強誘電体の電気抵抗は絶縁体とはいえかなり小さい. (2)と(3)では試料に強電場を印加する必要があるた め、電子強誘電体での実験は困難な場合が多い.

電子強誘電体と考えられている物質を簡単に紹介す る. TTF-CAは中性-イオン性相転移を起こす物質とし て古くから知られている5). この物質では相転移温度で TTFの価数が0.32から0.52へジャンプする<sup>6)</sup>. TTF-CA は比較的電気抵抗が高いために、(1)-(3)のすべての 実験が行われており、変位型の強誘電体と考えられてき た. 最近, 強電場をかけた状態でのX線回折による絶対 構造の研究が行われた. その結果, 電気分極の方向がイ オン分極による分極方向と反対方向であることが明らか にされ、電子分極の寄与が大きな電子強誘電体であるこ とが分かった<sup>7)</sup>. (TMTTF)<sub>2</sub>X (X=PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) は有 機超伝導体を開発する過程で合成された物質であるが<sup>8)</sup>, この物質の相転移がモット絶縁体から電荷秩序状態への 相転移であることが明らかになった<sup>9)</sup>.この物質でも例 えばX=AsF<sub>6</sub>ではTMTTFの価数が0.5から0.4と0.6に 不均化している<sup>10)</sup>.この相転移温度で誘電率が発散する ことが見いだされ, 強誘電体であるとされている<sup>11)</sup>. ま た, 最近第二高調波発生が報告されていて, 巨視的な自 発分極の発生が確認された<sup>12)</sup>.  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>も有機 超伝導体の開発過程で合成された物質であり135K金属 絶縁体転移を示す<sup>13)</sup>.この相転移は後に金属から電荷秩 序状態への相転移であることが報告された14.15). この物 質の電荷膣相転移でも反転対称性が破れて強誘電体へ転 移することが報告されている<sup>16)</sup>.  $\alpha$ '-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> は全温度領域で半導体的であり不均化している。約210 Kで電気抵抗が急激に増大する相転移があり、また30K に構造変化を伴う磁気相転移がある<sup>17)</sup>.一方,強誘電体 相転移は160 Kで見いだされ<sup>18)</sup>,この温度で単位格子が 2倍化することも見いだされた<sup>19)</sup>.まだ全貌は良く分 かっていないが、210 K以上は不均化した電荷が乱れた 状態, 160 K-210 Kは反強誘電体, 30-160Kは強誘電 体,30K以下は非磁性のスピンパイエルス的強誘電体と 考えられている。

#### 3. ダイマーモット型 BEDT-TTF 塩

BEDT-TTFの電荷移動塩には二分子が強固な二量体 を形成した構造をもつ物質が知られている. BEDT-TTF の平均価数が0.5の物質 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X は通常バンド 充満率が3/4で、バンド構造の上では金属になることが 期待される.しかし、上記のような二量体構造をもつ物 質では実効的に二量体を一つの分子と見なす近似が成り 立つため、二量体が一個の正孔をもつ1/2の充満率をも つバンド構造をもつと見なすことができる. このような 物質では、二量体間のトランスファー積分が電子間の クーロンエネルギーに比べて小さい場合は正孔が二量体 内に閉じ込められて局在化する。この状態はダイマー モット絶縁体とよばれている. ダイマーモット絶縁体に おける二量体内の正孔はスピンの自由度を持っている. 一方,二量体間のトランスファー積分が電子間のクーロ ンエネルギーに比べて大きい場合、正孔は結晶全体に非 局在化して金属状態をとる. 最もよく研究されているダ イマーモット型BEDT-TTF塩はκ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xの組 成をもつ物質で、X=Cu[N(CN)<sub>2</sub>]BrやX=Cu(NCS)<sub>2</sub>は 金属的であり, 超伝導転移を示す. またX=Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl やX=Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>はダイマーモット絶縁体であるが,加圧 する事によって金属化し,超伝導転移することも知られ ている<sup>20)</sup>. κ-型 BEDT-TTF塩では二量体が三角格子を組 んで配列しているが、X=Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Clの三角格子は 二等辺三角形であり、X=Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>は正三角形に近い. このような構造を反映して前者のスピンは整列して反強 磁性体になるが<sup>21)</sup>,後者では反強磁性秩序はフラスト レーションを起こすために、整列できずスピン液体状態 を取ると考えられている<sup>22)</sup>. この他のダイマーモット絶 縁体として、二量体が四角格子を組んで配列する  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>が知られている.因みに、この物 質も加圧することによって有機物最高の転移温度をもつ 超伝導体へ転移する23).

#### 3.1 ダイマーモット絶縁体 ĸ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>

ダイマーモット絶縁体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>は絶縁性の物質で、20 mKに至るまでスピンが秩序化しない<sup>22)</sup>.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.また、加圧によって金属化し超伝導転移を示す<sup>24)</sup>.一方、X=Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>では60 K以下の誘電率にリラクサー強誘電体的な振舞が報告されている.<sup>25)</sup> この誘電異常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.<sup>26.27)</sup> 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. この研究では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する.

#### 3.2 実験手法

**κ**-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の単結晶は定法にもとづき, 電気分解法によって育成した<sup>28)</sup>. この結晶には構造が僅 かに異なる多形があって, κ'-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>と 記述されている<sup>29)</sup>. κ-型は常圧でダイマーモット絶縁体 であり,加圧によって金属化し超伝導転移する. この論 文ではκ-型を対象とする. 一方, κ'-型は常圧ですでに 金属的であり, 3.8 Kで超伝導転移を示す. この多形の 違いは陰イオンポリマーの組成の違いであり, 陰イオン のC = N伸縮振動を観測することによって識別すること ができる.<sup>30)</sup> κ-型では2本のC = N伸縮振動が現われる のに対し, κ'-型では2214 cm<sup>-1</sup>付近にもう一本の合計3 本のC = N伸縮振動が現われる. 図1はこの単結晶の (b, b+c) 偏光のラマンスペクトルであるが, 2110 cm<sup>-1</sup> と2134 cm<sup>-1</sup>に2本しか観測されておらず,明らかに一型 であることを確認することができた.



図1 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の陰イオンC ≡ N伸縮振動領域の ラマンスペクトル. κ'-型で現れる 2214 cm<sup>-1</sup>付近のバンドが観測されないので,

この結晶がκ-型であることを明瞭に示している.

ラマンスペクトルはレニショー社の顕微ラマン分光装 置にJannis社のクライオスタットを取り付けて使用し た. ラマン散乱の励起光はアルゴンイオンレーザーの 514.5 nmとヘリウムネオンレーザーの632.8 nmを使用 した. レーザーは結晶の伝導面(100)に垂直にあて, 反射光の中のラマン散乱光を計測した(背面散乱配置). レーザーの偏光方向は分子の価数に敏感なBEDT-TTF のv2モードが最も強く出るb軸方向を選んだ.散乱光は b軸偏光(b,b), c軸偏光(b,c), 無偏光(b,b+c)を観 測した. Mitsutoyo社の倍率10倍の対物レンズ(M Plan Apo 10×)を使用して、レーザーの照射領域を約直径 10 $\mu$ mの領域(図2の白い〇印)に絞っている.結晶の 外形と結晶構造を図2に示した.結晶の温度は室温から 最低温度まで約0.4 K/minで冷却し、温度を上げながら スペクトルの温度依存性を測定した.



**図2** κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>単結晶の結晶外形と結晶構造. 白い丸印がレーザーを照射している領域.

#### 3.3 偏光ラマンスペクトル

 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>結晶の空間群は $P_{2_1}/c$ であ り、単位格子には図2に示すように4分子のBEDT-TTF が含まれている(図2の1から4の分子).したがって、 分子振動に相互作用がなければ、4重に縮退している. 4分子に不均化があれば $v_2$ が分裂し、後述するEMV相 互作用があると $v_3$ が大きく分裂する.対称性を用いる と、これらのモードは表1のように分類することができ る.空間群は $P_{2_1}/c$ であるから、 $\Gamma$ 点における分子振動 の規約表現は因子群 $C_{2h}$ で表すことができる.したがっ て、4つの分子振動は表1の様に、 $v(A_g), v(B_g), v(A_u),$  $v(B_u)と分類することができる.選択則から、<math>A_g \ge B_g$ が ラマン活性で、(100)面では、 $v(A_g)$ は(b, b) 偏光、v( $B_g$ )は(b, c) 偏光で観測することができる.

表1 因子群C2bにおける規約表現と選択則

	1 1 211		
molecule	site	$\mathrm{C}_{2\mathrm{h}}\left(b ight)$	selection rule
		Ag	$\alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \\ \alpha_{cc}, \alpha_{ca}$
4a <sub>g</sub>	$-4A \leqslant$	A <sub>u</sub>	$\mathrm{E}  b $
		Bg	$\alpha_{ab}, \alpha_{bc}$
		$\setminus_{B_u}$	E  a, E  c

因みに、A<sub>s</sub>, B<sub>s</sub>, A<sub>u</sub>, B<sub>u</sub>の対称性を持つ分子振動は単位 格子で図3のような位相関係をもっている.この図では 分子の振動を矢印で表現しており、両端に矢のある分子 と中央に矢のある分子とは逆位相で振動していることを 表している.また、楕円はBEDT-TTF二量体を表現し ている.

図4はκ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の (*b*, *b*), (*b*, *c*), (*b*, *b*+*c*) の偏光ラマンスペクトルである. 図3aは入射光



 図3 空間群 P2<sub>1</sub>/cをもつκ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>における分子振動の模式図と対称性の関係. 楕円はBEDT-TTF二量体を表し、両端に矢のある分子と中央 に矢のある分子とは逆位相で振動していることを表す.

の偏光がb軸に平行で、散乱光の偏光がb軸に平行、図 3b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.さらに図3cは散乱光 に偏光子を用いないで測定したスペクトルである.表1 と比較することによって幅広い三つのバンドをこの図の ように帰属することができる<sup>31)</sup>.この結果から分かるこ とは、v<sub>2</sub>(A<sub>g</sub>)とv<sub>2</sub>(B<sub>g</sub>)が縮退しているのに対し、v<sub>3</sub>(A<sub>g</sub>)



 図4 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>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.

とv<sub>3</sub>(B<sub>s</sub>)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 <sup>33)</sup>.誘電異常の観測されている温度領域において,v<sub>2</sub> モードは分裂していない.つまり,不均化していないよ うである.ただし,v<sub>3</sub>(A<sub>s</sub>)と比べても線幅が広く小さな 不均化が発生しているのかもしれない.あるいは時間的 にゆらいでいるのかもしれない.次の3.4節ではこれら のv<sub>2</sub>バンドを解析するために分子の価数と振動数の関係 について説明し、3.5節ではv<sub>3</sub>バンドを解析するために 振電相互作用について述べる.

#### 3.4 分子の価数変化と振動数シフト

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 ( $\rho=0$ ) 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<sub>2</sub> とv3)と一つの赤外活性モード(v27)を利用することが できる. ラマン活性なv,モードは一電子酸化に伴って 120 cm<sup>-1</sup>低波数側にシフトし,分子の価数 (ρ) と振動 数  $(v_2)$  との間には $v_2(\rho) = 1447 + 120$   $(1-\rho)$  の直線関 係がある<sup>32)</sup>.この性質を用いると、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 ј 番目の分子の価数は次の式で定義される.

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

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.

### 3.5 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<sub>3</sub>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)<sub>2</sub>X (XはPF<sub>6</sub>のような陰イオン)のような分子導体では, v<sub>3</sub> 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. *κ*-型のBEDT-TTF塩における振電相互作 用による振動数シフトを理解するためには4分子が2つ の正孔を含む系を考察する必要がある. 振電相互作用の 原理を理解するためには2分子が正孔を1個含む系を考 えると分かり易い.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5のように HOMO が分子振動で変調 (Δ(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 (electronmolecular 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.33,34)



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

図5 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 によってム(t)のように振動に同期して破線を中心に上下する. tは分子間のトランスファー積分(共鳴積分)である.これに 伴って、分子の価数が0.5を中心にム(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.

 $\kappa$ -型のBEDT-TTF塩における振電相互作用による $v_3$ の振動数シフトを理解するには図6に示すクラスター模型を考察した.円はBEDT-TTF分子を表し、実線がトランスファー積分である.<sup>35)</sup> このクラスターはb軸に平行な2回軸とb軸に垂直な鏡面をもち、①-②と③-④の交点に対称心をもつ点群 $C_{2h}$ の対称性をもつように組み立ててある.これらのトランスファー積分の中で、二量体内の $t_{12}, t_{34}$ が最も大きい.図3に示すように二量体のA,B,A'は三角格子を形成しており、二量体間にはAとBだけではなく、AとA'の間にも電荷移動相互作用が働いている.しかし、ラマン活性な $B_s$ モードの場合は図3から明らかなように、電荷移動の発生するのは反位相で振動するAとBのみに働く.したがって.この模型ではAとA'の間のトランスファー積分は省略した.



図64分子クラスター模型. 円はBEDT-TTF分子を表し、番号は図2および図3の分子の 番号に対応する.トランスファー積分の値として以下のもの を使用した<sup>29)</sup>. t<sub>12</sub>=-0.22, t<sub>13</sub>=0.03, t<sub>14</sub>=-0.08, t<sub>23</sub>=-0.08t, t<sub>24</sub>=0.03, t<sub>34</sub>=-0.22 eV.

この模型におけるハミルトニアンは次式で表される.

$$\begin{split} H &= H_{e} + H_{v} + H_{ev} \\ H_{e} &= \sum_{\sigma} \{ t_{12} \left( c_{1\sigma}^{+} c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^{+} c_{1\sigma} \right) + t_{13} \left( c_{1\sigma}^{+} c_{3\sigma} + c_{3\sigma}^{+} c_{1\sigma} \right) \\ &+ t_{14} \left( c_{1\sigma}^{+} c_{4\sigma} + c_{4\sigma}^{+} c_{1\sigma} \right) + t_{23} \left( c_{2\sigma}^{+} c_{3\sigma} + c_{3\sigma}^{+} c_{2\sigma} \right) \\ &+ t_{24} \left( c_{2\sigma}^{+} c_{4\sigma} + c_{4\sigma}^{+} c_{2\sigma} \right) + t_{34} \left( c_{3\sigma}^{+} c_{4\sigma} + c_{4\sigma}^{+} c_{3\sigma} \right) \} \\ &+ U \sum_{i=1}^{4} c_{i\uparrow}^{+} c_{i\downarrow} c_{i\downarrow} \\ H_{v} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{4} \left( P_{i}^{2} + \omega_{i}^{2} Q_{i}^{2} \right) \\ H_{ev} &= \sum_{i=1}^{4} \sqrt{\frac{2\omega_{i}}{\hbar}} g_{i} n_{i} Q_{i} \end{split}$$

ここで, $H_e$ は電子のハミルトニアンであり, $t_{ii}$ はトラン スファー積分、Uはオンサイトクーロンエネルギー、 $\sigma$ はスピンのupとdownであり、ここではスピン一重項状 態について解いている. H,は振動のハミルトニアンで あり、Qは基準座標、Pは対応する運動量、ωは振電相 互作用を受ける前の基準振動の振動数, iは分子の場所 を表す番号である. Had は振電相互作用のハミルトニア ンであり, $n_i$ はi番目の分子の占有演算子であり, $n_i$  $_{c_{i\sigma}}^{+}c_{i\sigma}$ で定義される. また $g_{i}$ は相互作用定数であ  $\partial \varepsilon_i$ ħ で定義され, エネルギーの単位を Ŋ,  $\sqrt{2\omega_i} \left\langle \overline{\partial Q_i} \right\rangle_0$ もつ. ただし, *εi*は*i*番目の分子で正孔が占有している 分子軌道である. 上のハミルトニアンを振電相互作用項 を摂動項として取り扱うことによって基底状態のエネル ギーを計算し、基準座標による2次微分により力の定数 行列を計算することができる. この行列の固有値からv3 の振動数ω;を計算し、固有ベクトルから新たな基準座標 R<sub>i</sub>を計算した. 振電相互作用は分子間の電荷移動相互作

用に基づいているので、4つの分子の基準振動は互いに 混ざり合う.これが*R*<sub>j</sub>の意味であり、下の式で書き表さ れる.

$$R_{1}(A_{g}) = \frac{1}{2} (Q_{1} + Q_{2} + Q_{3} + Q_{4})$$

$$R_{2}(B_{g}) = \frac{1}{2} (Q_{1} + Q_{2} - Q_{3} - Q_{4})$$

$$R_{3}(A_{u}) = \frac{1}{2} (Q_{1} - Q_{2} + Q_{3} - Q_{4})$$

$$R_{4}(B_{u}) = \frac{1}{2} (Q_{1} - Q_{2} - Q_{3} + Q_{4})$$

図3と比較することにより, *R*<sub>1</sub>と*R*<sub>2</sub>がラマン活性モードに対応することが分かる.

この模型を用いて各モードがどのように分裂するかを 数値的に求めた.後の議論で必要になるので、ここでは 二量体内の電荷移動相互作用  $(t_d \equiv |t_{12}| = |t_{34}|)$ を固定し、 二量体間トランスファー積分をt(1+x) (-0.3 < x < 0.3) のように変化させて、 $v_3(A_g) \ge v_3(B_g)$ の振動数がどのよ うに変化するかを計算した.結果を図7に示す.



図7 4分子クラスター模型によるv<sub>3</sub>(A<sub>s</sub>)とv<sub>3</sub>(B<sub>s</sub>)の振動数. 横軸は二量体間トランスファー積分の大きさに相当し、二量 体内の値はt<sub>12</sub>=t<sub>34</sub>=-0.22 eV,二量体間の値はt<sub>13</sub>=t<sub>24</sub>=0.03 (1+x) eV, t<sub>14</sub>=t<sub>23</sub>=-0.08(1+x) eVである.

#### 3.6 v2モードの半値幅とv3モードの分裂幅の相関

図4に示したラマンスペクトルの $v_2$ の線幅の温度依存 性を図8に示す.ただし、線幅は $v_2$ をVoigt関数、 $v_3$ を Lorentz関数であてはめを行い、Voigt関数の半値幅 (FWHM)である.

次頁の図に示すように半値幅は約60 Kまで単調に減 少する. 高温領域における半値幅の増大は $v_2 \rightarrow v_i + 2v_j$ の ような3フォノン過程によって崩壊し,  $v_2 = -$ ドの寿命 が短くなるといった定性的な説明をすることは可能であ る<sup>36)</sup>. しかし後述するように全領域で半値幅に価数のゆ らぎの効果が含まれているため, 定量的な議論は困難で ある.

約60 K以下の温度では同じ結晶の同じ場所で測定しているにもかかわらず,60 K以下で半値幅が増加する



図8 v<sub>2</sub>の半値幅(FWHM)の温度依存性.
 半値幅は60 K以下で増加する場合(case A)とそのまま単調
 に減少する場合(case B)が見いだされた.

場合 (case A) とそのまま単調に減少する場合 (case B) の二通りが観測された. この二通りの結果は冷却速 度にも依存しないので,現段階ではどちらへ落ち着くか は制御できていない.しかし,いずれの場合も $v_2$ バンド の線幅は $v_3(A_g)$ に比べても広い.最も幅広いバンドは $v_3$ (B<sub>g</sub>)であるが,振動数も大きく低波数シフトしている. これは大きな振電相互作用を受けているからである.一 方, $v_2$ の振電相互作用は小さく,図4に示したように $v_2$ (A<sub>g</sub>)と $v_2(B_g)$ が縮退している.したがって, $v_2$ の半値幅 はBEDT-TTFの価数が0.5+の周りで僅かにゆらいでい ると解釈することができる.

 $v_2$ の半値幅と $v_3(B_g)$ のピーク振動数との間に顕著な相 関が見いだされた. 60 K以下で $v_2$ の半値幅が広がる場 合 (case A), その温度以下で $v_3(B_g)$ のピーク振動数が急 速に低波数側へシフトする.一方,  $v_2$ の半値幅が広がら ない場合 (case B)  $tv_3(B_g)$ のピーク振動数の低波数シ フトは緩やかである. 3.5節で説明したように,  $v_3(B_g)$ は振電相互作用の影響を受けて $v_3(A_g)$ に比べて大きく低 波数シフトする.一方,  $v_3(A_g)$ は振電相互作用の影響を 受けない.両方とも温度降下にともなく格子収縮の影響 は受けるので,これを除くためにシフト量 $\Delta v_3 = v_3(A_g)$  $v_3(B_g)$ を用いた.このシフト量 $\Delta v_3$ を図9に示した.

3.5節で説明したように,分裂幅Δv<sub>3</sub>は二量体間のトランファー積分の大きさを反映している.図9に示すよう



**図9** *Δv<sub>3</sub>=v<sub>3</sub>(A<sub>s</sub>)-v<sub>3</sub>(B<sub>s</sub>)の*温度依存性. *v*<sub>2</sub>の半値幅の温度依存性と明瞭な相関がみられる.

に低温でΔv<sub>3</sub>は増大するが.60K付近以下の低温領域で case Aとcase Bとでは増加の様子が明瞭に異なってお り、case Aの方がより増加の程度が大きい。両者の差は わずかな結晶構造の差に基づくトランスファー積分の違 いに起因しているであろうと考えている. この物質にお いては室温でBEDT-TTF分子のエチレン基の配座に乱  $\hbar$  (eclipsed conformation  $\succeq$  staggered conformation) がある<sup>37)</sup>.低温でこの乱れが秩序化する過程で二つの異 なる構造へと向かのであろう. トランスファー積分がど のように変化するかを3.5節で説明した4分子クラス ター模型を用いて考察した. 図3より明らかなように, *v*<sub>3</sub>(B<sub>ℓ</sub>)のシフト量は主として反位相で振動している二量 体AとBの間に働く電荷移動相互作用  $(t \equiv |t_{12}| + |t_{14}| =$ |t<sub>23</sub>|+|t<sub>24</sub>|)の大きさに依存する.二量体内の電荷移動相 互作用  $(t_d = |t_{12}| = |t_{34}|)$  を固定し, 二量体間トランス ファー積分をt(1+x) (-0.3<x<0.3) のように変化させ て, v<sub>3</sub>(A<sub>g</sub>)とv<sub>3</sub>(B<sub>g</sub>)の振動数がどのように変化するかを 計算した図7を用いる.

この図に示すように、 v<sub>3</sub>(A<sub>g</sub>)はトランスファー積分の 大きさに依存しないのに対し, v<sub>3</sub>(B<sub>g</sub>)は二量体間のトラ ンスファー積分が増大するに伴って低波数側へシフトす る. したがって、二量体間のトランスファー積分を増加 させると、v<sub>3</sub>(B<sub>e</sub>)はより低波数へシフトする、つまり、 シフト量*Δv*3は増加する.図8から*Δv*3は温度降下に伴っ て徐々に増大しているので、結晶格子の収縮に伴って二 量体間トランスファー積分が増加しているものと考えら れる.特にcase Aの場合はcase Bに比べてより増加し ている.二量体内のトランスファー積分に対する二量体 間のトランスファー積分の比*t/t<sub>d</sub>*が小さければ小さい程, 二量体内の正孔は二つの分子に均等に分布するため、二 量体内での電荷の偏りはより小さくなると考えられ る<sup>26)</sup>. 図8から価数ゆらぎの振幅はcase A の方がcase B に比べて大きいと推定できる(3.7節の図11を参照). これは case A の  $t/t_d$  が case B の  $t/t_d$  よりも大きいという 結果と合致している.

#### 3.7 v2モードの半値幅の解析

図8の半値幅を定量的に議論するために2準位ジャン プ模型を用いて半値幅の解析を行った.価数0.5+の周 りで分子の価数が $\rho(t)$ の様にゆらいでいるとき,ゆらぎ の振幅は2 $\Delta_{\rho} = 2\sqrt{\langle \Delta \rho^2 \rangle}$ で定義される.但し, $\Delta \rho(t) = \rho$ (t)-1/2である.また,価数ゆらぎの相関時間は $\tau = \int_{0}^{\infty}$  $\langle \Delta \rho(0) \Delta \rho(t) \rangle / \Delta_{\rho}^{2} dt$ で表される.3.4節で述べたように,  $v_{2}$ の振動数は価数と線形の関係にあるので, $v_{2}$ モードの 振動数は価数数0.5+の振動数 $\omega_{V_{2}}$ の周りで $\Delta \omega(t) = \omega(t) - \omega_{V_{2}}$ のようにゆらいでいる.したがって,振動数のゆら ぎの振幅は2 $\Delta_{\omega} = 2\sqrt{\langle \Delta \omega^{2} \rangle}$ と定義される.この時,振動 数のゆらぎの相関時間は $\tau = \int_{0}^{\infty} \langle \Delta \omega(0) \Delta \omega(t) \rangle / \Delta_{\omega}^{2} dt$ で表 され,価数ゆらぎの相関時間に一致する.スペクトル強 度 $I_{TSJ}(\omega)$ は $\Delta_{\omega}$ と $\tau$ で特徴づけることができ、下式で表される<sup>38)</sup>.



この模型では、 $I_{TSJ}(\omega)$ は $\tau^{-1} < 2\Delta_{\omega}$ の時に $\omega = \omega_{1/2} \pm \Delta_{\omega}$ の位 置に二本に分裂して現われ、 $\tau^{-1} > 2\Delta_{\omega}$ のときは $\omega = \omega_{1/2}$ に 融合する.この物質では図4に示したように一本に融合 しているので、 $\tau^{-1} > 2\Delta_{\omega}$ の場合に相当する.つまり、ゆ らぎの相関時間の逆数(ジャンプ頻度)が振動数のゆら ぎの振幅よりも大きいことを意味している.この模型の パラメーター $\Delta_{\rho}$ と $\tau$ を求めるために、図4のスペクトル に対してあてはめを行った.モデル関数 $I_m(\omega)$ としては  $v_2$ に対して上の2準位ジャンプ模型を、二つの $v_3$ に対し てはローレンツ関数を用いた( $I_m(\omega) = I_{TSJ}(\omega) + I_{L1}(\omega) + I_{L2}(\omega)$ ).また、ラマン分光器の分解能が十分高くないこ とを考慮してスリット関数とモデル関数のコンボリュー ションを取った関数 $I_M(\omega)$ と実測のラマンスペクトルと が一致するようにパラメーターを最適化した。 $I_m(\omega)$ と  $I_M(\omega)$ の関係は次式で表される。

# $I_{M}(\omega) = \int I_{m}(\omega') S(\omega - \omega') d\omega'$

スリット関数は、レーザーを直接分光器へ入射して得ら れたスペクトルをガウス関数で最適化した.アルゴン レーザー 514.5 nmのスリット関数の半値幅は $\Delta_{1/2}$ =2.4 cm<sup>-1</sup>であり、ヘリウムネオンレーザー 633.4 nmの半値 幅は $\Delta_{1/2}$ =1.8 cm<sup>-1</sup>であった. 関数I<sub>m</sub>( $\omega$ )の中の $\Gamma$ は振動 数のゆらぎがないときの半値幅であり、 $\tau^{-1}$ =0の時のス ペクトルの半値幅に対応する.これは近似的に $\tau$ =0の時 の融合したスペクトルの半値幅に等しい.ここでは、 $\Gamma$ として、スリット関数分をデコンボリュートして得られ た $\beta$ '-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>の半値幅4.4 cm<sup>-1</sup>を採用した. この物質は強固なモット絶縁体として知られており<sup>23)</sup>、 実際この物質の $\nu_2$ の半値幅は非常に狭い.このようにし て実測の黒点に対して最適化を行って得られたのが図 10の実線である.

最適化で得られるパラメーターは $v_2$ については $\omega_{1/2}$ ,  $\Delta_{\omega}$ ,  $\tau$ とであり、二つの $v_3$ についてはローレンツ関数の 中心周波数と半値幅である<sup>39)</sup>. 2準位ジャンプ模型では 二つのスペクトルが融合しているとき、 $\Delta_{\omega}$ と $\tau$ とは強く 相関している. したがって、このパラメーターを独立に 動かすと、標準偏差が非常の大きくなり、case A と case Bの区別がつかない結果となった. いずれの場合も $\tau$ は 誤差の範囲内で温度に依存せず、 $\tau^{-1}$ ~5 cm<sup>-1</sup>であった. そこで、ジャンプ頻度(相関時間の逆数)を $\tau^{-1}$ =5 cm<sup>-1</sup> と固定した値を用い、 $\omega_{1/2} \ge \Delta_{\omega}$ を独立なパラメーターと





して求めた. 3.4節で述べた $\Delta_{\rho} = \Delta_{\omega}/120$ の関係を使用して、価数ゆらぎの振幅 $\Delta_{\rho}$ の温度依存性をcase A と case B に対して図11に示した.



図11 価数ゆらぎの振幅(平均二乗平方根)の温度依存性. case A と case B は図7の半値幅の違いに対応する.

この図に示すように、価数ゆらぎの振幅(平均二乗平 方根)はcase Aでは60 K以上で約0.07、60 K以下で 0.1へ向かう. 一方case Bでは100 K以下で約0.07で あった.ジャンプ頻度を5 cm<sup>-1</sup>と固定したが、この量は 7 Kまでゼロには向かわない.  $\tau^{-1}=0$ で線形を計算する と、約5 cm<sup>-1</sup>ほどの狭い半値幅をもつ一本の信号になる か二つに分裂して合わせて9-14 cm<sup>-1</sup>程度の幅をもたせ るかいずれかしかないからである.したがって、2準位 ジャンプ模型を用いる限り、 $\tau^{-1}$ ~5 cm<sup>-1</sup>でなければなら ず、つまりゆらぎは凍結しないという結論が得られる.

### 3.8 誘電異常その他の実験との比較

前節で、振幅0.07-0.1の価数ゆらぎが5 cm<sup>-1</sup> (1.5×  $10^{11}$  Hz) という頻度でゆらいでいるという結果が得られた.この頻度は2量内で価数が個々にゆらいでいるのではなく、互いに相関をもちながらゆらいでいることを意味する.別な表現を用いると、2量体内に発生する電気双極子が集団的にゆらぐので、大きな電気双極子が5 cm<sup>-1</sup>という頻度で向きを反転させている.この運動が最低温度で凍結し、もし電荷秩序状態を形成すると4.4 cm<sup>-1</sup>の半値幅をもつ $v_2$ モードは分裂しなければならない.ところが、図8に示すように7.1 Kまで広い半値幅をもったまま分裂しない.したがって、分極ゆらぎは最低温度まで残っているか、空間的に不均一なdipolar glass状態をとるかいずれかという結論が得られる.以上の結果を図12に示す誘電率の実験結果<sup>25)</sup>と比較してみる.



図 12 伝導面に垂直な方向で測定した誘電率の温度・周波数依存性. M. Abdel-Jaward *et al., Phys. Rev. B* 82, 125119 (2010). より 転載した.

上の図に示すように、誘電率の山の位置が周波数に依存しており、低周波ほど山の位置が低温側へシフトする.この挙動はスピングラスやリラクサーなど乱れを含む系において観測されている<sup>40,41)</sup>.これらの系で適用される Vogel-Fulcherの式はこの物質においても成立しており、Abdel-Jaward 等は

 $f = f_0 \exp\{-E_0/k_B(T_{max} - T_f)\}$ 

を用いて解析し、 $f_0=2.5 \times 10^8$  Hz、 $E_0/k_B=250$  K、 $T_f=6$  Kを得た.  $T_{max}$ は誘電率の山の温度、 $T_f$ は電気双極子が 凍結する温度、 $E_0$ は電気双極子を反転させるのに必要な 活性がエネルギー、 $f_0$ は温度無限大における(つまり単 一の)電気双極子が電場に対する応答する速さ(緩和時 間の逆数)である.この模型では、周波数ゼロの極限で 誘電率の山の温度が $T_f=6$  Kに一致する.典型的なリラ クサーである PMN (Pb ( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>)では $f_0=1.0 \times 10^{12}$ Hz,  $E_0/k_B=472$  K,  $T_f=291.5$  Kである<sup>42)</sup>.リラクサー PMNにおいては400 K以上の温度では2–3 nmサイズの 極性クラスター (polar cluster)が分布しているが、温 度を低下するとクラスターサイズは大きくなり約5 Kで 10 nm程度に成長すると考えられている<sup>41)</sup>.電場をかけ ない状態で冷却する時 (Zero-Field Cooling),これらの 極性クラスターのゆらぎは $T_f$ で凍結する.ところで、こ の物質の応答速度は PMN に比べて3桁も遅いので、平 均のクラスターサイズも PMN の比べて大きいものと考 えられる.

図12に示した周波数に依存する誘電率はリラクサー 以外に双極子ガラス (dipolar glass) でも見いだされて いる<sup>41)</sup>.この場合、極性クラスターは形成されず、個々 の双極子が乱雑な場の中で相互作用してガラス状態を形 成している. Hottaの理論を参考にすると<sup>27)</sup>, κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>ではどちらもあり得るので、ここではリ ラクサーにおける極性クラスターの存在を仮定して考察 を進める. 価数に敏感な振動モードの半値幅から推定さ れる電気双極子のゆらぎの平均の反転速度は約1.5× 10<sup>11</sup> Hzであり、誘電率における電場に対する応答速度 (緩和速度)に比べて3桁速い.この事から、この物質 においてもリラクサーと同様に緩和速度にかなり広い分 布があるものと考えられる. ラマン散乱では速い緩和速 度しか見えていないので、速い緩和速度をもつ極性クラ スターの体積分率が最大になる. 遅い緩和速度をもつ極 性クラスターの体積分率は小さいが、クラスターサイズ が大きいために電気分極のゆらぎ<*δ*P<sup>2</sup>>が大きい.した がって、<
δP<sup>2</sup>>に比例する誘電率には遅い緩和速度のク ラスターの応答が観測されていると考える. 遅い緩和速 度をもつ極性クラスターのゆらぎはT<sub>f</sub>で凍結するのに対 し、ラマン分光法で観測している速い緩和速度の極性ク ラスターのゆらぎは7Kまでは凍結しないという結果に なる.

以上の議論では二量体内の電荷の偏りから発生する電 気双極子がクラスター内で集団運動をしていることを意 味している.類似の集団励起はテラヘルツ領域において 観測されている<sup>43)</sup>.約30 cm<sup>-1</sup>付近に現れる電子励起が *c*軸方向の電気双極子(dipole cluster)を反転させる集 団励起であると解釈されている.この極性クラスターが 巨視的なサイズにまで成長すると,励起エネルギーは凍 結温度6Kに向かってソフト化することが理論的に予言 されているが<sup>44)</sup>,テラヘルツ分光において,ソフト化は 観測されていない.また,この電子励起の振動子強度が 非常に小さいこともクラスターサイズが小さいことを物 語っている.

#### 4. おわりに

κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>を加圧すると4 kbarという比較的低 圧で金属化することができる.したがって、この物質は 金属とダイマーモット絶縁体の境界付近に位置してい る. 電気双極子のゆらぎは2量体内の価数0.5+からの偏 りから発生しているが、これは電荷秩序不安定性(CO instability) とよぶことができる. これはこの物質がダ イマーモット相と電荷秩序相の境界付近にも位置してい ると仮定すると理解することができる. 誘電率の結果は dipole cluster がガラス状 (dipole glass) であることを示 唆しているが, 通常この種の物質は組成あるいは dipole cluster 間の相互作用のフラストレーションによって引き 起こされる「乱れ」もっている<sup>42)</sup>.  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>  $(CN)_3$ においては $Cu_2(CN)_3$  イオンの三つのCNのうち 一つに乱れがある. CNの中心が対称中心上に位置して いるため、CNとNCが乱雑に分布している.これは BEDT-TTFに対して乱雑なクーロン場を提供すること になる. もう一つの乱れは3.6節でのべたエチレン基の 配座の乱れがもたらすトランスファー積分の乱れであ る.一方,どのような相互作用がフラストレーションを 引き起こしているのだろうか? この物質は2量体間の トランスファー積分が三角格子を組んでいる. この三角 格子上の反強磁性相互作用のフラストレーションがスピ ン液体状態を引き起こしていると考えられている. 同様 に、三角格子では2量体内の電荷の偏りがもたらす電気 双極子の向きはc軸方向とb軸方向の二つの可能性があ る. 電荷の偏りによって2量体間の分子に新たなクーロ ン相互作用が発生するが、これがc軸平行双極子とb軸 平行双極子で同等であればフラストレーションが生ず る. しかし, c軸方向の電気双極子を作る場合の偏った 電荷の2量体間の距離は6.93 Å, b軸方向のものは5.67 Åと,1Å以上も遠い.従って, c軸方向の電気双極子を 作る方が有利であり、クーロン相互作用については正三 角格子からかなりずれている.実際,集団励起が観測さ れるのもc軸偏光のみである. したがって, フラスト レーションを引き起こす相互作用が存在するかどうかに ついてはまだ分かっていない.

この稿の解析では様々な大きさのクラスターが作る電 気双極子のゆらぎを一つの振幅と反転速度で代表した. その結果,ゆらぎは最低温度まで凍結しないという結論 が得られた.しかし,この物質では価数の偏り(した がって,電気双極子の大きさ)は一定ではなく分布を もっていてよい.このように,ゆらぎの振幅に分布をも たせ,線形を空間的な不均一性に帰すると,誘電率と矛 盾しない結論が得られるかもしれない.今後の課題であ る.

この実験で用いた単結晶は愛媛大学理学部の山本 貴 准教授と北海道大学の河本充司教授に提供していただい た. 岡山理科大学の山本 薫准教授と東北大学理学の岩 井伸一郎教授には電子強誘電体についての集中的な議論 をしていただいた. 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. 感謝の意を表したい.

# 文 献

- <sup>1</sup> J. Wosnitza, "Fermi surfaces of low-dimentional organic metals and superconductors", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- <sup>2</sup>「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)
- 3「強誘電体デバイス」内野研二, 森北出版 (2005)
- <sup>4</sup> S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, and Y. Tokura, *Nature* **463**, 789 (2010).
- <sup>5</sup> J.B. Torrance, J.E. Vazquez, J.J. Mayerle, and V.Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 253 (1981).
- <sup>6</sup> S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Chem. Phys.* **325**, 78 (2006).
- <sup>7</sup> K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- <sup>8</sup> P. Delhaes, C. Coulon, J. Amiell, S. Flandrois, E. Toreilles, J.M. Fabre, and L. Giral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50**, 43 (1979).
- <sup>9</sup> D.S. Chow, F. Zamborszky, B. Alavi, D.J. Tantillo, A. Bauer, C.A. Merlic, and S.E. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **85** 1698 (2000).
- <sup>10</sup> M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, and M. Masino, *Crystals* 2, 528 (2012).
- <sup>11</sup> P. Monceau, F.Y. Nad, and S. Brazovskii, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4080 (2001).
- <sup>12</sup> K. Yamamoto, et al., private communication
- <sup>13</sup> K. Bender, I. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, and H.J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 359 (1984)
- <sup>14</sup> Y. Takano, K. Hiraki, H.M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takahashi, *Synth. Met.* **120**, 1081 (2001).
- <sup>15</sup> R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* 67, 224105 (2003).
- <sup>16</sup> K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (2008).
- <sup>17</sup> Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, R. Wojciechowski, M. Inokuchi, K. Yakushi, and A. Kawamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 044701 (2009).
- <sup>18</sup> A.A. Kowalska, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *J. Phys. Conf. Ser.* **132**, 012006 (2008).
- <sup>19</sup> A. Yamashita, M. Watanabe, K. Kobayashi, R. Kumai, K. Yamamoto, K. Yakushi, and Y. Noda, *Meeting Abstr. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 907 (2012).

<sup>20</sup> K. Kanoda, *Hyperfine Interactions* **104**, 235 (1997).

- <sup>22</sup> Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
- <sup>23</sup> H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 468 (2003).
- <sup>24</sup> Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 177001 (2005).
- <sup>25</sup> M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, *Phys. Rev. B* 82, 125119 (2010).
- <sup>26</sup> M. Naka, and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 063707 (2010).
- <sup>27</sup> C. Hotta, *Phys. Rev. B* **82**, 241104 (2010).
- <sup>28</sup> U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, H.A. Charlier, J.E. Heindl, G.A. Yaconi, B.J. Love, M.W. Lathrop, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, J. Ren, and M.-H. Wangbo, *Inorg. Chem.* **30**, 2587 (1991).
- <sup>29</sup> T. Komatsu, T. Nakamura, N. Matsukawa, H. Yamochi, G. Saito, H. Ito, T. Ishiguro, M. Kusunoki, and K. Sakaguchi, *Solid State Commun.* **80**, 843 (1991).
- <sup>30</sup> O. Drozdova, G. Saito, H. Yamochi, K. Ookubo, K. Yakushi, M. Uruichi, and L. Ouahab, *Inorg. Chem.* 40, 3265 (2001).
- <sup>31</sup> この三本のバンドの帰属については<sup>13</sup>CをBEDT-TTF分子中 央のC=Cに置換した物質を用いた厳密な議論がある. M. Maksimuk, K. Yakushi, H. Taniguchi, K. Kanoda, and
- A. Kawamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3728 (2001).

- <sup>32</sup> T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, and H. Taniguchi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 15226-15235 (2005).
- <sup>33</sup> M.J. Rice, *Solid State Commun.* **31**, 93 (1979).
- <sup>34</sup> A. Paineli and A. Girlando, J. Chem. Phys. 84, 5655 (1986).
- <sup>35</sup> T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1340 (1996).
- <sup>36</sup> L.A. Hess and P.N. Prasad, J. Chem. Phys. 72, 573 (1980).
- <sup>38</sup> R. Kubo, Adv. Chem. Phys. 15, 101 (1969).
- <sup>39</sup> ラマンスペクトルの強度については偏光に対する強度補正を 行っていないので議論できない.従って各ピークの強度に関 するパラメーターについての議論は行わない.
- <sup>40</sup> G.A. Samara, *Solid State Phys.* **56**, 260 (2001).
- <sup>41</sup> R. Blinc, International series of monographs on physics, 151, "Advanced Ferroelectricity", p145 (2011).
- <sup>42</sup> D. Viehland, S.J. Lang, L.E. Cross, and M. Wuttig, *J. Appl.* Phys. 68, 2916 (1990).
- <sup>43</sup> K. Itoh, H. Itoh, M. Naka, S. Saito, I. Hosako, N. Yoneyama, S. Ishihara, T. Sasaki, and S. Iwai, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 106401 (2013).
- <sup>44</sup> M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 023701 (1923).

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> K. Kanoda, *Physica C* **282-287**, 299 (1997).

# カーボンナノチューブ複合系の励起エネルギー移動

中	村	新	男*	小	山	剛	史**
恒	Л	拓	也**	岸	田	英	夫**

**Excitation Energy Transfer in Single-Walled Carbon Nanotube Composites** 

Arao NAKAMURA,\* Takeshi KOYAMA,\*\* Takuya TSUNEKAWA,\*\* and Hideo KISHIDA\*\*

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are hollow cylinders of graphene sheets with diameters of 1-2 nm and a length of ~ $1\mu$ m. SWNTs form various kinds of nanotube composite systems. Coaxial double cylinders are double-walled carbon nanotubes (DWNTs) and ensemble of as-grown SWNTs with various diameters form self-organized crystalline bundles with a two-dimensional triangular lattice. By making use of the hollow space within SWNTs, a new composite system consisting of molecules and SWNTs can be produced. In this study, we report excitation energy transfer (EET) in DWNTs, SWNT-bundles and encapsulated-quaterrylene/SWNTs. In DWNTs, EET from the inner to outer nanotubes takes place with the transfer rate of  $6.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . In SWNT bundles, the transfer rates between adjacent semiconducting SWNTs at the wall-to-wall distances of 0.34 and 0.9 nm are  $1.9 \times 10^{12}$ and  $2.7 \times 10^{11}$  s<sup>-1</sup>, respectively. The observed transfer rates are three orders of magnitude lower than those predicted by the Förster model, indicating the failure of the conventional Förster model calculations. We successfully synthesized quaterrylene molecules inside SWNTs from perylene. Encapsulation of quaterrylene molecules is confirmed by absorption and Raman scattering measurements and transmission electron microscopy. The observed EET rates from encapsulated quaterrylene molecules to SWNTs are  $7.1 \times 10^{11}$ – $2.4 \times 10^{12}$ s<sup>-1</sup>, depending on the diameter of SWNTs encapsulating molecules. The observed values are discussed comparing to those of  $\beta$ -carotene and squarylium molecules in literature.

#### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブは、グラフェンを直径が1 ~2 nm,長さがおよそ1µmの円筒状に丸めた物質であ り、炭素原子のみから構成されている。グラフェンの巻 き方(カイラリティ)によってできる立体構造により半 導体や金属の性質を示し、そのバンドギャップはおよそ 直径の逆数に比例している。複数の単層ナノチューブが 入れ子になったチューブは多層ナノチューブと呼ばれ、 特に2本の場合を二層ナノチューブと呼ぶ。図1aに示さ れるように、二層ナノチューブは同軸チューブであり、 内層と外層チューブの側壁間の距離は0.32~0.42 nmで ある。

単層ナノチューブは,金属を触媒としてアーク放電法,レーザー蒸発法,化学気相成長法などによって合成 される.通常の合成法では,いろいろな直径とカイラリ

2014年3月1日 受理



図1:二層カーボンナノチューブ (a) とナノチューブバンドル (b) の模式図.

ティをもつナノチューブが成長する. 図2は, 市販され ている HiPco チューブ (High pressure carbon monoxide process) とCoMoCATチ ュ ー ブ (Co-Mo catalytic method)の透過電子顕微鏡像 (TEM像)と直径分布の ヒストグラムである<sup>1)</sup>. HiPco チューブは, 1.0 nmを中 心値として 0.5 nm から 1.7 nm まで分布しているのに対 して, CoMoCAT チューブの直径分布は HiPco チューブ に比べて広く, 0.5 nm から~3.0 nm まで広がっている. 上記の方法で合成された単層ナノチューブは, 図1bに

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所フェロー

<sup>\*\*</sup>名古屋大学大学院工学研究科



図2: HiPcoナノチューブ (a) とCoMoCATナノチューブ (b) の 透過電子顕微鏡像と直径のヒストグラム.

示されるようなバンドル(束)を形成している. ナノ チューブ間に働く van der Waals力のためにバンドルは 二次元三角格子の構造になり,ナノチューブ間の距離は およそ0.34 nmになる. このような単層ナノチューブの バンドルを超音波ホモジナイザーによってほぐして,さ らに界面活性剤や高分子などによってラップすることに よって単層ナノチューブが孤立して存在する試料を作製 することができる. バンドル中の単層ナノチューブや二 層ナノチューブにおける隣り合った2本のナノチューブ 間の距離は0.34~0.38 nmと近接しているので,ナノ チューブ間で励起エネルギー移動が容易に起こることが 予想される.

合成された単層ナノチューブの両端は五員環と六員環 からなるキャップによって閉じられているが、開管処理 をすることによりナノスケールのシリンダーになり、分 子などを詰め込むことが可能である. C<sub>60</sub>などのフラー レンを詰め込んだ単層ナノチューブは"ピーポッド"と 呼ばれ、多くの研究が行われている<sup>2)</sup>. このピーポッド を熱処理することによって二層ナノチューブを合成する ことができる<sup>3)</sup>. さらに、ナノチューブを一次元の反応 場として利用することにより、ペリレン、コロネン、テ トラチアフルバレン分子からナノリボンを合成する研究 も報告されている<sup>4-6)</sup>. 通常の反応場では合成すること が困難な分子を合成できるならば、ナノチューブは新し い分子の合成に対する有効な反応容器になる.

酸素ガスなどの周辺環境によって不安定になる有機分 子をナノチューブの"鞘"に納める(内包する)ことに よってロバストな材料を造ることや内包分子とナノ チューブが複合化することによって光増感などの新しい

機能が発現することが期待される7-10). 単層ナノチュー ブに内包されたβカロチンやスクアリリウムは高速の励 起エネルギー移動を示す. 内包βカロチン分子からナノ チューブへの励起エネルギー移動の時間は,50fsと6.6 ps<sup>11)</sup>,スクアリリウムの場合の移動時間は190 fs以下<sup>8)</sup> であることが報告されている. 内包分子の励起状態の吸 収エネルギーは可視光領域であるのに対して,分子を内 包するナノチューブのバンドギャップは近赤外光領域に なる.スクアリリウム内包ナノチューブの場合,ナノ チューブの吸収係数が小さい赤色領域(~730 nm)の光 増感になっている.励起エネルギー移動時間(レート) は、ドナーとアクセプターとなる分子やナノチューブ間 の距離, 分子の構造, 励起と発光のスペクトルの重なり, 振動子強度の大きさなどに依存する.分子間の励起エネ ルギー移動は多くの分子を対象にして古くから盛んに研 究されているが、カーボンナノチューブが関係する励起 エネルギー移動の研究は未だ十分に行われていない.本 稿では、これまでに行ってきたカーボンナノチューブ間 の励起エネルギー移動の結果を解説するとともに、ナノ チューブに内包されたクアテリレン分子の合成とその励 起エネルギー移動に関する最近の結果を報告する.

# 2. カーボンナノチューブ間の 励起エネルギー移動

2.1 二層カーボンナノチューブ

本研究で用いた二層ナノチューブを構成している内層 と外層チューブの直径には次式の実験的関係式がある<sup>12)</sup>.

$$D_o = 1.02D_i + 0.76 \quad (nm) \tag{1}$$

ここで、*D*<sub>o</sub>と*D*<sub>i</sub>は、それぞれ外層と内層チューブの直 径であり、nmを単位とする。例えば、内層チューブの 直径が0.8 nmの場合、外層チューブの直径は1.6 nmで ある。これらの直径に対応する励起子エネルギーの模式 図を図3に示す。内層半導体チューブのE<sub>11</sub>励起子エネ ルギー(~1.1 eV)が外層チューブのE<sub>22</sub>励起子エネル



図3: 内層,外層半導体ナノチューブの励起子準位とチューブ間の エネルギー移動の模式図.

ギーにほぼ対応し、そのE<sub>11</sub>励起子エネルギーは~0.6 eVである.

二層ナノチューブの励起子の緩和過程を調べるため に、フェムト秒領域の発光ダイナミクスを測定した. 図4は、内層チューブのE11励起子(1.1, 1.2 eV)と外 層チューブのE<sub>11</sub>励起子(0.6, 0.7 eV)発光の減衰挙動 である<sup>12)</sup>.励起光のエネルギーは1.55 eVであり、これ は内層と外層ナノチューブの励起子が同時に励起され る条件である.内層ナノチューブのEu励起子による発 光は160~170 fsで減衰する.外層ナノチューブのEu 励起子発光の減衰時間は、400 fs (0.7 eV) と770 fs (0.6 eV) であるが、0 ps付近の立ち上がり挙動に遅れ が観測される. そこで、時定数が150 fs (0.7 eV), 160 fs (0.6 eV) の立ち上がり成分を考慮した曲線(一点鎖 線)と立ち上がり成分のない曲線(点線)によって実 験的に観測された減衰挙動を解析したところ、黒線で 示されるように実験結果を再現することができた.こ の立ち上がり時間が内層ナノチューブのEu励起子の減 衰時間によく一致することから、この励起子が外層ナ ノチューブのEn励起子状態へエネルギー移動した後、 E<sub>11</sub>励起子が発光すると考えられる(図3の模式図).界 面活性剤などでラップされた孤立単層ナノチューブの 励起子の寿命は10~100 psであるので<sup>13)</sup>,内層ナノ チューブの励起子の緩和は外層ナノチューブへのエネ ルギー移動でほぼ支配されていると言える.従って, このエネルギー移動のレートは、 $6.5 \times 10^{12} \, \text{s}^{-1}$ になるこ とがわかった.2本のナノチューブの壁間の平均距離は 0.38 nmであるが、二層ナノチューブは同軸チューブな ので、この距離がドナー-アクセプター間の距離に相当 するかは自明ではない.



図4:二層ナノチューブの励起子発光の減衰挙動. 黒線:フィッティング解析結果,点線:立ち上がり成分のない減衰曲線,一点鎖線:立ち上がり成分のある減衰曲線.

### 2.2 単層カーボンナノチューブバンドル

界面活性剤などでラップされていない単層ナノチュー ブは、二次元三角格子の規則性をもったバンドルを形成 する<sup>14)</sup>.図2に示されるような直径分布をもつ単層ナノ チューブ試料を用いて、ナノチューブ間の励起エネル ギー移動のダイナミクスを調べた. 図5は, HiPco チューブのE<sub>11</sub>励起子発光の減衰曲線である<sup>1)</sup>.単一指数 関数による減衰挙動を示し, 図中に示されるように発光 エネルギーが低くなるに従って減衰時定数は35 fsから 380 fsまで長くなる.ナノチューブが三角格子を形成し ている場合、ドナーとなるナノチューブから見て隣接す るナノチューブは6本であり、金属チューブと半導体 チューブの割合が1:2であることを考慮すると、6本の うち2本が金属、4本が半導体チューブになる、ドナー となるナノチューブよりも細いチューブへのエネルギー 移動は起きないとし、試料中に含まれる単層ナノチュー ブの直径分布とそれに対応する励起子エネルギーの分布 を考慮した解析から、ナノチューブあたりのエネルギー 移動レートを求めることができる。その結果、半導体 チューブへのエネルギー移動レートは1.9×10<sup>12</sup>s<sup>-1</sup>,金 属チューブへの移動レートは1.1×10<sup>12</sup>s<sup>-1</sup>であることが わかった.



図5: 単層カーボンナノチューブバンドルの励起子発光の減衰挙動. 点線はフィッティング解析結果, τは減衰時定数を示す.

PFO高分子でラップされた単層カーボンナノ
 チューブ

カーボンナノチューブを界面活性剤や高分子でラップ することにより、バンドル化を抑えてナノチューブを孤 立させることができるが、このような試料においても数 本のナノチューブからなる小さなバンドルが形成される 場合がある.図6のTEM像に示されるように、PFO



図6:PFOラップ単層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡像.

(poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) でラップされたナノチューブをペーパー状にした試料では、2本または数本のナノチューブが隣接してバンドルを形成している<sup>15)</sup>.
 このTEM 像から PFO を介したナノチューブ壁間の距離は~0.9 nmである.

図7はPFOでラップされた単層カーボンナノチューブ の吸収スペクトルである<sup>15)</sup>. それぞれのカイラリティを もつナノチューブに対応する鋭い吸収帯が観測されてい る. PFOの場合,半導体チューブが選択的にラップされ るので,金属チューブに由来するM<sub>11</sub>遷移の吸収はほと んど観測されない.図8に,1.55 eVのパルスレーザー 光で励起した場合における発光の減衰挙動を示す<sup>15,16)</sup>. 減衰曲線を2成分の指数関数で解析すると,速い減衰成 分の時定数はいずれの場合も約1 psであるが,遅い減衰 成分は,発光エネルギーの高い(7,5)チューブの場合 は約2 ps,エネルギーが低くなるのに従って減衰時間は 長くなり,(10,9)チューブではおよそ10 psとなる.バ ンドルナノチューブの結果と比較すると,発光の減衰時 間は1桁以上長い.

励起エネルギー移動を考慮したレート方程式を用いて,発光の減衰挙動を解析する<sup>15)</sup>.パルス励起後の励起 子のレート方程式は,以下の式で書かれる.

$$\frac{dX(t)}{dt} = -\gamma_{in} X(t) - j\gamma_t X(t)$$
(2)

ここで、 $\gamma_{in}$ はナノチューブ内における励起子の減衰レート、 $\gamma_{i}$ はナノチューブ間の励起エネルギー移動レートである. *j*本(*j*=1~6)の隣接するアクセプターチューブをもつ (*n*, *m*)ドナーチューブが見いだされる確率はポアソン分布に従うと仮定する. アクセプターとなるナノチューブの本数*j*の平均値を*N*とすると、ポアソン分布は以下の式で書かれる.

$$P_N(j) = (N^j / j!) \exp(-N)$$
(3)

従って、(n,m) チューブの発光強度の時間変化は次式 で与えられる.



図7: PFO ラップ単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル.
 (n,m):カイラル指数, E<sub>11</sub>:半導体ナノチューブの第1バンド励起子, E<sub>22</sub>:半導体ナノチューブの第2バンド励起子, M<sub>11</sub>:金属ナノチューブのハンド間遷移.



図8: PFOラップ単層カーボンナノチューブの励起子発光の減衰挙動. ○印と赤線は、実験と解析結果である.カイラル指数と対応 する励起子エネルギーを図中に示す.

$$I_{(n,m)}(t) \propto \sum P_N(j) \exp\left[-(\gamma_{in} + j\gamma_i)t\right]$$
$$= \exp\left\{-\gamma_{in}t - N\left[1 - \exp(-\gamma_i t)\right]\right\}$$
(4)

 $\gamma_{in} = 1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}, \gamma_i = 2.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ としたとき,図7の 赤線で示されるように観測された減衰挙動の全てをよく 再現する. $\gamma_{in}^{-1} = 9.1 \text{ ps}$ であり,この値は報告されてい る発光の寿命にほぼ一致する.ここで得られた移動レー ト(移動時間:3.7 ps)は、バンドルナノチューブの値 の約1/7である.

#### 2.4 考 察

励起エネルギー移動レートとチューブ間距離の関係から励起エネルギー移動のメカニズムについて考察する. 上で求められた半導体チューブ間の移動レートの値を表1

	二層ナノチューブ	バンドル	PFOラップ	点双極子近似	Distributed transition	
		ナノチューブ	ナノチューブ	Förster モデル	monopole近似	
壁間距離 (nm)	0.38	0.34	0.9	0.57	0.57	
移動レート (s <sup>-1</sup> )	$6.5 \times 10^{12}$	$1.9 \times 10^{12}$	$2.7 \times 10^{11}$	$4.0 \times 10^{15}$	$9.7 \times 10^{12}$	

表1:ナノチューブ壁間距離と励起エネルギー移動レートの実験値と理論計算値。理論計算値は文献17による

にまとめて示す. 二層ナノチューブとバンドルナノ チューブを比較すると、壁間距離が少し大きいにもかか わらず二層ナノチューブの移動レートが約3倍大きい値 である.二層ナノチューブの場合,内層チューブのE<sub>11</sub> 励起子エネルギーと外層ナノチューブのE22励起子エネ ルギーがほぼ一致しているので、ドナーとアクセプター の状態密度の重なりが大きい. それに対してバンドルの 場合にはいろいろなエネルギーの状態へ励起子が移動す るので、状態密度の重なりが全体として小さくなるため に移動レートが低くなると考えられる. さらに, 二層ナ ノチューブでは、同軸に2本のナノチューブが位置して いることも関係していると思われる. PFO ラップナノ チューブではバンドルの場合に比べて壁間距離が約2.6 倍大きいので、移動レートが1/7程度の値になると考え られる. これらの値を、2本の(7,5)チューブに対する 移動レートの理論計算の結果<sup>17)</sup>と比較する. 直径が 0.827 nmの(7,5) チューブの壁間距離を0.57 nmとし た場合,よく知られた点双極子近似に基づくFörsterモ デルによる計算値は4.0×10<sup>15</sup> s<sup>-1</sup>になり,実験結果に比 べて3桁以上も大きな値が得られる.この大きな不一致 は、ナノチューブの励起子の広がりが約2nmであるの に対して距離が1nm以下であるために、ドナーとアク セプター間の相互作用を単純な点双極子間のクーロン相 互作用に近似できないことによると考えられる.一方, 遷移モノポール(電荷)がナノチューブの原子間に分布 していると仮定した distributed transition monopole 近似 による計算では、上記の条件の移動レートは9.7×10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup>になり,実験の値に近づく.計算は同一カイラリティ のナノチューブを対象にしているので、ドナーとアクセ プターの状態密度が完全に重なっていることと壁間の距 離の違いを考慮すると, distributed transition monopole 近似による計算が実験をほぼ再現していると言える.即 ち,励起状態の広がりとドナー-アクセプター間距離が 同程度になる場合には、点双極子近似に基づく単純な Förster モデルが適用できないことがわかった.

# クアテリレン分子内包カーボンナノチューブ の合成とその励起エネルギー移動

# 3.1 分子内包カーボンナノチューブの合成

カーボンナノチューブを反応容器として用いて,通常 の条件下では反応が起こりにくい分子を合成することが できる.図9に示されるように,クアテリレンは11個の



ベンゼン環からなる分子であり、ペリレン分子にベンゼ ン環を一次元方向に繋げた構造になっている.ペリレン とクアテリレン分子の大きさは、それぞれ約0.68 nm× 0.82 nm, 0.68 nm×1.90 nmであるので、横のサイズよ りも大きい平均直径(1.0~1.8 nm)をもつ3種類のナ ノチューブ原料を用いて合成を行った. それぞれの チューブは平均直径が1.0±0.2 nmのHiPcoチューブ (high pressure carbon monoxide process),  $1.4 \pm 0.12$ nm  $OSO \neq \neg \neg$  (Meijo Nanocarbon),  $1.8 \pm 0.2$  nm  $\mathcal{O}$  DIPS  $\mathcal{F} = \mathcal{I} - \mathcal{I}$  (enhanced direct inject process)  $\mathcal{C}$   $\mathcal{S}$ る. 合成の手順を以下に示す<sup>18)</sup>. 1) 真空濾過により SWNT膜を作製し、CaF2基板に転写する.2) CaF2基 板上のSWNT膜とペリレン粉末をガラス管中に真空封 じする (3×10<sup>-5</sup> Torr). 3) 400℃の電気炉にガラス管を 入れて、15時間の熱処理をする.この熱処理によって、 カーボンナノチューブの中でペリレン分子が反応してク アテリレンが生成する.4)トルエン溶液中でCaF2基板 上SWNT膜を洗浄して、ナノチューブの外壁などに付 着した残留ペリレン分子を除去する. 上記の作製手順に おいてペリレン粉末のみを除いた試料を作製し、これを 分子内包ナノチューブ試料の結果と比較するための参照 試料とした.

#### 3.2 分子内包ナノチューブ膜の評価

SOチューブを原料として用いて作製した分子内包ナ ノチューブのTEM像を図10に示す<sup>18)</sup>. 1.3 nmの間隔で 観測される2本の太い線はカーボンナノチューブの側壁



図10:クアテリレン内包SOナノチューブの透過電子顕微鏡像.

に相当する.この線の内側に太い線が観測され,その長 さはおよそ2 nmである.この長さがクアテリレンの分 子長にほぼ一致することから,平面分子であるクアテリ レンを横から見た像にこれは相当し,ナノチューブの中 心軸から外れた位置に分子が内包していることがわか る.

ラマン散乱の観測から内包された分子を同定すること ができる. HiPcoチューブを用いて作製した分子内包ナ ノチューブのラマン散乱の結果を図11に示す<sup>18)</sup>.入射 光の波長が632.8 nmの場合(図11a),分子を内包して いない参照試料(黒線)では1322, 1541, 1590 cm<sup>-1</sup>に ラマンピークが観測され、これらはカーボンナノチュー ブのDバンド, G<sup>-</sup>バンド, G<sup>+</sup>バンドに同定される.分 子内包ナノチューブ試料(赤線)では、1255、1286、 1361, 1547 cm<sup>-1</sup>に参照試料では現れないピークが観測 された. これらの波数は、クアテリレンのラマンスペク トルの計算<sup>19)</sup>で求められた波数1256, 1291, 1363, 1549 cm<sup>-1</sup>に一致する. この結果から, この試料中には クアテリレン分子を内包したナノチューブが生成されて いることがわかった.一方,入射光の波長を488.0 nm にした場合(図11b),分子内包ナノチューブ試料(赤 線)では,1294,1369,1572 cm<sup>-1</sup>に新たなピークが観 測される.これらのピーク波数は、CS<sub>2</sub>溶液中のペリレ ン分で観測される波数1297, 1367, 1570 cm<sup>-1</sup>にほぼ一 致する. この結果は、この試料中にはペリレン分子を内



図11:分子内包HiPcoナノチューブ(赤線)と参照試料(黒線)のラマン散乱スペクトル.
 (a)励起光:632.8 nm,(b)励起光:488.0 nm.

包したナノチューブも存在することを示している.入射 光の波長によって異なる分子のラマン散乱が観測される のは以下のように説明される.ペリレンのHOMO-LUMO遷移エネルギー(S<sub>0</sub>からS<sub>1</sub>状態への0-0遷移) は2.83 eV,クアテリレンのそれは1.85 eVである.波 長488.0 nm (2.54 eV)はペリレンのHOMO-LUMO遷 移にほぼ共鳴し,波長632.8 nm (1.96 eV)はクアテリ レンのHOMO-LUMO遷移にほぼ共鳴するために、それ ぞれの分子に共鳴したラマン散乱信号が強く観測された と考えられる.ラマン散乱スペクトルの同様の振る舞い は、SOチューブ,DIPSチューブに内包したクアテリレ ン、ペリレン分子に対しても観測されている<sup>18)</sup>.

次に、吸収スペクトルの測定から内包分子の電子状態 について調べた.図12aはクアテリレン、ペリレン分子 を内包したHiPcoチューブと参照試料の吸収スペクトル である<sup>18)</sup>.参照試料の吸収スペクトル(黒線)には、 ~0.9、~1.6 eVにピークをもつ幅の広い吸収帯が観測さ れ、それぞれ半導体チューブの第1バンド、第2バンド に属するE<sub>11</sub>,E<sub>22</sub>励起子吸収帯である.~4.4 eVにピー クをもつ吸収帯はナノチューブのπ-π遷移による.分子 内包ナノチューブ(赤線)の場合,E<sub>11</sub>励起子吸収帯の 高エネルギー側に重なった吸収ピーク(~1.7 eV)と2.8 eV近傍にブロードな吸収が観測される.この吸収帯の スペクトルの差分スペクトルを求め、その結果を図12b に示す.~1.7 eVにピークをもつ高エネルギー側に広



図12: (a) 分子内包 HiPcoナノチューブ試料(赤線)と参照試料 (黒線)の吸収スペクトル.(b) 差分吸収スペクトル(赤 線), 1,2,4トリクロロベンゼン溶液中のクアテリレンの吸 収スペクトル<sup>20)</sup>(橙線), テトラヒドロフラン溶液中のペリ レンの吸収スペクトル(緑線).

がった吸収帯および~2.7. 2.9 eV に構造をもつ吸収帯と ~4.8 eVの吸収帯が現れる. さらに, 1,2,4トリクロロベ ンゼン溶液中のクアテリレン<sup>20)</sup>とテトラヒドロフラン溶 液中のペリレンのスペクトルをそれぞれ橙色と緑色の実 線で示す. クアテリレンのスペクトルには1.85, 2.02, 2.20 eVにピークが観測され、1.85 eVはSoからS1状態 への0-0遷移, 2.02と2.20 eVのピークは分子振動を 伴った0-1遷移、0-2遷移に対応する、これらの吸収帯 の幅を広げてエネルギーを低エネルギー側に約0.1 eVシ フトさせると, 差分吸収スペクトルに見られる~1.7 eV 吸収帯にほぼ一致する. また、ペリレンのスペクトルで は、2.83、3.01 eVの吸収ピークがSoからS1状態への 0-0遷移, 0-1遷移に対応し, 4.84 eVのピークはSoから S<sub>2</sub>状態への0-0遷移である.これらの吸収ピークも約 0.1 eVだけ低エネルギー側にシフトさせると差分吸収ス ペクトルに観測されるピークエネルギーに一致する. こ の吸収ピークエネルギーのシフトは、内包分子とナノ チューブ間の相互作用および分子の周辺環境が溶液とは 異なる誘電率をもつことに起因すると考えられる.以上 の結果から、クアテリレンまたはペリレン分子が単層ナ ノチューブに内包されていることがわかった.

直径の大きいSOチューブやDIPSチューブの場合, ペリレン分子に由来する吸収が相対的に小さいことか ら,HiPcoチューブではナノチューブ内でクアテリレン 分子がより高い効率で合成することが示唆される.ま た,SOチューブを原料として作製したクアテリレン内 包ナノチューブ試料のTEM像を詳細に調べたところ,2 個のクアテリレン分子がナノチューブ軸に沿って平行に 並んだ配置の分子が観測された<sup>21)</sup>.これはH型のクアテ リレンダイマーと考えられ,吸収スペクトルにもクアテ リレン分子吸収の高エネルギー側に吸収ピーク(1.90

- eV) が現れることがわかった<sup>21)</sup>.
  - 3.3 クアテリレン内包ナノチューブの励起状態の緩 和ダイナミクス

直径が1~2nmのナノチューブ内に閉じ込められた クアテリレン分子とナノチューブ間の相互作用を調べる ために、フェムト秒領域のポンプ・プローブ分光によっ て励起状態の緩和ダイナミクスを測定した. ポンプ光の エネルギーは1.86 eV. パルス幅は120 fsである. 図 13aと図13bはSOチューブ参照試料とクアテリレン内 包SOチューブの吸収スペクトル(上図)と差分吸収ス ペクトル(下図)である<sup>18)</sup>. 差分吸収スペクトルは、ポ ンプ光の照射前と照射後の吸収スペクトルの差分であ る. 1.5~2.8 eVのエネルギー領域における参照試料の 吸収スペクトルには、金属チューブのM11吸収帯(~1.7 eV) と半導体チューブの幅の広いE<sub>33</sub>吸収帯(~2.4 eV) が観測されている. ポンプ光のエネルギー 1.86 eVは. E22励起子帯とクアテリレン分子の吸収帯の高エネル ギー側の裾に対応しているので、ナノチューブとクアテ リレンの両者を光励起することができる.参照試料の差 分吸収スペクトルは、M11吸収帯とE33吸収帯の近傍に おいて吸収の減少を示す.このような振る舞いは、ポン プパルスとプローブパルスがほぼ重なる時間の0.2 psで 最大となり、遅延時間の増加に従って減少する。一方、 クアテリレン内包ナノチューブの場合,~2 eV以下のエ ネルギー領域ではナノチューブに由来するスペクトルの 変化に重畳してクアテリレン吸収帯のブリーチングが観 測される. このようなスペクトルのブリーチングは約2 ps以内で大きく減少し10 ps以上ではほぼ完全に消滅し ている.

(c) (b) (a) 0.7 0.5 0.6 8 0.4 8 0.5 **JOD**  実験 -0.5 ps -0.01- 解析 -0.2 ps 0.01 0.014 0 ps Delay Time (ps) 0.2 ps 0.5 ps **JOD** VOD 1.0 ps 2.0 ps 5.0 ps 10 ps 100 ps 350 ps 25 20 2 5 Photon Energy (eV) Photon Energy (eV)

1.65 eVで測定されたブリーチング信号の時間変化を 図13cに示す<sup>18)</sup>.ナノチューブによる差分吸収成分を差

図13:参照試料(a)と分子内包SOチューブ試料(b)の吸収スペクトル(上図)とポンプ・プローブ差分吸収スペクトル(下図). 1.85 eV近傍に現れる大きな信号はポンプ光(1.86 eV)の散乱光による.(c) 1.65 eVにおけるブリーチング信号の時間変化.

し引いているので、これはクアテリレンによる差分吸収 成分に対応する.減衰挙動は単一指数関数に従った減衰 であり、その時定数は1.1 psである. ブリーチング信号の 減衰は、観測している励起状態の寿命または基底状態の 分布の回復時間に相当する. クアテリレンの励起状態の 寿命はこれまで報告されていないが、クアテリレン誘導 体の寿命は約1 nsであることが知られている<sup>22)</sup>. また. 溶液中のペリレン分子の輻射寿命は約5 nsである<sup>23)</sup>.多 くの芳香族分子の輻射寿命が~1 nsであることを考慮す ると、ここで観測された1.1 psという値は、励起エネル ギー移動や無輻射中心への捕獲などの無輻射再結合過程 が励起状態の緩和を支配していると思われる. 直径の異 なるナノチューブにクアテリレンを内包させた試料の励 起状態寿命を測定したところ、HiPcoチューブ(1.0± 0.2 nm) の場合は1.4 ps. DIPSチューブ (1.8±0.2 nm)の場合は0.4 psであった<sup>18)</sup>.これらの結果は、平 均直径が大きいナノチューブに内包された場合に寿命が 短くなることを示している.

### 3.4 考 察

内包クアテリレン分子の励起状態の緩和過程を考察す るために、ナノチューブに内包されたクアテリレン分子 とナノチューブの側壁との間の距離を見積もりたい. TEM像に示されるように、クアテリレン分子の長軸が ナノチューブ軸に平行に配置し、ナノチューブの中心軸 から外れて内包されているので、分子の側面にある水素 原子がナノチューブの炭素原子に接近して向かい合うこ とになる(図14).水素原子のvan der Waals半径(0.12 nm)と炭素原子のそれ(0.17 nm)の和に相当する距離 まで水素と炭素原子は近づくことができる.この距離 (0.29 nm)を考慮すると、直径が1.4 nmのSOチューブ の場合、クアテリレン分子の中心からナノチューブ壁ま での距離は0.47 nmになる.また、HiPcoチューブの場 合0.50 nm、DIPSチューブの場合0.39 nmとなり、直径が 大きいチューブほど、壁と分子間の距離は小さくなる<sup>21)</sup>.



図14:クアテリレン内包ナノチューブの断面と分子--壁間距離D の模式図.

ポンプ・プローブ分光で観測されたクアテリレン分子 の励起状態の寿命を分子--壁間距離で整理すると、0.50  $nm : 1.4 ps, 0.47 nm : 1.1 ps, 0.39 nm : 0.42 ps \geq c b$ , 分子--壁間距離の減少に対して寿命が短くなることわか る. これは内包分子からナノチューブへの励起エネル ギー移動を示唆している.図15にクアテリレンのエネ ルギー準位と半導体ナノチューブの励起子準位との関係 を模式的に示す. クアテリレンの最低励起状態のエネル ギー (~1.7 eV) は半導体ナノチューブのE22励起子と E33励起子エネルギーの中間に位置する.従って、ポン プ光で励起されたクアテリレン分子の励起状態のエネル ギー,即ち電子と正孔はナノチューブのEn励起子状態 へ移動することができる. その後, E22励起子はE11状態 へ緩和し、光の放出を伴って再結合消滅する. このよう な励起エネルギー移動の場合. クアテリレン分子の励起 によってアクセプターであるナノチューブからの発光が 観測されることになる. クアテリレン内包半導体SO チューブ試料に対して発光ダイナミクスの測定をしたと ころ、1.34 psの立ち上がり時間をもつ発光成分が観測 された<sup>21)</sup>. この立ち上がり時間はクアテリレンの寿命の ほぼ一致することから、内包分子-ナノチューブ間の励 起エネルギー移動が確かめられた.



半導体ナノチューブ クアテリレン

図15:クアテリレンのエネルギー準位と半導体ナノチューブの励 起子準位の模式図と内包分子の励起緩和過程.励起子エネ ルギーは本研究で用いたナノチューブの直径に対応した値 である.

励起状態の寿命の逆数を励起エネルギー移動レートと して分子--壁間距離の関係を表2にまとめる.距離に依 存して移動レートは、 $7.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ から $2.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ま で増加する.これらの結果を $\beta$ カロチン<sup>11)</sup>とスクアリリ ウム<sup>8)</sup>の文献値と比較する.スクアリリウムの寿命の値 は実験の時間分解能である190 fs以下であることを考慮 すると、移動レートは $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 以上であると考えられ

表2:分子---壁間距離と励起エネルギー移動レートの実験値、βカロチンの実験値は文献11,スクアリリウムの実験値は文献8による.

	クアテリレン			βカロチン	スクアリリウム
分子—壁間距離(nm)	0.50	0.47	0.39	0.4	0.42
移動レート (s <sup>-1</sup> )	$7.1 \times 10^{11}$	$9.1 \times 10^{11}$	$2.4 \times 10^{12}$	$2.0 \times 10^{13}$	>5.3×10 <sup>12</sup>

る。分子-壁間距離が0.39から0.42 nmの場合を同じ距 離とみなすと,βカロチンとスクアリリウムの移動レー トはクアテリレンに比べて5~10倍大きい値である.し かし,表1で示したFörsterモデルによる計算値<sup>17)</sup>と比べ るとこれらの値は2桁ほど小さい.アクセプターとなる ナノチューブの励起子状態の広がりが分子-ナノチュー ブ壁間の距離よりも大きいので,ナノチューブ間の励起 エネルギー移動の場合と同様に,移動レートは単純な点 双極子モデルによる双極子相互作用では説明できないと 思われる.クアテリレンとβカロチン,スクアリリウム の値が異なる理由として,クアテリレンが11個のベン ゼン環からなる単純な平面分子であることが挙げられ る.平面分子では,分子が励起された状態が点電荷のペ アではなく遷移モノポールが分子上により広がった状態 になっていると考えられる.

#### 4.まとめ

複数のカーボンナノチューブが複合化した系および有 機分子をカーボンナノチューブに内包させた複合系にお ける励起エネルギー移動について考察した. 二層ナノ チューブにおける2本の半導体ナノチューブの壁間の平 均距離は0.38 nmであり、そのときの励起エネルギー移 動レートは6.5×10<sup>12</sup>s<sup>-1</sup>である.バンドル化した単層ナ ノチューブの場合、隣接した半導体ナノチューブ間の移 動レートは1.9×10<sup>12</sup>s<sup>-1</sup>であり,壁間距離が二層ナノ チューブの場合と同程度であることを考慮すると、二層 ナノチューブの移動レートはバンドルチューブに比べ約 3倍大きい値になっている.これは、二層ナノチューブ ではドナーとアクセプターになるナノチューブの状態密 度の重なりが大きいことおよび同軸チューブであること によると考えられる. ナノチューブの壁間距離が0.9 nm になっているPFO ラップチューブではバンドルチュー ブに比べて移動レートは約1/7になり、これは距離が大 きいことを反映している.一方,これらの値を点双極子 近似によるFörsterモデルで計算した値と比較すると, 計算値は3桁以上も大きい. しかし, distributed transition monopole 近似を用いた計算は実験にほぼ対応する 値を与える.これらの結果から、ナノチューブの励起子 広がりが壁間距離と同程度になるために点双極子近似が 成り立たなくなり、遷移モノポールの分布を考慮した近 似がより妥当であることがわかった.

カーボンナノチューブをナノスケールの反応シリン ダーとして利用すると、一次元的な平面分子をナノ チューブ内に合成することが可能である.ペリレンを出 発原料として単層カーボンナノチューブを真空中で熱処 理することによって、ペリレン分子が融合した構造をも つクアテリレン分子を合成することができた.TEM観 察、ラマン分光、吸収スペクトル測定から、クアテリレ

ン分子がナノチューブの中心軸から外れた位置に内包さ れていることが明らかになった. 光励起されたクアテリ レン分子は、カーボンナノチューブに励起エネルギー移 動を起こすことがわかった.このエネルギー移動レート は分子--壁間距離に依存し、距離が0.39 nmから0.50 nmに大きくなると2.4×10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup>から7.1×10<sup>11</sup> s<sup>-1</sup>に減少 する. この値はこれまでに報告されているβカロチン, スクアリリウムの値の1/5~1/10である。一般に、励起 エネルギー移動レートは、ドナーとアクセプター間の距 離の他に、状態密度の重なり(励起と発光のスペクトル の重なり),振動子強度などに依存するが、クアテリレ ンが単純な平面分子であることも影響していると思われ る. 内包分子からの移動レートが点双極子近似による Försterモデルの計算値よりも2桁以上小さいことから, アクセプターとなるナノチューブの励起子の広がりが分 子--壁間距離よりも大きいために単純な Förster モデルが 適用できないことが示唆された.

謝辞 本研究を共同で進めてきた名古屋大学大学院工 学研究科の齋藤弥八氏,安坂幸師氏,産業技術総合研究 所の斎藤毅氏に深く感謝する.

### 献

 T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito, and A. Nakamura, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 127.

文

- H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba, and W. Krätschmer, *Synth. Met.* **121** (2001) 1195.
- S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 337 (2001) 48.
- A.V. Talyzin, I.V. Anoshkin, A.V. Krasheninnikov, R.M. Nieminen, A.G. Nasibulin, H. Jiang, and E.I. Kauppinen, *Nano Lett.* 11 (2011) 4352.
- A. Chuvilin, E. Bichoutskaia, M.C. Gimenez-Lopez, T.W. Chamberlain, G.A. Rance, N. Kuganathan, J. Biskupek, U. Kaiser, and A.N. Khlobystov, *Nat. Mater.* 10 (2011) 687.
- T.W. Chamberlain, J. Biskupek, G.A. Rance, A. Chuvilin, T.J. Alexander, E. Bichoutskaia, U. Kaiser, and A.N. Khlobystov, ACS Nano 5 (2012).
- K. Yanagi, Y. Miyata, and H. Kataura, *Adv. Mater.* 18 (2006) 437.
- K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami, and H. Kataura, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 4992.
- M.A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G.A. Botton, M. Milko, and C. Ambrosch-Draxl, *Adv. Mater.* 22 (2009) 1635.

- T. Okazaki, Y. Iizumi, S. Okubo, H. Kataura, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Tahara, M. Yudasaka, S. Okada, and S. Iijima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 4853.
- 11) K. Abe, D. Kosumi, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, and M. Yoshizawa, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 165436.
- 12) T. Koyama, Y. Asada, N. Hikosaka, Y. Miyata, H. Shinohara, and A. Nakamura, *ACS Nano* **5** (2011) 5881.
- 13) 例えば, T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, and E. Flahaut, *Nano Lett.* **5** (2005) 511.
- A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, *et al.*, *Science* 273 (1996) 483.
- 15) T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, H. Kataura, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 3243.

- 16) T. Koyama, Y. Miyata, K. Asaka, H. Shinohara, Y. Saito, and A. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 1070.
- C.Y. Wong, C. Curutchet, S. Tretiak, and D. Scholes, J. Chem. Phys. 130 (2009) 081104.
- 18) 恒川拓也,名古屋大学大学院修士論文,2013年3月.
- N.U. Zhampeisov, S. Nishio, and H. Fukumura, *Int. J. Quantum Chem.* 105 (2005) 368.
- H.J. Lempka, S. Obenland, and W. Schmidt, *Chem. Phys.* 96 (1985) 349.
- T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, and A. Nakamura, *in preparation*.
- 22) Y.H. Meyer, P. Plaza, K. Mullen, *Chem. Phys. Lett.* **264** (1997) 643.
- D.W. Piston, T. Bilash, E. Gratton, J. Phys. Chem. 93 (1989) 3963.
# 走査トンネル分光顕微鏡で見る高温超伝導体 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の奇妙な渦糸芯

西田信彦\*

## Curious Vortex Cores of High-temperature superconductor Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> probed by Scanning Tunneling Spectroscopy and Microscopy

Nobuhiko NISHIDA

In cuprate superconductor  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  scanning tunneling spectroscopy and microscopy (STS/ STM) have probed a modulation with about  $4a_0$  periodicity in the vortex core. The nature of this modulation has not been understood. In Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> STS/STM have also revealed an inhomogeneous distribution of energy gap  $\Delta$  which varies by about 3 times in magnitude on a length scale of about 2nm. As a size of the vortex core is in the same length scale of the inhomogeneity, it is necessary to measure vortex cores individually in real space with a high spatial resolution. We have studied vortex cores in slightly over-doped Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (T<sub>c</sub>=86K) with a spatial resolution of 0.047nm by STS/STM at 4.2 K in magnetic field 14.5 T. Vortex cores are found to be composed of several stripes with  $4a_0$  width extending along the Cu-O bond direction. Along the stripe the electron-like state and the hole-like state exhibit an incommensurate modulation in anti-phase with each other. We propose that the vortex core states are formed by Bogoliubov quasi-particles. A maze-like short-range order locally breaking the equivalence of the two Cu-O directions have been also found all over the sample both inside and outside the vortex core, coexisting with superconductivity. The direction of stripes in the vortex core are determined by the maze-like pattern of the short-range order. The short-range order has an energy gap  $\Delta$ with the same magnitude as the superconducting energy gap. As the superconductivity and the observed short-range order are closely related with each other, it is important to study whether the short-range order is only on the surface or in the bulk. If it is of a magnetic origin, ultra-slow muon spin rotation and relaxation method will clarify the short-range order.

## 1. はじめに

ー走査トンネル顕微鏡と超低速ミュオンを用いた物性研究 走査トンネル分光顕微鏡法(Scanning Tunneling Spectroscopy and Microscopy:STM/STS)と超低速 ミュオンスピン回転緩和法を使い、物質秩序状態のダイ ナミクス研究,特に磁場中超伝導体の渦糸状態のダイナ ミクス研究を行う計画をたてている.まず,それぞれの 方法の特徴と現時点における実験の準備状況を述べ、そ の後高温超伝導体Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>のSTM/STS実験結果 とそれから導かれるBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の超伝導体について の描像について述べ、STM/STSと超低速ミュオンスピ ン回転実験と組み合わせる利点について説明する.

1.1 走査トンネル分光顕微鏡法

物質のすべての性質、比熱、電気伝導度、磁化率等

2014年3月25日 受理 \*豊田理化学研究所フェロー は、物質中の電子の運動のしかたによって決まるので、 「百聞は一見にしかず」、物質中電子の運動状態を直接可 視化できれば物性理解は一挙に深まるはずである.30 年ほど前に発明された走査トンネル分光顕微鏡(STS/ STM)は物質中の電子状態をナノメータースケール空 間分解能でエネルギー別に測定でき、ミクロな電子状態 を目で見る新手法であり、近年物性研究に使われほかの 方法では得られない情報を与えている.

独自に開発した空間分解能50pmの極低温高磁場 STS/STM一式を東京工業大学から豊田理化学研究所に 昨年移設した.1年を経て,実験室の電力ライン,安定 化電源,冷却水配管,排気設備,除振,防音等の整備 を行いほぼ実験実施の環境がととのったところである (図1).

STS/STMは物性研究の有力な新手法で、図2に概念 図を示した.金属探針を試料表面に1nm程度まで近づけ



図1 豊田理研実験室111に移設した極低温高磁場走査トンネル顕微鏡装置(LT, HM-STM/STS).

- (a) STM 制御回路等
- (b) 除振台上の極低温STM/STS装置. このSTM/STS装置は、4.2K, 15T, 50pm空間分解能を持つ. 液体<sup>3</sup>He温度0.45K, 15TのSTM/ STS装置と入れ換え可能である.

ると原子長スケール領域に真空を障壁とするトンネル効 果でトンネル電流が流れる.極低温下では探針の位置を 物質表面で0.05nmの高分解能で制御して動かせるので, 探針--試料間のトンネル電流を測定することにより,物 質表面の原子構造,ナノメータースケールの電子状態を 測定することができる.表面の研究のみならず物質バル クの物性研究に使われてきている.しかし,測定は物質 表面に限られるため,その測定結果がバルクの性質であ るか,バルクと対称性の異なる表面に特有のものである かを慎重に考察する必要がある.次に述べる超低速ミュ オンスピン回転緩和法は表面から深さ方向にnmスケー ルの空間分解能で走査して電子状態を測定できる方法で あり,STS/STMと一緒に使えば互いに補完しあって新 しい表面状態についての情報をもたらす.



- 図2(a) STM金属探針は圧電素子によってx, y, z方向nmスケー ルで制御して動かせる.
  - (b) 試料表面から1nm程度の距離にSTM金属探針を置くと、 真空を障壁としてトンネル電流が原子長さスケールで局 所的に流れる.STM探針を走査しながらトンネル電流を 測定すると原子長空間分解能で物質表面の電子状態を測 定できる。

#### 1.2 超低速ミュオンスピン回転緩和法

スピン偏極ミュオンを物性研究に用いるミュオンスピ ン回転緩和共鳴法(<u>Muon Spin Rotation</u>, <u>Relaxation</u> and <u>Resonance</u>; μSR)と呼ばれ手法は40年ほど前にはじま り,現在はカナダ (TRIUMF),スイス (PSI),英国 (RAL),日本 (J-PARC MUSE)の大型加速器実験施設 で実験が行われており,中性子散乱,核磁気共鳴と並び 物性研究の微視的測定手法として確立している<sup>1)</sup>.日本 はこの手法の確立に今まで大きな貢献をしてきた.今こ のµSRが革命的な進化を遂げようとしている.エネル ギー 0.2eVの高輝度超低速スピン偏極ミュオンを用いた 「超低速ミュオンスピン回転緩和法」<sup>2)</sup>がそれである.

約5年前から運転がはじまった東海村の大強度陽子加 速器実験施設 J-PARCの中間子科学施設 MUSE では世界 最強度のミュオンビームを発生することができる. この 大強度ミュオンを用いて今までより7桁エネルギーの低 い0.2eVの高輝度正ミュオンを大量に発生するビームラ インが建設され稼働を始めつつある。ひとつの大きな応 用がナノサイエンスの新手法として使えることである (図3). µSRはスピン偏極ミュオンを試料に打ち込み物 質中の磁場やその揺らぎを測定し物性を微視的に研究す る手法であるが、超低速ミュオンを用いると深さ方向に 表面近傍1nmの領域からバルクの性質を示す深さ100-200nm領域まで、特に表面近傍は深さ方向に1nmの空 間分解能で打ち込めるので、バルク領域から表面まで走 査してuSR実験を行うことができる. 電子状態をバルク から表面まで深さ方向に連続的に測定できる微視的プ ローブは超低速ミュオンスピン回転緩和法以外に存在し ない.一方、走査トンネル分光顕微鏡法は表面の電子状 態を面内方向0.1nm以上の空間分解能で測定することが できる、二つを補完的に組み合わせると表面からバルク へどのように電子状態が変わってゆくかについて新しい 観点からの研究展開が可能となる.また,正ミュオンµ<sup>+</sup> は物質中では水素の同位体としてふるまうので、表面、 サブサーフェスの水素の挙動の情報を得ることができ る. µSR法について日本語で書かれたものとして参考文



図3 超低速ミュオンスピン回転緩和法の概念図.

0.2eVで発生させたスピン偏極超低速ミュオンを加速して試 料位置まで搬送し、減速してエネルギーを調節してうちこみ 深さを変えて試料に打ち込む.表面近傍は深さ方向1nm空間 分解能でミュオンを止めることができる.20keVにするとバ ルクの性質を示す100-200nmの深さに打ち込める.表面電子 状態を面内空間分解能50pmで測定できるSTM/STSと組み合 わせることにより、新しい観点から表面の情報が得られる.

献1,超低速ミュオンについては参考文献2を参照されたい.

超低速ミュオンビームライン建設の状況は以下のとお りである. KEK物質構造科学研究所のミュオン科学グ ループ,原研の先端基礎研究センターのミュオングルー プ,和光の理化学研究所のレーザーグループが協力し, 超低速ミュオンビームラインを建設中である. すでに ビームラインは組みあがっておりビームチューニングの 段階に入っている. 平成25年J-PARCの放射能漏洩事故 のためにJ-PARCが停止し、超低速ミュオンビームライ ンの調整は遅れているが、平成26年2月末からJ-PARC が再開され、平成26年には実験を始めることができる と期待している. 超低速ミュオンを用いた研究は、科研 費新学術領域研究「超低速ミュオンが拓く物質・生命・ 素粒子科学のフロンティア」(平成23-27年)に採択さ れ、物質、生命、素粒子の広い研究分野の研究者が参加 して進められている.著者は、KEK物質構造科学研究 所のミュオン科学グループ,原研の先端基礎研究セン ターのミュオングループ, 東工大, NIMSの研究者と共 同して超低速ミュオンを用いた、表面、薄膜の物性研究 を進めている.

本研究報告書では、磁場中銅酸化物高温超伝導体 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の渦糸状態を走査トンネル分光顕微鏡で 測定することにより明らかになったBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の電 子状態測定を解説し、超低速ミュオンスピン回転緩和法 での測定によりSTM/STS測定の解釈を明瞭にできる可 能性について述べる。

## 2. 走査トンネル分光法で見た高温超伝導体 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の渦糸芯

磁場中超伝導体の渦糸状態およびSTM/STSによる超 伝導渦糸測定を簡単に述べ、その後でSTM/STSによる



図4 J-PARC MUSEの超低速ミュオンビームライン試料標的部 (2013年11月)

銅酸化物超伝導体Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>渦糸状態の精密測定結 果を説明する.通常のBCS理論で理解できる渦糸芯と は異なる未解決の渦糸である.

## 2.1 第2種超伝導体の量子渦糸,渦糸格子

超伝導体には2種類あり、磁場が内部に侵入すると超 伝導が壊れてしまう第一種超伝導体と、ある範囲内では 磁場が超伝導体内部に侵入しても超伝導が壊れない第二 種超伝導体との二つである。第2種超伝導体は、大電流 を電気抵抗ゼロで流すことができ、高磁場超伝導磁石, 磁気浮上、低損失電力輸送等いろいろな応用がある、超 伝導合金, 銅酸化物超伝導体, 超伝導薄膜等大部分の超 伝導体は第二種超伝導体である.磁場は第二種超伝導体 に一様に侵入するのではなく、図5のように磁束の大き さがh/2e (=2.07・・×10<sup>-15</sup>Wb, h: プランク定数, e: 素電荷)の磁束量子を単位として侵入する.磁束の中心 部分は超伝導特性が落ち、その周りを超伝導渦電流が流 れている.磁力線は途切れることがないので渦電流が糸 のようにつらなり渦糸と呼ばれる.2本の渦糸間には渦 電流を通じて斥力が働き、渦糸は周期的な規則格子を形 成する. その形は超伝導秩序状態の特性, フェルミ面の 形状を反映して三角格子、ひし形、正方格子となり、結 晶格子にたいしてある決まった配向をもつ.また,温



図5 磁場中の第2種超伝導体. 磁束は量子磁束h/2e単位で侵入する.

度,磁場によって形が変化する.この情報から超伝導体 の特性を得ることができる.渦糸格子観測例を図6(a)に 示す.2Tの磁場中0.46Kの超伝導体YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの渦糸で ある.正方格子が観測されている.超伝導体に欠陥が存 在すると渦糸格子は乱れた相をとる.図6(b)に高温超 伝導体Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の15T,4.2K下の渦糸状態をしめ す.過剰酸素位置の統計的揺らぎによって超伝導が不均 ーになっていることから渦糸が乱れた状態を取ってい る.これらはSTS/STM法により観測したものである.



- 図6 STM/STSで測定した第二種超伝導体の渦糸.
  - (a) YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの正方渦糸格子(0.46K 2T) 300nm×300nmの 領域に約80個の渦糸が観測されている. V=0における微 分伝導度*dI/dV*画像(内山和治,博士論文(東工大, 2007).
  - (b) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の渦糸(15T, 4.2K). 領域380nm×380nm に電子状態の乱れにより規則格子を作らず乱れた状態の 渦糸が約1000個観測されている(菊地祐介,修士論文, 東工大(2004)). バイアス電圧15mVの定電圧STM像 である.

#### 2.2 超伝導体の走査トンネル分光

超伝導体は、電子が対を作って凝縮しており対を壊し 1粒子運動状態を作るには超伝導エネルギーギャップム に相当するエネルギーが必要であり、フェルミエネル ギー E<sub>F</sub>近辺の低エネルギー励起状態がなくなっている. STM/STSでは、図7のようにSTM金属探針を試料表面 から1nmのオーダーに近づけ、試料から真空中にしみ出 ている電子の1粒子状態波動関数と金属探針の1粒子状 態波動関数とが重なるようにする.バイアス電圧Vをか けると、真空をトンネル障壁として金属探針と試料間の 1電子のトンネル効果によりトンネル電流*I*,が流れる.





- 図8 超伝導体および超伝導渦糸芯のトンネル分光
  - (a) *I-V*特性. 超伝導エネルギーギャップ内–Δ/e <V<Δ/eで は電流が流れない.
  - (b) 微分伝導度 dI/dV は超伝導体の1粒子状態蜜度に比例する. 破線は超伝導渦糸芯中心のトンネル分光.

電圧Vを変化させてI-Vを測定することにより試料中電 子のエネルギー分光(トンネル分光)を行うことができ る.図8に試料が超伝導体のときのI-V特性と微分伝導 度dI/dVを模式的に示す.試料が超伝導体のとき低エネ ルギーの1粒子運動がなくなっているのでバイアス電圧 VがΔ/e(Δ:超導エネルギーギャップ,e:素電荷)以 下ではトンネル電流は流れない.またdI/dVは試料の一 粒子状態蜜度に比例する.

STSによるトンネル分光のエネルギー分解能を示すた めに、我々の開発した極低温STS/STMで測定したAl ( $T_c$ =1.2K)の0.19Kの極低温までのトンネル分光の結 果を示す(図9). BCS理論の値の $\Delta$ が観測され低エネ ルギー1粒子状態がないことがわかる.エネルギー分解 能は30 $\mu$ eVで、このオーダーの値が現時点のSTSで可 能なエネルギー分解能である.

## 2.3 超伝導渦糸束縛状態とBogoliubov-de Gennes方 程式

超伝導体は、磁場中の渦糸芯、不純物等の欠陥近傍、 表面近傍においてその特性は空間的に変化する、この状態を記述するにはBogoliubov-de Gennes方程式(BdG 方程式)が使われる。超伝導体中の1粒子励起状態 (Bogoliubov準粒子と呼ばれる)は電子とホールの重ね あわせとして表せ、その振幅をu<sub>i</sub>(r), v<sub>i</sub>(r), (i:量子



**図9** 超伝導Alの1粒子状態密度.STS測定,エネ ルギー分解能は30µeVである.(金子真一氏 測定,東工大)

数) ( $|dr[|u_i(r)|^2 + |v_i(r)|^2] = 1$ ) とし, U(r)を一電子に 対する不純物や欠陥を含む結晶ポテンシャル,  $\Delta(r)$ を対 を作る対ポテンシャル, A(r)はベクトルポテンシャル, *i*を1粒子状態の量子数としてBdG方程式は,

$$\left\lfloor \frac{1}{2m} \left[ p - eA(r) \right]^2 + U(r) - E_{\rm F} \right\rfloor$$
$$u_i(r) + \Delta(r) v_i(r) = E_i u_i(r) \tag{1}$$

$$-\left[\frac{1}{2m}\left[p - eA(r)\right]^{2} + U(r) - E_{\rm F}\right]$$
$$v_{i}(r) + \Delta^{*}(r)u_{i}(r) = E_{i}v_{i}(r) \tag{1}$$

と書ける.  $\Delta(r)$ は, 超伝導ギャップ方程式で次のように 与えられる. gは電子間の引力の結合定数,  $f(E_i)$ はフェ ルミ分配関数として

$$\Delta(r) = g \sum_{i} u_{i}(r) v_{i}^{*}(r) [1 - 2f(E_{i})]$$

$$(. \operatorname{Allik} E < \hbar \omega_{\mathrm{D}}) \qquad (2)$$

超伝導電流密度j(r)は準粒子の振幅 $u_i(r), v_i(r)$ を用いて,

$$j(r) = \frac{\theta \hbar}{2mi} \sum_{i} \left[ f(E_{i}) u_{i} * (r) \left[ \nabla - \frac{ie}{\hbar} A(r) \right] u_{i}(r) \right]$$
$$+ \left[ 1 - f(E_{i}) \right] v_{i} \left[ \nabla - \frac{ie}{\hbar} A(r) \right] v_{i} * (r) - H.C. \quad (3)$$

と記述され,電流密度j(r)とベクトルポテンシャルA(r)とは,マクスウェル方程式のアンンペールの式で関係づけられる.

$$\nabla \times (\nabla \times A(r)) = j(r) \tag{4}$$

これら4つの方程式を自己無撞着に解くことにより渦糸 芯の電子状態<sup>3.4)</sup>,超伝導体中不純物近傍の電子状態等 が計算できる.

走査トンネル分光は、超伝導体表面において金属探針をnmオーダーで制御して走査し、各点で*I-V*特性や微分伝導度*dI/dV*(r,V)を測定する. 極低温環境では0.05nmでSTM探針位置を制御できるので*dI/dV*(r,V)を高い空間分解能で測定できる. STSで測定する微分伝導度は

$$\frac{dI}{dV} (\mathbf{r}, \mathbf{V}) \propto \sum_{i} [|u_{i}(r)|^{2} f'(E_{i} - \mathbf{eV})$$

$$+ |v_{i}(r)|^{2} f'(E_{i} + \mathbf{eV})]$$
(5)

と書ける.  $f'(E_i \pm eV)$ はフェルミ関数の微分であり絶 対零度では $-\delta(E_i - eV)$ となり,  $eV > E_F$ のときエネル ギー eVにおける電子の1粒子局所状態蜜度 $\sum_i [|u_i(r)|^2$  $(E_i = eV), eV < E_F$ のときはホールの1粒子局所状態密 度 $\sum_i [|v_i(r)|^2 (E_i = eV)$ を測定することになる.

超伝導渦糸芯では超伝導特性が落ちて、図10に示す ように低エネルギーの1粒子励起状態が、超伝導コヒー レンス長と程度の大きさの渦糸芯に閉じ込められて束縛 状態を作っている. 渦糸に平行な方向には自由に運動で きるが, 垂直な方向には準位間隔Δ<sup>2</sup>/E<sub>F</sub>(Δ:超伝導 ギャップ, *E*<sub>F</sub>:フェルミエネルギー)のオーダーの離散 的エネルギー準位をもつ. この状態は50年も前から理 論で存在が示されていたが<sup>3)</sup>, 測定する方法はなかった. 25年ほど前に超伝導体2H-NbSe>渦糸芯束縛状態が走査 トンネル分光顕微鏡法 (Scanning tunneling spectroscopy and microscopy:STM/STS)によって測定され<sup>5)</sup>,STM による超伝導研究が始まった. 渦糸芯の低エネルギー励 起状態が磁場中の超伝導体の性質を決めるので、渦糸芯 電子状態の研究は重要であり、また渦糸芯束縛状態を調 べることが超伝導発現機構を解明する鍵を与えることに なる. 渦糸芯束縛状態が測定されている超伝導体は原子 が観測可能な清浄表面を準備するのが難しく観測例は多 くないが、渦糸芯電子状態の測定実験データーが存在 し<sup>5,6,8,9,10,11)</sup>. その説明は理論家の挑戦の対象になって いる.



図10 超伝導渦糸束縛状態の概念図

超伝導体YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの渦糸芯状態の我々のSTS実験結 果を示す.図11は電子,ホールの1粒子状態密度をエネ ルギー別にプロットして渦糸芯を画像化したものであ る.渦糸芯束縛状態はエネルギーが大きくなるほどその 角運動量が大きくなるので中心から遠くに準粒子は滞在 するようになる.±2.2meV近辺にあらわれる4つの ピークはこの超伝導体にノードがあることを示してい る.図12は渦糸芯内の局所状態密度を中心から[110]方 向に0.11nm空間分解能で測定した実験結果である<sup>7)</sup>.渦 糸芯束縛状態の離散的準位が観測されている.これらの 実験結果<sup>6.7)</sup>はバンド理論計算から現実的なフェルミ面 を考えた理論計算<sup>7.12)</sup>で実験データーはある程度再現さ れている.

このようにBCS理論で説明できる超伝導体はバンド 構造の理論計算を用いて解釈できる<sup>4,7,12)</sup>と考えられる.



図11 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの渦糸芯.

電子,ホールの1粒子局所状態密度が微分伝導度*dl/dV*(r,V) のプロットにより示されている.西森独志 博士論文 (2005, 東工大)



- (a) STS で渦糸中心から0.1nm 間隔で[110] 方向に測定した *dI/dV*(r,V).
  - (b) Bogoliubov-de Gennes 方程式による計算値<sup>7)</sup>.

しかし,銅酸化物超伝導体の渦糸芯は,次に我々の実験 データーを示すが,d波BCS超伝導体の理論では説明で きず,また銅酸化物高温超伝導体のとの理論も説明に成 功していない未解決の問題として残っている.

 2.4 走査トンネル分光で観測されるBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> の奇妙な渦糸芯<sup>13,14)</sup>

 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x の 15T, 4.2K で測定した渦糸を図 13(a),$ (b) に示す.単結晶 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x を極低温 4.2K$ におい て劈開することによって原子が観測可能な清浄Bi-O面 を準備する.50nm×50nm領域の256×256点をV= 9mVにおける微分伝導度dI/dV(r,V=9mV)を測定して 画像化したものである.渦糸芯は大きさ5-6nmの領域 で白くなっているところである.渦糸は規則格子をつく らず,乱れた配置にあることがわかる.また,渦糸芯に は格子縞模様が観測される.図11に示したBCS超伝導 体とは全く異なったものである.(b) にはこの2次元 フーリエ変換を示す.

 $-\frac{1}{4}\left(\pm\left(\frac{2\pi}{a_0}\right),0\right), -\frac{1}{4}\left(0,\pm\left(\frac{2\pi}{a_0}\right)\right)$  にピークが観測され る.すなわち渦糸芯近傍に約4a周期の空間的変調が存 在する.フーリエ変換の結果から2次元的な電荷の変調 が存在すると解釈された. 渦糸芯近傍では超伝導が弱 められるので競合する他の秩序状態が出現する可能性が あり,反強磁性やスピン密度波等の磁気的な渦糸芯状態 が提案された<sup>15)</sup>.しかし,Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の電子状態は 2–3nmのスケールで乱れたものであることがSTS/STM で知られている<sup>16,17,18)</sup>.我々の最適ドープの高温超伝導 体Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>試料をSTS測定してみると,超伝導 ギャップ $\Delta$ の大きさは2–3nmスケールで20–55meVと3 倍近く空間変化する乱れたものである.フーリエ変換等 を行うと全体を平均することになり,見落とす事項があ るはずである.渦糸芯の大きさが5–6nmであることを



 図13 4.2K, 15TのBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の渦糸芯<sup>15)</sup>.
 (a) *dI/dV*(r,V=9mV)が画像化されている.
 (b) 図(a)の2次元フーリエ変換. Cu-O結合方向に 波数~<sup>1</sup>/<sub>4</sub>(<sup>2n</sup>/<sub>a<sub>0</sub></sub>)の空間変調がある.

考えると,個々の渦糸芯を一つずつ高空間分解能で実空 間観測する実験が必須である.個々の渦糸芯を高精度で 測定した我々の結果について述べる.

図14に渦糸芯を0.094nm空間分解能で測定したSTS 実験結果を示す. 12nm×12nmの領域で128×128点の *I-V*特性を取り数値微分で微分伝導*dI/dV*(r,V)を求め、 いくつかのエネルギー eV について渦糸芯を画像化した ものである. 渦糸芯電子状態は, 幅4a<sub>0</sub>の数本の縞構造 であることを見つけた.二つの等価なCu-O結合方向の うち一方向に伸びている. 渦糸によってどちらかの Cu-O方向が選ばれる.二つの方向が混ざった渦糸芯も 存在する (図17). 縞内部には縞方向に格子と非整合の 約4a<sub>0</sub>周期の変調が観測された.この周期的変調は、電 子  $(eV > E_F)$  とホール  $(eV > E_F)$  とで逆位相になって いる図14(h)(i). エネルギーが大きいほど縞は中心から 外部に移動する. この渦糸芯をさらに詳しく測定するた めに、 編の内部を0.047nm 間隔で微分伝導度を測定した 結果が図15である、渦糸芯状態は、エネルギーギャッ プ内にE<sub>F</sub>に関して対称な位置に電子とホールのピーク として観測され、それは互いに逆位相で空間変調してい る. 図15(c) のα, βの縞で顕著である. この空間変調す る渦糸芯状態は∆の2-3nmスケールの不均一の影響を



図14 渦糸芯のSTS 微分伝導度 dl/dR(r,V)の画像<sup>14)</sup>. 12nm×12nm領域,94pm空間解像度で測定.一つのCu-O 結合方向に幅4a<sub>0</sub>の縞が伸びる構造をしている.エネルギー が高くなると縞は外側の位置を取る.各縞の中に格子と不整 合な周期の空間変調が4-6nmの長さで存在し,電子とホー ルでは変調は逆位相である.右上図は縞α,βの電子,ホール の空間変調が逆位相であることが示されている.

受けないで縞の伸びる方向4-6nmの領域に広がっている.

次にこの渦糸芯状態が何に由来するかを調べるため に、渦糸が存在するときと存在しないときとのトンネル スペクトルを同一場所で比較した. 4.2Kで磁場を14.5T から6Tまで変化させ、超伝導体を非平衡状態にして渦 糸がクリープする状態をつくり、トンネル分光測定を 行った. 我々のSTM装置は極低温下非常に安定でxyド リフトが1日あたり0.1nm程度であることから可能に なった測定である. 渦糸芯内部のある点でdI/dVを連続



図15 渦糸芯の縞に平行に0.047nm空間分解能で測定した微分伝導度*dI/dV*(r,V)と超伝導ギャップ内に存在する渦糸状態のピーク位置とΔの 大きさが示されている<sup>14)</sup>.



図16  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ の非平衡渦糸状態 STS 測定<sup>14)</sup>.

磁場を4.2Kにおいて14.5Tから6Tに変化させた後のトンネ ル分光.同一場所で渦糸存在.不在の時の*dl/dV*が測定可能 となった.

して測定するとスペクトルは二つに分類された(図16). これは渦糸が存在するときと存在しないときのトンネル スペクトルと解釈でき,渦糸は別の位置に飛んだあと原 子長精度で同じ位置に戻ってくることを意味している.  $\Delta$ が30meV,37meV,49meVの値を持つ3点A,B,Cで測 定を行った.結果を図16に示す.渦糸が存在するとeV = ± $\Delta$ のピーク高さが減少し,エネルギーギャップ内に  $E_F$ に関して対称な位置に電子,ホール状態のピークがで きている.図14に示したように、ギャップ内のこの状 態は電子とホールとで逆位相で空間変調している.BCS 超伝導体の渦糸束縛状態についてのBdG方程式の解は, 電子,ホールで $E_F$ に関して対称な位置に状態があり, 逆位相で空間変調することが示されている<sup>3)</sup>.このこと から考えるとエネルギーギャップ内にピークを作ってい る渦糸芯状態はBogoliubov-de Gennes方程式で記述さ れる準粒子と結論づけられる.  $E=\Delta$ は超伝導ギャップの成分があることを意味し、試料内でその大きさは20–55meVと分布していることになる.通常のBCS超伝導体で渦糸芯では $E=\Delta$ の状態はなくなりエネルギーギヤップは準粒子状態で満たされる.銅酸化物超伝導体Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の場合には $E=\Delta$ のピークは明らかに残っている(図16(a)).

 $E=\Delta$ の状態についてさらに考察してみる. dI/dVのス ペクトルで $E=\pm\Delta$ の電子状態,ホール状態のピークの高 さの比は系統的に変化する. 図16(a)に見られるように dI/dVの値は $\Delta$ が小さいとき $E=-\Delta$ のピーク値は $E=\pm\Delta$ のピーク値より大きいが, $\Delta$ が大きくなるとこの関係は 逆転する. 調べてみると $E=\pm\Delta$ における微分伝導度dI/dVの比は $\Delta$ に対して系統的な変化を示している.

$$(dI/dV(\mathbf{r}, E = +\Delta(r))) / (dI/dV(\mathbf{r}, E = -\Delta(r))) = R(r)$$
(6)

としてR(r)を考察する.

図17(a)-(c)に、図14の渦糸芯とは別の渦糸芯の実 験結果を示す.この渦糸では二つのCu-O結合方向の縞 の向きが混在している.この渦糸について(6)式のE= ±Δにおける微分伝導度dI/dVの比R(r)を示したのが図 17(d)である.濃淡に示される2-3nmの空間変化と原子 間隔a<sub>0</sub>のオーダーの空間変化が存在することがわかる. 2次元フーリエ変換の図を図17(e)に示すがこれを利用 して、逆フーリエ変換で空間的にゆっくりした変化(図 17(f))と原子間隔のスケールの速い空間変化(図17 (g))を分離することができる.2種類の乱れが見出され た.図17(f)は、2-3nmスケールのΔ(r)の空間的な不均 -(図17(b))と同じパターンを示している.これはR



**図17** 縞方向が混在している渦糸芯<sup>14)</sup>

(r)の大きさがΔにたいして系統的変化を示すことから くるものである.図17(g)の原子間隔a<sub>0</sub>のオーダーの空 間変化はCu-O結合方向に1次元的なつながりがあり,*R* (r)は酸素位置が大きい値を示し,図のような迷路模様 を示す.何らかの短距離秩序が存在することが示されて いる.この迷路模様は渦糸芯の外部にも続いて存在して いるので,渦糸の存在とは関係なく試料全体に存在する ものである.図17(g)と図17(c)のV=8mVで示した渦 糸芯の縞構造を見比べると,図17(a),(g)の矢印でしめ すように,渦糸芯状態の縞が二つの等価なCu-O結合方 向のどちらをとるかは,その場所の1次元的な迷路模様 の向きと一致している.

## 3.まとめ

これらのことから,STS/STMでみた銅酸化物超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ の超伝導について次の描像が描ける. 少し過剰ドープ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ( $T_c=86K$ )の超伝導は, 超伝導エネルギーギャップ∆の大きさが20-55meV, サ イズが2-3nmの超伝導体がモザイク状に集まったもの で,低温でこれらは位相がそろい超伝導となる.超伝導 と共存して二つのCu-O結合方向の等価性を局所的に破 る短距離秩序が存在する.この短距離秩序は超伝導 ギャップ∆と同じ大きさのエネルギーギャップをもつも のである.渦糸芯束縛状態はCu-O結合方向にのびた幅 4a₀の数本の縞からなり,縞の中にBogoliubov準粒子が 閉じ込められている.縞の方向は、その場所の短距離秩 序が決めるCu-Oの結合方向になる.

渦糸芯の内外を問わず試料全面で観測されるCu-O結 合方向の等価性を破る短距離秩序と超伝導とは密接な関 係があると考えられる、この性質をあきらかにすること は重要であると考える。超低速ミュオンスピン回転緩和 法は表面近傍深さ方向に1nmの領域を選別してその磁 性を調べることができるのでSTSで観測されている短距 離秩序が磁気的であればその解明に役立つと考えられ る.またこの性質がバルクのものであるか否か明らかに できる.

本実験研究の一部は、科研費19340096, 2318004の 支援を受けている.

#### 参考文献

- 西田信彦 物性測定の進歩Ι 第2章 μSR (丸 善, 1997).
- 三宅康博,松田恭幸,西田信彦 固体物理 Vol.44 No.11 (2009) 139.
- C. Caroli, P.G. de Gennes and J. Matricon, *Phys. Lett.* 9 (1964) 307.
- Francois Gygi and Michael Schulter, *Phys. Rev.* B43 (1991) 7609.
- H.F. Hess, R.B. Robinson, R.C. Dynes, J.M. Valles and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 214; *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 2711.
- Hitoshi Nishimori, Kazuharu Uchiyama, Shin-ichi Kaneko, Akio Tokura, Hiroyuki Takeya, Kazuto Hirata and Nobuhiko Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 73 No.12 (2004) 3247.
- 7) Shin-ichi Kaneko, Ken Matsuba, Muhammad Hafiz, Keigo Yamasaki, Erika Kakizaki, Nobuhiko Nishida, Hiroyuki Takeya, Kazuto Hirata, takuto Kawakami, Takeshi Mizushima and Kazushige Machida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 063701.
- 8) I. Guillamón, H. Suderow, S. Vieira, L. Cario, P. Diener, and P. Rodière, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 166407.
- L. Shan, Y.-L. Wang, B. Shen, B. Zeng, Y. Huang, A. Li, D. Wang, H. Yang, C. Ren, Q.-H. Wang, S.H. Pan and H.-H. Wen, *Nat. Phys.* 7 (2011) 325.
- 10) C.-L. Song, Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li,

T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.-F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen and Q.-K. Xue, *Science* **332** (2011) 1410.

- T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Mazaki,
   Y. Uwatoko and H. Takagi, *Phys. Rev.* B85 (2012) 214505. C
- Yuki Nagai, Yusuke Kato, Nobuhiko Hayashi, Kunihiko Yamauchi and Hisatomo Harima, *Phys. Rev.* B76 (2007) 214514.
- 13) Ken Matsuba, Shunsuke Yoshizawa, Yugo Mochizuki, Takashi Mochiku, Kazuto Hirata and Nobuhiko Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol.**76** No.6 (2007) 063704.
- 14) Shunsuke Yoshizawa, Taiji Koseki, Ken Matsuba, Takashi Mochiku, Kazuto Hirata and Nobuhiko Nishida, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 083706.

- J.E. Hoffman, E.W. Hudson, K.M. Lang, V. Madhavan, H. Eisaki, S.Uchida and J.C. Davis: *Science* 295 (2002) 466.
- K. Matsuba, H. Sakata, T. Mochiku, K. Hirata, and N. Nishida: *Physica C* 388-389 (2003) 281.
- S. H. Pan, J. P. O'Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E.W. Hudson, K. M. Lang, and J. C. Davis: *Nature* 413 (2001) 282.
- 18) K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Homan, E.W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis: *Nature* 415 (2002) 412.

# 超伝導機構の新しい展開: バレンススキッピングと電荷移動ゆらぎ

三 宅 和 正\*

## New Developments of Superconducting Mechanism: Valence Skipping and Charge-Transfer Fluctuations

Kazumasa MIYAKE\*

As a possible superconducting mechanism with higher transition temperature, the valence skipping mechanism and that due to charge transfer fluctuations are attracted renewal attention. In this report, I review a recent development concerning a microscopic origin of valence skipping phenomenon observed in ions with high principal quantum number, such as Tl and Bi, in relation to the so-called charge Kondo effect and superconductivity, and briefly describe quite recent results on a possibility of charge transfer order in the d-p model with the Coulomb repulsion between electrons on d-orbital at Cusite and p-orbital at O-site.

## 1. はじめに

平成25年度の研究計画は「新規超伝導材料の理論的 探索」であった. それに向けて, いくつかの可能性を検討 したが, ここでは, バレンススキッピング機構 (ネガティ ブU超伝導機構)をめぐる理論の現状と<sup>[1]</sup>, 銅酸化物高 温超伝導体における電荷移動ゆらぎ機構の可能性につい て得られた予備的結果についてその概要を報告する.

バレンススキッピング機構は、これまでにもいくつか の物質系で実現されているという理論的な指摘が成され てきた<sup>[2]</sup>.実際、銅酸化物の高温超伝導が見つかるまえ の「高温超伝導酸化物」であった、( $Ba_{1-x}K_x$ ) $BiO_3$ など  $OT_c$ -x相図は、Biがバレンススキッピング元素である という考え方で簡明に理解できる<sup>[3]</sup>.また、10年近く前 に実験的に確立した $Pb_{1-x}Tl_x$ Teの超伝導発現と近藤効果 的な電気抵抗の温度依存性も<sup>[4]</sup>、Tlがバレンススキッピ ング元素であることで統一的な理解が可能である<sup>[5]</sup>.こ こでは、この問題をめぐる物理的背景と後者の理論の微 視的基礎付けに関する最近の成果について報告する.

電荷移動ゆらぎ超伝導機構は,重い電子系物質CeCu<sub>2</sub> (Si,Ge)<sub>2</sub>の圧力下で超伝導転移温度が急激な上昇を示す 現象の分析から認識されるようになったが<sup>[6]</sup>,銅酸化物 高温超伝導体においてもd-p電荷移動ゆらぎが重要な役割 を果たしているという指摘はその発見当初からVarmaら により成されており<sup>[7]</sup>,その後も理論は発展させられ<sup>[8]</sup>, 実験的にもその予言と矛盾しない結果が得られている<sup>[9]</sup>.

2014年3月3日 受理 \*豊田理化学研究所フェロー ここでは、d電子間の電子相関を充分取り込むことので きる理論手法を用いることにより得られた新しい様相に ついてその概略を報告する.

## 2. バレンススキッピング現象:ネガティブU

様々な元素が集まり化合物を構成するとき,各々の元 素は陰イオンや陽イオンになる場合が多い.元素の取り うる形式的なイオン価数は,多くの化合物を系統的に調 べることにより経験的に知られている.Fig.1は,様々 な化合物の解析を通して各々の元素が取りうるイオン価 数をまとめた周期表である<sup>[10]</sup>.Fig.1を見ると,一つの イオン価数しかとらない元素がある一方,様々なイオン 価数をとる元素がある.例えば,酸素(O)は2価の陰イ オンにしかならないが,一つ下の硫黄(S)は2価の陰イ

	(ns) <sup>2</sup> (np) <sup>1</sup>	$(ns)^{2}(np)^{2}$	$(ns)^{2}(np)^{3}$	(ns) <sup>2</sup> (np) <sup>4</sup>	(ns) <sup>2</sup> (np) <sup>5</sup>
n=2	B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	N 3+ 5+	0 <sup>2-</sup>	F 7+
n=3	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	P <sup>3+</sup> <sub>5+</sub>	S <sup>2-</sup> 4+ 6+	Cl <sup>1-</sup> 7+
n=4	Ga <sup>3+</sup>	2+ Ge <sup>4+</sup>	$As^{3+}{5+}$	$\operatorname{Se}_{6^{+}}^{2^{-}}$	Br $\frac{1-}{3+}_{7+}$
n=5	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup> 4+	Sb <sup>3+</sup>	$Te \frac{2}{6+} $	I 5+ 7+
n=6	$Tl^{1+}_{3+}$	2+ Pb <sup>4+</sup>	Bi <sup>3+</sup> 5+	4+ Po <sup>6+</sup>	At <sup>7+</sup>

Fig.1. 元素の取りうるイオン価数をまとめた周期表 (赤で示した元素がバレンススキッピング元素) オンだけでなく、4価および6価の陽イオンの化合物を 作ることが可能である。

陰イオンになる際,取りうるイオン価数は,原子の閉 殻構造と関係していると考えられる. 例えば, 酸素や硫 黄の2価の陰イオンは、酸素では1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>状態、硫黄で は1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>状態である. 陽イオンの場合は事情が やや異なる.上述の硫黄の4価の陽イオン状態では  $1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}$ ,6価の陽イオン状態では、 $1s^{2}2s^{2}2p^{6}$ とな り、4価の陽イオン状態では、3s軌道を閉殻とする構造 をとる. 同様に陽イオンの電子状態を整理すると、多く の元素でns電子が閉殻構造をとることがわかる.この 状態は、"ns軌道に1つだけ電子が占有された状態を飛 ばす"と言うことができる。周期表の3~5段目はこの 陽イオン状態を持つ元素が多く存在する. 例えば、タリ ウム(TI)では1価の陽イオン状態(6s<sup>2</sup>)と3価の陽イオン 状態( $6s^0$ ), Biでは、3価の陽イオン状態( $6s^2$ )と5価の 陽イオン状態( $6s^0$ )である.  $ns^1$ イオン状態を飛ばす現象 は、バレンススキッピング現象と呼ばれる.

s軌道だけでなくd軌道でもバレンススキッピング現 象がみられる.たとえば,鉄(Fe)は、2価、3価、4価、6価 のイオン価数はとるが、5価はとらない.5価のイオン価 数をとらないことは、3d<sup>3</sup>陽イオン状態をとらないこと に対応している.これも、一種のバレンススキッピング 現象である.d電子系でのバレンススキッピング現象は、 半導体中の遷移金属不純物の系で議論されている<sup>[11]</sup>.

このバレンススキッピング現象を理論的に理解するため、ここでは、一つの軌道(例えばs軌道)への電子の 占有数によるエネルギーの利得を議論する.まず、真空 から測った軌道の一体のエネルギー準位を e<sub>s</sub>とし、軌道 に二つの電子が占有した時の電子間の相互作用を U<sub>s</sub>と する.この時、軌道に占有した電子の数が、0個、1個、 2個の状態でのエネルギーをそれぞれ E<sub>0</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>とする と、それらのエネルギーは、

$$E_0 = 0, \tag{1}$$

$$E_1 = \epsilon_s, \tag{2}$$

$$E_2 = 2\epsilon_s + U_s, \tag{3}$$

で与えられる. バレンススキッピング状態 ( $E_2$ 状態もし くは $E_0$ 状態が $E_1$ 状態よりエネルギーが低くなる状態) が実現するためには,条件

$$(E_2 + E_0)/2 < E_1 \tag{4}$$

を満たす必要がある (Fig.2参照). そのためには,  $U_s < 0$ , つまり, 負の"有効"相互作用 (ネガティブU) が必要 であることがわかる.

電子間の相互作用が負であるということは,超伝導を 引き起こす引力が存在することに対応する.また,一体



のエネルギーレベルを調節することができれば、 $-\epsilon_s = U_s$ の時、 $E_0 \ge E_1$ のエネルギーが等しくなる.このとき、 電荷の縮退(0個と2個の縮退)が残る.固体中では化 学ポテンシャルを調節することによって、軌道のエネル ギーレベルを調節することが可能である.第3節で述べ るように、電荷の縮退が起こる所では、化学ポテンシャ ルがピン止めされる場合がある.この時、電荷の縮退起 源と考えられる近藤効果(電荷近藤効果)が可能とな る.このように、ネガティブUが起源となり発現する現 象は多様で興味深い.

# バレンススキッピング現象と超伝導と近藤効果 3.1. (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)BiO<sub>3</sub>の超伝導の理論

バレンススキッピング現象と超伝導機構との関連は, 古くから議論されている. Biイオンがバレンススキッピ ング元素(Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>5+</sup>だけが可能, Bi<sup>4+</sup>状態はスキップさ れる)であることに注目した,(Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)BiO<sub>3</sub>の超伝導 状態<sup>[12,13]</sup>に関する議論は,この問題の本質をよく表して いる<sup>[3]</sup>.そこでは,オンサイト引力をもち隣接サイトと の斥力をもつ拡張アンダーソンモデルから出発する.そ の時,この系のモデルハミルトニアンは次のように与え られる.

$$H = -t \sum_{i,\delta,\sigma} c^{\dagger}_{a_i\sigma} c_{b_i+\delta\sigma} + U \sum_i n_{a_i\uparrow} n_{a_i\downarrow} + V \sum_{i,\delta} n_{a_i} n_{b_i+\delta} + \Delta n_{b_i\sigma} - \mu \sum_i (n_{a_i} + n_{b_i}), \qquad (5)$$

ここで、aサイトはBiイオンを、bサイトは酸素を表す
 (Fig.3参照). U(U<0)はバレンススキッピング元素</li>
 (Biイオン)上で働く電子間の引力を、t, V, ムはバレン



**Fig.3.** Bi (バレンススキッピング元素) (aサイト) と酸素の2p軌 道 (bサイト) を含んだ有効模型

ススキッピング元素(イオン)と酸素間のホッピング, 斥力,レベル差をそれぞれ表す.*t≪*∆と考えて酸素の 自由度を消去すると,有効ハミルトニアンが次のように 得られる.

$$\begin{split} H^{\text{eff}} &= -\tilde{t} \sum_{i,\delta,\sigma} c^{\dagger}_{a_{i\sigma}} c_{a_{i+2\delta}\sigma} + \tilde{U} \sum_{i} n_{a_{i\uparrow}\uparrow} n_{a_{i\downarrow}} \\ &+ \tilde{V} \sum_{i,\delta} n_{a_{i}} n_{a_{i+2\delta}} - \tilde{\mu} \sum_{i} n_{a_{i}}, \end{split}$$
(6)

ここで,  $\tilde{t} = t^2/|\Delta|$ ,  $\tilde{U} = U$ ,  $\tilde{V} = zV|t/\Delta|^2$ ,  $\tilde{\mu} = \mu$ である. zは最近接原子の数を表す. (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)BiO<sub>3</sub>のようにA, B 二つの副格子に分かれる場合には, 次のユニタリー変 換<sup>[14]</sup>

$$c_{ai\uparrow} \rightarrow c_{ai\uparrow},$$
 (7)

$$c_{ai\downarrow} \rightarrow P_{ai} c^{\dagger}_{ai\downarrow},$$
 (8)

を行うことにより有効ハミルトニアン $H^{\text{eff}}$ ,式(6),は 磁性の問題に変換される.ここで、 $P_{a_i}=1$  ( $a_i \in A$ サイト)、または-1 ( $a_i \in B$ サイト)と定義される.

$$\begin{split} \tilde{H} &= -\tilde{t} \sum_{i,\delta,\sigma} c^{\dagger}_{a_i\sigma} c_{a_i+2\delta\sigma} + |\tilde{U}| \sum_i n_{a_i\uparrow} n_{a_i\downarrow} + \tilde{V} \sum_{i,\delta} S^z_{a_i} S^z_{a_i+2\delta} \\ &+ h \sum_i S^z_{a_i} - \frac{|\tilde{U}|}{2} \sum_i n_{a_i}, \end{split}$$
(9)

ここで、 $h = \tilde{\mu} + |\tilde{U}|/2 - 2z\tilde{V}$ である.更に、 $|\tilde{U}| > \tilde{t}$ 、  $|\tilde{U}| > \tilde{V}$ の場合には、

$$\tilde{H} = \tilde{J} \sum_{i,\delta} \mathbf{S}_{a_i} \cdot \mathbf{S}_{a_i+2\delta} + \tilde{V} \sum_{i,\delta} \mathbf{S}_{a_i}^z \cdot \mathbf{S}_{a_i+2\delta}^z + h \sum_i S_{a_i}^z, \quad (10)$$

となり、磁場下の異方的ハイゼンベルク模型に帰着する.ここで $\tilde{J} \simeq 4\tilde{i}^2 / |U|$ である.元の世界とユニタリー変換された世界では、サイト当りの粒子数とスピンの役割が入れ代わる.実際、

$$n_{a_{i}} = c_{a_{i}\uparrow}^{\dagger} c_{a_{i}\uparrow} + c_{a_{i}\downarrow}^{\dagger} c_{a_{i}\downarrow},$$
  

$$\rightarrow c_{a_{i}\uparrow}^{\dagger} c_{a_{i}\uparrow} - c_{a_{i}\downarrow}^{\dagger} c_{a_{i}\downarrow} + 1,$$
(11)

$$= 2S_{a_i}^z + 1, (12)$$

の関係が成り立つ.これより,変換された世界のスピン のz成分 $S_{ai}^{z}$  = +1/2(-1/2)は元の世界の粒子数数 $n_{ai}$  = 2 (0)に対応している.また、もとの世界のオンサイトの クーパーペア振幅は、

$$c_{ai\uparrow}^{\dagger}c_{ai\downarrow}^{\dagger} \rightarrow P_{ai}c_{ai\uparrow}^{\dagger}c_{ai\downarrow} = P_{ai}S_{ai}^{\dagger}, \qquad (13)$$

$$c_{ai\downarrow}^{\dagger}c_{ai\uparrow}^{\dagger} \rightarrow -P_{ai}c_{ai\downarrow}^{\dagger}c_{ai\uparrow} = -P_{ai}S_{ai}^{-}, \qquad (14)$$

となり、変換された世界ではスピンの横成分 $S_{ai}^+$ ,  $S_{ai}^-$ に 対応する.即ち、変換された世界でのz軸方向の反強磁 性 (AF) は元の世界での電荷秩序に、変換された世界 でのxy面内のAFは、元の世界ではs波超伝導状態を表 す.また、磁場hは、ハーフフィルドからのキャリヤー ドーピング $\delta$ に対応する.有効ハミルトニアン(10)の相 図は図4のようになる.ハーフフィリング近傍 (h~0) で電荷秩序が、ある程度ドーピングされる ( $h > h^*$ )と s波超伝導状態が安定化することが分かる.Fig.4は (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)BiO<sub>3</sub>の相図の特徴をよく再現している.



Fig.4. 超伝導相図の概念図

## 3.2. Pb<sub>1-x</sub>TI<sub>x</sub>Teの電荷近藤効果と超伝導の理論

TIのイオン価数は、Biと同様に、1価(6s<sup>2</sup>)と3価 (6s<sup>0</sup>)に限られ、2価(6s<sup>1</sup>)はとらず、バレンススキッピ ング現象を起こす元素である。2005年に、半導体PbTe に少量のTIをドープした系Pb<sub>1-x</sub>TI<sub>x</sub>Teで近藤効果のよう な-log Tに比例する電気抵抗の温度依存性と超伝導が報 告された(Fig.5)<sup>[4]</sup>.この-log T依存性は磁場の影響を 受けないので、磁気自由度に起因する、通常の近藤効果 とは考えられない.この不思議な現象はTIイオンがバ レンススキッピング元素であることに注目すると、引力 のクーロン相互作用を持ったアンダーソン模型を用いる ことで自然に理解できることがわかった<sup>[5]</sup>.それは次の ハミルトニアンで表せる<sup>[15]</sup>.

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} V(c^{\dagger}_{\mathbf{k}} \mathbf{d}_{j\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{j}} + h.c.)$$
$$+ \sum_{j} \left[ \left( E_{d} - \mu - \frac{U}{2} \right) n_{jd} - \frac{U}{2} (n_{jd} - 1)^{2} \right], \tag{15}$$

ここで、 $d_j$ は*j*-サイトにドープされたTlの6s電子の消滅 演算子であり、引力 (U > 0)である.式(15)は一見通常 の引力アンダーソン模型での相互作用の表現と異なるが、

$$n_{jd} - n_{jd}^2 = -2d_{j\uparrow}^{\dagger} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^{\dagger} d_{j\downarrow}$$
(16)

の関係に注意すると、等価であることは容易に分かる. ドーピングを進めることは化学ポテンシャル $\mu$ を増大さ せることに対応するが、 $\mu = E_d - (U/2)$ に達するとTI当



**Fig.5.** (a) PbTeにTlをドープした系での電気抵抗 (b) 超伝導の転移温度のドープ依存性

りの6s電子数 $in_d = 0 \ge n_d = 2$ の状態が縮退するため に、「化学ポテンシャルは $\mu = E_d - (U/2)$ にピン止めされ たまま, 6s電子濃度は0<nd<2の間で増大する」という 特殊な状況が実現する (Fig.6参照). ハミルトニアン (15)は、式(7)、(8)に類似のカノニカル変換  $(d'_{i\downarrow} \rightarrow -d_{i\downarrow})$  $c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rightarrow c_{-\mathbf{k}\downarrow}$ ) により次のような斥力アンダーソン模型に 帰着する.

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \left[ \left( \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu \right) c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \left( \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu \right) c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow} \right] \\ + \sum_{\mathbf{k}_{j\sigma}} V(c_{\mathbf{k}}^{\dagger} d_{j\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{j}} + h.c.) + \sum_{j} \left( E_{d} - \mu - \frac{U}{2} \right) m_{dj} \\ + \sum_{i} \left[ -\frac{U}{2} n_{jd} + U d_{j\uparrow}^{\dagger} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^{\dagger} d_{j\downarrow} \right].$$
(17)

ただし,↓スピンをもつ伝導電子の分散の符号が反対に なることと, d(6s)電子のスピン*m*<sub>di</sub>を含む第三項の存在 は通常と異なっている.しかし,化学ポテンシャルのピ ン止めの条件 $\mu = E_d - (U/2)$ があると第三項はゼロにな る. 即ち, 磁場 $H = -[E_d - \mu - (U/2)] = 0$ の状況が出現 する.以下では、 $\epsilon_{k=0} = 0$ となるようにエネルギーの原点 を決めることにする. 0< Ed & Uの場合には、フェルミ 準位  $\mu$ は0 <  $\mu$  =  $E_d$  – (U/2) < (U/2) の条件を満足し, d(6s)電子の2重占拠が抑えられて磁気状態が実現し 「近藤モデル」に帰着する. そして↓スピンをもつ伝導 電子の分散の符号が反対であっても、フェルミ準位に伝



Fig.6. 電子数と化学ポテンシャル

導電子の状態密度が充分存在するので近藤効果は生じる 得る.

超伝導については次のように理解される<sup>[5]</sup>.変換され た世界での(距離Rだけ離れた)局在スピン間のRKKY 相互作用は異方的であり、XY 面内のスピン間の相互作 用 $I_+(R)$ は降温とともに $-\log T$ のように発散的に増大す るのに対し、Z方向のそれは通常のFreidel振動をするだ けなので、XY面内の磁気秩序が実現する.即ち、ある 臨界温度以下でXY面内にスピンの秩序が生じる.この ことは、上記カノニカル変換の前後で、オンサイト(s 波)の超伝導相関が $d_{i\downarrow}d_{i\uparrow} \rightarrow -d_{i\downarrow}^{\dagger}d_{i\uparrow} = -S_{di}^{-}$ のように変 換されることに注意すると、元の世界では2電子分子の ペアホッピングによる超伝導状態の出現を意味する.

一方,通常の近藤格子モデルの場合と同様に, RKKY 相互作用と近藤効果の競合が問題になり、近藤効果が 勝ってしまうと、磁気秩序は抑えられる. 今のモデルで の近藤温度 $T_{\rm K}$ とRKKY相互作用の温度スケール $T_{\rm RKKY}$ のTl濃度(*x*)依存性は(希薄極限*x*≪1では)

$$T_{\rm K} \sim x^{2/3} \exp\left(-\frac{a}{x^{1/3}J}\right),$$
 (18)

および

$$T_{\rm RKKY} \sim x^{1/3} R^{-3} J^2 \sim x^{4/3} J^2 \tag{19}$$

で与えられる. ここで、 aはエネルギーの次元をもつ定 数,交換相互作用Jは $J \simeq V^2/(U - E_d)$ であり,フェルミ 準位での状態密度は自由電子のようにN<sub>F</sub>∞x<sup>1/3</sup>となるこ とを用いた. (18)と(19)を比べると、TIの濃度が希薄 極限  $(x \ll 1)$  では、 $T_{RKKY} > T_K$ であり磁気秩序 (元の 世界ではs波超伝導)状態が安定化することが理解され る.

以上のようにPb<sub>1-r</sub>Tl<sub>r</sub>Teにおける近藤効果的な電気抵 抗の振る舞いと超伝導の出現が引力アンダーソン模型に より理解できることが示された.この近藤効果は「TI当 りの6s電子数が $n_d = 0 \ge n_d = 2$ の状態が縮退する」こと

に起因しているので、「電荷近藤効果」とも言うべきも のである.

## バレンススキッピング現象と電荷近藤効果に 関する新しい微視的機構と超伝導の可能性

ドーピングされたTlイオンなどのバレンススキッピ ング現象を引き起こす軌道は,主量子数nが大きなs軌 道(例えば,6s軌道)であり,d軌道やf軌道に比べて 空間的にかなり広がっている.そのため,伝導電子と不 純物軌道との間の電子間のクーロン相互作用が重要であ ることが期待される.この軌道間の電子間相互作用によ り,バレンススキッピング現象と電荷近藤効果や超伝導 の出現を統一的に理解できる微視的模型を提案した<sup>[17]</sup>.

#### 4.1. 新しい電荷近藤効果の機構

伝導電子と不純物軌道間の相互作用を取り込んだ模型

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{dc} + \mathcal{H}_{ph},\tag{20}$$

を考える.ここで,第一項は伝導電子の項,第二項は不 純物の一電子準位の項,第三項,第四項は伝導電子と不 純物電子間のクーロン相互作用の項と電子対遷移相互作 用の項であり,それぞれ,

$$\mathcal{H}_{c} \equiv \sum (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}, \qquad (21)$$

$$\mathcal{H}_{d} \equiv (\Delta_{d} - \mu) \sum_{\sigma} n_{s\sigma}, \qquad (22)$$

$$\mathcal{H}_{dc} \equiv U_{dc} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}\sigma\sigma'} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} n_{d\sigma'}, \qquad (23)$$

$$\mathcal{H}_{ph} \equiv \mathbf{J}_{ph} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \left[ d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\mathbf{j}} c_{\mathbf{k}\uparrow} + h.c. \right], \qquad (24)$$

を表している.ここで不純物軌道の電荷に着目している ので、ここでは、次のような擬スピンを導入する.不純 物軌道の擬スピンは、

$$I_d^z \equiv \frac{1}{2} \ (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow} - 1), \tag{25}$$

$$I_d^+ \equiv d_\uparrow^\dagger d_\downarrow^\dagger, \tag{26}$$

$$I_d^- \equiv d_{\downarrow} d_{\uparrow}, \tag{27}$$

と表され、伝導電子に対応した擬スピンは、

$$I_{c}^{z} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}), \qquad (28)$$

$$I_{c}^{\dagger} \equiv \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}, \qquad (29)$$

$$I_c^- \equiv \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\mathbf{j}} c_{\mathbf{k}^{\prime}}.$$
(30)

と表される. これらの擬スピンを用いてハミルトニアン *H*<sub>0</sub>を書き直すと,

$$\mathcal{H}_0 \to \tilde{\mathcal{H}}_0 = \tilde{\mathcal{H}}_c + \tilde{\mathcal{H}}_{pot} + \tilde{\mathcal{H}}_{dc} + \tilde{\mathcal{H}}_{ph} + \tilde{\mathcal{H}}_d, \qquad (31)$$

ここで.

$$\tilde{\mathcal{H}}_{c} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + U_{dc}) c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}, \qquad (32)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{pot} \equiv \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'(\mathbf{k},\mathbf{k}')} U_{dc} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma}, \qquad (33)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{dc} \equiv 4U_{dc}I_d^z I_c^z, \tag{34}$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{ph} \equiv J_{ph} (I_c^+ I_d^- + I_c^- I_d^+), \qquad (35)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_d \equiv 2(\Delta_d - \mu + U_{dc})I_d^z.$$
(36)

となる.  $\hat{H}_{pot} \geq \hat{H}_{d}$ は、ポテンシャル散乱の項と磁場の 項に対応しており、残りの項は異方的な近藤模型に対応 していることがわかる.また、低温で擬スピンの近藤– 芳田一重項を形成するには、電子対遷移相互作用が必須 であることがこの変換から理解できる.

電子対遷移相互作用の役割をより具体的に示すため に、エントロピーと不純物軌道での電子の占有数の温度 依存性を数値くりこみ群を用いて解析した(Fig.7, Fig.8). これらの結果から、温度を下げるにつれ、まず、 0個と2個の占有率が縮退した状態があることが分かる. 電子対遷移相互作用により、バレンススキッピング現象 と電荷近藤効果を微視的な点から統一的に説明できる.

上記で与えたハミルトニアンには、電子対遷移相互作 用以外にも様々な相互作用を含んでいる.しかし、異方 的近藤模型にマッピングできることから、適切なパラ



メータを選べば低温で擬スピンの近藤-芳田一重項を形 成することが可能である(たとえば、図のV<sub>dc</sub>=0の領域 が、様々なパラメータを含んだ時にも、低温で電荷近藤 一重項を形成している).

# 4.2. 電荷近藤効果から通常の近藤効果への移り変わり

現実の系では,不純物軌道と伝導電子の間に混成項や 不純物軌道内でのクーロン相互作用などがあるであろ う.これらの効果を調べるために,先ほどのハミルトニ アンに次の項を加える.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_U + \mathcal{H}_{hvb}, \tag{37}$$

ここで, 第二項は不純物軌道内でのクーロン相互作用, 第三項は伝導電子と不純物軌道間の混成項であり,

$$\mathcal{H}_U \equiv U_d n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}, \tag{38}$$

$$\mathcal{H}_{hyb} \equiv V_{dc} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (c^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} d_{\sigma} + h.c).$$
(39)

と表せる. 混成項がゼロの時は電荷による近藤一重項で あり, 混成が強くなるにつれてスピンの成分が混じり, 通常の近藤--芳田一重項に移り変わっていくことが期待 される. そこで,数値くりこみ群を用いて,混成項を変 化させた時のエントロピーの振る舞いを調べた (Fig. 9).

計算の結果, 混成が小さな領域では近藤一重項の結合 エネルギーの目安である近藤温度 $T_K$ がほぼ一定であり, 電荷による近藤–芳田一重項となっているといえる. Tl がドープされたPbTeはこの領域に位置していることが 期待される. 混成が大きな所では,予想通り通常の近藤 –芳田一重項が形成されていることが示唆される. 一方, 中間の領域 ( $V_{dc} \sim V_{dc}^c$ )では急激に $T_K$ が下がり,低温 まで $k_B \ln 2$ のエントロピーが残る. この原因について は,混成効果により生じる有効的な電子対遷移相互作用 の影響であると考えられているが,その詳細はよくわ かっていない. この点の理解は今後の研究課題である.



#### 4.3. 電子対遷移相互作用による超伝導の可能性

電子対遷移相互作用が電荷近藤効果を生じるというこ とは、3節の議論からするとネガティブUと同じ効果を 持つはずで、それによる超伝導が可能となる.電子対遷 移相互作用による超伝導の可能性は、4.1節、4.2節で議 論したような多体くりこみ効果を考えないレベルでは、 2002年に近藤により指摘された<sup>[18]</sup>.近藤は、2バンド模 型を出発点にし、バンド内でのクーロン相互作用 $U_1$ 、  $U_2$ とバンド間の電子対遷移相互作用K(式(24)または (35)の $J_{ph}$ に対応)を考慮した模型を、BCS理論と同じ レベルの近似で扱い、転移温度 $T_c$ の議論をしている.近 藤の議論したモデルハミルトニアンは(クーパー対凝縮 の議論に関する限り)

$$H_{pair} = \sum_{m=1,2} \left[ \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_m(\mathbf{k}) c^{\dagger}_{m\mathbf{k}\sigma} c_{m\mathbf{k}\sigma} + U_m \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} c^{\dagger}_{m\mathbf{k}\uparrow} c^{\dagger}_{m,\neg\mathbf{k}\downarrow} c_{m,\neg\mathbf{k}'\downarrow} c_{m\mathbf{k}'\uparrow} \right] \\ + \tilde{K} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \left( c^{\dagger}_{1\mathbf{k}\uparrow} c^{\dagger}_{1,\neg\mathbf{k}\downarrow} c_{2,\neg\mathbf{k}'\downarrow} c_{2\mathbf{k}\uparrow} + \text{h.c.} \right).$$
(40)

と等価である.ここで,m=1,2はバンドの指標を, $\xi_m$ (k)はバンドmの分散を, $U_m$ はバンド内局所クーロン斥 力, $\tilde{K}=zK$ (zは最隣接サイト数)はバンド間電子対遷 移相互作用を表す.BCS理論に従って転移温度 $T_c$ を決 める線形化されたギャップ方程式は

$$\Delta_1 = -U_1 \Phi_1(T_c) \Delta_1 - \tilde{K} \Phi_2(T_c) \Delta_2, \tag{41}$$

$$\Delta_2 = -U_2 \Phi_2(T_c) \Delta_2 - \tilde{K} \Phi_1(T_c) \Delta_1.$$
(42)

となる.ここで、 $\Delta_m$ はバンドmの超伝導ギャップを表し、関数 $\Phi_m(T)$ は

$$\Phi_m(T) \equiv \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh[\xi_m(\mathbf{k})/2T]}{2\xi_m(\mathbf{k})}.$$
(43)

で与えられる.連立ギャップ方程式(41), (42)が ( $\Delta_1, \Delta_2$ )  $\neq$ (0,0)の解をもつ条件から, $T_c$ を決める条件式として

$$1 + \sum_{m=1,2} U_m \Phi_m(T_c) + (U_1 U_2 - \tilde{K}^2) \Phi_1(T_c) \Phi_2(T_c) = 0.$$
(44)

が得られる.低温極限では $\Phi_m(T) \propto -\log(T/D_m)$ であることを考慮すると ( $D_m$ はバンドmのバンド幅の半分),式(44)が $T_c > 0$ の解をもつ条件は,

$$\tilde{K}^2 > U_1 U_2 \tag{45}$$

となる.この条件が成り立つと、有限の $T_c$ でs波超伝導 が出現することになる.また、 $\Phi_m(T)$ の定義式(43)の k に関する和はバンド全体に亘っているので、BCS 理論に 現れるエネルギーカットオフ $\omega_D$ (デバイエネルギー) に比較して格段に大きな $D_m$ に置き換えられるため、高 い $T_c$ が得られる可能性を秘めている.

普通の状況では、条件(45)を満足するのは難しい.即 ち、近藤理論のままでは現実を記述する理論としては無 理があるように思われる.しかし、4.2節および4.3節の結 果は、主量子数nの大きな元素では元々 $\tilde{K} \leq U_m$  (m = 1, 2)である.それに加えて、電荷近藤効果をもたらす多体効 果により $J_{ph}$ (即ち、 $\tilde{K}$ )が発散的に増大することを示し ており、近藤の求めた上記の条件(45)が多体効果により 初めて達成されることを示唆している.換言すれば、3.2 節で議論したネガティブUモデルを経由することなく超 伝導発現機構を議論することが可能であることを意味す る.しかしながら、前小節の議論は不純物モデルに対す るものであり、格子系で電子対遷移相互作用を起源とし た超伝導に関する全体像を今後の研究で解明したい.

一方, バレンススキッピング機構が既に示唆されてい る, (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)BiO<sub>3</sub>, Pb<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>Te, 以外にも今後新物質が発 見される可能性がある.実際, 1年前に報告された,  $T_c$ = 4.5 Kの超伝導物質 AgSnSe<sub>2</sub>も $T = T_c$ での電気抵抗率 は $\rho$ (Tc)  $\simeq 180\mu\Omega$  cmと大きく,  $T_c$ より高温の電気抵抗 は金属的ではあるが弱い温度依存性しか示さない<sup>[19]</sup>.つ まり, フォノンからの寄与を差し引くと近藤効果的な温 度依存性をもつと見ることもできる.Fig.1に示すよう に, Snはバレンススキッピング元素であり, この化合物 での形式価数Sn<sup>3+</sup>はスキップされる価数であることを考 えると, ネガティブU機構の可能性がある.今後とも, このような路線の超伝導物質探索がより高い転移温度 $T_c$ を持つ超伝導体の発見に結びつくことが期待される.

#### 5. d-pモデルにおける電荷移動秩序とゆらぎ

電荷移動ゆらぎ(価数ゆらぎ)超伝導機構は、重い電 子系物質CeCu<sub>2</sub>(Si,Ge)<sub>2</sub>の加圧下で超伝導転移温度T<sub>c</sub>が 反強磁性量子臨界点での値に比べて約3倍急上昇すると いう現象の理論的分析にもとづいて提案された<sup>16</sup>. その 後、多くの実験的証拠が積み重ねられ、その圧力付近で NQRの共鳴周波数voが顕著な変化を示すことが観測さ れ<sup>[20]</sup>,この超伝導発現機構のリアリティは広く認識され るようになった.この機構は他の重い電子系物質 CeTIn<sub>5</sub> (T = Co, Rh, Ir), PuTGa<sub>5</sub> (T = Co, Rh) でも重要 な役割を演じていることが分かってきた<sup>[21]</sup>. とりわけ, CeRhIn<sub>5</sub>の圧力下相図 (Fig.10) は、 (圧力Pをドーピン グδに置き換えると)5層系銅酸化物のそれと酷似して いる (Ref.24のFig.20参照). 多層系の層の数が増えて 5層になると、内部の層ではドーピングによる乱れの効 果<sup>[25]</sup>が抑えられており、2次元電子系銅酸化物「本来の振 る舞い」が現れていると考えられる. そこでは, CeRhIn5 と同様に金属反強磁性相と超伝導相は重なり合ってい る<sup>[24]</sup>



**Fig.10.** CeRhIn<sub>5</sub>の*P*-*T*相図<sup>[22]</sup>. AF相内の破線はRef.23で報告された*T*<sub>c</sub>を表す.

実は、比較的初期(20年程前)の研究で、銅酸化物の超 伝導を担う"In-gap state"に位置するフェルミ準位は顕 著なドーピングδ依存性をもつことは分かっていた<sup>[26]</sup>. CeCu<sub>2</sub>(Si,Ge)<sub>2</sub>の場合の価数転移は、圧力がCeのf-準位 をフェルミ準位に向けて上昇させ、f電子と伝導電子の 間に働くクーロン斥力U<sub>fc</sub>を避けるように(より広がっ た軌道にある)伝導電子バンドへの移動(価数変化)が 生じるという描像で理解される<sup>[6]</sup>. その意味で、銅酸化 物高温超伝導の発現機構として研究の初期の段階から現 在まで Varma らにより提唱され研究が発展させらてきた (d-p間のクーロン斥力U<sub>dp</sub>に起因する) 電荷移動ゆらぎ 理論は<sup>[7,8]</sup>,重い電子系の臨界価数ゆらぎ理論と共通の 物理をもっている. ここでは、d電子間の電子相関を充 分取り込むことのできる理論手法を用いて先行研究の結 果を再現するともに得られた新しい様相についてその概 略を報告する.

拡張されたd-pモデルのハミルトニアンは,

$$\begin{split} H &= \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma,\alpha} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) p_{\mathbf{k}\sigma\alpha}^{\dagger} p_{\mathbf{k}\sigma\alpha} \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i,\mathbf{k},\sigma,\alpha} \left[ V_{\alpha}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}i} d_{i\sigma}^{\dagger} b_i p_{\mathbf{k}\sigma\alpha} + h.c. \right] \\ &+ U_{dp} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma,\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} p_{j\sigma'}^{\dagger} p_{j\sigma'} \end{split}$$
(46)

で与えられる. ここで,  $d_{i\sigma}$ ,  $p_{j\sigma}$ は, それぞれ, iサイト のdホール, jサイトのpホールの消滅演算子を表す ( $N_{\rm L}$ は単位胞の総数). dホール間の強い局所相関は2重占拠 を禁止することで取り込み, その効果を表すためスレー ブボゾンの消滅演算子 $b_i$ を導入した.  $\varepsilon_d$ はdホールの準 位を表し, pホールの分散 $\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})$  ( $\alpha = \pm$ はバンドの指 標) およびp-d混成行列要素 $V_{\alpha}(\mathbf{k})$ は, 次のように与え られる:

$$\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\alpha} + 4\alpha t_{pp} \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2},$$
 (47)

$$V_{\alpha}(\mathbf{k}) = \mathrm{i}\,\sqrt{2}\,t_{pd}\,(\sin\frac{k_x}{2} + \alpha\,\sin\frac{k_y}{2}),\tag{48}$$

ここで $t_{pd}(t_{pp})$ は再隣接間サイト間のp-d $(p_x-p_y)$ 遷移行列 要素を表す (Fig.11参照).

**Fig.11.** 拡張された d-p モデル (ホール 描像)

 $O:p_x, p_y$ 

 $Cu: d_{x^2 - u^2}$ 

 $t_{pp}$ 

dホール間に強い局所クーロン斥力をもつ元のハミル トニアンとスレーブボゾンを導入したハミルトニアンの 等価性を保つには,各dサイトで次の拘束条件を満たす 必要がある.

$$\sum_{i} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + b_{i}^{\dagger} b_{i} = 1 \tag{49}$$

ここでは、軌道とスピンの自由度Nの逆ベキの各次数で この条件を満たすことが実行できる"1/N-展開法"を用 いる.この手法を結晶場分裂したf電子系を記述する周 期アンダーソンモデルに適用すると、電気抵抗は近藤温 度T<sub>K</sub>より高温では-log Tに比例する近藤効果的振る舞 いを、低温ではフェルミ液体的なT<sup>2</sup>の振る舞いを再現 するだけでなく、中間温度で(実験的にしばしば観測さ れる)電気抵抗の2ピーク構造を導くこともできるとい う意味で、局所相関効果をよく取り込むことのできる手 法である<sup>[27]</sup>.そこで分かったことはO(1/N)までの計算 が必要かつ十分であることであり、ここでもそのレベル の計算を行った.

モデルハミルトニアン(46)から得られるエネルギー準 位構造は定性的にはFig.12のようになる. 今問題にして いるd-p電荷移動は $\bar{d}_1$ の詰まった状態から"In-gap state"に位置するフェルミ準位近傍へのホールの移動を 意味している. ドーピング $\delta$ が増大すると"In-gap state"



Fig.12. エネルギー準位構造の概念図

は右(高エネルギー側)に移動してあるところで電荷移 動が終焉し量子臨界点に達するというのが得られた結果 の定性的描像である.

具体的な理論計算は、モデルパラメタを(La<sub>1-v</sub>Sr<sub>v</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> に対する第一原理計算から得れたものとほぼ対応するよ うに設定し行われた:即ち, Δ/2t<sub>pd</sub>=1.32, U<sub>dp</sub>/2t<sub>pd</sub>= 0.50,  $t_{pp}/2t_{pd} = -0.10$ , を用いた. 得られたフェルミ面 はx=0.15の場合に角度分解光電子分光で観測されたも のをほぼ再現する. Fig.13は電荷移動秩序 (CT) およ び磁気秩序 (SDW) の転移温度のドーピングδ依存性を 示す. これらの秩序はいずれも波数空間で $\mathbf{q} = (\pi/a, \pi/a)$ (aは2次元格子の格子定数)の整合秩序である.この結 果は、局所相関を正しく取り込むことのできるO(1/N) まで計算を行うことで得られたものである. 電荷移動秩 序に関してはVarmaにより詳しい議論が成されている が、本研究で初めて磁気秩序との関係が分かった。5層 系の内部の層では金属反強磁性相がδ=0.1がまで張り 出していてFig.13と(定量的な違いはあるが)良く似た 相図を示す。本研究ではこれらの相転移はRPAのレベ ルの取り扱いであり、定量的なことを議論するにはモー ド結合理論 (SCR理論) による取扱が必要となる. 多層 系の相図はNMRにより決定されており、電荷移動秩序 が観測されていないことは必ずしも得られた相図と矛盾 する訳ではない.



Fig.13. 電荷移動秩序と磁気秩序の転移温度— ドープ量相図

転移点より低温側での電荷移動の秩序パラメタ $\varphi_q$ は, GL理論を構成し自由エネルギー極小の条件から求められ,

$$\varphi_{\mathbf{q}} = \left\langle \frac{1}{N_L} \sum_{i,\mathbf{k},\sigma,\alpha} \left( \sin \frac{k_x}{2} \pm i\alpha \sin \frac{k_y}{2} \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}i} p_{\mathbf{k}\sigma\alpha}^{\dagger} b_i^{\dagger} d_{i\sigma} \right\rangle \quad (50)$$

となる. 秩序パラメタφが複素数であり,時間反転が破 れていることを意味する. 実際,式(50)で与えられる秩 序はFig.14に示すような局所的なループ電流をもつ状態 であり, Varmaによって与えられたもの<sup>[8]</sup>との関係の検 討は今後の課題である. いずれにせよ,この状態はトロ イダル磁気秩序または磁気8極子秩序と見なされる.



Fig.14. 電荷移動秩序のパターン: 局所的ループ電流(トロイダル磁気秩序・磁気8極子秩序)

本研究で得られた本質的に新しい点は、Fig.15に示される、電荷移動感受率 $\chi_{px}(\mathbf{q})$ の波数( $\mathbf{q}$ )依存性である.  $\chi_{px}(\mathbf{q})$ は秩序変数(50)の第1項に対応する感受率であるが、M点( $\mathbf{q} = (\pi/a, \pi/a)$ )に最大値をもちその周りでほとんど**q**依存性をもたない、スピンの感受率 $\chi_{spin}$ が急 彼な**q**依存性をもたないゆらぎが存在すると、いわゆる "Marginal Fermi Liquid"状態が実現することは分かっているので<sup>[6,8]</sup>、銅酸化物高温超伝導体の"optimum doping"付近で観測される非フェルミ液体的振る舞いを説明することができる.このような結果は、局所相関の 効果を取り込むことのできるO(1/N)までの精度の計算 をして初めて分かったことである.



Fig.15. 電荷移動ゆらぎと磁気ゆらぎの波数依存性

予備的研究で、臨界ドーピング $\delta_c$ での電荷移動揺らぎによる $d_{x^2-y^2}$ 対称の超伝導転移が可能であることが分かったが、 $T_c$ のドーピング依存性や定量性は今後の課題である.

#### 謝 辞

ここで報告した研究成果は、2節-4節は松浦弘泰氏 (東京大学理学系研究科)との、5節については下薗伸太 朗氏・鶴田篤史氏(大阪大学基礎工学研究科)との共同 研究にもとづいています.記して感謝します.秋光純氏 (青山学院大学理工学部)には、バレンススキッピング 機構による超伝導物質探索に関して有益な議論をしてい ただきました.

- [1] 松浦弘泰, 三宅和正: 固体物理, 第48卷, 第8号, 2013 年, 399頁.
- [2] 三宅和正:超伝導ハンドブック(朝倉書店 2009年12 月)福山秀敏・秋光 純 編, 2.6節(101-112頁)参照.
- [3] C. M. Varma: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2713.
- [4] Y. Matsushita, H. Bluhm, T. H. Geballe, and I. R. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 157002.
- [5] M. Dzero, and J. Schmalian: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 157003.
- [6] K. Miyake: J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 125201.
- [7] C. M. Varma, S. Schmitt-Rink, and E. Abrahams: Solid State Commun. 62 (1987) 681.
- [8] C. M. Varma: Phys. Rev. B 73 (2006) 155113.
- [9] P. Bourges, and Y. Sidis: C. R. Physique 12 (2011) 461.
- [10] R. D. Shannon: Acta Cryst. A 32 (1976) 751.
- [11] H. Katayama-Yoshida, and A. Zunger: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1618.
- [12] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. Short, W. F. Peck, and T. Kometani: *Natrue* 332 (1988) 814.
- [13] L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy, and D. W. Johnson, Jr.: *Phys. Rev. B* 37 (1988) 3745.
- [14] H. Shiba: Prog. Theor. Phys. 48 (1972) 2171.
- [15] A. Taraphder, and P. Coleman: *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2814.
- [16] T. A. Costi, and V. Zlatic: *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 036402.
- [17] H. Matsuura, and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 113705.
- [18] J. Kondo: J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 1353.
- [19] Z. Ren, M. Kriener, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando: *Phys. Rev. B* 87 (2013) 064512.
- [20] K. Fujiwara, Y. Hata, K. Kobayashi, K. Miyoshi, J. Takeuchi, Y. Shimaoka, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, C. Geibel, and F. Steglich: *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 123711 ; T. C. Kobayashi, K. Fujiwara, K. Tkeda, H. Harima, Y. Ikeda, T. Adachi, Y. Ohishi, C. Geibel, and F. Steglich: *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 114701.
- [21] K. Miyake, and S. Watanabe: J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014), in press.
- [22] G. Knebel, D. Aoki, J.-P. Brison, and J. Flouquet: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 114704.
- [23] G. F. Chen, K. Matsubayashi, S. Ban, K. Deguchi, and N. K. Sato: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 017005.
- [24] H. Mukuda, S. Shimizu, A. Iyo, and Y. Kitaoka: J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 011008.
- [25] H. Tamaki, and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 124712.
- [26] T. Tsuji, O. Narikiyo, and K. Miyake: *Physica C* 244 (1995) 311.
- [27] Y. Nishida, A. Tsuruta, and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 06706.

## 水素化物と酸化物の化学結合の原子化エネルギーによる表現

森 永 正 彦\*

## Atomization Energy Expression of the Chemical Bond between Atoms in Hydrides and Oxides

## Masahiko MORINAGA\*

Using energy density analysis, total energy is partitioned into the atomic energy densities of constituent elements. The atomization energy of each element is then evaluated by subtracting the atomic energy density from the energy of the isolated neutral atom. For various hydrides, the atomization energies,  $\Delta E_H$  for H atom and  $\Delta E_M$  for metal atom, are evaluated and the  $\Delta E_H$  vs.  $\Delta E_M$  diagram called atomization energy diagram is made. All the hydrides including complex hydrides and metal hydrides can be located on this diagram, although there are significant differences in the nature of the chemical bond among them. Also, for hydrocarbons,  $C_mH_n$ , the atomization energy for carbon,  $\Delta E_C$  increases linearly with the ratio of carbon number to hydrogen number, m/n, while keeping  $\Delta E_H$  constant. The cohesive energy of  $C_mH_n$  is dependent only on m and n. For metal oxides, the atomization energies,  $\Delta E_M$  for metal atom and  $\Delta E_O$  for O atom, reflect the average structure as well as the local structure. As a result, their values correlate with the overall density of binary metal oxides. One of the applications of this approach is the quantitative evaluation for the catalytic activities of metal oxides (e.g., Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on the dehydrogenation reaction of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>), MgH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Mg+H<sub>2</sub>. The atomization energy concept will provide us a new clue to materials design, for example, catalysts design.

## 1. はじめに

最近の材料科学の分野では、全エネルギー計算がごく 普通のように行われている.しかし、全エネルギー計算 から得られる化学結合の情報は必ずしも十分ではない. 1955年にWignerとSeitz [1]が予言したように、全エネ ルギー計算から凝集エネルギー、格子定数、弾性定数な どの興味深い情報は得られるものの、その多くは実験か ら分かっていることを確認しているのみで、化学結合に ついての新しい知見を得ることは難しい.約60年前に2 人の固体物理学のパイオニアによってなされたこの予言 は、計算科学が進歩した現代においても依然、当ては まっている.

また,分子軌道計算の分野においては,Mullikenのポ ピュレーション解析[2]を用い,イオン結合や共有結合 のような表現で化学結合を理解している.しかし,どの 物質にも通常,両結合が混在しているため,この解析か ら多くの物質の化学結合の強さを定量的に比較すること は難しい.この問題を解決するためには,化学結合をエ ネルギースケールで定量的に表すことが必要である.

最近,エネルギー密度解析法[3,4]を用いて,全エネ ルギーを物質中の構成原子に分配して,構成原子の原子

2014年3月1日 受理	
*豊田理化学研究所フェロー	

化エネルギーを求めている.この解析を通して全エネル ギー計算のみでは分からなかった「構成原子の顔」が見 えるので,材料設計に応用できる.

この原子化エネルギーの解析を、水素化物、酸化物に ついて具体例を挙げて報告する.水素化物としては、水 素貯蔵候補材料として注目されている、金属系、無機 (錯体)系、有機系(炭化水素)を取りあげる.これら水 素化物は多様な化学結合をもつため、原子化エネルギー の同じ土俵の上で比較することを試みる[5].酸化物と しては、主に2成分系の金属酸化物を取り扱い、その新 しい見方を探る[6].さらに、原子化エネルギーの材料 設計への応用として、マグネシウム水素化物の脱水素化 反応を促す酸化物触媒(例:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を評価する[7].

## 2.計算方法

#### 2.1. 全エネルギーとエネルギー密度解析

まず,平面波基底擬ポテンシャル法[8]を用いて化合物の結晶構造の最適化を行う.最適構造の電子構造を, Kohn-Shamタイプの密度汎関数法 (DFT)[9]のもとで Gaussian03 [10]を用いて計算し,全エネルギーを求める.

次に、周期境界条件のもとでエネルギー密度解析 (Energy Density Analysis, EDA)[4]を行い、全エネル ギーを構成原子それぞれの原子エネルギー密度に分配する. EDAによれば, 例えば, 物質中のA原子の原子エネルギー密度は, 次式で与えられる[3].

$$E_{NN}^{A} = E_{NN}^{A} + T_{S}^{A} + E_{Ne}^{A} + E_{CLB}^{A} + E_{XC}^{A}.$$
 (1)

ここで, E<sup>A</sup><sub>NN</sub>, T<sup>s</sup><sub>s</sub>, E<sup>A</sup><sub>Ne</sub>, E<sup>A</sup><sub>CLB</sub>およびE<sup>A</sup><sub>xc</sub>は, それぞれ核間反 発エネルギー密度, 相互作用のない電子の運動エネル ギー密度, 核-電子間引力エネルギー密度, 電子間クー ロン反発エネルギー密度, および交換-相関エネルギー 密度である.これら各項は, Mullikenのポピュレーショ ン解析とほぼ類似の方法で計算される [3,4].

2.2. 原子化エネルギー

原子エネルギー密度から原子化エネルギーを求める. 例えば、2成分系の金属水素化物MHでは、金属M、水素Hの原子化エネルギー $\Delta E_M$ 、 $\Delta E_H$ は、孤立中性原子のM、Hのエネルギー $E_M^{atom}$ 、 $E_H^{atom}$ を用いて、次式で定義される[5].

$$\Delta E_M = E_M^{atom} - E_M^{hydride}, \qquad (2)$$

$$\Delta E_H = E_H^{atom} - E_H^{hydride}.$$
(3)

ここで、 $E_M^{hydride} \ge E_H^{hydride}$ はそれぞれ、水素化物中のMと Hの原子エネルギー密度である.このように、EDA計 算によって水素化物の全エネルギーを、 $E_M^{hydride} \ge E_H^{hydride}$ の2つに分け、原子化エネルギー $\Delta E_M$ 、 $\Delta E_H$ を求める.

3成分系の金属水素化物 (M1M2) $H_n$ では、 $\Delta E_M$ は、 ( $\Delta E_{M1} + \Delta E_{M2}$ )/nと定義する.これは水素原子1個当たり の、2つの金属原子M1、M2の平均の原子化エネルギー である.

このとき,水素原子1個当たりの凝集エネルギー *E*<sub>coh</sub> は,次式で与えられる.

$$\Delta E_M + \Delta E_H = E_{coh} \,. \tag{4}$$

このように、 $\Delta E_M \ge \Delta E_H \sqcup E_{coh}$ の成分である. それぞれ の原子化エネルギーの値から、水素化物形成へのM原 子とH原子の寄与を知ることができる. このような構成 原子の情報は、全エネルギー計算のみでは決して得られ ない. 今、 $y=\Delta E_H$ 、 $x=\Delta E_M$  と置くと、 $y=-x+E_{coh}$ とな る. したがって、 $E_{coh}$ はこの直線とy軸(x=0)の交点 で表される.

さらに、炭化水素 $C_mH_n$ では、C,Hの原子化エネル ギー $\Delta E_c$ 、 $\Delta E_H$ を次式で定義する.

$$\Delta E_{c} = (E_{c}^{atom} - E_{c}^{hydrocarbon}) \times (m/n), \qquad (5)$$

$$\Delta E_H = E_H^{alom} - E_H^{hydrocarbon} \,. \tag{6}$$

ここで、 $\Delta E_c$ は水素1原子当たりの炭素原子の平均の原 子化エネルギーである。簡単のため、以下では炭化水素 の状態が固相、液相、気相に関係なく、 $\Delta E_H \ge \Delta E_c$ の和 を凝集エネルギー $E_{coh}$ と呼ぶことにする。 酸化物でも同様に原子化エネルギーを定義する. 例え ば、2成分酸化物、 $M_xO_y$ 、では、M,Oの孤立中性原子のエネルギー $E_M^{arrow}$ 、 $E_o^{arrow}$ を用いて、M,Oの原子化エネルギー $\Delta E_M$ 、 $\Delta E_o$ を次式で定義する.

$$\Delta E_{\rm M} = (E_{\rm M}^{\rm atom} - E_{\rm M}^{\rm oxide}) \times (x/y), \tag{7}$$

$$\Delta E_o = E_o^{atom} - E_o^{oxide}.$$
(8)

ここで、 $E_o^{\text{oxide}}$ ,  $E_o^{\text{oxide}}$ は、それぞれM,Oの原子エネル ギー密度である、式(7)の (x/y)は、Mの原子化エネル ギー $\Delta E_M$ を、O1原子当たりの値に換算するための係数 である。

#### 3. 水素化物と炭化水素の原子化エネルギー

計算の信頼性を示すために,凝集エネルギー *E<sub>coh</sub>*の計 算値と実験値をTable 1 に示す.両者の違いは,(a)の水 素化物では0.5 eV以下,(b)の炭化水素では0.2 eV以下 である.

Table 1 Comparison between the calculated and the experimental<br/>values of cohesive energy,  $E_{coh}$ , for (a) binary metal hydrides<br/>and (b) hydrocarbons (unit: eV).(a)

$\leq$	$E_{coh}$ (Cal.)	$E_{coh}(\text{Exp.})$	$\geq$	$E_{coh}$ (Cal.)	$E_{coh}(\text{Exp.})$
NaH	4.39	3.96	TiH <sub>2</sub>	5.52	5.38
$MgH_2$	3.34	3.41	VH <sub>2</sub>	5.08	5.13
AlH <sub>3</sub>	3.22	3.56	NiH	7.20	7.32
КН	3.38	3.78	ZrH <sub>2</sub>	6.13	6.29
CaH <sub>2</sub>	4.27	4.12	NbH <sub>2</sub>	6.48	6.20
RbH	3.34	3.64	PdH	6.17	6.58
SrH <sub>2</sub>	3.76	4.04			

(b)

	$E_{coh}$ (Cal.)	$E_{coh}(Exp.)$	$\geq$	$E_{coh}$ (Cal.)	$E_{coh}(\text{Exp.})$
$C_2H_6$	4.95	4.86	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9.68	9.49
$C_2H_4$	5.93	5.81	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	8.80	8.64
$C_2H_2$	8.45	8.54	$C_8H_{10}$	8.26	8.14

#### 3.1 金属水素化物の原子化エネルギー

Fig. 1(a)に、種々の金属水素化物の $\Delta E_H \ge \Delta E_M$ の計算 値を両軸にとりプロットした.これ以降、この図を「原 子化エネルギー図」と呼ぶ[5].化学結合状態が似てい る水素化物同士は、図中で互いに近い位置に存在する. 例えば、遷移金属元素の水素化物(例:PdH, NiH, 記号)は、典型元素の水素化物(例:NaH, MgH<sub>2</sub>, 記号)より、 $\Delta E_H$ が高い位置にある.遷移金属元素は典 型元素よりも水素原子と強く相互作用し、水素の状態を 安定にしている.

3成分水素化物, (M1M2)H<sub>n</sub>において, M2が遷移金 属原子のとき,水素原子はM2原子の近くに存在するの で,M2-H原子間の相互作用が重要となる.例えば, Fig.1(b)の結晶構造に示すように,TiFeH<sub>2</sub>では,M2原



**Fig. 1** (a) Atomization energy diagram for metal hydrides and crystal structure of (b) TiFeH<sub>2</sub> and (c) Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>.

子はFeであり, Fe-H原子間の相互作用が大きい. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>では, Fig. 1(c)に示すように, M2原子はNiで あり, Ni-H原子間の相互作用が大きい.

このことはFig.1(a)からも予想される. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>( $\bigcirc$ 記号)の位置は, MgH<sub>2</sub>よりもNiHに近い. しかし, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>の $\Delta E_H$ の値はNiHに比べて小さい. このように, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>中の水素原子の状態は, Mg原子があることに よって不安定化している. 一方, TiFeH<sub>2</sub>( $\bigcirc$ 記号)で は,その $\Delta E_H$ の値はTiH<sub>2</sub>( $\blacksquare$ 記号)に比べて大きい. TiFeH<sub>2</sub>中の水素原子の状態は, Ti原子よりもFe原子が 近くにいるときの方が安定化している. TiFeH<sub>2</sub>は, Fig. 1(a)の中の全ての水素化物の中で凝集エネルギー(8.3 eV)が最も大きい. 室温で水素を吸収・放出する TiFeH<sub>2</sub>において, 化学結合が最も強いことは興味深い.

これらの水素化物 TiFeH<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>は, 金属間化合物 TiFe, Mg<sub>2</sub>Niを水素化することによって得られる.水素 化物生成に対する各金属原子の役割を理解するために, 水素化前の TiFe, Mg<sub>2</sub>Niで計算した $\Delta E_{M1}$  (M1=Tiまた はMg) と $\Delta E_{M2}$  (M2=FeまたはNi)の値を,水素化後 の TiFeH<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>で計算した値と一緒に,Fig.2にプ ロットしている.いずれの場合でも水素化前には,縦軸 の $\Delta E_{M2}$ の値は正で大きいが,横軸の $\Delta E_{M1}$ の値は負であ る.水素化後には,図中の矢印で示すように, $\Delta E_{M1}$ ,  $\Delta E_{M2}$ は共に減少する.減少量は $\Delta E_{M1}$ に比べ, $\Delta E_{M2}$ の方 が顕著である.水素化物の中では,水素原子はM2原子



**Fig. 2**  $\Delta E_{M1}$  vs.  $\Delta E_{M2}$  diagram for TiFeH<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, together with TiFe and Mg<sub>2</sub>Ni.

の近傍に存在するので、水素化前のM2原子のエネル ギーの大半は、水素化後に水素原子の方へ移行してい る. その結果、 $\Delta E_H$ はTiFeH<sub>2</sub>では14.4 eV、Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>で は9.0 eVになり、水素は著しく安定化している.

また、水素化前の金属間化合物、TiFe, Mg<sub>2</sub>Niの*ΔE<sub>M1</sub>* と*ΔE<sub>M2</sub>*の値は大きく違っている.このことは化合物を 形成するときに、電子密度分布が大きく変化し、M1-M2 原子間に強い化学結合状態を作っていることを示唆して いる.さらに、水素化後に水素原子が配位するM2金属 原子は大きなエネルギーをもっている.このことは水素 化前の化合物において、既にそのエネルギーの大半を水 素に渡す準備が整っていることを表している.その結 果、化合物の組成を変えることなく、水素がM2金属原 子の近傍に配位し、水素吸蔵反応がスムーズに進行す る.このように、原子化エネルギーの解析を通して、水 素化物形成に対する金属元素の役割を理解できる[5].

#### 3.2. 錯体水素化物

錯体水素化物の原子化エネルギー図をFig.3に示す. その $\Delta E_M$ の値は小さく,狭いエネルギー範囲(-2.2 eV< $\Delta E_M$ <-0.3 eV)にある.それに比べ $\Delta E_H$ は広いエ ネルギー範囲(4.2 eV< $\Delta E_H$ <8.5 eV)にあり,その大 き さ は、Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><MAlH<sub>4</sub>(M=Li, Na, K)<MBH<sub>4</sub> (M=Li, Na, K)<LiNH<sub>2</sub>の順に変わる.凝集エネルギー もこの順に変わる.また、図から明らかのように、 $\Delta E_H$ が大きいと $\Delta E_M$ は小さい.このように、錯体水素化物に おいても、水素の安定化はMの不安定化により達せら れている.

アラネート (Al) タイプの化合物では、 $\Delta E_H$ は、Mg (AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><LiAlH<sub>4</sub><NaAlH<sub>4</sub><KAlH<sub>4</sub>の順に変わり、Mg (AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>で水素の状態は最も不安定である.このことは 実験とも一致する[11].



Fig. 3 Atomization energy diagram for complex hydrides.

さらに、配位数の効果も原子化エネルギーに現れてい る. すなわち、Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>(またはLi<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>)では、Al原 子は6個の水素原子に囲まれているが、NaAlH<sub>4</sub>(また はLiAlH<sub>4</sub>)では4個の水素原子に囲まれている。配位数 が多いとAl-H結合が弱くなるので、6配位のNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (またはLi<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>)の中の水素の状態は、4配位のNaAlH<sub>4</sub> (またはLiAlH<sub>4</sub>)より不安定となり、 $\Delta E_{H}$ の値は小さくな る.

3.3. 炭化水素

炭化水素 ( $C_mH_n$ ) では、まず、エタン ( $C_2H_6$ )、エチ レン ( $C_2H_4$ )、アセチレン ( $C_2H_2$ ) の結果を、Fig.4(a) に示す. これらのC-C原子間の結合は、それぞれ一重結 合、2重結合、3重結合として理解されている.

Fig.4(a)の $\Delta E_c$ には、式(5)に従い、m/nの重みがかかっている。横軸の炭素数(m)と水素数(n)の比m/n

とともに、 $\Delta E_c$ は直線的に増加する.一方、 $\Delta E_H$ はほぼ 一定である.比較のために、炭素原子間の結合エネル ギー、 $E_{bond}$ の値[12]と、それを水素1原子当たりに換算 した値、 $E_{bond}'(=E_{bond}/n)$ を図中にプロットしている.  $E_{bond}$ は、 $C_2H_6 < C_2H_4 < C_2H_2$ であり、 $\Delta E_c$ の大きさの順 と一致している.また、 $E_{bond}$ 、の直線は $\Delta E_c$ の直線と平 行である.このように、 $\Delta E_c$ はC-C原子間の結合の強さ を良く表している.

次に、ベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) などのアレーンの結果をFig. 4(b)に示す. Fig.4(a)と同様に、 $\Delta E_H$ の値はほぼ一定で あり、 $\Delta E_c$ はm/nとともに直線的に増加する.

いろいろな炭化水素(例:アルカン,アルキン,アル ケン他)の結果をFig.5にまとめて示す.  $\Delta E_c$ はm/nと ともに直線的に変化し、 $\Delta E_c$ は次式で表される.

$$\Delta E_c \,(\text{eV}) = 7.46 \,\times (m/n) - 4.46. \tag{9}$$

式(5)によれば、 $\Delta E_c \geq m/n$ の直線の傾きは、 $E_c^{atom} - E_c^{hydrocarbon}$ であり、それは炭化水素の種類に関係なく、約 7.46 eVである.一方、 $\Delta E_H = E_H^{atom} - E_H^{hydrocarbon}$ は、約6.76 eVである。そこで、水素1原子当たりの凝集エネルギー は次式で表される。

 $E_{coh}(eV) = 7.46 \times (m/n) + 2.30.$  (10)

このような美しい関係が成立している. C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>の化学的 な安定性は, m/n比のみに依存している. 炭化水素の化 学結合を表すときに, C-C結合が1重, 2重, 3重結合と いった従来の表現はもはや必要ない.

#### 3.4. 水素化物,炭化水素の原子化エネルギー図

Fig. 6は、上記の水素化物、炭化水素の結果を、原子 化エネルギー図上にまとめたものである[5].縦軸を  $\Delta E_{H}$ 、横軸を $\Delta E_{M}$ (炭化水素では $\Delta E_{C}$ と見る)とした一



Fig. 4 Atomization energy for carbon and hydrogen in (a)  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  and (b) arene.



Fig. 5 Atomization energy for carbon and hydrogen for alkane, cycloalkane, alkene, alkine and arene.



Fig. 6 Atomization energy diagram for hydrides and hydrocarbons, where  $E_{coh}$  is the cohesive energy per hydrogen atom. All the hydrides and hydrocarbons are located on this diagram, despite significant differences in the nature of the chemical bond between atoms among them.

枚の図の中に,種々の水素化物,炭化水素の化学結合が 表現されている.

凝集エネルギー $E_{coh}$ は、3 eVから9 eVの範囲にある. この範囲は、両軸の原子化エネルギーの範囲、0 eV <  $\Delta E_{H}$  < 18 eV、-11 eV <  $\Delta E_{M}$  < 5 eV に比べてたいへん狭 い. すなわち,凝集エネルギーができるだけ大きくなる ように,各原子の状態を大きく変えている.水素化物の 中では,AlH<sub>3</sub>(図中,No.3)の凝集エネルギー(3.2 eV)が最も小さい.これは化学安定性が低いため,低 温で容易に水素を放出するが,再水素化は通常の条件の 下では難しい[13]. 錯体水素化物Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(図中, No.17) も $E_{coh}$ や $\Delta E_H$ の値がともに小さく,AlH<sub>3</sub>と同 様,再水素化することが難しい[11].

Fig.6の中で、錯体水素化物が存在する領域は、典型 元素の水素化物(例:MgH<sub>2</sub>(No.2))が存在する領域と 重なっている.また、3成分の金属水素化物は $\Delta E_H$ の広 い範囲に分布している。例えば、Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>(No.32)、 Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub>(No.31)、Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>(No.30)は、ここでは金 属水素化物として表されているが、これらは錯体水素化 物として分類されることもある。実際、Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>、 Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub>は、それぞれ錯体水素化物の領域の下側およ び上側にある。しかし、Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>は、遷移金属の水素化 物と錯体水素化物の間にあり、両方の性質を併せ持って いることが分かる。また、炭化水素(No.34–No.39) は、LiNH<sub>2</sub>(No.23)の近くか、あるいは他の錯体水素化 物に比べて $\Delta E_H$ が高いところにある。このように、原子 化エネルギー図には、いろいろな水素化物や炭化水素の 化学結合の特徴が反映されている。

## 4. 金属酸化物

#### 4.1. 原子化エネルギーと局所構造

原子化エネルギーは原子の局所構造によって変化す る. Table 2に(a) Cr酸化物,(b) Fe酸化物,(c) Ti 酸化物の局所構造を,M-O原子間距離*d*<sub>M-O</sub>とM原子お よびO原子まわりの配位数CN(M),CN(O)によって表 している.Fig.7(a),(b)は,Cr酸化物とFe酸化物の原 子化エネルギー図である[6].



Fig. 7 Atomization energy diagram (a) for binary Cr oxides and (b) for binary Fe oxides.

 Table 2 Local structure in (a) Cr oxides, (b) Fe oxides and (c) Ti oxides.

 (a)

	CrO <sub>3</sub>	CrO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO
$d_{\text{Cr-O}}(\text{nm})$	0.166	0.188	0.195	0.206
CN (Cr)	4	6	6	6
CN (O)	1, 2	3	4	6

**(b)** 

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
$d_{\text{Fe-O}}(\text{nm})$	0.185	0.188	0.204
CN (Fe)	4, 6	6	6
CN (O)	4	4	6

(c)

$\sum$	TiO <sub>2</sub> (anatase)	TiO <sub>2</sub> (rutile)	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO
$d_{\text{Ti-O}}(\text{nm})$	0.196	0.197	0.204	0.214
CN (Ti)	6	6	6	6
CN (O)	3	3	4	6

例えば、Fig.7(a)のCr酸化物では、 $\Delta E_M$ が減少する と、 $\Delta E_o$ が増加する傾向がある。 $\Delta E_o$ の大きさは、CrO<sub>3</sub>> CrO<sub>2</sub>>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>CrOの順に変わる。これはTable 2(a)に 示したCr-O原子間距離 $d_{Cr-O}$ の順、CrO<sub>3</sub><CrO<sub>2</sub><Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>< CrOの反対である。このように、O原子の状態はCr-O原 子間距離 $d_{Cr-O}$ が短くなるほど安定化している。その代わ りCr原子の状態は、不安定化している。さらに、Cr原子 の周りのO原子の配位数CN(Cr)は、CrO<sub>3</sub>では4、CrO<sub>2</sub>、 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrOでは6である。配位数が4のCrO<sub>3</sub>で最も $\Delta E_o$ が大きいのは、配位数の低下とともに原子間の化学結合 が強くなるからである。しかし、O1原子当たりの凝集 エネルギーは、Cr酸化物の中ではCrO<sub>3</sub>が最も小さい。

Fig.7(b)はFe酸化物の原子化エネルギー図である.  $\Delta E_o$ の大きさは、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>FeOの順に変わる.こ の変化は、Table 2(b) に示したFe-O原子間距離 $d_{Fe-O}$ や Feの周りのOの配位数CN(Fe)によって、Cr酸化物と 同様に説明できる.このように、局所構造によって短距 離の原子間相互作用が変わり、原子化エネルギーが敏感 に変化する.

#### 4.2. 原子化エネルギーと密度

Ti酸化物の原子化エネルギー図をFig.8に示す. TiO<sub>2</sub> にはアナターゼ (anatase) とルチル (rutile) がある. それらのTi-O原子間距離 $d_{\text{Ti-O}}$ は, Table 2(c)に示すよ うにほとんど変わらない. Tiの周りのOの配位数CN (Ti)もともに6である. それにもかかわらず, Fig.8に 示すように,両者の原子化エネルギー図上での位置は異 なり, $\Delta E_o$ の値はルチルよりアナターゼの方が大きい. この原因として,アナターゼの密度 (3.84 Mg/m<sup>3</sup>) と ルチルの密度 (4.24 Mg/m<sup>3</sup>) の違いが考えられる.



Fig. 8 Atomization energy diagram for binary Ti oxides.



Fig. 9 Correlation between atomization energy and density of (a) binary Ti oxides, (b) binary Cr oxides, (c) binary Fe oxides and (d) zirconia (ZrO<sub>2</sub>).

密度は酸化物の結晶構造を記述するうえで重要なパラ メータである.実際,酸化物の結晶構造は,MO<sub>6</sub>八面 体やMO<sub>4</sub>四面体が,頂点,辺,面などを共有して3次元 に配列したものであり,その配列の仕方によって密度が 決まる[14].

そこで、原子化エネルギーと密度の相関をFig.9に示 す. (a) Ti酸化物、(b) Cr酸化物、(c) Fe酸化物のいず れの場合でも、密度の増加とともに、 $\Delta E_M$ は増加し、 $\Delta E_o$ は減少する傾向がある.このことは、Fig.9(d)のジルコ ニア(ZrO<sub>2</sub>) にも当てはまる.ジルコニアには、単斜 晶、正方晶、立方晶の3つの構造があり、1300Kで単斜 晶から正方晶へ、また2600Kで正方晶から立方晶へ相 変態する.Fig.9(d)に示すように、これらの相変態に よって密度が単調に増加し、それに伴い原子化エネル ギーがFig.9(a~c)と同様に変化している.密度を決め るような長範囲の原子間相互作用が,原子化エネルギー の値に反映されているわけである.

## 4.3. 原子化エネルギーと相変態

上記のように、相変態によって結晶構造が変わり、構成原子の原子化エネルギーの値が変化する.ペロブスカイト型酸化物の相変態が、原子化エネルギーによって取り扱われている[6].

この外,地球のマントルの中に存在すると言われてい るポストペロブスカイトMgSiO<sub>3</sub>の超高温,超高圧下での 相変態の問題[15]にも,原子化エネルギーの解析が適用 されている[16].Fig.10に示すように,MgSiO<sub>3</sub>は120 GPa,2000Kでペロブスカイト相からポストペロブスカ イト相に相変態する.SiO<sub>6</sub>八面体が頂点のみを共有して いるペロブスカイト相では、 $\Delta E_o = -3.55$  eV, $\Delta E_{Mg} =$ 11.65 eV, $\Delta E_{Si} = 21.83$  eV である. $\Delta E_M = (11.65 + 21.83)/3$ 



Fig. 10 Crystal structure of (a) perovskite and (b) post-perovskite MgSiO<sub>3</sub>.



Fig. 11 Atomization energy diagram for binary metal oxides, M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

=11.16 eV なので, Fig. 11 に示す金属酸化物の原子化エ ネルギー図上での位置は, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に近い.

一方、ポストペロブスカイト相では、SiO<sub>6</sub>八面体は頂 点のみならず辺を共有している。Fig.10(b)に示すよう に、辺共有の酸素では $\Delta E_o$ =10.94 eV、頂点共有の酸素 では $\Delta E_o$ =9.38 eV、また $\Delta E_{Mg}$ =-3.36 eV、 $\Delta E_{Si}$ =-3.93 eV である。相変態前のペロブスカイト相のMg, Si原子の エネルギーの大半が、相変態後のポストペロブスカイト 相の酸素原子に移行している。 $\Delta E_M$ =(-3.36-3.93)/3 =-2.43 eV なので、その原子化エネルギー図上の位置 は、Fig.11のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に近く、遷移金属酸化物と同等の化 学結合状態にある。

#### 5. 脱水素化反応触媒への応用

原子化エネルギーの応用として,脱水素化反応の触媒 である金属酸化物を解析する.マグネシウム水素化物 (MgH<sub>2</sub>)は,水素容量が7.6 wt%と高いため水素貯蔵の 候補材料として注目されている.しかし,MgH<sub>2</sub>の生成 熱は-74 kJ/molH<sub>2</sub>と高く,比較的安定な水素化物である ため,通常の条件下では,その脱水素化反応(MgH<sub>2</sub>→ Mg+H<sub>2</sub>)は非常にゆっくりである.しかしながら,遷 移金属酸化物(例:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を添加すると,これが触媒 として働き,脱水素化反応を著しく促進させる[17-20]. この酸化物触媒の問題を原子化エネルギーの立場から考 える.

#### 5.1. 二成分金属酸化物の原子化エネルギー図

Fig.11は、上で引用した二成分金属酸化物の原子化エ ネルギー図である.凝集エネルギー $E_{coh}$ は、例えば、 NbO<sub>2</sub> (10.1 eV) とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10.7 eV) では、ほぼ同じ大 きさであるが、これらの原子化エネルギー図上の位置は 大変違っている.すなわち、NbO<sub>2</sub>は $\Delta E_o$ が大きく、  $\Delta E_M$ が小さい.このことは、NbO<sub>2</sub>ではO原子の凝集エ ネルギーへの寄与が大きいことを意味している.一方, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合は、 $\Delta E_o$ の値はほぼ零であり、代わって  $\Delta E_M$ の値が大きい.言い換えれば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、O原子 よりも金属原子M(=Al)の方が凝集エネルギーへの寄与 が大きい.このように、NbO<sub>2</sub>のような遷移金属の酸化 物では $\Delta E_o > \Delta E_M$ であるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では $\Delta E_o < \Delta E_M$ であ る.後述するように、この違いが触媒反応に現れる.

#### 5.2. 触媒活性の定量的な解析

酸化物触媒を各1 mol%添加した時の $MgH_2$ の573Kでの脱水素化反応速度の実験値をTable 3 にまとめる [20]. いろいろな酸化物の中で、 $Nb_2O_5$ が最も触媒機能が高い.

Table 3 Hydrogen desorption rate measured at 573K for  $MgH_2$  with oxide catalyst.

Catalyst	Desorption rate [10 <sup>-2</sup> wt%/sec]	Catalyst	Desorption rate [10 <sup>-2</sup> wt%/sec]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9
$V_2O_5$	6.0	TiO <sub>2</sub>	1.9
NbO <sub>2</sub>	3.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7
NbO	2.0	SiO <sub>2</sub>	0.2

式(7),(8)から明らかのように、原子化エネルギーは O1原子当たりの値として定義している.しかし、触媒 の $M_xO_y$ は、実験ではmol単位で添加されている。そこ で、原子化エネルギーの値をmol単位の値に直す必要が ある.このため、 $\Delta E_o \ge \Delta E_M$ のそれぞれに $M_xO_y$ のO原 子の数yを掛けて、 $y \times \Delta E_o(=(E_o^{atom} - E_o^{oxide}) \times y) \ge y \times$  $\Delta E_M(=(E_M^{atom} - E_M^{oxide}) \times x) \ge 表$ す.

Fig. 12(a) および(b) は、脱水素化反応速度の実験値 (Table 3) を、 $y \times \Delta E_o$ および $y \times \Delta E_M$ に対してプロット した図である。Fig.12(a)では、大きな $y \times \Delta E_o$ 値を持つ 酸化物ほどMgH<sub>2</sub>の脱水素化速度を高めることが分か る. 一方、Fig.12(b)では、プロットにばらつきがある ものの、Fig.12(a)とは逆に、小さな $y \times \Delta E_M$ 値をもつ酸 化物ほど脱水素化速度を高める傾向が見られる。

3.1.において既に説明したように、TiFe, Mg<sub>2</sub>Niの水 素化過程において、原子化エネルギーが大きな原子 (Fe, Ni) ほど、小さな原子(Ti, Mg)に比べ水素原子 と強く相互作用する. その結果、水素化後、水素原子は TiFeH<sub>2</sub>中ではFe原子, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>中ではNi原子の近くに 配位する. これと同様に金属酸化物においても、大きな 原子化エネルギーをもつ原子の方が, MgH<sub>2</sub>中の水素原 子と強く相互作用すると考えられる.

先に述べたように、遷移金属の酸化物では酸素の原子 化エネルギーが大きい.したがって、Fig. 12(a)に見ら れるように、金属酸化物中で大きな $y \times \Delta E_o$ 値をもつ酸 素原子が、MgH<sub>2</sub>中の水素原子と強く相互作用する可能 性が高い.一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のように酸素の原子化エネル ギーが小さい酸化物の触媒活性は低い.このように、



Fig. 12 Measured desorption rate plotted against the atomization energy for (a) O atoms,  $y \times \Delta E_o$ , and (b) metal atoms,  $y \times \Delta E_M$ .

 $y \times \Delta E_o$ 値が大きく,  $M_x O_y$ -MgH<sub>2</sub>間に強いO-H相互作用 が働くほど, MgH<sub>2</sub>の脱水素化を促し, 酸化物の触媒活 性を高めるものと考えられる [7].

Fig.6から分かるように, MgH<sub>2</sub> (No.2) の原子化エネルギーの値は, H原子の方がMg原子よりも大きい. 原子化エネルギーが大きいH原子とO原子が相互作用するわけである.

#### 5.3. MgH2の脱水素化過程でのO-H結合の観察

実際に、O-H相互作用が働いていることを確かめるために、MgH<sub>2</sub>の脱水素化過程でFT-IRスペクトルを測定し、O-H結合の存在の有無を実験から調べる[21].

この実験には、 $MgH_2$ に触媒として1 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を ミリングで混合し、以下の4個の粉末試料を作製する. それらは、(a)水素未放出の試料 (non-released specimen)、(b) 2.3 wt%の水素を放出した試料 (2.3 wt% released specimen)、(c) 5.6 wt%の水素を放出した試料 (5.6 wt% released specimen)、(d)全水素を放出した試料 (all-released specimen)である。ジーベルツ装置中 に試料をセットし、573Kでの加熱時間を変えて、水素 放出量を上記の値に制御する。従来の実験[22–25]によ り、O-H伸縮振動モードが現れると報告されている 2600~4000 cm<sup>-1</sup>の波数領域で、FT-IR スペクトルを室 温で測定する.測定用試料は粉末試料をKBrの粉末に希 釈して作る.

Fig.13(a-d)に、各試料のFT-IRスペクトルを示す. Fig.13(a)の水素未放出の試料には、3420 cm<sup>-1</sup>と3500 cm<sup>-1</sup>のところに2つバンドが現れ、その外に2800~3300 cm<sup>-1</sup>にわたって広いバンドが存在する.Fig.13(a),(b),(c)のスペクトルから明らかのように、吸収強度は試料中に残っている水素量の減少とともに徐々に低下している.

しかし, Fig.13(d)に見られるように, 全水素を放出し た試料においても, 2880 cm<sup>-1</sup>と3450 cm<sup>-1</sup>のところに2 つの小さなバンドが現れる. X線回折実験によれば, こ の試料からはMgH<sub>2</sub>の回折ピークは観察されないため, 試料中にはMgH<sub>2</sub>は残留していない. さらに, Fig.13 (e)はMgH<sub>2</sub>のみをミリングした試料からのスペクトル であるが, その強度は(a)の水素未放出の試料に比べて 弱いものの, 幾つかのバンドが見られる. 3450 cm<sup>-1</sup>の バンドは, (d)の全水素を放出した試料にも現れている. X線回折実験によれば, (e)のMgH<sub>2</sub>のミリング試料や (d)の全水素を放出した試料の中に, MgOが少量混在 している. したがって, Fig.13(d), (e)のバンドの観察 結果は, MgO表面に残存するO-H振動モードによる可 能性がある. しかし, 詳細については不明である.



Fig. 13 FT-IR spectra measured during the course of dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> with 1 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

このように、脱水素化過程で触媒 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とMgH<sub>2</sub>間に はO-H相互作用が働いていることを実験から確認して いる.したがって、O原子がもつエネルギー $y \times \Delta E_o$ は、 酸化物の触媒活性を評価するうえで良い指標であるとい える.

Barkhordarianら[20]は、MgH<sub>2</sub>の脱水素化反応につい て金属酸化物の触媒モデルを提案している.彼らのモデ ルでは、酸化物の中の遷移金属原子がMgH<sub>2</sub>中の水素原 子と強く相互作用をして触媒機能を発揮するとしてい る.しかし、これではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が高い触媒活性を示すとい う実験結果[18]を説明できない.Fe-H系において、Fe-H 原子間の相互作用は弱いからである.一方、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の $y \times \Delta E_o$ 値は45.8 eVであり、これはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(38.9 eV)と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(55.0 eV)の中間の値であり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の実験結果 と良く対応している[7,21].

この外, 錯体水素化物NaAlH<sub>4</sub>の分解反応 (NaAlH<sub>4</sub> → 1/3 Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>+2/3 Al+H<sub>2</sub>)は、金属塩化物 (例:TiCl<sub>3</sub>) を添加することにより反応が加速することが知られてい る [26]. この場合も、原子化エネルギーによる解析は有 効である [27].

#### 6. おわりに

エネルギー密度解析法を用いて,原子化エネルギーを 計算することにより,全エネルギー計算のみでは分から なかった「構成原子の顔」が見え,化学反応に対する理 解が進む.原子化エネルギーの値だけでなく,それに関 連した電子軌道の情報が得られれば,化学結合の理解が 一層進むものと期待される.

水素化物や酸化物のみならず、金属化合物は、強磁 性、強誘電、超伝導、プロトン伝導、水素貯蔵など変化 に富む物性を示す興味深い物質群である。例えば、ホウ 化物には、超伝導を示すMgB2や超強力磁石のNd2Fe14B がある.また、鉄系超伝導物質LaFeAsO1-xFxには、ヒ 素、酸素、フッ素の非金属元素が含まれている.このよ うに、「非金属元素」は、新機能発現の鍵を握っている。 各種の金属化合物(水素化物、ホウ化物、炭化物、窒化 物、酸化物、フッ化物等)の化学結合を、同一の原子化 エネルギーの視点から捉え直し、各非金属元素(H, B, C, N, O, F等)の特徴や化合物形成への役割を統一的に 理解することが今後の課題である。そして、非金属元素 側から見た量子材料設計の基盤を構築することが必要で ある。

## 謝 辞

本研究は、名古屋大学の湯川 宏先生、吉野正人先 生、早稲田大学の中井浩巳先生のご協力を得て行われま した、諸先生方に厚くお礼を申し上げます.

## 文

献

- E.P. Wigner and F. Seitz, *Solid State Phys.* 1 (1955) 97-126.
- [2] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833-1840.
- [3] H. Nakai, Chem. Phys. Lett. 363 (2002) 73-79.
- [4] H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda and T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.* **438** (2007) 132-138.
- [5] Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *Acta Materialia* 55 (2007) 6673-6680.
- [6] Y. Shinzato, Y. Saito, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 853-861.
- [7] H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *Int J Quant Chem.* **109** (2009) 2793-2800.
- [8] V. Milman, B. Winkler, J.A. White, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatskaya and R.H. Nobes, *Int J Quant Chem* 77 (2000) 895-910.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-A1138.
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. 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. Stefano, 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, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C. 02, Gaussian. Inc., Wallingford CT (2004).
- [11] K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa and M. Morinaga, J. Alloys Comp. 446-447 (2007) 237-241.
- [12] G.C. Pimentel and R.D. Spratley, *Chemical Bonding Clarified through Quantum Chemistry*. Holden-day Inc., San Francisco (1969).
- [13] J. Graetz and J.J. Reily, J. Alloys Comp. 424 (2006) 262-265.
- [14] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, London (1976).

- [15] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata nad Y. Ohnishi, *Science* **304** (2004) 855-858.
- [16] H. Hirate, H. Sawai, Y. Saito, H. Yukawa, M. Morinaga and H. Nakai, *Journal of the American Ceramic Soci*ety **93** (2010) 3449-3454.
- [17] W. Oelerich, T. Klassem and R. Bormann, J. Alloy. Compd. 315 (2001) 237-242.
- [18] G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann, *Scripta Materialia* 49 (2003) 213-217.
- [19] G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann, J. Alloys Compd. 364 (2004) 242-246.
- [20] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, J. Phys. Chem. B110 (2006) 11020-11024.
- [21] H. Hirate, H. Sawai, H. Yukawa and M. Morinaga, *Int. J. Quant. Chem.*111 (2011) 2251-2257.

- [22] G. Busca, Catalysis Today 41 (1998) 191-206.
- [23] L.J. Burcham, J. Datka, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. B103 (1999) 6015-6024.
- [24] T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A.M.R. Galletti and G. Sbrana, J. Mol. Catal. A-Chem. 151 (2000) 233-243.
- [25] V.S. Braga, J.A. Dias, S.C.L. Dias and J.L. de Macedo, *Chem. Mater.* 17 (2005) 690-695.
- [26] B. Bogdanovic and M.J. Schwickardi, J. Alloy.Compd. 253-254 (1997) 1-9.
- [27] H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yukawa, M. Morinaga and H. Nakai, *Int J Quant Chem.* 111 (2011) 950-960.

## 分子システムとしてつくる人工細胞

菅	原	正*		鈴	木	健力	大郎**
栗	原	顕	輔***	豊	田	太	郎***

## Artificial Cell Constructed as a Molecuar System

## Tadashi SUGAWARA\*, Kentaro SUZUKI\*\*, Kensuke KURIHARA\*\*\*, and Taro TOYOTA\*\*\*

#### 抄 録

A dynamic giant vesicle (GV) system in which the membrane-formation reaction is compatible with the replication of DNA was realized. The replicated DNA, which is the product of an enzymatic reaction in the GVs, accelerated the division of DNA-rich GVs induced by the addition of a precursor of the membrane lipid to the exterior water phase. It was found that a complex composed of amplified DNA and the cationic membrane lipid, including an amphiphilic catalyst, plays a crucial role for the chemical linkage between DNA-amplification and GV self-reproduction. We also discuss how the newly formed GV can be replenished with depleted deoxyribonucleotides through the vesicular fusion with conveyer vesicles containing deoxyribonucleotides. Once deficient components can be transferred to the protocell through a molecular transportation system, the linked self-production will occur repeatedly. Moreover, if a genotype of the replicated DNA affects a phenotype of GV, the resulting protocell could be regarded as an evolving protocell to which the natural selection is applicable. Such constructive approach will give a clue to reveal the mystery of the origin of life.

## 1. 構成的アプローチとは

「生命は何処から来たか?」という根源的問いに答え ることは、21世紀の自然科学の取り組むべき最大の課 題の一つといえる. すべての生物は細胞から構成されて いるから、もし化学の立場から人工細胞を作り出すこと が出来れば、生命誕生の謎に迫る大きな第一歩となる. そのためには要素間現的手法を用いるのではなく、むし ろ「細胞としての本質を残しながらも細胞を大胆にモデ ル化し、その本質的ダイナミクスを素材の知れた要素間 の相互作用で、再構築する」という"構成的アプロー チ"が有効となる(図1).<sup>1-6)</sup>筆者らは2000年頃から. 細胞を外界と仕切る「膜の自己生産系」と、細胞に内封 された個性を子孫に伝える「情報分子の自己複製」とが 連動する系を原始細胞のモデルと想定し、ベシクル膜の 自己生産系を化学的に構築することからこのテーマに取 り掛かった.<sup>2)</sup>時をほぼ同じく (2001年) して, Szostak, Luisiらは,前生物的 (prebiotic) 分子群を用いて人工細 胞を作り出すという方向性を提案した.3) 彼らは, 原始 細胞に不可欠な3つの要素として、コンパートメントと

- \*豊田理化学研究所客員フェロー
- (神奈川大学理・東大院総合複雑系生命システム研究センター)
- \*\*神奈川大学理・東大院総合複雑系生命システム研究センター
- \*\*\*\*東大院総合・東大院総合複雑系生命システム研究センター

しての"膜", 触媒 (酵素) が関与する"代謝", および子 孫に自らの個性を伝える"情報物質"を挙げている.こ れまでいくつかの優れた人工細胞モデルが報告されてき たが<sup>40</sup>, コンパートメント(膜)の自己生産と情報物質 の自己複製のダイナミクスの連携は困難であり、未解決 の課題とされてきた. ところで最近筆者らは, 膜の自己 生産と情報分子であるDNAの自己複製が連携したベシ クル型人工細胞の構築に成功した.5<sup>)</sup>本稿では、これま で筆者らが構築してきたベシクル膜の自己生産系につい て紹介した後、ベシクル内でのDNAの自己複製が進行 する条件設定をもとに、いかにしてDNAの自己複製と ベシクルの自己生産とが連携したかについて論ずる. さ らに,前年度の主な成果である,養分 (DNAの原料で あるヌクレオチド)が枯渇した第二世代のベシクルに原 料を補給し、繰り返し増殖するベシクル型自己生産系を 実現した経緯について述べる、最後に、ベシクルに内封 されたDNAが、人工細胞の自己生産に影響を与える可 能性について、分子システムとしての立場から論じた い.

## 2. 人工細胞とは

本題に入る前に「人工細胞とは何か」について筆者ら のスタンスについて述べる.欧州では日本でいう人工細

<sup>2014</sup>年3月1日 受理



図1 構成的アプローチにおける細胞のモデル化

胞に当たる用語として, Artificial Cell, Minimum Cell, Protocellといった表現があり、この3つがかなり厳密に 使い分けられているようである.<sup>6)</sup> Artificial Cellという と, 文字通り人工的に構築した細胞ということになる. 例えば、鼻腔の上皮細胞をモデル化して、半導体チップ で「匂い分析計」を作製したとしよう. このデバイス は、細胞のある機能を人工的に再構築したといえるの で、Artificial Cellの定義に当てはまる. また、細胞から DNA,タンパク質などの要素を取り出し、精製して人工 的な膜に内封し、最小限の要素で細胞らしくなったとす ると、これはMinimum Cellというにふさわしい. この ようなアプローチは、関連分野の研究者の間ではSemisynthetic Approachと呼ばれている. 一方Protocellと は,前生物的な物質(生命誕生前にすでに存在したであ ろう物質)のみを用いて構築された、きわめて原始的で はあるが細胞としての最低限能特徴を備えたものを指 す.以下に紹介する筆者らが目指しているベシクル型人 工細胞は、以上の定義から言うと「プロトセル」という 呼び方がもっとも実体に近い.ただし、筆者らはすべて を前生物的な物質で賄おうとすると、膨大な時間と複雑 な仕組みが必要となる場合(例えばDNAの自己複製と ベシクル自己生産連携)には、「システムを構成する要 素間を繋ぐ鍵となる分子(ad hoc molecule)を、こち ら側(実験者)で合成し添加することで、システムの進 化の時間スケールを大幅に速める」という独自の方法を 加味している.

#### 3. ジャイアントベシクルの自己生産系

筆者らのグループは、細胞の「境界」の自己生産系と して、両親媒性分子が水中で形成する球状に閉じた自己 集合体であるジャイアントベシクル (GV;マイクロ メートルサイズのベシクル) に着目し、「自己生産する GV」を構築することとした.ベシクル型自己生産系の 特徴は、1)外部から膜分子の原料を取り込み、膜内で 触媒分子を用いて膜分子へと変換する、2) 膜分子が増 えると形態変化が誘発され、鋳型がないにも関わらず、 自己とほぼ同じ粒径をもったベシクルを生産する、と いったところにある.なお、ベシクルの粒径は物理的要 因で決まる.すなわち、粒径分布はかなり広いのだが、 平均粒径は両親媒性分子のパッキングパラメター (両親 媒性分子の実効体積の円筒からのずれ)で、大まかには 支配されるといわれている.<sup>7)</sup> これまで筆者らは、以下 の3種の自己生産系を構築してきた.

(1) Birthing型(図2):ベシクル内に「膜分子尾部」 に相当する成分からなる油滴(アニリン誘導体B)が内 封されており,脱水縮合反応の疎水場を提供する.その 油滴表面で,ベシクルの外水相から添加された,「膜分 子の頭部」に当たる親水性分子(末端にホルミル基を持 つ四級アンモニウム塩A)との脱水縮合反応が進行す る.生成した膜分子(V)は,自己集合化してベシクル となり,親ベシクルの収縮運動と連動して外部に押し出 される.<sup>8)</sup>

(2) Budding型(図3):この自己生産系は、両末端に 親水部をもつ膜分子前駆体(*ad hoc* molecule, V\*)が、 ベシクル膜に溶存する両親媒性触媒の作用で加水分解を 受け、生成した膜分子(V)の増加に伴いベシクルが肥 大し分裂(Budding & Division)するものである。外部 から膜分子前駆体を添加するので、ベシクル2分子膜の 外膜(Outer leaflet)の分子数しか増えず、内膜(Inner leaflet)の膜分子の増加には、外膜内の膜分子の反転運



下段は自己生産に関与する分子の構造式と膜分子合成反応スキーム.



図3 Budding機構によって増殖するベシクル自己生産系

動(フリップ・フロップ)を必要とすると予想される. なお、フリップ・フロップ運動には、脂質分子の疎水部 が並んで作られている疎水環境の中を親水部が潜り抜け る過程があり、非常に起こりにくい(半減期は数時間か ら日の単位).しかし、双頭極性の両親媒性分子の場合 そうはならないことが分かった.

この系の特徴は以下のようにまとめられる. a) 双頭 極性の両親媒性分子を「膜分子前駆体」として添加する ため、それ自身でベシクルを形成することなく、溶存す るベシクル内に溶け込むことが出来る(図4). b) どち



図4 双頭極性型膜前駆体分子の取り込みと膜分子生産によるベシ クル2分子膜内の膜分子数の増加. 膜前駆体分子の膜への侵入方向の違いにより,膜内で生成す る膜分子を2分子膜の内膜,外膜へ等分に分配することが可

能になる.

らの親水部から膜に溶けるか(これはほぼ等しい確率で 起こるはず)により、触媒分子で加水分解を受けて生成 する膜分子の向きが異なり, 生成した膜分子が外膜に溶 け込むか,内膜に溶け込むかが決まる.つまり,疎水部 の先についた親水部から2分子膜に溶け込む場合は、親 水部が切り離されると、そのまま外膜の膜分子となる. 一方、本来の親水部から溶け込む場合は、内膜まで溶け 込み. 尾部の親水部が切り離されるので、生成した膜分 子は内膜に収まる. c) このような膜分子前駆体の挙動 により、本来かなり遅いダイナミクスであるフリップ・ フロップが起こらなくても、この前駆体は内膜と外膜の 両方に膜分子を提供できる.実際、ベシクルの生長・分 裂は膜分子添加後,20分ぐらいで完結する.d) 膜分子 生産で触媒を必要とするベシクルの自己生産では、両親 媒性触媒の分子数は分裂の度に減少する.しかし2.3回 ベシクルが分裂した後で、外水相から両親媒性触媒分子 を添加し、しばらく静置してから膜分子前駆体を添加す ると、ベシクル分裂が再開され、ベシクルの数は元の約 100倍に増幅することがわかった.<sup>10)</sup>

(3) Peelinig型(図5):リン酸基を疎水部としてもつ 両親媒性分子(膜分子)から構成されたベシクルをリン 酸緩衝液に分散し,膜分子の前駆体を外水相に添加する と、リン酸基で覆われたベシクルの表面がプロトン性 "触媒場"となって、内部に触媒を添加しないでも,膜 分子生産が自己触媒的に進行し、ベシクルの肥大と共に ピーリング(外膜が剥がれて新しいベシクルができる) 機構でベシクルが再生産される.

ベシクル自己複製系の仕組みはごく単純であるが,水 中で膜分子が自己集合化して出来るベシクル膜そのもの が,自分自身を生産する反応場を提供し,その反応場で



図5 Peeling機構によって増殖するベシクル自己生産系

あるベシクル膜が広がり過ぎると不安化して分裂し,新 たな反応場を作り出すというダイナミクスが繰り返され ることで,ベシクルの数が増加している.単なるイミン の脱水縮合反応とその加水分解なら,いずれ化学平衡に 達し,巨視的には反応が停止してしまうのに対し,生成 物である膜分子が膜分子生産の反応場を提供すること で,自己生産が繰り返されるところに,この反応系の特 徴がある.

## 4. ベシクル内でのDNA 複製

内部に水相をもつ隔壁が自己生産する系の構築は、そ の内部に情報複製系を組み込むことで、原始細胞が出現 する可能性を予感させる. そこで, 手始めに, 自己生産 するベシクル系ではなく、より安定なリン脂質からなる ベシクル内部で情報分子の自己複製を行わせる実験に取 り組んだ、本来であれば、情報分子も完全人工分子で構 築することが望ましいが、ここではポリヌクレオチド (短いDNA) はすでに出来ていたと仮定し、その数本を 鋳型 DNAとしてベシクル内に取り込み、ベシクル内で DNAを増幅できるかを試すこととした. (DNAのよう に自己複製しかつ情報をもつ高分子を一から合成すると いう研究は、大変魅力的な課題として残されている。) バルクの溶液中で、熱によって開裂させた一本鎖 DNA から,酵素反応を用いて二本鎖DNAを合成する重合酵 素連鎖反応(PCR)の手法は、すでに確立している.し かしながら、丈夫なリン脂質を用いたとはいえ、ベシク ル内でPCR系が進行するにはいくつかの困難があった. そこで、こちら側で、膜上にDNAとの相互作用を阻害 するPEGを担持したり(このベシクル膜の膜組成は、 POPC, DSPE-PEG5000, コレステロール [19:1:2] であ る). ベシクル内部に、鋳型DNA、重合酵素、ヌクレオチ ド等を効率よく封入するために凍結乾燥法によるベシク ル調製を行ったりと、条件を整えた.

PCR 溶液の中で最も濃度が低い鋳型 DNA について, 理想的なユニラメラベシクルを仮定し,"くるみ込み" の確率を統計的に計算してみると,0.1 nMの濃度(通 常の約100倍)の鋳型 DNAの溶液を用いた場合でも, 直径が1 µmのベシクルに鋳型 DNA が内封される期待値

は約0.03個, 直径3µmでは約1個, 直径10µmでは約 30個となる. なお, PCR 溶液には2本鎖 DNA を検出す るために、DNA二重螺旋に感応する蛍光色素(SYBR Green I) を添加する. また,外水相にはDNA分解酵素 を添加し、予め鋳型DNAやプライマーを分解しておく、 温度昇降プロセスにかける前は、ベシクル内水相からの 蛍光はほとんど観測されないが(図6左下), 94-68°C の温度昇降サイクルを20回施すと、ベシクル内部で DNA が200倍ほどに増幅した(図6右下).<sup>12)</sup> フローサイ トメトリを用いたベシクル集団の統計的解析から、最終 的に全ベシクルの内、約15%のベシクルが、その内部 でDNAを増幅させたことが分った. ベシクルという区 画化された内部での自己複製系は、 包み込みの際に生じ る内部のDNA 複製系の含有量に応じ、自己複製能に優 劣が生じることになる.これは区画化による個の確立と いえよう (図7).



図6 温度昇降サイクルによる、ベシクル内でのDNA自己増幅. 図中の写真は、温度昇降前後の蛍光顕微鏡像、ベシクル内に 内封したDNA-SYBR Green I 複合体由来の蛍光の強度増大に より、ベシクル内部でのDNA 増幅が確認された.



図7 (a)フローサイトメトリによる温度昇降サイクル(20回)前後におけるベシクル粒径に対するベシクル内部蛍光強度の集団解析結果.

(b) ベシクルサイズとその内容物の封入効率に関する模式図. サイズが十分に大きいベシクルでは,DNA自己増殖に必要な 成分を含む確率が高いが,サイズが小さいと,すべての成分 が含まれる確率は低下する.

## 5. ジャイアントベシクルの自己生産系と DNA 複製の連動

残された課題は、ベシクル内部での情報分子 (DNA)
の複製と、器であるベシクルの自己生産を化学的に連動 させることとなったが、これはなかなか困難な課題であ る.実際の細胞では、タンパク質という高度な分子が何 種類も関与することで、遺伝子の複製と細胞分裂とはタ イミングを合わせて進行し、それにより増殖と後世への 情報伝達を効率よく行っている.しかし前生物期に、そ のような高度に巧妙な仕組みがあったとは信じられな い. そこで、筆者らはまず自己生産するGVの中で、 DNAの複製を行うこととした. 幸いなことに筆者らが 構築したベシクルの自己生産系は、カチオン性脂質を用 いている. DNAはポリアニオンであるので、両者は静 電的に相互作用し、DNAと膜のダイナミクスが連動す る可能性がある.しかし、最初からDNAとカチオン性 膜脂質が共存すると、DNAをカチオン性脂質が取り巻 いた複合体が出来, DNA合成酵素反応が抑制される可 能性がある、さらに、これまで用いていたカチオン性脂 質からなるGVは、多重膜になりやすく、酵素反応が進 行する内水相の体積が小さい、という問題点もあった. そこで、 膜組成の主成分を双性イオン型のリン脂質 (POPC) とし、カチオン性脂質および、それと等量のア ニオン性リン脂質(POPG)を膜の表面電荷を中和する ために加えたハイブリッドGVを調製した. 膜の成分比 は、POPC:カチオン性脂質:POPG:両親媒性触媒 =6:2:2:1とした.

内部にPCRに必要な試薬を包みこんだGVに,予め2 本鎖DNAを認識する蛍光プローブを内封しておき,温 度サイクル (94-68°C)を20回施し,室温に戻した後 に膜分子前駆体を添加したところ,前駆体を添加してか ら3分以内にGVが肥大し,3,4回の等割を繰り返し, しかも,分裂したGVにもDNAが分配されていること が,蛍光顕微鏡観察により確認された(図8).さらに対 照実験を行い,以下の結果を得た.1)PCRを行なった 後,膜分子前駆体を添加しないと分裂は起こらない.2) PCRを行なわなかったGVに膜分子前駆体を添加した場 合は,全体のGVの1割以下が2時間でせいぜい1回分 裂したのみである. 3) 鋳型DNAを入れずにPCRを行 い,その後膜分子前駆体を加えた場合も,GVの生長・ 分裂は殆ど起こらない.以上の実験結果は,「DNAの増 幅が,ベシクル自己生産を促進させている」ことを意味 する.これは実験を始める前には全く想定していなかっ た出来事であり,ベシクルの中で自発的に2つのダイナ ミクスが連動する仕組みが出来上がったことになる.<sup>5)</sup>

その機構を解明する実験として、前と同じ2重鎖 DNAを検出する蛍光プローブを用いてGV内でのDNA の溶存状態を調べた.すると、カチオン性脂質を入れな いGVの場合、蛍光強度は内水相の中央部で最も大きい のに対し、カチオン性脂質を入れたGVでは、内膜表面 で蛍光強度が大きく、DNAがそこに局在していること をがわかった.

ところでAngelovaらは、DNAの溶液を外水相からマ イクロピペットで、カチオン性のGVに噴射すると、 GV表面が陥没し括れて入れ子GVが出来ることを報告 している.<sup>13)</sup> 筆者らの結果は、Angelovaらの実験とは逆 に、ベシクルの内側から膜変形が起こったことを意味す るのではないか. すなわち、GV内部で増幅したDNA が、内膜内を横拡散しているカチオン性の成分(カチオ ン性膜脂質およびカチオン性親水部を持つ両親媒性触 媒)に取り巻かれ、複合体を形成したと考えられる、そ の際、内膜の分子数と外膜の分子数が不均衡になり、内 膜の配列に乱れが生じ、この「DNA-カチオン性脂質複 合体」(局所的リポプレックス)が、内膜と外膜の間に 潜り込む(図9c).すると、膜分子前駆体もカチオン性 親水部をもつので、このサイトで捕捉され近傍にいる触 媒の効果で加水分解を受け、膜分子へと変換される. し たがって、膜内に潜り込んだ複合体は、膜分子生産の活 性サイトになると共に, budding 様の変形さらには分裂 の足場となって、これらのダイナミクスを誘導したと想 定される(図9d). なお、この機構は、蛍光部位を組み 込んだDNAと蛍光性膜分子との間での励起エネルギー 移動の実験などで支持された.



図8 ベシクル内でのDNAの複製とベシクル自己生産とが連動したベシクル型人工細胞



- 図9 ベシクル内部で増殖したDNAがカチオン性膜内部に活性サイトを形成する過程の模式図.
  - (a) ベシクル内部のDNA数が増してくると、DNAの膜近傍で の実効的な滞在時間が増加する.
  - (b) 膜に接着したポリアニオンである DNAは、ベシクル膜構成 成分であるカチオン性膜分子や両親媒性触媒を静電相が作用 で引きつける。

  - (d) DNAを覆うカチオン性膜分子は内膜から供給されるため、 外膜の膜分子が余り、膜は外側に変形する.また、膜前駆体 分子もカチオン性親水部を有するため、このような複合体付 近では、膜分子生産反応が効率よく進む.

膜内に取り込まれたDNAは、一種の酵素のような働きをする活性サイトを、膜内に自発的に作り出している こととなる.いわゆるセントラルドグマでは、DNAの 持つ情報を使ってタンパク質が作られ、それが機能を発 現している.しかしこのような高度な仕組みを、初期段 階の生命が初めからもっていたとは考えにくい.もし も、本来情報分子と考えられていたDNAが、生命のご く初期の段階では、(触媒分子と複合体を形成すること で)酵素のような役割も担っていたとすれば、生命進化 を考える上で、きわめて興味深い.なお、このような考 え方は、RNAについてはすでに定着している.

#### 6. 回帰性をもつ人工細胞

以上述べたように、ベシクル型人工細胞では、DNA の増幅とベシクルの再生産が連携しつつ増幅することが 明らかになった.しかしここで問題になるのは、新たに 生成した第2世代のベシクル(娘ベシクル)内部では、 DNAの原料となるヌクレオチドが枯渇していること、 また、膜分子前駆体の添加で分裂したベシクルの表面電 荷は、もはや中性ではなくカチオン性となっていること である.つまり娘GVは、DNAの複製には不適切な状 態となっている.そこで、ベシクル型人工細胞が繰り返 し自己生産するには、ヌクレオチドの添加および、膜電 荷の中和が必要となる.人工細胞にとって、再びDNA 複製および、ベシクル分裂が可能な状態に戻ることは、 "回帰性の獲得"を意味する.

筆者らはベシクル型人工細胞に回帰性をもたせるに際

しても、自然界で起こり得る化学的な事象を利用するこ とにした. ベシクル膜の表面電荷を. 膜を構成する脂質 分子の親水基の電荷、特に、リン脂質の酸解離平衡に基 づき考察してみよう.まず自己生産により生成した娘べ シクルの膜表面電荷であるが、カチオン性の膜分子前駆 体を取り込み、カチオン性脂質を増やして分裂したの で,これはカチオン性であろう.そこに,ヌクレオチド のみを内封したGV(これを輸送ベシクルと呼ぶ)から ヌクレチドを供給させる必要があるので、このGVの表 面電荷は、アニオン性である必要がある. そこで輸送べ シクルの膜組成は、PC (POPC) よりPG (POPG) の 含有量が多いベシクルを用意する. PGを主成分とする 輸送ベシクル(ヌクレオチドを内封)の膜電荷はアニオ ン性なので、娘ベシクルと輸送ベシクルは、引き付け合 うはずである (図10). 実際にこの状況を再現すべく, 2種のモデルベシクル(娘ベシクルの膜成分比; PC: PG:コレステロール=8:1:1,輸送ベシクル; PG:コ レステロール=9:1) が調製された. 一方, 輸送ベシク ルには、自己消光する程度に濃い緑色蛍光色素フルオロ セインの溶液を内封した. さらに、輸送ベシクルをフィ サイズで区別できるようにした上で両者を混合し, 混合 分散液のpHを3として18時間静置した. この操作を施 すと、ホスフェート基のプロトン化により両親媒性を 失ったPG分子が、接着した膜同士の融合を誘発する. 結果、静置後にベシクルを蛍光顕微鏡で観測したとこ ろ、粒径10µmの標的ベシクルの内部が緑色の蛍光を発 することを確認した.以上結果は,膜成分比(膜表面電 荷)の異なるベシルクが互いに相手を認識して接合し, pHジャンプという刺激を受けることで融合したばかり でなく、内容物を娘ベシクルに輸送したことを意味して いる.13)

上記のモデル実験の結果を受け、この条件を自己生産 ベシクルに適応した.まず娘ベシクルとして、膜組成は



図10 第1回目のDNA増幅によって枯渇したベシクル内成分をベ シクル融合により供給する機構



図11 ヌクレオチドを持たないためDNA 複製能のない標的ベシクルに、ベシクル表面電荷のpH応答性を利用した輸送ベシクルを添加し、pH 変化を刺激としたベシクル間融合でヌクレオチドを供給する.その後 PCR を行ないDNA が増幅したことを蛍光強度の増加により確認.

PC:PG:コレステロール=8:1:1で, 鋳型DNA, プ ライマー, DNA合成酵素, Mg<sup>2+</sup>入り緩衝液, ポリエチ レングリコール, 蛍光プローブ (SYBR Green I) を内 封したベシクルを用意する.一方, 輸送ベシクルとし て, 膜組成はPG:コレステロール=9:1で, 内部にヌ クレオチドとMg<sup>2+</sup>入り緩衝液を含むベシクルを用意し た.両者を混合しpH=3で1日ぐらい静置した後,分散 液のpHを中性に戻してPCRを行なったところ, 融合し たGV内部でDNAが複製したことに伴う, 娘ベシクル 内部よりの蛍光発光を確認した(図11).したがって, 2代目ベシクルもDNAの複製能を獲得したことになる.

上記のベシクル型人工細胞に回帰性を獲得させる操作 は、かなり人工的に思えるかもしれない、しかし、ここ で太古の地球を想像してみよう. そこにはまだRNA, DNAのような情報分子や、酵素となり得るタンパク質 のように高度に発達した高分子は、存在していなかった であろう, それでも脂肪酸のように, 比較的単純な構造 をもつ両親媒性分子は既に存在しており、海岸の岩場の 干上がったところに多重膜を形成していたであろう.そ の岩場を豊富な養分を含む海水が覆うと、岩場には大小 様々なミセルや袋状のベシクルが形成され、浮遊し始め たであろう. そのようにして誕生したベシクルの膜分子 の成分は多様であり、また、内封された高分子の内の或 るものは、すでに触媒としての性質を備えていたかも知 れない. ベシクルの中で, ヌクレオチドだけでなく, 鋳 型となるオリゴヌクレオチドや、ヌクレオチドを繋ぐ触 媒能をもつ高分子を含んだベシクルの内の或るものは海 に流れ出し、海底の熱水噴火孔の付近の対流に乗り温度 の上昇下降といった熱サイクルを経験したかもしれな い. その中で、DNAを複製し、肥大し分裂したベシク ルの周囲には、ヌクレオチドは内封しているが、鋳型と なるオリゴヌクレオチド、または触媒活性のある高分子

は内封していないベシクルが、あまた浮遊しており、そ れらの膜の組成も多様であり、カチオン性とアニオン性 で引き合うベシクルの組み合わせもあったであろう.と ころで、太古の大気には、二酸化炭素、二酸化イオウ、 青酸などを含んでおり酸性の雰囲気であった可能性があ る.したがって海面付近の海水は酸性であったであろ う.しかし、海底は粘土やゼオライトが堆積しており、 アルカリ金属イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>など)やアルカリ土金属 イオン(Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>など)が溶け出しており、ややアル カリ性であったのではないか.そのような環境の下で対 流に乗ったベシクルの群れは、pHの勾配にもさらされ たと想像される.したがって、筆者らの構築しているベ シクル型人工細胞の情報分子の自己生産のベシクルの再 生産、あるいはベシクル融合を利用した基質の補給もあ ながち、絵空事とは言えないのではないか.

#### 7. DNA 鎖長に依存するベシクルの形態変化

最後に、ベシクル型人工細胞において、内封したDNA がこの原始的な人工細胞の形質(例えば自己増殖能)に 何らかの影響を与えているかについて、簡単に触れた い. このベシクルの自己生産過程では、増幅したDNA、 カチオン性脂質と両親媒性触媒とが複合体を形成するこ とで酵素のような働きをし、ベシクルの肥大・分裂を誘 導していると述べた. もしも、内封する鋳型DNAの長 さ(分子あたりのフォスフェートアニオン数)の違いに より、自己複製能に差異が生ずれば、DNAの長さ(遺 伝子型)と、ベシクル型人工細胞のダイナミクスの頻度 や形態変化の様式(表現型)との相関を示唆することに なる. このことは、ベシクル型人工細胞の進化を考える 上での重要な手懸かりとなろう.

#### 8. 結

語

近年、物質科学と生命科学を繋ぐ研究の重要性が随所 で叫ばれているが、実効を伴わない場合も多いように見 受けられる. こういう研究は一度相手の舞台に飛び込ん でその世界の泥にまみれてから元に戻るぐらいのことを しないと、なかなか接点が見出せないような気がする. 乏しい経験ではあるが、両方の世界を垣間見ているうち に、物質科学と生命科学を繋ぐ鍵となる物質は、ソフト マターではないかと、筆者は思うようになった.ご存知 のようにソフトマターとは、原子や分子が集まってでき たある程度複雑な構造体(高分子,分散質,膜など) が、緩やかに相互作用することで構成されている物質で ある. ソフトマターには、このような構造の階層性を反 映し, 外部刺激に対する応答のダイナミクスにも階層性 が認められる. すなわち、ミクロな階層(原子・分子) での迅速な応答が、上位の階層に伝播しマクロな形態変 化を誘発する仕組みが備わっている. では, 分子システ ムの概念を推し進め、ソフトマターを用いて、外部刺激 により引き起こされるミクロな階層でのダイナミクス が、上位の階層に伝達されシステム全体の動きを誘発す る現象(創発性)を示す分子システムを実現することは できないであろうか? その一例が, 筆者らの提案して いる人工細胞モデルといえるだろう.筆者らは、このべ シクル型人工細胞が前生物期に誕生した原始細胞だと主 張している訳ではない. むしろこんな単純なシステムで あっても, 要素間に自立的に相互作用が働き出せば, あ たかも生き物であるかのようなダイナミクスが出現しう ることを指摘したい.この総説が、今後、物質科学と生 命科学を繋ぐ研究の一助になれば幸いである.

#### 文 献

- P.L. Luisi, P. Walde, T. Oberholzer, Curr. Opin. Colloid Interf. Sci. 4 (1999) 33;金子邦彦,生命とは何か、複雑系生命論 序説,東京大学出版会,Tokyo (2003); M.M. Hanczyc, J.W. Szostak, Curr. Opin. Chem. Biol. 8 (2004) 660; D.M. Vriezema, M. Comellas-Aragoès, J.A. Elemans, J.J. Cornelissen, A.E. Rowan, R.J. Nolte, Chem. Rev. 105 (2005) 1445; P.L. Luisi, The Emergence of Life: From Chemical Origin of Synthetic Biology, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006); R.V. Solé, Int. J. Biochem. Cell Biol. 41 (2009) 274; P. Stano, P.L. Luisi, Chem. Commun. 46 (2010) 3639; P.L. Luisi, P. Stano, Nature Chem. 3 (2011) 755; P. Stano, P. Carrara, Y. Kuruma, T.P. de Souza, P.L. Luisi, J. Mat. Chem. 21 (2011) 18887; S. Mann, Acc. Chem. Res. 45 (2012) 2131.
- 菅原 正,高倉克人,現代化学 386 (2003) 30;菅原 正, 高倉克人,庄田耕一郎,豊田太郎, in リボソーム応用の 新展開(秋吉一成,辻井 薫 監修), Ch.6-3, pp.355-366, NTS, Tokyo (2005);菅原 正,高倉克人,正田耕一郎, 鈴木健太郎, Biol. Sci. Space 20 (2006) 10;菅原 正,鈴

木健太郎, in 生命システムをどう理解するか, 細胞から 脳機能・進化に迫る融合科学(浅島 誠 監修), Ch.1-1, pp.9-20, 共立出版, Tokyo (2007); 菅原 正, 鈴木健太 郎, 化学 62(11) (2007) 12; 菅原 正, 鈴木健太郎, 豊田 太郎, 日本物理学会誌 64 (2009) 2; T. Sugawara, in Evolutionary Biology, Concept, Modeling, and Application (Ed. P. Pontarotti), Ch.2, pp.23-50, Springer, Berlin (2009); K. Suzuki, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, Chem. Lett. 38 (2009) 1010 (Highlight Review); 菅原 正, 鈴木健太郎, Mol. Sci. 4 (2010) A0033; 菅原 正, 鈴木健太郎, 豊田太 郎, in 生命の起源をさぐる 宇宙からよみとく生物進化 (日本宇宙生物科学会 奥野 誠, 馬場昭次, 山下雅道 編), Ch.2-2-1, pp.62-76, 東京大学出版会, Tokyo (2010); 菅原 正, in 現代生物化学入門 9, 合成生物学 (浅島 誠, 黒岩常祥, 小原雄治 編), Ch.3, pp.67-122, 岩波書店, Tokyo (2010); 豊田太郎, 菅原 正, 鈴木健太郎, 高倉克 人, 栗原賢輔, in 実験医学 増刊 細胞を創る・生命シス テムを創る(竹内昌治,上田泰己 編), Ch.1-1, pp.26-34, 羊土社, Tokyo (2011); 菅原 正, 栗原顕輔, 鈴木健太郎, 化学 67(2) (2012) 43; 庄田耕一郎, 栗原顕輔, 菅原 正, 生物の科学 遺伝 66 (2012) 365; T. Sugawara, K. Kurihara, K. Suzuki, in Engineering of Chemical Complexity, World Scientific Lecture Notes in Complex Systems (Eds. A.S. Mikhailov and G. Ertl), Ch.18, pp.389-374, World Scientific, Singapore (2013).

- 3. J.W. Szostak, D.P. Bartel, P.L. Luisi, Nature 409 (2001) 387.
- T. Oberholzer, R. Wick, P.L. Luisi, C.K. Biebricher, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 207 (1995) 250; S.S. Mansy, J.P. Schrum, M. Krishnamurthy, S. Tobé, D.A. Treco, J.W. Szostak, *Nature* 454 (2008) 122.
- K. Kurihara, M. Tamura, K. Shohda, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara, *Nature Chem.* 3 (2011) 745.
- 6. P. Walde, Bioessays 32 (2010) 296.
- J.N. イスラエルアチヴィリ,分子間力と表面力 第3版 (大島広行 訳),朝倉書店, Tokyo (2013).
- K. Takakura, T. Toyota, T. Sugawara, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 8134.
- 9. K. Takakura, T. Sugawara, Langmuir 20 (2004) 3832.
- T. Toyota, K. Takakura, Y. Kageyama, K. Kurihara, N. Maru, K. Ohnuma, K. Kaneko, T. Sugawara, *Langmuir* 24 (2008) 3037; K. Kurihara, K. Takakura, K. Suzuki, T. Toyota, T. Sugawara, *Soft Matter* 6 (2010) 1888.
- H. Takahashi, Y. Kageyama, K. Kurihara, K. Takakura, S. Murata, T. Sugawara, *Chem. Commun.* 46 (2010) 8791.
- K. Shohda, M. Tamura, Y. Kageyama, K. Suzuki, A. Suyama, T. Sugawara, *Soft Matter* 7 (2011) 3750.
- M.I. Angelova, I. Tsoneva, *Chem. Phys. Lipids* **101** (1999) 123.
- K. Suzuki, R. Aboshi, K. Kurihara, T. Sugawara, *Chem. Lett.* 41 (2012) 789.

# 「生物とは何か?」の基本問題と生物科学の教科書

# 美 宅 成 樹\*

### **Biological Science Textbook for The Fundamental Problem of Biology**

Shigeki Mitaku\*

#### 抄録/Synopsis

生物は、ゲノム(DNA塩基配列)を設計図として作られた一種の機械であり、DNA塩基配列から生物体を作る必然性のプロセスとDNA塩基配列をランダム変異で書き換える偶然性のプロセスによって、生まれ、自分を維持し、次の世代を作り、死ぬ存在である。本研究では、「生物とは何か?」の基本問題(生物の原理)について考察し、それに基づいた教科書を執筆出版することで、新しい生物科学を世の中に広め人材を育成していくことを目的としている。

A biological organism is a machine designed by genomic information (i.e., the nucleotide sequence of DNA). Life is a product of two processes: the deterministic process that constructs an organism from the DNA sequence, and the stochastic process that rewrites DNA sequences. In this work, I address a fundamental problem in biological science, "What is a biological organism?", and I intend to publish a textbook of new biological science.

現代の生物科学は、まず生物の最も小さい単位であ る生体高分子の解析からスタートし、生物全体の理解 に向けてより複雑な現象を解析していく要素還元的ア プローチをとって、大きな成功を収めてきた. その集 大成として、ゲノムの全DNA 塩基配列を解析し、生 体分子素子であるタンパク質の全アミノ酸配列を手に 入れることが可能となった. これによって私たちは生 物を理解するための部品の設計図を手に入れ、より複 雑な生物現象さらに生物個体全体を解析する時代に 入ったと言える.しかし,要素としてのタンパク質の 種類が余りにも多く、要素還元的アプローチには限界 が見えてきている. このような学問的状況の中で, 生 物全体を理解するためには新しいアプローチを生み出 していくことが必要だと考えられる、そこで、私は生 物についてのオープンクエスチョンの基本に立ち戻っ て考えてみた.「生物全体を理解するための基本問題 が何か? | 「それらを解決するための新しい考え方は どのようなものになるのだろうか?」私は、大學では 個別の課題についての論文を書くことに力を割いてい たが、豊田理化学研究所では、生物科学の基本問題に 集中して考察しており、それについて以下に述べる.

2014年2月25日 受理

\* 豊田理化学研究所客員フェロー

### 1. 生物科学の基本問題<sup>1,2</sup>

生物個体の個性を超えて,全ての生物に成り立つ 「生物の原理」があるとすれば,それには3つの側面 があるだろう.①生物の部品は,どう設計されてい るか? ②生体部品の設計を自動的に変更し,それ をうまく機能させるやり方は,どう標準化されてい るか? ③生体部品をシステムに組み立てる方法と, そのシステム変更を自動的に行うやり方は,どう標 準化されているか? 生物界ではどのように品質管 理が行われているかという問題もあるが,それは別 の機会に譲ることにする.

3つの基本問題の内,最初の問題は半世紀前に一応

	$\geq$	U (T)	С	Α	G	$\checkmark$		
第1文字目	U (T)	Phe	Ser	Tyr	Cys	T C		
		Lau		Stop	Stop	A	第	
		Leu			Trp	G		
	С	Leu	Pro	His	Arg	τ	3	
						С	文	
				Gln		A	字	
						G	Ι Ĥ	
	A	Ile	Thr	Asn	Ser	τ		
						C		
				Lys	Arg	А		
		Met				G		
	G	Val	Ala	Asp	Gly	τ		
						С		
				Glu		A		
						G		

第2文字目

図1. 遺伝暗号表

<sup>(</sup>Toyota Physical and Chemical Research Institute, Visiting Fellow)

の解決を見ている. コーディング領域(アミノ酸配 列に相当する領域)のDNA塩基配列は、3文字の塩 基が一つのコドンとなり、各コドンがアミノ酸に翻 訳される. DNA(及びそれに対応するRMA)には、 4種類の文字 (DNAではA, T.G, C; RNAではA, U, G.C) があるので、64のコドンがあり、それが20種 類のアミノ酸をコードすることになる. このDNAか らアミノ酸への対応表(遺伝暗号表)によって、分 子レベルでの設計図と部品の関係が決められており. 設計の問題は非常に単純になっている(図1).しか し、この単純さは見かけのもので、アミノ酸配列だ けではタンパク質の機能は生まれない. アミノ酸配 列が適切に折れたたまることによって(基本問題の 本当に生体部品が機能する.後で議論するが、 部品の機能化(基本問題②)やシステム構成の標準 化(基本問題③)などの難問に,遺伝暗号表におけ るアミノ酸の配置が深く関わってくるので、基本問 題①も半世紀前に終わった問題ではないのである.

2番目の生体部品をどう機能化するかという問題. つまりアミノ酸配列からタンパク質の立体構造に変 換するやり方の標準化は、長年の研究にも関わらず、 未だ解決を見ていない. 個別のタンパク質について は、X線結晶構造解析やNMR構造解析技術などに よって立体構造を解析することはできており、それ らはタンパク質の機能の理解に大いに役に立ってい る、しかし、タンパク質は構造的揺らぎが大きいこ と、タンパク質によってはユニークな構造を取らな い場合も少なくないことなどから、タンパク質の立 体構造形成がどのようなルールによって標準化され ているかは、まだ分かっていないのである、基本問 題②にはもう一つの難しい問題が含まれている.進 化のプロセスで多くの変異が導入されアミノ酸配列 が変わっていくのだが、一般には新しいアミノ酸配 列がちゃんと立体構造を形成する保証はない. しか し、この自動的な設計変更に対しても構造と機能を 保証するような標準化された変異の仕組みがあるの ではないかという問題である. タンパク質の構造形 成は、物理の問題である. そのような物理プロセス を制御するようなランダム変異の仕組みがあるとす れば、それは生物繁栄の基盤技術となるだろう.

3番目の生体システムの標準化の問題は、ゲノム時 代になってようやく議論することができるように なってきた.しかし、全ゲノムからの生体部品の種 類が余りにも多く、また部品によってはアミノ酸配 列だけしかわからず生体システムの中での位置付け が全く分からないものも少なくない.そのため、要 素還元的アプローチに従い、部品間の関係からシス テムを構成することはほとんど不可能である.しか し、生物が標準化されたシステム形成の仕組みを 持っていれば、部分的に分からない部品があっても 生物個体の特徴などを理解することができるように なるだろう.基本問題③におけるポイントは、どの ようなタイプの部品がどのくらいあるかというよう な部品の構成を標準化するような仕組みがあるか? ということである.これに関しては、原核生物から 真核生物、さらに霊長類まで、遺伝子の中での膜タ ンパク質の割合が一定になっている事実があり、シ ステム全体の構成に関して標準化する仕組みを示唆 していることを指摘しておきたい.

### 2. 生物の原理解明への考え方<sup>1-4</sup>

もし私たちが思うほど生物が複雑でないとすれば, 上記の生物科学における2つの基本問題(②アミノ酸 配列からタンパク質の立体構造形成の標準化、およ び③タンパク質の集団から生物のシステム構成の標 準化)を比較的簡単な考え方によって理解できなけ ればならない.この2つの基本問題をよく見てみる と、問題自体に非常によく似た構造があることに気 が付く. アミノ酸を要素としてタンパク質のユニー クな立体構造ができているのだが、高分子は一般に 非常に多くの立体構造を取り得る. これを計算機の 分子動力学計算などでエネルギー最小の構造として 予測しようとすると、50残基程度のアミノ酸配列で 計算量が爆発してしまう. これはタンパク質の立体 構造形成における組み合わせ爆発と言われ、生物科 学における難問の一つである.他方、アミノ酸配列 に膨大な数の変異が導入されることによって現実の 生体システムのタンパク質集団ができたと考えられ ている.しかし、もし変異が本当にランダムならば、 簡単な考察により配列における組み合わせ爆発が起 こることが分かる. つまり, 部品の立体構造のレベ ルでも、システム構成のレベルでも、組み合わせ爆 発という問題が具体的な研究における越えがたい壁 となっているのである.

もしこれら2つの組み合わせ爆発の問題がお互いリ ンクしているとすれば、問題は非常に簡単になる可 能性がある.ここでの考え方は次のようになる.細 胞内に遺伝子変異の出現確率を偏らせるような分子 装置があると想定する.そして、出現確率を偏らせ るターゲットは、タンパク質がうまい具合に折りた たむような変異ばかりが起こり、しかもタンパク質 のタイプ別の割合が一定になるように変異の起こり 方に偏っているとするのである.そうすれば大量の 遺伝子変異が起こったとしても、アミノ酸配列の集 団はタンパク質の立体構造を崩さず、タイプ別に割 合が一定になっているだろう.このような考え方は、 とんでもないご都合主義の妄想だと思われるかもし れない.しかし,多くのゲノムのDNA塩基配列,お よびそれからできるアミノ酸配列を解析してみると, この考え方に矛盾はない.一般には都合の悪い遺伝 子は自然淘汰によって排除されると考えられている が,ここでの考え方のポイントは,自然淘汰とは関 係なく,細胞内にここで述べたような仕組みが進化 していると考えているところである(仕組み自体は 自然淘汰を受けてできたと考えられる).それを支持 するような事実がかなりたくさんあるが,ここでは そのうち3つの事実を示しておこう.

まずバクテリアにおける遺伝子変異は、1塩基置換 が主なものである.従って、ご都合主義の変異ばか り起こるとすれば、ゲノム中のDNA塩基出現確率が 完全なランダムから体系的なずれを示すだろう。先 に述べたように、DNA塩基の3文字がコドンとなっ て1文字のアミノ酸に対応している. そして, アミノ 酸の3文字目は重複している場合が多いので、1文字 目と2文字目によってアミノ酸がほぼ決まっている. 具体的に述べると、遺伝暗号表の1文字目がチミン (T) となるアミノ酸は6種類あるが、それらは側鎖 が大きくタンパク質の構造を硬くするようなものが 多い. また1文字目がグアニン(G)となるアミノ酸 は5種類あるが、いずれも側鎖が小さくタンパク質を 柔らかくするようなものである.2文字目がチミン (T) となるアミノ酸は5種類あるが、全て非常に水に 親和性の低い疎水性アミノ酸である。このようにコ ドンの位置とアミノ酸の種類は巧妙に配置されてい て,ある特定の物理的性質を持ったアミノ酸が遺伝 暗号表の中で偏っている. つまり、DNA 塩基を一つ だけ変異させることに対して、アミノ酸の物性はあ まり変わらないように遺伝暗号表が作られているの である. 逆に言えば、1塩基置換でコドンの特定の位 置におけるDNA 塩基を偏らすことができれば、アミ ノ酸配列の物性分布を制御することができるのであ る. 実際にバクテリアゲノムのDNA 塩基配列を解析 してみると、1文字目のチミンは体系的に少なく、グ



図2. コドン毎のDNA 塩基出現確率

アニンは体系的に多いことが分かった.また2文字 目のチミンはゲノムによらずほぼ一定になっている (図2).そしてそれらの体系的DNA塩基出現確率を 固定して進化シミュレーションをしてみると, 膜タ ンパク質の割合が一定に保たれることも分かった. これは2文字目のチミンの出現確率がほぼ一定である ということを反映していると考えられる.実際に好 都合に変異が導入されているのである.<sup>5.6</sup>

タンパク質という生体分子素子は、分子認識を基 礎として色々な機能を果たしている.従って,分子 認識部位に関わるアミノ酸,あるいはDNA塩基出現 確率を調べれば、やはり何らかの特徴がみられる可 能性がある。ゲノムからの配列情報を解析してみる と、コドンの1文字目のチミンに対応するアミノ酸 のグループとグアニンに対応するアミノ酸のグルー プが対照的な出現確率を示していた. 分子認識部位 において、特異的結合に関係するアミノ酸と非特異 的結合に関係するアミノ酸に分けると、この特徴的 なアミノ酸分布を示すのは、後者に属していると考 えられた (図3). 分子認識部位のアミノ酸の出現確 率も、遺伝暗号表のコドンを通して制御されている ようなのである. タンパク質の立体構造は分子内の 分子認識によって形成され、タンパク質の機能は分 子間の分子認識によって起こるとみることもできる. これらの現象もDNAの塩基出現確率によって制御可 能ということになる.7

高等生物では、1塩基置換以外にいくつかの種類の 変異が見られる.特にヒトゲノムなどでは、長い DNA塩基配列の反復配列が多くみられる.これはコ ピー数変異と呼ばれる.何らかの機能単位が繰り返す ことで、効率よく高機能のタンパク質を作る仕組みと 理解することができる.ゲノムからの全アミノ酸配列 がどのような反復配列を含んでいるかを調べるため に、アミノ酸配列を電荷の配列に変換し自己相関を 取ってみると、脊椎動物だけに特徴的な28残基の周 期性が見られた.脊椎動物が誕生時には、28残基の 電荷周期性で特徴づけられるコピー数変異が導入され たのではないかと考えられる.このことから生物の進



図3. 分子認識部位のイメージ

化は,新しい変異の仕組みの導入とリンクしているのではないかという仮説が得られている.<sup>8</sup>

これらの考察を基に,再び生物の基本問題に立ち 返ってみると,生体素子のタンパク質の標準化と生 体システムの標準化は,DNA塩基配列の変異の仕組 みと遺伝暗号表を通してつながっている.つまり, 独立の難問だと考えられた生物の2つ基本問題の背景 は,変異の仕組みという一つの問題だったというわ けである.

さて私たちにとって最も関心が深いのは,健康と 病気の問題である.新しい生物科学の考え方は,健 康と病気の問題に対してどのようにアプローチでき るだろうか. ここでは問題設定だけを示しておこう. 生物のシステムは多くの遺伝子が関わってできてい る. そして、それらの遺伝子は進化の過程で非常に 多くの遺伝子変異の集積としてできている. 病気が 起こるとすれば、それは標準化された遺伝子変異の 仕組みから大きく外れた変異が起こっているからで はないかと考えられる. それでは標準化された遺伝 子変異の仕組みとは何か?と、やはり原理的な理解 に立ち戻ってくると思う. 病気に関わる問題は, 病 気の種類によって別々にアプローチしているのが現 状である.しかし、症状別の問題設定以前に、疾患 リスクを高める変異かどうかの問題設定で問題を解 決しなければならない. もう少し平たく問題設定す ると,疾患リスクに物理的根拠はあるだろうか?

#### 3. 新しい生物科学の教科書

今生物科学は大きな岐路にある.各遺伝子やタンパク質を解明する要素還元的研究を土台として,生物個体(生物のシステム)を統合的に研究する時代に入ったと言える.その基本として,生物の設計図

であるゲノムはすでに解析可能になり,課題はゲノ ムを如何に情報解析するかということに移っている. そのための考え方を教科書で書こうと考えている. すでに分かっている各論だけではなく,全体を統合 するための学問の方向性を示し,今後研究者になる かもしれない学生たちに読んでもらいたいと思う. また新しい生物科学では,生物が如何に巧妙にシス テムを構成しているかを示すものになるので,これ まで関係ないと思われていた分野の科学技術者にも 参考になるのではないかと思う.<sup>4</sup>

#### 引用文献

- 美宅成樹編,計算科学講座7ゲノム系計算科学―バイオインフォマティクスを超え、ゲノムの実像に迫るアプローチ,共立出版,2013年.
- 美宅成樹著,生物とは何か? -ゲノムが語る生物の進化・ 多様性・病気,共立出版,2013年.
- 3. 広川貴次, 美宅成樹著, Webで実践 生物学情報リテラ シー, 中山書店, 2013年
- 4. 美宅成樹, モダンアプローチの生物科学, 共立出版, 準備 中
- R. Sawada & S. Mitaku, Biological meaning of DNA compositional biases evaluated by ratio of membrane proteins, *J. Biochem.* 151(2), 189-196, 2012.
- 美宅成樹,澤田隆介,ゲノム配列情報から見る生物界繁栄 の仕組み,パリティ,2014年
- N. Asakawa, N. Sakiyama, R. Teshima & S. Mitaku, Characteristic amino acid distribution around segments unique to allergens. *J. Biochem.* 147, 127-133, 2010.
- R. Ke, N. Sakiyama, R. Sawada, M. Sonoyama & S. Mitaku, Vertebrate genomes code excess proteins with charge periodicity of 28 residues. *J. Biochem.* 143, 661-665, 2008.

# FIB/SEM を用いた染色体内部構造の高解像度 イメージング

高田英昭\*

#### High resolution imaging of inner chromosome structure using FIB/SEM

# Hideaki Takata\*

Attempts to elucidate chromosome structure have long remained elusive. Electron microscopy is useful for chromosome structure research because of its high resolution and magnification. To reveal the chromosome interior, concurrently, Focused ion beam/Scanning electron microscopy (FIB/SEM) has been developed, allowing investigation and direct analysis of chromosome interiors. In this study, we investigated the chromosome interior by FIB/SEM using human chromosomes. As a result, cavities were visualized in the chromosomes prepared by critical point drying (CPD). Furthermore, we find small dot-like structures within the chromosomes in conjunction with ionic liquid technique and platinum blue staining. The average diameter distribution of the structures suggested that they are nucleosomes. Thus, we demonstrated that FIB/SEM is a promising tool to observe inner chromosome structure at high resolution.

### 1. はじめに

人体の設計図であるヒトゲノム DNA は全長 2 m にも及ぶ が、細胞が分裂する際には DNA は 46 本の長さがわずか数µm の染色体へと折り畳まれる。染色体の数や構造の変化は細胞 の生存、細胞のガン化、さらには個体における種々の変異と 直接的に関係しているため、20 世紀を通じてその内部構造の 解析が国内外の研究者により活発に行われてきた。その結果、 直径 2 nm のヒトゲノム DNA は、まず塩基性タンパク質のヒ ストンに巻かれ、直径 11 nm のヌクレオソームとよばれる構 造体になることが明らかとなった(図 1)。さらに、ヌクレオ ソームは様々な非ヒストン蛋白質と結合してクロマチン繊維 となる。しかしながら、どのようにしてヌクレオソームが染 色体へと折り畳まれるのかについては、現在に至るも未だ明



らかになっていない<sup>1)</sup>。そこで本研究では、集束イオンビーム/走査型電子顕微鏡(FIB/SEM)トモグラフィーなどの融合ナ ノテクノロジーを用いて、これまでには無い全く新しいアプローチで染色体内部構造を決定することを試みた。

#### 2. 実験方法

分裂期に同調したヒト子宮頸癌由来細胞(HeLa S3 細胞)から、染色体を安定化する働きがあるポリアミンを用いて染 色体を単離した<sup>2)</sup>。単離した染色体をアルミ基盤の上に貼り付け、XBE2 buffer (10 mM HEPES, pH 7.7, 2 mM MgCl<sub>2</sub>, 100 mM KCl, 5 mM EGTA)中で 2.5%グルタルアルデヒドと 0.2%タンニン酸により固定した。次に、①臨界点乾燥、②イオン 液体という 2 つの異なる手法を用いて、固定後の染色体から電子顕微鏡観察のサンプルを調製した。①は、2%四酸化オ スミウム固定後、エタノールによる脱水と酢酸 3-メチルブチル処理を行った染色体を臨界点乾燥し、さらに四酸化オス ミウムでコーティングすることで作製した。②は、染色体をイオン液体である 0.5% 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI-BF<sub>4</sub>)で処理し、プラチナブルーを用いて DNA を染色した。イオン液体は真空中でも蒸発せず、液 中で試料の導電性を高めて電子顕微鏡による観察を可能とする。調製した染色体サンプルを FIB/SEM を用いて観察した。 本顕微鏡は加速した Ga<sup>+</sup>を試料に照射することで切断し、その断面の構造を SEM により観察するというもので、ナノオ ーダーで試料の内部構造を決定することが可能である。FIB/SEM により取得した染色体の内部構造の画像は、画像解析 ソフト Image J を用いて解析した。

#### 3. 結果と考察

臨界点乾燥を行ったヒト染色体の内部構造を FIB/SEM により観察した画像を図2に示す。染色体 の内部には大小さまざまな大きさの空洞が存在して いることが分かる。このスペースは、高密度の DNA とタンパク質からなる染色体において、クロマチン が自由に動くことを可能とし、染色体内へのクロマ チンの凝縮因子や構造制御因子等の接近を促進して いるものと考えられる。一方で、イオン液体で処理 した染色体を FIB/SEM で観察した場合、図3に示す ように染色体内の空洞は観察されなかった。臨界点 乾燥を行う場合、エタノールによる脱水処理や試料 の導電性を高めるために四酸化オスミウムによるコ ーティング処理が必要であるが、イオン液体処理 を行うサンプルではこれらの処理を必要としな い。イオン液体処理後のサンプルでは、染色体内 の水分がイオン液体に置き換わり染色体内の空 洞がイオン液体で満たされるため、臨界点乾燥で 観察される空洞が見られないと考えられる。

イオン液体で処理した染色体は、試料を乾燥さ せないため、より生体内の環境に近い状態の染色 体構造を保持していると考えられる<sup>3)</sup>。そこで、 イオン液体処理を行った染色体内部のクロマチ ン構造を詳細に観察するために、DNAに結合する 特性を持つプラチナブルーを用いて DNA 染色を 行うことでクロマチンのコントラストを高め、



図 2. 臨界点乾燥により調製した染色体の全体像(左)と断面像(右)(黒線は 断面の位置、スケールバーは1µmを示す。)





**図** 3. イオン液体により調製した染色体の全体像(左)と断面像(右)(黒線は 断面の位置、スケールバーは1µmを示す。)

FIB/SEM により染色体を観察した。図3(右)は染色体断面の2次電子像であるが、多数の粒子状の構造(白点)が検出 されている。複数の染色体断面像を比較した結果、この粒子は染色体断面にランダムに分布していることから、アルミ基 盤のスパッタリングやGa<sup>+</sup>照射によるダメージに由来するアーティファクトではないと考えられる。粒子構造の直径は 4-22 nmの間に分布しており、特に5-12 nmの大きさを示すものが多い。ヌクレオソームは直径11 nm、高さ6 nmの円柱 状の構造体であることを考えると、この粒子構造は主に染色体内のヌクレオソーム構造を反映していると考えられる。

#### 4. 今後の展望

本研究により、FIB/SEM が染色体の内部構造の観察に有効な手法であることが示された。特に、イオン液体とプラチ ナブルー染色を組み合わせることで、従来行われてきた臨界点乾燥を用いて調製した染色体よりも生体内環境に近い状態 のクロマチン構造を高コントラストで検出できると期待できる。今後は、本手法で検出された染色体内の微細な構造体を 金粒子を用いた免疫電子顕微鏡法等により特定することを試みる。さらに、メタロチオネイン融合ヒストンを発現させ鉄 イオン取り込んだ染色体を用いて、FIB/SEM により染色体1本の全長にわたる断面像を取得することで、染色体内での 個々ののヌクレオソームの位置を3次元空間にマッピングし、その分布から染色体内部のクロマチン構造を決定すること を目指す。

- (1) Maeshima et al., Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology 75, 439-444 (2010)
- (2) Uchiyama et al., J. Biol. Chem. 280, 16994-17004. (2005)
- (3) Dwiranti et al., Microsc. Res. Tech. 75, 1113-1118 (2012)

# 高品質酸化グラフェン薄膜を利用したマルチチャネル マイクロバイオセンサーの開発

根岸 良太\*

# Development of multi-channel biosensor using reduced graphene oxide films prepared by thermal treatment in ethanol vapor

Ryota Negishi\*

In this work, we develop the multi-channel biosensor using the field effect transistor with the reduction and restoration of graphene oxide (rGO) films as a channel material. To improve sensitivity of the biosensor, we examine the adsorption of nanoparticles on the rGO films, and reveal that it is a key process to recover graphitic structure like a sp<sup>2</sup> C=C bonds on rGO films during reduction for high-density adsorption. Moreover we find that the thermal treatment in ethanol vapor used as a reduction process leads to the efficient restoration of graphitic structure in rGO films. This technique enables us to fabricate the large area synthesis of rGO film. We also demonstrate that the sensing properties of the multiple rGO-FETs fabricated on the same substrate show a high-uniformity.

### 1. 研究背景とねらい

安価に大量合成可能な酸化グラフェン(G0: Graphene 0xide)は、電子デバイス材料への応用が世界的に検討されているが、高いキャリア移動度といったグラフェン本来がもつ魅力的な電気的特性を引き出すには至っていない[1,2]。これは、 グラファイトの酸化プロセスで生成された欠陥が電気的特性を著しく低下させているためである。これまで我々は、独自 に開発したナノカーボン成長技術を G0 薄膜に適用することにより、従来法よりもはるかに効率よく還元させ、欠陥構造を 高効率に回復させる基盤技術を確立している[3]。本研究課題では、この独自に開発した要素技術を発展させ、高品質 G0 薄膜電界効果トランジスタ(FET: Field Effect Transistor)構造をトランスデューサーとした複数種のタンパク質を同 ーマイクロチップ上で検出可能なマルチチャンネルマイクロバイオセンサーの開発を目指す。この目標達成に向けて、(1) バイオセンシングの動作に最も重要な要素の一つである G0 薄膜表面へ受容体吸着評価、および(2) G0-FET を複数配列 させることによる多重検出チャンネル形成とその動作評価を行った。

#### 2. 還元・構造修復させた酸化グラフェン薄膜表面への受容体吸着の評価

バイオセンシングの感度を左右する支配要因として、トランスデューサーとなる GO 薄膜の電気的特性とその表面に吸着する分子認識部位(受容体)の吸着状態が挙げられる。本項目では、還元・構造修復プロセス条件が異なる GO 薄膜表面における受容体の固定状態を金微粒子マーカーにより評価することで、センサー高感度化への指針を調べた。分子認識部位である受容体と GO 薄膜表面を結ぶアンカーとして 1-ピレンブタン酸スクシンイミジルエステルを用いた。このアンカーの末端基は六員環構造を4つ持つピレンで構成され、このピレンとGO薄膜表面の六員環がπ-πスタック構造を形

成し、受容体が表面に固定化される(図1(a))。センサー感度 を高めるには、アンカーの吸着状態および密度を最適化し、セ ンシングに理想的なπ-πスタック構造を形成することが重要 となる。しかしながら、アンカー分子を直接観察することは困 難なため、本課題ではアンカー分子と吸着する金微粒子を作製 し(図1(b))、これをマーカーとしてアンカーのG0薄膜上へ の吸着状態を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。図2に、 それぞれ還元・構造修復条件の異なるG0薄膜表面にアンカー



図1(a)受容体固定化法と(b)金微粒子を用いた吸着状態の評価

<sup>2014</sup>年3月28日受理

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー(大阪大学大学院工学研究科精密科学・

応用物理学専攻ナノマテリアル領域)

分子を終端させ、その上に金微粒子を分散させた GO 薄膜表面及び SiO<sub>2</sub> 基板表面の SEM 像を示す。ここで GO 薄膜は、基板と金微粒子の吸着状態も同時に確認できるようにするため予めパターニングされている。図 2(b) で示されているように、SiO<sub>2</sub> 基板表面では金微粒子はほとんど観察されていない。このことは、アンカー分子の末端がピレン(或いはスクジ

ンイミジル基)であるため、アンカー分子が Si0<sub>2</sub>基板表面には吸着して いないことを意味している。G0 薄膜表面では、還元・構造修復が生じる エタノール気相雰囲気での加熱処理において高密度に金微粒子が吸着 している(図2(a))のに対し、Ar/H<sub>2</sub>アニール処理ではその密度が低下 傾向にある。その一方で、Ar/H<sub>2</sub>アニール処理温度に対する微粒子の有 意な密度差は観察されなかった(図2(c),(d))。それぞれの表面に対す る XPS 測定をした結果、200℃Ar/H<sub>2</sub>アニール条件ではヒドロキシル基や カルボキシル基などの官能基が観察されたが、1050℃アニールでは酸素 含有の官能基は観察されなかった。一方で、構造修復を伴わない高温ア ニール条件では、点欠陥や面欠陥の存在が透過型電子顕微鏡観察により 報告されている[4]。これらの結果を踏まえると、酸素含有の官能基や 欠陥構造がピレンとのπ-πスタック相互作用を弱め、センシングに十 分な密度の受容体を表面に固定化することは困難であると考えられ、本 手法による構造修復がアンカー分子の吸着密度向上に極めて重要であ ることが分かる。

# 3. GO-FET(トランスデューサー)のアレイ化と pH センシング

単一チップ上に複数のセンサーを動作させる場合、そ れぞれの素子性能の均一性を保つことが鍵となる。単一 の基板上へ構造修復させた大面積 G0 薄膜を合成し、リ ソグラフィーにより検出チャネルをアレイ化すること で、複数の素子から pH 変化を検出した結果を図 3 に示 す。FET 構造を利用したセンシングでは、チャネル材料 表面に吸着するイオン (タンパク質)による表面電位の 変調により、トランジスタのソース・ドレイン間の電流 値がその吸着量に対応して変化する。従って、本素子の 場合 pH の値が高くなるほど、電流値が上昇する。実際 に、pH の増加に伴い、階段状のソース・ドレイン電流 値変化 ( $\Delta I_{SD}$ )が観察されており、pH 変化を明瞭に検 出していることが分かる。注目する点は、検出感度のば らつきは 10%以内であり、本手法により作製したセン サーアレイ素子の性能が高い均一性を示すことが分かった。



図 2 金微粒子分散後の SEM 像。1050℃エタノール CVD 処理した (a) 60 薄膜と (b) SiO<sub>2</sub> 基板、及び Ar/H<sub>2</sub> アニール処理した 60 薄膜(c) 処理温度:1050℃と (d) 処理温度:200℃



図 3 pH センサーアレイ素子の光学顕微鏡像と pH 変化に対するセンシング結果

#### 4. まとめ

本研究課題成果は下記の通りである。

(1) 受容体固定化技術の探査において、金微粒子をマーカーとした実験により、60表面構造修復状態が受容体固定化の ためのアンカー分子の吸着に影響していることを見出し、構造最適化への指針を明らかにした。

(2)単一の基板上にアレイ化した GO-FET を作製し、それぞれの素子において検出感度のばらつきが 10%以内で pH 変化の検出に成功した。

以上の成果から、本技術とマイクロ流路技術との融合によるマイクロチップ化したセンサーシステムの創出が期待できる。

- (1) G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, Nat. Nanotechnology 3 (2008) 270.
- (2) T. Kobayashi, N. Kimura, J. Chi, S. Hirata, and D. Hobara, Small 6 (2010) 1210.
- (3) 根岸 良太 他、第 59 回応用物理学会春季学術講演会 28a-G10-6.
- (4) C. G. Navarro et al., Nano Lett.10 (2010)1144.

# 磁気アルキメデス効果を用いた マイクロ流路内でのスフェロイドアレイ構築

# 秋 山 佳 丈\*

## Spheroid Array Formation in Microchannel Based on the Magneto-Archimedes Effect

### Akiyama Yoshitake\*

This paper demonstrates a method to form and fuse spheroids on a microfluidic chip without cell labeling nor specific pattern of a microchannel. Cell assembly method based Magneto-Archimedes effect became possible by adding a paramagnetic salt into culturing medium to enhance the diamagnetic property of the cells. First, we confirmed that spheroids formed by this method produced albumin as effectively as the ones by a conventional method. Cells in the paramagnetic medium were aggregated ultrarapidly in a microchannel by applying a magnetic field. The spheroids were manipulated by changing the magnetic field. Finally, we also succeeded in fusing two different spheroids into a Janus spheroid on the same chip.

#### 1. 緒言

マイクロ流路中での微小3次元組織モデルの構築は、細胞生物学における細胞動態の評価モデルとしてだけでなく、創 薬に向けた薬剤スクリーニングのプラットフォームとしても大変有用である.近年、薬剤の安全性や有効性の評価にはヒ ト培養細胞での実験系が求められているが、2次元培養では細胞の機能が *in vivo*と比較し著しく劣るなど、結果のかい 離が報告されている[1].そこで、スフェロイド(細胞塊)が、培養皿上の2次元培養に代わる新しいプラットフォーム として期待が高まっている.これまで多くのスフェロイド形成技術が報告されてきた[2].特に、スフェロイド形成と培 養システムのためのマイクロ流路チップが注目され、開発されてきた.しかし、半透膜や特別な微細加工の技術が必要で ある.

我々はすでに磁気アルキメデス効果を用いたラベルフリー細胞アセンブリ法を提案しており[3],特殊な微細加工なし でマイクロ流路中でのスフェロイドの形成を実現している[4].そこで,本研究ではラベルフリー細胞アセンブリ法を用

いてマイクロ流路内でのスフェロイドアレイを形成し、3種 類のスフェロイドを同時に形成すること、および、流路内で のスフェロイドの非接触で操作し、融合させることを目的と する.

#### 2. 磁気アルキメデス細胞アセンブリ法の原理

溶媒中の粒子にかかる力は以下の式であらわされる.

$$\mathbf{F}_{\mathbf{m}} = \frac{(\chi_{v} - \chi_{m})v}{\mu_{o}} (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B}$$
(1)

ここで、 $\chi_{v}, \chi_{m}$ は細胞、および培地の磁化率、Vは細胞の 体積、 $\mu_{0}$ は真空の透磁率、**B** は磁束密度である.式(1)より 培地中の粒子に働く磁力は細胞と培地の磁化率の差に比例



図 1. 磁気アルキメデス効果. (a)水の中の磁性粒子, (b)培養液 中の細胞, (c)常磁性培養液中の細胞.

する.よって,鉄やガドリニウムなどの高い磁化率を持つ常磁性塩を十分な量含んだ培地中の細胞は反磁性体粒子として 振る舞う(図1).従って,磁場を印加すると,細胞は磁場に反発し,磁束密度の低い領域に移動する.

#### 3. マイクロ流路内でのスフェロイドアレイの形成

実験装置の概要を図2に示す.2つの流入口と1つの流出口を持つマイクロ流路チップを poly-dimethylsiloxane (PDMS) とガラスプレートにより作製した.流路内部は細胞低接着ポリマーでコーティングした.ネオジム磁石(5×5×15 mm)を, N極S極が隣り合うように4×4 のアレイ状に並べ,その上にマイクロ流路チップを設置した.磁石4つが接する部分に,

<sup>2014</sup>年3月20日 受理 \*豊田理研スカラー(大阪大学大学院工学研究科高度人材育成 センター)

最も磁束密度の小さい領域(低磁場点)が形成され、ここ に細胞が凝集する.

ヒト肝がん細胞株 (HepG2) を使用し, CellTracker Red (CTR)もしくは Green (CTG)を用いて蛍光染色した. 細 胞懸濁液の濃度は約 4.0×10<sup>5</sup> cells/mL であった. 細胞懸 濁液の導入はシリンジを用いて手動で行い, チップ内に 層流条件で導入し, 細胞が均一に分散された状態で導入 を止めた. その後チップを磁石アレイ上に配置し磁場を 印加し, 数時間培養した.

凝集2時間後に観察したヤヌススフェロイドを図3

に示す. チップ内に細胞懸濁液を層流条件で導入することで,磁石アレイの 上に設置後10分程度で赤色のみ,緑色のみ,赤と緑2色のスフェロイド(ヤ ヌススフェロイド)が形成された[5].2つの細胞懸濁液の界面を低磁場点上 になるようにすることでヤヌススフェロイドが形成でき,懸濁液の濃度,お よび低磁場点と液界面の位置を変更することで,赤と緑の比率を変更するこ とができると考えられる.

#### 4. マイクロ流路内でのスフェロイドの操作・融合

実験手順を図4に示す.異なる色に完全に染め分けたスフェロイドを形成 するため,途中まで流路壁のあるマイクロ流路チップを用い,4×3の磁石ア

レイを使用した.2つの細胞懸濁液をチップに層流条 件で導入し,磁石アレイ上に設置し細胞を凝集させた, 2時間培養した後,スフェロイドを低磁場点でトラッ プしながらチップの下流に移動させた.その後スフェ ロイドに磁石から作用する反発力を利用して近づけ, 低磁場点で2つを融合させた.

凝集後2時間,融合したスフェロイドを図5に示す. 形成したスフェロイドは磁気アルキメデス効果より, 細胞と同様に磁場により操作することができた[5]. 磁場から受ける力は体積に比例するため,細胞よりも 大きな力がスフェロイドには働き,磁場による操作は より速くなり,容易であった.







図3. マイクロチャネル内で形成されたヤヌススフ ェロイドの蛍光像.



図4. マイクロ流路内でのスフェロイド形成とその融合.

#### 5. 結論

磁気アルキメデス効果を用いたラベルフリー細胞アセンブリ法により,チップ 内でのスフェロイドの形成を実証した.特に,異なる2色に染色した細胞を層流 条件下でチップに導入することで,3種類のスフェロイドを同時に形成した.さら に,形成したスフェロイドを磁場により操作し,融合させることにも成功した. 今後,電磁石を用いて,動的磁場を発生させることで,より容易にスフェロイド の融合や回収操作を行いたい.また,本手法により,微小3次元組織構築だけで なく,複雑な3次元組織構築に向けても研究を進めていきたい.

- (1) A. Abbott, Nature, 424(6951), 870-872 (2003).
- (2) R. Lin & H. Chang, Biotechnol. J., 3, 1172-1184 (2008).
- (3) Y. Akiyama & K. Morishima, Appl. Phys. Lett., 98(16), 163702 (2011).
- (4) Y. Akiyama et al., Proc. MEMS2012, 116-119 (2012)
- (5) N. Sho et al., Proc. microTAS 2014, 754-756, (2013).



図4. マイクロチャネル内で形成されたスフ エロイドを融合したものの蛍光像.

# 液晶材料の新奇界面現象の解明へ向けた 精密熱分析手法の開発

# 佐々木 裕司\*

# High-Resolution Calorimetry for an Orientational Transition in a Nematic Liquid Crystal Induced by Surface

# Yuji Sasaki\*

Nematic liquid crystals (NLCs) are orientationally ordered liquids exhibited by elongated organic molecules. The alignment of the NLC molecules is quite sensitive to the contacting surfaces. Here a surface-induced orientational transition of an NLC was studied using a high-resolution differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the DSC curve shows a stepwise change at the transition, indicating the disordering of the system. On the other hand, the latent heat is negligible regardless of the distinct first-order nature of the transition that accompanies a large thermal hysteresis.

### 1. はじめに

液体と結晶との中間状態の一つである液晶は代表的なソフトマターとして知られている.液晶材料は多様な相を示す が、それに伴う相転移(状態変化)などを調べることは液晶相の存在を確かめる上で重要である.今回扱うネマチック液 晶は棒状分子から構成され、分子の長軸が一様に揃った異方性流体である.ネマチック液晶は温度、電場などの外場に よってその状態を大きく変化させる.それに加え、分子と直接接触する界面もまたネマチック液晶のバルクの配向を決 定する上で重要な役割を果たす.これはアンカリングと呼ばれており、界面と液晶分子の相互作用の理解は応用面とも 深く関連している.

#### 2. アンカリング転移

本研究で扱うアンカリング転移とは、界面と液晶分子の相互作用よってバルクのネマチック液晶の配向が変化する現象である.これはネマチック液晶 CCN47 (メルク)をアモルファスフッ素樹脂 CYTOP (旭硝子)でコーティングした基板に閉じ込めた際に観察される(1).バルクの CCN47 は 25K 以上の広範囲に渡ってネマチック相を示す物質である.これを室温から昇温させた場合、図1に示したように液晶分子はまず CYTOP 表面に対して垂直配向をとる.さらに温度を上昇させると、ある温度で突然分子の配向が垂直から水平状態へと変化する.これは偏光顕微鏡から容易に確認することができる.

また分子配向の転移には昇温と降温過程で 10K ほどの大きな熱履歴が存在し、その共存 状態を利用した応用などが考えられている. このような界面が誘起する転移というのは液 晶研究の中でも非常に珍しく、現象の発見以 来、様々な研究が行われている.一方で、こ のアンカリング転移は温度変化によって観察 されるのにも関わらず、熱物性については全 くの知見がない.それはアンカリング転移が 二つの界面に挟まれたときにのみ観察される ため、バルクの試料を扱うような従来の方法で は測定ができないからである.



図 1. アンカリング転移の偏光顕微鏡画像(クロスニコル下). 左側は垂直配向状態, 右側 が水平配向状態におけるシュリーレン組織. スケールバー:500µm

2014年4月3日 受理 \*豊田理研スカラー(北海道大学大学院工学研究院応用物理学 部門凝縮系物理工学分野)

#### 3. 実験結果及び考察

実験ではアンカリング転移を熱的な側面から特徴づけるこ とを試みた.まず測定に用いるセルを製作した.上記に述べ たように、アンカリング転移は界面誘起の現象でありバルク の試料では観察することができない.液晶物質は CYTOP が塗 布されたガラス基板で挟まなくてはならない. しかしガラス の熱伝導性は金属のように優れていないため、通常の顕微鏡 観察で用いるようなガラスセルは熱測定にはあまり望ましく ない. そこで実験では 100µm 程度のカバーガラスを用いたガ ラスセルを作成した.ガラス表面に CYTOP をスピンコートし、 少量のシリカ粒子をスペーサーとして均一な厚みを確保した. セル厚は分光器を用いて評価している. 測定には自作した示 差走査熱量計(DSC)が用いられた. 試料セルを半導体熱電センサ ーであるペルチェ素子の上に乗せて測定が行われる. これは熱 電センサーとして広く用いられている通常の金属熱電対の代わ りにペルチェ素子を使用することによって大幅に感度を上昇させよう とするものである(2). 半導体熱電対をより密に組み込んだ素子の使 用によって転移に伴う熱量の変化をさらに微小な値で測定することが 可能である(3).

図2には典型的な測定結果が示されている(4)。比較のためにアンカ リング転移を起こさないポリイミド界面(AL1254, JSR)の場合のデータ も示されている。両者に共通する304K付近のピークはスメクチック (Sm)A相からネマチック相への転移,332K付近のピークはネマチック 相から液体相への転移である。使用された走査速度は24mK/minである。 これは十分に遅い値であり、他の相転移に伴うピークから判断しても、 試料は熱平衡状態にあるとみなすことができる。CYTOP界面を用いた測 定データからはアンカリング転移の場所においてDSCの曲線がほぼス テップ上に変化していることが分かる。一方でアンカリング転移は10K

以上の熱履歴をもつ一次転移であるが、転移に特有な潜熱のピークは検出できないほど小さいことも分かった.また図3に示したとおり、セルの厚みを変化させてその依存性について評価を行った.ここで界面の表面積はほぼ一定である. 結果として、アンカリング転移に伴うDSC曲線の段差は単位質量あたりではセル厚にそれほど依存しないことが分かった.これは観察されている段差が界面のみというよりは、むしろ転移におけるバルクの配向変化によるものであると考えるのが妥当である.したがって、アンカリング転移前後ではどちらもネマチック相であるが、それぞれの状態(揺らぎなど)は完全には同じではないことが示唆される.

#### 4. まとめ

本研究ではネマチック液晶と界面の相互作用が引き起こすアンカリング転移の熱物性を調べた.開発した示差走査熱 量測定からは転移に伴うシグナルを得ることができた.また,高感度なセンサーを用いることによってより精密な測定 が可能なことも示された.一方で,現象の物理的な解釈と得られたデータの整合性という観点からさらに信頼のできる 測定が必要なことも事実である.最近,別の系でもアンカリング転移が観察されたため,今後はさらに実験データを積 み重ねることが必要である.

#### REFERENCES

(1) S. Dhara, J. K. Kim, S. M. Jeong, R. Kogo, F. Araoka, K. Ishikawa, and H. Takezoe, Phys. Rev. E 79,060701R (2009).

- (2) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, J. Therm. Anal. Calorim. 79, 605 (2005).
- (3) K. Aihara, Y. Sasaki, K. Ema, Liq. Cryst. 40, 1373 (2013).

(4) S. Aya, Y. Sasaki, D. Pociecha, F. Araoka, E. Górecka, K. Ema, I. Muševič, H. Orihara, K. Ishikawa, and H. Takezoe, Phys. Rev. E 89, 022512, (2014).





を用いた場合、アンカリング転移に伴う段差が見られる.



図 3. アンカリング転移におけるピークのセル厚依存性

# 双極子--双極子相互作用を会合因子とした 自己組織化ポリマーのタンパク質安定化

# 森本展行\*

#### Design of self-assembled polymers based on dipole-dipole interaction for protein stabilization

## Nobuyuki Morimoto\*

Self-assembled nano-microspheres are useful materials those can be applied in nano-biotechnology. In this study, we designed sulfobetaine block copolymer, poly(ethylene glycol)-b-poly(4-vinyl pyridinium propane sulfonate), (PEG-b-PVPPS) to use dipole-dipole interaction as a driving force for self-assembly even in physiological salt conditions. The PEG-b-PVPPS formed monodispersive nanospheres self-assembly in phosphate buffered saline. With increasing the molecular weight of PEG, the nanoparticles were stably dispersed at least 4 days. Moreover, the nanospheres were confirmed encapsulation of proteins. The PEG-b-PVPPS nanospheres can be expected to apply as a protein carrier.

#### 1. はじめに

生体分子は水中で水素結合や静電相互作用、疎水性相互作用などの分子間相互作用が巧みに組み合わさり自己組織化す ることで、高次構造を形成し多様な機能を発現し得る。一方で分子の自己組織化の利用は、ナノテクのキーポイントであ るが、すべての相互作用を自在かつ複合的に使いこなせるわけではない。しかし、機能性分子を合成しビルディングブロ ックとして用いることにより、従来の分子集合体にない構造・機能が期待できる。疎水性相互作用は、これまでにミセル をはじめベシクル、ゲルなど多くのナノーマイクロサイズ集合体の駆動力として利用されてきた。ただ、タンパク質との 相互作用を考えた場合、タンパク質分子内部での疎水性相互作用と非特異的に混同し、変性をも引き起こすため、その駆 動力の制御は難しい。他の相互作用に基づいてタンパク質を変性させないナノーマイクロサイズ集合体が調製し得れば、 タンパク質工学の分野に画期的な進歩が期待される。

正負の荷電性基が分子内に存在するベタイン分子を側鎖に有したポリマーは、特殊な水和層を形成し得ることから高い 生体適合性、タンパク質安定化能を有することが知られる[1]。加えてポリ(3-ジメチル(メタクリロイルオキシエチル) アンモニウムプロパンスルホネート),(PDMAPS)は、スルホベタイン分子間で引き起こされる双極子-双極子相互作用より 凝集し、加熱により溶解する上限臨界共溶温度(UCST)を示す。我々はこの作用を多点で利用し、凝集を抑制することで 分子集合体を調製し得ると考え、PDMAPSと非荷電の親水性ポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)とのブロック共 重合体(PEG-b-PDMAPS)から水中で多層膜型のミクロスフィアを調製した[2]。このミクロスフィアは、純水中では可逆 に会合一解離の転移温度制御が可能であるものの、塩の添加により容易に溶解してしまう。これらのことから、生理条件 下でスルホベタインポリマーベシクルの転移温度制御を実現することで、タンパク質キャリアとしての展開が可能となる と考えられる。本研究では、生理条件下で利用しえるポリスルホベタイン-PEG ブロックコポリマーおよびそのミクロス フィアの調製を試み、その上でタンパク質を内包しキャリアとして機能させる展望を得ることを目的とした。

#### 2. 実験

DMAPS は市販のものを、4-ビニルピリジニウムプロパンスルホネート(VPPS)は、既報から合成した[3]。これらのモノ マー、開始剤として[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2HC1塩を、重合度が22,44,110のPEGを修飾した連鎖移動剤 存在下、50℃、水中にて可逆的付加開裂連鎖移動重合により合成を行った。得られたPEG-b-PDMAPSは10mg/mLの濃度で 純水、あるいは塩化ナトリウム水溶液中に溶解させて試料とした。ポリマーのUCSTは、溶液の温度に対する濁度変化か ら透過率が50%となる値を用いた。位相差および蛍光顕微鏡により観察するとともに、動的光散乱(DLS)測定から粒径を 見積もった。

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー(東北大学大学院工学研究科材料システム

70

#### 3. 結果および考察

PDMAPS ホモポリマーは、分子量の増加により UCST が上昇するが、逆 に塩添加濃度に依存してその UCST が減少する。このため、モノマー仕 込み量を連鎖移動剤、開始剤に対し増加させることで高分子量、かつ高 PDMAPS 組成の PDMAPS-b-PEG の調製を試みた。ところが、図1に示すよ うに5℃においても100 mM が限界であった。この重合条件では、溶解 度の問題からこれ以上の重合度のポリマーを得るのは難しく、また水溶 液中での分散制御も難しいと考えられた。そのため、側鎖の運動性の減 少、および側鎖間のスタッキングによる構造安定化を期待して、アンモ ニウム型のスルホベタインからピリジニウム型のスルホベタインの利 用を考えた。ピリジニウム型スルホベタインモノマーは高収率(73.3%) で得られ、RAFT 重合も順調に進行した。得られた PEG-b-PVPPS の H-NMR 測定の結果を図2に示す。得られた PEG-b-PVPPS のそれぞれのブロックの 重合度から例えば 22-67 と表記する。得られた PEG-b-PVPPS はいずれも純 水中には溶解しなかったため、10 倍濃度のリン酸緩衝液(PBS)中にて溶解 し、生理塩濃度まで希釈を行うことで白濁の溶液が得られた。これらの調 製直後の溶液を DLS 測定した結果を図3に示す。これより、いずれのポリ マーにおいても比較的サイズの揃った粒子が得られることが確認され、 PEGの重合度が高くなるにつれてその粒径は減少した。PEG 重合度が 110 のポリマーの場合では、PVPPS の重合度によらずいずれも 100 nm 程度の 流体力学径となった。これらの粒子は、生理条件下で溶解しないものの、 PEG 重合度が低い 22-67 のポリマーは不安定で、調製直後では 620 nm で あったのに対し、3時間後には、約3µmにサイズが上昇した。44-102で は 152 nm から 96 時間後に 387 nm と徐々に粒径が増大した。一方で PEG 重合度が110の場合では4日後もほとんど粒径に変化が認められなかっ た。高い PEG 重合度が PVPPS 側鎖の相互作用によるミクロスフィアの高 い組織化と分散安定化に寄与したと考えられた。一方でリン酸緩衝液中 の塩濃度を増加させていくと、室温においてはいずれも400~500 mMの 塩化ナトリウム濃度まで溶解せずに粒子状態を保持しえた。以上のこと から、このミクロスフィアはスルホベタインの双極子-双極子相互作用 を基に構造を形成し、ピリジン環によるスタッキングの効果で塩の侵入 を抑制することで構造を安定化しえたと考えられた。

次に高塩濃度の PEG-b-PVPPS ポリマー溶液からの希釈時において、モデルタンパク質としてフルオレセイン修飾した牛血清アルブミン (FITC-BSA)を共存 させることで、タンパク質を内包し得ることに成功した。(図 4)

#### 4. まとめ

モノマーユニットにおけるスルホベタインのカチオンをピリジニウム基に変 更し、ノニオン性の PEG ユニットの重合度を高くすることで生理条件下の塩濃 度においても十分安定に分散し得る自己組織型の新規ナノーミクロスフィアの 調製に成功した。さらにこのミクロスフィアへのタンパク質の担持に成功した ことから、タンパク質キャリアとしての検討を進めていきたい。

- (1) H. Kitano, M. Imai, K. Sudo, M. Ide. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 11391-11396.
- (2) N. Morimoto, K. Muramatsu, Y. Inoue, T. Wazawa, M. Suzuki. Macromol. Rapid Commun. 2014, 35, 103-108.
- (3) V. M. Monroy Soto, J. C. Galin. Polymer 1984, 25, 121-128.



2. PEG-D-PYPFS(22-07)の1m NaClを占む重力 中における<sup>1</sup>H-NMR スペクトル



図 3. PEG-b-PVPPS ミクロスフィアの粒径分布



図 4. FITC-BSA を内包した PEG-b-PVPPS (22-67) ミクロスフィアの Merge 像

# シリコンナノビーム共振器による 架橋カーボンナノチューブの発光増強

加藤雄一郎\*

# Enhancement of light emission from suspended carbon nanotubes by silicon nanobeam optical resonators

### Yuichiro Kato\*

Advances in silicon photonics have enabled on-chip integration of various devices, expanding the capabilities of monolithic photonic circuits. For further scaling and increased functionality, however, integration of nanoscale emitters is desirable. In this regard, carbon nanotubes are promising because they are room-temperature telecom-band emitters that can be directly synthesized on silicon and be electrically driven. In particular, as-grown air-suspended carbon nanotubes show excellent optical properties, making them ideal for use as individual emitters. Here we demonstrate integration of individual light-emitting carbon nanotubes with silicon nanobeam optical resonators. In order to achieve efficient coupling, we utilize photonic crystal cavity structures that have high quality factors. We fabricate the devices from silicon-on-insulator substrates by using electron beam lithography and dry etching to form the nanobeam structure. The buried oxide layer is removed by wet etching, and carbon nanotubes are grown onto the cavities by chemical vapor deposition. We perform photoluminescence imaging and excitation spectroscopy to characterize the optical properties of individual nanotubes coupled to nanobeam resonators.

### 1. 単層カーボンナノチューブとシリコンフォトニクス

単層カーボンナノチューブは、よく光るナノ材料である. グラフ ェンを筒にした構造を持つカーボンナノチューブは、その円筒周に 相当するベクトルCを指定する整数(n,m)の組み合わせ(カイラル指 数)により電子構造が大きく変わり,金属にも半導体にもなりうる ことが知られている(図1)。このうち、半導体カーボンナノチュー ブは直接バンドギャップを持ち、通信波長帯を含む近赤外領域で発 光し、電極を取り付けるのが比較的容易であるため、オプトエレク トロニクスへの応用が期待されている。特に、成長直後の高品質で 清浄なカーボンナノチューブを架橋させたものは極めて発光効率 が高い。

一方で、シリコンフォトニクスの近年の発展は目覚しく、電子回路と光回路を融合させた光配線などが利用できる新しい情報通信 集積素子への応用が期待されている。しかし、シリコンは間接遷移 半導体であるため、電子と正孔の再結合による発光は効率が低く、 発光素子には適さない。そこで、シリコンフォトニクスに集積可能





なナノ光源として、シリコン基板上で直接合成可能であるカーボンナノチューブの利用が考えられる(1)。

すでに、フォトニック結晶共振器を用いたミセル化カーボンナノチューブの発光増強<sup>(2,3)</sup>や単一カーボンナノチュー ブと微小ディスク共振器の光結合<sup>(4-6)</sup>は実現しており、単層カーボンナノチューブとシリコンフォトニクスは相性が 良いことが分かっている。そこで、本研究では単一の架橋カーボンナノチューブと強く結合する微小共振器として、シリ コンナノビーム光共振器に着目し、ナノチューブの発光増強を試みた。

#### 2. シリコンナノビーム共振器

本研究で用いるナノビーム共振器は、一次元フォトニック結晶共 振器であり、シリコンナノビームに周期的に穴を開けることによっ てフォトニックバンドギャップを形成し、中央部分でその周期を変 調させることにより光閉じ込めを実現している。この構造では周囲 が自由空間になっており、架橋ナノチューブと結合させるために理 想的な形状になっている。

ナノビーム共振器の作製では、シリコン・オン・インシュレータ ー基板に電子線リソグラフィによりナノビームのパターニングを 行い、ドライエッチングによりトップシリコン層をエッチングする。 ナノビームの下部の埋め込み酸化膜をフッ酸でエッチングするこ とによりナノビームを完成させる(図2)。

作製した共振器は顕微フォトルミネッセンス分光に評価した。図 3に共振器のスペクトルを示す。目的とするナノチューブの発光波 長内にモードがあり、十分高いQ値を持つ共振器が作製できている ことが確認できた。

#### 3. 共振器による架橋カーボンナノチューブの発光増強

再度デバイス上に電子線リソグラフィーを行なうことにより、触 媒を配置した。図2の共振器の上下に見える黒い正方形の領域が触 媒である。触媒を中央部分にのみ配置することにより、共振器との 結合確率を向上させる狙いである。アルコール化学気相成長法によ り合成を行い、共振器部分へ単一カーボンナノチューブを架橋させ る。

共振器部分にナノチューブが架橋したデバイスについて、顕微フ オトルミネッセンス測定を行った結果が図4である。カーボンナノ チューブの自然線幅は10 nm 程度であり、この線幅の中に共振器モ ードとの結合により更に細い発光ピークが観測できた。ピークの高 さは通常のナノチューブのフォトルミネッセンス強度の数倍以上 に増強されていることが確認できた。



図 2. デバイスの走査電子顕微鏡像。



図 3. ナノビーム共振器のフォトルミネッセンス スペクトル。多数のモードが観測され、Qは1000 ~3000 程度である。



図 4. カーボンナノチューブを架橋させたデバイ スのフォトルミネッセンススペクトル。

- Y. K. Kato, "Optical coupling of carbon nanotube emission to silicon photonic structures", 5th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON13), Santa Fe, New Mexico (June 19, 2013) (invited).
- (2) R. Watahiki, T. Shimada, P. Zhao, S. Chiashi, S. Iwamoto, Y. Arakawa, S. Maruyama, Y. K. Kato, "Enhancement of carbon nanotube photoluminescence by photonic crystal nanocavities", Appl. Phys. Lett. 101, 141124 (2012).
- (3) R. Watahiki, T. Shimada, P. Zhao, S. Chiashi, S. Iwamoto, Y. Arakawa, S. Maruyama, Y. K. Kato, "Enhancement of carbon nanotube photoluminescence by photonic crystal nanocavities",第74回応用物理学会学術講演会,京田辺市(2013年9 月17日).
- (4) S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, "Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators," Appl. Phys. Lett. 102, 161102 (2013).
- (5) S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura T. Shimada, Y. K. Kato, "Optical control of individual carbon nanotube emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators", 第74回応用物理学会学術講演会, 京田辺市 (2013年9 月17日).
- (6) S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, "Optical control of individual carbon nanotube emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators", FIRST International Symposium on Topological Quantum Technology, Tokyo, Japan (January 29, 2014).
- (7) R. Miura, S. Imamura, T. Shimada, R. Ohta, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, "Photoluminescence microscopy on air-suspended carbon nanotubes coupled to photonic crystal nanobeam cavities," March Meeting of the American Physical Society, Denver, Colorado (March 7, 2014).

# シングルリード量子ドットプローブを用いた 半導体微細材料中の局所電子状態の評価

# 大 塚 朋 廣\*

## Probing local electronic states in semiconductor micro structures utilizing single-lead quantum dots

Tomohiro Otsuka\*

We probed local electronic states and local phenomena in semiconductor micro devices utilizing quantum dots and quantum point contacts. The measurement of the local electronic states in the quantum Hall regime with quantum point contacts was demonstrated. We confirmed the validity of the new probes and revealed a possible mechanism of the energy relaxation around a hot spot. We also improved the operation speed of the local probes utilizing the technique of radio frequency reflectometry and demonstrated the fast spin readout.

### 1. はじめに

近年、情報処理デバイスの超低消費電力化や多機能化に向け、スピントロニクスデバイスや量子情報処理デバイス等、 従来のデバイスとは異なる動作原理に基づく革新デバイスが提案されている。この新デバイスにおいては、従来のデバイ スにも増して、スピン効果や量子効果を示す半導体微細材料中の局所電子状態が本質的に重要な役割を果たす。そこで有 用なデバイスを創成するためには、デバイスの性能を左右する内部の局所電子状態を理解することが重要となる。

そこで本研究では、半導体微細材料中の局所電子状態にアクセスするために量子ドット等を用いた新しい局所プローブ <sup>1,2</sup>を用いて半導体微細材料中の局所電子状態およびその物理現象を調べた。量子ドットや量子ポイントコンタクトは微 小領域に電子を閉じ込める構造で、良く定まった準位を持ち、かつその状態を電圧等で制御できる人工準位として振る舞 う。この人工準位を固体中の電子状態のミクロなプローブとして用いれば、これまでの古典的なマクロなプローブでは不 可能であった測定が可能となる。通常の電気伝導測定では、試料全体の平均的な性質が見られるのに対して、ミクロなプ ローブを使うことで、その性質を支配している局所的な領域を特定し、性質を調べることができる。

#### 2. 量子ホールエッジ状態における局所電子状態およびエネルギー緩和の測定

半導体中の二次元電子に磁場をかけた際に形成される量子ホール エッジ状態は、長い緩和長や良く定まった方向性を持ち、固体電子 素子や、量子情報処理への応用が提案されている。この応用に向け ては、量子ホールエッジ状態の局所的な電子状態、また内部のエネ ルギー緩和を理解することが重要となる。我々はこの局所電子状態、 エネルギー緩和を量子ポイントコンタクト(QPC)を使って測定でき ることを示し、またこの測定手法を量子ホール領域におけるホット スポットに適用した<sup>3,4</sup>。特に本年度は実験結果の解析を重点的に行 った。

本研究に用いた実験試料は GaAs/AlGaAs ヘテロ基板を加工して作 製した。量子ホールエッジ状態が形成されるホールバー構造にエッ ジ状態の変調および局所電子状態を計測するための QPC が結合した 構造になっている(図1(a))。QPC<sub>1</sub>を用いてエッジ状態の電気化学 ポテンシャル等を局所的に変化させ、生じた局所電子状態が伝播と ともに変化していく様子を QPC<sub>2</sub>から QPC<sub>5</sub>を使って測定した。



図1. (a) 測定試料の電子および光学顕微鏡写真 (b) 量子 ホール領域のホットスポット周りにおけるプローブ電位の測 定結果

まず QPC<sub>1</sub>を使ってエッジ状態間に電気化学ポテンシャルの差を作り出し、量子ホールエッジ状態間で電子のトンネル がある場合について測定を行った。この結果、30µm以下の範囲ではプローブ電位の変化はなく、エネルギー緩和長は30 µm以上であることが確かめられた。次に QPC<sub>1</sub>を使って2つのFermi 面を持つ非平衡な電子分布をエッジ状態に作り出し、 量子ホールエッジ状態間でエネルギーのやりとりのみがある場合について測定を行った。この場合には伝播距離の増大に 伴いプローブ電位の減少が観測され、エネルギー緩和長が3µmであることが確かめられた。これらの結果は別の手法に よる先行研究の結果と一致するものとなっており、QPCを用いた手法の正当性を確認することができた。

そしてこの QPC を使った手法を用いて、量子ホール領域においてエネルギー緩和が特異的に起こるホットスポット近傍 でのエネルギー緩和を測定した。QPC<sub>1</sub>に大きなバイアス電圧を印可してホットスポットを形成し、その周りのプローブ電 位を測定したところ、伝播距離の増大に伴いプローブ電位の減少が図1 (b)のように観測され、エネルギー緩和長が2 μmとなることが分かった。この結果はエッジ状態間でエネルギーのやりとりのみがある場合の値に近く、ホットスポッ ト周りのエネルギー緩和機構にエッジ状態間でのエネルギーのやりとりが寄与していることが分かった。

#### 3. 量子ドットプローブの高速化

半導体微細材料を用いた情報処理デバイスの高速化、高効率化のためには、局所電子状態の静的な特性だけでなく、そのダイナミクスの理解が重要となる。近年、QPC等を用いた電荷検出器を高周波共振回路に組み込み、高周波の反射測定を行うことにより、量子ドット中の単一電荷を高速(μsオーダー)で読み出すことが可能となっている。この読み出し時間は、電子スピンの緩和時間よりも短くなっており、アンサンブルでない単一の電子について量子状態が緩和する前に測定を完了するというこれまでの電気測定では不可能であった測定が可能である。実際にこの技術は量子情報処理に向けた多重量子ドット系の測定<sup>5,6</sup>に用いられるようになっており、また量子ドットプローブの高速化を行う上で重要となる。本研究ではこの高速読み出しに必要な高周波変調、測定系を構築し、測定時間の評価を行った。

本研究ではGaAs/AlGaAs ヘテロ基板を加工して作製した多重 量子ドット試料を用いて、電荷検出器を含んだ共振回路を作製 し高周波反射測定を行った。量子ドット内の電子数は1個から 2個に遷移する状態に設定し、パウリスピンブロッケードによ ってスピン検出ができる条件に設定している。図2のように測 定時間を変化させながら高周波信号のカウント数を調べると、 測定時間 25 µ s 以上でスピンシングレット、トリプレットに起 因する信号を分離して観測することができ、スピンの緩和時間 よりも十分に早く単ースピン検出が実現できることを確かめ た。

ここで得られた結果を踏まえ、高速量子ドットプローブをス ピン偏極デバイス、量子ホールデバイスに結合させた試料を作 製し、局所電子、スピン状態のダイナミクスの測定を展開して いる。



図2. 高周波反射測定を用いた量子ドット内電荷の高速読み 出し測定結果

#### 4. まとめ

量子ドット等を用いた新しい局所プローブを用いて半導体微細材料中の局所電子状態およびその物理現象を調べた。特 に量子ポイントコンタクトを用いた局所プローブを使って量子ホールエッジ状態における局所電子状態を調べ、そのプロ ーブの動作の確認、さらにホットスポット周りのエネルギー緩和機構について明らかにした。また高周波反射測定技術を 用いて量子ドットプローブの高速化を行い、高速にスピン状態を検出できることを確かめた。

#### REFERENCES

- (1) T. Otsuka, E. Abe, Y. Iye, and S. Katsumoto, Phys. Rev. B 81, 245302 (2010)
- (2) T. Otsuka, Y. Sugihara, J. Yoneda, S. Katsumoto, and S. Tarucha, Phys. Rev. B 86, 081308(R) (2012)
- (3) T. Otsuka\*, Y. Sugihara\*, J. Yoneda, T. Nakajima and S. Tarucha, EP2DS, Wroclaw, Poland, July 2013
- (4) T. Otsuka\*, Y. Sugihara\*, J. Yoneda, T. Nakajima, and S. Tarucha, J. Phys. Soc. Japan 83, 014710 (2014)
- (5) T. Takakura, A. Noiri, T. Obata, T. Otsuka, J. Yoneda, K. Yoshida, and S. Tarucha, Appl. Phys. Lett. 104, 113109 (2014)
- (6) M. R. Delbeq, T. Nakajima, T. Otsuka, S. Amaha, and S. Tarucha, submitted

(\*equal contribution)

# りん光色素を用いたマイクロスケール気体流の 圧力分布計測法の開発と現象解明

# 松 田 佑\*

#### Development of pressure measurement technique for micro-gas flows and its application

# Yu Matsuda\*

In micro gas flows, some specific phenomena on/near a wall, such as velocity slip, temperature jump, and thermal transpiration, play an important role; thus, the measurement of a physical quantity on a wall is very important. The authors developed a micro channel by the PDMS micro-molding technique with mixing a pressure-sensitive dye into PDMS: i.e., a micro channel fabricated by PSP, which is named PSCC (pressure-sensitive channel chip). In PSCC, phosphorescence dye is used as an oxygen probe. The micro-channel (PSCC) with 200  $\mu$ m ×100  $\mu$ m cross section and 2.0 mm long was fabricated. The pressure distribution with the inlet and outlet pressures of 101 kPa and 30 kPa was successfully measured by PSCC. The measured pressure distribution indicates that the gas flow near the exit of the channel is compressible flow and the flow is choked at the end of the channel.

#### 1. はじめに

近年,系の代表長さが数百µm 程度の MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) に代表されるマイクロデバイスの研究 開発が盛んに行われている.これらのデバイスの高信頼化・高性能化には、デバイス内部あるいはその周囲での熱流体現 象に対する理解が重要である.マイクロスケールの液体流に関する研究は盛んに実施されているが、気体流に関する研究 は、MEMS が通常気体中で動作するなどといった重要性があるにも関わらず、未だ研究の初期段階にあるといえる.マ イクロ気体流の解析に関しては、多くが数値計算によるものであり、実験的解析例は少数である.これは特にスケールの 小ささゆえに流路内での計測が困難であることによる.また、実験例が極めて少数のため、数値計算モデルの妥当性に関 しても議論も少数である.実験的解析に関してこれまでに報告されている研究例として、マイクロ流路の出入口での圧力 差計測を通じて流路全体での圧力損失を見積もる,あるいは微細加工によりマイクロ流路内に圧力孔を設置し内部流動を 探るなどの試みがある. 例えば Turner ら<sup>(1)</sup>は 1.0 mm 幅の流路に 200 μm 幅の圧力孔を設け流路内の圧力計測を行ってい る. Kohl ら<sup>(2)</sup>は断面形状が 25 μm 角や 100 μm 角などの 5 種類の流路に幅 7 μm 程度,高さ 10 μm 程度の圧力孔を設け, 流路内の圧力分布計測を行っている.しかしながら、これらは圧力孔設置位置でのデータしか得られず、流れ場の全体に わたる詳細な解析には不向きである.また、圧力孔が流路サイズに比べ比較的大きくなるため、これらが流れに及ぼす影 響を無視することが出来ないと考えられ,流路内部で生じている流動現象を正確に知ることは原理的に困難である.近年, Huang ら<sup>(3)</sup>は PSP (Pressure-Sensitive Paint) によりマイクロ流路内の圧力分布計測を実施しているが、低倍率のレンズでの 撮影のため十分な空間分解能が達成されておらず、やはり流れの詳細を議論するには至っていない. そこで本研究では、 これまでに著者らが開発した感圧流路チップ (PSCC: Pressure-Sensitive Channel Chip)<sup>(4)</sup> により流路幅 200 μm, 流路深さ 91 µm の矩形断面積を有する直線形状のマイクロ流路内の圧力分布計測を顕微鏡下において実施した.

#### 2. PSCC による圧力分布計測の原理

PSCC による圧力計測法は PSP による圧力計測法と同様である. PSCC あるいは PSP では、色素分子に光を照射した際 に発せられるルミネッセンスが酸素分子との相互作用によって消光される原理を利用している. PSCC あるいは PSP の発 光強度は酸素分圧に応じて変化するため、PSCC の発光強度分布をカメラで撮影することにより圧力分布を計測すること が可能となる.発光強度と圧力の関係は以下の Stern-Volmer の関係式によって表わされる.

 $\frac{I_{\text{ref}}}{I} = A + B \frac{p}{p_{\text{ref}}}$ 

2014年3月7日 受理 \*豊田理研スカラー(名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ ナノシステム工学専攻)

ここで A, B は Stern-Volmer 係数と呼ばれる定数であり,較正実験によって求められる. 本研究では,既報の手順<sup>(4)</sup>に従って PSCC を作製した.マイクロ流路材質には PDMS (poly(dimethylsiloxane)) を用い,こ れに感圧性色素として PtTFPP (Pt(II) tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin) を混入して PSCC を作製した.具体的な混合比 は PDMS の前駆体,硬化剤,色素分子 PtTFPP を質量比 1:0.1:0.0001 とした.この溶液をセンサー層としてスピンコー トにより成膜した.本研究で作製した PSCC においては pref=50 kPa として, Stern-Volmer 係数は A=0.31, B=0.69 であった.

#### 3. 圧力分布計測

圧力分布計測は蛍光顕微鏡(Olympus, BX61)を用いて行っ た. 撮影には 10 倍の対物レンズを使用した. 光源はキセノ ンショートアークランプを用い,バンドパスフィルター (透 過波長: 400±20 nm) に透過させることにより, 色素分子を励 起するのに適切な波長の光を取り出し励起光とした. PSCC からの発光は、ロングパスフィルター (透過限界 600nm) を 介して励起光を取り除いた後, EMCCD カメラで撮像し,得 られた画像をパーソナルコンピューターにて処理した.本研 究では試料気体として酸素 21%と窒素 79%の混合ガスを用 い,流入圧力を101 kPa,流出圧力を30 kPaと流入流出圧力 比を 0.3 として流路に通風し圧力分布計測を行った. また参 照画像は流入, 流出圧力を共に 50 kPa として流れが生じてい ない無風時に撮影した.なお,通風時の流量を流量計(山武, MQV0002) によって計測したところ4.0×10<sup>-6</sup> kg/s であった. この流量は、作製した PSCC の流路断面において一次元等エ ントロピー流れを仮定して計算されるチョーク流れの流量 4.2×10<sup>-6</sup> kg/s に非常に近い値であり,実際には摩擦等の粘性 散逸の影響があることを考えると、両者は良く一致している.

圧力分布計測結果を図1から3に示す.図1に流路全体での圧力分布を、図2に流路出口部での圧力分布を示す.また図3には流路出口部での流路中心軸上の圧力分布を示す.図3中では原点を流路出口位置に採っている.図1から上流から下流にかけて圧力が徐々に降下する様子が確認できる.特に図2,3を見ると流路出口付近である-0.15から0mmの間において急峻な圧力低下が確認できる.これは一次元のファノー流れに見られる流れ方向と圧力の関係と定性的に一致する.すなわち,直線管出口付近では圧縮性の効果が強く現れ,出口において流れがチョークしていると考えられる.以



上により、従来研究では困難であった流路内部での詳細な流動解析への PSCC の適用可能性が示された.

- Turner, S. E., Lam, L. C., Faghri, M., Gregory, O. J., "Experimental investigation of gas flow in microchannels", J. Heat Transfer., 126 (2004) pp. 753-763.
- (2) Kohl, M. J., Abdel-Khalik, S. I., Jeter, S. M., Sadowski, D. L., "An experimental investigation of microchannel flow with internal pressure measurements", Int. J. Heat. Mass. Transfer., 48 (2005) pp. 1518-1533.
- (3) Huang, C.Y., Lai, C.M., Li, J.S., "Applications of pixel-by-pixel calibration method in microscale measurements with pressure-sensitive paint", J. Microelectromech. Syst., 21 (2012), pp. 1090-1097.
- (4) Matsuda, Y., Misaki, R., Yamaguchi, H., Niimi, T. "Pressure-sensitive channel chip for visualization measurement on micro gas flows". Microfluid Nanofluid 11 (2011), pp. 507-510.
- (5) Matsuda, Y., Kawai, Y., Shibayama, S., Yamaguchi, H., Niimi, T., "Pressure measurement of gas flows through a micro-channel by phosphorescence dye", In proceedings of MHS 2013 - Micro-Nano Mechatronics and Human Science (2013), Nagoya.
- (6) 松田佑,河合佑亮,柴山尚武,山口浩樹,新美智秀,"感圧性色素を用いたマイクロ気体流の可視化計測",日本流体力学会年会2013

# 1分子がん診断に向けた DNA の 病理学的顕微鏡検査チップの開発

小野島 大介\*

# Development of DNA pathological examination chip for microscopic single-molecule cancer diagnosis

Daisuke Onoshima\*

Image analysis of methylated DNA has a great potential for exploring epigenomic change in cancer cells. In order to visualize signal variation caused by DNA methylation, it is crucial that the DNA molecules are arrayed in parallel direction inside the narrow microscopic field. Here we show that methylated DNA molecules can be trapped and stretched at the patterned grooves on the surface of microfluidic channel by flow. The demonstrated DNA aligning technique enables simultaneous molecular imaging and detection for cancer diagnosis at the single molecule level.

### 1. はじめに

現在のがん診断に関わる病理学では、病変部の組織を薄切・固定してプレパラート状とした標本を肉眼や顕微鏡を用い て形態学的に検査するのが一般的である。近年はがんの種類や診断目的によっては擦過・穿刺吸引によって採取した細胞 標本を用いた細胞診断(細胞診) も行われているが、分子そのものの形態像を診る顕微鏡検査はまだ実現しておらず、が ん細胞に含まれる分子単体の病理標本化(分子標本)が強く望まれている。特に DNA は紫外線・放射線照射による鎖の切 断や細胞のがん化に伴う遺伝子の変化・メチル化等の分子レベルの異常の重要性が指摘されており<sup>(1)</sup>、分子標本を用いて これらの異常を形態学的に精査する DNA 分子単体の画像診断は、次世代の DNA シーケンサー等を用いる非形態学的遺伝子 検査に加えて今後のがんを対象とした病理学及び病理診断の高度化に必須の要素である。例えば、一部の悪性リンパ腫や

肺がんでは特徴的 ALK 遺伝子の異 常が分かっており、従来の病理標 本では ALK タンパク質の染色と転 座を起こした染色体像の観察まで が確認されている<sup>(2)</sup>。これに加え て分子標本を使用すれば遺伝子異 常を起こしている DNA 分子を直接 観察することが可能となり(図1)、 DNA 1 分子レベルの画像診断によ ってがんの種類や進行状況を素早 くかつ詳細に検査できるようにな る。そこで、本研究では、申請者 が持つマイクロチップ技術によっ



図 1. 従来の標本を用いた観察例と本研究で可能になる観察例の比較

て DNA を1分子レベルで標本化し、がんに関連した遺伝子異常を持つ DNA を1分子レベルで画像検出するための技術開発 を実施した。

#### 2. 実験方法

本研究では、近年がん診断マーカーとしての有用性が報告されている DNA メチル化異常<sup>(3)</sup>を検出対象として DNA 分子の 標本化と画像検出を実施した。がん細胞ではがん抑制遺伝子の CpG サイト(シトシン-グアニン配列に富む 500-2,000 塩 基対領域)に異常な DNA メチル化が発生し、遺伝子が不活性化した結果、細胞の無秩序な増殖等が引き起こされることが 分かっている<sup>(4)</sup>。そこで、実験的に CpG サイトにメチル化を発生させた DNA を早期がん由来のメチル化異常を持つ DNA の

<sup>2014</sup>年3月13日 受理 \*豊田理研スカラー(名古屋大学革新ナノバイオデバイス研究 センター)

モデルとして使用し、DNAメチル化部位の染色、デバイスを用いたメチル化 DNA の1分子伸長、及び画像検出を行った。 CpG サイトがメチル化した DNA は、λDNA (New England Bio labs) に M. SssI CpG Methylase (Zymo Research) を作用 させて調製した。調製の結果は、制限酵素 BstUI (New England Biolabs) による酵素反応とアガロースゲル電気泳動 (Cosmo Bio) によって確認した。DNA メチル化部位の染色は、Methyl Binding Domain Protein-Biotin (MBD) (Life Technologies) を介して Fluoronanogold-Streptavidin Alexa Fluor 546 (FNG) (Nanoprobes) を標識することで行った。標識の結果は、 アガロースゲル電気泳動 (Cosmo Bio) によって確認した。DNA の1分子伸長デバイスは、DNA 溶液送液用マイクロ流路チ ップと DNA 固定用ジグザグ溝構造チップの二種類のシリコーン樹脂製チップを張り合わせて作製した。二種類のチップ上 のマイクロ構造は、まずフォトレジスト (SU-8 3050, SU-8 3005, Micro Chem) を用いて Si 基板 (Ferrotec) 上に作製 し、その後、Polydimethylsiloxane (PDMS) (SILPOT 184, Dow Corning) に転写した。DNA の画像検出は、メチル化部位 を染色した DNA 溶液 10μL を、シリンジポンプ (Kd Sciencetific) によって1分子伸長デバイス中に 1μL/min の流速で 流した後、ジグザグ形状の溝構造のパターン上に固定された DNA を全反射蛍光顕微鏡 (Olympus) で観察して行った。DNA 分子全体の染色は、Y0Y0-1 (Life Technologies) で行った。

#### 3. 結果·考察

標本化に使用する DNA 固定用の溝構造 に関してジグザグの形状・寸法を検討し、 最も固定化率の高いパターンを実験的に 求めた。また、MBD を介した FNG による 標識に関して MBD と FNG の最適混合比を 検討し、図2に示すメチル化 DNA の染色 と標本化のプロセスを確立した。

上記の検討を踏まえて標本化したメチ ル化 DNA の観察結果を図3に示す。ジグ ザグ構造の頂点に DNA 分子が固定され、 分子長さの測定から、画像中に検出され

た蛍光像がそれぞれ1分子のλDNAに相当することが確認された。また、本標本 化デバイスのλDNA分子に対する捕捉率は約70%であり、一度に約1,500本のDNA 分子を標本化できることが確認された。試算では、現在のDNA溶液送液用のマ イクロ流路構造を今後約1.5倍まで拡大可能であり、また現在のDNA固定用ジ グザグ溝構造の頂点間距離を今後約50分の1まで微細化できる見込みが得られ たため、将来的にはDNAがさらに高密度に固定された分子標本が作製可能と考 えられる。



図 2. メチル化 DNA の染色と標本化プロセスの概要



図 3. 標本化されたメチル化 DNA の蛍光像

### 4. おわりに

実験的に CpG サイトにメチル化を発生させた DNA を早期がん由来のメチル化異常を持つ DNA のモデルとして使用し、DNA メチル化部位の染色、デバイスを用いたメチル化 DNA の1分子伸長、及び画像検出に成功した。本成果は国際会議 The 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μTAS 2013)において上位約 7%にランクされ、口頭発表 (Yasaki H and Onoshima D et al) に選出された。また、本発表に関連した国際会議論文<sup>(5)</sup> が採択された。

#### REFERENCES

(1) Jackson SP and Bartek J, The DNA-damage response in human biology and disease, Nature, 2009, Vol. 461, 1071-1078.

(2) 森茂郎, 今日の分子病理診断, 微研ジャーナル友, 2011, Vol. 34, No. 2, 10-15.

(3) Schwarzenbach H, Hoon DSB, Pantel K, Cell-free nucleic acids as biomarkers in cancer patients, Nature Rev. Cancer, Vol. 11, 426-437.

(4) 近藤豊, エピジェネティクスから迫るがん診断, 現代化学三月号, 2013, No. 504, 46-50.

(5) Yasaki H and Onoshima D et al, Microfluidic parallel stretching and stamping of single DNA molecules for super resolution microscope imaging, Micro Total Analysis Systems, 2013, 88-90.

# モノポーラ LED の実現

竹内哲也\*

# Large polarization effects in GaInN/AlInN heterostructures towards monopolar light emitting diodes

Tetsuya Takeuchi\*

A novel light emitting device, the so-called monopolar LED, is proposed and investigated. Here monopolar means that the device contains only n-layers. At the same time, holes could be directly injected into an active region as a tunnel current by utilizing large polarization field in an Al(In)N layer. A simulation result indicated that the energy levels between the valence band maxima of an active region and the conduction band minima of an electron capture layer were well-aligned, implying that holes could be generated at the active region. On the contrary, the result also suggested that a lack of hole accumulation in the active region could be a serious issue. So far the fabricated devices have not emitted light under the bias.

#### 1. はじめに

ワイドバンドギャップを有する窒化物半導体は、半導体としての性質を示す一方、強い誘電体的性質も示す材料である。 具体的には、極めて大きな分極効果を示し、ピエゾ分極や自発分極に基づく分極固定電荷がヘテロ界面に発生し[1]、 MV/cm オーダの巨大な電場が発生する。本研究の目的は、窒化物半導体が有するこの巨大分極効果を利用して、p 型層 を全く必要としない「モノポーラ LED」を新規に提案し、その実現可能性を検証することである。従来、LED では pn 接合間に活性層を配置し、n 層から電子を、p 層から正孔をそれぞれ供給して、それらの再結合による発光を利用してい る。本研究では、p 型層からの正孔注入に代わり、n 型層から正孔を活性層へ直接トンネル注入させて発光を得ることが 目的である。

#### 2. 素子層構造設計

上述した原理による新規発光素子を実現するための素子層構造について説 明する。図1にその素子層構造を示す。本素子に必要な層は大きく分けて4つ あり、①電子注入層、②活性層、③トンネル層、④電子捕獲層である。①電子 注入層は電子を②活性層に注入し、②活性層では電子と正孔が再結合して発光 する。活性層として、ここでは青色発光する標準的な GaInN/GaN 量子井戸を 用いた。一方、③④は本素子のみに存在する特異な層である。本素子の正孔注 入は、②活性層の「価電子帯」に存在する「電子」が、③トンネル層を介して、 ④電子捕獲層の「伝導帯」に直接トンネルすることで行われる。そのためには、 ③トンネル層のエネルギー準位が巨大分極電場によって大きく傾斜するととも に、その層厚が数 nm と薄い必要がある。そこで、本研究では、我々がこれま で検討してきたトンネル接合構造[2-3]を上記観点から鑑みることで、当初予定 していた AlInN ではなく、より分極が大きい AlN(厚さ 2nm)を利用する方針 とした。また、上述した電流捕獲層の伝導帯エネルギー準位を少しでも下げる ために、高濃度に Si ドープした GaInN およびその組成傾斜層を電子捕獲層と した。この層構造のシミュレーションによる OV および 3.5V 印加時のエネル ギーバンド図を図2に示す。上記層構造に工夫を凝らすことで0V時でもすで







に②活性層の価電子帯上端と電子捕獲層伝導帯下端のエネルギー差は 0.5V 程度と極めて小さい。そして、3.5V 印加時 には、その二つのエネルギー準位差が無くなり(点線楕円部)、トンネル確率が期待通り大幅に上昇すると考えられる。 一方、本シミュレーション検討を通じて新たな課題を認識した。一般に、発光再結合確率は電子濃度と正孔濃度の積に 比例する。ゆえに十分な発光を得るためには、活性層内に正孔が十分蓄積することも必要である。現時点のシミュレーシ ョン結果を見る限り、本素子活性層内には十分な正孔の蓄積が生じない。今後、この観点で検討する必要がある。

#### 3. 実験結果

上記設計・検討した層構造(図1)をMOVPE 成長にて形成した。AFMにより表面を観察し たところ、RMS値は0.62nmであり、比較的 良好な表面が得られた。また、図3にX線回 折曲線とフォトルミネッセンス(PL)スペク トルを示す。X線回折曲線では、シミュレー ションにみられるような微細な形状までは見 られないものの、全体の層厚に対応する良好 なフリンジが観測され、AFM像の結果と同様、



図 3. X線回折曲線とPLスペクトル

比較的良好な界面平坦性が得られていると思われる。発光特性を示す PL スペクトルでは、従来の青色 LED 構造の結果 と比較すると、本素子層構造からの発光スペクトルの半値幅が非常に広くなっていることがわかる。結晶性が十分でない と考えられる低温成長 AlN 上に GaInN 活性層を直接成長させたため、従来よりも結晶性が低下し、半値幅が広がった可 能性が考えられる。一方で、PL 測定では、光励起によりキャリアを生成させているため、電流注入と異なって、活性層 に電子と正孔が必ず生成され、ゆえにキャリア注入に依存しない活性層の発光効率のみを検証できる。したがって、少な くともこの活性層に電子および正孔が注入されれば、発光することがわかった。

最後に、従来の LED 作製プロセスを用いて本層構造発光素子を作製し、電流注入を試みた。その電流光出力特性およ

び電流電圧特性を図4に示す。比較として従 来の青色LEDの特性も一緒にプロットした。 残念ながら電流注入による発光は観測されな かった。また、電流電圧特性も単純なオーム 性を示し、印加電圧が光エネルギーに変換さ れた様子は見られない。従来の青色LEDと の違いは立ち上がり電圧のみで、その後の微 分抵抗もほとんど同じであることから、今回 提案した素子では、電子電流が支配的に流れて いるだけであると考えられる。



#### 4. まとめ

本研究では、巨大分極効果を利用して正孔をトンネル注入させることでp型層を全く必要としないモノポーラ LED 実現 を目指した。素子構造を設計し、シミュレーションした結果、巨大分極が期待通りの効果を示し、トンネルする層間のエ ネルギー準位を一致させてトンネル確率を高くできることがわかった。一方で、発光に必須である正孔の蓄積の有無の検 証が今後必要であることもわかった。また、実際に素子を作製し、電流注入させた結果、発光は観測されず、単に素子が 抵抗体となって電流が流れるだけであることがわかった。シミュレーションの結果と実験結果の双方を加味して考察する と、トンネルによる活性層への正孔注入がなされた可能性はあるものの、その濃度が発光に寄与するには極めて少ないた めに発光せず、再結合電流が流れず、その結果、活性層から電子がオーバーフローし、単なる電子電流が流れただけであ ると考えられる。今後は、活性層への正孔蓄積を検討することが、モノポーラ LED 実現に重要であると考えられる。

- [1] T. Takeuchi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L382.
- [2] M. Kaga, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 08JH06.
- [3] Y. Kuwano, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 08JK12.

# ウルトラミクロ孔を有するアロフェン中空ナノ粒子の 構造制御と高機能複合化に向けた基礎的研究

荒川修一\*,岡本正巳\*\*

#### A basic study on the formation of nanocomposites based on hollow spherical allophene particles

Shuichi Arakawa\*, Masami Okamoto\*\*

Allophane is a short-range order clay mineral which occurs in some soils derived from volcanic ejecta. The chemical composition is expressed as  $(1-2)SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (5-6)H_2O$ . The primary particles of the allophane are hollow spherules with an outer diameter of 3.5-5.0 nm and perforations with a diameter of ~0.3 nm. The allophone with such a peculiar nanostructure is promising as novel supports for catalyses and drug or gene delivery systems. The nanocomposites of DNA/allophane and Pt/allophane were successfully prepared and their formation processes were investigated with deep insights by the zeta-potential measurement of the allophane particles and MO simulation.

#### 1. はじめに

カーボンナノチューブやフラーレンなどの中空ナノ粒子は、その発見以来、ナノテクノロジーの基盤材料として広く研 究開発の対象となっている.一方で天然に存在する粘土鉱物の中にも、導電性こそ示さないものの、類似のサイズ・中空 構造をとる物質がいくつか存在する.このうち、アロフェンは直径が約5 nmの中空球状粒子からなる低結晶性の天然粘 土鉱物(組成:(1-2)Si02・Al203・(5-6)H20)であり、火山灰土壌中に多く存在する.典型的には図1に示すようにギブ サイトシートを球壁とし、Si04四面体がその内側に結合した構造をとると考えられており、ナノサイズ(~3.8 nm)の中 空空間と球壁には0.3~0.5 nmの貫通孔を有し、活性炭に匹敵する大きな比表面積(~900 m²/g)をもつ、アロフェンの 活用例としては、凝集粒子内の粒子間隙に生じるメソ孔での水蒸気の自律的吸脱着を活用した調質建材などがあるが、複 合基材としての検討例はほとんどない[1]. ~38 nm

われわれはアロフェンの特異な微細多孔構造に着目 し,粒子間隙または中空粒子内部のメソ孔やオングスト ロームサイズの貫通孔を効果的に活用した機能性複合 材料の創製を目指している.本研究では,基材としての アロフェンと DNA など生体関連有機分子あるいは白金 ナノ粒子との複合体作製を行うとともに,それらの形成 過程の検討を行った.これらの検討は,それぞれ,遺伝 子輸送担体または触媒担体としての用途展開を指向し たものである.



図 1. アロフェン粒子の構造模式図

#### 2. 生体関連有機分子との複合化[2]

天然アロフェンに対して adenosine 5'-monophosphate (5'-AMP, ヌクレオチド)および仔牛の胸腺由来の一本鎖 DNA (ss-DNA, Sigma-Aldrich: D8899, Mw =1.635×10<sup>7</sup> Da, 5.0×10<sup>4</sup> base)の吸着特性を検討した.吸着挙動はどちらも Freundlich の吸着等温式  $Q = K_{\rm f} [A]_{\rm e}^{1/N}$  (Q:吸着量,  $[A]_{\rm e}$ :吸着質の平衡濃度,  $K_{\rm f}$ , N: Freundlich 係数) によく従った. 吸着能の指標となる  $K_{\rm f}$ は ss-DNA に比べて 5'-AMP の方が 5 桁程度大きく, ss-DNA の分子鎖の立体障害やリン酸基間の静 電反発が吸着量に影響を及ぼすことが示唆された.また, ss-DNA の吸着能は pH の増加に伴い低下することがわかった (図 2). アロフェンのゼータ電位は酸化物粒子に典型的な pH 依存性を示し, その等電点は 7.29 であった. 表面電位は pH に依存した貫通孔部の A1-0H のプロトン化または脱プロトン化により生じると考えられる. ss-DNA の酸性側での高い吸

<sup>2014</sup>年3月13日 受理 \*豊田理研スカラー(豊田工業大学大学院工学研究科) \*\*豊田工業大学大学院工学研究科

着能は、プロトン化により正に帯電したアロフェンと全pH領域で負に帯電している ss-DNA との静電相互作用の結果であると推察される.半経験的分子軌道(MO)シミュレーションの結果からも酸性側で吸着エンタルピーが大きくなることが示された.また、吸着によりリン酸骨格の分子鎖が伸長し、結合距離が短くなることも明らかになった.図3は TEM により観察された ss-DNA/アロフェンの複合形態の1つであり、約20 nm の径のアロフェンクラスターが DNA 外表面に吸着している.その他、クラスター内に DNA 分子が入り込んだものなど様々な複合形態があることを初めて明らかにした.







図 3. 一本鎖 DNA とアロフェンナノ粒子の複合形態の一例

#### 3. 白金ナノ粒子との複合化[3]

Ptの複合化には、アロフェンの水熱合成プロセスを活用した[4,5].具体的には、[Si]/[A1]=0.75のモル組成比となる ように Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> と A1Cl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O の各水溶液を混合・撹拌し, pH 調整を行ってゲル状のアロフェン前駆体を作製し白金種を 結合させた後に、耐圧容器にて 100℃で 48 時間水熱処理して複合粒子を得た.Pt 添加量は仕込みで[Pt]/([Si]+[A1])= 0.015 となるように調製した.白金種の結合は、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O を白金源とした水溶液からの析出と 3-メルカプトプロピ オン酸 (MPA) を介したものの2 種類を検討した.水溶液からの析出では、100%H<sub>2</sub>ガス気流中 200℃で熱処理した試料の XPS 測定から、白金種の 90%程度が金属 Pt となり残りは PtO<sub>x</sub>の状態で存在していた.還元剤として NaBH<sub>4</sub>を使用し、チオ ール側に Pt を結合させた MPA 修飾 Pt の高分散水溶液からの複合化にも成功した.どちらの手法においても、800℃での 熱処理試料は、シャープではあるが裾野が広い Pt の XRD ピークを示し、Pt 粒子は個々のアロフェン粒子内外に分散また は凝集した状態で存在していると推察された.一方、前駆体ではなく合成アロフェン粒子に対して、K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>を白金源と した水溶液から白金種を析出させることにより、還元処理を施すことなく、室温にて平均粒径 2.1 nm のPt 粒子 (金属割 合 70%程度) が高分散した複合体の作製に成功した.また、アロフェンと Pt との複合界面における構造とその安定性に 関して情報を得るため MO シミュレーションを行った結果、アロフェンと Pt との複合界面における構造とその安定性に 関して情報を得るため MO シミュレーションを行った結果、アロフェンの貫通孔部に存在する (OH) A1 (OH<sub>2</sub>) と Pt 原子との 間で安定な Pt-0 結合が形成されることがわかった.さらに、その結合形成の前に、水溶液中で仮定される存在形態であ る PtCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> と貫通孔部(OH) A1 (OH<sub>2</sub>) との間での結合形成を経ている可能性が示唆された.プロセスパラメータの最適化 で、Pt 粒子のさらなる微粒化や複合サイト選択性の付与が期待できると考えている.

#### 4. まとめ

アロフェンと DNA または白金との複合化プロセスを検討するとともに、複合界面における結合形成において、アロフェンの貫通孔部に存在する活性な水酸基が重要な役割を果たすことを MO シミュレーションの結果も含めて明らかにした. 中空内部または外部といった複合サイト選択性の付与や複合分子のサイズなど複合構造の制御法を確立することによって、例えばドラッグまたはジーンデリバリーや触媒の分野で、アロフェンを基材とした高機能複合材の創製が期待できる.

- (1) 荒川修一・松浦洋航・岡本正巳:工業材料 62 (2014) 56-57.
- (2) Y. Matsuura, F. Iyoda, S. Arakawa, B. John, M. Okamoto, H. Hayashi, Mater. Sci. Eng. C 33 (2013) 5079-5083.
- (3) S. Arakawa, Y. Matsuura, F. Iyoda, S. Hayashi, M. Okamoto, 12th International Conference on Ceramic Processing Science, ICCPS-12, Portland, Oregon, USA, August 4-7, 2013.
- (4) F. Ohashi, S.I. Wada, M. Suzuki, M. Maeda, S. Tomura, Clay Minerals 37 (2002) 451-456.
- (5) F. Iyoda, S. Hayashi, S. Arakawa, J. Baiju, M. Okamoto, H. Hayashi, G. Yuan, Appl. Clay Sci. 56 (2012) 77-83.

# 二酸化炭素を用いたコバルト触媒による 酢酸プロパルギル類のカルボキシル化反応

#### 晶\* 藤 原 哲

### Cobalt-Catalyzed Carboxylation of Propargyl Acetes Employing Carbon Dioxide

# Tetsuaki Fujihara\*

The cobalt-catalyzed carboxylation of propargyl acetates was developed. The reactions proceeded under CO<sub>2</sub> (1 atm) at room temperature with manganese powder as a reducing reagent. Various propargyl acetates especially bearing trimethylsilyl group on terminal alkyne carbon were converted to the corresponding carboxylic acids in good to high yields with perfect regioselectivity.

### 1. 緒言

炭化水素の最終形態である二酸化炭素を有機資源へと再生する物質変換法の開発は、二酸化炭素の排 出削減や隔離技術の開発と並び、今後の人類社会の発展に大きく寄与する重要な研究課題の1つである. しかし、熱力学的に安定な化合物である二酸化炭素は反応性が乏しく、効率的変換を実現するのは容易 ではない. 我々は遷移金属錯体を触媒として利用し二酸化炭素の活性化と炭素-炭素結合形成を経由し カルボン酸誘導体を得る反応の開発に着目した<sup>(1)</sup>.入手が容易な有機化合物から有用なカルボン酸誘導 体が合成可能になれば、カルボン酸やエステル類の新たな合成法として魅力的である.これまでに、我々 は二酸化炭素を炭素源とする塩化アリール類のカルボキシル化反応が、ニッケル触媒と還元剤としてマ ンガンを用いたときに効率良く進行することを見出している<sup>(2)</sup>.本研究では、コバルト触媒と環元剤と してマンガンを用いたとき、酢酸プロパルギルのカルボキシル化反応が、常温・常圧の二酸化炭素雰囲 気下で効率良く進行することを見出した.

#### 2. コバルト触媒を用いた酢酸プロパルギルのカルボキシル化反応

基質としてプロパルギルエステル la を 用いて反応条件の最適化を行った.触媒と 表1. カルボキシル化反応の最適条件探索。 して CoI<sub>2</sub>(phen) (phen = 1,10-フェナントロ リン)、 還元剤として粉末マンガンを用い、 DMA 中室温で 20 時間反応させたところ, メチルエステル化処理ののちガスクロマ トグラフィー分析において目的物のメチ ルエステル体 2a-Me が収率 83%で得られ た (表1, エントリー1). またシリカゲ ルカラムを用いカルボン酸として単離し た場合の収率は82%であった. 触媒金属 としてニッケルを用いた場合には収率は 著しく低下した(エントリー2). 最適条 件からコバルト触媒を除くと反応は進行 しない (エントリー3). また, 還元剤で あるマンガンを除いてもカルボキシル化 反応は全く進行しない(エントリー4). これらの結果は、コバルト触媒ならびにマ

TMS-	Me	CO <sub>2</sub> (1 atm) Col <sub>2</sub> (phen) (5 mol %)	(1) HCl aq.	Me MS─ <del>──</del> ─	
	OAc 1a	Mn (3.0 eq.) DMA (0.5 mL) rt, 20 h.	(2) TMSCHN <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> O/MeOH	сооме <b>2а-Ме</b>	
Entr	у	Catalyst System:	Conversion of <b>1a</b> (%)	$\begin{array}{ll} & \text{Yield of} \\ b & \textbf{2a-Me} (\%)^b \end{array}$	
1	Standard c	ondition	quant	$83(82)^{c}$	
2	NiBr <sub>2</sub> (bpy	) in place of CoI <sub>2</sub> (phe	en) 73	25	
3	Without C	oI <sub>2</sub> (phen)	4	0	
4	Without M	In powder	0	0	
5	Without C	O <sub>2</sub>	36	-	
6	CoI <sub>2</sub> (bpy)	in place of CoI2(phen	) quant	76	
7	CoI <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub>	)2 in place of CoI2(ph	en) 31	23	
8	Zn in plac	e of Mn	67	41	
9	Mg in plac	e of Mn	78	57	

<sup>a</sup> Reaction conditions; 1a (0.50 mmol), CoI<sub>2</sub>(phen) (0.025 mmol, 5.0 mol %), Mn powder (1.5 mmol, 3.0 equiv), in DMA (0.5 mL), at room temperature for 20 h. Determined by GC. <sup>c</sup> Isolated yield of 2a.

ンガンは本反応に必須の要素であることを示している. 配位子として 2.2'-ビピリジンを用いた場合には

97

# 2014年3月13日受理

ギー化学専攻)

豊田理研スカラー(京都大学大学院工学研究科物質エネル

収率がわずかに低下した(エントリー6).リン配位子を用いた場合は低収率にとどまった(エントリ -7).マンガンに代えて他の単体金属を検討したが中程度の収率でしか目的物は得られなかった(エ ントリー8,9)。

得られた最適条件を用いて基質適用範囲 の検討を行った.エステル基,クロロ基 のような官能基を損なうことなくカルボ キシル化反応は進行した(図1,2b,c). また3級プロパルギルエステルを基質と した場合には触媒として Col<sub>2</sub>(bpy)を用い ることで目的物が良好な収率で得られた (2d,e).さらにアルキン上の置換基が t-ブチル基などかさ高い置換基であればカ ルボキシル化が進行することも分かった 2f,g).しかしシクロヘキシル基やブチル 基を置換基として有する基質では対応す るカルボン酸がほとんど得られなかった.

現在推定している反応機構を図2に示す. 2 価のコバルト触媒前駆体はマンガンに よって1価へと還元され、その化学種に 対してプロパルギルエステルが酸化的付 加することで3価のプロパルギルコバル ト種が生じる (ステップ a). 続いて, マ ンガンによる 1 電子還元によってより求 核力の高い2価のコバルト種が生成し(ス テップ b), その炭素 - コバルト結合に二 酸化炭素が挿入することでコバルトカル ボキシラートが得られる (ステップ c). 最後にマンガンによる 1 電子還元によっ てカルボン酸のマンガン塩が生じ,1価の コバルト種が再生することで触媒サイク ルが完結する (ステップ d). この反応に おいて鍵となるのは、マンガンによる1 電子還元<sup>(2)</sup>により求核種である 2 価のコ バルト中間体が生成する点である.

#### 3. まとめ

本研究では、コバルト触媒と還元剤としてマンガンを用いることにより、酢酸プロパルギル類のカル ボキシル化反応が常温・常圧の二酸化炭素雰囲気下で進行することを見出した.反応の鍵はマンガンに よる触媒中間体の1電子還元過程であり、これによりコバルトの電子密度が向上し、二酸化炭素と反応 しうる求核性が付与されていると考えている.

#### REFERENCES

(1) "Carbon Dioxide as a Carbon Source in Organic Transformation: Carbon-Carbon Bond Forming Reactions by Transition-Metal Catalysis"

Y. Tsuji, T. Fujihara, Chem. Commun., 48, 9956-9964 (2012)

(2) "Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl and Vinyl Chlorides Employing Carbon Dioxide"

T. Fujihara, K. Nogi, T. Xu, J. Terao, Y. Tsuji, J. Am. Chem. Soc., 134, 9106-9109 (2012).



<sup>*a*</sup> Reaction conditions; **1** (0.50 mmol),  $CoI_2$ (phen) (0.025 mmol, 5.0 mol %), Mn powder (1.5 mmol, 3.0 equiv), in DMA (0.5 mL), at room temperature for 20 h. <sup>*b*</sup> Isolated yield of **2**. <sup>*c*</sup>  $CoI_2$ (bpy) (0.025 mmol, 5.0 mol %)

**図1**. 基質適用範囲 a,b



# 孤立微小液滴内の生体分子に対する 高速イオンビーム分析法の開発

間 嶋 拓 也\*

### Development of fast ion beam analysis for biomolecules in isolated micro droplets

# Takuya Majima\*

A technique that allowed us to irradiate liquid droplets with MeV-energy ion beams under a vacuum condition to reveal radiation reaction mechanism of biomolecules in liquid water. As the first demonstration of the experiment, micro droplets of water and ethanol are irradiated with 1.5 MeV H<sup>+</sup> and 2.0 MeV C<sup>2+</sup> ions. The droplet diameter is estimated to be about a few µm from the energy loss spectra of ions penetrating through droplets. Mass spectra of secondary negative ions from the water droplets and ethanol droplets induced by collisions of 2.0 MeV C<sup>2+</sup> ions exhibit emission of cluster ions of (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>OH<sup>-</sup> (n = 1 - 15) and (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> (n = 1 - 8), respectively.

#### 1. はじめに

高速イオンによる液体内の分子の電離・励起過程は、生体における放射線相互作用の基礎として極めて重要である. しかし、反応領域はイオン飛跡近傍のナノメートルサイズの領域(イオントラック)に限られ、また誘起される原子・分 子レベルの反応は fsec~µsec という非常に短い時間で進行するために、その詳細な過程を捉えることは容易ではない. 生体に対する放射線影響を左右する初期過程を理解するためにも、その複雑な反応機構の解明が望まれている.液体標的 は実験的にも理論的にも取り扱いが難しい.実験的には、水などの液体試料は高い蒸気圧により真空環境を悪化させるた め、通常の手法では、真空環境下で行われるイオン照射実験の適用は困難である.そのため、従来はイオンビームを大気 圧下に引き出して液体試料に照射を用い、分光測定などによって生成物の分析などが行われてきた.これにより水分子な

どの反応初期過程は詳細に研究が進められているが、生体分子のよう な複雑な分子の反応生成物を分光測定から直接同定することは難し く,研究が進んでいないが現状である.

本研究では、これらの課題に対する新たなアプローチとして、微小 液滴を用いた新たな実験システムの開発を行った.大気圧化で生成し たマイクロメートルサイズの微小液滴を真空槽内に引き出し、そこへ MeVイオンビームを照射して、衝突によって放出される正負二次イオ ンの質量分析が可能なシステムを開発した.微小液滴を用いることに より蒸発分子量を抑え、液体標的を真空内でも扱うことが可能となっ た.また二次イオンの質量数の情報から、トラック近傍で初期に生成 される分子種の情報がより直接的に捕らえられるものと期待できる. 我々の研究室では、過去に液体分子線からの二次イオン質量分析に既 に成功しているが [1]、それと比較すると、測定領域の真空度が大幅 に改善されるという技術的な利点と、より小さなサイズへの展開によ って有限サイズ効果から新たな知見が得られる可能性があるという 点に特徴がある.今後、液体試料に生体分子などの様々な分子を溶解 させて二次イオン質量分析を行うことにより、液体環境下での分子反 応過程の理解が進むものと期待できる.

2014年3月10日受理

MCP DRIFT DRIF

**図 1**. 実験セットアップ概略図

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー(京都大学大学院工学研究科附属量子理工

学教育研究センター)

#### 2. 実験方法

図1に実験セットアップの概略図を示す.実験は京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センター所有の2MV ペレトロン加速器を用いて行った.大気圧中で生成した微小液滴を、多段の差動排気により高真空槽内に導き,液滴分子線 [2]として導入した.加速器から引き出した2 MeV C<sup>2+</sup>イオンビームを液滴分子線と交差させた.交差領域の真空度は10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> Pa 程度に保たれている.前方散乱したイオンのエネルギースペクトルを半導体検出器で測定し,液滴透過に伴うエネルギー損失量から,液滴のサイズ分布を求めた.また,衝突によって生成された二次イオンは,静電場で鉛直方向に引き出し,飛行時間測定法によって質量分析を行った[3].

#### 3. 結果·考察

1.5 MeV Hイオンを水の液滴に照射したときの散乱イオンのエネ ルギースペクトルを図2に示す.前方散乱イオンのエネルギースペ クトルは、エネルギー損失の無視できる鋭いピークと、エネルギー 損失の量が数十~数百 keV の幅をもつ太いピークで構成されること が分かった.前者は残留気体との散乱によるものであり、後者は入 射ビームが液滴内部を透過し、そのエネルギーの一部を失ったもの であることがわかる.エネルギー損失量から液滴のサイズを見積も ると最大で約22 µmであることがわかった.さらに詳細な液滴サイ ズ分布を導出するため、モンテカルロ計算コード Geant4 を用いた計 算を行った.様々なサイズの液滴に対してエネルギー分布を計算し、 実験結果を再現するようにそれらを重ね合わせ、液滴サイズ分布を 求めた.その結果、直径が1~数µmを中心としたサイズ分布を持つ 液滴が導入されていることが分かった.

次に、水液滴への2.0 MeV C<sup>2+</sup>イオン照射によって生成された負の 二次イオン質量スペクトルを図3に示す.高質量側にクラスター のピークが続いているのが観測された.これらはOHイオンを核と した(H<sub>2</sub>0) "OHクラスターイオンである.このスペクトルでは約15 量体程度までのピークを確認することができる.さらに、エタノ ール標的に対する測定も行い、エタノールの解離負イオンに加え、 プロトン脱離したエタノール負イオンを核としたクラスターイオ ン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>0) <sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OTが検出された.このような負イオンやクラスターイ オンは、通常、凝縮系からのみ形成されるため、これらの存在に よって液滴表面から放出された二次イオンを正しく捉えられてい ることが確認できた.負イオンやクラスターイオンが気相分子か ら生成されることは考えにくいため、これらは明らかに、液滴か らの二次イオンが捕らえられていることを示している



図 2. 前方散乱した H+イオンのエネルギースペクトル.入

射イオンエネルギーは 1.5 MeV.



図 3. 2.0 MeV C<sup>2+</sup>イオンによって水液滴表面から放出され

#### た水クラスターイオンのサイズ分布.

真空内での微小液滴への MeV イオンビーム照射システムを開発

し、散乱イオンのエネルギースペクトルの測定および液滴からの二次イオン質量分析を初めて行った.今後はマイクロメ ートル以下の液滴生成や各種生体分子イオンからの二次イオン質量分析へと展開していく.

#### 5. 謝辞

4. まとめ

液滴導入システムの開発にあたっては、学習院大学の河野淳也准教授からご指導をいただきました.また、研究助成を 賜りました公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝いたします.

- (1) M. Kaneda et al. J. Chem. Phys., 132, 144502 (2010).
- (2) J. Kohno et al., Chem. Phys, Lett., 420, 146 (2006).
- (3) 間嶋拓也,原子衝突学会第38回年会,ホットトピック講演(理化学研究所),2013年11月16日

# 形態形成理解のためのマイクロデバイス内における毛 細血管網の再構築

横川隆司\*

# Regenerating Capillary Network in a Microfluidic Device for Understanding Morphogenesis

# Ryuji Yokokawa\*

Conventional method to understand morphogenesis has relied on *in vitro* short-term culture duration, which was prepared by retrieving *in vivo* samples to a Petri dish. To elongate the culture time *in vitro*, delivering nutrients and oxygen to the target tissue is critical. Here, we propose a microfluidic device to create a capillary network to support such a delivery, which elongate the tissue culture duration for understanding morphogenesis *in vitro*. Key achievements of this project are design and fabrication of the microfluidic device, optimization of Human Umbilical Vein Endothelial Cell (HUVEC) culture condition, and the network (angiogenesis) assay. We will introduce tissues to the device and evaluate how their culture duration is elongated by our method. Analysis of morphogenesis will follow these fundamental studies.

### 1. 研究の背景・目的

微小流体デバイスを用いた単一細胞レベルでの細胞培養,解析技術が確立してきたことに伴い,近年ではボトムアップ 的にデバイス内でスフェロイドを作製したり,数mmスケールの細胞塊を作成したりできるようになった.しかし,機能 的な組織まで組み上げた例はなく,ボトムアップのみにより細胞から組織を組み上げることは現状では難しい.一方で, 発生生物学の分野では *in vivo* の組織を直接取り出して培養する器官培養という技術により,その形態形成を理解する 取り組みがある.例えばマウスの胚全体を培養することで生体に近い構造ができる.この器官のスケールは数100 μm-数 mmスケールであり,マイクロデバイスが得意とするスケールの10-100倍である.しかしながら,組織の構成細胞数が増 えれば増えるほど,内部への酸素供給が不足し観察される形態形成現象が *in vivo*を反映したものにならないという問 題がある.したがって,器官培養において毛細血管網を利用した十分な酸素供給が可能なシステムを構築することは,機 能する組織を理解するうえで非常に重要な技術である.

血管網は生体内において線維芽細胞からの分泌物に血管内皮細胞が誘導され、細胞外基質中に自発的に形成される. これまでに血管内皮細胞により血管網を再構成できるという報告(1)があるが、組織と血管網を接続することにより、組 織の長期培養を実現した例はない.そこで、我々は、最終的に細胞凝集体スフェロイドを組織のモデルとし、血管網と接 続することで長期培養が可能であることを示すことを目標とした.そのため、本研究では、デバイス内での血管網形成に

適したゲルの選定,微小流体デバイスの設計と製作,その内部における HUVEC の培養と血管新生アッセイをおこなった. 最終的には,図1に示すようなマウス初期胚を中央部に配置し,両側から血管新生により養分等を供給することで長期培養を可能にするデバイスを目指している.

#### 2. 実験方法

これまで,HUVECの培養には様々な細胞外基質が用いられている ため、本研究の血管新生アッセイに適した基質を選定するための実 験をおこなった.コラーゲンゲル、フィブリンゲル、マトリゲルを 用いて、デバイス内で想定される HUVEC がゲルに包埋されその上 に培地が存在する状態(図2の方法1)とゲル上に HUVEC を含む 培地が存在する状態(図2の方法2)について比較実験をおこな った.



図 1. マウス初期胚の形態形成理解のための「マルチスケー

ル長期培養デバイス」の概念図

方法1

建心份

フィブリンゲル

次に,HUVECの血管新生アッセイをおこなうためのデバイス開発を進めた.フィブリンゲル内に向かって血管新生が起こることが知られているので(2),フィブリンゲル用のチャネル(図3のチャネル番号3)を中央に配置した流体デバイスを作製した.5本のチャネルが100 µm 間隔の柱で仕切られており,PDMSとガラスボトムディッシュをプラズマ接着することで作製した.図中のチャネル2,3,5にそれぞれHUVEC,フィブリンゲル,Lung Fibroblast (LF)を導入し培養を行った.チャネル5にはフィブリンゲルに包埋したLFを配置することで,LFからの成長因子がチャネル3および4を介して拡散し,HUVECの血管新生を促進することを期待した.

製作したデバイスを用いて,血管新生の起こりやすい条件を検 討した.検討したパラメータとしては,HUVECとLFの播種密度, フィブリンゲルの濃度,デバイス内への細胞播種方法などであ る.形成された血管網は蛍光レクチンで染色すると共に,漏れが ないかを確認するため蛍光ビーズを流し観察をおこなった.

#### 3. 結果 · 考察

それぞれのゲルで培養した結果,図2の方法1ではフィ ブリンゲルのみ播種直後から細胞が増殖している様子が観 察され,他の2つでは増殖が見られなかった.一方,方法 2のようにゲルでコーティングしたディッシュ上で培養し た場合は,コラーゲンゲルにおいて最も細胞の増殖が確認 された.このことから,デバイス内においてはフィブリンゲル とコラーゲンゲルを用いた実験を並行して進めたが,以下では フィブリンゲルを用いた場合の結果についてのみ報告する.

デバイス内のチャネル3に対してフィブリンゲル濃度1-5% の範囲を用いてゲルを導入した. PDMSの疎水性を向上させるこ とで、低濃度のフィブリンゲルであってもチャネル3のみにゲ ルをとどめる技術を確立した. その後、LF(播種密度0-1 x 10<sup>7</sup> cells/ml)を含むフィブリンゲルをチャネル5に導入しその他 のチャネルはEGM-2 培地で満たした. 24時間培養後にLFの成

 アス
 1mm
 1mm
 1mm

 のチ
 管備とかられる構造
 特徴不可能

 管備とかられる構造
 特徴不可能

 管備とかられる構造
 特徴不可能

 「パル
 パル

 ブル
 ゲル

 ゲル
 ゲル

 アパリングル
 コラーダングル

 マトリグル
 マトリグル

 全検
 1mm
 1mm

HI MEC

マの無可能 ネットワーク構造 増強の時間されたコラーゲンゲルコーティングをデバイスに応用 (3)

増地

清晰を加える

マトリゲル

コラーゲンゲル

モゲルで養活し場

図 2. 血管新生アッセイに用いるゲルの検討



図 3. 本研究で設計した血管新生アッセイ用微小流体デバイス



図 4. LFの播種密度による血管新生の違い

長を確認した上で,HUVECをチャネル2に導入し培養したところ,図4のようにLFの濃度に応じて血管新生が見られた.図4は播種4日目後の様子であり,血管網はLFが多いほどゲル内への伸びが早く,LFが存在しなければ伸びてこなかった.また,ビーズが血管網内部に留まったことから,漏れがないことも確認した.

#### 4. まとめと今後の展望

本研究により、LF が多いほど血管形成が促進されること、また形成されたネットワークに漏れがないことが分かった. 今後は、LF の分泌物の拡散と HUVEC の血管形成の関係を明らかにして血管形成の最適化を行い、スフェロイドを組織モデルとしてデバイスに導入し血管網との接続を試みる.

#### REFERENCES

(1) A. C. Newman, M. N. Nakatsu, W. Chou, P. D. Gershon, C. C. Hughes, "The requirement for fibroblasts in angiogenesis: fibroblast-derived matrix proteins are essential for endothelial cell lumen formation", *Mol. Biol. Cell*, 22, 3791-3800, 2011.

(2) J. H. Yeon, H. R. Ryu, M. Chung, Q. P. Hua, N. L. Jeon, "In vitro Formation and characterization of a perfusable three-dimensional tubular capillar network in microfluidic devices", *Lab Chip*, 12, 16, 2815-2822, 2012.

(3) T. Hayashi, H. Shintaku, H. Kotera, T. Miura, R. Yokokawa, "組織培養のためのマイクロ流体デバイス内における HUVEC を用いた管路形成",第27回化学とマイクロナノシステム学会,2013.
# ハミルトン力学に基づく 電子機械システムのための制御と設計

## 藤本健治\*

## Control and design of electro-mechanical systems based on Hamiltonian systems

# Fujimoto Kenji\*

This paper is focused on obstacle avoidance control and trajectory tracking control of port-Hamiltonian systems with quaternions. We propose a new port-Hamiltonian model for quaternion systems which enables us to obtain several control strategies including obstacle avoidance and trajectory tracking control for them. Although partial differential equations are required to be solved in designing global nonlinear controllers in general, the proposed method does not require any differential equations in its procedure. The proposed methods are applied to an artificial satellite model to confirm their validity. Both theoretical development and numerical simulations show the effectiveness.

#### 1. はじめに

電子機械システムをはじめ、エネルギー保存則を有するシステムは、ハミルトン力学系で表現される.本研究では、ハ ミルトン力学系を対象とした制御系の設計問題を扱うものである.申請者らのグループではこれまでに、様々な制御対 象・様々な制御手法の開発を行ってきた.制御手法としては、通常の安定化制御・軌道追従制御・出力フィードバック制 御・学習制御・パラメータチューニング等があり、制御対象としては機械システム・電気システム・非ホロノミックシス テム・電子機械システムなどを扱ってきた(1)(2).本研究ではこの制御対象のクラスを広げるためのアルゴリズムを 開発した.具体的には、剛体の姿勢を表現するためのモデルであるクォータニオン・システムを対象として、ハミルトン 力学系に基づく制御手法を開発した.このクォータニオンとは、通常3つの変数で表す剛体の姿勢を4つの変数を用いて 表すものである.従来の3つの変数を用いる場合には姿勢を一意に表現できなくなる特異点が存在し、その点では制御が 行えなかったが、クォータニオンを用いて4つの変数で姿勢を表現することで、特異点がなくなり、上記の問題点が回避 できる.この方法は宇宙機や航空機および一部のロボットなどで用いられており、特に姿勢が自在に変化する宇宙機では 必須のツールとなっている.本研究では宇宙機の制御問題と例題として、ハミルトン力学系に基づく制御系設計手法を開 発した.

本研究ではまず,クォータニオン・システムをハミルトン力学系で表現した.この新たなモデルを出発点とすることで,従来の様々な解析・設計ツールを利用できるようになった.ただし,本来3つの変数で表すべき姿勢を4つの変数で 表現することによって,変数に冗長性が生じ,制御系設計は逆に難しくなる.この理由によって,クォータニオン・シス

テムにはこれまで簡単な制御法しか用いられてこなかった.本研究 では、クォータニオン・システムとハミルトン力学系の制御を融合 することで、障害物回避を実現する安定化制御や大域的な軌道追従 制御など、これまでよりも高性能な制御手法を開発することが可能 となった.以下ではこれらの手法について述べる.

#### 2. ハミルトン力学系

ハミルトン力学系とは、エネルギー保存則や対称性等の物理法則 を陽に表した力学系のモデルである.制御対象をこのモデルで表現 することで、これらの物理法則を利用した制御が可能となる.本研 究ではまず一般的な宇宙機のモデルである6自由度の剛体の運動を 扱う.これは以下のようなモデルで表現される.



図 1. 宇宙機のモデルと障害物回避

 $\dot{r} = -\omega \times r + v$  $m\dot{v} + m\omega \times v = f$  $I\dot{\omega} + \omega \times I\omega = \rho \times f + \tau$ 

$$\dot{q} = \frac{1}{2}\Omega(q)\omega$$

ここで, r は位置, v は速度, f は制御力,  $\tau$  は制御トルク, q は クォータニオン,  $\rho$  は重心から力の作用点までの位置ベクトルを表 す. これをポート・ハミルトン系と呼ばれるハミルトン力学モデル で表現すると以下のようになる.

$$\dot{x} = J(\Omega(q), r, v) \frac{\partial H}{\partial x} + g(\rho)u$$



#### 3. 宇宙機の障害物回避および軌道追従制御

図1に、円筒型の宇宙機モデルと障害物回避の模式図を示す.図 中の青い円筒形の物体は宇宙機を表し、赤い領域が障害物(禁止エ リア)を表す.複数の宇宙機や宇宙ステーション等がランデブーす る際には、このような近接した状態での運動と障害物回避が必要と なる.

図2に実際の制御系を設計した際の回避制御の様子を示す(3). 横軸は時間,縦軸はクォータニオン変数の挙動を表し、変数  $q_4$  の 量が約 -1.2 を下回ると障害物に接触するという問題設定である. 図2の応答では、禁止領域を速やかに回避しており、提案した制御 則の効果が確認できる.またこの制御によって、4つの冗長なクォ ータニオンがすべて速やかに安定化できている様子もわかる.

図3には、クォータニオン制御系の軌道追従制御の様子を示す (4) 横軸が時間 縦軸がクオォータニオンを表す また占線け

(4). 横軸が時間,縦軸がクオォータニオンを表す.また点線は
 図3. 軌道追従制御
 目標値,実線が実際のクォータニオンの挙動を表す.図からわかるように、クォータニオンの変数は、その目標値に速やかに追従しており、制御則の効果が確認できる.このような非線形制御を行うには、一般に設計毎に偏微分方程式を解く
 必要があるが、提案法ではクォータニオン制御系に対する偏微分方程式の解を与えており、図2や図3のような制御問題に対しては偏微分方程式を解くことなく設計が行えるようになった.

### 4. おわりに

本稿では、クォータニオン・システムに対するハミルトン力学系に基づく制御の手法を述べた.この研究によって、ク オータニオン・システムの大域的な非線形制御を利用することができる.本手法を応用することで、宇宙機・航空機・ロ ボット等に対して特異点のない高精度な制御が可能となることが期待される.

#### REFERENCES

(1) K. Fujimoto, K. Sakurama and T. Sugie: Trajectory tracking control of port-Hamiltonian systems via generalized canonical transformations, Vol. 39, pp. 2059-2069, 2003

(2) K. Fujimoto, S. Sakai and T. Sugie: Passivity based control of a class of Hamiltonian systems with nonholonomic constraints, Automatica, Vol. 48, pp. 3054-3063, 2012

 (3)竹内,藤本:クォータニオン表記されたハミルトン系の非線形制御について,第57回宇宙科学技術連合講演会論文集,2013
 (4)西山,藤本:クォータニオン表現されたポート・ハミルトン系の軌道追従制御について,第58回システム制御情報学会学術講演 会論文集,2014





# 純有機磁性液晶の液晶温度範囲の拡大

内 田 幸 明\*

## Expansion of temperature ranges of LC phases of all-organic paramagnetic LC materials

## Yoshiaki Uchida\*

All-organic paramagnetic liquid crystalline (PLC) materials attract a great deal of attention because of their fascinating properties in externally applied magnetic fields. The motion of PLC droplets at high temperature in a magnetic-field gradient has been reported. However, to use as a carrier in aqueous phase, PLC phases are desired to be stable at room temperature range. We focus on the temperature ranges of the PLC phases, which usually depend on lateral substituents and terminal groups. Here, we report the synthesis of novel PLC nitroxide radical compounds, which are analogues of the previously reported compounds, and the substituent effects on the temperature ranges of the LC phases. They have fluorine and/or hydrogen atoms as the lateral substituents, and alkoxy, alkyl, or cyano groups as the terminal groups. The phase transition behaviors were determined by polarizing microscopy and DSC analysis. To explain the difference of the stability of the PLC phases in terms of the stable conformations, DFT-optimization at B3LYP/6-31G\* level was carried out.

## 1. 緒言

ごく最近、マイクロ流体デバイスを用いたナノリットルサイズの内水相を持つ磁性 W/O/W エマルションが報告された [1]。この報告では、酸化鉄ナノ粒子を含む油相を用いた W/O/W エマルションを作製し、磁場による内容物の輸送・混合・ 放出を可能にしている。これによって、W/O/W エマルションを用いた多機能性のナノリットル担体が実現されると示唆 されている。一方、液晶を油相とする W/O/W エマルションは盛んに作製されてきた[2]。液晶は分子配向秩序をもつ流体 であり、棒状や円盤状などの分子の形状異方的に起因する巨視的な異方性を有するため、外場に応答して構造を変化させ ることが知られている。これを利用して、電場によって内部の薬剤の放出を促進することのできる液晶マイクロカプセル が開発されている[3]。

我々は、常磁性のニトロキシドラジカルを含み、液晶性を有する棒状の化合物である純有機常磁性液晶 1(図 1)[4]が、 液晶状態で水に浮かべることにより磁石に引きつけられる(磁気液晶効果)ことを見出した[5]。酸化鉄ナノ粒子を含む流体 の代わりに純有機常磁性液晶を用いれば、①柔軟性・構造可変性、②抗酸化性、③非金属性の三点を特徴とする純有機磁 性 W/O/W エマルション(PLC マイクロカプセル)が作製可能となる。純有機 PLC マイクロカプセルのシェル部は構造相転 移を起こす磁性流体であり、体温程度での構造転移、もしくは磁場印加による構造転移を組み込むことが可能となる。ま

た、ニトロキシドラジカルは糖尿病の治療薬として利用可能な抗酸化 剤であるため、酸化されやすい物質の送達を可能にする。さらに、こ れまでの金属酸化物から成る固体微粒子による担体とは異なり、純有 機物であるため、元素戦略的に有利、かつ毒性がないという点が優れ ている点である。しかし、今のところ、W/O/W エマルションを安定に 作製するために必要な室温を含む広い温度範囲で液晶相を示す純有 機常磁性液晶は合成されていない。

本研究では、そのような純有機常磁性液晶の材料としての応用を可能 にするために、室温を含む広い温度範囲で安定な液晶相を示す純有機常 磁性液晶の合成を目指して、置換基と液晶相の温度範囲の相関について 検討した。具体的には、化合物1の分子構造を元に、図2に示す側方置 換基(X)と側鎖(Y)に注目して種々の化合物を合成した。



図 1. 化合物1の分子構造



図 2. 本研究で合成を行った化合物の分子構造

<sup>2014</sup>年3月17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物質創成 専攻化学工学領域)

## 2. 合成

図 2 の X は水素(H)もしくはフッ素(F)であり、Y はヘプチルオキシ基(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)、オクチル基(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)、シアノ基(CN)のいずれかである。また、右側の側鎖については n = 8 に固定した。これらの組み合わせとして、1(X = H, Y = OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)、2(X = H, Y = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)、3(X = H, Y = CN)、4(X = F, Y = CN)、5(X = F, Y = OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)、6(X = F, Y = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)の6 種類の化合物の合成を行った。それぞれ、置換基の異なる原料を用いて、既に報告されている化合物1の合成法によって合成した。また、これらの化合物はすべてラセミ体として合成した。

#### 3. 置換基効果

合成した化合物は、降温過程ではすべての化合物がネマチック 相を発現し、昇温過程でも2を除くすべての化合物がネマチック 相を発現した。昇温過程における各化合物のネマチック相の温度 範囲を図3に示す。

まず、2については、1の側鎖の酸素原子がメチレン基に置換 されただけであるが、2では液晶相が消失した。2の融点は、1の 融点(結晶一液晶相転移点)よりも高く、1の透明点(液晶一等方相 転移点)よりも非常に低くなっており、2の液晶相が等方相と比べ

1 C8O-Ph-NO-HPB-OC7 | 2 C8O-Ph-NO-HPB-C8 3 C8O-Ph-NO-HPB-CN 4 C8O-Ph-NO-FPB-CN 5 C80-Ph-NO-FPB-OC7 6 C8O-Ph-NO-FPB-C8 60 70 80 90 100 110 120 130 140 Temperature [°C] 図 3. 昇温過程におけるネマチック相の温度範囲

て極端に不安定化したことを示唆している。Gaussian 09 [6] (B3LYP/6-31G\*)を用いて分子構造の一部の構造最適化を行ったところ、1 では側鎖がベンゼン環と同一平面上に存在する配座が安定であるのに対して、2 では側鎖がベンゼン環と同一平面上にない配座が安定であり、分子の平面性の低下が液晶相の消失を引き起こした要因であると考えられる[7]。

また、側方置換基としてフッ素を導入すると液晶相温度範囲の拡大 (2 → 6,3 → 4) および縮小 (1 → 5) の両方が 確認できた。前者については、フッ素導入によって分子のファンデルワールス力が減少することで、分子のパッキングが 妨害され液晶相が安定化されたためだと考えられる[8]。一方、後者については、C-F 結合に由来する双極子モーメントが 分子短軸方向に誘起され、ニトロキシドラジカルに起因する双極子モーメントと打ち消しあい、誘電異方性が低下するこ とで、液晶相が不安定化したためだと考えられる。以上の結果から、液晶相の安定性には分子の立体構造と双極子モーメ ントの異方性の両方が大きく影響することが明らかになった。

#### 4.今後の展望

ここまでの研究において室温域において安定な液晶相を示すニトロキシドラジカル化合物が得られなかったのは、液晶 相の安定性が高くなったものの結晶相の安定性も高くなったために、融点の上昇や液晶相の温度範囲の縮小が起こってい ることが、主な問題であると考えられる。そこで、今後はこれまでに合成された上記の純有機常磁性液晶を二つ以上組み 合わせて、液晶相の安定性はそのままにして、結晶相の不安定化を誘起することができる混合物の作製について検討する。

また、今後の純有機常磁性液晶の展開としては、ナノ・材料の観点からインテリジェントマイクロ構造材料に応用でき るのではないかと考えている。つまり、流動性・秩序・磁場応答性が結合して、様々な動きを遠隔操作できる材料として 磁場による内容物の輸送・混合・放出に加えて、磁場で光の進む方向をスイッチングすることができる磁場制御光スイッ チなどのイノベーション創出を起こす可能性がある。具体的には、以下の3点が期待できる。

- 1. NO 基は抗酸化作用を示すため、DDS の担体として用いることで、通常患部に達する前に酸化されて分解するよう な薬剤を運ぶことができる磁気誘導 DDS が達成できる。
- 2. 担体に金属元素を用いないため、資源の枯渇の心配が少なく、元素戦略的に望ましい。
- 3. 有機物等を溶解できる流体であるため、さらに機能を付与できる可能性を持つ。

#### REFERENCES

- (1) J. S. Sander et al., Adv. Mater. 24, 2582 (2012).
- (2) A. Fernandez-Nieves et al., Phys. Rev. Lett. 99, 157801 (2007).
- (3) M. Yoshida et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 46, 1749 (2008).
- (4) N. Ikuma et al., Angew. Chem. Int. Ed., 43, 3577 (2004); R. Tamura et al., J. Mater. Chem., 18, 2872 (2008).
- (5) Y. Uchida et al., J. Mater. Chem., 18, 2950 (2008); Y. Uchida et al., J. Am. Chem. Soc., 132, 9746 (2010).
- (6) M. J. Frisch et al., Gaussian 09, revision A.1; Gaussian, Inc.; Wallingford, CT, (2009).
- (7) L. G. Kuz'mina et. al., Crystallogr. Rep., 55, 786 (2010).
- (8) B. E. Smart, J. Fluor. Chem., 109, 3 (2001)



# エタノールアミンの特異な性質を利用した エステルからのアルデヒド合成

# 喜多祐介\*

## Aldehyde Synthesis from Esters Using Specific Feature of Ethanolamine

## Yusuke Kita\*

The development of efficient synthetic method of aldehyde is attracting much attention in synthetic organic chemistry. Among the existing synthetic method of aldehyde, reduction of esters is one of the most attractive methods because of the availability of esters. Based on our previous report, in which zinc cluster catalyzed direct oxazoline formation from ester and ethanolamine, we developed that esters were reduced by sodium borohydride in the presence of stoichiometric amount of ethanolamine to afford corresponding aldehydes via oxazoline hydrolysis.

## 1. はじめに

アルデヒド類は芳香族、脂肪族ともに、医薬、農薬、香料等を合成するにあたり炭素骨格を形成するためのビルディン グブロックとして、広く用いられる重要な合成中間体である。しかしながら、アルデヒド類を合成するための従来法の多 くは、ハロゲン化合物やアルカリ等の副原料を化学量論量以上必要とする古典的な有機合成反応であり、低収率、廃棄物 処理、適用可能な基質に制約がある等の問題がある。したがって、適用範囲の広い合理的な合成法の開発が長い間望まれ てきた。エステルの還元によるアルデヒド合成は、天然からのエステルの入手容易さからアルデヒド合成として合理的で ある。古典的な手法として、水素化ジイソブチルアルミニウム(DIBAL)を用いた反応があるが、多量の廃棄物が生じるだ けでなく、多くの場合過還元が進行しアルコールが得られることが知られている。近年、遷移金属触媒を用いてエステル のヒドロシリル化を行うことによりシリルアセタールを中間体として生じ、得られたシリルアセタールを加水分解するこ とでアルデヒドが合成できることが報告された。このように、それ以上還元が進行しない中間体を経由することで効率的 なアルデヒド合成を達成できると期待できる。そこで、モノエタノールアミンとエステルとの反応によるオキサゾリン合 成に着目した。オキサゾリンを還元すると、*N O* アセタールが生成するが、このアセタールはこれ以上の水素化を受けな いと期待でき、原理的に過還元の進行しない系となりうる。われわれの研究室では、亜鉛四核クラスターが本反応を効率 的に触媒することを見出しており<sup>(1)</sup>、本触媒系を用いたオキサゾリン合成とオキサゾリンの還元を組み合わせることでア



Previous work: Direct conversion of esters to oxazolines catalyzed by zinc cluster



🗵 1. Working Hypothesis for Direct Synthesis of Aldehydes from Esters via Oxazoline Hydrolysis

#### 2. オキサゾリンの水素化

われわれは、ハロゲン架橋イリジウム二核錯体を独自に合成しており、本触媒が種々の複素芳香環化合物の不斉水素化 反応に対して高い触媒活性を有していることを報告している<sup>(2,3)</sup>。本触媒系を用いて、2-phenyloxazolineの水素化の検

2014年3月17日受理

専攻機能物質化学領域)

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー(大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成

討を行った。BINAP 配位子を有するイリジウム二核錯体を用い、1,4-dioxane 溶媒中、水素圧 30 bar で 100 ℃、16 時間 反応させたところ、目的とした N,0-アセタールは得られず *N*-benzylethanolamine が収率 73%で得られた(式1)。これは、 系中で *N*, *O*-アセタールが開環するためであると考えられる。すなわち、*N*, *O*-アセタールが開環することで生成するヒド ロキシイミンがさらにイリジウム触媒により水素化されることで *N*-benzylethanolamine が得られるという機構である。 イリジウム触媒を用いて種々反応条件を変えて検討を行ったものの、開環した生成物が得られるのみであり目的とする *N*,*O*-アセタールは得られなかった。



### 3. 水素化ホウ素ナトリウムによる還元

イリジウム触媒による水素化では*N,O*アセタールへの還元が困難であったため、様々な還元剤を用いて検討を行ったところ、水素化ホウ素ナトリウムによりオキサゾリンが還元されることが明らかとなった(式2)。 予想通り、過還元が進行した生成物はまったく得られなかった。したがって、われわれが報告している亜鉛四核クラスター触媒によるオキサゾリン



合成と組み合わせることにより、段階的にではあるがエステルからアルデヒドを合成することが可能になったと言える。 次に、本系をエステルからのアルデヒドのワンポット合成へと展開した。エステルとエタノールアミンを水素化ホウ素 ナトリウム存在下で反応させることにより、オキサゾリンを系中で発生させ、生成したオキサゾリンを還元しN,0-アセ タールが得られると期待した。まず、亜鉛四核クラスターを触媒として用い検討を行ったが、オキサゾリンが得られるの みであった。そこで、種々検討を行ったところ、エタノールアミンとして窒素上にメチル基を持つものが必要であり、触 媒として塩化銅(I)を用いた場合に目的とする *N,0*-アセタールが生成することを GC-MS により確認した(式3)。また、 加水分解することによりアルデヒドが生成することも確認している。



## 4. まとめ

本研究では、エステルからの直接エステル合成反応に対してエタノールアミンを添加することにより、過還元を抑える ことができることを明らかとした。これは、エステルとエタノールアミンが反応することでオキサゾリンが形成すること が鍵となっている。今後、ワンポット合成の条件最適化を行い、より効率的な系の探索を行う。また、オキサゾリンを経 由するため、炭素求核剤を作用させることによりエステルからのケトン合成へと展開する予定である。

#### REFERENCES

- (1) T. Ohshima, T. Iwasaki, K. Mashima, Chem. Commun. 2006, 2711-2713.
- (2) A. Iimuro, K. Yamaji, S. Kandula, T. Nagano, Y. Kita, K. Mashima, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 2046-2050.
- (3) Y. Kita, A. Iimuro, S. Hida, K. Mashima, Chem. Lett. 2014, 43, 284-286.

# 特定課題研究

# 水素を新しいエネルギー源とする新領域の構築

樋 口 芳 樹

研究代表者: 樋口 芳樹 (兵庫県立大学大学院生命理学研究科・教授) コアメンバー: 折茂 慎一 (東北大学金属材料研究所・教授) 福谷 克之 (東京大学生産技術研究所・教授) 森永 正彦 (豊田理化学研究所・フェロー) 松本 満 (豊田中央研究所・主任研究員) アドバイザー: 八木 達彦 (静岡大学・名誉教授) 田中 一英 (名古屋工業大学・名誉教授)

水素は,燃焼させてエネルギーを取り出した後,水(H<sub>2</sub>O)しか生ぜず,且つ,その存在量は無限に近い ことから理想的なエネルギー源である.しかし,水素分子単離には多大なエネルギーが求められるため, 新しい発想が必要である.さらに,水素を実利用するためには,水素の単離(あるいは合成)に加えて, 保存(貯蔵),運搬,分配および最終的な利用(燃焼)の各段階における現時点での問題点を再考察するこ とが重要である.本特定課題研究では,物理,化学,生物分野における水素に関わる基礎および応用研究 の実体を理解し,上記の課題を解決するための新しい提案を掲げることを目的とする.

#### 研究会の発足に向けた準備会合(平成25年4月10日,豊田理化学研究所)

参加者:樋口芳樹,八木達彦,井口洋夫(豊田理化学研究所・所長),

砥綿真一(豊田中央研究所・主席研究員),石川宣勝(豊田理化学研究所・常務理事),

青木博史(豊田理化学研究所·事務局長)

上記の目的を達成するため,研究代表者とコアメンバー(および候補),さらに数名の関連研究者による 準備会合を開催した.会合では,八木達彦が生物のもつ酵素・ヒドロゲナーゼについて,その発見から酵 素学的および生化学的研究の歴史について紹介した後,代表の樋口芳樹が構造化学的な研究成果について 説明し,研究会発足のための話題提供を行った.また,参加者が,水素の基礎物理,物性,化学(錯体合 成化学),応用利用(貯蔵,運搬)分野における研究者の名前を挙げ,コアメンバー追加候補者について議 論・相談等を行った.

本準備会議での討論を受けて、コアメンバー追加候補者の、東北大学・折茂慎一教授(水素貯蔵)、東京 大学・福谷克之教授(水素物性)の研究室に伺い研究会の趣旨説明を行った.また、ブリティッシュコロ ンビア大学・百瀬孝昌教授(水素の物理)が来日されている機会を利用して同じく趣旨説明を行った(事 務局の青木).

#### 第1回研究会(平成25年8月22日,学士会館)

参加者:樋口芳樹,折茂慎一,福谷克之,森永正彦,八木達彦,田中一英,深井有,井口洋夫,松本満, 石川宣勝,青木博史

本特定課題研究に係わる基盤技術(酵素・ヒドロゲナーゼを活用した水素製造,水素貯蔵,水素物性) の現状と課題を関係者間で共有・討議し,また,今後の研究会の進め方を討議し,第2回の主題を決めるこ とを目的とした.まず,井口所長が水素に関わりをもつようになった歴史的経緯を説明した.

その後、代表者の樋口が、生物酵素・[NiFe]ヒドロゲナーゼの特徴、分類および構造と機能の関係についてこれまでに明らかになってきたことを紹介した. [NiFe]ヒドロゲナーゼには、分子量9万の分子中に 「H<sub>2</sub>←→2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>」の反応を触媒するNi-Fe活性部位(2核金属錯体)、基質の「H<sub>2</sub>」が運ばれるガスチャ ネル(疎水性トンネル)、分解で得られた「e<sup>-</sup>」や「H<sup>+</sup>」が運ばれる電子経路(通常、鉄 – 硫黄クラス ター)やプロトン経路(水素結合ネットワーク)を部品としてもつ. 酵素に代わる人工触媒を構築するに はこれらの部品を組み込んだ総合システムを考えなくてはならない. 常温常圧では、酵素に勝る効率を有 する触媒はないものの、酵素は熱耐性や酸素耐性が弱いことが知られていた. しかし、最近見出された酵 素には、熱耐性および酸素耐性をもつものがあり、その「しくみ」について構造化学的研究から明らかに なってきたことを説明した. 今後は、水素活性化機構の理解から高効率モデル化合物の設計や酸素耐性機 構の確立等が大きな課題であるとした.

八木達彦アドバイザーは、これまでの国内外のヒドロゲナーゼ研究者による酵素学的、分光学的、構造 化学的および物理化学的実験結果を基にヒドロゲナーゼの触媒反応機構について説明した。2013年にハン ガリーで開かれた国際ヒドロゲナーゼ会議で発表した内容をさらに精査・改訂したものである。この反応 機構は、ヒドロゲナーゼがもつ水素の分解合成反応のみならず、水素 – 重水素交換反応やオルソーパラ水 素の変換反応をも加味した理論である。

折茂慎一コアメンバーは、水素貯蔵物質の開発に重要な役割を担うと思われる高密度水素化物について の材料科学的研究について紹介した.現在研究中の軽量金属や特異なナノ構造を含む新水素化物と,それ らの高密度水素化合物からの水素の脱着反応の特質についてのマイクロ波プロセスを説明した.金属の電 気陰性度が大きくなれば脱水素温度は低温化する.また、金属が重くても価数が大きければ多くの水素を 取り込むことが可能であるとのことであった.研究室で合成に成功した、ペロブスカイト型水素化物 (LiNiH<sub>3</sub>) について、それらの電子構造と水素の吸着との関連についての研究を紹介した.また、リチウム 高速イオン伝導の機構解明に関する研究についても講話した.

福谷克之コアメンバーは、水素の関わる表面反応についての物理学的な研究について紹介した.水素の 合成 (H + H  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>) やオルソーパラ変換 (o-H<sub>2</sub>  $\leftarrow \rightarrow$  p-H<sub>2</sub>)の反応が進行するには第3体(の表面)が必 須である.反応過程には、第3体の表面での水素の解離吸着の後、会合脱離に関わる活性化障壁を超えるこ とが必要である.本講話では、Pdのナノ粒子の水素吸収特性について説明した.これらの物理現象を詳細 に調査する研究手法の開発も手がけており、レーザー共鳴分光法や核共鳴分光法を用いて物質表面で起こ るオルソーパラ水素の変化反応や物質等の内部における水素の挙動を観察できるという.

深井有アドバイザーは、赤松秀雄先生が「水素エネルギー読本(1982)」の「はしがき」で書かれた文章 を水素エネルギーとそのシステムの理念が極めて平易に書かれていると紹介した.それらは、(1)水素エ ネルギーとは水素に託されたエネルギーである、(2) 太陽の光や熱で水を分解して水素を作ることができ れば永遠の燃料が保証される、(3) 水をエネルギー源とする水素エネルギーシステムは世界の平和の保証 につながる、の3点である.現在のCO<sub>2</sub>排出量の増加が、地球温暖化の原因であるとするIPCCの発表後、 水素エネルギー研究の方向性が捻じ曲げられたとの認識を示した.今後、IPCCの気候予測の不合理性を指 摘し、この100年の気温上昇の主要因は、「CO<sub>2</sub>の増加」でなく「宇宙線の減少」等他の原因によるもので あることを精査し、CO<sub>2</sub>の排出制約を廃したエネルギー政策を再構築し、水素エネルギーを位置づけるべ きであると提言した.

水素には、その利用技術の実用化の他にその利用意義についての問題も残っている.多様な分野の研究 者が様々な方向から水素をとらえ議論することに意義があるという趣旨に則り今後の研究会を進めていく ことで合意を得た.

### 第2回研究会(平成25年12月4日,豊田理化学研究所)

参加者:樋口芳樹, 折茂慎一, 福谷克之, 森永正彦, 八木達彦, 井口洋夫, 田中一英, 深井有, 松本満, 山口兆 (大阪市立大学・特任教授), 北川禎三 (豊田理学研究所・理事), 臼杵有光 (豊田理化学研究所・シニアフェロ-), 森川健志 (豊田中央研究所・主席研究員), 竹田康彦 (豊田中央研究所・主席研究員), 光川典宏 (豊田中央研究所・主任研究員), 田中洋充 (豊田中央研究所・主任研究員), 石川宣勝, 青木博史

招待講演者:巽和行特任教授(名古屋大学),沈建仁教授(岡山大学),南後守特任教授(大阪市立大学)

水素製造に向けての周辺分野の勉強会を目的として、コアメンバー以外の研究者の講演会を開いた.具体的には、自然界の生物活動による光合成システムの基礎研究(沈建仁・岡山大学教授)、水素生成を目指した人工光収集システムの構築研究(南後守・大阪市立大学特任教授)および還元系酵素の活性部位モデル錯体合成研究(巽和行・名古屋大学特任教授)についての講演会を開催した.

沈建仁先生は,光合成において,光エネルギーを利用して水を分解し,酸素分子および4個のプロトンと 電子を生成する反応(明反応)を触媒する酵素・光化学系Ⅱ(PSⅡ)の生化学およびX線構造化学について 講演された.

PS II は38種のタンパクよりなる総粒子質量700 kDaの巨大複合体で,光エネルギーを受け取ると分子中 央のクロロフィル対のうちの一方の電子が励起され,その電子は近くのクロロフィル,フェオフィチンを 通ってキノンプールに運ばれ,その後電子伝達体を経てPS I に供給される.電子を失った中心のクロロ フィルは,近傍のチロシンから電子を奪い,そのチロシンはマンガンクラスターから電子を奪う.最終的 には、マンガンクラスターが水から電子を奪うことにより2個の水分子は酸素1分子と4個のプロトンと電 子に分解される.沈先生等のグループは、好熱性ラン藻から得られたPS II について1.8 Å分解能のX線結 晶構造解析に成功し、世界で初めてマンガンクラスターの詳細な構造を明らかにされた.マンガンクラス ターは4個のMn、5個の酸素および1個のCa原子から構成され、ゆがんだ椅子型の構造をもつ.現在、理 論科学計算も駆使して、クラスターで進められる水の分解反応機構を研究されている.

今後は、PSⅡのマンガンクラスターをまねたモデル化合物の合成法の開発やPSⅡで得られる電子をヒド ロゲナーゼに渡して水素発生させるためのデバイス開発などが応用利用のための大きな課題である. 南後守先生は、光合成のアンテナ系と電子伝達系をシームレスに融合した人工の光合成システムの構築 を目標とした研究についての長年の成果を講演された.主に光合成系タンパク質で集光の役割を担ってい るクロロフィル含有アンテナタンパク質(LH2,LH1-RC,およびその混合)を基板上に再構築してその集 光能力を上げるための工夫を研究されてきている.またクロロフィル以外にカロテノイドを添加すること により、短い波長の光を効率よく吸収する系の構築に成功されている.再構成したアンテナタンパク質集 合体を基板上に集積させる場合には、その配向や密度が重要となる.タンパク質のN末端やC末端にアミ ノ酸の一つである、ヒスチジンタグを付け、それを基板上にアンカーとして固定することによりアンテナ タンパク質の配向を制御させてその集光効率を調べられている.さらに、人工膜中にアンテナタンパク質 を集積させた場合には配向・密度とも良質の集光系が構築されることを見出されていた.

異和行先生は生物酵素の金属酵素クラスター活性中心類似化合物の合成を最終目的に、それらの生物無 機化学的研究を展開されてきた。今回は、特に窒素固定に重要な酵素・ニトロゲナーゼの活性部位のモデ ルの合成についてのご研究をまとめて講演された。ニトロゲナーゼは非常に特異な金属クラスターである、 P-クラスターとFeMo-コファクター(FeMoCo)をもつ。P-クラスターは電子伝達のみを、一方、 FeMoCoはN<sub>2</sub>分子を分解して最終的にはアンモニアを生成する。P-クラスター(8Fe-7S)について、 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-Fe-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を出発原料として同様な骨格をもつ化合物の合成に成功された。しかし、メスバ ウアー分光法で測定したところ、P-クラスターとは異なるスペクトルを示した。次に末端のNをチオラー トに置き換え、天然のものに近いスペクトルを与える化合物の合成に成功された。P-クラスターは酸化す ると中心部分のFe-S結合が切れることから、本酵素の電子伝達ではクラスターの構造変化が起こると期待 できる。一方、FeMoCo(Mo<sub>7</sub>Fe<sub>9</sub>S)は、当初のX線解析結果では中心部分は空洞とされていたが、2002 年の高分解能結晶解析の結果、ある原子が1個配位していると報告された。錯体化学からは炭素とする考え が有力だが、構造化学的には、C,N,Oのどの原子であっても構わない、実際の触媒反応はMoで行われてい るのではないかと提案された。

今回の講演会は、水素を生成するための応用技術に結びつく基礎研究が中心であった。今後は、水素の 利用に関わる専門家による講演会を企画すると共に、実際の利用に向けた企業の取り組みを実地見学する 企画を計画することとした。

#### 第3回研究会(平成26年3月4日, JX日鉱日石エネルギー株式会社 海老名中央水素ステーション)

参加者:樋口芳樹,折茂慎一,福谷克之,森永正彦,八木達彦,田中一英,松本満,

石橋善弘(豊田理化学研究所・理事),石川宣勝,青木博史 講演者:立石大作氏(JX日鉱日石エネルギー株式会社)

JX日鉱日石エネルギー株式会社の研究開発企画部・水素事業化グループは、2015年の水素燃料電池自動 車の利用に向けて、水素ステーションの設置準備を着々と進められている。海老名水素ステーションでは、 立石大作氏により、水素トレーラー(設置済み)、トレーラー内部のカードル、水素圧縮機(5段階での圧 縮システム)、蓄圧機(4連×3列=12本の水素ボンベ)、充填機、水素燃料電池車のモーター部分について の説明を受けた。また、建物の構造やガソリン充填施設との区分け、水素濃度計、火炎センサー、過流防 止弁などの安全装置についても実地で詳しく説明された.その後,海老名商工会議所3階大ホールにて立石 氏にご講演をお願いした.

講演タイトル:燃料電池車普及に向けた水素インフラ構築への取組み

講演は,(1)行政・業界の動向,(2)JX日鉱日石株式会社の取組,(3)この後の課題の3部構成であった. 1. 行政・業界の動向の紹介

2009年7月に水素供給・利用技術組合(HySUT)が設立された.本組合は、水素エネルギー利用のため の実証実験を通じて、社会的受容性と事業成立のための課題を解決することを目的とする.2009年9月に は、世界自動車8社が、「2015年よりFCV(燃料電池車)の普及開始」を宣言した(2013年のモーター ショー等では、トヨタ自動車、本田技研工業、日産自動車等が燃料電池車のコンセプトカーを発表した). 2010年6月にはエネルギー基本計画が閣議決定された.当面、水素は化石燃料等から調達するが、将来は CO<sub>2</sub>を排出しない水素製造技術(自然エネルギーからの転換も含む)の確立を急ぐと共に、家庭用燃料電 池の市場拡大を図り、またFCV普及のための水素インフラの整備を支援する.基本計画の「見直し案」は 今年度内に閣議決定される予定である.2011年1月には、日本の自動車メーカーや水素供給事業者らに よってFCV・水素普及の共同声明が出された.それらは下記3点である.(1)東京、名古屋、大阪、北九 州の4大都市圏での一般ユーザーへのFCVの販売、(2)2015年までに国内に100カ所の水素供給インフラ の先行整備、(3)大幅なCO<sub>2</sub>排出量削減に向けて上記2点の整備に各社共同で取り組む.日本国内の NEDOの実証水素ステーションは既存14カ所、新規3カ所があり、2013年度における水素ステーション建 設の国の補助金は45億円9千万円であった.2015年までには、4大都市圏に100カ所設立の予定である.

水素の運搬(トレーラーの開発), 圧縮(70 MPaのFCV車内タンクへの充填のために82 MPaまで加 圧), 蓄圧(加圧水素の備蓄), 充填(FCV車)の実証実験を開始した.水素製造は, 既存の製油所での水 素生成を念頭にするが,実証実験では,水素をガス供給業者から購入して進めている(インフラの実証実 験).海老名(オフサイト),神の倉(オンサイト)等6カ所で運用実績があり,海老名SSと神の倉SSは, 日本初のガソリン・水素一体型サービスステーション(SS)として実証実験が行われている.

3. 課題.

下記のような課題を示された.建設コストについては,現在の6億円/SSを2億円以下まで下げる必要が ある.安価な外国製部品の調達を可能にすることが重要である(現在では過重な安全基準なので,規制緩 和が必要).ステーションの建設のためには,現在の法律では広大な敷地が必要であり,敷地面積が足りな い.従って,これについても規制緩和が必要である.建設時間の短縮も重要であるため,工場組立式の装 置・設備にして,現地SSでの建設工期を短縮していきたいとのことであった.安全対策については,下記 システムを開発した.それらは,水素漏れ早期検知計,地震計,耐震設計,消火・散水装置,インター ロック,水素逆流防止弁,火災センサー,水素センサー,緊急停止スイッチ,アース,緊急離脱カプラー, 過流防止弁,トレーラー等固定装置,溶栓弁の改良開発などである.水素の品質の確保のためには新しい 触媒の開発が,また,水素計量器の精度の維持管理(kg単位で販売の予定)の確立も急務である.さらに 広く社会に受け入れられるために,子供も対象となる各種イベントの開催を行っている.

水素利用の将来像,特に水素の運搬方法の確立は重要である.有機ハイドライド(メチルシクロヘキサン←→トルエンの相互変換)を利用した水素の運搬は既存インフラを利用できることから,今後の可能性 を探る段階であるとのことであった.そのためには,より高効率の水素媒体の開発も急務である. これら3回にわたる研究会や見学会を通して、今後、当課題研究では、大学研究機関がどのような基礎的 および応用研究を展開していく必要があるかを議論していく、例えば、上記の水素脱着反応も含めて、よ り高効率な水素触媒の開発に資する基礎的研究を模索したい、そのために来年度は、水素の物理等の基礎 的な研究や新規燃料電池の開発、さらには水素貯蔵などに関わる応用研究についての勉強会を開催してい く予定である. 第4回豊田理研懇話会報告

# 0 はじめに.

本稿は第4回豊田理研懇話会(2013年5月6日)の報告である.懇話会では「数学の研究と醍醐味について」という題で第1著者(森)が、「abc予想について」という題で第2著者(山下)が非専門家向けの講演を行った.以下,第1節で前者について第2節で後者について講演内容の概要を述べる.懇話会の報告書という都合上,両講演を1つの記事にまとめることになった.なお,本稿は第2著者が書いた.第1節の内容について不正確な点などがあればその責任はすべて第2著者にある.

# 1 第1講演「数学の研究と醍醐味について」.

第1講演は以下の構成をとった:

- 1. そもそも数学は必要か?
- 2. 数学とは何か?
- 3. 数学は役に立つ?
- 4. 数学研究について.

# 1.1 「そもそも数学は必要か?」

まず,自動車を例にとって70~80年代以降コンピュータ制御が始まり,現代ではハイブ リッド車・電気自動車などのコンピュータの役割がますます高まったこと及びコンピュータ制 御の中身についても CPU に特化した機械語から汎用プログラム言語に時代が移ったことなど, 数理科学の役割が増大していることを説明した.

次に「コンピュータですべて計算できるのではないか?」つまりコンピュータがあれば「数 学」を研究する必要がないのではないかという"極端な"疑問を出し,アルゴリズムを作ること やアルゴリズムを改良することは理論を研究することによって生まれるということ及び近似の 誤差評価やそもそも解が存在するか否かを知るためにも理論が必要である,とその"極端な"疑 問に(具体例を交えて)答えることで数学を研究することの必要性を浮かび上がらせた.

# 1.2 「数学とは何か?」

まず、日本語では「数学」は文字を見ると「数の学問」であるかのような誤解を与えるが、数 を研究する分野(数論)は数学の中の1分野であり、数以外を研究対象にする数学の分野もある ことを述べ、英語の「mathematics」はギリシャ語の「学ぶこと」に由来しているので、日本語 で「数学」と聞いたときの印象と英語を母語にもつ人が「mathematics」と聞いたときの印象は 違うのではないか、ということを指摘した.

次に,数学は真理へ至る4つの道を指し「算術」は数を「幾何」は形を「音楽」は調和を「天 文学」は神々の営みをそれぞれ解明する,という山口佳三氏(北海道大学)による説を紹介し,一

<sup>1</sup>京都大学数理解析研究所

<sup>2(</sup>株) 豊田中央研究所/京都大学数理解析研究所

つの方法だけが真理に至る道ではないことを述べた.そして,数学に(大きな)分野として「代数」「幾何」「解析」の3分野があることを(より深い歴史には踏み込まず)歴史を念頭に次のように紹介した.初等数学において学ぶ「式の計算」や「方程式」は16世紀のインド・アラビア数字に起源をもつ「代数」という分野になった.代数の現在の便利な記法に至るまで人類は長い時間がかかったことも具体例を挙げて述べた.初等数学において学ぶ「平面図形」や「空間図形」は紀元前4世紀のユークリッドの原論や17世紀のデカルトによる座標の導入に起源をもつ「幾何」という分野になった.初等数学において学ぶ「関数」や「確率・統計」は17世紀のニュートン・ライプニッツによる微積分に起源をもつ「解析」という分野になった.そして、これらの分野は無関係ではなく密接に結びついていること(一つの方法だけが真理に至る道ではないこと)を,例えばポワンカレ予想は「幾何」の予想だけれどもペレルマンの証明は「解析」の手法をふんだんに使ったことや,自分自身も「幾何」のある問題を「代数」を使って解決し、その後別の人が「解析」を使って別証明を与えたことなど例を挙げて説明した.

## 1.3 「数学は役に立つ?」

応用は数学という樹木に実る果実であるという言葉を紹介し,果実をとることにばかり目が いくと樹木が育たないこと,いわゆる「純粋」系の研究をするということはこの先数十年数百年 単位で人類の未来のために今「種蒔き」をしていることにあたる、と説明した.

次に「代数」「幾何」「解析」でそれぞれ実際にどのように現実世界で役に立っているのかの 例を次のように紹介した. 「代数」では有限体上での代数幾何学を用いると情報を信号で送る ときの誤り訂正符号における効率の良い符号ができることを紹介し,もともと有限体も有限体上 での代数幾何学もいわゆる「純粋」系の研究者によって応用を念頭に置かない純粋な理論的興 味から生まれたものであるが,それが数百年後に現実に役立つ技術に応用されたということを 注意した. 「幾何」<sup>3</sup>ではリーマン幾何学が一般相対性理論を記述する言語を与えた. 現在 GPS による位置認識は一般相対性理論的効果を考慮に入れないと1日概算で12キロメートルずれ る. 「解析」ではフーリエ変換の理論により,医療機器の MRI の原理を説明した. 他にも,「代 数」では RSA 暗号,「幾何」では DNA の結び目の記述,「解析」では金融商品のデリバティブ の価格計算 (確率微分方程式を考案した伊藤清氏 (京都大学) は「ウォール街で最も有名な日本 人」と呼ばれている) など枚挙に暇がない.

## 1.4 「数学研究について」

まず角の3等分問題や円積問題、ミレニアム問題などの数学の問題や予想の具体例について 軽く触れた.次に「数学の研究成果」について、定理は一旦確立したらずっと定理のまま残るこ と、工学分野で言えば「新手法の発見」に相当すると言うこともでき、論文の引用寿命も数十年 は普通で百年を超えて引用される論文もあることを指摘した.「数学研究のなされ方」につい て、実験系とは異なりどんな大問題も1人で取り組むことが可能であることを述べ、研究対象は 人から見えず、理解者及び共同研究者の重要性についても指摘した.

最後に「アイデアを求める姿勢」について 1.工業デザインと数学的アイデア 2.印象派絵画 と代数幾何,の間の類似性を以下のように指摘した.前者では,建築家フラーの「デザインの美 は直接求めるものでなく,問題解決の結果として得られる」及び「問題の解決に向けて励んで いるとき美感など意識したことがない.しかし,作業の後で,解答が美しくなかったらどこかお

<sup>3</sup>実際の講演では時間の都合上この部分は省略した.

かしいことを私は知っている」,数学者ヴェイユの(数学のアイデアとは何かという質問に対す る答えとして)「数学のアイデアは定義出来ないが,論文の中で見ればわかる」(アイデアはど んな人に浮かぶのかという質問に対する答えとして)「アイデアなしで研究を続けられる人だ」 という言葉を引用して説明した.後者は、「光」を描こうと試みた画家モネが「光」を直接描く ことはできないので朝光の大聖堂,曇りの日の大聖堂,日没の大聖堂のように色々な状況下での 大聖堂を描くことで間接的に「光」を描くことをした、ということと数学者グロタンディークに よって得られた概型(スキーム)がアイデアとして似ている、ということを説明した.

# **2** 第2講演 [abc 予想について].

第2講演は以下の構成をとった:

- 1. abc 予想の "感覚的な" 理解,
- 2. abc予想の正確な主張,
- 3. abc 予想の強力さ,
- 4. 望月新一氏の証明の方針.

## 2.1 abc予想の"感覚的な"理解.

本講演は非専門家向けであるため、"感じをつかんでもらう"ことを優先して abc 予想の主張 の意味するところを感覚的に説明することから始めた.まず、整数の間の「足し算」と「掛け 算」の間の関係は極めて複雑であることを次のように説明した.紀元前から知られているよう に、任意の自然数は素数の積の形に一意的に表せるため、素数は掛け算について"原子"のよう なものと思える.そこで整数  $a \ge b$ の両者の素因子(つまり掛け算についての情報)が分かって いても、足し算をしたa+bの素因子がどうなるのか(専門家でも)よく分からない.つまり、「足 し算」をすると「掛け算」についての情報がどう変化するのかよく分からない.具体例を挙げ ると、整数  $2^n \ge -1$ は、それぞれ「 $2 \ge n$  回掛けた数」「素因子のない数」として掛け算の視点で の情報はよく分かっているものである.ところが、それを足した  $2^n - 1$ がいつ素数になるのかも 分からないし、まして素因子なども分からない. $2^n - 1$ が素数になるときメルセンヌ素数が有限個か無限個かも未解決の問題である(因みに 2013 年 1 月に分散コ ンピューティングにより 48 個目のメルセンヌ素数が発見された).

「足し算をすると掛け算の情報がどう変化するのかよく分からない」ということについて具体的な計算で説明したあと, abc予想の"感覚的な"理解として,「足し算」と「掛け算」の間にある複雑な関係の深い奥にある, ある種の規則性を定式化したものである, と説明した. 補足として, 足し算した数の素因数分解が厳密に予言できるのではなく, (適切な意味で有限個の例外を除いて)素因数分解の形が限定されてくる, という主張であると説明した.

## 2.2 abc予想の正確な主張.

オエステルレとマッサーによって定式化された abc 予想の主張は以下の通り: 「任意の正の 実数  $\epsilon > 0$  に対して a + b = c を満たす互いに素な整数の 3 つ組 (a, b, c) は有限個の組を除いて

 $\max(|a|, |b|, |c|) \leq (abc \, \epsilon \, \text{割る 素数} \, \mathcal{O} \, (1 \, \oplus \, \mathcal{O}) \, \overline{\mathfrak{h}})^{1+\epsilon}$ 

を満たす.」ここで、「任意の正の実数 $\epsilon > 0$ 」云々は右辺の括弧の中をちょっとだけ大きくしている、という気持ちである.こういう表現に慣れていない人は、感覚的に理解するためにはだい

たい右辺の  $(1+\epsilon)$  乗は無視して構わない (素朴に $\epsilon = 0$ とすると反例があるので補正をしているという気持ちである). ここで, a, b, cの3つともがそれぞれ何か素数の高い冪で割り切れていると, 右辺は非常に小さくなるため, その不等式を満たさない例外的な3つ組になりやすい. 予想の主張は, そのような例外的な3つ組は有限個しかない, つまりa, b, cの3つともがそれぞれ何か素数の高い冪で割り切れるようなことは有限個の例外しか起きないだろう, ということであり, これが前節で「(適切な意味で有限個の例外を除いて)素因数分解の形が限定されてくる」と説明したことである.

# **2.3** abc 予想の強力さ.

「(適切な意味で有限個の例外を除いて)素因数分解の形が限定されてくる」という主張を聞 くと,例外を許す上に素因数分解をはっきり予言できるわけではなく形が限定されてくる,とい うことで控えめな主張のように感じることもできるが,これは非常に強い主張でることを説明 した.具体的には,有限個の指数を除くフェルマー予想が abc 予想から容易に示されることを説 明し,他にもロスの定理,モーデル予想(ファルティングスの定理),シュピロ予想(未解決),曲線 の場合のヴォイタ予想(未解決)などのディオファントス問題において重要かつ深遠な定理・予 想が abc 予想から導けることを説明した.

# 2.4 望月新一氏の証明の方針.

望月新一氏 (京都大学数理解析研究所) によってアナウンスされた証明の方針を大雑把に (非 専門家向けに) 説明した. 詳細は本稿では割愛する.

注:本稿を執筆時点 (2013 年 6 月) で望月新一氏の論文は詳細の点検が完了したというニュース は未だ耳にしていない.豊田理研懇話会において望月新一氏によってアナウンスされた証明の 方針を説明したことは, 2013 年 6 月現在においてその証明の正しさの主張や保証をするもので はない.

## 全体のまとめ.

第1著者による最初の講演において,豊富な具体例で(1)近年数学及び数理科学の重要性はま すます高まっていること(2)数学には(大きな)分野として「代数」「幾何」「解析」がありそれ らは互いに関係しあっていること(3)符号・暗号・MRI・GPS・デリバティブなど数学及び数理 科学は実生活に極めて役立っていること(4)数学の研究においては他の分野,例えば印象派絵画 の間にも(アイデアの)類似性があることなどを説明した.

第2著者による2番目の講演では, abc予想について (1)abc予想は「足し算」と「掛け算」の 間にある奥深い関係性を表すこと (2)abc予想は強力な主張でありそれから重要かつ深い定理や 予想が従うこと (3) 望月新一氏がアナウンスした証明が正しければその新手法は今後非常に重 要になるだろうことを説明した. 第5回豊田理研懇話会報告

# 「ゲノム(DNA)の偶然と必然」

## 松原 謙一

地球上に満ち溢れている生命に思いを馳せるのは日々しのぎを削る経済や技術や政治・社会の問題と無関係のように思えるかもしれない。然し個人ゲノムの問題が浮上してきて自分のゲノムに 向き合うと、このゲノムという不思議なものに支配されて生きる生命やその中での人間をいやで も考えざるを得なくなる。

ゲノムは安定だが不安定。巧妙精密に出来ているがまちがいだらけ。合理的精巧に働くが実はい ろんな故障を抱えたまま無理に働いている永遠の試作品。そして、その正常は異常と一体になっ ており、異常は正常の一部。

35億年近い地球歴史のごく早いうちに生まれた生命はとてつもない環境の変動にもてあそばれな がら栄えては滅びほろびては新しくなって栄え、また滅び、また新しく栄え…をくりかえしてき た。途方もない変わり者を絶え間なく作り出し、環境の変動によって殆どのものが死んでしまっ ても、その中にいる変わり者からうまく生き残るものを選択して栄えさせる。それがまた滅びま た変わり者が…を繰り返す。この過酷な試練に耐え偶然の力に助けられて生き延びてきた生命は 早いうちからDNAをコピーして新しいDNAを作るゲノム複製系と、DNAを模写してRNAをつくる転 写系と、そのRNAをうまく使ってたんぱく質を作る翻訳系から構成される複合系となった。うま くいったものが子を作ってその成功を伝えてゆく。しかし環境は絶えず仮借なく変動するので、 その子孫がずっと繁栄できるわけではなく、新しい複合系、つまり新生物に絶えず取って代わら れる・…

私たちのゲノムが途方もない変化と選択の産物だということがこのくだくだしい説明のこころで ある。ゲノムが遺伝子を次の世代に伝える際に使うのは個体、ヒトについて見れば個人個人であ り、そこでは今も絶え間なく、しかも途方もない頻度で変異が起こり続けている。その中にはか なり厳しい変異、つまり故障プログラムとなってしまう部分もあるだろう。然し、故障プログラ ムを抱えたまま何とかやってしまう融通性の高い転写系や翻訳系のおかげで私たちは保たれてい るのだ。そこで私の(あなたの)存在を可能にした記録を担い今まさに働いているわたしの(あ なたの)ゲノムDNAを調べようと意欲を燃やす研究者が次々と出てきてもおかしくない。しかも これらの研究から私の、(あなたの)健康を占うことが出来るという……。研究の成果は急速に蓄 積しており、そのおかげで私と、となりのあなたとは似ていながら驚くほど違い、その違いをゲ ノムDNAの「文字配列」、つまりプログラムの違いで明示することができる時代が訪れた。 ゲノムプログラムに不具合があればそれは深刻だ。誰もが、僥倖にめぐまれて今を生きていると さえ言える。ヒトの場合、精子の85%、卵子の75%は障害を持っており受精出来ないし、受 精して細胞分裂を始めたものも、安全なはずの母体の中で半分も無事に育たないとされている。 胎児に育ち始めてからも、発育の途中で駄目になるチャンスが数え切れないほど待ち構えている のだが、その殆どの問題はゲノムDNAの変異に起因するのだと言われている。冷酷にいえば、 変異を作りだし、受け入れ、世代交代を続けてゆくのが生き延びてゆく代償なのだからしかたが ない。反対に、同じ遺伝子の突然変異を持って生まれた二人が、片方は体調不良、他方は何も問 題なく暮らしている例もごく当たり前にある。ゲノムの指令はそれが働く場、つまり自らが作り だしている体の調子や環境に支配されるのだから問題は複雑である。まさに、偶然と必然が私た ちの存在と混然一体になっている・…。それでは私の(あなたの)ゲノムを調べるのはおみくじ を引くのと同じかというとそうでもない。少なくとも、普通に暮してきた人が老化するのに伴っ て次第に顕在化してくるからだの不調を、ゲノムがこれまで抱えながら何とかやって来た故障プ ログラムの問題と、故障をカバーしてきてくれた体調の変化との関係から調べることが出来る時 代に入りつつあるのだ。

ヒトの遺伝子を考える際に「私が元気で暮らしているのは病気の遺伝子を持っていないからだ。 もし悪い遺伝子を持っていれば病気になる」というイメージの人は少くない。「父母由来の遺伝子 には優勢遺伝子と劣性遺伝子があり、それを掛け合わせて対ができると優勢遺伝子の形質が現れ て・…」というメンデルの有名な法則はよく分かっているのだが、その理解には不十分なところ がある。繰り返し述べてきたように、私たちの命をつないでゆく遺伝子はいちいち「良いか悪い か」で選ばれているわけではないからだ。いのちの教育に関してはもう一つ、生命の有為変転を 考えるのがとても大切なのだが、そこで必ず教わるダーウインの自然選択(淘汰)のコンセプト が「ゲノムが一世代の間に、或いは世代を受け継ぐ間にものすごい数の突然変異を作りだしなが ら、殆ど全部死滅することにはおかまいなく、厳しい環境の中で例外的に生き延びるものを選び 続けてきた壮大な実験を繰り返しているのだ」ということを実感する代わりに「ガラパゴスとい う特殊な環境で生きていると異形の生き物たちが育つのだ・…」という矮小化したイメージに 陥ってしまい、自分の存在と関係づけられないことも考え直さなければならない。私は、今から 10年間子供たちにヒトのゲノムのありようを例にとって遺伝と選択(淘汰)の歴史教育を正しく 施すと、この国で生命観の変革が起きるだろうとおもっている。そしてその影響は家庭内で大人 にも及ぶのではないだろうか。

ヒトのゲノムの本体は30億ほどのヌクレオチド(文字)の並びでできたDNAであり、そこに約2 万の遺伝子が並んでいる。ヒトゲノム解読の国際協力のおかげで、世紀が変わるころから、この 文字配列をきちんと調べる技術が大進歩し、(今も進歩は続いている)個々人のゲノムDNAを別々 に調べることが出来るようになった。そこで私は先だって自分のゲノムDNAを調べてみた。その 結果、私の2万遺伝子の中9300個が正確に調べられ、その中には凡そ20,000箇所の突然変異があ ることが分かった。(ヒトゲノム1000人のデータが国際協力で調べられているのでそれを標準に 使って比較)。あと3名同じ年頃の仲間を誘って調べたところ 夫々にもほぼ同じ数の突然変異箇 所があった。但し、互いのゲノムにある突然変異のかなりのものは共通でない。明らかに独立に 発生した変異なのだ。互いに同じ日本人として似ていながらも違う…… そんなに沢山の変異を 持っていて大丈夫なの?というのは重大問題だが、先ほどの話からそういうこともあるのだろう、 と不消化のまま今はこれを受け入れる。ヒトのどの遺伝子がどう変わるとどういうことが起きる かということをもっとはやく知りたい。然しその試みは今ようやく始まったところだ。(マウスな らば突然変異動物を作って症状と変異を起こした遺伝子を関係づけることができるが、これはヒ トでは無理)。既に述べたようにゲノムDNAに並んで誌されている遺伝子が働くとき、遺伝子の情 報がRNAに転写され、それがたんぱく質のアミノ酸配列に翻訳されて体の中で働く。たんぱく質 の変化はよく研究されているからゲノムDNAに見つかった変異からとても働けそうもないたんぱ く質が作り出されてしまうのだろうかと調べてみる。こうしてみたところ、4名は平均して800個 ほどの働けない遺伝子を持っている、ということになった。この歳になるまでこうしてぴんぴん 暮らしているのに! GWASという研究はこれとは全く別にこれまでに知られている病気と何らか の関連のある変異遺伝子を調べ上げたリストを作りつつあるのでそれと比べてみる。そうしたと ころ、不完全ながらガンとか何かの神経関連疾患とか血液の異常とかいろんな"病気遺伝子"が 見つかって来た。(それでも構わない、そういう病気になる可能性があったが乗り越えてきたのだ ろう、或いはこれからそういう病気になる可能性があるから気をつけて生活しよう、と捉えるこ とにする。とにかくこうして元気に暮らしているのだから)。こうして私たち4名はそれぞれの生 きてゆく上でリスクのある遺伝子(あるいは既にそのリスクを乗り越えた遺伝子)と対面する生 活に入った。そんなことに神経をすり減らすことはないが、今世間に広まっている健康志向の風 潮「とにかく食事に気をつけよう、サプリを摂ろう、運動をしなくては」という掛け声に従って 生きるのとは違う生活が出来る。例えば、骨が折れやすいというリスク警告が出たら、骨折を予 知する健康診断のデータに注意して暮らそう、という注意が出来る。内臓脂肪が付きやすい、あ るいは糖尿病を悪くする遺伝子系を持っている、ある種の感染症にかかりやすい、痛風になりや すい遺伝子系を持っている、或いは特定の薬が却って害になる体質だ、などの注意は健康診断の 際にそこを詳しく調べて、ということにつながる。健康診断のデータは注意するべき項目の記録 をしっかりとモニタリングしてゆけば何かが起きる前に対処できる。(実は体調の時間的変化のモ ニタリングこそが本人にもこれから同じ疾患の可能性を研究する医師の人たちにとっても最も役 に立つ)。人それぞれに、癌?脳や心筋梗塞?アルツハイマー病?鬱?などの「け」に関わる健康 診断データにとくに注意する。こういう生活が始められるのではないか。 私は未病社会の診断 技術研究会という活動の世話をしている立場から、個々の人が自分のゲノムを知りある程度自分 の未来生活を予測し生活設計に使うことが出来ないだろうか、と考える立場なので、この話題に 少なからず関心がある。

既に述べたようにどの遺伝子がどんな病気に関係するのかということは未だあまり良くは分かっ ていない。然し、病気と遺伝子の関係についてはこれから沢山のデータが急速に溜まって来る時 代に入ったと思われる。その際に最も頼りになるのは「人類一般のデータ」よりも、私の、あな たの、近い間柄の人々のデータだ。実際、人類の中に広まっている遺伝的多様性の問題や、同じ 遺伝子系を持っていても育った環境の影響のおかげで、体質、体調が一様ではないはずだ。人種 差を言い立てる心算はないが、欧米人のデータに依存して解決しようとしないで日本人の問題は 日本人社会の協力で解決してゆくという基本姿勢で個人ゲノムの問題の展開を期待している。「何 故一番でなければならないのですか、二番では駄目なのですか」というムードは通用しないので ある。

先日、一般向けにトークをする機会があって、「あなたは自分のゲノムを知りたいですか」と尋ね てみたところ約三分の一が分からない、三分の一が知りたい、三分の一が知りたくないという分 布だった。アメリカでは個人ゲノムを調べるビジネスが始まっており、既に何万人の人が有料 (約一万円)でデータをとってもらい、それに基づいた生活設計をしようとしているという。(但 しその後医療に深入りさせたくないというFDAの思惑から<恐らく一時的に>ブレーキがかかっ ている)。

私が分からないでは済まされない時代が近付いているのですよ、と迫ると、知りたくないという 割合が少し増えたが、お金の問題ではないらしい。遺伝子が分かって自分の未来を知ってしまう と怖い、自分は太く短く生きるつもりだからそんなことは知らなくて良い。私は今健康だ。そん なことに気を使っても日々の生活がどうなるというものでもないし。そんなことよりも今の生活 で太く短く生きるほうが性に合って居る…。 対照的に「自分はこれこれの病気を抱えているか ら、将来生きる条件をはっきりと知りたい」と毅然と答えた人もあった。漏えいや悪用への危惧 は意外と少なかった。もっともこの比率は年齢構成や知識レベルでかなり影響を受けるのだろう。

そこで、遺伝子や生存の話は中途半端であってもとにかく、個人ゲノムを調べると何がどうわか るのか、分かったらどう生かせるのかというところに煮詰まってきたのが現実だろう。

今ゲノムを知ってもまだ分からない所だらけだし、そのなかで危ない危ないと言われたら気になるだけだし・…。

然し、乱暴を考慮せずに言わせてもらうと、この国では世界に先駆けて高齢者人口が増えつつあ る。そしてゲノムに書き込まれている指令と体調の組合せから今の健康が維持できなくなり、ひ とさまのお世話にならなければ暮せない生活がひたひたと迫ってきている。どうするのか。せめ て、自立した生活が5年でも10年でも延長できるように個々人としても国としても努力してゆけ ないものか。私は個々の人が自分のゲノムを良く知り、それと上手に付き合って生活してゆく為 に、国も主要な企業も、この「上手」を助けるしくみに投資し、個人では出来ない研究やデータ 集めに少し投資し、並行して関連ビジネスを盛り立てる試みを始めるときが来たのではないかと 考えている。まずは施策とビジネスのモデル。

日本人はこうした問題を結局は乗り越えてゆくだろう。

最後に、今までの話はゲノムに終始してきた。 ところでゲノムが分かるだけでは・…。もっと その情報と知識を生活に密着させるにはゲノム情報と体調を知らせる情報を合わせて入手するこ とこそが致命的に大切である。その機会は健康診断にある。今の健康診断ではいろいろなマー カーや機能の検査を中心に体調をしらべてくれるが、せいぜい検査に関わってくれた医師が「こ れこれの数字が高いから注意しなさい」「あなたの体調は歳相応です」と言ってくれるくらいで、 検査結果は通常あまり深刻に取り扱われない。ところが実は、この健診こそが我々にとって一番 役に立つはずのものなのである。倒れる、車いすになる、自力では暮らせなくなる。そういうゲ ノムの指令が以前からあってそれに耐えて暮してきた体。崩れ始めるときには必ず予兆がある筈 だ。自分のゲノムの知識はその予兆をどういうところに求めるべきか、どこに注意するべきかを 知らせてくれる。しかし、体が健康維持に働いている状況を刻々にモニターして知らせてくれる 健診の充実こそがもっとも重要なのだ。そこで「未病社会の診断技術研究会 www. mibyo-shindan. org」の活動を通じてこの進歩を図ろうとしている。

私は永らく血液中の白血球のRNAを調べる研究に従事してきた。RNA解析。しかし、この語はDNA (遺伝子)解析と間違われるのでRNAチェック呼んでいる。約5mlの血液を採れば5万種に近い 免疫細胞群のRNA分子の量を測ることが出来る。RNAチェックは体調を最もよく反映させる。疲 労、過労、鬱、肥満、年齢、気付かない感染症、自己免疫、未発見の癌。血液は体のすみずみを 洗い、栄養分、酸素の配達、老廃物の交換などを行っているから、臓器の変調をいち早く反映す る。特に、われわれが気付かない感染症をはじめ、組織の微細炎症、今調子の悪い組織の細胞を 見つけて修復する作業・…。

このRNAチェックは時々行い健康状態のモニタリングに使う。さらにその情報を基に、私たちは どんなゲノム構成の人がどんな体調を維持していれば健康状態良好で安全なのか、何かの危険信 号が出ていないかモニタリングし、対処するのである。血液RNAの解析と並んで生化学情報や、 光、NMR、X線などの物理的検査、個々人データの経時的解析と集積は大規模な参考情報データ ベースとなり年とともに日本の人々の健康維持に役立つことになるだろう。このような努力と研 究がこれから盛んに行われる社会が出現してくるだろう。少なくとも、同じ「不都合な故障」で も、人によってどのようにかわされているかが見えてくるだろう。繰り返しになるが、これらの 情報を適切に使い、丁寧に指導してくれる健康診断。これが偶然と必然の中で進化を続けてきた 人類、その中で今日を生きる人々にイメージされる未病社会の姿ではないだろうか。 オカッパリ深海研究

### 出口 茂

## 1. はじめに

筆者は京都大学工学部高分子化学科において、コレステロール修飾プルラン
(Cholesterol-bearing pullulan, CHP)の希薄水溶液物性に関する研究で博士号を取得した.プルランとは微生物が作り出すブドウ糖からなる多糖で、水に大変良く溶ける.この多糖に水には溶けないコレステロールを極少量(ブドウ糖100 個あたり1,2
個)化学結合した分子が研究対象であった.

CHP のように一つの分子の中に水に溶 ける部分と,水に溶けない部分が混在する 分子は「両親媒性」と呼ばれる.両親媒性 分子を水にいれると,水に溶ける部分はで きるだけ水と一緒にいようとするのに対 し,水に溶けない部分はできるだけ水から 離れようとするため,分子は大きなジレン マを抱え込む.「自然はこのジレンマをど のようにして解決するのか?」が博士論文 のテーマであった.

1996 年に博士号を取得後は,新技術事 業団(現 科学技術振興機構)長期在外若 手研究員の資格を得てスウェーデンのル ント大学に2年間滞在し,機能性増粘剤の 新規合成手法に関する研究を行った.

その後 1999 年 1 月,海洋科学技術セン ター(現在の海洋研究開発機構)の微生物 を研究するグループに職を得て現在に至 っている. 海洋研究開発機構は、有人調査潜水艇 「しんかい6500」(図1)や地球深部探査 船「ちきゅう」に代表される深海調査ファ シリティーを利用して、主として気候、地 震、ならびに深海生物に関する研究を行っ ている独立行政法人である.



図1 潜航中のしんかい 6500 (写真提供:海洋研究開発機構)

話は変わるが,釣りの世界では船を使わ ずに岸から釣りをすることを俗に「オカッ パリ(陸っぱり)」と呼ぶ.筆者は深海研 究や海洋研究とは何のゆかりも無い人間 であり,海洋研究開発機構に職を得てから も調査船に乗って航海に出たことは無い. 本稿では海洋研究の素人が「オカッパリ」 の視点で見た深海の極限環境やそこに生 息する生物の面白さを紹介する.

#### 2. 宇宙と深海

地球表面の約 70%を占める海洋には, 地球上の水の 97%が存在する.海洋の全 球平均深度は3,800メートルであり、その 内水深 200メートル以深が深海と呼ばれ る.

深海と宇宙は人類に残された最後のフ ロンティアとしてよく比較される.人が字 宙に飛び出すことを考えるとき,最初に目 指すのは月である. 1969 年7月20日, ア ポロ 11 号によってニール アームストロ ングが初めて月面に降り立って以降,計7 回行われた有人アポロ計画によって,のべ 12 人の宇宙飛行士が月面に降り立った. 地球から38万キロ彼方の月と比べると、 海洋の最深部であるマリアナ海溝チャレ ンジャー海淵ですら海表面からわずか 11 キロ離れているに過ぎない.ところがそこ に人類が到達するのは極めて困難である. 2012年3月26日、「タイタニック」や「ア バター」で著名な映画監督のジェームス キャメロンが「DEEPSEA CHALLENGER」 に乗り込んでマリアナ海溝底への有人潜 航に成功し世界中で大きな話題となった が、そこに到達した人類は彼を含めてたっ たの3人にすぎない.

#### 3. 深海の極限環境

深海を支配する高水圧が人類の到達を 阻んでいる最大の要因である.水深 10 メ ートルごとに水圧は 1 気圧ずつ上昇する ので,水深約 11,000 メートルのマリアナ 海溝最深部での水圧は約 1,100 気圧に達す る.これは 1 cm<sup>2</sup>の面積に約 1 トンの力が かかっているに等しい.このすさまじい水 圧から人を守ることは,今日の技術をもっ てしても容易ではない.

太陽光が全く届かない深海は常に暗黒 であり,水温も2-4℃程度でほぼ一定であ る.ところが暗くて冷たい深海底にも,熱 水噴出孔と呼ばれる温泉が噴き出してい る場所がある(図2).地上の温泉とは異 なり,熱源である地下のマグマ溜りにより 近い深海底から噴き出す熱水の温度は高 く,場所によっては300℃を超える.深海 の高水圧のために,そのような高温でも水 は液体の状態にある.2008 年に大西洋中 央海嶺で発見された熱水噴出孔では,臨界 点(374℃,22.1 MPa)を超えた超臨界状 態の水が噴出している.



図2 南西諸島沖,水深1492メートルの 海底から勢い良く噴き出す熱水(写真提 供:海洋研究開発機構)

## 4. 深海の極限環境に学んだ材料創製

材料化学の目で深海の極限的な物理化 学環境を眺めてみると,そこには新しい化 学プロセスを考える上でのヒントが数多 く潜んでいる.例えば本来混ざり合わない 水と油をエマルション(乳化物)として混 合・使用する用途が,化粧品,食品,医薬 品,化学,農業,印刷,塗料,インク,石 油などの広範な産業分野で多数存在する. 最近では直径が数十から数百ナノメート ル程度の超微細油滴を分散させたナノエ マルションが特に注目を集めている.油滴 サイズのナノ化に伴って通常のエマルシ ョンには見られない様々な特性が現れる ためである.例えば通常のエマルションは 牛乳のように白濁しているのに対し,ナノ エマルションは透明あるいは半透明であ る.また油滴サイズの小ささを活かして, 機能性化粧品,ドラッグデリバリー,ナノ リアクターなどの新たな用途も生まれよ うとしている.しかしながらナノエマルシ ョンを調製するのは容易ではない.

通常の乳化はトップダウンのプロセス であり,外からエネルギーを加えて粗大油 滴を微細化することで行われる.この際, 加えたエネルギーが油滴内外の圧力差(ラ プラス圧)を上回ったときに油滴の微細化 が起こる.ところがラプラス圧は油滴サイ ズに反比例するため,油滴サイズが小さく なるにつれて更なる微細化に要するエネ ルギーが増大する.そのため最終的にはい くらエネルギーを加えても試料の温度が 上がるだけで,それ以上の微細化が進行し ない状態に至る.

一方,ナノサイズの固体粒子(ナノ粒子) の合成はボトムアップのプロセスが主流 であり,原子あるいは分子をアッセンブル してナノ粒子を合成する.ボトムアップの プロセスを使えばナノサイズの油滴も容 易に生成できると考えられるが,そのため には本来混じり合わない水と油からなる 均一溶液が必要になるというジレンマが ある.筆者らは熱水噴出孔に存在する高 温・高圧の水環境,特に超臨界状態の水の 特異な性質を利用して,このジレンマを解 決した.

超臨界状態の水は我々が普段慣れ親し んでいる水とは著しく性質が異なる.例え ば物質の極性の指標となる比誘電率を例 にとると,水の比誘電率は常温・常圧では 80 前後と大変高い値であるのに対し,超 臨界状態では2 前後と典型的な油と同じ 値にまで低下する.そのため超臨界状態の 水は様々な油と自由に混ざり合う.このよ うな油と水が分子レベルで混ざり合った 溶液を冷却すると,両者は再び分離し油滴 が析出するが,この過程では分子として水 に溶けていた油が互いに自己集合し,ボト ムアップで油滴が生成する(図3).



図3 MAGIQのコンセプトを示す顕微鏡 写真.スケールバーは100 µm.

筆者らが MAGIQ (Monodisperse nAnodroplet Generation In Quenched hydrothermal solution) と名付けたプロセス では,油と超臨界水の均一溶液を毎秒 200℃を越える速度で室温まで一気に冷却 し、急激に相分離を起こすことによって、 10 秒という短い時間で透明度の高いナノ エマルション(油滴の直径は61ナノメー トル)にすることに成功した(図4).



図 4 通常の方法で作製したエマルション(左)と MAGIQ で作製したナノエマルション(右)

#### 5. 極限環境での生物の生き様に学ぶ

太陽エネルギーを利用する光合成生物 は、1次生産者として地表の豊かな生態系 を支えている.一方、太陽光が到達しない 漆黒の深海では生物生産性が低い.このよ うな深海で生物が生き抜いていくために は、限られたエサを効率良く利用する戦略 が重要である.深海生物が進化・適応の過 程で獲得したこれらの生存戦略は、陸上生 物のものとは大きく異なる可能性が高く、 それらを利活用することで高効率なバイ オ変換プロセスなどが構築できると期待 される.

暗黒の深海も太陽光の恩恵を受ける表 層と物理的に隔離されているわけではな く,海洋表層で生産されたバイオマス,あ るいは河川から海へと流入した植物バイ オマスが沈降して深海へとたどり着く.筆 者らは独自に開発したナノテクノロジー を利用した生物資源探査技術によって,植 物細胞壁の主構成成分であるセルロース と呼ばれる多糖を分解する未知の微生物 が深海に多数生息していることを明らか にした(図 5).これらの微生物が持つセ ルロース分解のメカニズムを解明できれ ば、セルロース系バイオマス(毎年 1,000 億トンが生産される地球上で最も豊富な バイオマス)を原料とした化学物質生産に 繋がるものと期待される.



図 5 結晶性セルロースからなる直径数 +ナノメートルのナノファイバー(緑)を 分解して増殖する深海微生物(赤)

生物は過酷な深海環境において数億年 にわたる進化・適応過程での厳しい選別・ 淘汰を生き延びて豊かな多様性を維持し ている.そのロバストな生存戦略には,人 間が築き上げてきた技術体系とは根本的 に異なる「生物の技術体系」とも呼ぶべき パラダイムが隠されている.今後はバイオ ミメティックス(生物模倣)によって深海 生物の生存戦略をフルに活用していくこ とが,「環境」・「エネルギー」・「資源」分 野など,持続可能な技術社会に向けたイノ ベーションの創出に重要になると考えら れる.

発 表 者	掲 載 誌	題 名
N. Nakashima, K. Yamanaka, T. Yatsuhashi	Chinese J. Phys. <b>52</b> (2014) 504-518	Ionic valence change of metal ions in solution by femto- second laser excitation accompanied by white-light laser
N. Nakashima, K. Yamanaka, T. Yatsuhashi	J. Phys. Chem. A, <b>117</b> (2013) 8352-8359	Reduction of Yb(III) to Yb(II) by Two-Color Two-Photon Excitation
中島信昭	豊田研究報告 66 (2013) 35-43.	2波長2光子光還元 (Yb <sup>3+</sup> →Yb <sup>2+</sup> )の反応機構
S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, Y. Takahide, T. Terashima, N. Kurita, S. Tsuchiya, M. Kohno, M. Kimata, K. Yamamoto, and K. Yakushi	<i>Phys. Rev. Lett.</i> <b>110</b> , (2013) 196602 (4 pages)	Kosterlitz-Thouless-type transition in a charge ordered state of the layered organic conductor $\alpha$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>
T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, H. Kishida, A. Nakamura	ACS Nano 7 (2013) 2335- 2343	Near-infrared photoluminescence in the femtosecond time region in monolayer graphene on SiO <sub>2</sub>
T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura	<i>Phys. Rev.</i> <b>B87</b> (2013) 165430-1-6	Ultrafast formation and decay dynamics of trions in <i>p</i> -doped single-walled carbon nanotubes
T. Unuma, N. Yamada, A. Nakamura, H. Kishida, S-C. Lee, E-Y. Hong, S-H. Lee, O-P. Kwon	<i>Appl. Phys. Lett.</i> <b>103</b> (2013) 053303	Direct observation of carrier delocalization in highly con- ducting polyaniline
T. Koyama, S. Yoshimitsu, Y. Miyata, H. Shinohara, H. Kishida, A. Nakamura	J. Phys. Chem. C 117 (2013) 20289-20299	Transient absorption kinetics associated with higher exciton states in semiconducting single-walled carbon nanotubes: Relaxation of excitons and phonons
A. Ito, Y. Nakamura, A. Nakamura, H. Kishida	<i>Phys. Rev. Lett.</i> <b>111</b> (2013) 197801-1-5	Measurement of the nonlinear conducting states of $\alpha$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> using electronic Raman scattering
Shunsuke Yoshizawa, Taiji Koseki, Ken Matsuba, Takashi Mochiku, Kazuto Hirata and Nobuhiko Nishida	J. Phys. Soc. Jpn. <b>82</b> (2013) 083706	High-Resolution Scanning Tunneling Spectroscopy of Vortex Cores in Inhomogeneous Electronic States of Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
H. Matsuura, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 073703-1-4	Effect of Spin-Orbit Interaction on (4d) <sup>3</sup> - and (5d) <sup>3</sup> -Based Transition Metal Oxides
S. Nishiyama, K. Miyake, C. M. Varma	<i>Phys. Rev. B</i> <b>88</b> (2013) 014510-1-10	Superconducting Transition Temperatures for Spin-Fluctua- tion Promoted Superconductivity in Heavy Fermion Compounds
S. Watanabe, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn. <b>82</b> (2013) 083704-1-4	Robustness of Quantum Criticality of Valence Fluctuations

論文リスト (平成25年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
K. Miyake, S. Watanabe	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014), in press; invited paper in "Special Topics on Advances in Physics of Strongly Correlated Electron Systems".	Unconventional Quantum Criticality due to Critical Valence Transition
松浦弘泰, 三宅和正	固体物理第48卷, 第8 号, 2013年, 399-407頁	原子価スキッピング現象における近藤効果と超伝導
M. Morinaga	Transactions in GIGAKU in Nagaoka University of Technology, IGCN 2013, in press	Electronic approach to alloy design
水戸祐介, 三木一宏, 東 司, 田村 理, 石黒 徹, 村田純教, 森永正彦	日本学術振興会 耐熱金 属材料第123委員会報告, 54(2) (2013) 111-117	高Cr フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ破壊強度に及ぼすCr とWの影響
Y. Mito, K. Miki, T. Azuma, T. Ishiguro, O. Tamura, Y. Murata, M. Morinaga	Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the 7th International Conference (EPRI2013), Eds. D. Gandy and J. Shingledecker, ASM International (2014) in press	Effects of Cr and W content in high Cr ferritic heat-resistant steels on long-term creep rupture strength
森永正彦, 齋藤由樹, 伊藤和樹, 吉野正人, 湯川 宏, 中井浩巳	DV-Xα研究協会会報 26 (2013) 58-61	原子化エネルギーから見た3d遷移金属フッ化物の化学結合
S. Motozuka, M. Tagaya, T. Yoshioka, M. Nishikawa, T. Ikoma, M. Morinaga, J. Tanaka	J. Phys. Chem. C <b>117</b> (2013) 16104-16118	Efficient methane reactions on forced-activated oxygen atoms on iron particle
S. Motozuka, M. Tagaya, Y. Hotta, M. Morinaga, T. Ikoma, T. Honma, T. Daimon, J. Tanaka	Industrial & Engineering Chemistry Research <b>52</b> (5) (2013) 2182-2189	Mechanochemical fabrication of carbon fiber/nylon-6 com- posites with interfacial bondings
本塚 智, 多賀谷基博, 堀田裕司, 森永正彦, 田中順三	マテリアル インテグレーション <b>26</b> (2) (2013) 16-22	リサイクル可能な高強度CFRP創出のための炭素繊維と高分子 樹脂の界面接合技術
Y. Kageyama, N. Tanigake, Y. Kurokome, S. Iwaki, S. Takeda, K. Suzuki, T. Sugawara	<i>Chem. Commun.</i> <b>49</b> (2013) 9386-9388	Macroscopic motion of supramolecular assemblies actuated by photoisomerization of azobenzene derivatives
K. Takakura, T. Yamamoto, K. Kurihara, T. Toyota, K. Ohnuma, T. Sugawara	Chem. Commun. 50 (2014) 2190-2192	Spontaneous transformation from micelles tovesicles asso- ciated with sequential conversions of comprising amphiphiles within assemblies

論文リスト (平成25年度分)

	HIN 24	
発 表 者	掲 載 誌	題名
菅原 正,木村榮一共編	裳華房	超分子の化学(化学の指針シリーズ)
広川貴次,美宅成樹	(本)中山書店 (2013)	Webで実践 生物学情報リテラシー
美 宅 成 樹	パリティ 29[1] (2014) 67-69.	ゲノム配列情報から見る生物界繁栄の仕組み
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, 2013, P250-p254.	Electronic structure of the CaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> cluster in the PSII sys- tem refined to the 1.9 A X-ray resolution. Possible mechanisms of photosynthetic splitting
S. Yamanaka, K. Komi, K. Ueda, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	J. Phys. Conf. Ser. 2013, 428, 012035 (7pages)	Ab initio DFT study of magneto-structural correlations of dinuclear mixed-valence Mn complexes
K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura	Polyhedron, 2013, <b>66</b> , 228-244.	Theory of chemical bonds in metalloenzymes XVI. Oxygen activation by high-valent transition metal ions in native and artificial systems
K. Yamaguchi, Y. Kitagawa, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura	Polyhedron, 2013, <b>57</b> , 138-149.	Theory of chemical bonds in metalloenzymes XVIII. Importance of mixed-valence configurations for $Mn_5O_5$ , $CaMn_4O_5$ and $Ca_2Mn_3O_5$ clusters revealed by UB3LYP computations. A bio-inspired strategy for artificial photo- synthesis
Y. Kitagawa, T. Matsui, N. Yasuda, H. Hatake, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Nihei, M. Okumura, H. Oshio, K. Yamaguchi	<i>Polyheron</i> , 2013, <b>66</b> , 97- 101.	DFT calculations of effective exchange integrals at the com- plete basis set limit on oxo-vanadium ring complex
<ul> <li>Y. Kitagawa, T. Matsui,</li> <li>Y. Nakanishi,</li> <li>Y. Shigeta,</li> <li>T. Kawakami,</li> <li>M. Okumura,</li> <li>K. Yamaguchi</li> </ul>	Dalton Trans. 2013, <b>42</b> , 16200-16208.	Theoretical studies of electronic structures, magnetic pro- perties and electron conductivities of one-dimensional Nin (n=3,5,7) complexes
M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, JR. Shen and K. Yamaguchi	<i>Catal. Sci. Technol.</i> 2013, <b>3</b> , 1831-1848.	Theoretical insight into hydrogen^bonding networks and proton wire for the $CaMn_4O_5$ cluster of photosystem II. Elongation of Mn-Mn distances with hydrogen bonds

論文リスト (平成25年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, JR. Shen, H. Mino	<i>Phys. Chem. Chem.</i> Phys. in press (2014).	Generalized Approximate Spin Projection Calculations of Effective Exchange Integrals of the $CaMn_4O_5$ cluster in the S1 and S3 states of oxygen evolving complex of photosystem II
Suehiro Iwata, Pradipta Bandyopadhyay, Sotiris S. Xantheas	J. Phys. Chem. A <b>117</b> (2013) 6641-6651	Cooperative roles of charge-transfer and dispersion terms in hydrogen-bond networks of $(H_2O)_n$ , n=6, 11 and 16.
若林 肇	<i>NEW GLASS</i> , Vol. <b>29</b> No.111, (2014) p.28-33.	拡散とそれに纏わるガラスの話
Koji Kato	Mechanical Engineering Reviews, Bulletin of the JSME, Vol. 1, No.1. 2014, paper No.13- 00278, Full Text PDF[5049k]	Tribology in the past and future
加藤康司	日本セラミックス協会, Vol.48, No.9, 2013, PP700-706	セラミックスのトライボロジー
Y. Shoji, A. Yagi, M. Horiuchi, M. Morimoto, M. Irie	<i>Isr. J. Chem.</i> <b>53</b> (2013) 303-311	Photochromic Diarylethene Derivatives Bearing Hydro- philic Substituents
S. Takami, A. Shimizu, K. Shimizu, R. Miyoshi, T. Yamaguchi, M. Irie	Bull. Chem. Soc. Jpn. <b>86</b> (2013) 1059-1064	Photochromic Performance of 1-Thiazolyl-2-vinylcycl- pentene Derivatives Having a Phenyl- or 4-Methoxyphenyl- Substituted Olefin
T. Ichikawa, M. Morimoto, M. Irie	Photochem. Photobiol. Sci. <b>13</b> (2014) 199-204	Asymmetric Photoreaction of a Diarylethene in Hydrogen- Bonded Cocrystals with Chiral Molecules
K. Yamanaka, T. Okada, Y. Goto, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki	J. Phys. Chem. C, <b>117</b> , (2013) 14865-14871	Dynamics of excitation energy transfer from biphenylylene excimers in pore walls of periodic mesoporous organosilica to coumarin 1 in the mesochannels
K. Cho	Proc. 7 <sup>th</sup> Int. Cong. On Advanced Electro- magnetic Materialsin microwaves and Optics (pdf file)	Landau-Lifshitz Theory of Single Susceptibility Maxwell Equations
S. Sanna, P. Carretta, R. De Renzi, G. Prando, P. Bonfa, M. Mazzani, G. Lamura, T. Shiroka, Y. Kobayashi, M. Sato	<i>Phys. Rev. B</i> <b>87</b> (2013) 134518 (1-6).	The onset of magnetism in optimally electron-doped $LnFe_{1-x}$ Ru <sub>x</sub> AsO <sub>1-y</sub> F <sub>y</sub> (Ln = La, Nd or Sm) superconductors around x = 1/4
Y. Kobayashi, T. Iida, K. Suzuki, T. Kawamata, M. Itoh, and M. Sato	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> <b>83</b> (2014) 014712 (6 Pages).	$^{75}As$ NQR and NMR Studies on the Superconducting State of Ca <sub>10</sub> Pt <sub>4</sub> As <sub>8</sub> (Fe <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub> As) <sub>10</sub>

論文リスト (平成25年度分)

発 表 者	揭 載 誌	題名
M. Sato, K. Ikeuchi, R. Kajimoto, Y. Kobayashi, Y. Yasui, K. Suzuki, M. Itoh, M. Nakamura, Y. Inamura, M. Arai, P. Bourges, A. D. Christianson, H. Nakamura, and M. Machida	APPC12 (invited) July 15-19, 2013 (Invited) to be published in JPS Conference Proceedings.	On the Superconducting Symmetry of Fe-based Systems –Impurity Effects and Microscopic Magnetic Behavior–
<ul> <li>K. Ikeuchi, M. Sato,</li> <li>R. Kajimoto,</li> <li>Y. Kobayashi,</li> <li>K. Suzuki, M. Itoh,</li> <li>P. Bourges,</li> <li>A. D. Christianson,</li> <li>H. Nakamura,</li> <li>M. Machida</li> </ul>	Strongly Correlated Electron Systems. (SCES) 2013 JPS Conference Proceedings to be published.	Phonons and Spin Excitations in Fe-Based Superconductor Ca <sub>10</sub> Pt <sub>4</sub> As <sub>8</sub> (Fe <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub> As) <sub>10</sub> ( $x \sim 0.2$ )
Y. Yasui, Y. Kawamura, Y. Kobayashi and M. Sato	J. Appl. Phys. 115 (2014) 17E125.	Magnetic and dielectric properties of one-dimensional array of $S=1/2$ linear trimer system Na <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>12</sub>

論 文 リ ス ト (平成 25 年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
N. Nakashima	The Special Ultrafast Intense Laser Science Symposium Honouring See Leang Chin, in Québec Canada	Ionic Valence Change of Metal ions in Solution by Femtosecond Laser Excitation Accompanied by White Light Laser	2013-5
N. Nakashima, K. Yamanaka, T. Yatsuhashi	26th International Conference on Photochemistry, Leuven, Belgium	Reduction of Yb(III) to Yb(II) by Resonant Two-Color Two-Photon Nanosecond and by Non-Resonant Femtosecond Pulse Exci- tations	2013-7
川口貴士,中島信昭、 八ッ橋知幸	2013光化学討論会,愛媛 大学	高強度フェムト秒レーザーによる芳香族アミンの 多価イオン化	2013-9
中島信昭,八ッ橋知幸, 山中健一	2013 光化学討論会,愛媛 大学	フェムト秒レーザーパルス励起で白色光発生を伴 う金属イオンの価数変化	2013-9
N. Nakashima	International Exawatt- Zettawatt Science and Technology: from Fundamental Physics to Societal Applications, in Tokyo.	Ionic valence change of metal ions and thorium atomic energy	2013-11
N. Nakashima	International Workshop on Ultrafast Molecular Processes in Filamen- tation (IWUMPF), in Shanghai, China	Ionic valence change of metal ions induced by Femtosecond laser filamentation	2013-11
松本拓也,中島信昭, 八ッ橋知幸	日本化学会第94回春季年 会,名古屋大学	デカカルボニル二マンガンによる金属間クーロン 爆発の挙動	2014-3
中島信昭,山中健一, 八ッ橋知幸	日本化学会第94回春季年 会,名古屋大学	フェムト秒フィラメント誘起ナノクラスター生成	2014-3
N. Nakashima	Workshop on "Fundamentals and Applications of Laser Filaments", in Okazaki, Japan	Change of M(III) to M(II): M=Eu, Sm, Yb, Fe in Solution by Femtosecond Laser Excita- tion Accompanied by Generation of White- Light Laser	2013-4
伊藤弘毅,伊藤桂介, 後藤和紀,山本 薫, 薬師久弥,岩井伸一郎	日本物理学会2013年秋季 大会	テラヘルツ波発生を用いたα型ET塩における光 誘起相転移の観測	2013-9
寒河江悠途, 山田研太郎,石川貴悠, 伊藤弘毅,山本 薫, 薬師久弥,岩井伸一郎	日本物理学会2013年秋季 大会	擬一次元有機伝導体(TMTTF) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub> における 光誘起相転移ダイナミクス	2013-9
山本 貴,大西功二, 松下幸一郎,中澤康浩, 加藤礼三,池本夕佳, 森脇太郎,薬師久弥	日本物理学会2013年秋季 大会	二量体化したユニットをもつ分子性導体における 動的電荷不均一性の研究	2013-9
後藤和紀,伊藤桂介, 伊藤弘毅,山本 薫, 薬師久弥,岸田英夫, 岩井伸一郎	日本物理学会第69回年次 大会	電子誘電体α-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> における光誘起相転移の テラヘルツ分光	2014-3
伊藤弘毅,伊藤桂介, 後藤和紀,山本 薫, 薬師久弥,岸田英夫, 岩井伸一郎	日本物理学会第69回年次 大会	テラヘルツ波発生を用いたα型ET塩における光 誘起相転移の観測II	2014-3

講演リスト (平成25年度分)

発 表 者 学 会 頴 名 発表年月 寒河江悠途,石川貴悠, 山田研太郎. 伊藤弘毅. 日本物理学会第69回年次 1.5サイクル赤外パルスが駆動する超高速電荷ダ 山本 薫, 薬師久弥, 2014-3 大会 イナミクス;電子強誘電体 (TMTTF)2AsF6 石原純夫, 米満賢治, 岩井伸一郎 石川貴悠,山田研太郎, 寒河江悠途, 伊藤弘毅, 1.5サイクル赤外パルスが駆動する超高速電荷ダ 日本物理学会第69回年次 山本 薰. 薬師久弥. 2014-3 大会 イナミクス; 電子強誘電体α-(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 佐々木孝彦,石原純夫, 米満賢治, 岩井伸一郎 山田研太郎, 市村純一, 内藤陽太,石川貴悠, 寒河江悠途, 伊藤弘毅, 1.5サイクル赤外パルスが駆動する超高速電荷ダ 日本物理学会第69回年次 山本 薫, 薬師久弥, イナミクス; 電荷グラス物 質θ-2014-3 大会 橋本顕一郎.  $(ET)_2CsZn(SCN)_4$ 佐々木孝彦. 岩井伸一郎 18<sup>th</sup> International S. Shimizu, T. Koyama, Y. Miyata, Conference on Dynamical properties of trions in p-doped 2013-8 H. Shinohara, Dynamical Processes in single-walled carbon nanotubes A. Nakamura Excited States of Solids T. Koyama, T. 18<sup>th</sup> International Tsunekawa, T. Saito, Dynamics of photoexcited states in perylene Conference on K. Asaka, Y. Saito, dimers encapsulated in single-walled carbon 2013-8 Dynamical Processes in H. Kishida, nanotubes Excited States of Solids A. Nakamura 小山剛史, 恒川拓也, 斎藤 毅, 安坂幸師, 日本物理学会第69回年次 クアテリレン内包カーボンナノチューブにおける 2014-3 齋藤弥八, 岸田英夫, 励起エネルギー移動 大会 中村新男 International Symposium Vortex dynamics in type-II Superconductors on Science Explored by studied by STM/STS and Ultra Slow Muon Nobuhiko Nishida 2013-8 Ultra Slow Muon Spin Rotation (USM2013) S. Kaneko, E. Kakizaki, The International Y. Takahashi, Conference on Strongly Low-Temperature Scanning Tunneling K. Matsuba, Y. Haga, 2013-8 Correlated Electron Spectroscopy of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> E. Yamamoto, Systems (SCES2013) Y. Onuki and N. Nishida S. Kaneko. E. Kakizaki, International Symposium Y. Takahashi, on Science Explored by Local Density of States in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> studied K. Matsuba, Y. Haga, 2013-8 Ultra Slow Muon by LT-STS E. Yamamoto, (USM2013) Y. Onuki and N. Nishida S. Yoshizawa, International Symposium Vortex Core States in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Studied T. Koseki, K. Matsuba, on Science Explored by by High-Resolution Scanning Tunneling 2013-8 T. Mochiku, K. Hirata Ultra Slow Muon Spectroscopy and N. Nishida (USM2013) 日本物理学会秋季大会(徳 西田信彦 走査トンネル顕微鏡で見た超伝導 2013-9 島大学)

講演リスト (平成25年度分)

発 表 者	学会	題名	発表年月
Nobuhiko Nishida	26 <sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity (ISS2013)	Superconductivity studied by Scanning Tun- neling Spectroscopy of Vortex Core in Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>x</sub> and YNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	2013-11
Kazumasa Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013)	Quantum Criticality due to Valence Transi- tion	2013-8
Yu Yoshioka, Hiroaki Ikeda, Kazumasa Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013)	Field-induced high-rank multipole fluctua- tions in heavy-fermion pseudo-metamagnet CeRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	2013-8
Taichi Hinokihara, Atsushi Tsuruta, Kazumasa Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013)	Selection Rule on Pairing Interaction in f <sup>2</sup> - Based Heavy Electron Systems	2013-8
Shintaro Shimozono, Atsushi Tsuruta, Kazumasa Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013)	Critical Charge Transfer Fluctuation in d-p Model with $U_{dp}$ : Effect of Incoherent Contribution	2013-8
Atsushi Tsuruta, Kazumasa Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013)	Non-Fermi Liquid Behavior in Two-Channel Anderson Lattice Model	2013-8
三 宅 和 正	日本物理学会2013年秋季 大会	(シンポジウム講演)はじめに	2013-9
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会2013年秋季 大会	2チャンネルアンダーソン格子模型における磁場 依存性	2013-9
檜原太一, 鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会2013年秋季 大会	f <sup>2</sup> 電子配置重い電子系でのESP超伝導発現機構:UPt <sub>3</sub> の場合	2013-9
下薗伸太朗,鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会2013年秋季 大会	銅酸化物高温超伝導体におけるd-p間斥力を 起源とする価数揺らぎ	2013-9
三 宅 和 正	日本物理学会第69回年次 大会	スピン3重項超伝導体Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> における超伝導 誘起磁化の理論	2014-3
石田憲二, 軽部皓介, 服部泰佑, 山中隆義, 杉本大輔, 毛 志強, 深澤英人, 前野悦輝, 三宅和正	日本物理学会第69回年次 大会	Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> の超伝導状態における <sup>99</sup> Ruと <sup>87</sup> Srの NMR (II)	2014-3
鶴田篤史,三宅和正	日本物理学会第69回年次 大会	2チャンネルアンダーソン格子模型における非 フェルミ液体と超伝導	2014-3
渡辺真仁,三宅和正	日本物理学会第69回年次 大会	重い電子系準結晶Yb <sub>15</sub> Al <sub>34</sub> Au <sub>51</sub> の量子臨界性	2014-3
下薗伸太朗,鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会第69回年次 大会	銅酸化物高温超伝導体におけるd-p間斥力を 起源とする価数揺らぎ	2014-3
松浦弘泰, 三宅和正	日本物理学会第69回年次 大会	(4d) <sup>3</sup> 、(5d) <sup>3</sup> 遷移金属酸化物におけるスピン軌 道相互作用の効果	2014-3
M. Morinaga	2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka, IGCN 2013	Electronic approach to alloy design	2013-6

講演リスト (平成25年度分)

 発表者	学会	題名	発表年月
森永正彦, 齋藤由樹, 伊藤和樹, 吉野正人, 湯川 宏, 中井浩巳	第26回DV-Xα研究会	原子化エネルギーから見た3d遷移金属フッ化物 の化学結合	2013-8
森永正彦, 齋藤由樹, 伊藤和樹, 吉野正人, 湯川 宏, 中井浩巳	第153回日本金属学会 秋期講演大会	原子化エネルギーから見た遷移金属酸化物と フッ化物の化学結合	2013-9
Y. Mito, K. Miki, T. Azuma, T. Ishiguro, O. Tamura, Y. Murata, M. Morinaga	7th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (Hawaii)	Effects of Cr and W content in high Cr fer- ritic heat-resistant steels on long-term creep rupture strength	2013-10
森永正彦, 齋藤由樹, 伊藤和樹, 吉野正人, 湯川 宏, 中井浩巳	第154回日本金属学会 春期講演大会	原子化エネルギーから見た遷移金属ホウ化物の 化学結合	2014-3
菅 原 正	第4回 CIMoSセミナー	分子システムとしてみた人工細胞	2013-7
T. Sugawara	Summer School 2013 "Bioorganization" Okazaki Institute for Integrative Bioscience, SOKENDAI "Integrative Bioscience Education Program"	Artificial Cell Viewed as a Molecular System	2013-8
T. Sugawara	International Workshop "From Soft Matter to protocell"	Approach to Evolvable Protocell	2013-9
大倉優作,栗原顕輔, 豊田太郎,高倉克人, 景山義之,鈴木健太郎, 菅原 正	第24回基礎有機科学討論 会	カルボン酸とイミダゾリウムを有する双性イオン 型両親媒性分子によるジャイアントベシクル形成	2013-9
松尾宗征, 豊田太郎, 菅原 正	第24回基礎有機科学討論 会	ヘテロリン酸ジエステル構造を有するアニオン性 両親媒性分子の合成とベシクルの形成	2013-9
菅 原 正	第7回分子科学討論会,招 待講演	Artificial Cell Constructed as a Molecular System	2013-9
尾又清登,豊田太郎, 松下未知雄, 鈴木健太郎, 菅原 正	第7回分子科学討論会	ビオローゲン型分子ワイヤーで連結した金ナノ粒 子ネットワークにおける電子輸送	2013-9
松尾宗征,栗原顕輔, 豊田太郎,菅原 正	「細胞を創る」研究会6.0	モデルプロトセルのUrchin型形態変化	2013-11
菅原 正	公益財団法人 豊田理化学 研究所第13回 フェロー研 究報告会	分子システムとしての人工細胞	2013-12
菅原 正	第2回NINS Colloquium	外的刺激により繰り返し自己増殖するベシクル型 人工細胞	2013-12
T. Sugawara	The 2nd In teranational Symposium on Dyanmical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Intergerated Functions	Emergence of Active Site for Self-reproduc- ing Dyanmics in Vesicle-based Protocell	2014-1

講演リスト (平成25年度分)

講演リスト (平成25年度分)

発 表 者	学会	題名	発表年月
栗原顕輔,菅 悠美, 豊田太郎,今井正幸, 菅原 正	日本化学会第94春季年会	ポリエチレングリコール担持型ベシクルの形態変 化におけるリポプレックスの効果	2014-3
鈴木健太郎, 菅原 正	日本化学会第94春季年会	紫外線照射によって運動を開始する自己駆動油 滴	2014-3
伊藤卓郎, 鈴木健太郎, 松下未知雄, 豊田太郎, 樋口弘行, 菅原 正	日本化学会第94春季年会	両極性有機FET構造を用いたダイオードの整流 特性保持に対する間欠的電圧印加の効果	2014-3
大倉優作,栗原顕輔, 豊田太郎,高倉克人, 景山義之,鈴木健太郎, 菅原 正	日本化学会第94春季年会	カルボキシレート基とイミダゾリウム基を有する 双性イオン型両親媒性分子によるジャイアントベ シクル形成とその膜表面電荷のpH依存性	2014-3
松尾宗征,栗原顕輔, 豊田太郎,菅原 正	日本化学会第94春季年会	DNA-膜分子複合体が誘発するジャイアントベシ クル型人工細胞のUrchin型変形	2014-3
美 宅 成 樹	退職記念講演 (小金井市民 会館「萌え木ホール」)	生物科学における正義と悪?	2013-5
美宅成樹	豊田理化学研究所報告会 (公益財団法人豊田理化学 研究所)	生物という柔らかい機械の基本問題	2013-7
美宅成樹	第3回 ソフトな物工の未来 を考える会 (かずさアカデ ミアホール)	生物とは何か?	2013-7
美 宅 成 樹	2013年夏休みの科学講演 会 (広島市立大学講堂小 ホール)	これからの生物科学を考えてみよう! ―バイオインフォマティクスのパラダイムシフト―	2013-8
美宅成樹	法政大学におけるセミナー	生物という柔らかい機械の基本問題	2013-8
美 宅 成 樹	2013年サイエンスコミュニ ケーション (名古屋国際会 議場)	「脳の可塑性は素晴らしい!」 「ゲノムからの原理解明が大事!」	2013-9
美 宅 成 樹	日本学術会議公開シンポジ ウム「医学・生命科学の革 新的発展に資する統合バイ オイメージングの展望」	バイオインフォマティクスからのコメント	2013-9
美 宅 成 樹	名古屋大学物性生物物理 学総合講義	ゲノム配列情報とタンパク質立体構造の物理的関係について	2013-10
政井良太, 美宅成樹	日本生物物理学会(京都国 際会議場)	Discrimination of disease susceptible muta- tions by physical properties of amino acid fragments around the mutation	2013-10
Suehiro Iwata	International Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Fudan University, Shanghai	Efficient BSSE-free Molecular Orbital Theory with Dispersion Correction	2013-3
岩田末廣	第16回理論化学討論会	水クラスター (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n ≤ 16)の水素結合ネット ワーク内の水分子のタイプと分散項・電荷移動項 の相関	2013-5
Suehiro Iwata	7th Molecular Quantum Mechanics, Lugano, Switzerland	BSSE-free procedure with dispersion terms based on locally-projected MO perturbation expansion theory: water clusters and electron- donor-acceptor complexes	2013-7

 発表者	学会	題名	発表年月
岩 田 末 廣	第7回 分子科学学会	水分子クラスター (n ≤ 25)の結合エネルギーと 水素結合ネットワークの解析	2013-9
Suehiro Iwata	5th Japan-Czech-Slovakia Symposium on Theoretical Chemistry, Nara	Cooperative Roles of Charge-Transfer and Dispersion Terms in Hydrogen Bonds of Water Clusters	2013-12
K. Yoshihara, Y. Takatori, Y. Kajii	IMS Seminar on Fundamentals and Applications of Laser Filaments (Okazaki)	UV-light assisted water droplet/aerosol for- mation in air	2013-4
K. Yoshihara, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, Y. Takatori, S. Kato, Y. Kajii	Symposium on Laser, Weather and Climate (WMO, Geneva)	UV-light induced water condensation in air	2013-9
張紀久夫	京都大学工学部光材料物 性グループ	物質の電磁応答理論: 微視的および巨視的一般 論 (招待)	2013-5
K. Cho	13 <sup>th</sup> Int. Conf. on Optics of xcitons in Confined Systems	Development of general EM response theories stimulated by a collaboration with Rodolfo Del Sole (invited)	2013-9
K. Cho	7 <sup>th</sup> Int. Cong. On Advanced Electro- magnetic Materialsin microwaves and Optics	Landau-Lifshitz Theory of Single Suscep- tibility Maxwell Equations	2013-9
K. Cho	森野シンポジウム: Spectroscopic Studies on Molecular Chirality	First-principles theory for a single suscep- tibility tensor describing electric, magnetic, and chiral polarizations (invited)	2013-12
K. Ikeuchi, R. Kajimoto, M. Sato, Y. Kobayashi, K. Suzuki, M. Itoh, P. Bourges, A. D. Christianson, H. Nakamura and M. Machida	Int. conf. Neutron Scattering Edinbrugh	Phonons and magnetic excitations of a large superconducting crystal of $Ca_{10}Pt_4As_8$ (Fe <sub>1-x</sub> $Pt_xAs)_{10}$	2013-6
M. Sato, K. Ikeuchi, R. Kajimoto, Y. Kobayashi, Y. Yasui, K. Suzuki, M. Itoh, M. Nakamura, Y. Inamura, M. Arai, P. Bourges, A. D. Christianson, H. Nakamura, and M. Machida	XIIth Asian Pacific Physics conference (APPC12) (invited) Makuhari, Chiba	On the Superconducting Symmetry of Fe- based Systems –Impurity Effects and Microscopic Magnetic Behavior–	2013-6
Y. Kobayashi, M. Toyota, S. Kototani, S. Li, M. Iguchi, M. Itoh, M. Sato	Strongly Correlated Electron System (SCES2013) Tokyo	Impurity and Vacancy Effects on Electronic State of the Fe-based Superconductors	2013-8

講演リスト (平成25年度分)
発 表 者	学会	題名	発表年月
K. Ikeuchi, R. Kajimoto, M. Sato, Y. Kobayashi, K. Suzuki, M. Itoh, P. Bourges, A. D. Christianson, H. Nakamura and M. Machida	Strongly Correlated Electron System (SCES2013) Tokyo	Spin and phonon excitations in slightly over- doped Superconductor $Ca_{10}Pt_4As_8$ (Fe <sub>1-x</sub> $Pt_xAs)_{10}$ (x = 0.2)	2013-8
R. Kurihara, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, Y. Kobayashi, and M. Sato	Strongly Correlated Electron System (SCES2013) Tokyo	Ultrasonic Investigation of Iron Pnictide Superconductor Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	2013-8
参 尚,池内和彦, 豊田真幸,伊藤正行, 梶本亮一,大石一城, 茂吉武人,Ping Miao, 鳥居周輝,石川喜久, 神山 崇,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会 徳島大学	Ba(Fe <sub>l-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> に見られるいくつかの相転移の 機構	2013-9
琴谷昇平,大石一城, 小林義明,伊藤正行, 佐藤正俊、星川晃範, 石垣 徹	日本物理学会 徳島大学	結晶構造解析から見たRb <sub>x</sub> Fe <sub>2-y</sub> Se <sub>2</sub> の相分離状 態	2013-9
豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会 徳島大学	NMRによる鉄系超伝導体のFeAs面内異方性 の研究	2013-9
李 尚,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会 徳島大学	BaNi <sub>2</sub> (Ge <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> のNMRからみたP置換効果	2013-9
池内和彦, 梶本亮一, 佐藤正俊, 小林義明, 鈴木一範, 伊藤正行, P. Bourges, A. D. Christianson 中村博樹, 町田昌彦	日本物理学会 徳島大学	鉄 系 超 伝 導 体Ca <sub>10</sub> Pt <sub>#</sub> As <sub>8</sub> (Fe <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub> As) <sub>10</sub> (x ~ 0.2) のスピン・格子ダイナミクス	2013-9
栗原綾佑,赤津光洋, 三本啓輔,根本祐一, 後藤輝孝,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会 徳島大学	鉄ヒ素系超伝導体Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> における電 気四極子揺らぎの臨界減速	2013-9
佐藤正俊, 池内和彦, 小林義明, 李 尚, 豊田真幸, 伊藤正行, 梶本亮一, P. Miao, 鳥居周輝, 石川喜久, 神山 崇, 中村博樹, 町田昌彦, P. Bourges, A. D. Christianson	「鉄系超伝導の物理〜スピ ンと軌道の協奏〜」京大基 研、京大湯川記念館 招 待講演	Ca <sub>10</sub> Pt <sub>4</sub> As <sub>8</sub> (Fe <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub> As)10とBa(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> の 軌道揺らぎに関連した中性子散乱研究	2013-10
Y. Yasui, Y. Kawamura, Y. Kobayashi and M. Sato	Int. Conf. on Mag. and Mag. Mater. Denver, U. S. A.	Magnetic and dielectric properties of one- dimensional array of $S = 1/2$ linear trimer system Na <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	2013-11

講演リスト (平成25年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
K. Ohishi, S. Kototani, S. Saiki, Y. Kobayashi, M. Itoh, M, Sato	QENS/WINS (10th International Conference on Quasielastic Neutron Scattering and 5th Workshop on Inelastic Neutron Spectrometers), Nikko	Superconductivity and Magnetism in Iron- Based Chalcogenide Superconductor $Rb_xFe_{2-y}$ Se <sub>2</sub> Probed by SANS and $\mu$ SR	2013-(10-11)
池内和彦, 李 尚, 豊田真幸, 伊藤正行, 梶本亮一, 大石一城, 茂吉武人, Ping Miao, 鳥居周輝, 石川喜久, 神山 崇, 小林義明, 佐藤正俊	中性子科学会柏	鉄系超伝導体Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> に見られるいく つかの相転移の機構	2013-12
豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会 東海大学	NMRから見たBa(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> のFe面内2回 対称性のx依存性	2014-3
琴谷昇平, 吉村政洋, 小林義明, 伊藤正行, 大石一城, 佐藤正俊	日本物理学会 東海大学	Rb <sub>x</sub> Fe <sub>2-y</sub> Se <sub>2</sub> におけるFe欠損と超伝導発現の関係	2014-3
栗原原綾佑,赤津光洋, 三本啓輔,根本祐一, 後藤輝孝,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会 東海大学	鉄ヒ素超伝導体Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> における電気 四極子揺らぎの緩和現象	2014-3
蒲沢和也,石角元志, 河村聖子,川北至信, 加倉井和久,新井正敏, 山田和芳,中島健次, 佐藤正俊	日本物理学会 東海大学	スピンフラストレート系YBaFe_4_O_7_の磁気 励起一中性子散乱による—	2014-3
池内和彦, 梶本亮一, 大石一城, 茂吉武人, 佐藤正俊, 李 尚, 豊田真幸, 小林義明, 伊藤正行, Ping Miao, 鳥居周輝, 石川喜久, 神山 崇	日本物理学会 東海大学	Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> の相図の解析	2014-3
齊藤正浩,藤下豪司, 岡本博之,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会 東海大学	X線回折による鉄ヒ素系超伝導体Sr <sub>2</sub> VFeAsO <sub>3</sub> の自発歪みの研究	2014-3
池内和彦,大石一城, 茂吉武人,佐藤正俊, 梶本亮一,李 尚, 豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,Ping Miao, 鳥居周輝,石川喜久, 神山 崇	第4回 MLF シンポジウム、 つくば、3月18 - 19日	J-PARCの超高分解能中性子回折装置を用いた Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> の相図の研究	2014-3
齊藤正浩,藤下豪司, 岡本博之,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会,北陸支部 例会	X線回折による鉄ヒ素系超伝導体Sr <sub>2</sub> VFeAsO <sub>3</sub> の自発歪みの研究	2013-11
齊藤正浩,藤下豪司, 日本博之,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会 東海大学	X線回折による鉄ヒ素系超伝導体Sr <sub>2</sub> VFoA80 <sub>3</sub> の自発歪みの研究	2014-3

講演リスト (平成25年度分)

発 表 者	学 会	題名	発表年月
森本和也, 菊池彦光, 斉藤忠昭, 藤井 裕, 光藤誠太郎, 水崎隆雄, 福田 昭, 松原 明, 上野智弘, Sergey Vasiliev	2013年度日本物理学会北 陸支部定例学術講演会	高周波動的核偏極-NMRのための100 GHz帯 共振器の開発	2013-11
森本和也, 藤井 裕, 光藤誠太郎, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田 昭, 松原 明, 上野智弘, 斉藤忠昭, Sergey Vasiliev	電子スピンサイエンス学会	高周波 DNP-NMR のためのW-band 共振器の 開発	2013-11
Sergey Vasiliev, Jarno Järvinen, Janne Ahokas, Sergey Sheludyakov, Denis Zvezdov, Y. Fujii, S.Mitsudo, T. Mizusaki, M. Gwak, SangGap Lee, Soonchil Lee	The 5th International Workshop on Far Infrared technologies	Dynamic Nuclear Polarization at Ultralow Temperatures	2014-3
Y. Fujii, S.Mitsudo, K. Morimoto, T. Mizusaki, M. Gwak, SangGap Lee, A. Fukuda, A. Matsubara, T. Ueno, Soonchil Lee, Sergey Vasiliev	The 5th International Workshop on Far Infrared technologies	High-Frequency ESR Measurements of Lightly Doped Si:P at Low Temperatures and Their Extension to Lower Temperature for High µ <sub>B</sub> B/k <sub>B</sub> T	2014-3

講演リスト (平成25年度分)

\_

	平成26年5月16日 印 刷 平成26年5月16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