

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 68

2015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》 ダイマーモット絶縁体κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ のラマン分光 その2	薬 師 久 彌	頁 1
ポリマーてラップされたカーホンナノチューフの励起エネルギー移動	中村新男	11
走査トンネル顕微鏡による非平衡超伝導渦糸状態のダイナミクス測定	西田信彦	19
スピン3重項超伝導における新しいタイプの時間反転対称性の破れ	三宅和正	27
3d 遷移金属化合物の化学結合の原子化エネルギーによる表現	森永正彦	35
層状ハナジウム酸化物における新奇な電荷秩序転移	上田 寛	49
ガラスのガスとの反応,Eu Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SıO ₂ 系ガラスのH ₂ カスとの反	応 野上正行	55
〈特別寄稿〉化学反応における対称性の破れの理論(6) 光合成水分解CaMn₄O₅クラスターのX線自由電子レーサー(XFEL) 無損傷X線結晶構造とその理論的解析 山口 兆・庄 司 光 男・磯 部 寛・山 中	- 法による コ 秀 介・中 嶋 隆 人	63
ワイヤー分子で連結された金ナノ粒子ネットワークの電子輸送 菅 原 正・松下	未知雄・鈴木健太郎	85
「生物とは何か?」の基本問題と生物科学の教科書	美宅成樹	101
パラダイムシフト時代の新しいレーサー技術	植田憲一	107
非平衡ソフトマターの構造形成とタイナミクス	太田隆夫	113
《 豊田理研スカラー 》 「誰でも」「容易に」 規則化ナノポーラス材料を構築できる電気化学プロ+	ヒスの開発 菊 地 竜 也	117
高温超伝導体における擬ギャップ現象解明を目指した圧力下ポンプ–プロ 分光法の開発	コーフ 土屋 聡	119
眼底組織を模倣するオーカンチィプテバイスの開発	梶 弘和	121
トポロジカルな非散逸伝導特性を示すワイル半金属材料の探索	打田正輝	123
ラメラ状構造を有する金属集積体による表面増強ラマン散乱チップに関	する研究 前 田 悦 男	125
<u> 数理モテルを利用した予防接種の政策判断システムの開発</u>	西 庯 博	127

T

I.

1

六角形状 GaN マイクロディスクに発現するウィスパリングギャラリーモード			
による水中での微小体検出	光 野 徹	也	129
テータ駆動型のアプローチによるロボットの物体操作制御法の開発	小林祐		131
アルカリイオン含有シリコン酸化膜エレクトレットを用いた低消費電力MEMS スキャナーの開発	杉山達	彦	133
構造的等価性に着目した分子設計 8-アザクマリニルメチル型光感受性保護基6	D開発 鳴 海 哲	夫	135
再生医療に向けた人工幹細胞ニッチアレイの構築	永井萌	土	137
感熱応答性ゲルを用いた微小プローブによる細胞等マイクロ・ナノ構造体組みコ	とて 竹内	大	139
線虫操作のためのナノツール・エクスチェンジャーシステムの構築	中島正	博	141
細胞培養マイクロチップを用いた廃用性筋萎縮モデルの開発	清水 一	憲	143
マルチスケール構造解析によるマルチフェロイック六方晶フェライトの構造物性 と開発	生	透	145
GPa級局所応力場を利用した燃料電池電解質評価技術の開発	大 幸 裕	介	147
分子軌道計算法による環境にやさしい新規不斉触媒の創製研究	中村修		149
低環境負荷型無機固体の作製とその硬化機構の解明	橋本	忍	151
シリコン新規高速製膜手法における高速製膜の要因解明	西田	哲	153
可視光水分解のためのナノ構造制御されたリン酸银薄膜光アノード電極の開発	勝又英	之	155
自己組織化液晶マイクロシステムの新規光学機能探索	松井龍之	介	157
α-アシロキシイミノチオエステルに対するN,N,C-トリアルキル化による四級 アミノ酸合成の開発	傋 田	功	159
新奇材料探索を指向したスピン輸送特性評価技術の確立	安藤裕一	·郎	161
バレンススキップ元素(Tl)をドープしたPbTe超伝導体における電子状態のN による研究	MR 椋田秀	和	163
微小細胞培養テバイス内の酸素濃度制御	福島修一	·郎	165
有機太陽電池材料の本質的性能に直結した新規探索法の開発	佐伯昭	紀	167

垂直磁化型磁気トンネル接合素子に向けたbcc 型反強磁性薄膜の開発	白土	優	169
放射線生体影響数理モテルの放射線生物学・治療への展開	真鍋勇一	一郎	171
ヘリセン誘導体のらせん構造に基づく新規円偏光発光材料の開発研究	森	直	173
内皮細胞に被覆されたスフェロイドを基本単位としたマルチスケール操作による 血管化培養組織の構築	5 水本	博	175
《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	177
感圧・感温塗料のフロンティア 分子センサの可能性と新展開に向けて	江上泰	「広	183
巨大負熱膨張材料を用いた革新的熱膨張制御技術の開発	竹中康	司	189
制御・情報理論による生物システムのロバストネス解析と設計	津 村 幸	冶	193
《 豊田理研懇話会 》 地球温暖化を巡る最近の話題	住明	E	201
インフレーション理論 ―― 観測的実証への期待	佐藤勝	彦	205
素粒子科学の産業利用 ラジオクラフィー・元素変換・核融合	永嶺謙	ŧ 忠	213
論文リスト			217
講演リスト			224

CONTENTS

« Fellow »	
Raman spectroscopy of dimer-Mott insulator κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ No 2	_
Kyuya YAKUSHI	1
Excitation Energy Transfer in Polymer Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes Arao NAKAMURA	11
Dynamics of Nonequlibrium Vortex States in Type-II Superconductors Studied by Scanning Tunneling Microscopy Nobuhiko NISHIDA	19
New Type of Time-Reversal Symmetry Breaking in Spin-Triplet Superconductivity Kazumasa MIYAKE	27
Atomization Energy Expression of the Chemical Bond between Atoms in 3d Transition Metal Compounds Masahiko MORINAGA	35
Novel charge order transitions in layered vanadium oxides Yutaka UEDA	49
Reaction of Glass with Gas Reaction of Eu-doped Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ glasses with H ₂ gas Masayuki NOGAMI	55
Theoretical Studies of the CaMn ₄ O ₅ Cluster in the Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) Revealed by the Damage-Free X-ray Free Electron Laser (XFEL) Kızashi YAMAGUCHI, Mitsuo SHOJI, Hiroshi ISOBE, Shusuke YAMANAKA and Takahito NAKAJIMA	63
《 Visiting Fellow 》 Electron-transport in Networked Gold Nanoparticles with Wire Molecules Tadashi SUGAWARA, Michio M MATSUSHITA and Kentaro SUZUKI	85
Biological Science Textbook for Fundamental Problem of Biology Shigeki MITAKU	101
Paradigm Shift of High Power Laser Technology Kenichi UEDA	107
Structural Formation and Dynamics of Non-Equilibrium Soft Matter Takao OHTA	113
 Scholarship >> An Electrochemical Process for the Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina — Anyone Can Easily Fabricate Nanoporous Materials — Tatsuya KIKUCHI 	117
Development of pump-probe spectroscopy under high pressure for understanding of pseudogap phenomena in high temperature superconductors Satoshi TSUCHIYA	119
Development of a Cell-Based Model of the Ocular Fundus Hırokazu KAJI	121
Exploration of Weyl Semimetal Materials with Topological Dissipationless Transport	100

Masakı UCHIDA 123

Lamellar-like metallic structures for surface enhanced Raman scatter	ng	
	Etsuo MAEDA	125
Developing policy decision tool for immunization program using a n	nathematical model Hiroshi NISHIURA	127
Minute object detection technique in the water by optical microcavity whispering gallery mode in hexagonal GaN microdisk	y based on Tetsuya KOUNO	129
No title	Yuıchı KOBAYASHI	131
Development of low power consumption MEMS scanner with S_1O_2 egenerated by alkali ions	electret film Tatsuhıko SUGIYAMA	133
Design and Synthesis of Hydrophilic 8-Azacoumarin-type Caging G	roups Tetsuo NARUMI	135
Construction of Artificial Stem Cell Niche Array for Regenerative M	edicine Moeto NAGAI	137
Micro-Nano Structures Assembly by Thermoresponsive Gel Probe	Masaru TAKEUCHI	139
Construction of Nanotool Exchanger System (NTExS) for Manipulat C elegans	tion of Masahiro NAKAJIMA	141
Development of cell culture microchips for use of <i>in vitro</i> models of muscle disuse atrophy	skeletal Kazunori SHIMIZU	143
Structural physics and preparation of the multiferroic hexaferrites by structural analysis	the multiscale Toru ASAKA	145
Development of the screening of fuel cell electrolytes utilizing a GPa local stress field	a-order Yusuke DAIKO	147
Development of novel chiral catalysts using molecular orbital calcula	ation Shuichi NAKAMURA	149
Fabrication of inorganic hardened bodies with low environmental loa their hardening mechanism	ıd and Shınobu HASHIMOTO	151
Clarification of factors in ultrafast deposition using newly developed deposition method with high deposition rate	sılıcon Satoshı NISHIDA	153
Development of nanostructural controlled silver phosphate thin films for water splitting under visible-light H	as a photo-anode ladeyukı KATSUMATA	155
Novel optical functionalities in self-organized liquid crystal microsys	stems Tatsunosuke MATSUI	157

Highly efficient sequential electrophilic N, N, C-trialkylation of α -N-acyloxyimino esters Isao MIZOTA 159

Isao MIZOTA	159
Establishment of evaluation technique of spin transport properties for material search study	
Yuichiro ANDO	161
NMR measurement on superconductor Tl-doped PbTe Hıdekazu MUKUDA	163
Control of oxygen tension in microfluidic device for cell culture	
Shuichiro FUKUSHIMA	165
Exploration of Novel Evaluation Technique Providing Direct Correlation with	
Intrinsic Performance of Organic Photovoltaic Materials Akinori SAEKI	167
Bcc-based antiferromagnetic thin film toward perpendicularly magnetized tunnel junctions	
Yu SHIRATSUCHI	169
Application for radiation biology and medical treatment of mathematical model	
for estimation of biological effects Yuichiro MANABE	171
Studies on Circular Dichroisms and Circular Polarized Luminescence Properties	
Based on Helical Structure of Helicene Derivatives Tadashi MORI	173
Construction of Vascularized Tissue by Using Multi-scale Manipulation of	
Spheroids Covered with Endothelial Cells Hiroshi MIZUMOTO	175
Specially Promoted Project	177
List of Papers	217
List of Presentations	224

ダイマーモット絶縁体 κ-(BEDT-TTF)2Cu2(CN)3のラマン分光 その2

薬師久彌"

Raman spectroscopy of dimer-Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ No.2

Kyuya YAKUSHI*

ABSTRACT

We found a considerable charge fluctuation in the spin-liquid title compound. We present the temperature and pressure dependence of the Raman spectrum of charge-sensitive v_2 mode and structure sensitive v_3 mode in the region of 1300–1600 cm⁻¹ of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃. The charge-sensitive v_2 mode at 1500 cm⁻¹ exhibited a linewidth broadening below 60 K, when the sample was slowly cooled. This broadening is probably induced by the structural change (increasing of interdimer transfer integrals). As the hydrostatic pressure significantly suppressed the broadening in the metallic phase, it is concluded that the broadening is originated from the valence (charge) fluctuation within the BEDT-TTF dimer. The lineshape was analyzed by the fast fluctuating model and slow inhomogeneous model.

1. はじめに

分子導体を構成する代表的な分子である BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)と陰イオンとの電 荷移動塩には多彩な性質をもつ物質が知られている^{1.2.3)}. 平均価数が0.5+の電荷移動塩 (BEDT-TTF)₂Xでは、 通常バンド充満率が3/4で、バンド構造からは金属にな ることが期待される.これらの物質の中で、二分子が強 固な二量体を形成している物質が知られている. このよ うな物質では、二量体が一個の正孔をもち実効的に充満 率1/2のバンド構造をもっている.バンド幅(二量体間) のトランスファー積分に依存)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.一方,バンド幅が電子間クーロンエネル 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 -型とよばれ, κ -(BEDT-TTF)₂X と表記される.BEDT-TTFの作る伝導層とXが作る絶 縁性のイオン層は交互に積み重なって層状構造を形成し ている. 伝導層は図1に示すような構造をもち, X =Cu [N(CN)₂]BrやX=Cu(NCS)₂は金属的であり, 超伝導転 移を示す⁴⁾. またX=Cu[N(CN)₂]ClやX=Cu₂(CN)₃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が知られている^{5.6)}.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. 図1の点線で示すように, κ -型BEDT-TTF塩の二量体は三角格子を組んでいるので, S=1/2の スピンは三角格子上に配列している. X=Cu[N(CN)₂] Clの三角格子は二等辺三角形であり, X=Cu₂(CN)₃は 正三角形に近い.

ダイマーモット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃のス ピンは二量体間でJ≈250K程度の反強磁性相互作用をし ているが、32mKに至るまでスピンが秩序化しないと報 告されている⁷⁾. この物質では三角格子上の二量体間の トランスファー積分が正三角形に近い値をもつため、幾 何学的フラストレーションが働く. この効果によりスピ ンが秩序化することができず、スピン液体状態をとって いると解釈された. スピン液体のアイディアは40年ほ ど前にアンダーソンによって提唱されていたが、該当す る物質が長年見つからないでいた⁸⁾. この報告を契機と してこのスピン液体とされる状態の性質を明らかにする



図1 κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃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.

²⁰¹⁵年2月25日 受理 *豊田理化学研究所フェロー

ために,様々な手法で研究が行われた^{9,10,11)}.その結果, 5-6Kに二次相転移あるいはクロスオーバー的な異常が あることが比熱⁹⁾, 熱伝導度¹⁰⁾, さらに熱膨張率^{12,13)}の 実験から明らかになった.この他,この温度では、磁場 に依存するマイクロ波誘電率の異常¹⁴⁾や音響フォノンの 音速のソフト化¹⁵⁾などが観測されている。一方、スピン 液体がギャップをもつのか否かについては議論が分かれ ている^{9,10)}.スピン液体の理論の多くは異方的三角格子 上の充満率1/2のハバード模型を出発点として研究され ている^{16, 17, 18, 19, 20)}. これらの理論では**BEDT-TT**F二量体 はスピンの自由度のみをもち電荷の自由度をもたない. その後, κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の60K以下の誘電率 にリラクサー強誘電体的な誘電異常が報告され、誘電異 常の起源が二量体内の電荷の偏りによって作られるダイ ポールであるとの提案がなされた²¹⁾.これは二量体内に スピンのみならず電荷の自由度を考慮する立場である. この実験に刺激され、二量体の電荷の偏り(不均化)を 取り入れた微視的な理論が発表された^{22,23,24)}.電荷の自 由度を取り入れて、スピン液体の起源を幾何学的フラス トレーションに求めるよりも、主にダイポールとスピン との相互作用に求めている²³⁾. 二量体内の電荷の偏りは 二量体間の電子間クーロン相互作用により引き起こされ るものであり、二量体内のトランスファー積分(t_d)が 二量体間のそれ(t)に比べて十分大きい場合はこのよ うな偏りは生じないし、生じても極めて小さいことが予 想される²²⁾. この物質では $|t/t_{s}| \sim 0.2 - 0.3$ 程度であり²⁵⁾. 上の条件が十分満たされているか否かは微妙である.誘 電率の実験ではBEDT-TTF分子の価数が0.5から±0.1 だけ偏っているという報告がなされた²¹⁾.この結果を受 けて、二量体内の電荷(価数)の偏りを調べるために、 赤外反射分光法による研究が行われた²⁶⁾. 価数が±0.1 偏っていれば, BEDT-TTFの価数に敏感な赤外活性モー ドは二つに分裂して観測されるはずである.しかし、そ のような分裂は観測されず、いわゆる電荷秩序は存在し ないと結論付けられた.しかし、この赤外活性モードの 線幅はかなり広く、価数のゆらぎを否定することはでき ない. κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃に価数ゆらぎがあるの か、またあるとすればどの程度のゆらぎであるのかを昨 年に引き続きラマン分光法を用いて研究した.本年度は 実験条件を吟味して再実験を行うとともに圧力依存性の 実験を行った.

2. 実 験 手 法

κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃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²⁷⁾. ラマン分光の測定には 三か所の異なる研究室で合成された単結晶を用いた (#1:京都大学, #2:大阪大学, #3:北海道大学). この結 晶には構造が僅かに異なる, κ'-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と記述されている多形が知られている²⁸⁾. κ-型とκ'-型 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²⁹⁾.結晶の外形と結晶構造を図1に示した.

ラマンスペクトルはRenishaw社の顕微ラマン分光装 置にJanis Research社製の連続流型クライオスタット SuperTranを取り付けて使用した.温度制御はScientific Instruments社の9700温度制御装置を用いた.結晶は無 酸素銅で製作した試料ホルダーにアピエゾングリースで 固定した.試料直下にLakeshore社のシリコンダイオー ドセンサー DT-670A-SD (温度確度±0.1K)を固定し た.試料ホルダーの最低到達温度は5.6Kである.温度 は室温から最低温度まで徐々に下げてゆき,1K/minで 所定の温度まで上昇させてスペクトルの測定を行った. 冷却速度は通常約0.3K/minで,急冷するとき速度は1.5 K/min以上である.

ラマン散乱の励起光はアルゴンイオンレーザーの 514.5nmとヘリウムネオンレーザーの632.8nm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 v_2 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)で 観測した.Misutoyo社の倍率10倍の対物レンズ(M Plan Apo 10×)を使用し、レーザーによる加熱効果を 抑えるために、約100 μ Wのレーザーを直径20 μ mの領 域に照射した(図2の白い〇印).また、分光器のス リット関数を求めるためにレーザーを入射スリット幅 0.1mm分光器に入れて線形をガウス関数で近似した.ガ ウス関数の半値幅は514.5nmのArレーザーで2.4cm⁻¹, 632.8nmのHeNeレーザーで1.8cm⁻¹であった.

試料の加圧は図2に示すサファイア・アンビルセルを 用いて行った.(a)が顕微鏡と加圧装置,(b)が試料部 の顕微鏡写真である. 試料3個と中央に圧力モニター用 のルビー結晶を配置している. (c) がサファイア・アン ビルの写真であり、(d) が側面図の模式図である.キュ レット径1mmのサファイア・アンビルを用い、 試料室 の直径は0.5mmである. 圧力はルビーの蛍光R1線のシ フトを用いた. このR₁線は温度に敏感であるが, 各圧 力の各温度で試料室の中のルビーとサファイア・アンビ ルセル上面にグリースで固定したルビーの蛍光を比較す ることによって圧力を求めることができる. 圧力媒体に はダフニオイル7373を用いた.図2(c)のアンビルセル をクライオスタットの試料支持台に固定して温度制御を 行った. 試料の冷却速度は0.3K/minであるが、最初に 0.3GPaの圧力をかけてから徐冷した. その後は圧力を 減じて徐冷しても結晶化を防ぐことができた.



 図2(a)顕微鏡と加圧装置,(b)試料室の顕微鏡写真,(c)サファ イア・アンビルセル,(d)サファイア・アンビルの側面模式
 図

3. 偏光ラマンスペクトル

 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃結晶の空間群は $P_{2_1/c}$ であ り、単位格子には図1に示すように4分子のBEDT-TTF が含まれている(図1の1から4の分子).したがって、 4分子が等価で分子振動に相互作用がなければ、4重に 縮退している.4分子が不均化すれば $v_2 \ge v_3$ が分裂し、 電荷移動励起状態との振電相互作用がある $\ge v_3$ がさらに 大きく分裂する.これらのモードは分子振動の位相関係 から図3に示す $v(A_s), v(B_s), v(A_u), v(B_u)$ のように分 類することができる.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.また、楕円はBEDT-TTF 二量体を表現している.選択則から、 $A_s \ge B_s$ がラマン 活性で、(100) 面では、 $v(A_s)$ は (b, b) 偏光、 $v(B_s)$ は (b, c) 偏光で観測することができる.

図4は#3の単結晶を0.29K/minで冷却したときの(b, b),(b,c) 偏光ラマンスペクトルである.(b,b) 偏光 には $v_2(A_s) と v_3(A_s)$ が現れ,(b,c) 偏光には $v_2(B_s) と$ $v_3(B_s)$ があらわれるので,これらのバンドをこの図のよ うに帰属することができる³⁰⁾.

図4の v_2 モードは5員環のC=C伸縮振動に中央の C=C伸縮振動が反位相で僅かに混ざっている振動であ り、 v_3 モードは中央のC=C伸縮振動に5員環のC=C伸 縮振動が同位相で僅かに混ざっている振動である.これ らの振動の様式を図5に示した. v_2 も v_3 も分子の価数が 変化すると大きくシフトするが、 $v_2 \ge v_3$ の違いは振電相 互作用の大きさにある、 v_2 の振電相互作用は小さく v_3 の それは非常に大きい、そのため、 v_2 は分子の価数変化を 反映してシフト(120cm⁻¹/e)するのに対し、 v_3 は分子 間のトランスファー積分の大きさを反映して v_2 よりも大 きく低波数シフトする³¹⁾.



- **図3** 空間群 *P*21/*c*をもつ*ĸ*-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃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.



 図4 κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃のラマンスペクトル.
 (b, b), (b, c) は入射光の偏光方向がb軸に平行であり, 散乱 光の偏光方向が前者ではb軸, 後者ではc軸に平行であること を意味している.



図5 BEDT-TTF分子のラマン活性なC=C伸縮振動

図4をみると、 $v_2(A_a) \ge v_2(B_a)$ が縮退しているのに対 し、 $v_3(A_s) \ge v_3(B_s)$ が大きく分裂し、線幅に大きな違い があることが分かる. v3の分裂は電荷移動励起状態との 振電相互作用に基づくものである. 図3のA_gとB_gの分 子振動を比較すると、Agではどの時間においてもすべ ての分子が等価であるのに対し, B_aでは二量体Aと二量 体Bが隣り合う分子は非等価である.分子が伸びきった 状態における最高被占準位 (HOMO) の軌道エネルギー がわずかに低下し、分子が縮み切った状態のHOMOの 軌道エネルギーが上昇すると仮定すると、BからAへの 電荷移動が生ずる. Agの場合は、すべての分子のHOMO の軌道エネルギーが分子振動により同時に上下するので 電荷移動は生じない. このような事情のために, 振電相 互作用はAgでは働かずBgでのみ働くことになる. その 結果, v₃(A_e)はシフトせず, また線幅も狭い. ところが v₃(B_e)は大きく低波数シフトし、電子励起状態と混合す ることにより寿命が短くなるために線幅が大きく広が る.一方,振電相互作用が小さく,価数に敏感なモード であるv2は誘電異常の観測されている温度領域において も分裂していない、つまり、不均化していないようであ る.この結果は価数に敏感な赤外活性モードv₂₇を観測 したSedlemeierらの結果と一致している²⁶⁾. ただし, Sedlemeierらの結果と同様 v_2 の線幅が広く (v_3 (A_e)に比 べてかなり幅広い), 価数0.5+の近傍で価数ゆらぎが発 生している可能性を示唆している.

4. ラマンスペクトルの温度依存性

図4に示したように、 $v_2(A_g) \ge v_2(B_g)$ は縮退している ので、散乱光の偏光子を取り除いて(b, b+c)の偏光条 件で測定すると、図6に示すように三つのラマンバンド を同時に測定することができる.この図の実線は v_2 を Voigt 関数、 v_3 をLorentz 関数であてはめた最適曲線であ る.



図6 (*b*, *b*+c)の偏光条件で測定した 5.6K における κ-(BEDT-TTF)₂ Cu₂(CN)₃のラマンスペクトル. 点が実測値を,実線が最適曲線を示す.





この偏光条件で温度依存性を測定し、最適状態のVoigt 関数の半値幅(FWHM)を温度に対してプロットした ものを図7に示した.この図に示すように半値幅は約 60Kまで単調に減少する.高温領域における半値幅の増 大はフォノンの散乱過程による寿命幅である³²⁾.このよ うな機構による温度低下に伴う線幅の減少は通常60K付 近で終了し、一定値に近づく.ところが、図7に示すよ うに、約60K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、60K以下で半値幅が増加する 場合(case A)とそのまま僅かに減少する場合(case B) の二通りが観測された.例外もあるが、冷却速度が0.4 K/minよりも遅い場合はcase Aのように振る舞い、冷却 速度が1.5K/minよりも早い場合はcase Bの様にふるま う場合が多い.特に#3の結晶では0.3K/minで冷却する と例外なくcase Aのように線幅が上昇した.

このような冷却速度により異なる振る舞いはv₃(B_e)の シフト量 $\Delta v_3 = v_3(A_g) - v_3(B_g)$ にも観測された. そして, v_2 の半値幅とΔv3の間には顕著な相関が見いだされた. 60K 以下でv2の半値幅が広がる場合 (case A), その温度以下 $\mathcal{C}_{V_3}(\mathbf{B}_{e})$ のピーク振動数は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) $\iota_{v_3}(B_e)$ のピーク振動数の低波数シフトは緩やかである. このシ フト量∆v₃を図8に示した.この図に示すように低温で Δv₃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.分裂幅Δv3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.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 乱れ (eclipsed conformationと staggered conformation)



Δν₃=ν₃(A_g)-ν₃(B_g)の価度依存性と. ν₂の半値幅の温度依存性と明瞭な相関がみられる.

がある²⁵⁾. おそらく、0.4K/min以下で冷却すると、この 乱れはstaggered conformationが秩序化した構造を取 り、1.5K/minよりも早く冷却するとこの乱れが凍結した 構造を取るのであろう. このわずかな構造の違いが二量 体間のトランスファー積分の違いを引き起こし、それが 振電相互作用の大きさに反映されて、 $v_3(B_g)$ のシフトの 違いとなって表れるのであろうと考えている.

二量体間トランスファー積分とΔv3との関係について は振電相互作用のモデル計算を行って、昨年のこの報告 書で論じた³³⁾.結果を紹介すると、反位相で振動してい る二量体間のトランスファー積分が増大するにつれて, Δv₃はほぼ直線的に増加するというものである.した がって、図8から、case Aの秩序化した構造における二 量体間トランスファー積分はcase Bの乱れた構造におけ るそれよりも大きいと結論することができる. つまり, case Aでは二量体はより密に配列している. また、 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が、特にcase Aの場合は60K付 近で二量体間トランスファー積分が急激に増加してい 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_d が大きくなると、二量体間 のクーロン相互作用のために、二量体内の正孔に不均化 (価数の偏り)が生ずることが知られている^{22,23)}.した がって, case Aでは価数のゆらぎが発生していると考え ることができる.

5. ラマンスペクトルの圧力依存性

60K以下の温度領域で、二量体間のトランスファー積 分が v_2 の線幅に大きな影響を及ぼしているので、トラン スファー積分の大きさを変えることのできる圧力依存性 の実験を行った.この物質の相図はKurosakiらによっ て与えられており、0.35GPaで金属化し、2.8Kで超伝 導相へ転移する³⁴⁾.ただし、この圧力は室温で測定した 圧力である.正確な超伝導相への転移圧力はGeiserらに よって報告されており、0.15GPaである²⁷⁾.アンビルの 材料としてサファイヤを利用しているので、偏光が崩れ るのと、圧力媒体の信号が重なってくるために、v₃(B_g) をきれいに測定することはできなかったが、v₂(A_g+B_g) とv₃(A_g)の圧力依存性は十分なS/Nで測定することがで きた.10Kで測定した高圧下のスペクトルを常圧と同様 の方法であてはめを行って求めた半値幅を図9に示し た.この図に示すように、モット絶縁相での半値幅に比 べて、金属相の半値幅は大幅に狭くなっている.金属相 では伝導電子によってクーロン相互作用が遮蔽される. 二量体内の価数ゆらぎは二量体間のクーロン相互作用に 起因しているので、図9に示す金属相における半値幅の 減少は遮蔽効果によって理解することができる.この実 験結果は「v₂の広い線幅が価数ゆらぎに起因している」 という有力な証拠になっていると考える.



図9 10Kで測定した*ĸ*-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃のラマンスペクト ルから求めた*v*₂モードの半値幅の圧力依存性. スリット関数による補正を行う前の半値幅.

6. v₂モードの半値幅の解析 6.1 速いゆらぎ

価数ゆらぎがBEDT-TTF二量体の中のゆらぎで記述 できると仮定すると、図7や図9の半値幅を定量的に議 論するために図10に示すような2準位ジャンプ模型を用 いることができる。図10aがBEDT-TTF二量体で、分子 の価数が0.5の周りを速さt(ジャンプ頻度)で±xだけ ゆらいでいる。この時、 ω_1 =120x cm⁻¹のという経験式 を用いると³⁵⁾、 v_2 モードは $\omega_0 \approx 1500$ cm⁻¹の周りで± ω_1 ゆ らぐことになる。今、価数ゆらぎのないときの v_2 のスペ クトル半値幅を γ と定義すると、二準位ジャンプ模型に おけるスペクトル $J_m(\omega)$ は ω_1 とtで特徴づけることがで き、下式で表される³⁶⁾.

$$J_{m}(\omega) \propto \operatorname{Re}\left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i(\omega - (\omega_{0} - \omega_{1})) + \frac{\gamma}{2} + \frac{t}{2} & -\frac{\gamma}{2} \\ -\frac{\gamma}{2} & i(\omega - (\omega_{0} + \omega_{1})) + \frac{\gamma}{2} + \frac{t}{2} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$



図10(a) 二準位ジャンプ模型 (b) 二準位ジャンプ模型におけるスペクトルのジャンプ頻度 依存性

誘電率の測定から $x \approx 0.1$ と推定されているので、 $\omega_1 = 12$ cm⁻¹とおき、 γ の値として、0.6GPa、10Kでの半値幅7.4 cm⁻¹を用い、t = 0, 12, 24cm⁻¹の時のスペクトルを計算 したものを図10bに示した. このように、 $J_m(\omega)$ は $t < 2\omega_1$ の時に $\omega = \omega_0 \pm \omega_1$ の位置に二本に分裂して現われ、 $t > 2\omega_1$ のときは $\omega = \omega_0$ に融合する. この物質では図7に 示したように一本に融合しているので、 $t > 2\omega_1$ の場合に 相当する. しかし、 γ がかなり大きいので、 ω_1 が小さい とき $t - \omega_1$ でも融合することがある.

この模型のパラメーター $\omega_1 \ge t \varepsilon$ 求めるために,図7 のスペクトルに対して上記モデル関数のあてはめを行っ た.モデル関数 $I_m(\omega) \ge しては_{v_2}$ に対して上の2準位 ジャンプ模型 $J_m(\omega)$ を,二つの v_3 に対してはローレンツ 関数 $L(\omega)$ を用いた ($I_m(\omega) = J_m(\omega) + L_1(\omega) + L_2(\omega)$).ま た,ラマン分光器の分解能を考慮してスリット関数 $S(\omega)$ 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. $I_m(\omega) \ge I_M(\omega)$ の関係は次式で表さ れる.

$$I_{M}(\omega) = \left| I_{m}(\omega') S(\omega - \omega') d\omega' \right|$$

関数*I_n(ω)*の中のγは価数のゆらぎがないときの半値幅 であるが、ここではスリット関数によるデコンボリュー ションを行った後の高圧下10Kの時の半値幅6.3cm⁻¹を 用いた.図11の実線はこの関数を用いて最適化を行っ



図11 二準位ジャンプ模型とローレンツ模型を用いた曲線のあては め. 黒点が実測値で、実線が $I_M(\omega)$ を用いた最適曲線である. v_2 には二準位ジャンプ模型 $J_m(\omega)$ を用い、 v_3 には二つのロー レンツ関数 $L_1(\omega)$, $L_2(\omega)$ を用いた.

てえられた $I_{M}(\omega)$ である.因みに $J_{m}(\omega)$ のパラメーター $t\omega_1 = 5 \text{ cm}^{-1}, t = 3.3 \text{ cm}^{-1}$ である. ただし, $J_m(\omega)$ は融合し ているので、 ω_1 とtの相関が非常に強く、最小二乗法計 算ではω」を固定している.従って,ω」として異なる値を 選ぶと異なるtが得られるが、 $J_m(\omega)$ の形はほとんど変わ らない. つまり, ω1とtの値を一義的に決めることがで きない. 価数の振幅には0≤|x|≤0.5の条件が課せられる から、0≤ω1≤60cm⁻¹であるが、二準位模型で最適化の できる領域は、3.3cm⁻¹ $\leq t \leq 598$ cm⁻¹, 5cm⁻¹ $\leq \omega_1 \leq 60$ cm⁻¹ $(0.04 \le |x| \le 0.5)$ である. つまり, 非常に遅くゆらいでい る模型 $(t \sim 0)$ では $J_m(\omega)$ が図10aのt=12cm⁻¹によく似 た僅かに分裂した曲線になるため実測を再現できない. したがって、ジャンプ頻度は最低温度まで残り、凍結す ることはない.近年, Itohらによって超高速の電荷ゆら ぎがこの物質で報告されている³⁷⁾.彼らの結果による と、電荷ゆらぎは温度降下と共にソフト化し、30Kで 100cm⁻¹でゆらいでいたものが5Kで20 cm⁻¹まで遅く なっているが、凍結する傾向はみられていない. この結 果と今回の解析結果とは矛盾しない、この模型の時間ス ケールは誘電率の緩和時間の時間スケールよりもはるか に短い.しかし、このような時間スケールの価数ゆらぎ はスピンと電荷が結合した量子スピン液体状態(短距離 相関をもつダイポールによって乱された交換相互作用に よってもたらされる量子スピン液体状態)を考える上で は好都合な結果かもしれない²³⁾. この理論では5-6Kの 異常はダイポールが熱的にゆらいでいる状態から短距離 相関をもつ状態(ゆらぎは止まらない)への転移あるい はクロスオーバーと解釈されている.

6.2 遅いゆらぎ

ゆらぎの速さが非常に遅い場合(*t*≪1cm⁻¹)でも空間 的に不均一な状態を考えると融合した*v*₂バンドを再現す ることができる.ジャンプ頻度を*t*=0と近似し,価数ゆ らぎ*x*がガウス分布している模型を考えてみる.この模 型は*t*=0の二準位模型をガウス関数の重みをつけて重ね 合わせることによって作ることができる.価数の分布関 数を下の式で与え,

$$G(x) = \frac{1}{\delta \sqrt{\pi / 4 \ln 2}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\delta^2} x^2\right)$$

これを波数の分布関数 $G(\omega_1)$ に変換して、様々な ω_1 に 対する $J_m(\omega, \omega_1)G(\omega_1)$ を計算したのが図12の挿入図左 に示すスペクトルである.これらの曲線をすべて積分し て作られる曲線、 $\int_{-\infty}^{\infty} J_m(\omega, \omega_1)G(\omega_1)d\omega_1$ が、空間的に不 均一な価数ゆらぎをもつモデル関数であり、図12の挿 入図右に示す. v_3 を含めたラマンスペクトルを再現する ためのモデル関数として下式を用いた.

$$I_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} J_m(\omega, \omega_1) G(\omega_1) d\omega_1 + L_1(\omega) + L_2(\omega)$$



図12 価数ゆらぎの標準偏差.

挿入図は様々な価数をもつガウス関数を重みとする $J_m(\omega)$ (左図)を足し合わせて合成したモデル関数(右図).

このモデル関数のパラメーターは ω_0 や強度に関するものの他、 $\Delta=120\delta$ である.これにスリット関数を重ね合わせると実測の曲線と比較することができる.

 $I_{M}(\omega) = \left[I_{m}(\omega - \omega') S(\omega') d\omega' \right]$

あてはめの結果は図示しないが、二準位模型の場合と同じ ように実測値をよく再現した. ガウス関数は対称である から、<x>=0であるが、xの分散値、 $\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} G(x) x^2 dx$ は有限の値をもつ. この分散値の平方根を図12に示し た. この値は60K付近から増加し30K付近で一定値に 近づいているが、この増加は4節で説明したように構造 の変化に起因するものであろう.

この模型における時間スケールは誘電率の緩和時間の スケールと矛盾しないであろう.おそらく最低温度では ゆらぎは凍結して、空間的に不均一な価数分布が残って いるであろう. 平均するとマクロな分極は存在しない が、局所的には $p=ed\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ 程度の電気双極子が生じて おり、熱的にゆらいでいるこれらの双極子が電場に応答 して誘電異常を引き起こしていると考えるとよいのかも しれない. 誘電率の応答はリラクサー強誘電体的な振る 舞いをしているが、リラクサー強誘電体も無電場の下で は自発分極をもたず、局所的な電気双極子が誘電応答を 引き起こしているので、この模型との整合性はよい^{38,39)}. しかし、キュリー則に従うとされている誘電率から見積 もられている平均的な電荷量 $\sqrt{\langle q^2 \rangle} = 0.1e$ に対して²¹⁾. この結果は約0.03eとかなり小さい. しかも, ref.21の 誘電率は伝導面に垂直な成分である. 最近, Pintericらに よって結晶の三方向について誘電率が報告された⁴⁰⁾.彼 らの結果によると、電場を伝導面に垂直方向に印加した ときのキュリー定数に対して、結晶のb軸方向は約10 倍. *c*軸方向は約10²倍大きな値となっている. した がって、平均電荷量は物理的に意味をなさない大きな量

になってしまう. この模型では二量体の電気双極子がば らばらにゆらいでいると仮定しているが,二量体内の電 荷の偏りがある領域で揃っていて,クラスターを形成 し,それら価数の異なるクラスターがガウス分布をして いると考えても実験結果と矛盾しない.次節で説明する ように局所的な空間群は $P2_1$ またはPcである. 電気双 極子は前者の場合b軸を向き,後者の場合c軸を向く. 電気双極子のb軸及びc軸への射影成分はほぼ等しいの で, $P2_1$ クラスターとPcクラスター内の二量体の数をそ れぞれ n_b , n_c とすると,電気双極子は $p_i=n_ied\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ (i=b,c)で与えられる. したがって,キュリー定数は n_i 倍になる.キュリー定数からクラスター内の二量体の 数を見積もると $n_b \sim 10^2$, $n_c \sim 10^3$ 程度と見積もられる.

7. 陰イオン層の乱れ

6.2節の議論で空間的に不均一な状態を仮定した.空 間的な不均一性はリラクサー強誘電体的な誘電率の挙動 から推察される.2次元 variable-range-hopping 模型で 記述される直流電気伝導度の温度依存性も乱れた状態を 示唆している^{40,41)}. またNMRの線幅が70K 程度以下で 広がることも不均一性と関係している^{41,42,43)}. このよう な伝導層の不均一性は陰イオン層におけるCNの配向乱 れと関係しているのではないかと考えている.図13に 示すように単位格子にはCu₂(CN)₃が二単位収容されて いる. 空間群 P21/cではこの二単位が等価であるだけで なく、Cu₂(CN)₃の三つのCNのうちb軸方向に鎖状に配 列している二つが等価で、二つの鎖を架橋している一つ が対称中心上にある. CNは対称心をもたないので,対 称中心上のCNは配向の乱れがあり、CNとNCが1:1 の割合で乱雑に配向している.したがって、局所的には 対称中心をもたない構造を取っている. P21/cから対称 中心を取り去ったサブグループには図13に示すように P2」とPcがある. これ以上の局所的な対称性の低下がな いことは以下の議論で明らかになる.図4に示す偏光依 存性から、 $v_3(A_s)$ と $v_3(B_s)$ は交互禁制則を満たしてい



図13 対称心のないイオン層の局所構造.
 橙色はCu, 青はC, 緑はN, 黄色はSを表し, 大きな水色の楕円はBEDT-TTF二量体を表す.
 四角で囲ったCNと楕円で囲ったCNと楕円で囲ったCNは非等価であることを表わしている.

る. 空間群が $P2_1/c$ から $P2_1$ へ低下するとき時, A_s はA に, B_s はBへ組み入れられる. Pcへ低下するときも A_s はA'へ B_s はA"へ組み入れられる. いずれの場合も異な る対称性をもつグループへ組み入れられるので交互禁制 則は保存される. もし, P1まで対称性が低下している と, たとえば, 図4の (b,b) 偏光スペクトルにも v_3 (B_s)が現れ, (b,c) 偏光スペクトルにも v_3 (A_s)が現れ るはずである. したがって, BEDT-TTF層は局所的に も $P2_1$ かPcの対称性をもっていなければならない. 局 所構造の空間群が $P2_1$ の場合はBEDT-TTF層は局軸方向 に分極し, Pcの場合はc軸方向に分極する. Pintericら は $P2_1$ を主張しているが, 彼らの誘電率はEllcの方が Ellbに比べて一桁大きな値をもっている. Pcの可能性も 検討すべきであろ.

P21, Pc どちらの空間群でも二つのCu2(CN)3は等価で あるが,一つのCu₂(CN)₃のCNは全て非等価である. CN伸縮振動のラマンスペクトルを測定したところ、図 14のような二本のバンドが得られた. これらのバンド は偏光赤外分光法によっても観測されており²⁹⁾、その編 光依存性から、低波数側のバンドが配向乱れのないCN (O-CN)の伸縮振動に対応し、高波数側のバンドが配向 乱れのあるCN(D-CN)に対応することが分かっている. この図のように低温においてもO-CNの方がD-CNに比 べて半値幅が広い.この事は、図13に示した二つのCN が非等価で、固有振動数が僅かに異なっていることを示 している. これらのCNを区別するために、図13では楕 円と長方形で囲って区別している. BEDT-TTF二量体 は図13に示すように陰イオン層が作る孔の位置に末端 のエチレン基を接するように配置している. また, この エチレン基とCNの間には水素結合が存在する⁴⁰⁾.この



D-CNは配向乱れのあるCNで, O-CNは乱れのないCNである.

ようなイオン層の局所構造は水素結合やファンデルワー ルス力を通してBEDT-TTFの二量体の構造,ならびに 二量体間の構造(二量体間トランスファー積分)に乱雑 な影響を与える.また,対称中心上のCNは双極子能率 をもつので,乱雑なクーロン場を提供している.これら の要因がBEDT-TTFの空間的に不均一な価数ゆらぎを 発生させているのであろう.イオン層とBEDT-TTF層 との相互作用は弱いので,BEDT-TTF層の乱れは熱的 なゆらいでいるであろうが,低温では凍結する可能性が ある.不均一な価数ゆらぎは三角格子の交換相互作用に 乱雑さをもたらすが,このような立場からスピン液体を 理解しようとする理論も発表されている⁴⁴⁾.

8. おわりに

κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃を加圧して金属化すること によって、v₂の半値幅が大幅に(14cm⁻¹→8cm⁻¹)狭く なることを見だした. 伝導電子による遮蔽効果により, 二量体間のクーロン相互作用が抑制されて、二量体内の 価数ゆらぎが抑制されたと考えるのが合理的である。こ の事はこの物質のダイマーモット絶縁相において価数ゆ らぎが実在することを物語っている.量子スピン液体の 理論は二量体内の電荷の自由度を無視したものと積極的 に取り入れたものとがある.この実験結果は電荷の自由 度がどの程度重要であるかはともかく、後者の理論を排 除するものではないことを意味している.線形を解析し た結果、速い価数ゆらぎをもつ可能性と空間的に不均一 な遅いゆらぎをもつ可能性の二通りが得られた. 前者は テラヘルツ領域の格子振動の線幅の解析から示唆される 速い電荷ゆらぎと同様な時間スケールをもっている. 一 方,後者は誘電応答の時間スケールと同程度と考えて差 し支えない. どちらの場合が適切かはこの実験だけで判 定することはできない. 低温における価数ゆらぎの速さ を実測することが決め手になる.たとえば、二次元赤外 振動エコー法などの実験手法を用いてv2を観測すること ができれば、ゆらぎの速さについての情報を得ることが できるであろう^{45,46)}.

この実験で用いた単結晶は京都大学の斎藤軍治教授, 愛 媛大学理学部の山本貴准教授, 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 には高圧力の実験で一部協力していただいた. また東北 大学の岩井伸一郎教授にはテラヘルツ分光その他につい て集中的な議論をしていただいた. 感謝の意を表したい.

文 献

- ¹ U. Geiser and J.A. Schlueter, *Chem. Rev.* **104**, 5203 (2004).
- ² H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 051003 (2006).
- ³ G. Saito and Y. Yoshida, *Chem. Rec.* **11**, 124 (2011).

- ⁴ K. Kanoda, *Hyperfine Interactions* **104**, 235 (1997).
- ⁵ K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 167 (2011).
- ⁶ B.J. Powell and R.H. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 056501 (2011).
- ⁷ Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
- ⁸ P.W. Anderson, *Mat. Res. Bull.* 8, 153 (1973).
- ⁹ S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nat. Phys.* 4, 459 (2008).
- ¹⁰ M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Nat. Phys.* 5, 44 (2009).
- ¹¹ F.L. Pratt, P.J. Baker, S.J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe, and G. Saito, *Nature* **471**, 612 (2011).
- ¹² M. Lang, R.S. Manna, M. de Souza, A. Bruhl, and J.A. Schlueter, *Physica B* 405, S182 (2010).
- ¹³ R.S. Manna, M. de Souza, A. Bruhl, J.A. Schlueter, and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016403 (2010).
- ¹⁴ M. Poirier, S. Parent, A. Cote, K. Miyagawa, K. Kanoda, and Y. Shimizu, *Phys. Rev. B* 85, 134444 (2012).
- ¹⁵ M. Poirier, M. de Lafontaine, K. Miyagawa, K. Kanoda, and Y. Shimizu, *Phys. Rev. B* 89, 045138 (2014).
- ¹⁶ T. Mizusaki, *Phys. Rev. B* **74**, 014421 (2006).
- ¹⁷ B. Kyung and A.-M.S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 046402 (2006).
- ¹⁸ L.F. Tocchio, A. Parola, C. Gros, and F. Becca, *Phys. Rev. B* 80, 064419 (2009).
- ¹⁹ J. Liu, J. Schmalian, and N. Trivedi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127003 (2005).
- ²⁰ 5-6 Kの相転移やギャップの有無の問題についてもいくつかの 理論模型が提唱されている. たとえば, T. Grover, N. Trivedi, T. Senthil, and P.A. Lee, *Phys. Rev. B* **81**, 245121 (2010).
- ²¹ M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, *Phys. Rev. B* 82, 125119 (2010).
- ²² M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 063707 (2010).
- ²³ C. Hotta, *Phys. Rev. B* **82**, 241104 (2010).
- ²⁴ S. Dayal, R.T. Clay, H. Li, and S. Mazumdar, *Phys. Rev. B* 83, 245106 (2011).
- ²⁵ H.O. Jesche, M. de Souza, R. Valenti, R.S. Manna, M. Lang, and J. A. Schlueter, *Phys. Rev. B* **85**, 035125 (2012).
- ²⁶ K. Sedlmeier, S. Elsasser, D. Neubauer, R. Beyer, D. Wu, T. Ivek, S. Tomic, J.A. Schlueter, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* 86, 245103 (2012).

- ²⁷ 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).
- ²⁸ 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).
- ²⁹ O. Drozdova, G. Saito, H. Yamochi, K. Ookubo, K. Yakushi, M. Uruichi, and L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **40**, 3265 (2001).
- ³⁰ この三本のバンドの帰属については¹³C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).
- ³¹ K. Yakushi, *Crystals* **2**, 1291 (2012).
- ³² L.A. Hess and P.N. Prasad, J. Chem. Phys. 72, 573 (1980).
- ³³ 薬師久彌, 豊田研究報告 No.67, 9 (2014).
- ³⁴ Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 177001 (2005).
- ³⁵ T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamomoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, and H. Taniguchi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 15226 (2005).
- ³⁶ R. Kubo, Adv. Chem. Phys. 15, 101 (1969).
- ³⁷ K. Itoh, H. Itoh, S. Saito, I. Hosako, Y. Nakamura, H. Kishida, N. Yoneyama, T. Sasaki, S. Ishihara, and S. Iwai, *Phys. Rev. B* 88, 125101 (2013).
- ³⁸ R. Blinc, *Advanced Ferroelectricity* (Oxford University Press, 2011) Chap.6, p.144.
- ³⁹ G. Samara, *Solid State Physics* **56**, 239 (2001).
- ⁴⁰ M. Pinteric, M. Culo, O. Milat, M. Basletic, B. Korin-Hamzic, E. Tafra, A. Hamzic, T. Ivek, T. Peterseim, K. Miyagawa, K. Kanoda, J.A. Schlueter, M. Dressel, and S. Tomic, *Phys. Rev. B* **90**, 195139 (2014).
- ⁴¹ A. Kawamoto, Y. Honma, and K. Kumagai, *Phys. Rev. B* 70, 060510 (2004).
- ⁴² Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **73**, 140407 (2006).
- ⁴³ K. Gregor and O.I. Motrunich, *Phys. Rev. B* **79**, 024421 (2009).
- ⁴⁴ K. Watanabe, H. Kawamura, H. Nakano, and T. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83, 034714 (2014).
- ⁴⁵ I.J. Finkelstein, J. Zheng, H. Ishikawa, S. Kim. K. Kwak, and M.D. Fayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 1533 (2007).
- ⁴⁶ S.T. Cundiff and S. Mukamel, *Phys. Today* 66, 44 (2013)

ポリマーでラップされたカーボンナノチューブの 励起エネルギー移動

男* 中 村 新

Excitation Energy Transfer in Polymer Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes

Arao NAKAMURA*

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) form nanocomposite systems with various kinds of molecules, polymers and nanomaterials. Conjugated polymers are able to selectively wrap the SWNTs with certain chiral angles and diameters, and such a new hybrid system is attractive for applications in organic photovoltaic devices and photosensors. In this study, we investigate excitation energy transfer (EET) in a paper form of semiconducting SWNTs wrapped by poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO), by means of static and time-resolved luminescence spectroscopies. The observed photoluminescence excitation map and spectra show photoluminescence (PL) peaks corresponding to EET between semiconducting SWNTs wrapped by PFO. In addition, PL peaks can be observed when the 0-0 transition of PFO is excited at 2.87 eV, which suggests EET from PFO to SWNTs. The PL decay time measured for the spin-coated PFO film is 82 ps, while the decay time of PL from PFO in the paper form sample of PFO wrapped SWNTs is as short as 0.38 ps. The EET rate is estimated to be 2.6×10^{12} s⁻¹, which is three orders of magnitude higher than that observed for PFO-wrapped SWNTs in toluene solution. The EET process in the polymer/SWNT system is discussed considering the energy level alignment at interfaces between conjugated polymers and SWNT.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブは、炭素原子から構成され ているナノスケールのチューブであり、非常に高いアス ペクト比をもつ物質である. 半導体ナノチューブのバン ドギャップは直径の逆数におよそ比例し、1~2nmの直 径に対しておよそ0.5~1eVの間で変化する. ナノメー トルスケールの直径に対して10²~10³倍の長さがある ので、ナノチューブの電子は円周方向に閉じ込められて 一次元的な振る舞いをする.円周方向のエネルギーは周 期境界条件によって量子化されるので, 半導体ナノ チューブのバンド構造は1番目,2番目,3番目などの伝 導帯 (C₁, C₂, C₃) と価電子帯 (V₁, V₂, V₃) から構成さ れている. それらのバンドの状態密度は、図1に示され るようにバンド端で発散的に増大する一次元系の特徴 (van Hove特異性)を示す.このような一次元系のナノ チューブでは、大きな束縛エネルギー(300~400meV) をもつ励起子が室温でも安定に存在する。励起子の振動 子強度が大きいので、近赤外から可視光領域の吸収スペ クトルには強い励起子吸収帯が観測され、それぞれのバ ンドに伴った励起子をE₁₁励起子, E₂₂励起子などと呼

2015年2月27日 受理

豊田理化学研究所フェロー

ぶ. 図2は、Weisman らによって詳細に調べられた各励 起子のエネルギーと直径の関係(片浦プロット)を示 す¹⁾. バンド構造がカイラリティ(カイラル指数)に対 応した分散をもつので、バンドギャップは厳密に直径の 逆数に比例するわけではないが. 励起子エネルギーがお よそ直径の逆数に依存していることがわかる.



図1:半導体ナノチューブの伝導帯と価電子帯の状態密度と光学 遷移.



図2:半導体ナノチューブの励起子エネルギーと直径の関係(片浦 プロット).

塗りつぶしの記号は実験値, □と○は実験フィッティング曲 線からの予測値を示す. R.B. Weisman *et al.*, *Nano Lett.* **3** (2003) 1235より転載.

カーボンナノチューブは,直径に依存した一次元系特 有の光学特性に加えて高い移動度をもっているので,太 陽電池や光センサーなどの応用の観点からも注目されて いる物質である.通常の合成法で作製されたナノチュー ブ原料には,直径の異なる半導体チューブと金属チュー ブが混在し,それらは絡み合ってバンドルを形成してい る.個々のナノチューブを単離して,直径の選別や半導 体と金属チューブの分離をする簡便な方法として界面 活性剤²¹や高分子^{3.4)}が用いられる.図3は,単層ナノ チューブのラッピングに使われている代表的な高分子で





図3: (a) PFO, (b) P3HTの構造式.



C₆H₁₃

ある PFO (poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)) と P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))の構造式,図4は高 分子とナノチューブの配置構造を示す^{5.6)}.Gaoらは,分 子動力学シミュレーションによってPFOとナノチュー ブの配置構造を求めている⁵⁾.図4aに示されるように, 青,赤,黄色で表されたPFO高分子鎖がらせん状に巻 きついている様子がわかる.

フルオレンをベースとする高分子は、SDS (sodium dodecyl sulfate), SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate) などの界面活性剤に比べて選択性が高いことが 知られている^{3,4)}. 図5は, 選択的にラップされたナノ チューブの種類を示すカイラリティマップである⁴⁾. SDBS (黄色) の場合, (12,2), (10,2) から (6,5), (9,5) チューブまで広い範囲のカイラル角の半導体チューブを ラップしている. それに対して, フルオレンをベースと する PFO, PFH-A (poly[(9,9-dinexylfluorenyl-2,7-diyl)co-(9,10-anthracene)]), PFO-BT (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-2,1',3-thiadiazole)]) は (7,6), (10,6) などカイラル角の大きい半導体ナノチュー ブを選択的にラップしている. カイラリティとナノ チューブ直径の間に対応関係があるので, 対応するバン ドギャップの大きさや吸収帯の波長が決まることになる.

高分子でラップされたナノチューブや高分子とナノ チューブを混ぜ合わせた複合系では、両者の界面を介し てドーピングや励起状態からの電荷移動、エネルギー移 動が起こることが期待される. PFO ラップ半導体ナノ チューブのスピンコーティング法で作製した電界効果ト ランジスターデバイスは、p型半導体の特性を示すこと が報告されている⁷⁾.太陽電池応用への興味から,電荷 移動、エネルギー移動に関する研究がナノチューブと高 分子やフラーレン誘導体を組み合わせた複合系で盛んに 研究されている^{5,6,8-13)}. P3HTと半導体ナノチューブの 複合系では, 直径の小さいナノチューブ, すなわちバン ドギャップの大きいナノチューブの場合には電荷移動, 直径の大きいナノチューブの場合にはエネルギー移動が 起こることが報告されている¹⁰⁾. 図4bに示されるよう に、1層程度のP3HTでナノチューブをラップすること ができる⁶. このような試料において、P3HTから半導 体ナノチューブへの電荷移動時間は0.43psであるという 報告がある⁶⁾. また、PFOとナノチューブを混合したト ルエン溶液の場合、発光の励起スペクトルからPFOか



(a) PFO (W. Gomulya *et al.*, *Eur. J. Phys. J. B* 86 (2013) 404より転載),
(b) P3HT (S.D. Stranks *et al.*, *Nano Lett.* 11 (2011) 66より転載).



図5:カーボンナノチューブのカイラリティマップ.

ナノチューブラップする界面活性剤, 高分子をそれぞれの色 の六角形で示す. F. Chen *et al.*, *Nano Lett.* 7 (2007) 3013よ り転載.

らナノチューブへの励起エネルギー移動が示唆されており、そのときの発光寿命が約395psになると言われている¹¹⁾.しかし、PFO高分子がどのような形態、距離でナノチューブに接しているのかなど詳しいことはわかっていない.本稿では、PFOラップ半導体ナノチューブの構造の詳細を明らかした複合系を対象にして、PFOからナノチューブへの高効率な励起エネルギー移動について報告する.

PFO ラップナノチューブの 励起エネルギー移動 PFO ラップナノチューブの作製と構造観察

High pressure carbon monoxide process 法で作製され た市販のHiPcoチューブとPFOを原料として、以下の 手順で試料を作製した¹⁴⁾. 1)同量のHiPcoチューブと PFOをトルエン溶液に分散させて約20時間の超音波処 理をする.2)分散溶液を10000gの遠心力で超遠心分離 をし、その上澄みをさらに197000gで超遠心分離を行 う.3)超遠心分離後の上澄みの一部をPFO ラップナノ チューブのトルエン溶液試料とする.4)このトルエン 溶液にメタノールを加えてPFOラップナノチューブを 凝集させる.5)凝集体をろ過した後、トルエンで洗浄 して残留しているPFOを取り除き、トルエン溶液に再 分散する. 6)凝集→ろ過→洗浄→再分散を3回繰り返 した後、メンブレンフィルター上に堆積させて、ペー パー状試料とする.上記の方法で作製したPFOラップ ナノチューブ試料を用いて半導体ナノチューブ間の励起 エネルギー移動を観測した結果を,我々は文献14,15で 既に報告している.

PFO ラップナノチューブのペーパー状試料の透過電子 顕微鏡(TEM)像を図6に示す.図6aの拡大図¹⁴⁾から,約1nmの太さのナノチューブの周囲がPFOで覆われ、2 本のナノチューブがほぼ平行に隣接している様子がわか る.広域の視野(図6b)で見ると、PFO ラップされた ナノチューブが束(バンドル)になり、それらが交差し



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

た網目のような構造をしている. ナノチューブをラップ していないPFO高分子の凝集体が見られないことから, 残留物は十分に取り除かれていると思われる.

2.2 PFO ラップナノチューブとPFO 膜の吸収と発光 スペクトル

ペーパー状試料の膜厚が厚いために精確な吸収スペク トルを測定できないので、トルエン溶液試料の吸収スペ クトルを図7に示す¹⁴⁾. 鋭い吸収帯はカイラリティ(直 径)の異なる半導体ナノチューブの励起子による吸収で あり、1.5eV以下のエネルギー領域に観測される吸収帯 は第1バンドからなる励起子 (E₁₁励起子), 1.5eV~ 2.3eVにおける吸収帯は第2バンドからなる励起子(E22 励起子)の吸収帯である. (9,7), (8,7), (8,6), (7,6), (7,5) チューブに同定される吸収が強く観測され、これ らはいずれもカイラル角の大きい半導体ナノチューブで ある. 個々のカイラリティに同定できる励起子吸収が観 測されることから、バンドルを形成しているが、個々の ナノチューブはPFOでラップされて孤立したチューブと して振る舞っていることがわかる. 2.7eV付近のエネル ギーから急激に立ち上がる吸収は、第3バンドの励起子、 π プラズモンおよびPFOによる吸収である。前節で述べ



図7: PFO ラップナノチューブトルエン溶液の吸収スペクトル. ナノチューブのカイラル指数を(*n*, *m*)で示す.

たように、PFOは半導体チューブを選択的にラップする ので、金属チューブによる吸収はほとんど観測されない.

図8はスピンコーティング法によって作製したPFO薄 膜の吸収スペクトル(黒線)である. 2.85eVにピーク をもつ比較的鋭い吸収帯と3.09と3.24eVにピークのあ るブロードな吸収帯が観測される. 鋭い吸収帯 (0-0遷 移)の出現とその大きさはPFOの有効共役長の長さに 関係していると言われている¹⁶⁾. 3.09と3.24eVのピー クは電子と分子振動の相互作用による振電バンドに対応 する. 図8に波長が404nmのレーザー光で励起した場合 の発光スペクトル(青線)を示す.2~3eVのエネル ギー領域において2.82eVの発光帯および0.16~0.19eV の間隔でそのサイドバンドが観測される.同様に、404 nmの励起光によるPFOラップナノチューブ試料の発光 スペクトルを赤線で示す. 2.83eVにピークをもつ発光 とそのサイドバンドが観測され、PFOスピンコート膜と ほぼ類似のスペクトルである.これらの発光エネルギー は半導体ナノチューブのE22励起子より高いエネルギー 領域に相当する. E₂₂励起子は50~100fsの時間でE₁₁励 起子に緩和するので、このエネルギー領域ではナノ チューブの励起子発光はほとんど観測されない.



図8: PFOスピンコート膜の吸収スペクトル(黒線)と発光スペクトル(青線), PFOラップナノチューブペーパー状試料の発 光スペクトル(赤線).矢印は発光の励起エネルギーを示す.

2.3 PFO ラップナノチューブの励起発光マップ

図9aは、PFO ラップナノチューブのペーパー状試料 で測定された励起発光マップである.吸収スペクトルで 観測された,代表的なナノチューブの E_{11} 励起子エネル ギーを矢印で示す.およそ660nm (1.88eV) で励起し た場合,(7,5),(7,6) チューブの E_{11} 励起子の波長で発 光が強く観測される.この励起光の波長はそれぞれのナ ノチューブの E_{22} 励起子準位に対応するので,励起され た E_{22} 励起子が E_{11} 励起子状態に緩和して生じた再結合発 光である.一方,660nm (1.88eV) の励起に対して, (8,6),(8,7),(9,7) チューブの E_{11} 励起子準位の波長



 図9:PFOラップナノチューブペーパー状試料の発光励起マップ. カラーバーは発光強度を示し、(a) 0.3~21,(b) 0.3~4.0 である.

(エネルギー)である1195nm (1.04eV), 1305nm (0.95 eV), 1350nm (0.92eV) において弱い発光スポットが 観測される. 励起と発光の関係を詳しく調べるために, 励起スペクトルを図10に示す. 縦軸は対数表示である. (8,6) チューブの E_{11} 励起子エネルギーで発光を検出し た場合, それぞれ1.70eVでピークを示すと同時に, (7,5), (7,6) チューブの E_{22} 励起子エネルギー (1.88 eV) においてもピークが現れている. これは, (7,5), (7,6) チューブに励起された励起子がPFOを介して隣接 した (8,6) チューブにエネルギー移動したのちに, こ れらのチューブで再結合した発光であることを示してい



図10:PFOラップナノチューブペーパー状試料の励起発光スペクトル. 発光の検出エネルギーは、赤線:(7,5),緑線:(7,6),黒 線:(8,6)チューブのE₁₁励起子エネルギーである.破線は 吸収スペクトルを示す.縦軸の発光強度と吸光度は対数表示 である.

る. このチューブ間の移動レートは2.7×10¹¹ s⁻¹であり, 移動時間は3.7psであることはこれまでに報告してい る^{14,15)}.

図9bに、400~500nmの励起波長領域における発光 強度を拡大した励起発光マップを示す.約430nm (2.88 eV)の励起波長に対して、(7,5)、(7,6)、(8,6)、(8,7)、 (9,7)チューブの励起子発光波長においてスポットが観 測される.図10に示されるように、励起スペクトルに おいて約2.87eVにピークが観測され、その強度はE₂₂励 起子励起の場合に比べておよそ1/10である.PFOスピ ンコート膜の吸収スペクトルを破線で示す.低ネルギー 側の吸収ピークのエネルギー(2.85eV)が励起スペクト ルのピークエネルギーによく一致していることがわか る.この結果は、ナノチューブをラップしているPFO からナノチューブへの励起エネルギー移動があることを 示唆している.

2.4 励起エネルギー移動のダイナミクス

励起エネルギー移動レート(時間)の知見を得るため に、PFOスピンコート膜とPFOラップナノチューブの 発光ダイナミクスを測定した. PFOスピンコート膜の発 光減衰曲線を図11に黒ドットで示す. ナノ秒領域のダ イナミクスを調べるために、パルス幅120fsのフェムト 秒レーザーと時間相関単一光子法による発光時間分解分 光を用いた.励起光の波長は400nm,発光波長は465 nmであり、この波長は図8のスペクトルにおける2番目 の発光ピーク(サイドバンド発光)に相当する. 1nsの 間で,発光強度は約2桁の減衰を示している.測定系の 装置関数(青ドット)を考慮したコンボリューション解 析の結果を赤線で示す.2成分の指数関数でフィッティ ングすることができ、速い減衰成分の時定数は82±4ps, 遅い成分のそれは600±280psである.速い成分の成分 比が0.99であるので、減衰挙動は82psの成分で支配さ れている. 薄膜試料における発光寿命は試料の形態に依



図11: PFO ラップナノチューブペーパー状試料(黒ドット)と PFO スピンコート膜(緑ドット)の発光減衰曲線. 青ドットはレーザーパルスの装置関数を示し,赤線はフィッ ティング曲線である.縦軸の発光強度は対数表示である.

存するが,この値はこれまで報告されているPFOの発 光寿命の範囲に対応している¹⁷⁻¹⁹⁾.

PFOラップナノチューブペーパー状試料における, PFOによる発光の減衰曲線を図11に緑ドットで示す. 非常に速い減衰挙動を示し、コンボリューション解析か ら求められた時定数の上限は~1psである。精確な減衰 時定数を求めるために、アップコンバージョン法による フェムト秒時間分解分光を用いて減衰挙動を測定した. 励起光波長は400nmとし、440nmの発光波長で測定し た結果を図12に示す.発光強度は、図12aに示されるよ うにおよそ2psで大きく減衰するが、~15psまで発光が 観測される(図12b).装置関数(挿入図)を考慮した フィッティング解析の結果を実線で示す.2成分の指数 関数的減衰を示し、速い成分(破線)の減衰時定数は 0.38ps, 遅い成分(一点鎖線)のそれは4.70ps, 速い成 分の成分比が0.82であることがわかった. スピンコート 膜の発光寿命(82ps)に比べて、ナノチューブをラップ しているPFOの発光寿命は約2桁短い.この結果は、 PFOからナノチューブへの励起エネルギー移動があるこ とを支持している.



図12:PFOラップナノチューブペーパー状試料の発光減衰曲線. 挿入図:装置関数.実線はフィッティング曲線,破線は速い成分,一点鎖線は遅い成分の指数関数曲線である.

3. 考

察

励起発光マップと発光ダイナミクスの結果に基づい て、ナノチューブをラップしている高分子からナノ チューブへの励起エネルギー移動について考察する.光 励起されたPFOの電子-正孔対と半導体ナノチューブの 励起子の緩和過程は、次のようなレート方程式で記述さ れる.PFO中の電子-正孔対密度をn(t)、ナノチューブ 中の励起子密度をN(t)とすると、

$$\frac{dn(t)}{dt} = g - \gamma_r n(t) - \gamma_{nr} n(t) - \gamma_r n(t)$$
(1)

$$\frac{dN(t)}{dt} = G + \gamma_t n(t) - \Gamma_r N(t) - \Gamma_n N(t) - \Gamma_t N(t)$$
(2)

ここで,gはPFO中に電子-正孔対を生成する項,γ,γ,γ, は電子-正孔対の輻射および無輻射再結合レート,γ,は PFOからナノチューブへのエネルギー移動レートであ る.また,Gはナノチューブにおける励起子の生成項, Γ, Γ, Γ, は励起子の輻射および無輻射再結合レート,Γ, は ナノチューブ間のエネルギー移動レートである.(2)式 右辺の第2項は,PFOからのエネルギー移動によってナ ノチューブ中に励起子が生成する項である.励起パルス 後の緩和過程に注目すると,PFO中の電子-正孔対の緩 和を表す(1)式の解は次式で書かれる.

$$n(t) = n_0 \exp[-(\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_t)t]$$
(3)

従って、PFO中の電子-正孔対密度は指数関数的に減 衰し、その時定数はγ_r+γ_w+γ₀の逆数になる. 図12で 求められた速い減衰成分の時定数0.38psを用いると, $\gamma_r + \gamma_{rr} + \gamma_r = 2.6 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ である.ここで,輻射と無輻射の 再結合レートの和y,+y,wがPFOスピンコート膜の場合と 同じである仮定すると、PFOからナノチューブへのエネ ルギー移動レートが求まる. すなわち, $(\gamma_r + \gamma_{nr})^{-1} = 82 \text{ps}$ として、 $\gamma_{i}=2.6\times10^{12}s^{-1}$ となり、PFO中に励起された電 子-正孔対の緩和はラップしているナノチューブへのエ ネルギー移動によって支配されていることになる. この 値は、PFOでラップされたナノチューブ間のエネルギー 移動レートの約10倍の値である. TEM像に示されるよ うに、2本のナノチューブ間の平均距離は約0.9nmであ るが、PFOはより接近してナノチューブを覆っているの で、ナノチューブの壁とPFO分子との距離はより小さ いと思われる.

このような高効率のエネルギー移動を、トルエン溶液 中にPFOとナノチューブを混合した系の場合と比較し たい. Chenらは、PFO/ナノチューブトルエン溶液の励 起スペクトルを測定し、(7,5)チューブのE₁₁励起子ネ ルギーで発光を検出した場合、E₂₂励起子準位でのピー クに加えて、PFOの吸収ピーク波長(386nm)に一致す

る波長(388nm)に励起のピークを観測した¹¹⁾.この混 合溶液のPFO発光の減衰時定数は~395psであり、トル エン溶液中のPFOにおける時定数(555ps)よりも速い 減衰が観測されている. この結果から励起エネルギー移 動時間を見積もると、~1.4nsとなる.この値を本研究の ペーパー状試料の場合と比較すると、溶液における移動 レートは1/4000程度であることがわかる.これは、 我々のペーパー状試料ではPFOは接するようにしてナ ノチューブを覆い、周囲に過剰なPFO高分子が存在し ないのに対し, 溶液中にPFOとナノチューブが分散し た試料では、PFOとナノチューブが十分に接触していな いことによると考えられる.しかし,励起スペクトルに はPFOの吸収に対応する波長で明瞭なピークが観測さ れているので, エネルギー移動の効率は極端に低いわけ ではないと思われる.溶液中に分散している過剰なPFO が存在し、それが発光の減衰挙動に対して大きな寄与を 与えているために、減衰曲線上では遅い減衰が主に観測 されている可能性がある.

一方, P3HTでラップしたナノチューブの場合, P3HT の発光寿命が0.43psとなることが報告されている⁶.ナ ノチューブを含まないP3HTの発光寿命(689ps)と比 較すると、寿命が約3桁短くなっている.この論文の試 料では、バンドギャップの大きい(6,5)チューブが多 く含まれているので、この失活過程はP3HTからの電荷 移動であると理解されている.この場合の電荷移動レー トは2.3×10¹²s⁻¹となり、PFOラップナノチューブのエ ネルギー移動レートとほぼ同じ値である.図4bに示さ れるように、P3HTはナノチューブにらせん状に巻きつ き、ナノチューブとの距離はvan der Waals距離(0.34 nm)の2倍程度である⁶⁾.PFOの場合もこれとほぼ同様 の構造であるならば、エネルギー移動と電荷移動はほぼ 同じ値のレートになることが示唆される.

励起エネルギー移動は、ドナー分子とアクセプター分 子の状態密度の間にエネルギー軸上で重なりがある場合 に起こる. ここで用いたPFOラップナノチューブの場 合, (7,5), (7,6) など観測されたすべての半導体チュー ブがアクセプターになることを本実験の結果は示してい る. これは、PFOと半導体ナノチューブのエネルギー準 位の関係から理解できる.図13は真空準位から見た HOMO, LUMO準位および価電子帯, 伝導帯のエネル ギー図を示す. PFOのHOMOとLUMO準位として、そ れぞれ-5.8eV, -2.2eVという値⁵⁾が知られているが, こ こではPFO薄膜に対して報告されている値である-5.6 eV, -2.5eVを用いることにする²⁰⁾. この値は, 薄膜試料 で観測される (0,0) 遷移 (2.85eV) を考慮している.本 実験で用いた試料で励起子吸収が観測されたナノチュー ブのバンドギャップは0.8~1.4eVであるので、第1価 電子帯と伝導帯のエネルギーの範囲を帯状に示す. ここ



図13:(a)半導体ナノチューブの伝導帯,価電子帯とPFO,P3HTのHOMO,LUMO準位のエネルギー関係図. (b)(7,6)チューブのバンド端エネルギーとHOMO,LUMO準位の関係図.

で、ナノチューブの仕事関数を-4.5eVとした¹⁰⁾.ナノ チューブのバンド端がPFOのHOMO-LUMOギャップ の中にあることがわかる. このようなエネルギー関係の 場合、状態密度の重なりがあるので、PFOに励起された 電子と正孔はそれぞれ半導体ナノチューブの伝導帯と価 電子帯にエネルギー移動することができる. ここで, 例 として(7.6)チューブを取り上げて、第2バンドより高 いエネルギーバンドとPFOのエネルギー準位の関係を 詳しく考察したい. Weismanらが詳細に調べた励起子吸 収エネルギー(E₁₁, E₂₂, E₃₃, E₄₄)とナノチューブ直径の 関係(図2)から、それぞれの伝導帯(C₁, C₂, C₃, C₄) と価電子帯 (V_1, V_2, V_3, V_4) のエネルギーを求めること ができる.実験的に得られたエネルギーは励起子遷移エ ネルギーであるので、バンドギャップのエネルギーとし ては束縛エネルギーに相当するエネルギー (~200 meV)を差し引く必要があるが、それを無視することに する. 図13bに, 各バンド端のエネルギーとHOMO, LUMO準位の関係を示す. LUMO準位とC₄伝導帯がほ ぼ一致し、HOMO準位はV2価電子帯の頂上より約0.1 eV低いエネルギーに位置する. 従って, 光励起された LUMO準位の電子はC₄伝導帯, HOMO準位の正孔は V2価電子帯に移動することができる.図1に示されるよ うにそれぞれのバンド端ではvan Hove特異性により状 態密度が発散的に増大するので、バンド端でHOMO、 LUMO準位と重なる場合には、移動レートはより大き くなると思われる. 図2の片浦プロットに示されるよう に、E44 またはE33励起子エネルギーが4eV以下のナノ チューブに対しては、PFOの電子と正孔はナノチューブ へ移動することが可能である.

P3HTと半導体ナノチューブのエネルギー関係を図 13aの右側に示す.P3HTのHOMO準位は-4.8eV, LUMO準位は-2.1eVであるので⁶⁰,直径の小さい(バ ンドギャップの大きい)ナノチューブの価電子帯のエネ ルギーはHOMO準位よりも低くなる.この場合,P3HT に光励起された電子はナノチューブへ移動できるが,正 孔はP3HTに留り,これは電荷移動になる.先に述べた (6,5) チューブのバンドギャップは1.27eVであるので、 V₁価電子帯はHOMO準位より低いエネルギーに位置し ているためにLUMO準位に励起された電子のみがナノ チューブに移動することができる.P3HTにおいて励起 エネルギー移動と電荷移動の両者が観測されるのは、こ のようなエネルギー関係によると考えられている.

4.まとめ

直径に依存したバンドギャップをもつナノチューブと 分子を複合化した系では、バンドギャップとHOMO-LUMOギャップの関係によって励起エネルギー移動や 電荷移動が起こる.本稿では、単層ナノチューブの分 離・選別と孤立分散のために用いられる高分子とナノ チューブ間の励起エネルギー移動について調べた.

PFO ラップナノチューブのペーパー試料の励起発光 マップには、(7,5)、(7,6)のE₂₂励起子エネルギーの励 起に対して、(8,6)、(8,7)、(9,7)チューブのE₁₁励起子 エネルギーで弱い発光のスポットが観測される.これ は、(7,5)、(7,6)チューブから(8,6)、(8,7)、(9,7) チューブへの励起エネルギー移動に対応し、その移動 レートが2.7×10¹¹s⁻¹であることはこれまでに報告して いる.このようなナノチューブ間のエネルギー移動を示 すスポットに加えて、PFOの0-0遷移吸収のエネルギー における励起に対して、(7,5)、(7,6)、(8,6)、(8,7)、 (9,7)チューブの励起子発光のスポットが観測された. このときの発光強度はE₂₂励起子の励起の場合に比べて その1/10程度であるが、この結果はPFOからナノ チューブへの励起エネルギー移動を示している.

ナノチューブをラップしているPFOの発光の減衰時 定数は0.38psであり、ナノチューブを含まないPFO薄 膜試料の時定数(82ps)に比べて2桁ほど短い.これら の時定数から見積もられた励起エネルギー移動レートは 2.6×10¹²s⁻¹であり、ナノチューブ間のエネルギー移動 レートの約10倍の値であることがわかった.これまで に報告している内包分子とナノチューブ間のエネルギー 移動レートと比較すると、PFO-ナノチューブの値は、 距離が0.39nmのクアテリレン-ナノチューブ間の移動 レート(2.4×10¹²s⁻¹)にほぼ相当する²¹⁾.また,トルエ ン溶液中に分散したPFOラップナノチューブ試料で報 告されているエネルギーレートの値と比べると,ペー パー状試料の値は約4000倍であり,高い効率でエネル ギー移動することがわかった.

励起エネルギー移動レートはドナーとアクセプター分 子間の距離とともに、両者の状態密度の重なりにも強く 依存する.バンド端のエネルギーとHOMO,LUMO準 位の関係から、HiPcoチューブに含まれるほぼすべての 半導体ナノチューブに対してエネルギー移動が可能であ ることがわかった.一方、P3HTでラップされたナノ チューブの場合、直径の小さいチューブでは電子のみの 電荷移動が起こり、PFO/ナノチューブのエネルギー移 動レートとほぼ同じ値の電荷移動レートが報告されてい る.ナノチューブと高分子のエネルギー準位の関係およ び両者の配置と距離を考慮して、電子と正孔が対になっ てアクセプターに移動する場合と一方のキャリヤのみが 移動する場合の移動レートがどのような関係にあるのか を理解することは興味ある課題である.

謝辞 本研究は,名古屋大学大学院理学研究科の篠原 久典氏,首都大学東京大学院理工学研究科の宮田耕充氏, 名古屋大学大学院工学研究科の小山剛史氏および(株) 豊田中央研究所の山中健一氏の協力により行われた.共 同研究者各位に深く感謝する.本研究はJSPS科研費 25400332の助成を受けている.

文 献

- 1) R.B. Weisman and S.M. Bachilo, Nano Lett. 3 (2003) 1235.
- M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, and R.E. Smalley, *Science* 297 (2002) 593.
- A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, and R.J. Nicholas, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 3013.
- F. Chen, B. Wang, Y. Chen, and L.-J. Li, *Nano Lett.* 7 (2007) 3013.
- W. Gomulya, J. Gao, and M.A. Loi, *Eur. J. Phys. J. B* 86 (2013) 404.

- S.D. Stranks, C. Weisspfennig, P. Parkinson, M.J. Johnston, L.M. Herz, and R.J. Nicholas, *Nano Lett.* 11 (2011) 66.
- S.Z. Bisri, J. Gao, V. Derenskyi, W. Gomulya, I. Iezhokin, P. Gordiichunk, A. Hermann, and M.A. Loi, *Adv. Mater.* 24 (2012) 6147.
- S. Chu, W. Yi, S. Wang, F. Li, W. Feng, and Q. Gong, *Chem. Phys. Lett.* 451 (2008) 116.
- J. Geng, B.-S. Kong, S.B. Yang, S.C. Youn, S. Park, T. Joo, and H.-T. Jung, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2659.
- T. Schuettfort, A. Nish, and R. J. Nicholas, *Nano Lett.* 9 (2009) 3871.
- F. Chen, W. Zhang, M. Lia, L. Wei, X.-F. Fan, J.-L. Kuo, Y. Chen, M.B. Chan-Park, A. Xia, and L.-J. Li, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14946.
- 12) A.J. Ferguson, J.L. Blackburn, J.M. Holt, N. Kopidakis, R.C. Tenent, T.M. Barnes, M.J. Heben, and G. Rumbles, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2406.
- J.M. Holt, A.J. Ferguson, N. Kopidakis, B.A. Larsen, J. Bult, G. Rumbles, and J.L. Blackburn, *Nano Lett.* 10 (2010) 4627.
- 14) T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, H. Kataura, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 3243.
- 15) 中村新男,小山剛史,恒川拓也,岸田英夫, 豊田研究報告
 67 (2014) 21.
- M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E.P. Woo, and M. Soliman, *Acta Polym.* 49 (1998) 439.
- K.S. Wong, B. Guo, and A.P. Monkman, *Synth. Met.* 135-136 (2003) 423.
- 18) D. O'Carroll, D. Iacopino, A. O'Riordan, P. Lovera, E. O'Connor, G.A. O'Brien, and G. Redmond, *Adv. Mater.* 20 (2008) 42.
- 19) L.A. Cury, K.N. Bourdakos, D. Dai, F.B. Dias, and A.P. Monkman, J. Chem. Phys. 134 (2011) 104903.
- 20) L.S. Liao, M.K. Funk, C.S. Lee, S.T. Lee, M. Inbasekaran, E.P. Woo, and W.W. Wu, *App. Phys. Lett.* **76** (2000) 3582.
- T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, and A. Nakamura, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 21671.

走査トンネル顕微鏡による非平衡超伝導渦糸 状態のダイナミクス測定

西田信彦*

Dynamics of Nonequlibrium Vortex States in Type-II Superconductors Studied by Scanning Tunneling Microscopy

Nobuhiko NISHIDA

A new method to probe a vortex motion in type-II superconductors in a length scale of single vortex by using a stable scanning tunneling microscope has been proposed and successfully applied to superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ and YNi_2B_2C in nonequilibrium vortex states. A tunneling current between the STM tip and the sample or a feedback voltage V_z controling STM tip height in constant-current mode are continuously monitored at the fixed point above the superconductor surface in a magnetic field. When a vortex core flows just below the STM tip, the tunneling current increases and the vortex motion is able to be detected. In YNi_2B_2C , when the applied magnetic field is varied at a constant rate, continuous vortex motions accompanied by occasional discrete jumps have been detected and the average speed and direction of the vortex motion were able to be determined. In $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ when it is field-cooled down to 4.2K in 10T, discontinuous motions of vortex creep have been measured in the nonequilibrium vortex states. The statistical property of the interoccurrence time between successive vortex jumps has been studied from the view point of science of complexity. The survival distribution of the interoccurrence time of the vortex jump was found to obey Zipf-Mandelbrot power law, which is anagolous to earthquake phenomena.

1. はじめに

第2種超伝導体は、磁場がある大きさ以上になると磁 場が量子磁束2e/h (e:素電荷, h:プランク定数)の 単位で内部に侵入し、超伝導渦電流が磁力線の周りを流 れる渦糸が発生する. この状態は渦糸状態 (Vortex States)と呼ばれる. 渦糸の構造はフェルミ面の形状, 超伝導秩序変数の対称性によって決まり、また渦糸間の 相互作用でAbrikosov格子と呼ばれる規則格子を形成す る. 電流を流すと渦糸はローレンツ力(F_L)により駆動 力を受ける. 駆動力により渦糸が運動すると電磁誘導で 電場が生じ渦糸芯部分でエネルギー散逸が起こり電気抵 抗ゼロで超伝導電流を流せなくなり、超伝導磁気浮上も 実現できない¹⁾. 超伝導体を利用に供するためには、渦 糸を動けなくする必要があり、超伝導体に欠陥を導入し て超伝導特性を空間的に不均一にする。渦糸の中心部分 (渦糸芯; vortex core) は超伝導特性が落ちているので、 渦糸は欠陥等の超伝導特性の悪い部分に捕獲される(渦 糸ピニング).流す超伝導電流が小さいときは、渦糸を ピン位置にとどめるピニング力 (F_P) はローレンツ力

2015年3月18日 受理 *豊田理化学研究所フェロー (F_L) とつり合うことができ渦糸は動かず電気抵抗ゼロ で電流を流すことができる.¹⁾ 電流をさらに増大させロー レンツ力が最大ピニング力を超えると渦糸は動き始め, 電気抵抗が生ずる(図1). 渦糸の動く速さや方向は, 渦 糸芯内の局所準粒子励起状態によって決まる. 微視的電 子状態に基づいた渦糸の運動はまだ理解が十分でない.

渦糸が動き電気抵抗が出始めるときの電流を臨界電流 (J_C) と呼ぶ. J_C の流れる超伝導体は, F_L と F_P が釣り



- 図1 (a) 渦糸が静止しているとき,電気抵抗ゼロで超伝導電流を 流すことができる.
 - (b) 渦糸が運動すると電磁誘導によって双極子電場が発生し、 渦糸芯に低エネルギー準粒子状態があれば渦糸芯に流れ る電流にエネルギー散逸があり、電気抵抗ゼロで電流を 流せない。

合っていて無限小の電流増で渦糸が動き出す臨界状態に あることになる.高い転移温度をもつ超伝導体を開発し て使うとき,高温では揺らぎの効果が大きいのでピン位 置から渦糸は逃げ出しやすい.渦糸ダイナミクスの問題 は超伝導新物質開発を行うとき,併行して常に行う必要 のある問題である.また,渦糸は電子の渦であるが,原 子が集まって固体結晶,ガラス,液体といろいろな相を つくるのと同じように,渦糸が集まると渦糸が単位と なってAbrikosov格子の結晶相や欠陥があるとガラス 相,また融解して液体相と種々の相をとり,渦糸物質と 呼ばれて多くの研究がなされている.渦糸物質は,弾 性,転位,塑性等の概念を導入してレオロジーの問題と して議論されている.また地震発生に関係する地層の動 きに例えることができ地震研究とも接点を持つ.

これらの実験研究は、おもに電気抵抗や磁化等のマク ロな物理量を測定して議論が行われてきた.近年、ロー レンツ電子顕微鏡、磁気光学手法、微小ホール素子、走 査SQUID、走査トンネル分光顕微鏡(STM/STS)の新 手法が開発され、空間分解能をあげた測定が行われるよ うになってきた.その中でも特に、STM/STSの手法は、 高磁場下実空間で一つ一つの渦糸の運動を観測できる唯 一の方法であり、かつ渦糸運動に重要な役割をはたす渦 糸芯やピン渦糸の局所準粒子状態密度を測定できるの で、新しい研究の方向を拓く手法である.理論との協力 で微視的な立場から渦糸運動の理解が深まると期待され る.しかし、まだ研究例は多くない.本報告はSTM/ STS 法を用いて一渦糸スケールでの渦糸運動研究の新し い試みと、いくつかの新しい結果の報告である.

2. 定点STM法による渦糸運動測定

走査トンネル分光顕微鏡法による渦糸運動研究は、現 在,磁場を変化させることにより渦糸に駆動力をあたえ 渦糸運動を測定する実験がいくつか行われているだけで ある^{2.3,4)}. 渦糸にはたらく力を制御するには超伝導体に 電流を流して駆動力を自由に変えて行う実験が必要であ り, その試みが始まったところである^{5.6.7)}. 我々は磁場 をゆっくり掃引したときの超伝導体YNi2B2Cの渦糸運 動を走査トンネル顕微鏡によって観測し、渦糸束単位で の運動の可視化に成功、渦糸格子の転位が重要なはたら きをすることを明らかにしている^{3,4)}.しかし, STM 探 針走査速度には限界があるので測定できる渦糸運動の速 さは0.1nm/sec程度であり、さらなる理解のためには もっと速い速度で運動する渦糸の測定が必要となる.こ の欠点を補うために、超伝導体表面のある場所にSTM 針を固定し、渦糸運動によるトンネル電流変化、または トンネル電流が一定になるようにSTM探針の高さを フィードバック制御するZピエゾ素子にかける電圧を測 定することにより、 渦糸運動の様子を測定する実験法を

提案した. 超伝導渦糸芯にはエネルギーギャップ内に局 所準粒子励起状態が存在するので、針と試料間の距離を 一定に保ち、エネルギーギャップよりも小さなバイアス 電圧をSTM探針と試料間にかけるとトンネル電流は渦 糸が針の下にくると増大する.固定点でトンネル電流 (I_t)を測定し続ければ、固定点を通り過ぎる渦糸を測定 できる. この方法を「定点STM測定法」と呼ぶことに する. 図2に概念図を示す. 我々の開発したSTMは非 常に安定で、試料表面xy方向のドリフトは0.1-0.2nm/ 日程度であり、STM探針に流れるトンネル電流の変化 は渦糸運動によるものとなる. 電流増幅器の時間定数が 渦糸運動速度を測る限界を決めるので時間分解能は1ms となり、3桁速い100nm/secの渦糸運動を定点STM法で 測定することが可能であった. YNi2B2Cにおいてかかっ ている磁場をゆっくり掃引したときの渦糸の運動. Bi₂Sr₂CaCu₂O₄の非平衡渦糸状態における渦糸運動を定 点STM法により測定することに成功した^{8,13)}.



2 定点SIM法の原理執念因、 超伝導体表面にSTM探針を固定し、トンネル電流を聯即して 測定し続ける.STM探針の下に渦糸芯が来ると、トンネル電 流は増大する.観測の時間分解能は電流増幅器の時定数で決 まるので1ms程度となる。

きれいな超伝導体YNi₂B₂Cでは連続的な渦糸フロー を測定し、定点STM法で渦糸運動の方向と速度を決め ることができることを初めて示すことができた.これは 磁束運動を調べる強力な新手法であると考えている.渦 糸運動が高速である場合ミュオンスピン回転緩和法を用 いると渦糸運動速度方向が測定できるので、二つを補完 的に用いると渦糸運動理解の新展開をもたらすことがで きる.2–3nm長さスケールで不均一な電子状態を示す銅 酸化物高温超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O_xにおいて渦糸クリー プの不連続な渦糸運動が測定された.4節で渦糸クリー プについてその時間変化についての統計的性質を理解す る試みについて述べる.

本報告で述べる内容に関連して、超伝導体に磁場をか ける場合の零磁場冷却、磁場中冷却について簡単な説明 をしておく.超伝導体を零磁場下で冷却し(零磁場冷 却),超伝導状態になってから磁場をかける場合を考え る. 超伝導体外部から内部に渦糸が流入するが、 ピニン グがあると、内部に渦糸密度すなわち磁場勾配ができ る.理想化した概念図を図3に示す.磁場勾配に相当す る電流が流れるが、その大きさは臨界電流J_Cと考えられ るので、磁場勾配は一定値となり渦糸は定常的に流れ、 全体として磁場が増大してゆく (Beanの臨界状態モデ ル). 外部磁場の増加を停止すると磁場分布は緩和する. 超伝導体を磁場中で冷却する場合(磁場中冷却),温度 低下とともに超伝導反磁性は強くなるので、渦糸は外部 に押し出され、ピニングがあると超伝導内部に磁場の空 間的不均一が生ずる. 超伝導内部にはそれぞれの場所で 臨界電流Jcが流れる臨界状態が自然と実現すると推測さ れる. 温度変化を止めると安定な状態にむかって緩和し てゆく.磁場冷却後,磁場を減少させると磁場は外部に 出るが、図3に示すように磁場を増大するのと逆のこと が起こる. 超伝導体の磁化過程や緩和現象は、砂山モデ ルに例えられ、自己組織化臨界状態⁹⁰の概念を用いて多 くの研究がなされてきた. 渦糸が一時に多数動く雪崩的 な振る舞いを示す不連続な磁化過程の観測¹⁰⁾,超伝導体 周辺から磁場侵入パターンのフラクタル的な性質¹¹⁾等で 議論されている.本報告では一定点で渦糸クリープ発生



- 図3 (a) 超伝導状態で外部磁場を変化させると、ピニングがある と超伝導体中に磁場勾配したがって渦糸密度の勾配が生 じた状態で、全体の磁場は増大する。簡単化されたモデ ルでは磁場勾配に相当して流れる電流は臨界電流Jcにな り、これにより磁場勾配または渦糸密度は決まる。
 - (b) 渦糸の超伝導体中への侵入は、砂山モデルに例えられる. 台上に一定の割合で砂粒を落下させると、自動的に砂山の傾きは一定の値を取るようになり、定常的な砂の流れが生ずる.流れる砂山は複雑系の自己組織化臨界状態の考えで解釈され、その雪崩現象が議論される.

の時間経過を長時間測定し,その統計的性質について考察する.ある地域における地震の発生時間間隔の統計分布¹²⁾と類似していることを見つけた.

YNi₂B₂Cの渦糸格子運動の方向と速度の 定点STMによる測定

規則渦糸格子の運動に定点STM法を適用した実験を 最初に紹介する. 渦糸格子の動く方向と速度を実験的に 決める新しい方法である.

超伝導体YNi₂B₂Cに磁場をc面に垂直にかけた場合, 渦糸格子は0.1Tより大きい磁場のとき結晶[110]方向に 辺が向いた正方格子となる.図4に4T,0.45Kにおける YNi₂B₂Cの渦糸格子のSTM像を示す.刃状転位が3か 所存在していることが見て取れる.我々はYNi₂B₂Cの 渦糸格子では1T以上の磁場では刃状転位ができること を明らかにしている^{3.4)}.また,磁場をゆっくり変化さ せたときの渦糸格子の運動がSTMで測定されている.



 図4 YNi₂B₂Cのc面に垂直に4Tの磁場をかけた時の渦糸格子の STM像.
 渦糸は辺が結晶格子の[110]方向に平行な正方格子である.

滴糸は辺か結晶格士の[110]方向に平行な正方格士である。 刃状転位が3か所測定されている^{3.4)}.

正方格子をなす約100個の渦糸からなる長方形渦糸束 が刃状転位の動きを伴いながら運動してゆく描像が明ら かにされている.STM針の掃引速度に限界があるため に,磁場掃引は10⁻⁵T/sec程度で約1nm/sec程度の遅い渦 糸運動の測定である.定点STM法を適用すると3桁ほ ど早い速さの測定が可能となった.実験結果を図5.6に 示す.磁場2.0Tから1.0Tに向かって,1.6×10⁻³T/sec で掃引したときの結果である.STM針と試料間のバイ アス電圧は超伝導ギャップの大きさ3mVにして,STM 針位置のフィードバックをオフにしてトンネル電流の時 間変化を測定した.図5(a)に2秒間のトンネル電流の時 間変化を示す.図5(b)は最初の部分0.2秒間の拡大図で ある.連続的な渦糸の動きと1msの時間分解能では追え ない急激な運動の2種類が観測されている.図6は, STM針にトンネル電流を一定にたもつようにピエゾ素



 図6(a) 固定点STM法Vzの時間スペクトル.
 (b) フーリエスペクトル.4つの周波数が測定され, f₂とf₄は f₃を中心に対称な位置にある.



図7 正方渦糸格子運動の固定点STM法による渦糸速度と方向の決 定.

子にかける電圧Vzにフィードバックをかけ、そのVzを モニターすることにより渦糸運動の情報を得る定点 STM測定である.時間分解能はフィードバックの時定 数で10-20ms程度である.この測定は針の位置を フィードバック回路で制御しているので長時間測定が可 能である.図6(a)に、磁場掃引を行った時間スペクトル の一部分,60秒間の時間スペクトルとそのフーリエス ペクトルを示す.図6(b)のフーリエスペクトルにはf₁, f_2, f_3, f_4 の4つのピークが観測され, f_2, f_4 は f_3 に対して対 称な位置にある.この4つのピークは、正方渦糸格子が 渦糸格子の辺に対して*θ*の方向に動いていると考えると 次のように説明できる. 図7に概念図を示す. 渦糸正方 格子が全体としてその辺に対してのの角度をなして一定 の速さで運動しているとすると、渦糸芯束縛状態の準粒 子密度は空間的に周期的であるので、トンネル電流の時 間変化はその周期性を反映したものになる. それは空間 的に図7の辺と θ (0 < θ < $\frac{\pi}{4}$) をなす方向の準粒子状態 密度の空間変化をトンネル電流の時間変化として観測す ることになる. [100], [010], [110]の周期性を反映し て, 渦糸正方格子の格子定数をa[nm], 渦糸の速さを v[m/s]とすると、

$$f_1 = \frac{v}{a} \sin\theta \tag{1}$$

$$f_2 = \frac{v}{a} \left(\cos \theta - \sin \theta \right) \tag{2}$$

$$f_3 = \frac{v}{a}\cos\theta \tag{3}$$

$$f_4 = \frac{v}{a} \left(\cos \theta + \sin \theta \right) \tag{4}$$

と与えられる.大きさは $\theta < \theta_1$ ($\tan \theta_1 = \frac{1}{2}$)のときはこ の順であり、 $\theta > \theta_1$ のときは、 $f_1 \ge f_2$ の順が入れ替わる. これらから次の(5)、(6)式が成立することがわかる.こ のモデルが適用できるかを実験データーから確かめられる.(3)、(4)式から、

$$\tan\theta = \frac{f_4}{f_3} - 1\tag{5}$$

また, (2),(3),(4)式から

$$f_{3} = \frac{f_{2} + f_{4}}{2} \quad (\theta < \theta_{1}) \quad \text{ \ddagger t tit,}$$

$$f_{3} = \frac{f_{1} + f_{4}}{2} \quad (\theta > \theta_{1}) \quad (6)$$

が成立する.(5)式からθが決まると, 渦糸正方格子定数*a*[nm]がSTMで測定されているので, 渦糸速度νが 求められる.

図6の場合は1.6×10⁻³ T/secの磁場掃引したときで、 $f_1 = 0.37$ Hz, $f_2 = 0.72$ Hz, $f_3 = 1.06$ Hz, $f_4 = 1.42$ Hz である. (5)式から θ = 19.4°, (6)式は確認され, v=51.5 nm/sec と求められる.磁場を掃引し始めると、時間の経過とと もに角度と速さが変化してゆき, 定常状態でθやνがあ る一定値になる経過を測定することができる. 試料表面 で測定する位置はわかっているので、超伝導状態で磁場 を変化させるとき、その位置で渦糸の速度の大きさ向き が時間とともにどのように変化するかを実験的に決めら れる. 図5(a), (b) に示したように, L や V は連続的な 変化と急激な不連続的変化からなる。これには刃状転位 の存在との関係についての情報が含まれているはずであ り,現在データーを解析中である.磁場掃引は駆動力の 向きを制御することができない. 超伝導電流を流して渦 糸に駆動力を与える場合は、電流の大きさや結晶軸にた いする電流の方向を変えることによって駆動力を任意に 制御することができ、詳しい今までにない情報を得るこ とができる、 渦糸運動の微視的電子状態から理解する定 量的実験データーが得られると期待される. 渦糸電流駆 動STM実験の準備がほぼ整ったところである.

次に電子状態が3nmのスケールで不均一な乱れた超 伝導体である.次に $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ではきれいな超伝導 体 YNi_2B_2C とは違った渦糸運動が観測されることを述 べる.

4. 高温超伝導体 Bi₂Sr₂CaCu₂O_xの 渦糸クリープの STM 測定

4.1. 磁場中冷却 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x渦糸の不連続な運動

銅酸化物高温超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O_xは表面を走査ト ンネル分光顕微鏡(STM/STS)で測定すると、過剰酸 素のために不均一な電子状態が観測され,汚い超伝導体 であることがわかる.不均一な電子状態で渦糸がピンさ れるわけではないが存在しやすい場所が分布して存在す ることが実験で明らかになっている¹³⁾.また,超伝導体 中には強いピン中心が観測されており、この位置に捕獲 された渦糸は4.2Kで磁場を変化させても捕獲されたま まである。渦糸芯にはCuO結合方向に周期が約4a。の電 子状態変調が観測され、この変調は不均一な電子状態の 影響をほとんど受けない^{13,14)}. このように渦糸芯には超 伝導エネルギーギャップ内に準粒子励起状態が存在する ので、エネルギーギャップよりも小さなバイアス電圧を STM探針と試料間にかけて流れるトンネル電流の変化 を測定すればSTM探針下の渦糸芯の有無を知ることが 出来る.この変化は小さいこと、および渦糸芯内では 4aoの電子状態の変調があるので、定点STM法を行うに は、より良いS/N比を持ち、xyドリフトがほとんどない 安定なSTMが必須である.

磁場冷却した後平衡状態にないBi₂Sr₂CaCu₂O_xの STM像を取ると、ところどころ傷のある渦糸像が観測 される¹³⁾.これは、STM探針走査中に渦糸が動いたこ とが原因である.渦糸像の全体の形状は、動かない渦糸 像と同じように4a₀の電子状態の空間変調が測定される. これは、不連続な渦糸ジャンプが起こっても原子長精度 でまったく同じ位置に渦糸が戻ることを意味する.この ことは次の測定でもさらに確かめることができる.図8 は、渦糸芯上のトンネルスペクトルを15秒ごとに連続 して100回測定し、それを重ねてプロットしたものであ る.トンネルスペクトルは2種類のみが観測されてい る.時々渦糸が他の場所に移動し、渦糸が存在するとき



図8 14.5T非平衡状態にあるBi₂Sr₂CaCu₂O_xの渦糸をdI/dV (r, V = 9mV) で画像化したSTM像.

A点において15secごとに連続して測定したトンネルスペク トルを100個重ねうちした.2種類のスペクトルが測定されて いる. と存在しない時の2種類である. 渦糸が滞在しやすい位置が原子長スケールで決まっていることは興味深い. この非平衡状態にある渦糸状態における渦糸運動を定点 STM法で測定した結果を次に述べる.

4.2. Bi₂Sr₂CaCu₂O_x渦糸クリープ発生時間間隔の統 計

渦糸運動測定は、2種類の方法で行われた.一つは前 節で述べたようにある渦糸の上でトンネルスペクトル dI/dVを連続して測定し続ける。一つのスペクトル取得 に15秒かかるのでそれが時間分解能になる. トンネル スペクトルの形状から渦糸芯の有無はわかる. もう一つ は、時間分解能をあげるために、STM 針を渦糸芯内の ある一点に固定して、トンネル電流It, またはItの大き さが一定になるように針位置を調整するZピエゾ素子に かけるフィードバック電圧 Vz すなわち STM 針の高さを 測定する方法である.ある1点でdI/dV連続測定結果か ら、トンネル電流Lの急激な変化が渦糸ジャンプによる ものであると実験で検証されたことになる.トンネル電 流を測定する定点STMは、電流増幅器が時間分解能を 決め、1msまたは0.2msで渦糸の運動を調べることが出 来た. 我々が開発した極低温高磁場STMは非常に安定 で、xy方向のドリフトは0.1-0.2nm/日程度であるので、 渦糸芯に4a₀周期電子変調のあるBi₂Sr₂CaCu₂O_x場合に も適用可能であった.

20KにおいてBi₂Sr₂CaCu₂O_xのc面に垂直に10Tの磁 場をかける.この温度,磁場は,H-T相図で渦糸液体領 域内にあり、渦糸は超伝導体内に一様に侵入する。4.2K まで磁場中冷却した後,9mVにおける微分伝導度をSTM 測定して渦糸を可視化し、その中で適当な渦糸を選び定 点STM法を適用する.磁場中冷却後の非平衡渦糸状態 のダイナミクスを一つの渦糸スケールで観測するわけで ある.本報告で示すのは、渦糸像において渦糸間距離が 10Tに相当する渦糸間平均距離14.4nmより小さい渦糸 についての実験結果である. これはBi₂Sr₂CaCu₂O_xの不 均一電子状態の空間的揺らぎで渦糸芯が滞在しやすい場 所が近接してある場所である. 定点STM測定の実験結 果を図9に示す.図9はSTM針のBi₂Sr₂CaCu₂O_x試料表 面からの高さを制御するZピエゾ素子電圧Vzの変化を 14時間測定した結果である.フィードバック時定数を 考慮すると20ms時間分解能で渦糸運動を追っている. 図9の長時間のV₇の変化はSTM針のゆっくりしたZ方 向のドリフトによるものである。10⁴秒近辺の時間領域 を拡大した図が示されているが、Vzの急激な変化はす べて不連続な渦糸クリープによるものであることがわか る. 長く変化が起こらない時間領域. 渦糸ジャンプが頻 繁に起こる時間領域が観測されている.不連続な運動を さらに高時間分解能で観測するために、トンネル電流の 時間スペクトルを測定した (図10). 渦糸ジャンプはこ の手法の時間分解能1msより早く起こっていることがわ かる. 高磁場下で磁場中冷却したBi₂Sr₂CaCu₂O_xの渦糸 がいかなるものかについては、STM実空間測定により、 乱れた渦糸領域の中に乱れているが結晶軸に対して方位



図9 10T磁場冷却後,定点STMで測定した,Vzの時間スペクトル. STM探針下渦糸の出入りが記録されている.



図10 Bi₂Sr₂CaCu₂O_xのトンネル電流測定STM.
 1ms以下の早い渦糸クリープが観測されている.

のきまった100nm×100nm程度の大きさの正方格子の部 分が散在するという描像が実験で観測されている¹⁷⁾.こ のような渦糸状態が平衡状態へ向かって緩和が起こる. 超伝導体の磁化過程については他のグループの実験であ るが外部磁場をゆっくり掃引して測定が行われ,渦糸ク リープに起因する不連続な磁化変化が観測されてい る¹⁰⁾.時には多数の渦糸が同時に動く渦糸雪崩現象が観 測される.渦糸束の部分や乱れた渦糸状態の部分にある 多くの渦糸が関与して複雑に運動すると考えられ,複雑 系の物理の観点から多くの実験及び理論研究が行われて いる.本実験ではバルク測定ではなく,一渦糸観察実験 から,非平衡状態にある渦糸状態の時間変化についての 統計的性質を調べてみた.

STM 探針の下で一つの渦糸を観測してその移動が起こ るのはこの渦糸を含む周辺で渦糸配置の変化が起ると考 え、STM 針下の状態変化があった場合をその位置周辺の 渦糸配位に変化が発生したと考える. 渦糸運動が起こっ た時刻を $t_1, t_2, \dots, t_n, t_{n+1}, \dots$ とし、発生間隔時間を $\tau_n = t_{n+1} - t_n$ とする. 図9にCalm timeとして示している ものである. 14時間観測を行って得られた変化の発生間 隔時間 (interoccurrence time) { τ_n }のヒストグラムH(t)を 図11(a)に示す. また、発生間隔時間が τ 以上、つまり時 刻 τ まで変化が起こらない頻度は

$$\mathbf{D}(\tau) = \sum_{t>\tau} \mathbf{H}(t) \tag{7}$$

で計算され、サーバイバル分布という. 図11(b)にD(t) を示す.

超伝導体中の渦糸状態の変化は渦糸が塊になって摩擦 運動する現象であるので,地震との類推を考えることに する.ある地域に発生する地震については、マグニチュー ドMとその頻度NについてはGutenberg-Richiter則と呼 ばれる経験則がある.また,Abe,Suzukiは日本周辺およ びカリフォルニア周辺起こった地震についてそれぞれ発 生間隔の統計的性質を調べ,発生間隔のサーバイバル分 布すなわちτ時間地震が起こらない事象の分布は次の Ziph-Mandelbrot冪乗則に従うことを提唱している¹²⁾.

$$\mathbf{D}(\tau) \propto \frac{1}{(1 + \varepsilon \tau)^{\alpha}} \quad (\alpha > 0, \varepsilon > 0) \tag{8}$$



(b) 渦糸運動発生間隔のサーバイバル分布.

また, この関数形は*q*-指数関数 (*q*-exponential function) を使っても記述される.

$$e_q(x) = \left[1 + (1-q)x\right]^{\frac{1}{1-q}} x = \frac{\tau}{\tau_0}$$
(9)

前の係数との関係は、 $\alpha = \frac{1}{q-1}$ 、 $\varepsilon = \frac{q-1}{\tau_0}$ である.

磁場中冷却した $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ の非平衡渦糸状態に関 する前述の図11(b)に示したサーバイバル分布 $D(\tau)$ を試 みに、式(8)の関数形でフィットしてみた。結果が図12 である。この場合は磁場中冷却した場合のデーターの解 析結果である。14.5Tの高磁場で20Kから4.2Kまで磁 場中冷却して超伝導状態にし、磁場を6Tまで減少した 後、同様な定点STM測定を行った場合も同じZipf-Mandelbrot冪乗則でフィットすることができた.q-指数



図12 磁場中冷却したBi₂Sr₂CaCu₂O_xの非平衡渦糸状態の渦糸運動 発生時間間隔のサーバイバル分布D(τ)は、Zipf-Mandelbrot 冪乗則でよく記述できる。

関数でのqの値は、1.2から1.6の値であった. Abe, Suzukiの地震の地震発生間隔の場合は、q=1.05-1.2 である¹²⁾. これらの意味するところを理解するには、測 定した定点周辺の渦糸配位等を考慮にいれた考察が必要 となると考えられるが、高温超伝導体の非平衡渦糸状態 のダイナミクスが、地震の発生間隔の統計的な性質と類 似の性格を持っていることは興味深い. また、試料の Bi₂Sr₂CaCu₂O_x中には磁場を変化させても渦糸芯が存在 し続ける場所があり強いピン位置と考えられる. その周 辺では統計則が異なる結果を得ている.

5.まとめ

安定な走査トンネル分光顕微鏡を用いてSTM探針を 超伝導体表面のある位置に固定して、トンネル電流また はSTM探針Z方向位置制御ピエゾ素子のフィードバッ ク電圧を長時間モニターすることにより、渦糸運動を 1msの時間分解能で測定することができた.これは従来 のSTM探針を走査して渦糸を可視化する方法より3桁 速い渦糸運動をモニターできることができる新しい渦糸 ダイナミクスの測定方法である.

超伝導体YNi₂B₂Cの規則渦糸格子の運動では、磁場 を掃引したとき渦糸の連続的な渦糸フロー的運動と時々 不連続な運動が存在することを見つけた.規則渦糸格子 の場合は、定点STM法で渦糸格子の平均の運動方向と 平均速度を決定することができる.また、不連続な運動 とI_c, V_Zの詳細な時間変化は、渦糸運動の基本ステップ が何であるかの情報を含んでいると考えられる.

電子状態が2–3nmスケールで空間不均一性を示す汚い超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O_xにおいては、磁場中冷却後の 非平衡状態にある渦糸状態で、不連続な渦糸クリープを 観測した.長時間にわたり測定し、その渦糸クリープが 起こる時間間隔の統計的性質を調べた.渦糸クリープの 時間間隔のサーバイバル分布はZipf-Mandelbrot冪乗素 に従うことを見つけた.測定した渦糸の周りの渦糸状態 を考慮にいれて、実験結果の解釈は現在検討中である.

渦糸ダイナミクスの研究は、超伝導体に電流を流すこ とによって、渦糸に働く駆動力の方向、大きさを制御す ることができ、より詳細な研究が可能となる. 超伝導体 に外部からDC, AC電流を流す実験準備がほぼ整ったと ころである. 渦糸運動を微視的な電子状態から実験、理 論面から理解する研究を進展させることができると考え ている. また、図7において説明したように、超伝導体 中の局所準粒子状態蜜度の変化をSTM法で測定して渦 糸ダイナミクス研究が可能であった. 超伝導体中には長 さのスケールが磁場侵入長んで変化する磁場の変化があ る.物質中の局所磁場を測定するµ+SR法を用いて超 伝導体のより早い時間スケールの渦糸ダイナミクス研究 が可能となる.J-PARCのミュオン施設に建設中の超低 ミュオンビームラインが今年は稼動する予定であり,超 伝導薄膜を用いての実験が可能となる定点STM法と補 完的に用いて広い時間領域での渦糸ダイナミクス研究を 進める予定である.

本実験研究の一部は、科研費2318004の支援を受けて いる.

参考文献

- M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, 2nd ed. (McGraw Hill, New York, 1996).
- A.M. Toroyanovski, J. Aarts, and P. Kes, *Nature* **399** (1999) 665.
- Kazuharu Uchiyama, Satoshi Suzuki, Akira Kuwahara, Keigo Yamasaki, Shin-ichi Kaneko, Hiroyuki Takeya, Kazuto Hirata, and Nobuhiko Nishida, *Physica* C470 (2010) 5795.
- 4) 内山和治, 固体物理 vol.42 (2007) 719.
- I. Guillamon, H. Suderow, S, Viera, J. Sese, R. Cordoba, J.M. De Teresa, and M.R. Ibara, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 077001.
- A. Maldonado, I. Guillamon, H. Suderow, and S. Viera, *Rev. Sci. Inst.* 82 (2011) 073710.
- A. Maldonado, S. Vieira, and H. Suderow, *Phys. Rev.* B88 (2013) 064518.
- 8) 亀山太一, 修士論文 (東工大, 2013).
- P. Bak, C. Tang, and K. Wisenfeld, *Phys. Rev.* A38 (1988) 364.
- Stuart Field, Jeff Witt, and Franco Nori, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1206.
- V.K. Vlasko-Vlasov, U. Welp, V. Metslusko, and G.W. Crabtree, *Phys. Rev.* B69 (2004) 140504(R).
- Sumiyoshi Abe and Norikazu Suzuki, *Physica* A350 (2005) 588.
- Shunsuke Yoshizawa, Taiji Koseki, Ken Matsuba, Takashi Mochiku, Kazuto Hirata, and Nobuhiko Nishida, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 083706.
- 14) 西田信彦, 豊田研究報告 No.67 (2014) 31.
- 15) Ken Matsuba, Shunsuke Yoshizawa, Yugo Mochizuki, Takashi Mochiku, Kazuto Hirata, and Nobuhiko Nishida, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 063704.
- 16) 松葉 健, 吉澤俊介, 固体物理 vol.42, No.11 (2007) 15.
- Ken Matsuba, Hideaki Sakata, Naoto Kosugi, Hitoshi Nishimori, and Nobuhiko Nishida, J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 2153.

スピン3重項超伝導における新しいタイプの 時間反転対称性の破れ

三 宅 和 正*

New Type of Time-Reversal Symmetry Breaking in Spin-Triplet Superconductivity

Kazumasa MIYAKE*

It is discussed that an extra magnetization is induced by an onset of the equal-spin-pairing of spin triplet superconductivity if the energy dependence of the density of states of quasiparticles exists in the normal state. It turns out that the effect is observable in Sr_2RuO_4 due to the existence of van Hove singularity in the density of states near the Fermi level, explaining the extra contribution in the Knight shift reported by Ishida *et al.* It is also quite non-trivial that this effect exists even without external magnetic field, which implies that the time reversal symmetry is spontaneously broken in the spin space.

1. はじめに

平成26年度の研究計画は「超伝導発現機構の多様性 に関する理論的研究」であった.それに向けて,いくつ かの可能性を検討した.

1) 平成25年度までの銅酸化物高温超伝導体における 電荷移動ゆらぎ超伝導機構の可能性の検討を行い,銅酸 化物の基本モデルであるd-pモデルは, CeCu₂(Si,Ge)₂ 系で実現していることが確認されたCeの価数転移の量 子臨界現象と同様に, d-p電荷移動の臨界点を保有し臨 界価数ゆらぎを内包することが分かった. 平成26年度 は, C. M. Varma らにより提案されている「ループカレ ント秩序」の存在を¹⁾,電子相関を充分に取り込んだ理 論にもとづいて示すことができた(論文準備中).

2) 平成25年度までの研究で,主量子数nの大きな原 子軌道は空間的に広がっており,そのような電子を含む イオンでは(通常は大きな効果をもたない)ペアホッピ ング相互作用が重要となり,その多体効果でns電子の (ns)¹状態が排除されて,その結果(ns)⁰状態と(ns)²状態 の縮退が生じて,電荷近藤効果が生じることがわかっ た^{2.3)}.これは不純物モデルにもとづいた議論であるが, 平成26年度の研究により格子系に拡張する見通しが得 られた.

3)³He-A相, Sr₂RuO₄など軌道運動に起因する固有 角運動量や固有磁気モーメントの大きさを2次元正方格 子上のモデルに対する数値計算によって求めた(論文準 備中).

2015年3月2日 受理 *豊田理化学研究所フェロー この研究報告では、当初の研究計画では想定しなかった、Sr₂RuO₄などで実現するスピン3重項超伝導状態において、スピン自由度に起因する新しいタイプの時間反転対称性の破れが生じることを示した理論について紹介する⁴⁾.

2. 超伝導状態の記述:

スピン1重項&スピン3重項

この節では,後で必要となる超伝導状態の基本的性質 に関する「理論ミニマム」についてまとめておく.

2.1. スピン1重項超伝導状態

先ず,スピン1重項ペアの場合を考える.そのとき, クーパーペアのスピン状態は(|↑↓>-|↓↑>/√2 で与えら れ,準粒子に対する有効相互作用ハミルトニアンは

$$H_{pair} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}$$
(1)

と与えられる.ここで、 $a_{k\uparrow}^{\dagger}$ は、波数k、スピン↑をもつ 準粒子の生成演算子を、†がないのは消滅演算子を意味 する.超伝導ギャップ Δ_k は、次のギャップ方程式を満た すように定まる.

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_B T}$$
(2)

ここで、 E_k は、波数kをもつ超伝導状態での準粒子の励起エネルギーであり、Fermi準位から測ったノーマル状態の準粒子のエネルギー ξ_k を用いて

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \left|\Delta_{\mathbf{k}}\right|^2} \tag{3}$$

と表せる.

超伝導状態と(仮想的)ノーマル状態での基底状態エ ネルギーの差Δ*E*は

$$\Delta E \simeq -\frac{1}{2} N_F \langle \left| \Delta_{\mathbf{k}} \right|^2 \rangle_{FS} \tag{4}$$

で与えられる.ここで、フェルミ準位近傍での(スピン 当たりの)準粒子の状態密度 $N_F(\xi)$ はフェルミ準位での それで近似できるものとし、 $\langle \cdots \rangle_{FS}$ はフェルミ面での 平均を表す.

式(1)に現れる $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ はペア相互作用の強さを表し、相 互作用が準粒子間距離のみに依存するときは、その Fourier成分 $v_{\mathbf{q}}$ を用いて、 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ と表せる。式(2)よ り、超伝導ギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ の \mathbf{k} -依存性は、ペア相互作用 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ のそれで決まることが分かる。狭い意味でのBCS理論 では⁵⁾、 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \equiv -V_0$ はFermi準位近傍で \mathbf{k} -依存性をもた ないため、式(2)で決まるギャップも \mathbf{k} -依存性がない定 数 Δ となり、式(3)で与えられる励起エネルギーは、 $E > \Delta$ である。そのため、励起状態密度 $N_s(E)$ は、 $0 < E < \Delta$ に 対して、 $N_s(E) = 0$ である。このため低温 ($T < \Delta$) での 物理量は、 $e^{-\Delta T}$ のように指数関数的な振舞いを示すこと になる。

一方、 $V_{kk'}$ が**k**-空間のある面 [あるいは線] の上でゼ ロになるような**k**-依存性をもつと、その面とFermi面 ($\xi_k=0$ で与えられる)が交差する場合には、励起エネ ルギーEはその交差線 [交点]の上でゼロになる。その ため、励起エネルギーはゼロから連続的に分布する。そ して、低エネルギー励起 ($E < T_c$)に対して、 $N_s(E) \sim$ (E/T_c)N_F, [$(E/T_c)^2$ N_F]となるのである。このような ギャップをPolar型 [Axial型]と呼ぶ。これらの場合に は、低温での物理量は一般にベキ的な温度依存性 ($\propto T''$) を示す。ベキ指数nはギャップの型および物理量により 異なり、Table 1 のようにまとめられる。

 Table 1
 熱力学的物理量の $T < T_c$ での温度依存性.ここで、 $1/(TT_1)$

 (NMR 縦緩和率), C_{el} (:電子比熱), λ (磁場侵入長), χ_s

 (スピン1重項の場合のスピン磁化率).

	$1/T_1$	C_{el}	$1 - \lambda^2(0) / \lambda^2(\mathbf{T})$	Xs
BCS 型	$e^{-\Delta/T}$	$e^{-\Delta/T}$	$e^{-\Delta/T}$	$e^{-\Delta/T}$
Polar型	T^3	T^2	Т	Т
Axial型	T^5	T^3	T^2	T^2

2.2. スピン3重項超伝導状態

スピン3重項では、クーパーペアのスピン状態は |↑↑>、|↓↓>、(|↑↓>+|↓↑>)/ $\sqrt{2}$ の3つが一般には可能で ある. そのため、超伝導ギャップはスピン空間(↑,↓) の2×2の対称行列でつぎのように表される.

$$\hat{\Delta}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$
(5)

ここで、**d**= (d_x, d_y, d_z) は**d**-ベクトルと呼ばれ、スピン空間の回転に対してベクトルの性質をもつ(一般には複素数)⁶. 準粒子の励起エネルギー \hat{E}_k も2×2の行列となり、

$$\hat{E}_{\mathbf{k}} = \left[\xi_{\mathbf{k}}^2 + \hat{\Delta}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}}\right]^{1/2} \tag{6}$$

で与えられ, その固有値は

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} \equiv \left[\xi_{\mathbf{k}}^{2} + \left|\mathbf{d}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2} \pm \left|\mathbf{d}\left(\mathbf{k}\right) \times \mathbf{d}^{*}\left(\mathbf{k}\right)\right|\right]^{1/2}$$
(7)

となる.

(7)式より、 $d(\mathbf{k}) \times d^{*}(\mathbf{k}) = 0$ のとき、励起エネルギー は(時間反転に関する)2重縮退をもつことがわかる. そのとき、 $\hat{\Delta}_{\mathbf{k}}^{\dagger}\hat{\Delta}_{\mathbf{k}} \times \hat{E}_{k}$ は単位行列に比例し、ギャップはユ ニタリー状態にあるという. $d(\mathbf{k}) \times d^{*}(\mathbf{k}) \neq 0$ のとき は、非ユニタリー状態にあるという. この場合は自発的 に2重縮退は破れている. すなわち、時間反転の対称性 も破れている.

2.3. スピン磁化率

さて、クーパーペアのスピン状態を直接反映する物理 量はスピン磁化率 χ_s である.スピン1重項の場合、分極 を起こすためにはペアを壊す必要があるため、弱い磁場 のもとでは熱的に壊れたペアしかスピン分極に寄与でき ない、そのため、 $T < T_c \tau_\chi_s$ は減少しT=0Kでゼロに近 づく、低温での温度依存性はTable 1のようになる.

スピン3重項の場合は、もう少し事情は複雑である. すべての波数kに対して式(5)の $d_z(\mathbf{k}) = 0$ とすることが 可能なとき(Equal Spin Pairingの頭文字をとってESP ペアと呼ぶ)、ペアを壊すことなくスピン分極を作れる ので、 χ_s は低温までノーマル状態の値のままである. 方、どのようにスピン空間を回転しても式(5)の $d_z(\mathbf{k})$ が 消えずに残るときは、超伝導転移温度(T_c)以下で χ_s の 減少が見られる. d_z 成分は($|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$)/ $\sqrt{2}$ というスピ ン構造をもつために、1重項と同様にスピン分極に寄与 できないからである. しかし、 $|\uparrow\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\downarrow\rangle$ の成分からの 寄与の分だけ、 $T \rightarrow 0$ でも χ_s はゼロにならない.

結晶が反転対称中心 (CIS, Center of Inversion Symmety)をもつ場合には (現実にはこの場合が多いの であるが),スピン1重項ペアとスピン3重項ペアは混じ ることはない.超伝導ギャップ関数 Δ_k は結晶群の既約表 現であり,CISがあるときは $k \rightarrow -k$ に関する偶奇性で分 類される. Δ_k はクーパー対の波動関数 ϕ_k と同じ変換性を もち,Pauli原理によって,スピン1重項ペアは $k \rightarrow -k$ (相対座標の入れ替えに対応)に対して偶であり,スピ ン3重項ペアは奇であるので,混じることはないのであ る.一方,CISがないときには,スピン1重項ペアとス ピン3重項ペアは一般に混じりあう.2004年にCISをも
たない重い電子系物質 $CePt_3Si \delta^{71}$, 2005年に $CeRhSi_3$ が超伝導を示すことが発見され⁸⁾, その後重い電子系以 外にも多くのCISをもたない系での超伝導が発見されて いる⁹⁾.

3. ESP状態での自発的時間反転対称性の破れ: 直観的描像

スピン3重項状態にある超流動・超伝導の性質は, 1972年に発見された超流動³He以来集中的に議論され, 基本的な様相は解明されたといえる⁶⁾.一方, Sr₂RuO₄ は転移点より低温側で(磁化率に比例する)NMRのナ イトシフトがほとんど変化しないので¹⁰⁾, ESP状態のス ピン3重項超伝導だと考えられてきたが^{11,12)}, ごく最近, ナイトシフトが転移点より低温側で僅かに(2%程度) 増大する現象が報告された¹³⁾. また最近, Sr₂RuO₄の上 部臨界磁場 H_{c2} が常磁性効果および低温高磁場領域で弱 い一次転移的振る舞いを示すことから¹⁴⁾, スピン1重項 状態にあるのではないかと疑う人たちがいる^{15,16)}.

しかし、ナイトシフトが転移点より低温側で(僅かで はあるものの)増大するという現象はスピン1重項シナ リオでは理解不能である.したがって、このナイトシフ ト増大の現象を理論的に解明することは重要なテーマで ある.以下では、従来は無視されてきた準粒子の状態密 度のエネルギー依存性の効果を取り込むことによって、 スピン3重項ESP状態の秩序状態の発達に伴って「余分 の磁化」が発生する現象として理解できることを理論的 に議論する.この効果は普遍的に存在するものではある が、通常は観測にかからないほど小さなものである. しかし、Sr₂RuO₄ではノーマル状態の状態密度がVan Hove異常による大きなエネルギー依存性をもつために、 観測可能な大きさとなることが示せる⁴⁾.

この「余分の磁化」の物理的起源は比較的単純に理解 できる. Fig.1に示すように、準粒子の(ノーマル状態 での)状態密度N(ξ)はフェルミ準位(ξ=0)近傍で一 般にエネルギー依存性をもつので、磁場(H)下では¹-スピンのフェルミ準位近傍での状態密度*N*_↑(ξ)と↓-スピ ンのそれ*N*_↓(*ξ*)とは一般に異なる.すると, ↑-スピンで 構成されるクーパーペアの自由エネルギーの得と↓-スピ ンのそれとは異なることになり、自由エネルギーを更に 得するように、↑-スピンのクーパーペアと↓-スピンのそ れとの割合を変える(再構成する)ことになるだろう. したがって、N(ξ)のξの1次項の符号によって「余分の 磁化」が増大したり減少したりする. この効果は, 40 年前Takagiによって、超流動³He-A相の2次相転移点で 磁化率が僅かな不連続を示す効果として予言された¹⁷⁾. Takagiは同時にこの論文で, (*H* ≠ 0 で生じる) ↑-スピ ンだけがクーパーペアを形成するA1相において、Hの 大きさに依存しない磁化が存在することも予言した.こ

の「余分の磁化」は通常の一般化したBCS理論では考 慮されない効果である.

一方、Takagi理論では、↑-スピンと↓-スピンの両方 がクーパーペアを形成するA相(A2相)に入ると「余 分の磁化」は急速に消滅することを予言した.というの は、Takagi理論では、ノーマル状態にある準粒子と↑-スピンだけがクーパーペアを形成するA1状態の準粒子 との間での移動(再構成)は考慮されているが、超流動 状態における↑-スピン成分と↓-スピン成分の間での移 動(再構成)は考慮されていなからである.以下では、 Takagi理論の精神を継承しつつ、ESP状態において「余 分の磁化」がどのようにして生じるかについて、より広 い観点から議論する.

以下の論考では, 無磁場 (*H*=0) でのノーマル状態の 準粒子の状態密度*N*(*ξ*)はフェルミ準位 (*ξ*=0) 近傍で

$$N(\xi) \simeq N_F + A\xi \tag{8}$$

で与えられると仮定する.すると、磁場下 ($H \neq 0$) で の、 \uparrow -スピンの状態密度 $N_{\uparrow}(\xi)$ と \downarrow -スピンのそれ $N_{\downarrow}(\xi)$ はFig. 1のように分離する.ここで、化学ポテンシャル μ のシフトは、 $O(\mu_{B}H\ell\epsilon_{F}^{*})^{2}$ の程度の小さなものなので無 視する (ϵ_{F}^{*} は準粒子の有効フェルミエネルギー).



Fig. 1. フェルミ準位近傍の準粒子の状態密度N(ξ): 無磁場(H=0)と有限磁場(H≠0)の場合.実線は占有状態,破線は非占有(空)状態を表す.

4. 基底状態 (T=0K) の議論

最初に、式(4)を用いて、基底状態の場合を議論する. マジョリティ(\downarrow)スピンとマイノリティ(\uparrow)スピンの ESPの基底状態での凝縮エネルギーの差 δE_{cond} を以下の ように定義する.

$$\Delta E_{cond} = \left[-\frac{1}{2} N_{F\downarrow} \Delta_{\downarrow}^2 - \left(-\frac{1}{2} N_{F\uparrow} \Delta_{\uparrow}^2 \right) \right] \times \frac{1}{2} .$$
 (9)

ここで, ↓スピンおよび↑スピンの準粒子バンドのフェ ルミ準位での状態密度は

$$N_{F\downarrow} \equiv N_F + A\mu_B H \tag{10}$$

および

$$N_{F\uparrow} \equiv N_F - A\mu_B H \tag{11}$$

であり、A_↓およびA_↑は、それぞれ、超伝導ギャップの↓ スピン成分および↑スピン成分を表す。両スピン成分の 状態密度の表式、(10)および(11)、および、超伝導 ギャップに対する弱結合の表式、

$$\Delta = \varepsilon_c^* \exp(-1/VN_F)$$

を用いると、式(9)の δE_{cond} は

$$\Delta E_{cond} = -\frac{1}{4} (\varepsilon_c^*)^2 \left\{ (N_F + A\mu_B H) \exp\left[-\frac{2}{V(N_F + A\mu_B H)}\right] - (N_F - A\mu_B H) \exp\left[-\frac{2}{V(N_F - A\mu_B H)}\right] \right\}$$
(12)

と書ける. すると, H=0での微係数 $\partial(\delta E_{cond})/\partial H$ は

$$\left(\frac{\partial(\delta E_{cond})}{\partial H}\right)_{H=0} = -\frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F}\right)$$
(13)

のように与えられる.したがって、磁場Hに関して1次の範囲で、 δE_{cond} は

$$\delta E_{cond} \simeq -\frac{N_F}{2} \,\Delta^2 \,\frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F}\right) H \tag{14}$$

で与えられる.

Fig. 1に示すようにA>0であれば、δE_{cond}<0であり、 ↓-スピンペアの方が↑-スピンペアより低いエネルギーを もつことになる.この計算は、↓-スピンと↑-スピンの電 子数はノーマル状態のそれらと同じであるという制約の 下で行われたものである.しかし、この制約を緩和する と、クーパーペアを形成する電子は↑-スピンバンドから ↓-スピンバンドに移動して凝縮エネルギーを稼ぎ、その 結果、「余分の磁化」が生じることが期待される.

この「余分の磁化」を評価するために、先ず、無磁場 (H=0)の場合に何が起こるか考える.凝縮エネルギー の差に関する式(14)は、クーパーペアが个-スピンバン ドから \downarrow -スピンバンドにか仮想的に移動して仮想的磁化 δm が生じた場合にも、式(14)のHを $\delta m/\chi$ で置き換えれ ば、有効である(ここで、 χ はノーマル状態での磁化 率).すなわち、Fig. 1のようにA>0であれば、仮想的 磁化 δm は、(Hを $\delta m/\chi$ で置き換えた)式(14)で与えら れるエネルギーの利得を生み出す.一方、仮想的磁化 δm による磁場のエネルギーの増加(スピン分極にとも なう運動エネルギーの増加)は、(δm)²/2 χ で与えられ る.したがって、仮想的磁化にともなう全エネルギーの 変化分 $\Delta E(\delta m)$ は、つぎの式で与えられる.

$$\Delta E(\delta m) \simeq -\frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F}\right) \frac{\delta m}{\chi} + \frac{(\delta m)^2}{2\chi}.$$
 (15)

これを最小化するようにδmを決めると

$$\delta m \simeq \frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F} \right) \tag{16}$$

となる. このことは, 無磁場 (H=0) でも自発的に磁 化が生じることを意味する. すなわち, 時間反転対称性 が自発的に破れるのである. もちろん, イジングモデル の強磁性発生の場合と同様で, 自発磁化は正と負の両方 が可能である. すなわち, -*δm*の仮想的磁化が生じると して, 上記の議論をすれば, 負の自発的磁化が得られる ことになる. いずれにせよ, 自発的磁化が逆向きのスピ ンをもつESP状態にあるクーパーペアの間の移動によっ て凝縮エネルギーを稼ぐことが本質的な点である.

この誘起された「余分の磁化」は、Fig. 1のように A>0であれば、有限の磁場下($H \neq 0$)でも存在する. 実際、磁化が磁場下 EPS 状態での従来型の磁化m(以下 で議論)に加えて、クーパーペアの移動にともなう余分 の磁化 δm が生じた場合の全エネルギー $E(m + \delta m)$ は

$$E(m + \delta m) = E(m) - \frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F}\right) \frac{\delta m}{\chi} + \left[\frac{(m + \delta m)^2}{2\chi} - \frac{m^2}{2\chi}\right] - \delta m H$$
(17)

で与えられる.ここで、第1項は磁化mを与える磁場H の下での従来型の凝縮エネルギーを、第2項はクーパー ペアの移動によって生じる磁化の変化m→m+δmにと もなうエネルギーの利得を、第3項は余分の磁化にとも なう磁場のエネルギーの増加分を,最後の項は余分の磁 化にともなうゼーマンエネルギーの利得を表す. 以下で 示すように、式(17)の右辺第1項の具体的な形は式(21) で与えられる. そこでは, 磁場の効果は, 式(10)および 式(11)で与えられる、ノーマル状態の状態密度の磁場依 存性を通してのみ考慮されている.式(17)の右辺第2項 は式(14)の表式で磁場Hを(「余分の磁化」 *δm* に対応す る) "磁場" δm/χ に置き換えることで得られる.式(17) で与えられる全エネルギー $E(m + \delta m)$ を δm について最 小化することにより式(16)の関係が得られることは容 易に分かる.通常のESP状態では、 $O[(\Delta / \epsilon_F^*)^2] \ll 1$ を無 視する精度で, m=χHの関係が成り立つからである. $O[(\Delta \ell_F^*)^2]$ のオーダーの補正を考慮しても,式(16)であ たえられる δm への補正は $O(\mu_B H/\epsilon_F^*) \ll 1$ のオーダーにし かならない.

式(8)において状態密度*N*(*ξ*)のエネルギー依存性を表 す係数*A*の大きさを決める無次元パラメタ*a*を

$$A = N_F \frac{a}{\varepsilon_F^*}$$
(18)

により導入する. 一般に $a \sim O(1)$ であり, $N(\xi)$ の $\xi=0$ での傾きの大きさを表す. 磁場Hの下でのノーマル状態 での磁化 m_n は

$$m_n \simeq \frac{2\mu_B^2 N_F}{1 + F_0^a} H \tag{19}$$

と表せる.ここで、 F_0^a は磁化率の補正を与えるフェル ミ液体パラメタである.したがって、 $\delta m \ge m_n$ の比は

$$\frac{\delta m}{m_0} = \frac{1}{4} \frac{a\Delta^2}{\mu_B H \varepsilon_F^*} \left(1 + \frac{2}{V N_F} \right) (1 + F_0^*) \tag{20}$$

となる.

もちろん、上で議論した「 \downarrow -スピンと \uparrow -スピンの クーパーペアの間の移動」を考慮しない場合に現れる 「従来型」の磁化 m_s も存在する.これは基底状態の凝縮 エネルギー E_{cond} に含まれる状態密度のH依存性のみを 通じて現れるもので、種々の場合に議論されている¹⁸⁾. 実際、 E_{cond} は

$$E_{cond} = -\frac{1}{4} \left(\varepsilon_c^*\right)^2 \left\{ \left(N_F + A\mu_B H\right) \exp\left[-\frac{2}{V(N_F + A\mu_B H)}\right] + \left(N_F - A\mu_B H\right) \exp\left[-\frac{2}{V(N_F - A\mu_B H)}\right] \right\}$$
(21)

で与えられるので、磁化m。はこれをHで微分すること により、

$$m_{s} \equiv -\frac{\partial E_{cond}}{\partial H}$$

$$\simeq \frac{N_{F}}{2} \Delta^{2} \frac{A\mu_{B}}{N_{F}} \frac{4}{(VN_{F})^{2}} \frac{A\mu_{B}H}{N_{F}}$$
(22)

となる. これを導くとき, $O[(A\mu_BH/N_F)^2]$ のオーダーの 項を無視した. この m_s は式(16)で与えられる δm に比べ ると $A\mu_BH/N_F = a\mu_BH/\varepsilon_F^* < 1$ だけ小さな量であるので, 無視してよい.

5. 超伝導転移点近傍(GL領域)の議論

つぎに,超伝導転移点近傍(いわゆる,Ginzburg-Landau領域)について議論する.そこでは,Ginzburg-Landau (GL)型の自由エネルギーを用いた議論が便利 である.GL領域では,基底状態でのエネルギー差 E_{cond} , (12),に対応する自由エネルギーの差, $\delta F_{cond} \equiv E_{cond}^{(-)}$,はつぎのように与えられる⁶⁾.

$$\delta F_{cond} = -\frac{K}{4} \Big[(N_F + A\mu_B H) (T_c^{(+)} - T)^2 - (N_F - A\mu_B H) (T_c^{(-)} - T)^2 \Big].$$
(23)

ここで,超伝導転移温度T_c^(±)は

$$T_c^{(\pm)} = \tilde{\varepsilon}_c^* \exp\left[-\frac{1}{V(N_F \pm A\mu_B H)}\right]$$
(24)

と与えられ,係数Kは $K \equiv 8\pi^2/7\zeta(3) \approx 9.38$ と定義される ($\zeta(x)$ はRiemannの ζ 関数).基底状態 (T=0K)の場合に式(14)を導いたのと同様の計算によって,

$$\delta F_{cond} \simeq -\frac{K}{2} N_F \frac{A\mu_B}{N_F} \left[(T_c - T)^2 + \frac{2T_c(T_c - T)}{VN_F} \right] H \quad (25)$$

が得られる. GL領域 $(T \leq T_c)$ では, $[\cdots]$ の中の第1 項は第2項に比べて無視できるので,基底状態 (T=0K)の場合の式(16)に対応して,「余分の磁化」 δm は

$$\delta m \simeq K \ N_F \frac{A\mu_B}{N_F} \frac{1}{VN_F} T_c (T_c - T)$$
(26)

と与えられる. したがって,式(20)に対応して, δm と m_n の比は

$$\frac{\delta m}{m_n} = \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \frac{aT_c(T_c - T)}{\mu_B H \ \varepsilon_F^*} \frac{1}{VN_F} (1 + F_0^a)$$
(27)

となる.

式(26)で与えられる結果は, Takagi 論文で与えられた 「³He-A1 相での余分の磁化」の結果とコンシステントで ある. すなわち, Takagi 論文のeq.(4)は「余分の磁化」を

$$M_I - M_n = N_F T_c \mu_B \eta \left(t + \eta h \right) / 2\beta \tag{28}$$

のように与えている¹⁷⁾. Takagi 論文のパラメタと本論文 のそれらとの間の関係は

$$t \equiv \frac{(T_c - T)}{T_c}, \ \eta \equiv \frac{AT_c}{V(N_F)^2}, \ h \equiv \frac{\mu_B H}{T_c}$$
(29)

であり、本論文ではいわゆる「フィードバック効果」を 考えていないので、(1/β)=Kである、2倍の違いは、 Takagi論文のeq.(4)ではA1相(↑-スピンだけがクー パーペアを構成)を考えているのに対し、本論文では↓-スピンと↑-スピンの両方がESP状態のクーパーペアを 構成しており、クーパーペア間の移動を考慮しているこ とに起因している。

Takagi 論文では、↓-スピンと↑-スピンの両方がクー パーペアを構成するA相(A2相)では、外部磁場*H*(*h*) に依存しない「余分の磁化」が消滅している(Takagi 論 文eq.(5)参照)¹⁷⁾. その理由は, クーパーペア間の移動 が考慮されていないためだと考えられる.

磁化に対する「従来型」の磁化 m_s は、基底状態の場合の議論と同様に、GL自由エネルギー F_{cond} の磁場(H)依存性を通して生じる. F_{cond} はGL領域で

$$F_{cond} = -\frac{K}{4} \Big[(N_F + A\mu_B H) \Big(T_c^{(\pm)} - T \Big)^2 + (N_F - A\mu_B H) \Big(T_c^{(-)} - T \Big)^2 \Big]$$
(30)

と与えられるので、「従来型の磁化」m。はこれをHで微分することにより、

$$m_{s} \equiv -\frac{\partial F_{cond}}{\partial H}$$

$$\simeq K N_{F} \frac{A\mu_{B}}{N_{F}} \frac{1}{(VN_{F})^{2}} [2T_{c}(T_{c} - T) + TT_{c}] \frac{A\mu_{B}H}{N_{F}}$$
(31)

となる.ここで、基底状態の場合と同様に、 $O[(A\mu_BH/N_F)^2]$ のオーダーの項を無視した.この m_s は式(26)で与えられる δm に比べると $A\mu_BH/N_F = a\mu_BH/\epsilon_F^* < 1$ だけ小さな量であるので、 $T = T_c$ のごく近傍、 $(T - T_c)/T_c < \mu_BH/\epsilon_F^*$ <1、を除けば無視してよい.

この「従来型の磁化」 m_s は、Takagi 論文のA2相の磁化に対する eq. (5) と $(T-T_c)$ に関してゼロ次の範囲で完全に一致する。実際、Takagi 論文のA2相の磁化とノーマル相のそれとの差を与える eq. (5) は¹⁷⁾

$$M_{II} - M_n = N_F T_c \mu_B \eta^2 h/\beta \tag{32}$$

で与えられるが、Takagi 論文のパラメタと本論文のそれ らとの間の関係は式(29) および(1/ β) =Kで与えられる ことを考慮すると、式(31)の[···]の中の第2項だけを 採ったものと一致している.

6. 理論結果のまとめ

ここで,「余分の磁化」 δm とノーマル状態での磁化 m_n の比についての前節までの結果をまとめておく. T= 0Kでの結果, (20), と $T \leq T_c$ での結果, (27), は

$$\frac{\delta m}{m_n} = \begin{cases} \frac{1}{4} \frac{a\Delta^2}{\mu_B H \,\varepsilon_F^*} \left(1 + \frac{2}{VN_F}\right) (1 + F_0^a) & (T = 0) \\ \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \frac{aT_c(T_c - T)}{\mu_B H \,\varepsilon_F^*} \frac{1}{VN_F} (1 + F_0^a) & (T \leq T_c) \end{cases}$$

のようにまとめて表せる. $T \leq T_c \text{では} \Delta^2 \approx [8\pi^2/7\zeta(3)]$ $T_c(T_c - T)$ であるから, $T=0 \ge T \leq T_c$ は滑らかに繋がっ ていることが分かる. 7. Sr₂RuO₄のNMRナイトシフトの実験との関係 この節では、超伝導状態での物性^{11,12}およびNMRナ イトシフトの様相^{10,13}が詳しく調べられているSr₂RuO₄の「余分の磁化」*δm/m_n*の値を見積もる.

磁場をc軸に印加したときの上部臨界磁場 H_{c2} の値から、T=0Kの極限での超伝導コヒーレンス長 ξ_0 は、 $\xi_0 \approx 1050$ Åと評価される¹¹⁾. ξ_0 と面内の格子定数 a_ℓ の比は BCS 理論により評価すると

$$\frac{\xi_0}{a_\ell} = 1.1 \times 10^{-1} \frac{\varepsilon_F^*}{T_c}$$
(33)

となる²⁰⁾. したがって, 実験値, ξ_0 =1050Åと a_ℓ =3.87Å を用いると, ϵ_F^*/T_c は

$$\frac{\mathbf{T}_F}{T_c} \simeq 2.5 \times 10^3 \tag{34}$$

と評価される²⁰⁾. すなわち, 準粒子の有効フェルミエネ ルギー ε_{F}^{*} は

$$\varepsilon_F^* \simeq 2.5 \times 10^3 T_c \simeq 3.8 \times 10^3 \,\mathrm{K} \tag{35}$$

となる. $\tilde{\epsilon}_c \sim \epsilon_F^*$ を仮定すると,超伝導の結合定数 VN_F は

$$\frac{1}{VN_F} \simeq 7 \tag{36}$$

と評価される.BCSの関係を用いるとT=0Kでの超伝 導ギャップは

$$\Delta \simeq 1.7 \times T_c \simeq 2.6 \text{ K} \tag{37}$$

と与えられる. ランダウパラメタ F_0^a は、ノーマル状態 でのウィルソン比の実測値(≈ 2)から、 $F_0^a \approx -0.5$ である ことが分かる²¹⁾.

NMR ナイトシフトの実験に用いられた磁場は, $H \simeq 1$ Tなので, $\mu_B H \simeq 0.67$ Kである. すると, 式(20)で与えられる, T=0Kでの「余分の磁化」とノーマル状態での磁化の比, $\delta m/m_n$, は

$$\frac{\delta m}{m_n} \simeq 5.0 \times 10^{-3} \times a \tag{38}$$

と評価される.

つぎにパラメタ**a**の値を評価する.自由電子モデルで は、学部の演習でやるように、**a**=1/2である.ところが、 準2次元系のSr₂RuO₄ではvan Hove異常がフェルミ準 位近傍にあることが知られており、**a**の値はかなり増大 している.実際、フェルミ面を再現するようなタイトバ インディングモデルによる γ バンドの状態密度はFig.2 のように計算されていて²²⁾、フェルミ準位のごく近傍に van Hove異常が存在する.この図から状態密度のフェ ルミ準位でのエネルギー微分の値を読み取り、**m***/**m**_{band} ≈ 5.5 であることを考慮すると¹⁹⁾、パラメタ**a**の値は

(39)

と評価される. ここで無視した α および β バンドからの 効果もそれなりの寄与があるが,状態密度に占める割合 は γ バンドに比べると小さいので,その効果は結果を大 きく変えるほどではないと期待される.そうすると,式 (38)で与えられる,T=0Kの極限での比 $\delta m/m_n$ はほぼ 2%となる.これはNMRナイトシフトで観測された超 伝導転移点以下での磁化の増大の相対値¹³⁾をほぼ再現す る.



Fig.2. Sr₂RuO₄の γ バンドの状態密度 (Ref.22のFig. 41). 破線はフェルミエネルギー ($\xi \equiv \varepsilon - \varepsilon_F = 0$) での状態密度N (ξ)の接線を表す.

8. スピン3重項超伝導状態での時間反転 対称性の破れの普遍性

式(16)および(26)で与えられる「余分の磁化」は外部 磁場がないとき(H=0)にも存在する.このことは3節 でも注意したように、自発的に時間反転対称が破れてい て自発磁化が発生することを意味する.この時間反転対 称性の破れは、 Sr_2RuO_4 のように正方対称に起因する超 伝導オーダーパラメタの軌道部分の縮退から生じる、 ($\sin k_x$ + i sin k_y)状態での時間反転対称性の破れとは別 のものである²³⁾.この「自発磁化」は自発磁場を生じる が、その磁場の大きさ δB は以下のように評価できる.

自由電子の分散を仮定すると、フェルミ準位での状態 密度は N_F =3N/4 ϵ_F^* で与えられるので、式(16)で与えら れる δm は

$$\delta m = \frac{3}{8} \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_F^*} \right)^2 a \left(1 + \frac{2}{VN_F} \right) N \mu_B \tag{40}$$

と表せる. 単位胞 $(a_{\ell} = b_{\ell} = 3.9 \times 10^{-10} \text{ m}, \text{ and } c_{\ell} = (12.7/2) \times 10^{-10} \text{ m}, \text{ 当たり1 }$ ケの電子があると仮定する と、単位体積当たりの電子数Nは、N $\approx 1.04 \times 10^{28}$ と評

価できる.すると,式(35),(36),および(37)で与えられ る数値を用いると,T=0Kでの*δm*は

$$\delta m \simeq 0.92 \, \mathrm{J} \cdot T^{-1} \tag{41}$$

となる. これは磁場

$$\delta B = \mu_0 \delta m \simeq 1.1 \times 10^{-6} T = 1.1 \times 10^{-2} G \tag{42}$$

を与える.ここで、 $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}H \cdot m^{-1}$ は真空の透磁率 を表す.式(42)で与えられる自発磁場 δB は下部臨界磁 場 $H_{c1}^{c0}=10G$ および $H_{c1}^{c}=50G^{24}$,より充分小さいので、 マイスナー効果によって遮蔽されてしまう.したがっ て、自発磁場のドメインのサイズが磁場侵入長 $\lambda \simeq 1.3$ × 10^3 Åより小さくない限り、この自発磁場を観測する ことは不可能と考えられる.

Sr₂RuO₄のNMRナイトシフトで観測された「余分の 磁化」の効果は、やはり「スピン」3重項超伝導を示す と考えられているUPt₃においても(一ケタほど小さい 効果ではあるが)既に観測されていたとみることもでき る²⁵⁾. SQUIDを用いた磁化測定によれば²⁶⁾, UPt₃の自 発磁場の上限は1mGと与えられている. これは、式 (42)で与えられるものより1ケタ小さく、矛盾しない. また、この結果は、純良単結晶を用いた μ SRの測定が自 発磁場の上限を~30mG²⁷⁾あるいは~80mG²⁸⁾と与えて いることとも矛盾しない.

このような、「異なるスピンのクーパーペア間の移動 により生じるスピン分極」は超流動³He-A相においても 存在するはずである.実際、式(20)で与えられる $\delta m/m_n$ は、仮想的基底状態(T=0K)かつH=1Tでは、以下の ように評価される.P=27気圧下の液体³Heのパラメタ の組、($\varepsilon_F^* \simeq 1.09$ K、 $\Delta=1.7$ 、 $T_c \simeq 4.3$ mK、 $\mu_N \simeq 1.1 \times 10^{-26}$ J/T、 $1/VN_F \simeq 6$ 、 $F_0^a \simeq -0.755$ and a = 1/2)²⁹⁾、を用いる と、 $\delta m/m_n$ は

$$\frac{\delta m}{m_e} \simeq 7.7 \times 10^{-3} \tag{43}$$

となる. つまり, 超流動³He-A相における「余分の磁 化」は, 仮想的基底状態 (*T*=0K) では, Sr₂RuO₄で期 待されるものと同程度になると期待される.

9. まとめと今後の展開

スピン3重項ESP状態において,異なるスピンのクー パーペアの間で凝縮エネルギーを得するように移動が起 こることにより,(外部磁場下では)従来考えられてき た磁化以外に「余分の磁化」が発生することが分かっ た.それは,最近Sr₂RuO₄において観測された「転移温 度より低温側でNMRナイトシフトが僅かに増大する」 現象を半定量的に説明する.この効果は超流動³He-A相 でESP状態が同定されて以来40年の間見過ごされてき たものである.また,この効果は,外部磁場が無くても 生じる.つまり,自発的に時間反転対称性が破れて自発 磁化が発生することを意味する.これは,今まで考えら れてこなかった「時間反転対称性を破る機構」であり, 今後の研究の発展が待たれる.

実際、Sr₂RuO₄の超流動相においてのみ、磁気光学 Kerr効果が観測されており³⁰⁾、時間反転対称性が破れて いる証拠の一つと見なされているが、その起源は未だよ く分かっていない、ここで報告した機構との関連に興味 が持たれる.また、最近、空間反転中心(CIS)を持た ない超伝導体LaNiC₂において ~SR³¹⁾や SQUIDを用いた 磁化測定³²⁾によって、ごく小さな自発磁化が存在するこ とが報告されており、それとの関連を解明することも今 後の興味ある課題である.

謝 辞

ここで報告した研究成果は,石田憲二氏(京都大学理 学研究科)との議論により触発されたものです.記して 感謝します.本研究はJSPS科研費25400369の助成を受 けています.

文 献

- 1) C. M. Varma: Phys. Rev. B 73 (2006) 155113.
- H. Matsuura and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 113705.
- 松浦弘泰, 三宅和正: 固体物理, 第48卷, 第8号, 2013 年, 399頁.
- 4) K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 053701.
- 5) 例えば, P.G. de Gennes: *Superconductivity of Metals and Alloys*, chap. 4 (Benjamin, New York, 1966) 参照.
- 6) A. J. Leggett: Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 331.
- E. Bauer, H. Kaldarar, A. Prokofiev, E. Royanian, A. Amato, J. Sereni, W. Bramer-Escamilla, and I. Bonalde: *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 051009.
- N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, and T. Terashima: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 247004.
- 9) S. Fujimoto: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 051008.
- K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: *Nature (London)* **396** (1998) 658.
- A. P. Mackenzie and Y. Maeno: *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 657.
- Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa, and K. Ishida: *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 011009.
- K. Ishida, D. Sugimoto, K. Karube, T. Yamanaka, T. Iye, H. Fukazawa, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and K. Miyake: The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, France, Tu-IS10-5;石田憲二: 私信.

- S. Yonezawa, T. Kajikawa, and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 077003.
- K. Machida and M. Ichioka: *Phys. Rev. B* 77 (2008) 184515.
- 16) C.-H. Choi: J. Korean Phys. Soc. 56 (2010) 933.
- 17) S. Takagi: Prog. Theor. Phys. 51 (1974) 1998.
- 18) 例えば, V.P. Mineev: Phys. Rev. B 81 (2010) 180504 (R).
- 19) A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3786.
- 20) K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 024714, eqs. (6.8) and (6.9).
- Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg: *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997) 1405.
- 22) C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe, and E. Ohmichi: *Adv. Phys.* **52** (2003) 639.
- K. Miyake and O. Narikiyo: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1423.
- 24) T. Akima, S. Nishizaki, and Y. Maeno: J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 694.
- 25) H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, Y. Haga, and K. Maezawa: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 3129.
- 26) H. Kambara, T. Yoshizumi, T. Mamiya, N. Kimura, R. Settai, E. Yamamoto, Y. Haga, and Y. Onuki: *Europhys. Lett.* 36 (1996) 545.
- P. Dalmas de Réotier, A. Huxley, A. Yaouanc, J. Flouquet,
 P. Bonville, P. Imbert, P. Pari, P. C. M. Gubbens, and A. M. Mulders: *Phys. Lett. A* 205 (1995) 239.
- 29) J. C. Wheatley: Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 415.
- 30) J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 167002.
- A. D. Hillier, J. Quintanilla, B. Mazidian, J. F. Annett, and R. Cywinski: *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 097001.
- A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, R. Settai, Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* 84 (2015) 013702.

3d遷移金属化合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 3d Transition Metal Compounds

Masahiko MORINAGA*

Using energy density analysis, total energy is partitioned into the atomic energy densities of constituent elements in 3*d* transition metal compounds such as borides, carbides, nitrides, oxides, fluorides and sulfides. The atomization energy of each element is then evaluated by subtracting the atomic energy density from the energy of the isolated neutral atom. For a variety of binary metal compounds, $M_m X_n$, the atomization energies ΔE_M for M atom (M = Ti, Cr, Fe) and ΔE_X for X atom (X = B, C, N, O, F, S) are evaluated, and the ΔE_X vs. ΔE_M diagram called atomization energy diagram is first made for these compounds. All the compounds can be located on this diagram, despite the significant differences in the nature of the chemical bond among them. The compositional dependence of ΔE_X and ΔE_M in $M_m X_n$ varies largely depending on the type of compounds. For example, for borides, carbides and nitrides both ΔE_X and ΔE_M increase with increasing M composition. However, this is not the case for oxides, where ΔE_X decreases and ΔE_M increases with increasing M composition. Fluorides show a completely reverse trend of oxides, and sulfides follow the trend of either oxides or borides depending on M. In addition, both ΔE_X and ΔE_M correlate with the overall density and/or the interatomic distances in them. Thus, using the atomization energy concept, the nature of the chemical bond between atoms is understood consistently in a variety of 3*d* transition metal compounds.

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盛ん 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、材料設計のためには必ずしも十分 ではない.全エネルギー計算から凝集エネルギー,格子 定数、弾性定数などの有用な情報は得られるものの、化 学結合についての新しい知見を得ることは難しい[1]. 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]に基づき、イオン結合や共有結 合のような表現を用いて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 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 えてくるので,材料設計に応用できる.

2015年2月27日 受理 *豊田理化学研究所フェロー 具体例として、水素化物や酸化物について、原子化エ ネルギーの解析結果を昨年報告した[5]. すなわち、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、有機系の水素化物を取りあげ、原子化エネ ルギーの同じ土俵の上でそれらを比較した[6]. また、 材料設計への応用例として、マグネシウム水素化物 (MgH₂)の脱水素化反応を促す酸化物触媒(例: Nb₂O₅)を取りあげ、種々の酸化物の触媒活性を酸化物 イオンの原子化エネルギーを用いて定量的に評価した [7-10].

水素化物[5]や酸化物[7]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LaFeAsO_{1×}F_x には,酸素,フッ素等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.しかし,各種の金属化合物(ホウ化物,炭化物, 窒化物,酸化物,フッ化物,硫化物等)の化学結合は, これまでは個別に研究されることが多く,化合物全体を 系統的に取り扱った研究はほとんどない。各種の金属化 合物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(B, C, N, O, F, S等)の特徴や化合物形成へ の役割を統一的に理解しようとする新しい試みが必要で ある.そのうえで,非金属元素側から見た金属化合物の 量子設計基盤を構築することが望まれる.

本研究においては、このような立場から、3d遷移金 属の代表として周期表の左側にある4A族のTi,中程に ある6A族のCr,右側にある8族のFeの3つの元素を選 び、そのホウ化物、炭化物、窒化物、酸化物、フッ化 物、硫化物の原子化エネルギーを計算した、そして、原 子化エネルギーの共通基盤の上で、それぞれの化合物の 化学結合の特徴を抽出することを目指した[11].

Fig. 1(a-f)に示すように,これらの化合物が存在する 組成範囲は化合物によって異なる.(a)のホウ化物では, 金属Mに富む組成(組成比M/B>1)から金属が少ない 組成(組成比M/B<1)まで広い範囲で安定に存在する. (b)の炭化物,(c)の窒化物では,主に金属に富む組成域 (組成比M/C>1, M/N>1)に存在する.一方,(d)の酸 化物,(e)のフッ化物および(f)の硫化物では,逆に金 属が少ない組成域(組成比M/O<1, M/F<1, M/S<1) に存在する.このような組成域の違いは,化合物の化学 結合の違いに由来している.

2. 計 算 方 法

2.1. 構造最適化

まず,平面波基底擬ポテンシャル法[12]を用いて全エ ネルギーの最小化を行い,化合物の結晶構造を最適化す る. CASTEPコード[12]を使用して,一般化勾配近似 (GGA)[13,14]のもと、密度汎関数法 (DFT)[15]による 計算を行う.このとき、Vanderbiltのウルトラソフト擬 ポテンシャルを使う[16]. 平面波基底のcutoffエネル ギーとして380eVを選んでいる.これは、cutoffエネル ギーを600eVにまで上げた場合と380eVの場合で全エネ ルギーの収束値の違いが0.03eV以内だったからである. また、k点はMonkhorst、Packにより考案されたメッ シュに従って生成させている[17]. 例えば、正方晶CrO₂ のk点は4×4×7、六方晶TiB₂のk点は8×8×6である.

2.2. 全エネルギー計算とエネルギー密度解析

次に、 周期境界条件のもとで化合物の最適構造の電子 構造を, Kohn-Sham タイプの密度汎関数法 (DFT)[15] のもとでGaussian03[18]を用いて計算し、全エネルギー を求める. 汎関数として, Slater交換項[19], Becke (B88) 交換項[20], Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 相関 項[21], Lee-Yang-Parr (LYP) 相関項[22]を含むBLYP を用いた.そのとき,各元素に対して以下のように修正 したガウス型基底関数を適用した. STO-3G基底関数 [23.24]で、ダブルゼータクラスに組み立てたものをBに 用いる. Ahlrichs pVDZ基底関数[25]をCに、その最外 殻のs軌道関数を取り除いたものをFeに用いる. Ahlrichs VDZ基底関数[25]をN,Fに用いる。6-31G基 底関数[26,27]で、 d軌道関数を取り除いたものをOに、 最外殻のsp軌道関数を取り除き,次に広がったsp軌道 関数を縮約から外したものを、Tiに用いる.STO-6G基 底関数[24]で、ダブルゼータクラスに組み立てたものを Sに用いる. Huzinaga基底関数[28]で, 最外殻のs軌道



Fig. 1 Compositional ratios of various 3d transition metal compounds, (a) borides, (b) carbides, (c) nitrides, (d) oxides, (e) fluorides and (f) sulfides.

関数を取り除き、ダブルゼータクラスに組み立てたもの をCrに用いる.

最後に、エネルギー密度解析 (Energy Density Analysis, EDA)[3,4]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].

$$E^{A} = E^{A}_{NN} + T^{A}_{S} + E^{A}_{Ne} + E^{A}_{CLB} + E^{A}_{XC}.$$
 (1)

ここで、*E^A_{NN}*, *T^s*, *E^A_{Ne}*, *E^A_{CLB}*および*E^A_{XC}*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 [2]とほぼ類似の方法で計算される [3,4].

2.3. 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成分系の金属化合物MXでは、金属元素M、 非金属元素Xの原子化エネルギー ΔE_M 、 ΔE_X は、孤立中 性原子のM,Hのエネルギー E_M^{atom} 、 E_X^{atom} を用いて、次式 のように定義する[6,7].

$$\Delta E_M = E_M^{atom} - E_M^{MX},\tag{2}$$

$$\Delta E_X = E_X^{atom} - E_X^{MX}.$$
(3)

ここで、 $E_M^{MX} \ge E_X^{MX}$ はそれぞれ、化合物中のMとXの原 子エネルギー密度である.このように、EDA計算に よって化合物MXの全エネルギーを、 $E_M^{MX} \ge E_X^{MX}$ の2つ に分け、上式から原子化エネルギー $\Delta E_M, \Delta E_X$ を求める.

ー般に, 金属化合物 M_mX_nでは, 原子化エネルギーを 以下のように定義する.

 $\Delta E_M = (E_M^{atom} - E_M^{M_m X_n}) \cdot (m/n), \qquad (4)$

$$\Delta E_X = (E_X^{atom} - E_X^{M_m X_n}). \tag{5}$$

ここで, m/nは, 金属原子Mの原子化エネルギーをX原 子1個当たりの値に換算するための係数である. 組成の 異なる化合物を取り扱うために, このような換算を行 う.

このとき,X原子1個当たりの凝集エネルギー*E_{coh}は*,次式で与えられる[6,7].

$$\Delta E_M + \Delta E_X = E_{coh}.$$
 (6)

このように、 $\Delta E_M \ge \Delta E_x$ は E_{coh} の成分である. $\Delta E_M \ge \Delta E_x$ の値から、化合物形成へのM原子とX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、従来の全エネルギー計算のみでは得られない. 今、 $y = \Delta E_x$ 、 $x = \Delta E_M \ge \mathbb{Z}$ くと、 $y = -x + E_{coh} \ge x$ 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.

Mullikenのポピュレーション解析[2]が電子密度に関 する解析であるのに対して,エネルギー密度解析[3,4] は,化合物中の各原子がもつエネルギーの解析である. 原子化エネルギーの値は,電子密度分布によって敏感に 変わり,原子の化学結合状態を表している.

3.3d遷移金属化合物の原子化エネルギー

3.1. 凝集エネルギーの計算精度

計算精度を示すために、凝集エネルギー E_{coh} の計算値 と実験値をTable 1 に示す.各種の金属化合物において, CrB, Fe₄N, CrO₃, FeO, CrF₂, CrSを除けば、両者の違い は0.5eV以内に収まっている[29]. CrBなどの6化合物 については、誤差を考慮して考察する.

 Table 1
 Calculated and experimental cohesive energies for binary transition metal compounds (unit: eV).

	Ecoh (Calc.)	Ecoh (Exp.)		Ecoh (Calc.)	Ecoh (Exp.)
TiB	12.48	12.41	CrO ₃	6.65	6.01
TiB ₂	9.88	9.76	FeO	8.85	9.68
CrB	11.94	10.75	Fe ₃ O ₄	8.41	8.69
CrB_2	8.79	8.40	Fe ₂ O ₃	8.28	8.28
Fe ₂ B	15.78	15.48	TiF ₃	7.65	7.30
FeB	11.04	10.89	CrF ₂	5.89	6.89
TiC	14.09	14.23	CrF ₃	5.88	6.18
TiN	13.21	13.29	CrF ₄	5.10	4.93
CrN	10.69	10.29	FeF ₂	6.36	6.65
Fe ₄ N	23.78	22.14	FeF ₃	5.40	5.66
TiO	12.83	12.88	TiS ₂	7.62	7.38
Ti_2O_3	11.44	11.11	CrS	7.47	8.39
TiO ₂	10.23	9.93	FeS	7.70	8.20
Cr_2O_3	9.19	9.26	FeS ₂	5.50	5.82
CrO ₂	8.13	7.74			

3.2. 化合物全体の原子化エネルギー図

Fig. 2に,各種の化合物の $\Delta E_x \ge \Delta E_M$ の計算値を両軸 にとり一枚の図の中にプロットした.組成の異なる化合 物 $M_m X_n \varepsilon$ 比較するために,(4)式に従い、 $\Delta E_M \ge$ して はX - 原子当たりの平均値をとっている.これ以降,この図を「原子化エネルギー図」と呼ぶ[6,7].化学結合の違いはあるものの,すべての金属化合物がこの一枚の図上で表されている.

図中の右下にある番号16のCrN(NaCl型構造)以外 の化合物はすべて ΔE_x >0の範囲にあり、化合物中の非 金属元素は孤立中性原子の状態より安定になっている. 一方、全体の約2/3の化合物で ΔE_M >0となっており、化 合物中の金属原子は孤立中性原子の状態より安定なもの が多い.また、全体的に ΔE_M より ΔE_x の方が大きな値を とるものが多く、これは化合物を形成するうえで非金属 元素の役割が大きいことを示唆している.



Fig. 2 Atomization energy diagram for all the compounds, M_mX_n , where M=Ti, Cr, Fe, and X=B, C, N, O, F, S.

化学結合状態が似ている化合物同士は、図中で互いに 近い位置に存在する。例えば、Mに富む組成をもつ炭化 物や窒化物は、 ΔE_x の高い領域にあり、Xに富む組成を もつ酸化物、フッ化物、硫化物は、 ΔE_x の低い領域にあ る。広い組成範囲をもつホウ化物はこれら2つのグルー プの間に分布している。

X一原子当たりの凝集エネルギー E_{coh}は、5eV~25 eVの範囲にあり、金属化合物の種類や組成によって変 化している.そこで比較のために、組成比*m/n*=1の MX化合物の凝集エネルギーの計算値をTable 2に示す. 組成比*m/n*=1のフッ化物は存在しないので、この表に はない.同じMでXによる変化を比較すると、E_{coh}の値 はB<C>N>O>Sの不等式の順に変り、Cが最も大き い.同じXでMによる変化を比較すると、E_{coh}の値は Ti>Cr>Feの不等式の順に変わり、Tiが最も大きい. 従ってこの中では、TiCの凝集エネルギーが最大で14.1 eVである.上で述べたCrB, CrS, FeOの計算誤差を考慮 しても、この傾向はほぼ成り立っている.このように、 MX化合物の凝集エネルギーは周期表に従い変化してい る.

 Table 2 Calculated cohesive energies of mono-compounds, MX, with the equi-atomic composition, M:X=1:1.
 (unit: eV)

MX	В	С	Ν	0	S
Ti	12.5	14.1	13.2	12.8	10.5
Cr	11.9	12.4	10.7	9.6	7.5
Fe	11.0		9.7	8.8	7.6

3.3. 金属元素別の原子化エネルギー図

金属元素別の原子化エネルギー図を、Fig. 3(a) Ti 化合物、(b) Cr 化合物、(c) Fe 化合物に示す. これらの図上の金属化合物 M_mX_n の位置は、組成比m/nによって変化している. (4)、(6) 式によって、凝集エネルギー E_{coh} はX一原子当たりで定義されているので、その値は組成比m/nの増加とともに増える。例えば、Fig. 3(c) に示すように、m/n=4/1の M_4X 化合物 (Fe₄C, Fe₄N) の E_{coh} の値は約24 eVと高い. 一方、Fig. 3(b) に示すように、m/n=1/4の MX_4 化合物 (CrF₄) の E_{coh} の値は低く、その位置は E_{coh} =5eVの点線付近にある。見やすくするため、組成比m/n=1のMX化合物のおよその位置を、各図中にm/n=1の点線で表した. この点線より上にはMに富む組成の化合物があり、下にはXに富む組成の化合物がある.

また、各図の中に、 $\Delta E_x = \Delta E_M$ の等式を実線で表した. 先に述べたように、多くの化合物において $\Delta E_x > \Delta E_M$ であり、凝集エネルギーにはMよりもXの寄与が大きい. 例えば、酸化物の ΔE_o は、TiO₂では約14.5eV、Fe₃O₄で は約11.5eVであり、酸素分子(O₂)の ΔE_o (約2.6eV) に比べて大変大きい.しかしながら、Cr化合物では、 $\Delta E_x < \Delta E_M$ のものも多く、例えばCrOでは ΔE_o は約0.7 eVと小さい.

さらに、同じ種類、組成の化合物でも結晶構造によっ て ΔE_o の値は変わる、例えば、Fig. 3(a)の中のTiO₂の ように、アナターゼ型の ΔE_o はルチル型に比べて大き い、従って、原子化エネルギーを用いて、化合物の構造 相変態を取り扱うこともできる[7].



Fig. 3 Atomization energy diagram for (a) Ti-based compounds, (b) Cr-based compounds, and (c) Fe-based compounds.

酸化物については,前報[5]で既に報告しているので, 本報ではその他の化合物について説明する.

4. フッ化物

フッ素は他のハロゲン元素よりもむしろ酸素に似てい るといわれている.両元素の原子半径 (F:0.64Å,O: 0.74Å),6配位イオン半径 (F:1.33Å,O:1.40Å),電 気陰性度 (F:4.0,O:3.5) などの値を見ると,両元素 は確かに似ている[30].Fig.1(d),(e)に示したように, 酸化物,フッ化物とも金属の比率が少ない組成域 (M/O <1,M/F<1) で安定に存在する.遷移金属のフッ化物 の結晶構造も酸化物と似ている.例えば,二フッ化物 TiF₂,FeF₂はルチル (TiO₂)型構造,三フッ化物FeF₃は 酸化レニウム (ReO₃)型構造をとる[30].また,例えば 鉄系超伝導体LaFeAsO_{1.x}F_xのように,酸素の一部をフッ 素で置換することもある.そこで,ここではフッ化物の 結果を酸化物と比較しながら話を進めることにする.

4.1. 原子化エネルギー図

Fig. 4(a)に、 ΔE_F を縦軸に ΔE_M を横軸にとり、フッ化物の原子化エネルギー図を描いた。比較のために、クロ

ム酸化物の原子化エネルギー図をFig.4(b)に示す.フッ 化物の凝集エネルギーは5eVから8eVの範囲にあり、ク ロム酸化物の凝集エネルギーの6eV~11eVに比べて少 し小さい.このように、フッ化物の化学結合は酸化物よ り弱い.

フッ化物では、Fig. 4(a)中に矢印で示すように、金属 Mの組成が増えるとともに、 ΔE_F は増加し ΔE_M は減少す る.このようにF-M原子間でエネルギーを調整してお り、フッ化物ではF-M原子間の化学結合が重要である. また、どのフッ化物でも ΔE_F は ΔE_M より大きい.一方、 酸化物ではFig. 4(b)中に矢印で示すように、金属Mの 組成が増えるとともに、 ΔE_o が減少し ΔE_M が増加する. この酸化物の組成による原子化エネルギーの変化は、 フッ化物と正反対である.

4.2. 原子化エネルギーと原子間距離と密度の関係

原子化エネルギーと局所構造および平均構造との関係 を調べるために,原子間距離と密度をそれぞれのパラ メータとして用いて,Fig.5を描いた.局所構造のパラ メータとして選んだ原子間距離は原子間の短距離相互作 用を表し、一方,平均構造のパラメータとして選んだ密



Fig. 4 Atomization energy diagram for (a) fluorides and (b) Cr oxides.



Fig. 5 Correlation of atomization energy with (a) the Cr-F interatomic distance and (b) density of Cr fluorides, and with (a') the Cr-O interatomic distance and (b') density of Cr oxides.

度は長距離相互作用を表している.例えば,酸化物の結 晶構造はMO₆八面体やMO₄四面体が,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[5].このような構造の情報 が原子化エネルギーに反映されている[7].Fig.5におい て,(a),(b)はクロムフッ化物,(a'),(b')はクロム酸 化物の結果である.Cr以外の金属の化合物でもほぼ同 様な図が描ける.

Fig. 5(a)から明らかのように、フッ化物ではCr-F原 子間距離とともに、 ΔE_F は増加し ΔE_C は減少する. 一 方、酸化物ではFig. 5(a')のように、Cr-O原子間距離と ともに、 ΔE_O は減少し ΔE_C は増加する. やはりフッ化物 と酸化物は正反対の変化をする.

また, Fig. 5(b)から明らかのように,フッ化物では密 度とともに, ΔE_F は増加し ΔE_C は減少する.一方,酸化 物ではFig. 5(b)のように,密度とともに ΔE_O は減少し ΔE_C は増加する.これもフッ化物とは正反対の変化であ る.

このように、フッ素と酸素はよく似た元素であるが、 その化合物の原子化エネルギーは正反対の変化をする. この原因として、フッ化物のF副格子と酸化物のO副格 子の安定性の違いにあると考えられる.これを示すため に、Fig. 6(a), (b) に、Feのフッ化物、酸化物の原子化 エネルギーとF-F、O-O原子間距離との関係を表す. 横 軸のF-F、O-O原子間距離が長くなると、(a), (b) とも ΔE_F 、 ΔE_o は減少し ΔE_{Fe} は増加する同じ傾向を示す.し かしながら、フッ化物では、F-F原子間距離は、F濃度 が増えるほど長くなり、 ΔE_F が減少する.すなわち、F 副格子のF-F間には反発的な相互作用が働いている.こ れは、フッ素は電気陰性度が最大の元素であり、負に帯 電したF-Fイオン間にはクーロン反発力が作用している ためである.このため、F濃度がさらに増えた多価金属 のフッ化物では、F副格子を作り難く、単量体の低融点 の分子性化合物(例:六フッ化物MoF₆(融点17℃)、



Fig. 6 Correlation of atomization energy with (a) the F-F interatomic distance in Fe fluorides and (b) the O-O interatomic distance in Fe oxides.



Fig. 7 Correlation of atomization energy with (a) the Ti-Cl interatomic distance and (b) density of Ti chlorides.

WF₆ (融点 2 \mathbb{C})) になるのかもしれない. 一方, Fig. 6 (b)に示すように,酸化物では,O-O原子間距離はO濃 度が増えるほど短くなり, ΔE_o が増加する.O副格子の O-O原子間の結合は一部,共有結合的であり引力的な相 互作用が働いている.

他のハロゲン元素である塩素(Cl)のTi塩化物[31] では、Fig. 7(a),(b)に示すように、原子化エネルギーは フッ化物と反対の変化、すなわち酸化物と同じ変化をす る.このように原子化エネルギーの解析を通して、フッ 化物は他の化合物とは異なることが分かった.

5. 炭化物と窒化物

例えば、Feの炭化物や窒化物は、金属の組成が富む 組成範囲に存在するので、上で述べたフッ化物や酸化物 とは違い、金属M(=Fe)の副格子の中にCやNが部分的 に占有した構造をとる.従って、必然的にM-M原子間 の化学結合が強いことが推察される.一方、Feの酸化 物では、酸素Oの副格子の中にM(=Fe)が部分的に占有 した構造をとるため、O-O原子間の化学結合が上で述べ たように重要である.しかし、Fig.4(b)に示したよう に、酸化物ではM-O原子間で原子化エネルギーの調整 が行われていることから判断して、O-O原子間より M-O原子間の化学結合の方が強いと考えられる[7].

5.1. 原子化エネルギー図

Fig. 8に、Feの炭化物と窒化物の原子化エネルギー図 を示す. 図中には、比較のためにFeの酸化物の結果も 併せて示している. 炭化物や窒化物は、Feの組成に富 むため、凝集エネルギーは酸化物に比べて大きい. 図中 に矢印で示すように、 $\Delta E_{Fe} \ge \Delta E_{C}$ (または ΔE_{N})の大き さはFeの組成が増えるとともに増加する. これはFeの 酸化物において、Feの組成とともに ΔE_{Fe} が増加し、 ΔE_{O} が減少する傾向とは全く違う.

5.2. 組成で規格化した原子化エネルギー図

Fig. 9(a)に, Fe 窒化物 (Fe_mN) について組成で規格 化した原子化エネルギー図を示す.ただし,原子化エネ ルギー ΔE_{N} , ΔE_{Fe} を,化学式Fe_mNの中の全原子数p=



Fig. 8 Atomization energy diagram for Fe carbides, nitrides and oxides.

m+1で割り、組成で規格化した原子化エネルギー $\Delta E'_{N}$, $\Delta E'_{Fe}$ を定義する、例えば、Fe₄Nの場合、p=5であり、 (4)、(5)式から、 $\Delta E'_{N} = (1/p) \cdot \Delta E_{N} = (1/5) \cdot \Delta E_{N} = (1/5) \cdot (E_{N}^{atom} - E_{N}^{Fe4N})$, $\Delta E'_{Fe} = (1/5) \cdot \Delta E_{Fe} = (4/5) \cdot (E_{Fe}^{atom} - E_{Fe}^{Fe4N})$ となる、従って、 $\Delta E'_{N}$ 、 $\Delta E'_{Fe}$ はそれぞれ、組成で平均 したN、Fe 原子がもつエネルギーである.

Fig. 9(a) に示すように、Fe窒化物の位置は点線に 沿って並んでいる. 点線と横軸 $\Delta E'_N=0$ の交点は、純Fe の凝集エネルギー4.3eVに対応している. このように、 Fe窒化物中のFe原子の状態は、Fe濃度が増えるととも に安定化する. これは、主にFe-Fe原子間の化学結合 が、Fe濃度とともに増加するからである.

Fe₄Nの結晶構造をFig. 9(b) に示す.Feサイトには, laサイトと3cサイトの2つがある.laサイトのFe原子 は周りすべてをFe原子に囲まれているが,3cサイトの Fe原子は隣にN原子がある.各サイトのFeの原子化エ ネルギー($E_{Fe}^{atom} - E_{Fe}^{Fe4N}$)の計算値は,図中の表に示すよ うに,1aサイトは3.93eVであり,3cサイトは2.87eV である.このように,1aサイトのFe原子は周りのFe原 子とFe-Fe結合を作り安定化している.一方,N原子の



Fig. 9 (a) Normalized atomization energy diagram for binary Fe nitrides, and (b) crystal structure of Fe₄N and atomization energy of Fe at 1a and 3c sites.

近くにある3cサイトのFe原子は幾分,不安定化しているが,その代わりN原子は近くのFe原子からエネル ギーをもらって安定化している.このようなN原子の安 定化は、Fe濃度が増えると一層進行する.そして,原 子化エネルギー ΔE_{N} , ΔE_{Fe} の値はどちらも,Fe濃度が増 えるとともに大きくなる.その結果,それらの和で表さ れる凝集エネルギーは,Fig.8に示すように,Fe濃度と ともに大きくなる.

上記のことは炭化物でもいえる.例えば,Fig.8に示 したように,凝集エネルギーの値はFe₄CとFe₄Nはほぼ 同じであるが,その ΔE_c は ΔE_N よりかなり大きい.この ことは,Fe₄C炭化物ではFe原子からC原子へのエネル ギーの移行がよく起こっていることを意味している.そ の結果,炭化物Fe₄Cの中のFe-C結合は多分,窒化物 Fe₄Nの中のFe-N結合に比べて強い[32].それとは引き 替えに,Fe原子のもつエネルギー ΔE_{Fe} は,Fe₄Cより Fe₄Nの方が大きいので,Fe-Fe結合はFe₄Nの方がFe₄C より強いと考えられる.

また,矢印の傾きを比べると,炭化物の方が窒化物の それより急なので,Fe濃度の増加とともに,炭化物の Fe-C結合は一層強くなる傾向があるといえる.

このように,金属に富む組成域で安定な炭化物,窒化 物の原子化エネルギーの組成による変化の仕方は,金属 が少ない組成域で安定な酸化物やフッ化物とは全く異 なっている.

6. ホウ化物

ホウ素は周期表では、半金属に分類される元素である. Fig. 1(a)に示したように、ホウ化物は、ホウ素に富 む組成から金属に富む組成まで広い組成域をもつ、遷移 金属ホウ化物は、例えば、超強力磁石Nd₂Fe₁₄Bや超非 圧縮性ReB₂のように興味ある物性を示す.

ホウ化物は通常の原子価の規則では説明できない複雑 な結晶構造を有する[33]. 遷移金属ホウ化物に限れば, その結晶構造はホウ素原子(B)の分布状態により,(1) 単一ホウ素原子(例:Ni₃B),(2) B-B対(例:V₃B₂), (3) ほう素鎖(例:CrB),(4) ホウ素層(六角編目構 造,例:CrB₂)に大別される.(1)のようにホウ素原子 が単独に存在することもあるが,多くの場合,(2)~(4) のように,ホウ素原子同士が互いに結合する傾向が強 い.B-B結合距離はおよそ1.6~1.9Åであるが,ホウ素 濃度が比較的低いホウ化物(例:Fe₂B,Cr₂B)では,そ れは2.1~2.2Åと長くなる.

6.1. 原子化エネルギー図

2成分金属ホウ化物の原子化エネルギー図をFig. 10に 示す. 矢印で示すように、ΔE_BとΔE_Mの値は、金属Mの 濃度が増えると共に増加する傾向がある. この傾向は金 属Mの濃度によらない. 組成による増分量は、ΔE_Mの方 が大きい. これはM濃度の増加とともに、M-M原子間 の相互作用が増えることを意味している. 一方、ΔE_Bは M濃度によってわずかに増えるのみで、その値は組成よ りもむしろ金属元素Mの種類に大きく依存している. これはMの濃度が増えてもMからBへのエネルギーの 流れはさほど増えず、M-B原子間の相互作用が組成にあ まり依存しないことを示唆している. ホウ化物は、この 点がFig. 8やFig. 9で説明した炭化物、窒化物とは違っ ている.

M/B 組成比が1の化合物, FeB, TiB, CrBを比較して $みると、Table 2に示したように、凝集エネルギー<math>E_{coh}$ はTiB>CrB>FeBの順に変り、それらの E_{coh} の違いは



Fig. 10 Atomization energy diagram for binary borides.

1.5eV程度である. $E_{coh}=\Delta E_{B}+\Delta E_{M}$ なので, その成分で ある原子化エネルギー ΔE_{B} , ΔE_{M} の大小関係を比べる と, Fig. 10から, ΔE_{B} は, FeB>TiB>CrBの順に変り, ΔE_{M} は, FeB<TiB<CrBの順に変る. これらホウ化物間 の ΔE_{B} , ΔE_{M} の違いは, 上記の1.5eVよりも大きく, ま たCrBの凝集エネルギーの計算誤差(約1.2eV)よりも 大きい. 従って, 計算誤差も考慮しても, ΔE_{B} の大きさ の順序は, ΔE_{M} のそれと逆であり, 凝集エネルギーへの Bの寄与はFeBで最も大きい. Bの寄与が比較的小さな CrBでも, その位置はFig. 10の中に図示した $\Delta E_{B}=\Delta E_{M}$ の点線の近くにある. 今回計算したホウ化物では, Cr₂B 以外は $\Delta E_{B} > \Delta E_{M}$ であり, ホウ素(B)のホウ化物形成 への役割は大きい.

6.2. 原子化エネルギーと原子間距離と密度の関係

Crホウ化物を例にとり、その原子化エネルギー Δ*E*_B, Δ*E*_{Cr}と原子間距離および密度の関係をFig. 11 (a~d) に 示す. それぞれ、(a) Cr-B原子間距離 d_{Cr-B} , (b) B-B原子 間距離 d_{B-B} , (c) Cr-Cr原子間距離 d_{Cr-Cr} ,および(d)密度の 結果である. Cr濃度の高いCr₂Bを含めどのホウ化物で も、常にB-B原子間距離 d_{B-B} が最小であり、B-B結合が 形成されていることが分かる.特に、Bに富む組成のホ ウ化物(例:CrB₄, CrB₂)において d_{B-B} は短く、B-B原 子間の相互作用が重要であることが分かる.

Fig. 11(b), (c)から明らかなように、 ΔE_B , ΔE_{Cr} はとも に d_{B-B} , d_{Cr-Cr} と相関を保ちながら単調に増加または減少 している.しかし、(a)では ΔE_{Cr} と d_{Cr-B} の間に明瞭な相 関はなく、 ΔE_{Cr} の値は $\operatorname{Cr}_2 B$ でピークを示している.こ のことは、Crホウ化物の形成には、B-BまたはCr-Cr原 子間相互作用が、Cr-B原子間相互作用より重要である ことを示唆している。例えば、Bに富む組成のCrB₄で は、 d_{B-B} は1.73Åと短く、 d_{Cr-Cr} は2.85Åと長いので、B-B 原子間の相互作用が強く働き、 ΔE_B の値は ΔE_{Cr} の値に比



Fig. 11 Correlation of atomization energy with the interatomic distances of (a) Cr-B, (b) B-B, (c) Cr-Cr, and (d) the density of binary Cr borides.

ベ大きくなっている.反対に, Crに富む組成のCr₂Bで は, d_{B-B} は2.14Åと長く, d_{Cr-Cr} は2.41Åと短いので, Cr-Cr原子間の相互作用が強く働き, ΔE_{Cr} の値は ΔE_B の 値に比べ大きくなっている. その結果, Crホウ化物は Cr濃度が低い組成から高い組成まで安定に存在する.

さらに、Fig. 11(d)に示すように、 ΔE_B 、 ΔE_C は密度 とともに増加する。密度はCr濃度とともに増えるので、 ΔE_B 、 ΔE_C はCr濃度とともに増加するともいえる。Cr 濃度が低い組成では ΔE_B は ΔE_C より大きいが、高い組成 では逆転する。このように、Cr濃度の高低によってCr-Cr原子間またはB-B原子間の化学結合が重要になる。 このことは結晶構造からも理解できるかもしれない。例 えば、Cr濃度が低いCrB₂の結晶構造はFig. 12(a)のよ うに、Cr原子層とB原子層が積層構造をとり、B原子層 は六角編目構造をもつため、B-B原子間の相互作用が強 く、 ΔE_B は ΔE_C より大きくなる。

Cr濃度が低い組成から高い組成まで安定に存在する というCrホウ化物の特徴は、 $\Delta E_B \ge \Delta E_{Cr}$ の値が似てお り、B-B結合とCr-Cr結合の強さがあまり違わないこ



Fig. 12 Crystal structures of (a) CrB_2 and (b) TiS_2 with the stacking of Cr or Ti metal atom layer and B or S non-metal atom layer.

と、および結合強さが組成とともに徐々に変わり、結合 のバランスがうまく維持されていることに因るのかもし れない.

6.3. 原子化エネルギーと化学結合のバランス

一方、 $\Delta E_B \ge \Delta E_M$ の値が大きく違い、バランスが悪く なると、化合物の組成域に偏りが現れる。例えば、Fig. 10のFeやTiのホウ化物は、Feに富む組成域か、Tiの少 ない組成域にしか存在しない、実際、それらの ΔE_B の値 は、 ΔE_{Fe} や ΔE_{T} の値よりかなり大きく、ホウ素(B)が ホウ化物の形成に深く関与している. そこで, B-B原子 間距離 d_{B-B}を見ると, Tiの少ない組成域に存在する Tiホ ウ化物の*d_{B-B}は、*TiB₂(約1.75Å), TiB(約1.81Å) で あり、それはFig. 11(b)のCrの組成の少ない組成域の 種々のCrフッ化物のd_{B-B}の値(1.7~1.8Å)に近い.ま た、Feに富む組成域にあるFeホウ化物Fe₂Bのd_{B-B}は約 2.11Åであり、それはCrに富む組成域にあるCrフッ化 物Cr₂Bの*d*_{B-B}の値(約2.14Å)に近い.このように、ホ ウ化物が存在する組成範囲とB-B結合距離とは関係があ る. 金属原子Mの種類によってB-B結合距離が変化し、 ホウ化物が存在する組成範囲が変る.

以上のように、ホウ化物ではM-B原子間のエネルギー の調整は小さい.このことは酸化物やフッ化物におい て、M-OやM-F原子間のエネルギーの調整が大きいこと とは対照的である.言い換えれば、M-B原子間よりも B-B原子間またはM-M原子間の結合が、ホウ化物の形 成に大きな役割を担っている.また、ホウ化物の特徴 は、組成による ΔE_B の変化が小さいことである.ホウ素 同士は、B-B対、ホウ素鎖、あるいは6角網目構造を作 り易く、いつも最短のB-B原子間距離を保ち結合してい る.このホウ素結合の特徴が現れて、ホウ化物は幅広い 組成範囲をもつ.しかし、Fig.1(a)からも分かるよう に、金属原子Mの種類によって ΔE_B と ΔE_M の値のバラン スが変わり、ホウ化物が存在する組成範囲も変化する.

7.硫化物

硫黄(S)は酸素と同じ6B族の元素で酸素より一つ下の周期の元素である.金属の硫化物は,Fig.1(f)に示したように,酸化物と同様,主に硫黄に富む組成域(M/S 組成比<1)に存在する.一般に硫化物は酸化物より共 有結合性が強い. 遷移金属の硫化物は,多様な物性を示 す物質群の一つとしてこれまで活発に研究されている [34].

7.1. 原子化エネルギー図

硫化物の原子化エネルギー図をFig. 13に示す. S一原 子当たりの凝集エネルギーは、5eV~11eVであり、酸 化物の6eV~13eV[7]に比べて少し小さい. 縦軸の ΔE_s の値は、FeS(β)では約10eVと高いが,他の硫化物では 6.5eVより小さい.



Fig. 13 Atomization energy diagram for binary sulfides.

Cr硫化物の場合,図中に矢印で示すようにM(=Cr)の組成が増えるとともに、 ΔE_s は減少し ΔE_M は増加している.この傾向はFig. 4(b)に示したCr酸化物の結果と同じである.さらに、Cr-S原子間距離および密度が増えると、 ΔE_s は減少し ΔE_M は増加する.この傾向もFig. 5(a')(b')のCr酸化物の結果と同じである.

Ti硫化物の場合,図上の位置が少し広がって分布して いるものの,矢印で示すように,M(=Ti)の組成が増え るとともに ΔE_s , ΔE_M はともに増加する傾向が見られる. これはFig. 10に示したホウ素に富む組成域に存在する Tiホウ化物の結果と似ている.Fig. 12(b)に示すよう に,TiS₂の結晶構造は,S原子層とTi原子層の積層構造 から成っており,Fig. 12(a)に示したCrB₂の積層構造 (TiB₂もこれと同じ構造)と似ている.

Fe硫化物の場合には、その位置が原子化エネルギー 図上で広がり過ぎているため結論を導くには至らない. FeS(y)はNiAs構造をもち、そのFe-S原子間距離は約 2.46 Å である.一方, FeS (β) は NiAs 構造がひずんだ構 造をもち, Fe-S原子間距離は約2.20Åとたいへん短い. 短くなった分だけ、FeからSヘエネルギーの流れが起こ り易く、その結果、 $FeS(\beta) \circ \Delta E_s \circ dim FeS(\gamma)$ に比べ て大きくなり、その代わりΔE_{Fe}が小さくなったと考えら れる.このように、酸化物で見られたFe-O原子間のエ ネルギーの調整が、硫化物でもFe-S原子間で起こって いる. また, FeS₂ (白鉄鉱 (marcasite)) はひずんだル チル構造をとり、FeS₂(黄鉄鉱 (pyrite)) はパイライト 構造をとる.パイライト構造では、FeS₆八面体が隣の八 面体と辺を共有して繋がっている.この構造は例えば, 120GPaの超高圧下のシリカ (SiO₂) でも見られる[35]. FeS₂(黄鉄鉱 (pyrite))ではFe-S 原子間距離 (約2.24Å) に比べて、S-S原子間距離(約2.17Å)が短く、硫黄は 二硫化物イオン (S²⁻) の形で結合している.

このように,硫化物は多様な構造をとり,金属元素の 種類や組成によって結合の仕方が柔軟に変化している. 不定比硫化物(例:TiS-TiS₂系)もあり,積層不正が現 れる[34].硫化物は,酸化物やフッ化物のように組成 比,原子間距離,密度だけでは,その化学結合の特徴を 表せない.このような違いがあるものの,硫化物は酸化 物とホウ化物の傾向を併せ持っている.

8.3d 遷移金属化合物の原子化エネルギーの整理

Table 3 に, 各種 3 d 遷移金属化合物 $M_m X_n$ の原子化エネルギー ΔE_x , ΔE_M の組成, 原子間距離, 密度による変化をまとめた.表中には ΔE_x , ΔE_M の横に上矢印(1),上矢印(1)を付け,それぞれ原子化エネルギーの増加,減少を表している.

例えば、Bに富む組成からMに富む組成まで幅広い組 成範囲をもつホウ化物(X=B)では、 ΔE_x 、 ΔE_M はとも に、Mの組成および密度が増えると増加する.ただし、 ここでは平均構造を表すパラメータとして密度を、局所 構造を表すパラメータとして原子間距離を用いている. Fig. 11に示したように、 ΔE_x 、 ΔE_M は、M-B原子間距離 とはあまり相関がない.しかし、 ΔE_x 、 ΔE_M は、M-M原 子間距離が長くなると減少し、B-B原子間距離が長くな ると増加する傾向がある.Mに富む組成では、M-M原 子間距離が短くなり、B-B原子間距離が長くなるので、 M-M結合が強い.一方, Bに富む組成ではB-B原子間 距離が短くなり, M-M原子間距離が長くなるので, B-B結合が強い.

Mに富む組成域に存在する炭化物 (X=C), 窒化物 (X=N) では、 $\Delta E_{x}, \Delta E_{M}$ はMの組成とともに増加する. これらでは、M-M結合、M-C結合またはM-N結合が重要である.炭化物では、 $\Delta E_{x}, \Delta E_{M}$ は密度が増えると増加するが、窒化物では密度との相関は弱い.

Oに富む組成域に存在する酸化物(X=O)では、M の組成および密度が増えると ΔE_x は減少し、 ΔE_M は増加 する.これと同様な ΔE_x 、 ΔE_M の変化が、M-O,O-O原子 間距離が増えても起こる.一方、Fに富む組成域に存在 するフッ化物(X=F)では、Mの組成および密度が増 えると ΔE_x は増加し、 ΔE_M は減少する.これと同様な ΔE_x 、 ΔE_M の変化が、M-F原子間距離が増えても起こる. しかし、F-F原子間距離が増えると変化は逆になり、 ΔE_x は減少し、 ΔE_M は増加する.酸化物、フッ化物で は、M-X原子間の結合が重要であり、M,X間でエネル ギーの調整が起こっている.さらに、酸化物とフッ化物 の ΔE_x 、 ΔE_M の組成依存性の違いは、Fig.6に示したよう に、副格子のO-O原子間、F-F原子間の結合の違いに 因っている.

Sに富む組成範囲に存在する硫化物(X=S)では、さ ほど明瞭な傾向は見られない.Cr硫化物ではM(=Cr)

Type of Compounds	$ \begin{array}{c} {\bf Composition} \\ {\rm (Changes in } \Delta E \text{ with} \\ {\rm increasing} \\ {\rm M \ composition} \end{array} \end{array} $	Local structure (Changes in ΔE with increasing respective interatomic distances	$ \begin{pmatrix} Crystal structure \\ (Changes in \Delta E with \\ increasing density \end{pmatrix} $
Borides	$\Delta E_{X}\uparrow, \ \Delta E_{M}\uparrow$	$\mathbf{M}-\mathbf{B}: \text{ no correlation}$ $\mathbf{M}-\mathbf{M}: \Delta E_{X} \downarrow, \ \Delta E_{M} \downarrow$ $\mathbf{B}-\mathbf{B}: \Delta E_{X} \uparrow, \ \Delta E_{M} \uparrow$	$\Delta E_{X}\uparrow, \Delta E_{M}\uparrow$
Carbides	$\Delta E_{X}\uparrow, \ \Delta E_{M}\uparrow$		$\Delta E_{X}\uparrow, \Delta E_{M}\uparrow$
Nitrides	$\Delta E_{X}\uparrow, \ \Delta E_{M}\uparrow$	$M-N : no correlation$ $M-M : \Delta E_X \downarrow, \Delta E_M \downarrow$ $N-N : \Delta E_X \uparrow, \Delta E_M \uparrow$	no correlation
Sulfides	$Ti: \Delta E_X \uparrow, \ \Delta E_M \uparrow \\ Cr: \Delta E_X \downarrow, \ \Delta E_M \uparrow$	M-S: Ti: no correlation Cr: $\Delta E_x \downarrow$, $\Delta E_M \uparrow$	no correlation
Oxides	$\Delta E_X \downarrow, \ \Delta E_M \uparrow$	$\mathbf{M}-\mathbf{O}: \Delta E_X \downarrow, \ \Delta E_M \uparrow$ $\mathbf{O}-\mathbf{O}: \Delta E_X \downarrow, \ \Delta E_M \uparrow$	$\Delta E_X \downarrow, \Delta E_M \uparrow$
Fluorides	$\Delta E_{X}\uparrow, \Delta E_{M}\downarrow$	$\mathbf{M}-\mathbf{F}: \Delta E_{X}\uparrow, \ \Delta E_{M}\downarrow$ $\mathbf{F}-\mathbf{F}: \Delta E_{X}\downarrow, \ \Delta E_{M}\uparrow$	$\Delta E_{X}\uparrow, \Delta E_{M}\downarrow$

 Table 3
 Trend of atomization energy changes with the M composition, interatomic distances and density of various 3d transition metal compounds.

*Up arrow, \uparrow , means the increase in ΔE . Down arrow, \downarrow , means the decrease in ΔE .

の組成が増えると、 ΔE_x は減少し ΔE_M は増加する.これ は酸化物に似た組成依存性である.しかし、Ti硫化物で はM(=Ti)の組成が増えると、 ΔE_x 、 ΔE_M は共に増加す る.これはホウ化物に似た組成依存性である.このよう に、原子化エネルギーから見れば、硫化物は酸化物とホ ウ化物の特徴を併せ持つ.硫化物は多様な構造をとり、 構造によって化学結合の性質が変化している.

9. おわりに

エネルギー密度解析法を用いて、各種の3d遷移金属 化合物の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、材料設計に応用できる情報が得られる.本研究 は、各種の3d遷移金属化合物(ホウ化物、炭化物、窒 化物、酸化物、フッ化物、硫化物等)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、非金属元素 (B, C, N, O, F, S)の特徴や化合物形成への役割を統一 的に理解しようとする一つの試みである.化合物の種類 によって原子化エネルギーの組成、原子間距離、密度に よる変化の仕方が異なり、化学結合の成り立ちに違いが あることが分かった.これらの情報を基に、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今後の 課題である.

謝 辞

本研究は、名古屋大学の湯川 宏先生、吉野正人先生、 齋藤由樹氏、早稲田大学の中井浩巳先生、石川敦之先生 のご協力を得て行われました.厚くお礼を申し上げま す.本研究はJSPS科研費25420695の助成を受けていま 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] 森永正彦, 豊田研究報告 67 (2014), 51-61.
- [6] Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *Acta Materialia*, **55** (2007), 6673-6680.
- [7] Y. Shinzato, Y. Saito, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *J. Phys. Chem. Solids*, 72 (2011), 853-861.
- [8] 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.
- [9] H. Hirate, H. Sawai, H. Yukawa and M. Morinaga, *Int. J. Quant. Chem.* **111** (2011), 2251-2257.

- [10] M. Morinaga, H. Yukawa and H. Nakai, *The DV-Xα Mo-lecular-Orbital Calculation Method*, Eds T. Ishii *et al.*, Springer (2015), 183-213.
- [11] M. Morinaga, *Transactions on GIGAKU*, 2(1) (2014), 02001/1-7.
- [12] V. Milman, B. Winkler, J.A. White, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatsukaya and R.H. Nodes, *Int. J. Quant. Chem.* 77 (2000), 895-910.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996), 16533-16539.
- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevanry, S.H. Vosko, K.A. Jakson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [15] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133-1138.
- [16] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990), 7892-7895.
- [17] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976), 5188-5192.
- [18] 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).
- [19] J.C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951), 385-390.
- [20] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988), 3098-3100.
- [21] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980), 1200-1211.
- [22] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988), 785-789.
- [23] W.J. Hehre, R.F. Stewart and J.A. Pople, J. Chem. Phys., 51 (1969), 2657-2664.
- [24] W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 52 (1970), 2769-2773.
- [25] A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 97 (1992), 2571-2577.
- [26] W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56 (1972), 2257-2261.

- [27] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem. Phys. 109 (1998), 1223-1229.
- [28] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzioandzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis sets for Molecular Calculation*, Elsevier, New York, 1984.
- [29] R.C. Weast, M.J. Astle and W.H. Beyer, CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data (84th ed.), CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [30] 日本学術振興会・フッ素化学第155委員会編,フッ素化 学入門2010,基礎と応用の最前線,三共出版 (2010).
- [31] H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yukawa, M. Morinaga and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **111** (2011), 950-960.
- [32] M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi and T. Mura, J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988), 923-934.
- [33] 第16回ホウ素・ホウ化物および関連物質国際会議組織 委員会監修,ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎 と応用,シーエムーシー出版(2008).
- [34] 小野田みつ子, 日本結晶学会誌 39 (1997), 347-357.
- [35] Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata and Y. Ohishi, *Science* **309** (2005), 923-925.

層状バナジウム酸化物における新奇な電荷秩序転移

上田 寛*

Novel charge order transitions in layered vanadium oxides

Yutaka UEDA*

ABSTRACT

Charge order is one of fascinating phenomena in correlated electron systems with mixed valences. Various kinds of charge order transitions have been discovered to date. In this report, I present novel charge order transitions in two layered vanadium oxides. One compound is vanadium bronze, δ -Ag_{2/3}V₂O₅, in which the phase transition accompanied by jumps of magnetic susceptibility and resistivity is caused by Ag ions order and Ag ions order triggers V⁴⁺/V⁵⁺ charge order. A model of Ag ion order and V⁴⁺/V⁵⁺ charge order is proposed from x-ray diffraction and electron diffraction analyses and the spin-gapped ground state is discussed on the basis of the charge ordered model. The other compound is Aurivillius vanadium oxide Bi_{3.6}V₂O₁₀. Its structure consists of Bi-O and V-O layers. For the first time, the Bi-O layer is found to tolerate a large number of Bi vacancies without breaking the high-temperature prototype *I*4/*mmm* structure (γ -phase). On cooling, the γ -phase undergoes an orthorhombic distortion giving rise to an intermediate phase (B-phase) with defective perovskite V-O layer. In the low-temperature allotropic form (A-phase) the oxygen vacancies are ordered while the vanadium ions with oxidation states of either +5 or +4 are differently coordinated leading to a charge ordering between the parallel V⁵⁺ and V⁴⁺ chains. Namely, this is the first observation of charge order transition accompanied by the change of oxygen coordination.

1. はじめに

電子は電荷・軌道・スピンの内部自由度を持つが、電 子間相互作用が上回るようになる低温ではこれら自由度 を失い秩序化した状態に入る.典型的なのは磁気秩序 で、高温では常磁性であったものが、低温では磁気相関 により強磁性や反強磁性などの磁気秩序を示すようにな る. 電荷自由度を持つ混合原子価物質では、低温で電荷 自由度を失い電荷秩序を示すものがある. ここで混合原 子価物質とは主成分である遷移金属イオンが一様な非整 数の原子価をもつ物質のことを言い、電子相関により電 子が特定の原子に局在し電荷秩序を引き起こす.また, 異なる原子価をもつ同種陽イオンが異なる結晶学的サイ トではなく同じ結晶学的サイトを占める物質のことを言 い,従って,電荷秩序化した後も同じ配位形態を持つ. 筆者は、これまで色々な電荷秩序を示す物質を開発して きたが、今回、このような一般的な電荷秩序とは異な り、他の陽イオンの秩序化により引き起こされる電荷秩 序や酸素イオンの秩序化を伴った電荷秩序など新奇な電 荷秩序を見出したので報告する。前者の舞台はバナジウ ムブロンズδ-Ag_{2/3}V₂O₅で,後者はAurivillius相バナジ ウム酸化物 Bi_{4-x}V₂O_{11-δ}である.

2. バナジウムブロンズ, δ -Ag_{2/3}V₂O₅¹⁾

バナジウムブロンズ δ -Ag, V_2O_5 は層状物質で,その構造は,図1に示すように,歪んだ VO_6 八面体が稜と角を共有して作る層状2重トレリス格子とその層間のサイトを占めるAg⁺イオンよりなる.典型的な不定比化合物であるが,特異組成x=2/3において,220Kで電気抵抗と磁化率に飛びを示す何らかの相転移が報告されている²⁾.本研究はこの相転移の本性や起源を明らかにすることを目的に行った.





²⁰¹⁵年2月26日 受理 *豊田理化学研究所フェロー

2.1. 合成とキャラクタリゼーション

合成はAg₂O, V₂O₃, V₂O₅を所定比で秤量し,よく混合 した後プレス成型した混合物を石英管に真空封入し, 500℃で一日反応させた.生成物を粉砕混合し,真空封 入して再度500℃で一日反応させた.得られた試料は, 粉末X線回折測定により,単相のδ-Ag_{2/3}V₂O₅であるこ とを確認した.

2.2. 実験結果

図2に, 徐冷および急冷をした後昇温下で測定した δ-Ag_{2/3}V₂O₅の磁化率の温度変化を示す. 徐冷試料の磁 化率は, 温度降下とともにキュリー・ワイス的変化を示 し, 220Kで飛びを示したあとは110Kで極大を示しな がら基底状態がスピン・ギャップを持つ低次元磁性体の 挙動を示す. 低温でのキュリー的上昇を不純物によるも のとして生データから除いた磁化率を, スピン・ギャッ プを持つ1次元磁性体の式

 $\chi_{spin}(T) = aT^{-1/2}\exp\left(-\Delta/T\right)$

にあてはめ、ギャップ・エネルギーを見積もると△~ 150Kを得る.一方、挿入図に示すように、220Kでの飛 びは1次の相転移を示唆する大きな熱履歴を示し、液体 ヘリウム温度に急冷した試料の昇温下での磁化率は 160Kまでキュリー・ワイス的変化を示すが、それ以上 の温度では徐冷試料の磁化率曲線をなぞる.これは、急 冷により相転移が抑えられたことを意味し、低温での キュリー・ワイス的挙動は高温相に固有のものであるこ とを示している.従って、高温相と低温相では磁性が全 く異なることを意味している.

電気抵抗もまた220Kで飛びを示すが、その温度変化 は、220K以上でも以下でも半導体的で、220K以上では 熱活性型、220K以下では可変領域ホッピング型である.



図2. δ-Ag₂₃V₂O₅の磁化率曲線. 青丸,赤丸はそれぞれ徐冷後および急冷後昇温下での磁化率曲 線を表す. 挿入図は220Kでの磁化率の飛びの熱履歴を表す.

磁化率および電気抵抗測定から220Kでの相転移は1 次の相転移であり、構造が変化している可能性があるため、低温粉末X線回折測定を行った.図3にX線回折パ タンの温度変化を示す.



図3. δ-Ag_{2/3}V₂O₅のX線回折パタンの温度変化

室温でのX線回折パタンは δ -Ag_xV₂O₅固有のもの(空間群 C2/mの単斜晶)で、Ag⁺イオンは層間のサイトの 2/3を無秩序に占めていることを示している.一方、 220K以下ではこれら基本回折線以外に余分な回折線が 現れ(挿入図参照)、これら余分な回折線は比較的強い 強度を持つため、重原子(この場合Ag⁺イオン)が規則 配列した超構造を示唆している.

そこで、超構造を解明するため、有力な手段である電 子顕微鏡による電子線回折測定を行った.結晶は層状構 造を反映して非常に薄い薄片状で、層に垂直な方向 ([001] ゾーン)の回折パタンしか観測できなかったが、 それを図4に示す.転移温度以下の110Kでは、明確な 超格子スポットが観測され、回折パタンは[110]方向に 3倍周期を持った構造の双晶のものとして解析できる. すなわち、c軸方向には超周期構造がないとすると、高 温相(a*,b*,c*)と低温相(a'*,b'*,c'*)の逆格子単 位ベクトルの関係は

$$a^{*} = 2a^{*}, b^{*} = (b^{*} \pm c^{*})/3, c^{*} = c^{*}$$

と表される. 従って, 低温相の構造は三斜晶で, 高温相 (*a*, *b*, *c*) と低温相(*a*', *b*', *c*')の単位格子ベクトルの関 係は

$$a^{*} = 1/2 \cdot (b \pm a), b^{*} = 3b, c^{*} = c$$

と表される.この単位格子をもとに低温でのX線回折パ タンはすべて指数付でき,[001]方向(c軸方向)には超 周期構造はないことが明らかとなった.



 図4. δ-Ag₂₃V₂O₅の[001]ゾーン電子線回折パタン.
 (a) 300K, (b) 110K. 110Kの回折パタンは[110]方向に3 倍周期を持った超構造の双晶を表している.

2.3. 考察

2.3.1. 低温相の結晶構造

低温相は三斜晶であるが、高温相の空間群C2/mから 導かれる三斜晶の空間群としてはPiのみである.図5 (a)にc軸方向から投影した構造を示す. そこで、V2O5 層はVO₆八面体で、Agサイトは赤丸で、それぞれ描か れている. 高温相ではAgサイトの2/3がAg⁺によって無 秩序に占められている(各Agサイトの占有率が2/3) が,低温相ではAg⁺が秩序配列する.低温相の単位格子 は6個のAgサイトを含むので、そのうち2/3すなわち4 個のAgサイトがAg⁺で占められる様式は₆ C_2 =15通り ある. しかしながらP1空間群を満たす(対称中心を持 つ)ものは図5(b)に示す3通りしかない. この3通りの 配列に対しての計算から求めたX線回折パタンと実測の X線回折パタンを比べたのが図6である.実測の回折パ タンは薄片試料を反映して c 軸配向が強いパタンとなっ ているため、配列様式を特定するのが容易ではないが、 20~17degree付近のピークが欠如している点が計算と 実測の回折パタンで一致しているということから、図5 (b) でモデルAgIO-3として示された配列様式を持つと 結論できる.

2.3.2. 電荷秩序と磁性

 δ -Ag_{2/3}V₂O₅はV⁴⁺/V⁵⁺=1/2の混合原子価物質である. 高温相の磁性は単純なキュリー・ワイス型であり、磁性 イオンV⁴⁺(d^1 :S=1/2)が無秩序に分布していることを示 している.一方、低温相の磁性はスピン・ギャップ基底 状態を持つ低次元磁性体に特徴的なもので、このことは



図5. (a) δ-Ag₂₃V₂O₅の c 軸方向から投影した構造図. 空色の八面 体はVO₆を,赤丸はAgサイトを表す. 実線は高温相の 単位格子を,点線は低温相の単位格子を表す.

 (b) 空間群 PIを満たす Ag⁺(赤丸)の秩序配列様式. 桃色の 丸はAgの空格子点を,+印は対称中心を表す.



図6. δ-Ag_{2/3}V₂O₅の図5(b)の三つのモデルに基づいて計算より求 めたX線回折パタン(赤)と実測のX線回折パタン(黒). 灰色は高温相(300K)の実測X線回折パタンで青色は計算 より求めたもの. 試料の配向を反映して高温相においてすで に強度の一致が良くない.

磁性イオン V^{4+} がスピン・ギャップ基底状態を持つよう な幾何学的配列をしていることを示している.すなわち $V^{4+} \geq V^{5+}$ の電荷秩序が起きている.静電的相互作用を 考慮すると V^{4+} の方が Ag^+ 近傍にあると考えられるの で、モデルAgIO-3の配列を持った Ag^+ の近傍に V^{4+} を 配したのが図7である.これは、 $V^{4+}/V^{5+}=1/2$ の電荷秩 序配列と空間群P1を満足している.残る問題はこの配 列でスピン・ギャップ基底状態を持つことが可能かとい うことである.2重トレリス格子の1層に注目すると, a' 方向にV⁴⁺-V⁴⁺ダイマーがV⁵⁺で架橋された1次元鎖 (従って1次元交替鎖)が形成されている. V⁴⁺のダイ マーおよび1次元交替鎖はスピン・ギャップ基底状態を 持つことはよく知られている.しかしながら、観測され た磁化率の挙動は、孤立ダイマーや1次元交替鎖の挙動 と一致しない.一方、2重トレリス格子に着目すると、 4つの $V^{4+}O_6$ がクラスターを形成し、それが $V^{5+}O_6$ で架 橋され1次元鎖を形成している.4つのV4+よりなるク ラスターは偶数個の電子を持つのでV⁴⁺間の磁気相関が 反強磁性的だとスピン・ギャップ基底状態を持つことが 可能である.現時点でスピン・ギャップ基底状態の起源 を特定することはできず、単結晶による中性子散乱や核 磁気共鳴による研究が俟たれる.



 図7. δ-Ag₂₃V₂O₅のAg⁺(赤丸)およびV⁴⁺/V⁵⁺の秩序配列構造. 濃い青と薄い青の八面体はV⁴⁺O₆で結晶学的サイトの違いを 表す.空色の八面体はV⁵⁺O₆を表す.

 3. Aurivillius 相バナジウム酸化物, Bi_{4-x}V₂O_{11-δ} 一般式Bi₂A_{n-1}B_nO_{3n+3}で表されるAurivillius 相物質は [Bi₂O₂]²⁺シートにペロフスカイトブロック[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]²⁻ が挟まれた構造を持つ層状物質である.最も単純な n=1 の物質としてはBi₂MoO₆, Bi₂WO₆とBi₂VO_{5.5}が知られ ている.いずれも最高原子価物質でd電子を持たないバ ンド絶縁体である.バナジウムの場合,最高原子価が5 価であるため定比組成の物質Bi₂VO₆は存在せず,不定 比化合物Bi₂VO_{5.5} (こののちBi₄V₂O₁₁と表記する)とし て存在する.Bi₄V₂O₁₁の高温γ-相の構造を図8に示す.

その構造は、 $[Bi_2O_2]^{2+}$ シート(Bi-O層)とペロフス カイトブロック層(V-O層)の交互積層よりなる.V-O 層の酸素サイトに空格子点があり組成はVO_{3.5}で、酸素 空格子点は無秩序に分布している.そのため、高速酸素 イオン導体として注目されている³⁾.低温では酸素空格 子点が秩序配列し、 β -相、 α -相と逐次転移することが知 られている³⁾.





図8にみられるようにV-O層は2次元正方格子をなしていて、ここにキャリアーをドープすることができれば、面白い物性が期待できる。そこで、さらに酸素空格子点を導入することによってバナジウムの原子価を5価から4価にかえることを目的にBi₄V₂O₁₁₋₈を合成し、相関係を調べた結果を相図として図9に示す⁴⁾.



 図9. Bi₄V₂O_{11δ}の相図.
 0.4≤δでは新相であるA-相が現れ,酸素欠損とともにBiが 析出する. A-相は昇温とともにB-相,γ-相と逐次相転移す る.

 $\delta=0$ では常に少量のBiVO₄を含んでいて、 $\delta=0.1$ で初 めて単相の α -相が得られる. $\delta=0.4$ で新相であるA-相 が現れ、 $0.1 < \delta < 0.4$ は α -相とA-相の2相共存である. $0.4 \le \delta \le 1.0$ ではA-相であるが、酸素量の減少とともに Bi金属が析出し、還元がV-O層からBi-O層に切り替わ るという珍しい現象を示す.酸素欠損量(δ)とBi析出量 (x)の関係は $x=2\delta/3 - 4/15$ と表され、 $0.4 \le \delta \le 1.0$ ではV の平均原子価V^{4.6+}(V⁴⁺/V⁵⁺=2/3)が保たれる.このこ とは、Vの還元は4.6+以上には進まず、代わりにBi³⁺が 還元され金属Biが析出することを示している.実際、 Bi_{4-x}V₂O₁₀を合成し調べたところ、x=0.4で単相となっ た.以上は室温での相関係であるが、高温での相関係を 調べる目的で、試料を透明石英キャピラリーや透明石英 容器に真空封入し、高温X線回折測定と示差熱測定を 行ったところ、A-相はB-相および γ -相と逐次相転移を し、高温域では全域 (0< δ ≤1) で γ -相が存在することが 判明した.これら高温の γ -相、B-相は高速酸素イオン導 体を反映してクエンチできず、多量の酸素およびBiの 欠損を持つBi_{3.6}V₂O₁₀で初めてクエンチ可能となった. そこで、本研究は、Bi_{3.6}V₂O₁₀を合成し、室温下で γ -相、 B-相、A-相を得て、その精密構造と物性を明らかにす ることを目的に行った.

3.1. 合 成

合成は Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_5 を所定比で秤量し,よく混 合した後プレス成型した混合物を石英管に真空封入し, 600℃で1日,800℃で2日反応させた. γ 相は,石英管 を800℃から炉外に取り出し室温に急冷することにより 得た.B-相は800℃から室温まで2.5時間で冷却するこ とにより得た.A-相は300℃で30日間焼鈍することに より得た.

3.2. 実験結果

室温に急冷することにより得た物質の室温でのX線回 折パタンはBi₄V₂O₁₁の高温相(γ-相)と同じX線回折パ タンを示し, c軸方向に4倍周期を持ったペロフスカイ ト構造由来の構造(空間群 I4/mmmの正方晶)を持つ. このことは、Bi-O層においてBiと酸素の空格子点は無 秩序に分布し、V-O層の酸素の空格子点も無秩序に分布 していることを示している.B-相のX線回折パタンは正 方晶γ-相が斜方晶に歪み,γ-相に比して√2×√2×1の単 位格子を持つとして指数付できる.従って, B-相におい ても、Bi-O層のBiと酸素の空格子点およびV-O層の酸 素の空格子点は無秩序に分布している。一方、低温で長 期間焼鈍することにより得たA-相の回折パタンはさら にb軸方向に3倍の超周期を持ち、 √2×3√2×1の単位 格子を持つ斜方晶として指数付できる.精密構造解析に より、V-O層の酸素空格子点は規則配列し、VO₆八面体 をVO4四面体が両側から架橋してつくる1本のVO6八面 体鎖と2本のVO4四面体鎖よりなるa軸方向に延びる1 次元鎖を形成していることが判明した. バナジウムの場 合, VO₄四面体配位を好むのはV⁵⁺でVO₆八面体配位を 好むのはV⁴⁺であるため, A-相では電荷秩序が起きてい ることを示している. 電荷秩序は磁化率測定からも検証 された. γ-相およびB-相の磁化率の温度変化は単純な キュリー・ワイス型の変化を示すのに対し、A-相のそれ はスピン1/2の反強磁性ハイゼンベルグ1次元鎖の理論 式 (Bonner-Fisher equation) によく従う. このことは,

磁性イオンである V⁴⁺は /相および B-相においては無秩 序に分布し A-相では 1 次元鎖状に配列していることを示 していて,構造から求められた結果と一致する.

高温 γ 相(B-相)のV-O層では,酸素空格子点を含むがVの酸素配位は基本的には6配位で,VO₆八面体が酸素を共有して2次元ネットワークを形成している.一方,低温A-相では,6配位のV⁴⁺と4配位のV⁵⁺が秩序配列し,V⁵⁺O₄四面体の酸素のうちVO₆八面体と共有していない酸素の位置は元のペロフスカイト関連構造の酸素位置とは異なる.すなわち,従来のような元々の酸素サイトでの酸素空格子点の規則配列ではなく,元の酸素サイト以外のサイトを占め配位形態をがらりと変える規則配列である.従って, γ (B)-相 \leftrightarrow A-相転移は他に例を見ない規則一不規則転移であり,酸素配位形態の変化を伴った電荷秩序転移である.

4.まとめ

V⁴⁺/V⁵⁺の混合原子価をもつ2つの層状バナジウム酸 化物, バナジウムブロンズδ-Ag_{2/3}V₂O₅とAurivillius相 バナジウム酸化物 Bi4x V2O11-8 について,相転移,構造, 物性を研究した. 結果, δ-Ag_{2/3}V₂O₅における磁化率や 電気抵抗の飛びを伴った220K近傍での相転移はAg⁺イ オンの秩序配列によるもので、それに伴いV⁴⁺とV⁵⁺の 電荷秩序が起こることを明らかにした. これは陽イオン (Ag⁺)の秩序配列により誘起された電荷秩序転移である. 一方, γ-相→B-相→A-相と逐次相転移を示す Aurivillius 相Bi3.6V2O10について各相の精密構造解析と磁性を調べ たところ,高温相(γ-相とB-相)で無秩序に分布してい た酸素空格子点が低温相(A-相)では秩序配列し、その 時V4+とV5+の電荷秩序が酸素配位形態の変化を伴っ て起こることを明らかにした.これらは、陽イオン秩 序配列誘起および酸素配位形態の変化という従来の電 荷秩序と異なる側面を持ち、新奇な電荷秩序転移であ る.

謝辞 本研究成果のうち、2節は東京大学物性研究所 馬場拓行氏(現 DOWAエレクトロニクス)、山内徹氏、 山崎悟志氏(現 古河電工)、植田浩明氏(現 京都大学 理学研究科)、礒部正彦氏(現 独マックスプランク研究 所)とNIMS松下能孝氏との共同研究によるもので、ま た、3節は京都大学工学研究科Y. Zhang氏、山本隆文 氏、陰山洋氏と米NIST M.A. Green氏との共同研究に よるもので、ここに記して感謝申し上げます。

献

文

 T. Baba, T. Yamauchi, S. Yamazaki, H. Ueda, M. Isobe, Y. Matsushita, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 84 (2015) 024718.

- M. Onoda and R. Arai, J. Phys.: Condens. Matter, 13 (2001) 10309.
- F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. mairesse, and G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 529.
- 4) Y. Zhang and Y. Ueda, Inorg. Chem., 52 (2013) 5206.

ガラスのガスとの反応;Eu:Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系 ガラスのH₂ガスとの反応

野 上 正 行*

Reaction of Glass with Gas: Reaction of Eu-doped Na2O-Al2O3-SiO2 glasses with H2 gas

Masayuki NOGAMI*

Abstract

Reaction of glass with gas is proceeded by the gas permeation in glass, followed by reacting between the glass constituent ions and gas. However, recent work has received unresolved questions how a gas permeates through the glass and reacts with the ions. In particular, this gas reaction with glass can be expected to function the novel properties. In this study, firstly permeation properties of He and H₂ gases were discussed to relate with the glass structure and gas species. H₂ gas shows large permeation rate compared with He gas and possibly reduce some metal ions in glass. To address these possibilities, two oxide glasses with and without Al₂O₃ and doped with Eu³⁺ ions were prepared by a melting process; then, the valence states of Eu^{3+} ions were investigated during heating under hydrogen environment. The Eu^{3+} ions were reduced to Eu^{2+} only in the glass containing Al^{3+} ions; the reduction occurred in the center of the glass over a short heating period. It was discovered that the reduction of Eu^{3+} ions concurrently occurred with the formation of OH bonds which were bound with Al³⁺ ions. Considering this and the data for the H_2 gas diffusion through the glass, it was concluded that diffusing H_2 gas molecules react with Al-O⁻ bonds surrounding Eu³⁺ ions to form AlOH bonds and reduce Eu³⁺ ions to Eu²⁺ via the extracted electrons. When H₂ reacts with glass structure, that hydrogen has transformed into -OH bonds and the hydrogen concentration in glass decreases. In order to make up the lost hydrogen, more hydrogen molecules can enter into the glass, resulting into the fast reduction of Eu^{3+} ions in the center of glass.

1. はじめに

ガラスは透明であることを最大の特徴とし、昔から窓 材、レンズ、容器などとして使われてきたし、最近でも 長距離通信用光ファイバーとして確固たる地位を築いて いる.それはガラスが液体構造を有した固体であるとい う特殊な物質であり、そのことを活かして様々な形状の ものが安価に得られることによる.ガラスの基礎・応用 の面からガラス構造を理解し、物理および化学的性質を 系統的に把握することで新しいガラスの開発に繋げてき たことは、各種光学レンズや光ファイバーの開発経緯か らも窺うことができる.それに対しガラスのガスとの反 応については、未だ十分に整理されているとは言えな い.ガラスが真空部品として使われていた1960年代以 前に主としてヘリウム透過についてのデータが出された ことと、光ファイバーの敷設後、水や水素の影響で性能 が徐々に劣化することの原因究明とその対策のための研

2015年2月28日 受理 *豊田理化学研究所フェロー 究がなされた程度である. ガラスの水素や酸素のガス透 過特性を金属やポリマーのそれと比較したのが図1であ る。ガス透過のメカニズムは一様でなく、ガスと材料の 種類に依存する. 例えば金属の場合, 表面で水素分子が 原子(あるいはイオン)に乖離して内部に拡散していく とされており、Pd は極めて高い水素透過係数を示す. 水素の分離・精製材料として応用されている.一方,ポ リマーのガス透過係数は高く、酸素や水蒸気などのガス もよく通す. 包装用として使う場合、ガスのバリアー性 を良くするための研究が盛んで、室温付近で利用する材 料としてはかなり優れたものも開発されてきている. そ れに対し、ガラスへのガス透過メカニズムは未だ十分に 解明されていないが、その値はかなり低くAlのそれと 同程度であるし、透過係数の温度依存性は小さい. 只, ガラスを同一組成の結晶と比較したとき、その構造は開 放的であることから透過係数が高くなると思われるし, しかも最近では数十µmの厚みしかないシート状ガラス も使われだしており、ガス透過が問題になる。また、ゾ



 図1 ガラス(実線), 金属(鎖線), ポリマー(二点鎖線)のガス (水素,窒素,酸素)透過特性の比較

ルゲル法で作られるガラスの構造は、より開放的で透過 速度が大きい.ガス分離などへの応用も検討されてお り、開放構造と厚みを制御することで精度の高いガス選 択透過膜への展開も可能になるであろう.さらに遷移金 属や希土類イオンをドープしたガラスを水素雰囲気下で 加熱することで還元し、新しい性質を引き出せるように もなってきた.只、このような現象は試料表面から数十 µm程度に限られるようで、さらにそのメカニズムも明 らかになっているとは未だ言えない.ガス透過メカニズ ムを正しく理解しガラスの特徴を活かすことで、新しい 機能性ガラスの開発に繋がる可能性もある.

当研究所における研究目標を,ガラスのガスとの反応 メカニズムの解明と,それを応用した新しい機能性ガラ スの開発とし,初年度は水素を取り上げ,ガラス内への 拡散とガラス内にドープした希土類イオンとの反応過程 を明らかにすることに焦点を絞った.

2. ガスの移動現象

ガラス内のガスの移動を測定する方法としては、塊状 試料に前もって吸着させたガスのガラスからの放出量を 測定する方法と、膜状試料を通して移動するガス量を測 定する方法がある¹⁾. 解析には移動距離が重要になって くるので、厚さの分かっている平板試料を用い、ガスの流 出側の圧力上昇やガス量を測定する方が精度が高くなる.

+分に広い面積で厚みがLの平板の片面を検知ガスに 曝すと、ガスは平板内を反対面に向かって移動してい く.面に垂直な方向の1次元の拡散方程式はDを拡散係 数としてFickの第2法則;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

で表される²⁾. *c*は時間*t*,表面からの距離*x*でのガス濃度である.初期・境界条件を

初期条件;
$$c = 0, 0 < x < L, t = 0$$
 (2)

境界条件;
$$c = c_0, x = 0, t \ge 0$$
 (3)

$$c = 0, \ x = L, t \ge 0 \tag{4}$$

として、(1)式を変数分離、ラプラス変換などの方法で 解く.実験との対応で重要なものとして、平板内を透過 する際の濃度分布は

$$c = c_0 (1 - \frac{x}{L}) - \left(\frac{2}{\pi}\right) c_0 \sum_{n=0}^{\infty} (\frac{1}{n}) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right)$$
(5)

と表現される. 拡散したガス量 (M,) は平板内の濃度分 布を厚さにわたって積分したものに等しく, (6) 式で与 えられる.

$$\frac{M_r}{M_{\infty}} = \frac{\int_0^{\infty} c(t) dx}{\int_0^{L} c(\infty) dx} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \right\} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right)$$
(6)

t→∞で*M*_{*i*}/*M*_∞→1となり,*t*が十分に長いと*n*=0の項に 比べて*n*=1以上の項の寄与が小さくなるので,

$$\log(1 - \frac{M_t}{M_{\infty}}) = -\frac{\pi^2 D}{4L^2} t + \log\frac{8}{\pi^2}$$
(7)

と簡略化される.吸着量を測定し、log(1-M,/M_o)とt の直線関係の勾配から拡散係数を求めることができる.

更にx=L, すなわちガスの出側に出てくる透過量はその面での拡散量である.時間0からtまでの透過量Q(t)は

$$Q(t) = -D \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=L} dt$$
(8)

で,近似的に

~ I

$$Q(t) = \frac{Dc_0 t}{L} - \frac{c_0 L}{6} - \left(\frac{2c_0 L}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left\{\frac{(-1)^n}{n^2}\right\} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2}\right)$$
(9)

となり、時間の長いところでは

$$Q(t) = \frac{Dc_0}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \tag{10}$$

が得られる.この状態を透過の定常状態と言い,透過量 が時間に対して直線的に増大する(図2参照).直線部 分の時間軸を横切る切片(遅れ時間;t_D)から拡散係数 を決めることができる.

$$t_D = L^2 / 6D \tag{11}$$

また, 直線部分の勾配から透過係数 (K), そしてt=0に 外挿した値は $-c_0L/6$ で, 表面濃度 c_0 と圧力差 Δ_p でHenry



図2 出口側から流出してくるガス量の時間依存性

則が成立するとき, $c_0 = S\Delta_p$ となり溶解度 (S) を決定することができる. K, D, Sは物理量としてガス透過研究のkey wordsとして扱われ,

$$K = D S \tag{12}$$

の関係がある. 係数の単位は様々に表現されるが, ここ で はK ($mol/m \cdot s \cdot Pa$), D (m^2/s), S ($mol/m^3 \cdot Pa$) を 使 用する.

実験には、厚さ0.2mm程度の平板試料を、その熱膨 張係数値の近い融着用ガラス粉末を使って肉厚2mmの アルミナチューブの一端に加熱封着した。ターボ分子ポ ンプを用いた排気システム内に装着・排気後、試料一面 を一気圧の測定ガスに曝す. 試料を通過して他面から出 てくるガスを四重極質量分析器で測定した.

Heガスのガラスへの拡散・透過

He ガスは不活性でガラス構成イオンとは反応しない. 原子のままガラス内に入り,濃度(圧力)差に応じて拡 散し,反対面から放出される.シリカガラスで測定した 拡散係数(D)と透過係数(K)の値に加え,いくつか のガラスについて報告されているデータを図3および図 4にまとめる³⁻⁸⁾.図の温度範囲では両者ともアレニウス 式; $D = D_0 e^{(-\Delta E/RT)}$, $K = K_0 e^{(-\Delta E/RT)}$ で表現できる.ここ で ΔE ;活性化エネルギー,R;ガス定数,T;温度(K) である.ガスの溶解度(S)はS = K/Dとして求めること ができ,一般に温度が高くなるほど小さくなる.

Heの動的分子径は0.26nmと小さいので、相当する隙間があれば移動していく.SiO₂やB₂O₃は単成分でガラスになり、それぞれSiO₄およびBO₃ユニットが頂点で結合し、ランダムに広がる三次元構造のために隙間の多い構造になっている。例えば、SiO₂ガラスでは0.3nmよ



図3 ガラスのHeガス拡散係数の温度依存性,数値は文献番号



図4 ガラスのHeガス透過係数の温度依存性,数値は文献番号

り大きな隙間が構造全体の50%を占めるとされている. それ故,図に示されているように,SiO₂やB₂O₃ガラス の拡散係数や透過係数は他のガラスに比較して大きな値 を示すのは理解できる.一方,色々な産業分野で利用さ れているガラスは用途に応じて様々な元素を含んで製造 されている.そのうちアルカリやアルカリ土類イオンは 三次元構造を切断してイオン充填率が高くなるように結 合していくのに対し,例えばP⁵⁺,Al³⁺,Ti⁴⁺イオンなど はSi⁴⁺イオンと同じように三次元構造を構成するイオン に分類されている.図5に三次元構造を形成するイオン の酸化物量(図ではSiO₂,B₂O₃,P₂O₅の合計量)と 300℃でのK値および透過のための活性化エネルギーと の関係を示す⁹⁾.両値とも三次元構造の広がりとの間に よい相関があり,イオン充填率が高くなるとともに透過 係数が小さくなっていくのが分かる.このことからも





Heのような不活性ガスはガラスとの間で化学反応を起 こすことなく透過していくものと結論してよい.

4. H₂ガスのガラスへの拡散・透過

 H_2 ガスはHeと同程度に小さく、分子の状態でSiO₄三 次元構造の隙間を動くとされ、その拡散係数や透過係数 は大きい(図1). 只、ガラスはその製造時に水が入り 込みOH基の形で残留する.そしてその量も H_2 分子に比 べ2桁程度かそれよりも多いとされている.OH基は SiOH結合などとして存在し動かないが、SiOHから離 脱した H_2 分子や脱水縮合で発生した H_2 O分子は動くよ うになる.また、ガラス中にも多くの欠陥が残留し、拡 散してきた H_2 分子と反応し不動化してしまうとも考え られているので、その解析は複雑である.

 $Si-OH + HO-Si = Si-O\cdots O-Si + H_2$ $Si-OH + HO-Si = Si-O-Si + H_2O$ $Si-O-Si + H_2 = Si-OH + Si-H$

Si-OHやSi-Hは赤外線吸収スペクトルの測定から容易 に検出できる(v_{sioH}=3670cm⁻¹, v_{siH}=2250cm⁻¹)ので, それらの生成過程を調べることで水素移動の考察が可能 になる.しかし、ガラス内では製造条件の影響も受けて 上記反応を含めた様々な反応が起こるし、移動が活発に なる温度域も測定種によって異なるので、データの取り 扱いに十分な注意が必要である.更に、Fe³⁺、Cu²⁺、Ag⁺、 Eu³⁺など遷移金属や希土類イオンをドープしたガラス を水素雰囲気下で加熱すると、それら金属イオンが還 元されることもある¹⁰⁻¹⁸⁾ので解析が一層複雑になってく る.

5. Eu:Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの 水素ガスとの反応¹⁹⁾

ガスとの反応による機能性ガラスの開発として、ガラ スにドープしたEu³⁺イオンのEu²⁺への還元反応を採り あげた.希土類イオンはガラス中では通常、3価が安定 で、そのf-f遷移に基づいたエネルギースペクトルを示 す.希土類イオンのうち、Eu、Sm、Ybはその3価への イオン化エネルギーは大きいために2価イオンとして存 在し得るとされている²⁰⁻²³⁾.そのようなイオンの価数を 制御することができれば、価数の違いによる新しい特性 を引き出すことが期待できる.そのためのガラス組成の 選択も重要であると考えられ、本研究ではNa₂O-Al₂O₃-SiO₂系を選び、水素雰囲気下で加熱したときの Eu³⁺→Eu²⁺反応を発光スペクトルの測定から検討し、 その際に発生するガラスの構造変化を赤外線吸収スペク トル測定から調べることにした.

5.1. 実験方法

用いたガラスの組成は25Na₂O・75SiO₂と25Na₂O・ 25Al₂O₃・50SiO₂(モル%)とし、1wt%のEu₂O₃を添加 したものとした(これらのガラスをEu:NSおよびEu: NASガラスと略記する). 原料にはSiO₂, Al₂O₃, Na₂CO₃, Eu₂O₃を使用し、白金ルツボを用いて空気雰 囲気下1550~1650℃で2時間溶融した.ステンレス板 上に流し出した後、ガラス転移温度付近で30分間徐冷 し、その後炉内で放冷した.厚さ1mmの平板に切り出 し、その表面を粒径3 μ mのダイアモンドスラリーで研 磨したものを測定用試料とした.

内径30mmのシリカガラスチューブ内に試料を置き電 気炉に装着し,油回転ポンプで排気した後,水素ガスを 約25ml/minの速度で流しながら予め決めた温度・時間 で加熱処理した.

発光スペクトルの測定には日本分光製; FP-6500を用 いた.また赤外線吸収スペクトルはニコレー製; FT-IR, AVATAR360を用い波数; 4000~2000cm⁻¹の範囲で測 定した.

5.2. 結果および考察

5.2.1. ガラス中でのEu³⁺イオンの存在状態

作製したガラスは何れも透明で僅かに黄色に着色して いた.可視光域の光吸収スペクトルを測定したところ, 波長394nmと465nmに吸収ピークを示した.これらは $Eu^{3+} イオンの^7F_0 \rightarrow {}^7L_{0,1} および^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 遷移に帰属でき ることから,ガラス中では $Eu^{3+} イオンとして存在してい$ $ることが分かる. <math>Eu^{3+} イオンの存在は発光スペクトルの$ 測定からも確認できる.図6に両ガラスの発光スペクト ルを示す.550~720nmにある発光ラインは ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ 遷移に因るもので,どちらのガラスにも $Eu^{3+} イ$ オンとして存在しているのが分かるが,発光強度の大き い570~650nm域でのスペクトルに僅かな違いも認め



図6 溶融して作製したままのEu3+イオンドープ (a) 25Na₂O・ 75SiO₂および (b) 25Na₂O・25Al₂O₃・50SiO₂ガラスの発光 スペクトル

られた. すなわち, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,1,2,3,4}$ 遷移のうち, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}, {}^{7}F_{2}$ 遷移は電子双極子遷移でEu³⁺イオンが結合してい る周りの影響を強く受ける. 一方, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 遷移は磁気 双極子遷移で周りからの影響を受けにくいとされてい る. そこで両者の発光強度の比 (R =(${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$)/(${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$))を比べることでEu³⁺イオンの周りの結合の違い が分かる^{24,25)}. 両ガラスを比較すると, Eu:NAS ガラス のR値が大きく, Eu³⁺とO²⁻との結合は強いことにな る. Eu³⁺イオンがAl-O²⁻多面体に結合していることが 考えられる.

希土類イオンは一般にガラス中では均一に分散するようにドープされるが、ドープ量が多くなると凝集するようになり発光効率が低下する(濃度消光)ことがある.特にシリカガラスではその傾向が強く、数百ppm以上になると発光効率が極端に低下してしまう.シリカガラスの用途を考えたとき大きな欠点となり、それを改善するための工夫研究が続けられてきた.Al³⁺イオンの共ドープが効果的であるとされており²⁶⁻³³、今回の結果もそのことを裏付けている.

5.2.2. 水素との反応

作製したガラスではどちらも Eu^{3+} イオンとして存在し ているのが分かったが、水素雰囲気下で加熱すると両者 に大きな違いが表れた.加熱後の発光スペクトルを図7 に示す.違いがわかるように励起波長を変えて測定して ある. Eu:NSガラスは水素雰囲気下で加熱しても、そ の発光は加熱前と変わらず、 Eu^{3+} イオンの $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{0,1,2,3,4}$ ラインが見えるだけであった.それに対し、Eu:NASガ ラスでは、600nm付近の Eu^{3+} イオンからの弱い発光に 加えて、470nm付近にピークをもち400~600nmの範



(b) $25Na_2O \cdot 25Al_2O_3 \cdot 50SiO_2$



図7 水素ガス雰囲気下で加熱したEu³⁺イオンドープ(a)25Na₂O・ 75SiO₂および(b)25Na₂O・25Al₂O₃・50SiO₂ガラスの発光ス ペクトル.加熱条件;ガラス(a):550℃,20hr,ガラス(b): 700℃:20hr.

囲にわたる非常に強い発光の表れるのが分かる. このブ ロードな発光は Eu^{2+} イオンの3d電子が関与した4f⁶5d →4f⁷(⁸S_{7/2})遷移に帰属されているものである. この発光 強度は,水素ガス雰囲気下で高温・長時間加熱したガラ スほど高くなることも分かり,水素によって Eu^{2+} イオン に還元された結果であると結論付けることができた.

このように同じ操作をしてもガラス組成の違いによっ て異なった現象の表れる原因を調べるために、両ガラス の性質や構造について調べたところ、赤外線吸収スペク トルに大きな違いのあることが分かった.図7に示した のと同じ条件で処理したガラスの赤外線吸収スペクトル を図8に示す.この領域の吸収はOH結合の伸縮振動に 帰属されるものである.ガラスは高温で作製されたとし ても、かなりの量のOH基が残留するのが分かるし、そ



図8 Eu³⁺イオンドープ (a) 25Na₂O・75SiO₂および (b) 25Na₂O・25Al₂O₃・50SiO₂ガラスの水素雰囲気下で加熱する前および後のFTIRスペクトル、両スペクトルの吸収係数の差スペクトル、加熱前スペクトルのガウス分布曲線で波形分離したもの

のスペクトルの形も異なり結合状態がかなり複雑である と思われる. SiOH基として周りのイオンとの間で相互 作用がないと~3700cm⁻¹に吸収バンドがみられるのに対 し、相互作用が働くと低波数側にシフトしていくことが 分かっている³⁴⁻³⁸⁾. 図8の吸収スペクトルの形は複雑で 結合種の異なるバンドが重畳したものと考えられたの で、その波形分離を試みた、2000cm⁻¹より低エネル ギー側の大きな吸収はガラスの骨格構造を形成する Si-O結合の吸収のテールであり、その吸収をバックグラン ドとして差し引いた後、吸収バンドをガウス分布として 分離した. 図に示してあるのは、水素雰囲気下で加熱す る前のガラスでの結果である.かなり複雑であるが、バ ンドⅠ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, Ⅴの5つの吸収帯に分離することが できた.測定したガラス成分の違いや文献値^{34,35)}を考慮 して、各バンドの帰属は次のように考えている.バンド I;独立したSiOH, バンドⅢ;OH…O-Eu, バンド N;OH…O-Na, バンドV;OH…O-Alである. -と… はイオン結合あるいは水素結合による結合を意味し、水 素結合力の大きいものほど吸収位置は低波数側にシフト する. バンドⅡは明確でないが両ガラスに認められるこ とから,バンド I 程ではないものの水素結合エネルギー の小さなOH基であると考えられる.

Eu:NSガラスでは、バンドIVの強度は大きく、Na⁺ イオンはSiO₄三次元構造を切断するように入り、結合 している酸化物イオンがOH基と強く水素結合している ことが分かる。一方、Eu:NASガラスでは、その吸収強 度はかなり小さい、導入したAl³⁺イオンはSiO₄結合と 類似のAlO₄四面体三次元構造を形成し、その電荷補償 のためにNa⁺イオンが入ることに因ると考えることがで きる。

水素雰囲気下で加熱した後のスペクトルに大きな違い が表れている. Eu:NSガラスの加熱前後の強度の変化

をみると、バンドⅠとⅡに強度の低下、そしてバンドⅢ と Wに 増加が見られるが,いずれもその変化量は 僅か で、全体としての変化がほとんど無いと言える、シリカ ガラスを水素と反応させると3670と2250 cm⁻¹の吸収強 度が増加することから、反応; Si-O-Si+H₂→SiOH+ SiHが起こると考えられている^{39,40)}.本研究で用いたガ ラスでは、そのような吸収強度の増加、とりわけ 2250cm⁻¹に吸収が認められないのでSiO₄三次元構造が 破断するような反応は起こっていないと考えてよい. 一 方, Eu:NAS ガラスを水素雰囲気下で加熱すると, 3600 ~3200cm⁻¹の波数域の吸収,とりわけバンドVの強度 が大きく増加しており、OH…O-Al結合が選択的に形成 したように思われる.この吸収強度の増加がEu³⁺イオン の還元と関係あると思われたので、加熱条件を変えて処 理したガラスで赤外線吸収とEu²⁺イオンの発光を測定し た. 図9に両強度の増加分の関係を示す. 両者の間によ い相関が見られることから、OH…O-Al結合の形成と Eu³⁺イオンの還元が同時に起こっていると考えてよく, そのことを考慮して、水素のガラス中での反応を以下の ように書いた.

$$2\{(Si-O-Al)_{n}-O^{-}-Eu^{3+}-2O^{-}\} + H_{2} \rightarrow 2\{(Si-O-Al)_{n}-OH^{-}-Eu^{2+}-2O^{-}\}$$
(13)

このようなEu³⁺イオンの還元にはAl³⁺イオンの存在が 必須である.

5.2.3. 反応の速度論的考察

Eu:NASガラスの水素との反応は表面だけのものでな く,時間の経過とともに内部にまで進んでいることが確 かめられたことから,Eu³⁺イオンの還元は水素の移動と 反応によって進行しているものと考えることができる.



 図9 水素雰囲気下で加熱したEu³⁺イオンドープ25Na₂O・25Al₂O₃・ 50SiO₂ガラスのOH吸収強度増加分とEu²⁺イオンからの発光 強度(ピーク値)の関係

今回のガラスを使った水素ガスの透過測定は未だ実施し ていないので、ここでは反応速度の測定から検討してみ ることとした.実際の発光測定は試料に励起光を照射 し、発光を直角方向から測定している.試料は透明であ るので試料内部からの発光も検出されるようになってい るが、それでも発光強度で定量的な検討をおこなうのに は十分でない.一方、吸収強度を透過法で測定すれば Beer-Lambert則から吸収体の量を決定することができ る.図10には加熱時間と生成したOH濃度との関係を示 す.Eu:NASガラスは、時間とともにOH濃度が増加し 一定値に達するように変化した.この図には、Eu:NS ガラスについての結果も示してあり、OH濃度に変化が 見られていない.

反応式(13)で、1モルのH₂ガスが反応して2モルの {(Si-O-Al)_n-OH--Eu²⁺--2O⁻}が生成することになるの で、H₂ガスの拡散式は

$$\frac{\partial [\mathbf{H}_2]}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial [\mathbf{Y}]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{H_2} \frac{\partial [\mathbf{H}_2]}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2} D_{OH} \frac{\partial [\mathbf{Y}]}{\partial x} \right) \quad (14)$$

と書ける⁴⁰⁻⁴²⁾. Yは{(Si-O-Al)_n-OH--Eu²⁺--2O⁻}の濃 度でOHの濃度に等しい. D_{H2}とD_{OH}はH₂, OHの拡散 係数である. 反応式 (13)の平衡定数*K*_{eq}は

$$K_{eq} = \frac{[\text{OH}]^2}{[\text{H}_2]} \tag{15}$$

で、(14) 式に入れ、[OH]について変形すると

$$\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{OH}^{app} \frac{\partial [\text{OH}]}{\partial x} \right)$$
(16)

となる.ここで $D_{_{OH}}^{_{app}}$ は見かけの拡散係数で、 $D_{_{H_2}}$ との間には

$$D_{OH}^{app} = \frac{4[\mathrm{H}_2]D_{H2}}{[\mathrm{OH}]}$$
(17)

の関係がある.図10の実験値を拡散式(16)で解析した.反応(13)の速度は水素の拡散速度より早く,生成したOH基はSi⁴⁺やAl³⁺イオンの酸素多面体と水素結合しているために移動しないとし,Crankによって与えられた数値解析法を用いて求め,さらに式(12)から水素の透過係数を見積もった.結果をTable1にまとめ,そのうちの拡散係数と透過係数の温度依存性をシリカガラ

スのそれと比較して図11に示す.シリカガラスの値は 板状試料を使った実験で式(11),(12)を適応して求め られたものである⁴³⁾.固体内の分子の拡散は分子の大き さとガラス構成イオンが作る隙間との関係で決まり,隙 間(Z)は密度と構成イオンのサイズから計算できる. シリカガラスのZ値は0.513と,ケイ酸塩ガラスのうち では最も大きく,高い拡散係数を示す.一方,Eu:NAS ガラスのZ値は0.483となり,拡散係数はシリカガラス



 図10 Eu³⁺イオンをドープした25Na₂O・75SiO₂および25Na₂O・ 25Al₂O₃・50SiO₂ガラスの水素雰囲気下での加熱で生成する OH 濃度と加熱時間と関係



 図11 Eu³⁺イオンドープ25Na₂O・25Al₂O₃・50SiO₂ガラスの水素 ガス拡散係数と透過係数の温度依存性をシリカガラスのそれ
 ⁴³⁾と比較したもの

表1 Eu³⁺イオンドープ25Na₂O · 25Al₂O₃ · 50SiO₂ガラスの水素ガスとの反応に関する透過特性

Temp.	D_{OH}^{app}	[OH]	[H ₂]	$D_{ m H_2}$	K
(°C)	(m²/s)	(mol/l)	(mol/l)	(m ² /s)	(mol/m s Pa)
600	3.7×10^{-12}	32×10^{-3}	4.9×10^{-3}	6.0×10^{-12}	2.9×10^{-16}
700	4.4×10^{-12}	35×10^{-3}	4.3×10^{-3}	9.0×10^{-12}	3.9×10^{-16}
800	9.1×10^{-12}	35×10^{-3}	4.1×10^{-3}	1.9×10^{-11}	8.0×10^{-16}

に比べて一桁以上小さい値であった. それに対し透過係 数はシリカガラスのそれに匹敵する値を示し,水素溶解 度の高いことを示唆している. 拡散してきた水素がガラ スと反応してOHを生成し,結果として水素の溶解度を 上昇させ,更なるガスの移動を促進させることになった ものと理解でき, Al³⁺イオンはOHを生成する役割を果 たしていると結論できる.

6.まとめ

固体へのガスの拡散・透過について文献値からまとめた. ガラスへのガス透過は金属材料のそれに匹敵する程度に低いが,ガラスと同一組成の結晶に比べ開放的な構造であるがために,高い透過性を示すし,水素などの反応性ガスについてはガラス構成イオンとの反応についても検討する必要のあることを示した.そのうえでEu³⁺イオンをドープしたNa₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスは拡散してきた水素でEu³⁺イオンがEu²⁺に還元され,その反応にはAl³⁺イオンの共ドープが必須であることを見出した.水素の拡散をEu²⁺イオンの発光強度や反応で生成するOH基濃度の測定から調べ,Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスにおいては,水素が反応してOHに変わることによって水素の透過速度を上げることになると考えた.

文 献

- P. Ried, M. Gaber, R. Muller, J. Deubener, J. Non-cryst. Solids, 43 (2014) 394.
- J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd ed; Clarendon Press: Oxford, U.K., (1979).
- 3) J.E. Shelby, J. Appl. Phys., 43 (1972) 3068.
- 4) J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972) 195.
- D.E. Swets, R.W. Lee, R.C. Frank, J. Chem. Phys., 34 (1961) 17.
- W.A. Rogers, R.S. Buritz, D. Alpert, J. Appl. Phys., 25 (1954) 868.
- 7) J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973) 263.
- 8) V.O. Altemose, J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973) 1.
- 9) V.O. Altemose, J. Appl. Phys., 32 (1961) 1309.
- W.D. Johnston, A.J. Chelko, J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 295.
- 11) J.E. Shelby, J. Vitko, Jr, J. Non-cryst. Solids, 45 (1981) 83.
- 12) J.E. Shelby, J. Vitko, Jr, J. Non-cryst. Solids, 53 (1982) 155.
- M.R. Tuzzolo, J.E. Shelby, J. Non-cryst. Solids, 143 (1992) 181.
- C. Estournes, N. Cornu, J.L. Guilla, J. Non-cryst. Solids, 170 (1994) 287.
- G. De Marchi, F. Caccavale, F. Conella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta, *Appl. Phys. A*, 63 (1996) 403.

- C. Estournes, T. Lutz, J.L. Guilla, J. Non-cryst. Solids, 197 (1996) 192.
- A. Miotell, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, *Appl. Phys.* A, 67 (1998) 527.
- A.V. Redkov, V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii, *J. Non-cryst.* Solids, **376** (2013) 152.
- 19) M. Nogami, J. Phys. Chem. B, 119 (2015) 1778.
- 20) O.J. Lubio, J. Phys. Chem. Solids, 52 (1991) 101.
- 21) R.A. Hewes, M.V. Hoffman, J. Lumin., 3 (1971) 261.
- 22) J.W.M. Verwey, G.J. Dirksen, G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids, 53 (1992) 367.
- 23) G. Blasse, G.J. Dirksen, A. Meijerink, *Chem. Phys. Lett.*, 167 (1990) 41.
- 24) J.A. Capobianco, P. P. Proulx, M. Bettinelli, F. Negrisolo, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 5936.
- Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, J. Noncryst. Solids, 169 (1994) 288.
- 26) K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, T. Handa, J. Appl. Phys., 59 (1986) 3430.
- 27) M.J. Lochhead, K.L. Bray, Chem. Mater., 7 (1995) 572.
- 28) M. Nogami, T. Hayakawa, N. Sugioka, Y. Abe, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) 1257.
- 29) S. Sen, J. Non-cryst. Solids, 261 (2000) 226.
- 30) A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, *J. Non-cryst. Solids*, **348** (2004) 44.
- A. Saitoh, S. Matsuishi, C. Se-Weon, J. Nishii, M. Oto, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 7617.
- 32) K. Kaneko, K. Kajihara, K. Kanamura, J. Ceram. Soc. Jpn., 121 (2013) 299.
- 33) F. Funabiki, F. Kajihara, K. Kaneko, K. Kanamura, H. Hosono, J. Phys. Chem. B, 118 (2014) 8792.
- 34) H. Sholze, Glastech. Ber., 32 (1959) 8.
- 35) F. Geotri-Bianchini, L.D. Riu, Glastech. *Ber. Glass Sci. Technol.*, 68 (1995) 228.
- K.M. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa, K. Hirao, J. Noncryst. Solids, 203 (1996) 27.
- J.E. Shelby, J. Vitko Jr., R.E. Commun. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) C59.
- 38) K. Góra-Marek, J. Datka, Appl. Catalysis A: General, 302 (2006) 104.
- 39) J.E. Shelby, J Appl. Phys., 51 (1980) 2589.
- V. Lou, R. Sato, M. Tomozawa, J. Non-cryst. Solids, 315 (2003) 13.
- R.H. Doremus, Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts; John Wiley & Sons, New York, U.S.A. (2002).
- 42) Y. Zhang, E.M. Stolper, G.J. Wasserburg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55** (1991) 441.
- 43) R.W. Lee, R.C. Frank, D. Swets, J. Chem. Phys., 36 (1962) 1062.

特別寄稿

化学反応における対称性の破れの理論(6): 光合成水分解CaMn₄O₅クラスターのX線自由電子レーザー (XFEL)法による無損傷X線結晶構造とその理論的解析

山口 兆^{*,**} 庄司光男^{***} 磯部 寛^{****} 山中秀介^{*****} 中嶋隆人^{**}

Theoretical Studies of the CaMn₄O₅ Cluster in the Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) Revealed by the Damage-Free X-ray Free Electron Laser (XFEL)

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

Very recently, Suga, Akita and Shen *et al*¹⁾ determined damage-free structures of the oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII) by using the X-ray free electron laser (XFEL) at SACLA, Riken Harima. However, positions of hydrogen atoms were not determined by XFEL at 1.95Å resolution. We theoretically examined the XFEL structures under the assumption of four protonation cases at X- and Y-sites of the $CaMn_4O_4X(H_2O)_3Y$ cluster (1) in OEC of PSII. Spin densities calculated at the high-spin UB3LYP level revealed that some of the Mn-O bonds of 1 are slightly elongated, entailing a partial internal reduction of the high-valent Mn ions, and the $O_{(5)}(=X)$ site of 1 is considered to be protonated in the the XFEL structure.¹⁾ Several key concepts and selection rules for the Mn-Mn, Ca-Mn and Mn-O distances of 1 elucidated by our QM and QM/MM calculations were examined for lucid understanding of the damage free S₁ structure of OEC of PSII revealed by XFEL. A simple equation for estimation of the Mn_{a} - Mn_{b} distance in relation to the Mn_{a} - $O_{(5)}$ bond length was derived in relation to the Jahn-Teller (JT) effect for the labile Mn_a -X- Mn_d bond (X=O₍₅₎=oxygen dianion or hydroxide anion), indicating that the XFEL structure at 1.95Å resolution is regarded as a slightly right-elongated quasi-central (C_p) structure in contradiction to a right-opened (R) structure by the EXAFS. Implications of the computational results are discussed in relation to (a) available EXAFS experiments, (b) possible X-ray radiation damage of the CaMn₄O₅ cluster, (c) long Mn-Mn distances of the high-resolution XRD structure by Umena $et al^{2}$ and (d) important roles of strongly correlated electron systems (SCES) in both material and biomolecular sciences.

1.序 論

本特別寄稿では昨年11月にNature電子版¹⁾に掲載さ れ本年一月に出版された岡山大学の菅,秋田,沈グルー プおよび吾郷,山本らの理研グループの協同研究による 光合成水分解CaMn₄O₅クラスターのX線自由電子レー ザー(X-ray free electron laser: XFEL)法により解明 された放射線損傷のないX線結晶構造を紹介し,その理 論的解析結果についても解説する.周知のように天然光 合成システムII (photosystem II: PSII) 系における酸素 発生サイト (oxygen evolving complex: OEC) では太 陽光を用いて水の分解反応が進行する.¹⁻⁶⁾

$$2H_2O + 4h\nu \rightarrow 4H^+ + 4e^-$$
(1)

反応(1)で生成したプロトンと電子は最終的には炭酸 ガス(CO_2)を還元して澱粉を生合成するのに使用され る.しかし水の直接光分解は太陽光を使用する限り困難 なので天然光合成系では $CaMn_4O_5$ の組成を持つマンガ ン酸化物が水分解反応の触媒として使用されている.水 分解活性サイト(OEC)の中心に存在する $CaMn_4O_5$ ク ラスターの構造は長い間未解明のままであったが,豊田 研究報告(4)⁴⁾の図1–5に示したように2011年に岡山大

²⁰¹⁵年2月3日 受理 *豊田理化学研究所フェロー OB **理化学研究所計算科学研究機構 **** 筑波大学計算センター

^{****} 岡山大学光合成センター

^{*****} 大阪大学理学研究科

学沈教授、大阪市立大学神谷教授のグループが1.9Åの 解像度のX線結晶構造解析²⁾に成功し、その特異なクラ スター構造(歪んだ椅子構造と称されている)が始めて 明らかになった. さらに, 両教授らによる高分解能結晶 構造解析²⁾により反応(1)で生成するプロトンや電子 の尤もらしい輸送経路も明らかになり、また反応(1) での基質に相当する水分子の位置も含めモノマーあたり 約1800個の水分子の位置も解明された. ところが高分 解能X線結晶構造解析 (XRD)²⁾により明らかになった CaMn₄O₅クラスターの構造はそれ以前に報告されてい たEXAFS実験に基ずくBerkeley グループの構造⁶⁾とは 定性的にも異なっていたのでその原因を探る研究が数多 くのグループにより実行された.過去4年間の議論の焦 点はXRD構造²⁾がX線損傷,特に高原子価のマンガン (Mn) イオンがX線還元を受けた構造に相当するのでは ないかという疑問であった.7-12)

64

従来よりSpring-8などの放射光を利用したredoxactive な遷移金属酵素のX線構造解析 (XRD) では使用 するX線回折像の撮影に要する数秒間のX線照射の間に 遷移金属イオンがX線による放射線損傷を受ける可能性 があることが問題となっていた.しかし、最近のXFEL 分野での画期的進歩(その詳細は他の多くの XFEL 関連 の文献¹³⁻¹⁸⁾を参照されたい)により、放射線損傷の影響 のないX線結晶構造が得られるようになって来た. 例え ば、 理研播磨のSACLA (Spring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) 施設では、使用される XFELのパ ルスX線は1パルスでX線回折写真を撮影出来るほどの 明るさを持ち、かつ1パルスの継続時間が100兆分の1 秒(10フェムト秒,1フェムト秒は10-15秒)と極めて 短いため、X線による放射線損傷で分子の構造変化が起 こる前に、X線回折写真を撮影することが可能である. すでに, 月原, 吉川らは理研播磨のグループ(吾郷, 山 本,他)との協同研究で,酸素呼吸の鍵を握る巨大な膜 タンパク質「チトクロム酸化酵素」の無損傷3次元原子 構造の解明に成功し¹⁸⁾,「SACLAを使用したフェムト秒 X線結晶構造解析法」を開発している.今回岡山大の 菅,秋田,沈らは理研グループとの協同研究により,上 記解析法と彼らの開発した高品質のPSIIの結晶を作成す る技術²⁾を組み合わせることで、PSIIの無損傷(damagefree) X線結晶構造を1.95Åの分解能で得ることに成功 した.¹⁾今回(2014年)明らかになったCaMn₄O₅クラス ターのXFEL構造¹⁾は2011年に発見された高分解能X 線結晶構造 (XRD)²⁾と topological な構造は同じである が全体に5%程度縮んだ構造になっており、Mn-Mnお よびMn-O結合距離のEXAFS実験結果⁶との整合性が 向上している.本稿では従来のXRD構造²⁾と今回の XFEL構造¹⁾に基づいた理論計算結果を比較検討するこ とにより、PSIIのOECに存在するCaMn₄O₅クラスター

の特徴を解明し,特にMn(Ⅲ)イオンの軌道の自由度, Jahn-Teller効果の役割について解説する.

2. 実験結果とその理論的解析 2.1 高原子価 Mn(IV)イオンの還元

本稿で使用したCaMn₄O₅クラスターの量子力学 (Quantum Mechanics:QM)/分子力学 (Molecular Mechanics: MM) 計算法は以前使用したものと同じなのでそ の詳細は別紙³⁻⁵⁾を参照されたい。特に計算結果の背後 にある考え方や用語の説明は本稿では省略する.本稿で はまず過去4年間議論の焦点⁷⁻¹²⁾であった高分解能X線 結晶構造 (XRD)²⁾における放射線損傷の問題から議論 を始める事にしたい.筆者らのグループは2011年に発 見された1.9Åの解像度を持つ高分解能XRD構造を仮定 して幾つかのモデルクラスター系を構築しQMあるいは QM/MM計算¹⁹⁻³²⁾を実行した.計算結果を理解するた めにはPSIIのOECに存在するCaMn₄O₅クラスターを構 成するMnイオンは開殻系なのでスピンの自由度が電子 構造の解明に重要となる.表1にMnおよび酸素ジアニ オン上のスピン密度を纏めた.まず、CaMn₄O₅クラス ターに直接配位するアミノ酸残基のみを考慮したQM Model Iでかつ全てのMn上のスピンが平衡なスピン配 置(この状態を最高スピン状態(highest spin: HS)と 表現する) では $Mn_{a(4)}, Mn_{b(3)}, Mn_{c(2)}, Mn_{d(1)}$ イオン上の スピン密度は4.5, 4.0, 3.8, 3.8でありその和は約16で あった.^{19,20)} 従って全体として16個の不対電子スピンが Mn₄クラスターに存在することになるのでMnイオンの 持つスピンは平行に整列し、その価数はⅢ価と帰属され、 $Mn(III)_{a(4)}Mn(III)_{b(3)}Mn(III)_{c(2)}Mn(III)_{d(1)}の原子価構造(こ)$ の構造を(3333)と略称する)が得られた.しかし、天 然光合成系における水分解 (Kok) 触媒サイクルで最も 安定なS₁状態は種々の実験結果よりMn(Ⅲ)_{a(4)}Mn(ℕ)_{b(3)} Mn(N)_{c(2)}Mn(Ⅲ)_{d(1)}の原子価構造(この構造を(3443) と略称する) であると帰属されており高分解能 XRD 構 造を仮定して得られた計算結果はそれらの実験結果と 矛盾する. この原因を調べるために酸素上のスピン密 度(表1参照)に着目すると負のスピン密度が出現し ており, Mn-O結合のスピン分極が著しいことが解っ た.24) その結果,本来ならばスピン密度は零であるはず の酸素ジアニオンサイトに出現するスピン密度の総和 は-2.19(後述する最低スピン(LS)状態での絶対値は 1.82) となった.²⁹⁾ 通常このような現象が現れるのは安 定なMn-O結合距離よりも少し伸びている結合が存在す る場合である.33)従って酸素サイト上に染み出したス ピン密度とMnサイト上のスピン密度の総和を取れ ばCaMn₄O₅クラスター全体のスピン密度は14となる はずであり、実際に計算結果はこの要請を満足してい る.
すでに別紙で詳細に解析したように³⁻⁵⁾,高原子価Mn イオンの還元は酸素ジアニオンからMnサイトへの電荷 移動が顕著であることを意味するのでその効果を考慮し てMnおよび酸素上のスピン密度の和を取ると次式をえ る.29)

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

$$\begin{split} Q(Mn_{b(3)}) &= 3.96\,(Mn_{b(3)}) + (-0.63\,(O_{(5)}) \\ &= 3.33\,\,(Mn(W)) \end{split} \tag{2b}$$

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

$$Q(Mn_{d(1)}) = 3.80(Mn_{d(1)}) = 3.80(Mn(II))$$
(2d)

従って繰り込まれたスピン密度(Q)でCaMn₄O₅クラ スターの混合原子価状態を帰属すれば(3443)となり S₁状態に対応する原子価状態を得る. Mnイオン上のス ピンが互いに反平衡に整列した最低スピン(LS)構造 を採用しても表1に纏めたMn上のスピン密度(-4.4, 3.9、-3.8、3.8) と酸素ジアニオン上のスピン密度より縮 約スピン密度を求めれば同一の混合原子価状態(3443) が得られる.このように高分解能XRD構造²⁾では Mn-O結合が安定状態よりは少し伸びているのでその構 造を仮定するとMnイオンの内部還元(酸素ジアニオン からMnサイトへの電荷移動)が顕著であると言えよ う.

Table 1. The atomic spin densities obtained by several DFTcalculations of the CaMn₄O₅ cluster with the 3ARC(3WU2)²⁾ geometry in OEC of PSII

	$S_{1a}(HS)^{a)}$	$S_{1a}(LS)^{b)}$	$S_{1a}(HS)^{c)}$	$S_{1b}(LS)^{d}$
Mn _a	4.47	4.41	4.19	4.19
Mn_b	3.96	-3.90	3.85	-3.93
Mn_c	3.83	3.76	3.87	3.85
Mn_d	3.80	-3.80	3.69	-3.83
O_1	-0.20	-0.25	-0.10	-0.23
O_2	-0.44	-0.27	-0.25	-0.31
O ₃	-0.21	-0.11	-0.07	-0.11
O_4	-0.71	-0.47	-0.50	-0.24
O ₅	-0.63	0.72	0.06	-0.02
Total Mn	16.06	15.87	15.60^{e}	15.80 ⁰
Total O	2.19	1.82	1.09	0.86

^{a)}HS S₁ state with $O_{(5)} = O^{2-}$ by QM Model I^{g)} ^{b)}LS S₁ state with $O_{(5)} = O^{2-}$ by QM Model I^{g)} ^{c)}HS S₁ state with $O_{(5)} = O^{2-}$ by QM model II/MM^{g)}

^{d)}LS S₁ state with $O_{(5)} = OH^{-}$ by QM(model II)^{g)}

^{e)} One electron reduction of the $Mn(N)_b$ ion by Asp61 anion occurs although the $CaMn_4O_5$ core reduction is about 1 because of the hydrogen bonding stabilizations of the core oxygen dianions (ref. 29).

実際のPSIIのOECに存在するCaMn₄O₅クラスターは QM Model Iで代表される単なる無機Mnクラスターで はなく蛋白場や配位水に囲まれた複合クラスター系であ り反応場の効果を無視出来ない.28) そこで第一配位アミ ノ酸を含む OM Model I に配位水分子(W5-W11)と水 素結合ネットワークに関与する Asp61, His337, Arg357 を加えたQM Model Ⅱを採用し、残りの約3500原子の アミノ酸および水部分をMM法で考慮するOM(Model II)/MMモデルも構築した.³¹⁾なお前回報告したように QM/MM計算(QM部分はNWChemソフトウエア³⁴⁾使 用)に必要な力場には分子力学(MM)法のなかでも汎 用ソフトである AMBER³⁵⁾を使用した.QM/MM 計算に より得られたスピン密度分布を表1に示した.表1より QM (Model II)/MMモデルでもMnサイトのスピン密 度の総和は約16であり、2電子還元が起きている.しか し、CaMn₄O₅クラスターのcore酸素上のスピン密度の 総和は約-1になり酸素ジアニオンによる内部還元は1電 子還元に減少している.この原因はCaMn₄O₅クラス ターを形成する酸素ジアニオンが配位結合水による強い 水素結合により安定化されているからである. ところが このモデルではAsp61アニオンからMn(N)_{b(3)}イオンへ の電荷移動がおこり, Mn(IV)_{b(3)}イオンのsemi-internal 還元が見られる. この原因はMn_{b(3)}-O(5)結合が長すぎる のでMn_{b(3)}イオンの電子親和力が増加し電子を受け取り やすくなっているからである.²⁸⁾ Mn_{b(3)}イオンの還元は表 1に示すようにQM Model II にさらに種々のアミノ酸残 基を加えたQM Model Ⅲでも同様であるが、電子供与 基がAsp61アニオンではなくHis337である点で異なっ ている.以上のように、高分解能X線結晶構造(XRD) ²⁾を仮定する限りCaMn₄O₅クラスター内の高原子価Mn (Ⅳ)イオンの2電子還元は採用したモデルによりその内 容は異なるけれども計算化学的には避けられないことが 理解されよう. しかし、Mn-O(5)結合が長すぎる原因が 1.9Åの解像度のXRD構造の誤差²⁾に起因するものか, 放射線障害(本稿では外部還元と呼ぶ)⁷⁾により外部から 2電子が付加したものかを判別するのは困難であった. 後者の原因であればXRD構造²⁾は壊れたS1構造である 可能性⁷⁾が高くなるが,前者の原因が主要因であれば CaMn₄O₅クラスターの結合距離に多少の変動が予想さ れるがグローバル構造は解像度が上昇しても保存される 可能性がある.数多くの他の研究グループが後者の原因 を仮定して研究を進めXRD構造²⁾に関する多くの疑問 を指摘したので,⁷⁻¹²⁾筆者のグループは前者の原因の可 能性についても理論的考察を進めて来た.19-32)

65

2.2 XFEL 構造での Mn イオンの 還元

XFEL実験では前述の外部還元(放射線障害)は重大 な障害では無くなるが測定に伴う実験誤差は以前として 残る.¹³⁻¹⁸⁾従って、PSIIにおけるCaMn₄O₅クラスターの

One electron reduction of the $Mn(\mathbb{N})_b$ ion by His337 occurs although the CaMn₄O₅ core reduction is about 1. (ref. 29)

The details of the QM Models I, II and II and MM model are shown in refs. 31. 32.

XFEL構造が解明された時,筆者が最初に興味を持った のはこの構造ではMnイオンの内部還元がどの程度減少 しているかを検討することであった. そこで, QM Model IのレベルではあるがXFEL構造¹⁾を仮定して前 節と同様の計算を実行した. 今回のXFEL実験では2種 類のPDFファイル(4UB6,4UB8)が登録されており, さらにそれぞれがAおよびaモノマーを含む2量体構造 を形成しているので計4個のXFEL構造が得られる. し かし、1.95Åの解像度では水素原子の位置は確定出来な いので酸素原子の位置に水 (H₂O), ヒドロキシド (OH⁻), 酸素ジアニオン (O²⁻) のうちどのイオンが存在するの かは判定出来ない. そこで,図1に示すようにCaMn₄O₅ クラスターにおいて特に見解の相違⁷⁻¹²⁾が見られた X(O₍₅₎)およびY(W₂)の位置を選択し、4種類の(X, Y)の組み合わせを考えDFT(UB3LYP)計算により水 素原子の位置のみ構造最適化することによりスピン密度 分布を求めた.X位置に酸素ジアニオン (O²⁻) を仮定 した場合の計算結果を表2に、ヒドロキシド(OH)を 仮定した場合の結果を表3に纏めた.

66





- 図1 (A) XFEL結晶構造を仮定してXおよびYサイトにおける水 の酸化状態を検討するために水素原子位置のみを部分最 適化するための4種類(a)-(d)のモデル系.
 - (B) Xサイトにヒドロキシドアニオンを仮定した場合の最適 化構造.
 - (C) Xサイトに酸素ジアニオンを仮定した場合最適化構造.

Table 2. The atomic spin densities obtained for the S_{1a} structure of 4UB6A(a) and 4UB8A(a) by the high spin UB3LYP solutions of the CaMn₄O₅ cluster in OEC of PSII

		$Cas (O_{(5)} = O^{2-}$	e(a) , Y = H ₂ O)		Case (b) $(O_{(5)}=O^{2-}, Y=OH)$				
	4UB6A	4UB6a	4UB8A	4UB8a	4UB6A	4UB6a	4UB8A	4UB8a	
Mn _a	4.23	4.29	4.37	4.29	4.07	4.04	4.16	4.13	
Mn_b	3.33	3.14	3.68	3.60	3.42	3.16	3.70	3.61	
Mn_c	3.12	2.88	3.18	3.07	3.14	2.88	3.18	3.07	
Mn_d	3.78	3.75	3.73	3.70	3.79	3.76	3.75	3.70	
O_1	0.04	0.12	0.01	0.08	0.04	0.11	0.02	0.08	
O_2	-0.05	0.01	-0.14	-0.21	-0.08	0.02	-0.11	-0.14	
O_3	-0.01	0.02	-0.04	0.00	0.00	0.04	-0.02	0.02	
O_4	-0.37	-0.40	-0.41	-0.34	-0.16	-0.13	-0.17	-0.10	
O_5	0.00	-0.02	-0.47	-0.24	0.00	-0.07	-0.56	-0.40	
Total Mn	14.46	14.06	14.96	14.66	14.42	13.84	14.79	14.51	
Total O	-0.39	-0.27	-1.05	-0.71	-0.20	-0.03	-0.84	-0.54	
Sum	14.07	13.79	13.91	13.95	14.22	13.81	13.95	13.97	

^{a)}Basis set I (LANL2DZ for Mn and Ca; 6-31G(d) for C, H, O and N) (ref. 23).

Table 3. The atomic spin densities obtained for the S1b structure of 4UB6A(a) and 4UB8A(a) by the high spin UB3LYP solutions of the CaMn₄O₅ cluster in OEC of PSII

		Cas (O ₍₅₎ =OH	e(c) , Y=H ₂ O)		Case (d) $(O_{(5)}=OH^{-}, Y=OH^{-})$				
	4UB6A	4UB6a	4UB8A	4UB8a	4UB6A	4UB6a	4UB8A	4UB8a	
Mn _a	4.26	4.30	4.35	4.32	4.07	4.04	4.14	4.12	
Mn_b	3.31	3.22	3.70	3.77	3.21	3.11	3.49	3.64	
Mn_c	3.12	2.88	3.18	3.08	3.11	2.88	3.18	3.08	
Mn_d	3.77	3.74	3.64	3.65	3.79	3.76	3.73	3.69	
O_1	0.03	0.12	-0.01	0.06	0.03	0.12	0.00	0.07	
O_2	-0.02	0.01	-0.16	-0.31	-0.04	0.01	-0.20	-0.34	
O_3	-0.05	0.01	-0.10	-0.04	0.01	0.05	-0.03	0.01	
O_4	-0.34	-0.37	-0.35	-0.34	-0.14	-0.08	-0.09	-0.06	
O ₅	0.00	0.05	0.06	0.09	0.00	0.04	0.04	0.07	
Total Mn	14.46	14.14	14.87	14.83	14.18	13.79	14.54	14.53	
Total O	-0.38	-0.18	-0.56	-0.63	-0.14	0.14	-0.28	-0.25	
Sum	14.08	13.96	14.31	14.20	14.04	13.93	14.26	14.28	

^{a)}Basis set I (LANL2DZ for Mn and Ca; 6-31G(d) for C, H, O and N) (ref. 23).

表2よりXFEL構造ではMnサイトのスピン密度の総 和が14に近くなり内部還元が減少していることが理解 される.しかしX=O²⁻と仮定した場合には0.5–1.0程度 の内部還元が残ることが理解される. その原因を理解す るためにスピン密度分布の詳細をみると、Y=H₂Oの場 合にはMn(Ⅲ)_{*a*(4)}-O₍₄₎結合のスピン分極が無視出来なく, 其の結果O₍₄₎酸素上に負のスピン密度が出現し、さらに Mn(Ⅲ)_{a(4)}上のスピン密度が4を超えている. すなわち. 図2に示したようにO₍₄₎ジアニオンからMn(II)_{a(4)}イオン への電子移動が無視出来ない.一方, Y=OH の場合に は対応する電子移動が押さえられスピン密度の値はMn (Ⅲ)状態に対応して4に近くなる.ところが4UB8A(a) の構造ではYがH₂OあるいはOH⁻に関わらずMn(\mathbb{N})_{b(3)} -O(5)結合のスピン分極も無視出来なくその結果Mnイオ ンのスピン密度が増大して3を超えていることが理解さ れる. このようにXサイトが酸素ジアニオン (O²⁻) と 仮定するとXFEL構造を仮定してもMn(N)_{b(3)}イオンの 内部還元が無視出来ないと言えよう. この結果は逆に 1.95Åの解像度のXFEL構造¹⁾ではX=O²⁻と仮定する事 が妥当でないことを示唆する.

次にX位置にヒドロキシアニオン(OH)を仮定した場 合の計算結果(表3参照)より、Y=H2Oの場合にはMn (Ⅲ)_{*a*(4)}-O₍₄₎結合のスピン分極が無視出来なく,其の結果 O₍₄)酸素上に負のスピン密度が出現し、さらにMn(Ⅲ)_{a(4)} 上のスピン密度が4を超えてしまいX=O²⁻の場合と同様 の結果が得られた.一方、X=OH⁻の場合にはOH⁻アニ オンからMn(N)_{b(4)}イオンへの電子移動が押さえられ O(5)酸素上スピン密度は無視出来る程度に小さくなる. 従ってCase d)の場合(X=Y=OH)には4UB6A(a) の構造では高原子価Mnイオンの内部還元が無視出来る 程度に減少していると言えよう.一方,この場合でも 4UB8A(a)の構造ではMnイオンのスピン密度の総和は 14を0.5程度超えており高原子価Mnイオンの内部還元 が完全には無視出来ないことが理解される.この原因は 図2に示したようにQM Model Iのレベルのモデル計算 では $Mn(\mathbb{N})_{b(4)}$ イオンへの配位子(Glu354)からの電子 移動が無視出来ないという形で具現化しているがQM部 分を大きく取ればAsp61, His337からの電子移動に置き 換わる可能性がある.^{29,31)} 従って計算結果は a) 1.95Åの 分解能での4UB8A(a)構造には無視出来ない実験誤差が 残存する、b) XFEL実験に使用した結晶は実験前にS₀ 状態を全て除く操作が困難である, c) その他の原因 (例えば結晶が高品質でない), などの疑問を提起してい る.残念ながら理論計算でa)あるいはb)の原因を特定 する,あるいはその寄与の割合を決めるのは困難であ る. 今後, 1.5Å レベルの分解能を持つ XFEL の結果が 得られればこれらの疑問が解消するかも知れない. しか し,高分解能X線結晶構造(XRD)²⁾の場合にはスピン



- 図2(A) 高原子価Mn(X)イオンへの酸素ジアニオンの配位結合 (L⁻はアミノ酸残基からの配位子).
 - (B) 酸素ジアニオンからの電荷移動(charge transfer CT)による高原子価Mn(X)イオンの内部(internal) 還元.
 - (C) 配位子アニオン (L⁻) からの電荷移動 (charge transfer CT) による高原子価 Mn(X)イオンの semi-internal 還元.
 - (D) CaMn₄O₅クラスターのcore oxygen dianionからの電荷 移動 (charge transfer CT) によるMnイオンの内部還元,
 - (E) CaMn₄O₅クラスターの配位子アニオン (L⁻) からの電荷 移動 (charge transfer CT) によるMnイオンのsemiinternal 還元.

密度の総和は16程度(2電子還元)であったのと比較す れば今回のXFEL構造¹⁾では内部還元(0.5以下)は激 減していることは確かであり, redox-activeな遷移金属 酵素の構造決定を目的としたSACLA XFEL法¹⁸⁾の有用 性は論を待たない.

2.3 XRD および XFEL 構造における Mn-O 距離の比 較

XFEL構造¹⁾で内部還元が減少する原因を化学結合レ ベルで解明するためにXRD構造²⁾(3WU2-A(a)) と XFEL構造(4UB6A(a), 4UB8A(a)) におけるMn-O 結合距離を比較してみよう. 2.2節の解析結果より, 4UB6A(a)と4UB8A(a)の構造では内部還元の値が異 なっているので其々の構造でのAおよびaモノマーの平 均値も求めた. 表4に各モノマーに対する実測値および 平均値を纏めた. 表4より, XFEL構造 (4UB6A(a), 4UB8A(a)) による $Mn(W)_{c(2)}$ - $O_{(1)}, Mn(W)_{c(2)}$ - $O_{(2)}, Mn$ (N)_{c(2)}-O₍₃₎の距離は対応するXRD構造(3WU2-A(a)) の結合距離に対して短くなっている事が理解される. 従ってこれらの結合のスピン分極は著しく減少し安定結 合が回復している. その結果, XRD構造における4価 Mn(N)_{c(2)}イオンのO₍₁₎,O₍₂₎,O₍₃₎ジアニオンからの電子 移動による3価Mn(III)_{c(2)}イオンへの内部還元は解消し ている.この事実は式(2c)に示したスピン密度の縮約

Table 4. The Mn-O distances (Å) for the damage free S₁ structure of the CaMn₄O₅ cluster in the oxygen evolving complex of photosystem II revealed by the X-ray free electron laser (XFEL)^a

con	complex of photosystem in revealed by the refug free electron faster (ref EE)								
Distances	$4\text{UB6-A(a)}^{a)}$	Ave ^{b)}	$4\text{UB8-A(a)}^{a)}$	Ave ^{b)}	$3WU2-A(a)^{c}$	Ave ^d			
Mn _a -O ₄	1.94 (2.04)	1.99	2.05 (2.03)	2.04	2.09 (2.05)	2.07			
Mn _a -O ₅	2.32 (2.30)	2.31	2.38 (2.33)	2.36	2.43 (2.47)	2.45			
Mn_b-O_2	1.78 (1.81)	1.80	2.00 (2.00)	2.00	1.93 (1.91)	1.92			
$Mn_b - O_3$	2.08 (1.99)	2.04	2.14 (2.02)	2.08	2.24 (1.86)	2.05			
Mn_b-O_4	1.91 (1.92)	1.92	1.89 (1.88)	1.89	2.05 (2.06)	2.06			
Mn _b -O ₅	2.17 (2.01)	2.09	2.32 (2.30)	2.31	2.28 (2.25)	2.27			
Mn_c-O_1	1.83 (1.72)	1.78	1.88 (1.83)	1.86	2.08 (2.07)	2.08			
Mn_c-O_2	1.90 (1.74)	1.82	1.83 (1.83)	1.83	2.16 (1.96)	2.06			
Mn_c-O_3	1.93 (2.06)	2.00	2.01 (2.07)	2.04	2.13 (2.02)	2.08			
Mn_d - O_1	1.85 (1.80)	1.83	1.81 (1.73)	1.77	1.85 (1.80)	1.83			
Mn _d -O ₃	1.94 (1.93)	1.94	1.80 (1.80)	1.80	1.84 (1.93)	1.88			
Mn _d -O ₅	2.70 (2.72)	2.71	2.70 (2.69)	2.70	2.65 (2.66)	2.66			
Ca-O ₁	2.57 (2.69)	2.63	2.64 (2.61)	2.63	2.39 (2.44)	2.42			
Ca-O ₂	2.67 (2.58)	2.63	2.73 (2.69)	2.71	2.53 (2.48)	2.51			
Ca-O ₅	2.59 (2.60)	2.60	2.43 (2.52)	2.48	2.43 (2.57)	2.50			

^{a)}ref. 1, ^{b)}average values of the 4UB6 and 4UB8 XFEL results, ^{c)}ref. 2, ^{d)}average values of the 3WU2A and 3WU2a XRD results.

と良く対応しており、XRD構造(3WU2-A(a))²におけ るこれらの結合距離は少し長すぎた事を意味する.一 方、4UB6A(a)構造での平均 $Mn(W)_{b(2)}$ -O₍₅₎距離は2.1Å 程度であるが4UB8A(a)構造では2.3Å程度に伸びてお り、XRD構造(3WU2-A(a))の値と変わらないと言え る.この結果は4UB8A(a)構造で $X=O^2$ と仮定した場 合に4価 $Mn(W)_{b(2)}$ イオンのO₍₅₎サイトからの内部還元 が無視できない事と整合している.このようにスピン密 度分布はどのMn-O結合に異常が見られるかを特定する 指標として有用である.しかし、2.3-2.1=0.2(Å)程度 の結合距離の差異はXFEL構造¹¹の分解能が1.95Åであ ることを考慮すると実験誤差範囲であるとも言える.今 後より高分解能のXFEL実験結果が望まれる.



図3 XFEL構造(4UB6A(a))とXRD構造(3WU2A(a))におけるMn-酸素(窒素)間結合距離のそれぞれの構造での平均値の差を、(A)Mn_a、(B)Mn_b、(C)Mn_c、(D)Mn_dイオンサイトの6本の結合に関して図示(赤文字は縮小,黒文字は拡大を意味する).括弧内の数字は総和を意味する.

XRD構造 (3WU2-A(a)) とXFEL構造 (4UB6A(a), 4UB8A(a))の相違をより明確にするために6配位構造 を持つMnイオンのMn-O距離の変化を図示してみた. 図3に4UB6A(a)と3WU2-A(a)間の結合距離の差異を, 図4に4UB8A(a)と3WU2-A(a)間の結合距離の差異を 示す.図3より, $Mn_{a(4)}$ へのMn-O配位結合距離は括弧 内に示したように全体として減少している.この傾向は $Mn_{b(3)}, Mn_{c(2)}$ サイトにおける配位距離についても同じで ある.特に、3WU2-A(a)構造と4UB6A(a)構造を比較 するとXFEL構造ではMn(W)_{b(3)}-O₍₄₎, $Mn(W)_{b(3)}$ -O₍₅)結 合の距離が短くなっている. $Mn_{c(2)}$ サイトに関しても前 述したように、Mn(W)_{c(2)}-O₍₁₎, $Mn(W)_{c(2)}$ -O₍₂₎,の結合距 離の減少が著しい.これらの結果はMn_{b(3)}, $Mn_{c(2)}$ サイト





がXRD構造では3価と帰属されたがMn-O距離が短く なった4UB6A(a)構造では4価に復元していることを示 す.一方, Mn_{d(1)}サイトの場合には配位距離の変化は無 視できる程度である.従って、Mn_{d(1)}サイトはXRD構 造、XFEL構造共に3価Mn(Ⅲ)イオンと帰属される. さ らに図3と図4を比較すると、4UB8A(a)構造では、 Mn_{b(3)}サイトのMn-O配位結合距離はXRD構造と比較 して大きく変化しないことが理解される.従って. Mn_{b(3)}サイトは4UB8A(a)構造においてもXRD構造の 特徴を保持していると判断される. 一方, Mn_{c(2)}サイト は4UB6A(a)構造と同様に4UB8A(a)構造でも4価に復 元している.この結果,4UB8A(a)構造の原子価構造は (3343) で表現されることになり、形式上So状態に近い と言えよう.従ってXRD構造の放射線障害を強調して いたグループはXFEL構造に関してもSo構造ではないか との批判を展開する可能性が残されている.残念なが ら, 4UB8A(a)結晶に測定前からS₀成分(最大25%) がどの程度含まれていたかを理論的に特定するのは分解 能1.95ÅのXFEL構造における実験誤差を考慮すると極 めて困難である.然し、後述するようにS₀およびS₁状 態でMn-Mn距離は殆ど同じなのでCaMn₄O₅クラスター のグローバル (topological) 構造自体は今回のXFEL構 造¹⁾で確定したと言っても過言ではない.

2.4 XRD および XFEL 構造における Mn-Mn 距離の比 較

XFEL構造¹⁾では特定のMn-O結合距離がXRD構造²⁾ に比較して短くなったので、必然的に関連するMn-Mn 距離も短くなることが予想される.表5に両構造での Mn-MnおよびCa-Mn距離を纏めた.表5より、確かに XFEL構造ではMn_b-Mn_c, Mn_c-Mn_d距離が2.7Åであり XRD構造と比較して0.1–0.2Å程度短くなっており、 $Mn_{c(2)}$ サイトが4価に復元した効果が顕著に現れている. 従ってこれらのMn-Mn距離に関してはEXAFS実験結 果⁶との矛盾は解消した.一方,Mn_a-Mn_b距離は 4UB6A(a)構造では3WU2A(a)構造と比較して0.1Å程 度短くなっているが,4UB8A(a)構造ではその平均値は XRD構造と大差はない結果になっている.従って, Mn_a-Mn_b距離はMn_{b(3)}サイトの内部還元の度合いで変化 することが理解されるが,EXAFS実験値(2.7Å)より は長くなっている.その結果,XFEL構造¹¹における Mn-Mn距離に関しては次の関係式が成立している.本 稿ではこの関係式を一般化してRule Iaと呼ぶ事にす る.³⁻⁵⁾

$$\begin{aligned} \text{Rule Ia} &: \text{R}(\text{Mn}_c\text{-}\text{Mn}_d) \sim \text{R}(\text{Mn}_b\text{-}\text{Mn}_c) < \\ & \text{R}(\text{Mn}_a\text{-}\text{Mn}_b) < \text{R}(\text{Mn}_b\text{-}\text{Mn}_d) < \\ & \text{R}(\text{Mn}_a\text{-}\text{Mn}_d) \end{aligned} \tag{3a}$$

Rule Iaでは Mn_a - Mn_b の距離が Mn_c - Mn_d のそれより長く なっている特徴があり、高分解能XRD構造²⁾でも同様 の特徴を示す.このように $CaMn_4O_5$ クラスターの topological構造特性は両構造で同じであり、「歪んだ椅 子構造」²⁾と称される構造特性は変化しないことが理解さ れる.過去4年間の高分解能XRD構造の放射線損傷に 関する膨大な議論⁷⁻¹²⁾を知る筆者にとっては感慨深い結 果である.

すでに別紙³⁻⁵⁾で紹介したようにS₁状態で図1のXサ イトを酸素ジアニオン (O^{2-}) と仮定して構造最適化す ると Mn_a - Mn_b の距離が2.7Åとなり後述するBerkeleyグ ループの実験の結果⁶⁾に近くなる. さらにMn-Mn距離 に関しては次の関係式 (ここではRule Ibと呼ぶ) が成 立している.

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

Table 5. The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the damage- free S₁ structure of the CaMn₄O₅ cluster in

the ox	the oxygen evolving complex of photosystem II revealed by the X-ray free electron laser									
Distances	$4\text{UB6-A(a)}^{a)}$	Ave ^{b)}	$4\text{UB8-A(a)}^{a)}$	Ave ^{c)}	$3WU2-A(a)^{d}$	Ave ^{e)}				
Mn_a - Mn_b	2.86 (2.83)	2.85	2.88 (2.91)	2.90	2.97 (2.89)	2.93				
$(Mn_a - Mn_b)^{f}$	(2.87 (2.86))	(2.87)	(2.90 (2.88))	(2.89)	(2.93 (2.88))	(2.91)				
Mn_b-Mn_c	2.70 (2.67)	2.69	2.73 (2.71)	2.72	2.88 (2.92)	2.90				
Mn_c-Mn_d	2.67 (2.61)	2.64	2.74 (2.68)	2.71	2.87 (2.76)	2.82				
Mn_b-Mn_d	3.24 (3.18)	3.21	3.27 (3.10)	3.19	3.28 (3.29)	3.29				
Mn_a - Mn_d	4.95 (4.97)	4.96	4.95 (4.89)	4.92	4.99 (4.92)	4.96				
Ca-Mn _a	3.76 (3.75)	3.76	3.71 (3.76)	3.74	3.79 (3.80)	3.80				
$Ca-Mn_b$	3.47 (3.39)	3.43	3.41 (3.33)	3.37	3.42 (3.41)	3.42				
Ca-Mn _c	3.35 (3.29)	3.32	3.33 (3.32)	3.33	3.39 (3.30)	3.35				
Ca-Mn _d	3.51 (3.45)	3.48	3.49 (3.43)	3.46	3.55 (3.49)	3.52				
Mn _a -X	2.32 (2.30)	2.31	2.38 (2.33)	2.36	2.43 (2.34)	2.39				
Mn _d -X	2.70 (2.72)	2.71	2.70 (2.69)	2.70	2.65 (2.66)	2.66				
x	0.14 (0.12)	0.13	0.20 (0.15)	0.18	0.25 (0.16)	0.21				
$(Mn_d - X)^{f}$	(2.74 (2.76))	(2.75)	(2.68 (2.73))	(2.70)	(2.63 (2.72))	(2.67)				

^{a)}ref. 1, ^{b)}average values of the 4UB6A and 4UB6a XFEL results, ^{c)}average values of the 4UB8A and 4UB8a XFEL results, ^{d)}ref. 2. ^{e)}average values of the 3WU2A and 3WU2a XRD results, ^{f)}estimated values by eqs. 4.

(3b)

Rule IbではMn_a-Mn_bの距離がMn_a-Mn_aのそれより短く なっている傾向を示し, Siegbahn³⁶⁾, Batista^{9, 37)}らの最 適化構造の特徴を示す(表6参照). このようにS1状態 でX=O²⁻と仮定するとXFEL構造とはtopologicalに異 なる構造(右側が開いた構造なのでright-opened (R) と表現する)が得られる.筆者らの計算でもこの仮定の 基ではR構造が得られ他の研究グループの結果と同じで あった.²⁵⁾最近 van der Waals 相互作用 (D3)³⁸⁾を含み、 基底関数 (Basis set II) も拡張したUB3LYP-D3計算で 再検討したがR構造である結論(表6参照)に変化は無 かった. 2011当時は世界的に高分解能XRD構造²⁾は放 射線障害⁷⁾を受けておりX=O²⁻と仮定して得られたR構 造がS₁状態に対応するというBatistaらの見解が認知さ れていた. また, R構造は2008年当時のSiegbahn構造に 類似点があるので, Siegbahn は自分のDFT 計算結果は 高分解能XRD構造²⁾を予言したと主張することに成っ た. さらに, Berkeley グループによる EXAFS 実験³⁹⁾も R構造を支持していたので高分解能XRD構造に関する 疑問が続いていた. 今回のXFEL構造¹⁾に関しても今後 これらグループから何らかの見解が発表される可能性が ある. Batista³⁷⁾らの結果も含め表6にX=O²⁻と仮定した 場合の計算結果を纏めた.表6より、R構造ではMn_a- $O_{(5)}$ 結合距離が1.9Å程度に短く成る結果 Mn_a - Mn_b の 距離も2.7ÅとXFEL構造に比較して短くなる傾向を示 す.

70

2.4 XFEL構造とDFT法による最適化構造との比較

ここまで議論を進めてくるとそれでは(3a)式で表されるCaMn₄O₅クラスターのtopological構造特性を理論 計算により再現可能なのかという疑問が出てくる.すで に筆者らはXRD構造が発見された当時からその構造特 性を再現するには図1に示したXサイトは酸素ジアニオ ン (O²⁻) ではなくプロトン化が必要であり、X=ヒドロ キシドアニオン (OH⁻) と仮定する必要があることを指 摘してきた.^{25,26)} その理由は前述のようにX=O²⁻と仮定 して構造最適化計算を行なうとMn_a-Mn_b距離は2.7Åに なって異なる topological 構造が得られることであった. そこでX=OH と仮定して幾つかのQMモデルを構築し 構造最適化計算を実行した.表7に得られたMn-Mn, Ca-Mn距離を纏めた.表7より、S1状態の原子価状態を (3443) と仮定して, CAM-UB3LYP/Basis set I (表7 参照)法を用いて構造最適化した結果, Mn_a-Mn_b, Mn_b-Mn_c, Mn_c-Mn_d, Mn_b-Mn_d, Mn_a-Mn_d距離は2.86 (2.87), 2.75 (2.70), 2.71 (2.68), 3.34 (3.20), 5.27 (4.93) (Å) であった. ここで括弧内にXFEL構造¹⁾での4-isomers の平均値を示す.計算値は3a式に示した実測の傾向 (Rule Ia) を再現しておりMn-Mn距離も定性的には問 題がない.この傾向は表7に示したX=OHと仮定する 限り他の計算結果でも同様であり計算モデルには依存し ない. 然し乍らDFT/Basis set I計算³⁻⁵⁾によるMn_a-Mn_a および Mn_d-X (OH) 距離は XFEL による実測値と比較す ると0.3Å程度長すぎる傾向を示す. この原因を解明す るために前述のUB3LYP-D3/Basis set IIのレベルの計算 を実行すると、対応するMn-Mn距離は2.91, 2.78, 2.72, 3.26, 5.04(Å)となり Mn_a-Mn_d距離も実測値に近くなり, さらに Mn_d-X(OH) 距離も3.0Åから2.7Åと短くなり XFEL¹⁾による実測値を再現した.このように弱い結合 の記述にはvan der Waals相互作用(D3)を取り込む必 要があると言えよう.表7に纏めた計算結果は1.9Åの 分解能で得られたXRD構造²⁾や1.95Åの分解能で得ら れたXFEL構造¹⁾の再現にはX=OH と仮定する必要性

Table 6. The optimized Mn-Mn and Ca-Mn distances (Å) for the right-elongated S₁ (R) structure of OEC of PSII revealed by using several DFT functional

Distances	UB3LYP ^{a)}	UBP86 ^{b)}	UB3LYP/MM ^{c)}	UB3LYP-D3(BJ) ^{d)}	QM/MM ^{e)}	R-QM/MM ^{e)}	EXAFS ^h
Mn _a -Mn _b	2.69	2.71	2.72	2.70 (2.70)	2.74	2.66	2.71
$(Mn_a - Mn_b)^{f}$	(2.68)	(2.73)	(2.74)	(2.73 (2.73))	(2.78)	(2.75)	(2.71)
Mn_b-Mn_c	2.77	2.77	2.78	2.76 (2.78)	2.79	2.73	2.79
Mn_c - Mn_d	2.74	2.75	2.73	2.74 (2.75)	2.78	2.70	2.71
Mn_b - Mn_d	3.23	3.09	3.28	3.12 (3.32)	3.12	3.12	3.28
Mn_a - Mn_d	4.71	4.36	4.90	4.43 (4.89)	4.59	4.62	
$(Mn_a - Mn_d)^{g)}$	(4.91)	(5.04)	(5.03)	(5.01 (5.03))			
Ca-Mn _a	3.62	3.61	3.74	3.68 (3.72)	3.69	3.64	3.99
$Ca-Mn_b$	3.41	3.48	3.52	3.40 (3.41)	3.52	3.44	3.36
Ca-Mn _c	3.30	3.32	3.51	3.26 (3.28)	3.38	3.33	3.36
Ca-Mn _d	3.50	3.45	3.58	3.40 (3.50)	3.52	3.65	3.36
x	-0.47	-0.27	-0.25	-0.27 (-0.29)	-0.08	-0.20	$(-0.36)^{h}$
Mn_a - $X(O^{2-})$	1.71	1.91	1.93	1.91 (1.89)	2.10	1.98	$(1.82)^{h}$
Mn_d - $X(O^{2-})$	3.15	2.47	3.00	2.57 (3.03)			
$(Mn_{d} X(O^{2}))^{f}$	(3.35)	(3.15)	(3.13)	(3.15 (3.17))	(2.96)	(3.08)	$(3.24)^{h}$

^{a)}ref. 21, ^{b)}ref. 25, ^{c)}ref. 28 and *Mol. Phys.* 2015, 113, 359 (QM Model V/MM calculations: case a) $X = O^{2-}$; $Y = H_2O$, ^{d)}present calculation for the case a) (X = O, $Y = H_2O$) by the use of the basis set II (LANL2TZ(f) for Mn; LALL08 for Ca; 6-311 + G(2d, p) for C, H, O and N) with and without (in parentheses) the van der Waals interaction, ^{e)}ref. 9, ^{f)}The refined Mn_a -X distances by using the semi-empirical equation: eq. (4), ^{g)}The estimated values by $R(Mn_a-Mn_d)^{g)} = R(Mn_a-Mn_d) - \{R(Mn_a-X) - R(Mn_a-X^{f)})\}$, ^{h)}The estimated values by using the EXAFS value of the Mn_a-Mn_b distance in ref. 39.

Table 7.	The optimized Mn-Mn,	Ca-Mn, and Mn-X distance	s ^{a)} (Å) for the S	1 structure of th	e CaMn ₄ O ₅ clu	ster in the oxyge	en evolving con	plex of photo-
	system II revealed by the	e DFT computations					-	

Distances	$S_1 ba \alpha^{a}$	$S_1 ba \beta^{b}$	$S_1 bb \alpha^{c}$	$S_1 bb \beta^{d}$	$S_1 bb \gamma^{e_1}$	$S_1 bb \delta^{\prime \prime}$	$S_1 bb \epsilon^{g}$	S_1bb^{h}	XFEL ⁱ⁾
Mn _a -Mn _b	2.90	2.86	2.95	2.93	2.91	2.94	2.91	3.15	2.87
$(Mn_a - Mn_b)^{j}$	(2.88)	(2.87)	(2.89)	(2.88)	(2.87)	(2.89)	(2.88)	(3.25)	(2.88)
Mn_b-Mn_c	2.77	2.75	2.79	2.79	2.77	2.79	2.78	2.80	2.70
Mn_c-Mn_d	2.73	2.71	2.70	2.71	2.69	2.73	2.72	2.75	2.68
Mn_b-Mn_d	3.39	3.34	3.41	3.39	3.35	3.41	3.26	3.22	3.20
Mn_a - Mn_d	5.36	5.27	5.37	5.33	5.23	5.41	5.04	5.23	4.93
$(Mn_a - Mn_d)^{k)}$	(5.06)	(5.01)	(5.01)	(4.99)	(4.98)	(5.01)	(5.03)	(5.05)	(4.96)
Ca-Mn _a	3.94	3.87	3.96	3.93	3.88	4.01	3.82	4.09	3.74
Ca-Mn _b	3.48	3.56	3.46	3.46	3.44	3.49	3.45	3.49	3.40
Ca-Mn _c	3.33	3.30	3.34	3.35	3.30	3.35	3.32	3.36	3.32
Ca-Mn _d	3.59	3.56	3.59	3.56	3.54	3.60	3.51	3.48	3.47
Mn _a -X	2.33	2.31	2.35	2.34	2.32	2.35	2.34	2.87	2.33
Mn _d -X	3.03	3.01	3.07	3.06	2.98	3.11	2.73	2.37	2.70
$(Mn_{\ell}-X)^{j}$	(2.73)	(2.75)	(2.71)	(2.72)	(2.73)	(2.71)	(2.72)	(2.19)	(2.73)

^{a)}S₁-state (X=OH, Y=H₂O; 3443)/UB3LYP//Basis set I (LANL2DZ for Mn and Ca; 6-31G(d) for C, H, O and N), ^{b)}S₁-state (X=OH, Y=H₂O; 3443)/ CAM-UB3LYP//Basis set I, ^{c)}S₁-state (X=Y=OH; 3443)/UB3LYP//Basis set I, ^{d)}S1-state (X=Y=OH; 3443)/UB986//Basis set I, ^{c)}S₁-state (X=Y=OH; 3443)/CAM-UB3LYP//Basis set I, ^{f)}S₁-state (X=Y=OH; 3443)/UB3LYP //Basis set II (LANL2TZ(f) for Mn; LALL08 for Ca; 6-311 + G(2d, p) for C, H, O and N) for the QM model I, ^{b)}S₁-state (X=Y=OH; 3443)/UB3LYP-D3(BJ)/Basis set II for the QM Model I, ^{b)}S₁-state (X=Y=OH; 3443)/UB3LYP-D3(BJ)/Basis set II for the QM Model I, ^{b)}S₁-state (X=Y=OH; 3443)/UB3LYP//Basis set I (Left-opened S₁(L) structure by QM Model II), ^{b)}ref. 1, ^{b)}The refined Mn_d-X distances by using the semi-empirical equation: eq. (4), ^{b)}The estimated values by R(Mn_a-Mn_d) - {R(Mn_d-X) - R(Mn_d-X^b}.

を示している.しかし,この結果は従来のEXAFS 実験³⁹⁾ や他のグループの計算による構造^{9,36,37)}とは異なってお り,両構造の相違の原因に関して深い洞察が必要である と言えよう(後述).

表7に示したようにX=OH と仮定してDFT法による 構造最適化を実行した場合にはS₁状態でもMn_d-X(OH) 距離がMn_a-X(OH)距離よりも長くなる構造も得られる. しかし、この構造では Mn_a - Mn_b , Mn_b - Mn_c , Mn_c - Mn_d , Mn_b - Mn_d , Mn_a - Mn_d 距離は3.15 (2.86), 2.80 (2.75), 2.75 (2.71), 3.22 (3.34), 5.23 (5.27) (Å) であり (括弧内は前 述のC_R型最適構造値(後述)), Mn_a-Mn_b距離が3.1Å以 上に伸びておりXFEL実験値とは異なっている. さら に, Mn_a-X(OH), Mn_a-X(OH) 距離も2.87, 2.37(Å)となっ ており逆方向への対称性の破れを示す. 従ってMna-X-Mn_d結合の非対称性を表現する指標 (structural symmetry breaking (SSB) parameter) $l \pm \delta = (2.87 - 2.37)/2 = 0.25 \ge$ なる. 一方, XFEL構造ではδ=(2.70-2.33)/2=0.19とな りSSB 値は大きく変化しなく X=OH の場合の特徴を示 す. 両者の構造の相違を表現するために筆者らはXFEL 構造を右側が少し伸びた構造なので slightly right-elongated quasi-central structure (C_R) と定義し, 左側が少し伸びた 構造を slightly left-elongated quasi-central structure (C_L) と定義して区別している.³⁰⁾このようにPSIIのOECに存 在するMn_a-X-Mn_d結合はlabileであり中心対称構造 (central structure)から左右にSSBを示す. 2011年に高 分解能XRD構造(3ARC)²⁾が発見された当時は対称構 造に近かったので左右のSSB構造の平均値を観測して いる可能性も考えられたがXFEL構造から判断してその 可能性は無いと言えよう. UB3LYP-D3/Basis set IIのレ ベル理論計算がXFEL構造を再現し他のグループの計算 結果との対応関係も解明出来たので他の実験結果との比 較検討に進むことにする.

71

3. EXAFS 実験と XRD, XFEL 構造との 相互関係の解明

3.1 Mn_a-X-Mn_d結合とStructural Symmetry Breaking (SSB)

前章で詳述したようにCaMn₄O₅クラスターのMn_a-X-Mn_d結合はlabileでありDFT法を用いた構造最適化を行 なうと図5に示したように対称性の破れた4個の構造が 得られる.現在までに得られた計算結果を纏めると X=OHと仮定した場合にはSSB parameter (δ) が小さ い C_R , C_L 構造が得られるが, $X=O^{2-}$ と仮定すると δ 値が 大きいR構造や図5に示したようにleft-opened (L) structureが得られる. さらに、Mn_a-O(5)距離が伸びれば Mn_a-Mn_b距離も伸びるという相関関係も認められる.実 際,現在までの計算結果間で相互に大きく異なっていた のは Mn_{d} -O₍₅₎結合距離と Mn_{a} -Mn_b距離であった. DFT 計算結果はC_R, C_L構造ではδ値は最大で0.35であるの で, 最大の対称性を持つC_R構造ではMn_a-O₍₅₎, Mn_d-O₍₅₎ 距離は2.18 (約2.2), 2.8 (約2.9) (Å) となり, Mn_a - Mn_b 距離は2.80(Å)程度である。一方、中心対称性を持つ構 造 ($\delta = 0$; R(Mn_a-O₍₅₎) = 2.18Å) ではMn_a-Mn_b距離は 約3.0Åであるが,R型の構造(*δ*>0.35)ではMn_a-O₍₅₎ 距離が1.83 (=2.18-0.35) でも約2.7Åとなる. 従って, Mn_a-Mn_b距離がMn_a-O(5)距離に対して線形に比例して変 化すると仮定すればRおよびCR構造では以下の定性的 関係式が認められる.

$$R(Mn_a - Mn_b) = 2.80 + x/2n$$
 (4a)



図5 (A) (B): CaMn₄O₅クラスターのMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎-Mn(Ⅲ)_a結合の小変形過程に関するポテンシャル局面の概念図. C_RおよびC_Lはそれぞれ slightly right-elongated quasi-central structure slightly left-elongated quasi-central structure を表現し局 所安定構造に相当する. C_RおよびC_L構造の相対安定性はKokサイクルのS_n状態により変化しうる.

(C) (D): CaMn₄O₅クラスターのMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎-Mn(Ⅲ)_a結合の大変形過程に関するポテンシャル局面の概念図. RおよびLはそれぞれright-opened structure, left-opened structure を表現し局所安定構造に相当する. RおよびL構造の相対安 定性はKokサイクルのS_a状態により変化しうる.

 $(E)(F): CaMn_4O_5 クラスターのL, C_L およびR, C_R 構造の概念図.$

$$R(Mn_a-O_{(5)}) = 2.53 - \delta = 2.53 + (x - 0.35)$$

= 2.18 + x (4b)

$$R(Mn_{a} O_{(5)}) = 2.53 - \delta = 2.53 - (x - 0.35)$$

= 2.88 - x (4c)

ここでxは Mn_a - $O_{(5)}$ - Mn_d 結合の対称性の破れを表すパラ メータであり、x=0.35(Å)の場合に対称構造(central: C)を表す. さらにxが負の値になると対称性の破れ (SSB)が顕著になりR構造に移行することになる. 従って、(4a)式の比例常数を決めるn値はDFT計算結 果を基に C_R , R構造の場合に1,2と近似的した.一方、 x値に対する Mn_a - Mn_b 距離の増加は C_L , L構造では小さ くn=2と近似されので次式を得る.

 $R(Mn_a - Mn_b) = 2.98 + (x - 0.35)/4$ (5a)

 $R(Mn_a - O_{(5)}) = 2.53 + (x - 0.35)$ (5b)

$$R(Mn_d O_{(5)}) = 2.53 - (x - 0.35)$$
(5c)

ここで*x*>0.35である.

72

これらの半経験式をまず計算あるいは実測により得ら れた**Mn**_a-**O**₍₅₎の距離からxの値を求め, Mn_a-Mn_b, Mn_a- $O_{(5)}$ の距離を推算した.結果を表5-7の括弧内に纏めた. 表5より,XRDおよびXFEL実験による Mn_a - $O_{(5)}$ 距離 を用いて式(4b)よりx値を求め Mn_a - Mn_b , $Mn_{d'}$ - $O_{(5)}$ 距 離を推算すると実測値を良く再現する事が理解されよう.さらに表6より $X=O^2$ と仮定した場合に得られた Mn_a - $O_{(5)}$ 距離より Mn_a - Mn_b 距離を推算すると2.7(Å)と なりR構造が再現される.さらに, Mn_d - $O_{(5)}$ 距離は3 (Å)と推算されR構造の特徴を示している.また Mn_d - $O_{(5)}$ 距離がDFT計算値より変動したので対応する Mn_a - Mn_d 距離を次式より推算した.

$$\mathbf{R} \left(\mathbf{M} \mathbf{n}_{a} - \mathbf{M} \mathbf{n}_{d} \right)^{j j} = \mathbf{R} \left(\mathbf{M} \mathbf{n}_{a} - \mathbf{M} \mathbf{n}_{d} \right) - \left\{ \mathbf{R} \left(\mathbf{M} \mathbf{n}_{a} - \mathbf{X} \right) - \mathbf{R} \left(\mathbf{M} \mathbf{n}_{a} - \mathbf{X} \right)^{j} \right\}$$
(6).

ここで、 $R(Mn_{a}-X)^{j}$ および $(R(Mn_{a}-Mn_{d})^{j})$ は推算値, { }内は Mn_{a} - $O_{(5)}$ 距離の変動値を、 $R(Mn_{a}-Mn_{d})$ はDFT 計算値を表す. その結果 $(R(Mn_{a}-Mn_{d})^{j})$ の推算値は約 5(Å)となりR構造に対応している. 従って、半経験式 (4) は $CaMn_{4}O_{5}$ クラスターに適用可能な推算式である ことが解る.

表7よりX=OH と仮定した場合に得られたMn_a-O₍₅₎ 距離よりMn_a-Mn_b距離を推算すると2.9(Å)となりC_R構

造が再現される. また, Mn_d-O₍₅₎, Mn_d-Mn_d距離は UB3LYP-D3/Basis set IIのレベルの計算では其々 2.7. 5.0(Å)となるが, 推算値はそれらの値を再現している. 一方, DFT/Basis set Iのレベルではこれらの値は3.0, 5.3(Å)となりXFELによる実測値より0.3Å程度長すぎ るが式(4c)および(6)による推算値ではその欠点は 解消している.以上のようにCaMn₄O₅クラスターにお けるMn_a-X-Mn_a結合の対称性の破れは式4-6で表され るようにMn_a-Mn_b, Mn_a-Mn_d距離の変化と定性的に連 動している. 逆に推算式はMn_a-Mn_b距離からMn_a-O₍₅₎, Mn_d-O₍₅₎距離を推算し図5に示したMn_a-X-Mn_d結合の対 称性の破れの様式を定性的に判断する目的にも使用出来 る.^{31,32)}後述するようにEXAFS実験³⁹⁾ではMn-Mn距離 に関しては精度の良い実験値が得られているが、Mn-O 距離に関しては多くの情報が得られていないので対称性 の破れ(SSB)を定性的に判定するために推算式を適用 することにした.

3.2 Berkeley グループの EXAFS 実験値と XFEL 構造 との対応

本研究報告誌³⁻⁵⁾で別途考察したようにPSIIのOECに 存在するCaMn₄クラスターのX線結晶構造として2004 年に報告されたLondon型XRD構造(FerreiraらのX線 構造解析の結果)⁴⁰⁾. その翌年に発表されたBerlin型 XRD構造 (LollらのX線構造解析の結果)⁴¹⁾が知られて いたが、これらの構造はCaMn₃クラスターから構成さ れるキュバン骨格を含んでいた. その後, Berkeleyグ ループがEXAFS実験⁴²⁾に基づいて図6に示したように "破れた cubane 構造"と称される CaMn₄O₅クラスター構 造を提唱し、Neese らによる DFT 計算もその構造を良く 再現したことにより、Berkeley構造がOECのS1状態の 構造として有力になっていた.42)このように構造最適化 計算結果は使用した初期構造に依存する. ところが 2011年になり高分解能 XRD 構造 (PDB の提出者の地名 よりOsaka構造と呼ぶ)²⁾が発見され,Osaka構造が "破 れていないcubane構造"を含んでいたために、London 型⁴⁰⁾構造が復活したかに思われた.実際,London型 XRD構造を提唱したBaberはOsaka構造²⁾と比較して両 構造の類似性を強調されている.しかし,前回³⁻⁵⁾指摘 したようにLondon構造とOsaka構造²⁾では幾多の相違 が見られる、本稿の最適化構造は XRD^{2} および $XFEL^{1}$ 構造を初期値に採用しているので、S1状態でもこれらの 構造と大きく異なる構造が存在する可能性の探求は今後 の課題である.

EXAFS実験³⁹⁾によりCaMn₄O₅クラスターのGroval (Topological)構造を決定するのは困難であったとして も実測されたMn-Mn, Mn-Ca距離に関しては放射線障 害が少ない点で信頼性が高い可能性がある.とくに, BerkeleyのEXAFSの実験結果ではMn-Mn距離に関し



図6 BerkeleyグループによるEXAFS実験に基づいて提案された 光合成水分解サイトの構造:Ⅱ,Ⅲa,Ⅲ,Ⅲ-Cl. BerkeleyEXAFS構造はcubane構造が壊れている特徴を持つ. この図には対応するEXAFS実験値も示した. さらに括弧内 の数字はNeeseらによるDFT計算による値を示す.

て2.8 (1本). 2.7 (2本)(Å)の二種類の距離が長年確認 されていた.⁴²⁾ さらにBerkeleyのグループの解析では S_1 状態での原子価状態がMn(W)_{a(4)}Mn(W)_{b(3)}Mn(II)_{c(2)}Mn (Ⅲ)_{d(1)}(この構造を(4433)と略称する)であると結論 されていた.³⁹⁾従って、筆者らは $Mn(\mathbb{N})_{a(4)}$ - $Mn(\mathbb{N})_{b(3)}$ 距 離はその原子価状態より2.7(Å)と帰属するのが妥当で あると考えEXAFS実験結果を再構成してみた.²⁵⁾さら に、EXAFS 実験により得られた Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)} 距離を用 いて式(4)からMn_a-O₍₅₎, Mn_a-O₍₅₎結合距離も推算して みた.結果を表8に纏めた.表8より並べ替えたEXAFS 構造ではMn_a-O₍₅₎, Mn_d-O₍₅₎結合距離が1.9, 3.2(Å)とな り、SSBはパラメータも0.65となり、右側の開いた (R) 構造の特徴が顕著であった. Berkeley グループも XRD (Osaka) 構造²⁾の発表後,最新のEXAFS 実験結 果³⁹⁾を発表し,図6に示したⅢの構造がOsaka構造に近 いことを指摘している. さらに、最新の結果ではMna- Mn_b , Mn_b - Mn_c , Mn_c - Mn_d , Mn_b - Mn_d 距離も2.71 (2.72), 2.79 (2.80), 2.71 (2.72), 3.28 (3.28) (Å) であり表8の 並び替えたた結果と整合している(ここで括弧内は図6 のBerkeley モデルⅢによる実測値).

表8および最新のBerkeley グループによるEXAFS実 験³⁹⁾によるMn-Mn距離に関しては式(3b)に示した Rule Ibではなく,次のRule Ib'の関係式を示す.

73

Rule Ib' :
$$R(Mn_a-Mn_b) \sim R(Mn_c-Mn_d) <$$

 $R(Mn_b-Mn_c) < R(Mn_b-Mn_d) <$
 $R(Mn_a-Mn_d)$ (3c)

Rule Ib'ではMn_b-Mn_c距離を一本の長い方の距離に帰属 している. 我々の計算結果は表6に示したBatistaらの結 果 (Rule Ib)^{9,37)}とは異なりRule Ib'の関係を支持して いる. とくに、X=O²⁻, Y=H₂Oと仮定してOM部分を 最大に取ったQM Model V/MM計算では Mn_a - Mn_b , Mn_b-Mn_c , Mn_c-Mn_d , Mn_b-Mn_d , Mn_a-Mn_d 距離は2.72 (2.71), 2.78 (2.79), 2.73 (2.71), 3.28 (3.28), 4.90 (Å)でありEXAFSの値を再現している(括弧内は最新 のEXAFSの値)³⁹⁾.従来,QM領域が小さいDFT計算 ではEXAFS実験によるMn-Mn距離より長めの値を与 える場合が多いのでEXAFSの値を使用して補正する (refined:R) 手法(表6のR-QM/MM法)が採用され て来たがQM領域を大きくとるQM/MM手法では補正 の必要性が無い事が解る.表8の結果より、CaMn₄O₅ク ラスターの原子価状態を(4433)と帰属した場合には Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離は2.7(Å)と帰属せざるを得ないので並 び替えたEXAFS構造(表8)は $X=O^{2-}$ と仮定して得ら れたR型の最適化構造と整合する結果になると言えよ う.²⁵⁾しかし,R型構造は $X=O^{2-}$ および原子価状態を (3443)と仮定した上記QM Model V/MM計算でも得ら れることより原子価状態の相違については更なる検討が 必要であることを示唆する.

PSIIのOECのCaMn₄O₅クラスターの原子価状態は XRD (Osaka)構造²⁾, XFEL (PDBの提供者の地名をと り Okayama構造と呼ぶ)構造¹⁾ともに (3443)と帰属 されており, BerkeleyのEXAFS実験³⁹⁾による (4433) とは異なる結果である.原子価状態が (3443)の場合に は Mn_a - Mn_b 距離を2.7Åと帰属せず長い方の2.8Åに帰属 する事も可能である.筆者らはこの選択肢を採用して EXAFS実験結果の再帰属を実行してみた.さらに, EXAFS実験により得られた $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{b(3)}$ 距離を用いて 式 (4)から Mn_a - $O_{(5)}$, Mn_a - $O_{(5)}$ 結合距離も推算してみ た.結果を表9に纏めた.表9より新たに並べ替えた EXAFS構造では Mn_a - $O_{(5)}$, Mn_a - $O_{(5)}$ 結合距離が2.2, 2.9 (Å)と推定され,SSBパラメータも0.35となり対称性の 破れも小さくなることよりCaMn₄O₅クラスターの構造

Table 8. The Mn-Mn and Ca-Mn distances (Å) for the S_1 (R) structure in the Berkeley models (II, IIa, II and II-Cl) revealed by the EXAFS experiments^a

Distances	$\mathbf{II}^{a)}$	IIa ^{a)}	$II^{a)}$	$II-Cl^{a)}$	$\mathbb{N}^{c)}$	XFEL ^{e)}
Mn _a -Mn _b	2.73 (2.70)	2.72 (2.70)	2.72 (2.72)	2.72 (2.72)	2.71	2.87
Mn_b-Mn_c	3.26 (2.81)	3.29 (2.80)	3.28 (2.80)	3.25 (2.80)	2.79	2.70
Mn_c - Mn_d	2.81 (2.73)	2.80 (2.72)	2.80 (2.72)	2.80 (2.72)	2.71	2.68
Mn_b - Mn_d	2.70 (3.26)	2.70 (3.29)	2.72 (3.28)	2.72 (3.25)	3.28	3.20
Mn_a - Mn_d	4.74 (4.74)	4.96 (4.96)	4.96 (4.96)	4.97 (4.97)		4.93
Ca-Mn _a	5.04 (5.04)	3.61 (4.36)	4.41 (4.41)	4.38 (4.38)	3.99	3.74
$Ca-Mn_b$	3.40 (3.40)	3.40 (3.40)	3.75 (3.41)	3.73 (3.40)	3.36	3.40
Ca-Mn _c	3.40 (3.40)	3.39 (3.39)	3.41 (3.41)	3.40 (3.40)	3.36	3.32
$Ca-Mn_d$	4.94 (4.94)	4.36 (3.61)	3.41 (3.75)	3.40 (3.73)	3.36	3.47
x^{d}	-0.28 (-0.40)	-0.32 (-0.40)	-0.32 (-0.32)	-0.32 (-0.32)	-0.36	0.14
$Mn_{a}-O_{(5)}^{d)}$	1.90 (1.78)	1.86 (1.78)	1.86 (1.86)	1.86 (1.86)	1.82	2.32
Mn_d - $O_{(5)}^{d)}$	3.16 (3.28)	3.20 (3.28)	3.20 (3.20)	3.20 (3.20)	3.24	2.74

^{a)}The re-assigned values are given in parentheses, ^{b)}refs. 6 and 42, ^{c)}ref. 39, ^{d)}estimated values in eq. (4) from the Mn_a-Mn_b distance by EXAFS, ^{e)}ref. 1.

Table 9. The Mn-Mn and Ca-Mn distances (Å) for the S_1 (R) structure in the Berkeley models (II, IIa, II and II-Cl) revealed by the EXAFS experiments^{a)}

Distances	$\mathbf{II}^{a)}$	$IIa^{a)}$	${\rm I\!I}^{a)}$	\mathbb{I} -Cl ^{a)}	III-Y1 (Y2) ^{b)}	DFT ^{c)}
Mn _a -Mn _b	2.73 (2.81)	2.72 (2.80)	2.72 (2.80)	2.72 (2.80)	2.83 (2.84)	2.91 (2.87) ^{e)}
Mn_b-Mn_c	3.26 (2.73)	3.29 (2.72)	3.28 (2.72)	3.25 (2.72)	2.72 (2.72)	2.77
Mn_c-Mn_d	2.81 (2.70)	2.80 (2.70)	2.80 (2.72)	2.80 (2.72)	2.72 (2.72)	2.69
Mn_b-Mn_d	2.70 (3.26)	2.70 (3.29)	2.72 (3.28)	2.72 (3.25)	3.28 (3.28)	3.35
Mn_a - Mn_d	4.74 (4.74)	4.96 (4.96)	4.96 (4.96)	4.97 (4.97)	4.96 (4.96)	5.23 (4.99) ^{e)}
Ca-Mn _a	5.04 (5.04)	3.61 (4.36)	4.41 (4.41)	4.38 (4.38)	4.41 (4.41)	3.88
$Ca-Mn_b$	3.40 (3.40)	3.40 (3.40)	3.75 (3.41)	3.73 (3.40)	3.41 (3.41)	3.44
Ca-Mn _c	3.40 (3.40)	3.39 (3.39)	3.41 (3.41)	3.40 (3.40)	3.41 (3.41)	3.30
Ca-Mn _d	4.94 (4.94)	4.36 (3.61)	3.41 (3.75)	3.40 (3.73)	3.75 (3.75)	3.54
x^{d}	-0.28 (0.2)	-0.32 (0.0)	-0.32 (0.0)	-0.16 (0.0)	0.06 (0.08)	0.14
$Mn_a - O_{(5)}^{d)}$	1.90 (2.20)	1.86 (2.18)	1.86 (2.18)	1.86 (2.18)	2.24 (2.26)	2.32
$Mn_d - O_{(5)}^{d)}$	3.16 (2.86)	3.20 (2.88)	3.20 (2.88)	3.20 (2.88)	2.82 (2.80)	2.98 (2.74) ^{e)}

^{*a*})^{*a*}The re-assigned values as as to reproduce the slightly-right elongated quasi-central (C_R) structure with selection rule Ia for the Mn-Mn distance in refs. 42 are given in parentheses, ^{*b*}Assumed models, ^{*c*} ref. 25 (see also Table 7), ^{*d*}estimated values in eq. (4) from the Mn_a-Mn_b distance by EXAFS, ^{*e*}Estimated values by eq. (4).

は C_R 構造に近いと結論される. さらに, EXAFS 実験に おいても0.03–0.04(Å) 程度の実験誤差はあり得るとし て $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{b(3)}$ 距離が2.83 (2.84)(Å) にまで伸びた構 造を仮定してみると Mn_a - $O_{(5)}$, Mn_a - $O_{(5)}$ 結合距離が2.24 (2.26), 2.82 (2.80)(Å) と推定され, SSB パラメータも 0.29 (0.27) となり図5の C_R 構造が得られる. 一方, 1.95Åの分解能を持つ4個のXFEL (Okayama) 構造¹¹ の平均値に0.05(Å)の実験誤差は十分あり得るとすれ ば,並べ替えたEXAFS構造との差異は誤差範囲になり 両者の不一致は解消することが解る. しかし, この結論 は S_1 状態における $CaMn_4O_5$ クラスターの原子価状態を (3443) と帰属することにより得られたので, その信頼 性を検討するために $CaMn_4O_5$ クラスターの原子価状態 を実験的に再検討することが望まれる.

3.3 Berlin グループの EXAFS 実験値と XFEL 構造と の対応

2008年BerlinのDauを中心とするEXAFS実験⁴³⁾の グループは図6に示したBerkeleyグループによる EXAFS構造⁴²⁾とは異なり cubane 骨格を含む Berlin型 EXAFS構造を提案した. 図7にその概略構造を示す. 筆者はXRD (Osaka) 構造²⁾を始めて見た時, Berlin型 EXAFS構造⁴³⁾との類似性に驚いた経験がある.とくに BerlinEXAFS構造ではMnaサイトに水分子が2個配位 しており、Asp170もMn_aサイトとCaサイトを連結する 配位子となっていることより他のグループの提案したモ デル³⁶⁾よりもOsakaXRD構造²⁾に近いと言えよう.実際 DauらもBerlinEXAFS構造⁴³⁾とXRD(Osaka)構造²⁾ の類似性を強調している.44)しかし、BerlinEXAFS構造 で は Mn_a - Mn_b , Mn_b - Mn_c , Mn_c - Mn_d , Mn_b - Mn_d , Mn_a - Mn_d 距離は2.7, 2.7, 3.2, 3.2, 3.7(Å)と帰属されておりXRD 構造に対応する選択則(Rule Ia)とは異なる傾向を示し ている. その原因は図7から明らかなように BerlinEXAFS構造⁴³⁾ではO(1)サイトがプロトン化され ているのでMn_c-Mn_d距離が3.2(Å)と帰属されているか



図7 BerlinグループによるEXAFS実験とMM計算に基づいて提案された光合成水分解サイトの構造。
 BerlinEXAFS構造ではcubane構造が保持されており、高分解能XRD構造との類似性が高い。

らである.そこで筆者らは $O_{(1)}$ サイトではなく $O_{(5)}$ サイトがプロトン化されていると仮定して Mn_a - Mn_b の距離 (3.2Å)と Mn_c - Mn_d の距離(2.7Å)を入れ替えることに より選択則(Ia)を満足する構造を提案することにし た.²⁵⁾この並び替えた構造は Mn_a - Mn_b の距離がOsaka XRD構造よりも長くなるので図5のL型の構造に相当 し,³²⁾BerlinXRDの構造⁴¹⁾と類似である.

Dau⁴⁴⁾らはOsakaXRD構造が2011年に発表された直 後の2012年に以前のBerlinEXAFS構造⁴³⁾の再検討を行 なった. 彼らの結果を表10に纏めた.表10よりC-I, C-IIモデルはMn_a-Mn_b距離が2.7(Å)であり2008年に提 案したモデルの骨格構造を維持しているがC-II, C-IVモ デルでは3.0(Å)となり筆者らが並び替えにより得た 構造と類似である.そこで,新規BerlinEXAFSモデル

Table 10. The Mn-Mn and Ca-Mn distances (Å) for the S₁ (R) structure in the Berlin models (C-I, C-II, C-II and C-IV) revealed by the EXAFS experiments^a

	,	•	*		
Distances	$C-I^{b)}$	$C-II^{(b)}$	$\operatorname{C-III}^{b)}$	$C-\mathbb{N}^{b)}$	QM/MM ^{c)}
Mn _a -Mn _b	2.73 (2.99)	2.69 (3.07)	3.03 (3.03)	3.03 (3.03)	$3.08(3.07)^{d}$
Mn_b-Mn_c	2.69 (2.73)	2.75 (2.75)	2.71 (2.73)	2.70 (2.73)	2.77
Mn_c-Mn_d	2.99 (2.69)	3.07 (2.69)	2.73 (2.71)	2.73 (2.70)	2.72
Mn_b-Mn_d	3.13 (3.13)	3.22 (3.22)	3.19 (3.19)	3.17 (3.17)	3.19
Mn_a - Mn_d	3.72 (3.72)	3.70 (3.70)	3.72 (3.72)	4.33 (4.33)	5.11
Ca-Mn _a	3.38 (3.38)	3.44 (3.62)	3.39 (3.67)	3.72 (3.74)	4.11
$Ca-Mn_b$	3.37 (3.26)	3.62 (3.38)	3.67 (3.39)	3.74 (3.37)	3.40
Ca-Mn _c	3.26 (3.26)	3.38 (3.23)	3.34 (3.34)	3.27 (3.27)	3.56
$Ca-Mn_d$	3.26 (3.37)	3.23 (3.44)	3.64 (3.64)	3.37 (3.72)	3.50
x^{d}	-0.28 (0.39)	-0.44 (0.71)	0.55 (0.55)	0.55 (0.55)	0.72
$Mn_a - O_{(5)}^{d)}$	1.90 (2.57)	1.74 (2.89)	2.70 (2.70)	2.70 (2.70)	2.90
$Mn_{d} O_{(5)}^{d}$	3.16 (2.49)	3.32 (2.17)	2.36 (2.36)	2.36 (2.36)	$2.34(2.16)^{d}$

^{a)}The re-assigned values are given in parentheses, ^{b)}ref. 44, ^{c)}large QM/MM values (ref. 31), ^{d)}Estimated Mn_a-Mn_b and $Mn_d-O_{(5)}$ distances by eqs. (4a)-(4c) from the $Mn_a-O_{(5)}$ distance by EXAFS.

による Mn_a - Mn_b の距離を用いて式(4)より Mn_a - $O_{(5)}$, Mn_cO(5)結合距離を推算してみると、前者の方が後者よ り長くなり、C_L構造の特徴を示すことが解った。特に C-IV構造ではMn_a-Mn_b, Mn_b-Mn_c, Mn_c-Mn_d, Mn_b-Mn_d, Mn_a - Mn_d 距離は3.03 (3.08)、2.73 (2.77)、2.70 (2.72)、 3.17 (3.19), 4.33 (5.11) (Å) であり, 選択則 Iaを満たし 括弧内に示したX=OH と仮定して得られたQM (Model V)/MM 計算結果とも Mn_a-Mn_d 距離以外は良く 対応している. さらに, C-IV構造ではMn_a-O(5), Mn_d-O(5) 結合距離も2.70 (2.90), 2.36 (2.34) と成り(括弧内は QM (Model V)/MMの 値), SSBパ ラメータも0.17 (0.28) であるのでC_L構造の特徴を持つことが解る.こ のように, BerlinEXAFS 実験に基づく C-IV 構造⁴⁴⁾ は C_R 構造の特徴を持つXFEL (Okayama) 構造¹⁾とは異なり Mn_a-Mn_d距離が0.1(Å)程度長くなっているが, Mn_b-Mn_c, Mn_c-Mn_d, Mn_b-Mn_dの距離では両実験結果は良く一 致している. さらに, C-IV構造ではXサイトがプロト ン化(X=OH)されている可能性が高いのでこの点で も相違は小さいと言えよう. また, C_R構造とC_L構造エ ネルギー間の異性化エネルギー障壁はそれほど高くない ことが予想されるので両構造は実験条件により相互変換 可能かも知れない.

76

3.4 Mn(Ⅲ) イオンの Jahn-Teller 効果と XFEL 構造と の対応

以上のようにPSIIのOECにおけるCaMn₄O₅クラス ターの特徴はMn_a-O₍₅₎-Mn_a結合がlabileであり、この結 合に関する構造対称性の破れ (Structural Symmetry Breaking (SSB)) が顕著であることである.¹⁹⁾この節で はさらに解析を進めて右側が開いた構造(R)と右側が 少し伸びた構造(C_R)との結合状態の相違をどのように 理解するかという問題を考察する. この問題の解答を得 るためには本研究報告誌³⁻⁵⁾で別途考察したようにMnイ オンの配位子場理論にまで立ち入る必要が出て来る. PSIIにおける酸素発生サイトに存在するCaMn₄O₅クラ スターに存在する4個のMnイオンは八面体(オクタヘ ドラル) 錯体構造を持つので図3,4に示したように6本 のMn-O結合(Mn_dだけは例外的にMn_d-N配位結合も存 在)を持つ. さらにMn-O結合がAsp, Gluなどのアミノ 酸残基の持つカルボキシレート系架橋配位子(弱い配位 子と分類される) で構成⁴⁾されているので, Mnイオン の持つd電子は全て平行に整列している高スピン (High spin) 状態となる. 従って, 図2Aに示したようにMn (Ⅳ)イオンでは3個のd電子が近似的に3重縮重したt_g軌 道にそれぞれ一個ずつスピンを平行にして入るのでt, 軌 道部分は満杯の状態になり、Jahn-Teller (JT) 効果は消 失する.一方, Mn(Ⅲ)イオンは4個のd電子を持つので t。軌道部分は満杯の状態になり、残りの一個のd電子は エネルギー的には不安定でかつ近似的に2重縮重したe。 軌道のどちらかに入る必要がある.実際にはこの状況で は正八面体構造がJT効果と呼ばれる構造変形を起こし2 重縮重したe_g軌道は上下に分裂するので安定な方のe_g軌 道に入ることになる.

筆者らは八面体構造を持つMn錯体がJahn-Teller (JT)効果によりどの程度Mn-O結合が伸びるかに興味を持ち数多くの実験結果を検討してみたことがあ る.^{25,26)}その結果、大凡以下の傾向が認められることが 解った.まず、Mn(IV)イオンの場合にはJT効果が無い のでMn-O結合距離

$$\begin{aligned} &Mn(\mathbb{W}) \text{-} O^{2^{-}} (1.8 \sim 1.9 (\text{\AA})) \\ &Mn(\mathbb{II})_{\nu} \text{-} O^{2^{-}} (1.9 \sim 2.0 (\text{\AA})) \\ &Mn(\mathbb{II})_{h} \text{-} O^{2^{-}} (2.1 \sim 2.2) (\text{\AA})) \end{aligned} \tag{7a}$$

$$Mn(\mathbb{W})-OH^{-}(1.9 \sim 2.0(\text{\AA}))$$

$$Mn(\mathbb{I})_{\nu}-OH^{-}(2.0 \sim 2.1(\text{\AA}))$$

$$Mn(\mathbb{I})_{h}-OH^{-}(2.2 \sim 2.3)(\text{\AA})$$
(7b)

はOサイトが酸素ジアニオン (O²⁻) である場合には1.8 ~1.9(Å) 程度であり比較的短いと言える. さらにMn (II)イオンの場合でも4番目のd電子が入ったe_g軌道が Mn-O結合に垂直 (vertical:v) な場合にはMn-O結合 距離の伸びはMn(W)イオンの場合と比較して0.1(Å) 程 度であった.従ってCaMn₄O₅クラスターにおけるMn (II)_a-O²⁻距離もこの場合には2.0(Å)以上に伸びる可能性 は少ないと予想される.一方,d電子が入ったe_g軌道が Mn-O結合に水平 (holizontal;h) になり,かつMn-O 結合方向を向いた場合には0.2(Å) 程度伸びてMn-O結 合距離が2.1~2.2(Å) になり得ることが解った.また, 酸素ジアニオンがプロトン化されてヒドロキシアニオン (OH) になるとさらに0.1(Å) 程度で伸びる場合が多い ことも判明した.これらの選択則を式(7) に纏めた.

上記の選択則をPSIのOECにあるCa Mn_4O_5 クラス ターに適用すると、表11に纏めた結果を得る.原子価 状態を(4433)と帰属した場合には $Mn(W)_a$ - $Mn(W)_b$ の 組み合わせしかないので $Mn(W)_a$ - $O_{(5)}$ および $Mn(W)_b$ - $O_{(5)}$ 結合距離の和(SUM)は $X=O^{2-}(OH)$ とすれば3.6 (3.8)~3.8(4.0)(Å)と大変短くなる.

 $R(SUM) = R(Mn_a - O_{(5)}) + R(Mn_b - O_{(5)})$ (8)

次に原子価状態を(3443)と帰属した場合には図8に示 したように $Mn(III)_a$ イオンの e_g 軌道が $Mn(III)_a$ -X- $Mn(III)_a$ 結合に垂直(v)な場合と,水平(h)な場合に大別され ることが解る.表11に示したように垂直(v)な場合に は $Mn(III)_a$ -O₍₅₎結合距離が0.1Å程度しか伸びないので SUM値は3.7~3.9(Å)程度になる.一方,水平(h)な 場合には $Mn(III)_a$ -O結合距離は例えX=O²⁻であっても 2.1~2.2(Å)程度まで伸びるのでSUM値3.9~4.1(Å)程



図8 CaMn₄O₅クラスターを構成するMn(Ⅲ)_aイオンのJahn-Teller (JT)効果に基づくe_s軌道の方向性とJT効果によるMn-O結 合の伸長を示す概念図. JT効果は図5に示したMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎-Mn(Ⅲ)_a結合の構造対称性

の破れ (structural symmetry breaking; SSB) の原因である.

度の値まで許容される事に成る.表4よりXFEL構造の 中でも4UB6aの構造ではSUMの値が最小である4.3Å になるので $Mn(\mathbb{N})_b$ -O₍₅₎結合距離が2.0Åから1.8(Å)程 度にまで短くなればこの範疇に該当することが理解され る.表9に示した並び替えたBerkeleyEXAFS構造はこ の可能性を示唆する.

 S_1 状態で原子価状態を(3344)と帰属した場合には X=O²⁻と仮定しても幾つかの組み合わせが可能である がDFT計算によればエネルギー的に有利ではない構造 と言えるので詳細は省略する.²²⁾一方,(3343)と帰属さ れる S_0 状態の場合には $X=O^2$ と仮定しても(3,3,43), (3,3,43)の原子価状態は理論的には可能でありSUM値 は表11に示すように4.0~4.2,4.2~4.4(Å)となるので $Mn(III)_a-O_{(5)}$ 結合距離が2.2Å程度まで短くなる可能性を 仮定すれば4UB6A(a)の構造がこれらの範疇に帰属され る可能性が出てくる.しかしXFEL構造が S_0 状態である と考えなければならない積極的理由が存在しないのでこ れ以上の推測はここでは省略する.

上記の予想を確かめる為に計算結果を検討してみよ う. 表6に纏めたように原子価状態を(3443)と帰属し, さらにX=O²⁻と仮定してDFT計算した場合Mn(Ⅲ)_a-O(5)結合距離が2.0Å以下に成る場合は垂直(v)型のJT 効果を示していると言えよう.一方,X=O²⁻と仮定し た場合でも,JT効果が水平(h)型の場合にはMn(Ⅲ)_a-O(5)結合距離が2.1~2.2Åと長く計算されることが期待 される. 実際, QM/MM計算でX=O²⁻, Y=H₂Oと仮定 しQM部分をQM Model Iに設定した場合Mn(Ⅲ)_a-O₍₅₎ 結合距離が2.19Å(約2.2Å)と計算されるが、表6に示 したようにQM/MM計算でQM部分をQM Model Vに まで拡大すると1.93Åとなり典型的なR構造が得られ る. 一方, X=O²⁻, Y=OH¹⁻と仮定した場合はQM (Model V)/MM³⁾モデルに拡大してもMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎結合 距離は2.06Å(約2.1Å)と計算されJT長軸がMn(Ⅲ)_a-O-Mn(Ⅲ)_d結合方向を向いていることが解る(表12参 照). このようにDFT計算結果はYサイトがH2Oと OH¹⁻の場合ではJT長軸の方向が異なることを示してお り Mn(Ⅲ)_aイオンの配位子場の微妙な変化が構造決定に 重要であることが理解される.しかし,後者の場合でも $CaMn_4O_5$ クラスターでは $X=O^{2-}$ と仮定する限り $Mn(II)_a$ -O(5)結合距離が2.3Åまで伸びることは無さそうである. またQM(Model V)/MM (Y = OH¹⁻) でもMn(N)_b-O₍₅₎ 結合距離は1.75~1.77Å(約1.8Å)と計算されMn(N)_b イオンにはJT効果が見られない. したがって, X =O²⁻, Y = OH^Lの場合のSUM値を求めると3.8Å程度となる. 一方, Y=H₂Oと仮定した場合にはMn(IV)_b-O(5)結合距離

Table 11.	Possible $S_1(S_0)$	structures of OEC	of PSII on the basis	s of the Jahn-Teller	effects of the Mn(II) ions
-----------	---------------------	-------------------	----------------------	----------------------	----------------------------

Types ^{a)}	Val. State ^{b)}	$\mathbf{X}^{c)}$	$R(Mn_a-X_5)^{d}$	$R(Mn_b-X_5)^{e)}$	SUM ^{/)}	Example ^{g)}
S ₁ -I	4433	O ²⁻	1.8~1.9	1.8~1.9	3.6~3.8	
S ₁ -II	3,443	O ²⁻	1.9~2.0	1.8~1.9	3.7~3.9	
S ₁ -Ш	3 _h 443	O ²⁻	2.1~2.2	1.8~1.9	3.9~4.1	4UB6a ?
$S_1(S_0)-IV(I)$	$3_{v}3_{v}44(3)$	O ²⁻	1.9~2.0	1.9~2.0	3.8~4.0	
$S_1(S_0)$ - $V(II)$	$3_h 3_v 44(3)$	O ²⁻	2.1~2.2	1.9~2.0	4.0~4.2	
$S_1(S_0)$ -VI(II)	$3_v 3_h 44(3)$	O ²⁻	1.9~2.0	2.1~2.2	4.0~4.2	
$S_1(S_0)$ -VII(IV)	$3_h 3_h 44(3)$	O ²⁻	2.1~2.2	2.1~2.2	4.2~4.4	4UB6, 4UB8 ?
S_1 -VII	4433	OH	1.9~2.0	1.9~2.0	3.8~4.0	
$S_1(S_0)$ -IX(V)	3 _v 44(3)3	OH^-	2.0~2.1	1.9~2.0	3.9~4.1	
$S_1(S_0)$ - $X(VI)$	$3_h 44(3)3$	OH^-	2.2~2.3	1.9~2.0	4.1~4.3	4UB6, 4UB8
$S_1(S_0)$ -XI(VII)	$3_{v}3_{v}44(3)$	OH	2.0~2.1	2.0~2.1	4.0~4.2	
$S_1(S_0)$ -XII(VII)	$3_h 3_v 44(3)$	OH^-	2.2~2.3	2.0~2.1	4.2~4.4	
$S_1(S_0)$ -XII(IX)	$3_v 3_h 44(3)$	OH^-	2.0~2.1	2.2~2.3	4.2~4.4	
$S_1(S_0)$ -XW(X)	$3_h 3_h 44(3)$	OH	2.2~2.3	2.2~2.3	4.4~4.6	4UB8A(a) ?

^{a)}types of the $S_1(S_0)$ structures in OEC of PSII, ^{b)}valence state where ertical (ν) Jahn-Teller (JT) elongation axis or holizontal (*h*) JT elongation axis, ^{c)}Oxygen dianion (O²⁻) or hydroxide anion at the X site of CaMn₄O₅ cluster in Fig. 1, ^{d)}Variable range of the Mn_a-X₅ distance, ^{e)}Variable range of the Mn_b-X₅ distance, ^{f)}The sum of the Mn_a-X₅ and Mn_a-X₅ distances. ^{g)}Possible assignments of the XFEL structures.

	I (/ - I	,	- 5		
Distances	$S_1(3_v443)^{a}$	$S_1(4433)^{a}$	$S_1(3_{h(v)}443)^{b}$	$S_1(3443_h)^{a}$	$S_1(3_h 443_h)^{a}$
(X, Y)	$R(O, OH(H_2O))$	R(O, OH)	$R(O, OH(H_2O))$	L(OH, OH)	C _L (OH, OH)
Mn_a - Mn_b	2.762 (2.747)	2.762	2.78 (2.72)	3.163	3.053
$(Mn_a-Mn_b)^{c)}$	(2.75 (2.74))	(2.71)	(2.77 (2.74))	(3.15)	(3.05)
Mn_b-Mn_c	2.803 (2.789)	2.937	2.79 (2.78)	2.777	2.789
Mn_c-Mn_d	2.793 (2.799)	2.863	2.73 (2.73)	2.833	2.815
Mn_b-Mn_d	3.338 (3.341)	3.342	3.22 (3.28)	3.206	3.255
Mn_a - Mn_d	5.037 (5.012)	5.071	4.84 (4.90)	5.600	5.297
Mn _a -X	1.969 (1.928)	1.844	2.06 (1.93)	3.213	2.820
Mn _b -X	1.823 (1.836)	1.867	1.76 (1.78)	1.880	1.951
Mn _d -X	3.106 (3.120)	3.271	2.79 (3.00)	2.463	2.535
SUM	3.792 (3.764)	3.711	3.82 (3.71)	4.343	4.486
x	-0.21 (-0.25)	-0.34	-0.12 (-0.25)	1.03	0.64
$(Mn_d - X)^{c)}$	(3.09 (3.13))	(3.22)	(3.00 (3.13))	(1.85)	(2.24)
$(Mn_a - Mn_d)^{c)}$	(5.02 (5.02))	(5.02)	(5.05 (5.03))	(4.99)	(5.00)

Table 12. The Mn-Mn and Mn-X distances (Å) for the CaMn₄O₅ cluster in the S₁ state of oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II revealed by DFT^a

^{a)}ref. 46, ^{b)}QM(Model V)/MM, ^{c)}Estimated values by eqs. (4) and (6).

が1.78Å(約1.8Å)と計算されるのでSUM=1.93+1.78 =3.71Åとなる.このように $X=O^{2-}$ と仮定した場合には YがH₂O, OH¹⁻のどちらの場合でもSUM値は3.9Å以下 になると言えよう.この結果は4UB6A(a)のXFEL構造 を $X=O^{2-}$, Y=H₂OあるいはOH¹⁻と帰属することは困難 であることを示す.

すでに豊田研究報告³⁻⁵⁾で紹介したようにPantazis ら⁴⁵⁾はX=O²⁻, Y=OH¹⁻の構造が, BatistaらはX=O²⁻, Y=H₂Oの構造³⁷⁾が,真のS₁状態の構造であると提案 しX=OH¹⁻の場合はS₀状態の構造に相当すると結論し ている. 表12に極最近のPantazisら⁴⁰⁾による構造最適化 計算結果を纏めた.表12よりX=O²⁻,Y=OH¹⁻と仮定し た場合,(4433)の原子価状態ではSUM値は3.71Åであ り、(3443) でも Mn (III)_a イオンの e_g 軌道が垂直型 (vertical; v) なので3.8Å程度となることが解る. 一方, 筆者 らQM (Model V)/MM計算では水平型 (holizontal; h) なのでMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎結合距離が約2.1Åなるが, Mn (N)_b-O₍₅₎結合距離が1.76ÅなのでSUM値は3.8Åに留ま る. さらに, Batistaらの提案に従いX=O²⁻, Y= H₂Oの 仮定を設定しても表12よりこの傾向は変わらない. 今 回のXFEL構造における4UB6aで2.3ÅのMn(II)_a-O₍₅₎ 結合距離が2.1Åにまで短くなり(この場合には表9に示 したようにMn_a-Mn_b距離は約2.8Åとなる), 2.0ÅのMn (Ⅲ)_b-O₍₅₎結合距離が1.8Åにまで短くなれば彼らの提案 に合致する条件に近くなる. 1.95Åの分解能を持つ XFEL (Okayama) 構造¹⁾の実験誤差は最大0.2Å程度あ り得るとすれば理論的にはその可能性が皆無とは言え無 いであろう. 筆者らはすでに高分解能XRD (Osaka) 構 造における実験誤差を考慮して, X=O²⁻, Y=H₂O (ある いはOH¹⁻) およびX=Y=OH¹⁻の構造の可能性を提案し 詳細な理論計算を実行して来た.³⁰⁻³²⁾ 今回の1.95Åの分 解能を持つ XFEL (Okayama) 構造¹⁾では S₁状態を考え る限りX=O²⁻と帰属する事には無理があることが解る.

逆説的ではあるがPantazis ら⁴⁶⁾は今回のXFEL構造は S_0 状態に相当するのではないかとの疑問を呈している. 今後1.5Åを切る高分解能のXFEL構造が得られた場合の結果が楽しみである.

表11に示したようにX=OH と仮定し原子価状態を (3443) と設定した場合, Mn(Ⅲ)_aイオンのe_a軌道が垂 直(v) な場合にはMn(Ⅲ)_a-OH₍₅₎結合距離が2.0~2.1 (Å), Mn(IV)_b-OH₍₅₎結合距離が1.9~2.0(Å)の範囲に収 まるのでその和 (SUM) は3.9~4.1(Å)となる. 一方, e_a軌道が水平(h)な場合にはMn(Ⅲ)_a-OH₍₅₎結合距離が 2.2~2.3(Å)まで伸びるのでその和 (SUM) は4.1~4.3 (Å)となる. 前述のUB3LYP-D(3)/Basis set II計算で (3443) およびX=Y=OH と仮定した場合, Mn(Ⅲ)_a-OH₍₅₎, Mn(W)_b-OH₍₅₎結合距離は2.344, 1.964(Å)となる のでSUM=2.344+1.964=4.308となり丁度このタイプ に当てはまることが解る. さらに4UB6aの構造では対 応する距離は2.30, 2.01(Å)なのでSUM=2.30+2.01 =4.31(Å)となりUB3LYP-D(3)/Basis set II計算値と良 く整合している.従って「4UB6a構造は原子価状態が (3443) でありO₍₅₎サイトがプロトン化 (X=OH⁻) され た構造である」¹⁾と帰属することには無理がない.一方, 4UB6Aの構造ではこれらの値は2.32, 2.17(Å)なので SUM=2.32+2.17=4.49(Å)となり4.3Åより0.2Å長く なっている.この原因を「1.95Åの分解能のXFEL構造 にはこの程度の誤差は容認される」と解釈すれば, 4UB6A(a)の構造は共にS(1)状態の構造と帰属しても問 題がない.

一方、Pantazis ら⁴⁶⁾ らも X=Y=OH⁻と 仮定した場合 の構造最適化を実行し2種類の構造を得ているが表12に 示すように Mn (III)_a-Mn (III)_b距離が3.16, 3.05 (Å) となり、 L型 および C_L型の特徴を示し、Berlin XRD、Berlin EXAFS (表10) と対応する構造と帰属される.これら の構造でも SUM=R (Mn (III)_a-OH₍₅₎) + R (Mn (III)_b-OH₍₅₎)

1		- 5				
Distances	$S_0(3_v3_h43)^{a)}$	$S_0(3_h 433)^{a}$	$S_0(3_v3_h43)^{a}$	$S_0(3_h 433)^{a)}$	$S_0(3_h3_h43)^{b)}$	$S_0(3_v3_v43)^{b}$
(X, Y)	R(OH, OH)	R(OH, OH)	R(OH, H ₂ O)	C_{R} (OH, H ₂ O)	C _R (OH, H ₂ O)	R(O, H ₂ O)
Mn _a -Mn _b	2.961	2.931	2.935	2.944	2.92	2.71
$(Mn_a - Mn_b)^{c)}$	$(2.71)(2.90)^{d}$	(2.79)	$(2.71)(2.89)^{d}$	(2.84)	(2.84)	(2.72)
Mn_b-Mn_c	2.810	2.898	2.796	2.911	2.77	2.80
Mn_c-Mn_d	2.789	2.869	2.797	2.872	2.72	2.75
Mn_b - Mn_d	3.372	3.339	3.380	3.329	3.26	3.33
Mn_a - Mn_d	5.192	5.241	5.156	5.307	4.92	4.90
Mn _a -X	2.002	2.161	2.003	2.263	2.26	1.88
Mn_b -X	2.381	1.991	2.362	1.962	2.29	1.80
Mn_d -X	3.367	3.152	3.310	3.112	2.76	3.05
SUM	4.383	4.152	4.365	4.225	4.55	3.68
x	$-0.18 (0.20)^{d}$	-0.02	$-0.18(0.18)^{d}$	0.08	0.08	-0.30
$(Mn_d X)^{(c)}$	(3.06)	(2.90)	(3.06)	(2.80)	(2.80)	(3.18)
$(Mn_a - Mn_d)^{c}$	(4.88)	(4.99)	(4.91)	(5.00)	(4.96)	(5.03)

Table 13. The Mn-Mn and Mn-X distances (Å) for the CaMn₄O₅ cluster in the S₀ state of oxygen evolving complex (OEC) of
photosystem II revealed by DFT a_0

^{a)}ref. 46, ^{b)}QM(Model V)/MM, ^{c)}Estimated values by eqs. (4) and (6), ^{d)}Estimated values by replacing the Mn_a -X distance with Mn_b -X distance in eqs. (4).

の値は4.34, 4.49(Å)となりXサイトのプロトン化の特 徴を示している. さらに, 4UB6Aの構造で $Mn(\mathbb{N})_{b}$ -OH₍₅₎距離が0.2Å伸長した原因を $Mn(\mathbb{N})_{c}$ イオンが $Mn(\mathbb{II})_{c}$ イオンに還元された (3_k433)原子価状態を持つ $S_{(0)}$ 状態の生成に対応させたとすると, $Mn(\mathbb{II})_{c}$ - $Mn(\mathbb{II})_{d}$ 距離 は約2.9Åに伸びる思われるので, 4UB6Aの構造とは整 合しなくなる (表13参照).

光合成水分解(Kok)サイクルにおけるS₍₁₎状態の原 子価状態を(3344)と帰属するのは困難であるが、その 手前のS₍₀₎状態でX=OHの場合にはMn(N)_bイオンが Mn(Ⅲ)_bイオンに還元された(3343) 原子価状態が可能 になる.表11に示したようにこの場合にもe。軌道の向 きにより幾つかの場合が出てくる.本稿では4UB8A(a) のXFEL構造との関連でMn(Ⅲ)イオンの持つe。軌道が Mn(Ⅲ)_a-O₍₅₎結合およびMn(Ⅲ)_b-O₍₅₎結合の方向を向いて いる(3_h3_h43) 原子価状態を考察する. S₍₁₎状態の原子 価(3_h443)とS₍₀₎状態の原子価(3_h3_h43)の相違はMn_b イオンの原子価がⅣ価からⅢ価に還元されている点にあ り, その結果Mn(III)_b-OH₍₅₎結合距離がS₍₀₎状態ではS₍₁₎ 状態に比較して0.2Å程度伸びる可能性がある.従って 原子価 (3_h3_h43) 状態では $Mn(II)_a$ -OH₍₅₎および $Mn(IV)_b$ -OH₍₅₎結合距離の和(SUM)も表11に示したように4.4 ~4.6(Å)と長くなる可能性が出てくる. この可能性を検 討するために、X=OH,Y=H₂Oと仮定し原子価状態を (3343) と設定し前述のOM (Model V)/MM計算を実 行すると、表13に示したようにこれらの距離は2.26 (約2.3Å), 2.29(Å)(約2.3Å) でありSUM値は2.26+ 2.29=4.55(Å)(約4.6Å)に成る事より、理論予想は妥 当であることが理解される.一方,QM (Model V)/ MM計算による最適構造でのMn_a-Mn_b, Mn_b-Mn_c, Mn_c-Mn_d, Mn_b-Mn_d, Mn_a-Mn_d 距離は2.92, 2.77, 2.72, 3.26, 4.92(Å)となり Rule Iaを満足し、表7に纏めたS₍₁₎状態 におけるMn-Mn距離と大きく変わらない値が得られた.

この結果、XFEL実験を行なう前の結晶の $S_{(1)}$ 状態に実際には $S_{(0)}$ 状態の成分が少し混じっていたとしてもMn $(IV)_b$ -OH₍₅₎結合距離が少し伸びるだけでCaMn₄O₅クラスターのTopological構造は変化しないことが解る. 従って、4UB6AのXFEL構造には実験誤差に加えて実験前から少量の $S_{(0)}$ 状態の混入がある可能性を除くことは理論的には困難である.SACLAによるXFEL結晶構造解析では構造決定と同時にMnイオンの原子価状態も測定出来る装置が未だ併設されてないので今後のこの点の進展が期待される.

4UB8A(a)のXFEL構造ではMn_b-OH₍₅₎結合距離が 2.32 (2.30) (Å) と伸びており, Mn_a-OH₍₅₎ 結合距離も 2.38 (2.33) (Å) なので、其の和 (SUM 値) も 2.32 (2.30) +2.38 (2.33)=4.70 (4.63) (Å) になる。従って、1.95Å の分解能で実験誤差を全く含まないと仮定すれば 4UB8A(a)構造は理論的には(3_h3_h43)の原子価状態を 持つS₀₀状態の特徴を備えていると言える.恐らく高分 解能XRD構造²⁾の放射線損傷の可能性を主張してきた グループはこの点を強調して今回の1.95Åの分解能の **XFEL**構造¹⁾は**S**₍₀₎状態が混入しているとの見解を打ち 出す可能性が残されている。 事実極最近のPantazisら⁴⁶⁾ の見解はその一例であり、表13に示すようにXFEL構 造はX=Y=OH と仮定した場合のS₍₀₎構造の可能性を示 唆している.特に原子価状態を(3,3,43)と設定した場 合 Mn (Ⅲ)_a-OH₍₅₎, Mn (Ⅲ)_b-OH₍₅₎ 結 合 距 離 が 2.00, 2.38 (Å)となるのでSUM=4.38となりXFEL構造と矛盾し ない. しかし, Mn(Ⅲ)_a-OH₍₅₎距離がXFEL構造より0.3Å 程度短くなる必要があり実験誤差の範囲を超えてしま う.一方,原子価状態を(3,433)と設定した場合には対 応する距離が2.16, 1.99(Å)となるのでSUM=4.15とな りXFEL構造に内在しうる0.2(Å)の誤差を仮定すれば 問題はない.しかしこの場合にはMn_d-Mn_d距離が約 2.9ÅとなりXFEL構造と整合しなくなる.

以上のようにPantazis ら⁴⁶⁾の意見に従いS₀₀構造を仮 定した場合でもXFEL構造との整合性は十分ではない. 従って、4UB8A構造のSUM値が理論値を超えているこ とも考慮すれば4UB8A(a)構造のMn_b-OH(5)結合距離に はかなりの実験誤差が含まれている可能性は否定出来な い. 筆者には結晶の品質やXFEL実験の詳細が解らない のでこれ以上の議論は不可能である. さらに, 4UB8A構 造のSUM値をSul状態に対応する4.3のレベルに下げよ うとすれば実験誤差の範囲の限界に近づくので、4UB8A 構造にはMn(Ⅲ)_b-OH₍₅₎結合距離の長くなる (3_b3_b43) 型 S₍₀₎状態の成分がある程度混入している可能性も否定出 来ない.残念ながら理論計算では実験誤差の範囲を推算 することは不可能なので4UB8A(a)構造におけるS₀₀成 分の割合を確定することは出来ない. 今後1.5Åを切る 高分解能のXFEL構造が望まれる所以である.しかし, (3_h3_h43)型S₍₀₎成分の混入があったとしても表13に示 したようにMn-Mn, Mn-Ca距離は大きく変化しないの でPSIIのOECにおける $CaMn_4O_5$ クラスターのTopological 構造は4UB8A(a) 構造と4UB6A(a) 構造で同一 と考えられる. 実際, 菅, 秋田, 沈らは4-isomersの平 均値をXFEL構造として議論を進めている.¹⁾ XFEL構 造の分解能が1.95Åであることを考慮すれば妥当な取 り扱いであると思われる.従って、XFEL構造は今後 の理論計算の出発点として広く利用されるものと思わ れる.

80

3.5 Mn(III) イオンの Jahn-Teller 効果と軌道の自由度 前節ではJahn-Teller (JT) 効果を基礎にCaMn₄O₅クラ スターにおける Mn_a-O₍₅₎-Mn_d結合の構造対称性(SSB) を議論した. ここではJT効果の寄与を分子軌道のレベ ルにまで立ち戻って考察してみよう.^{47,48)} CaMn₄O₅クラ スターの原子価状態を(3443)と設定すると, Mna, Mn_dイオンはⅢ価になるのでJT効果により不対電子の 入っているe,軌道(3doと表現する)をMn_a-X-Mn_a結 合に向けた場合、Xサイトのp軌道には2電子が占有さ れているので、図9に図示したように $d\sigma(e_e)$ -p σ -d $\sigma(e_e)$ 型の3中心型分子軌道に4電子が配属される電子構造に なる. dσおよびpσ軌道の対称性から結合性 (bonding) の安定な分子軌道は反対称性(A)の位相を持ち,非結 合性(nonbonding)の分子軌道は対称性(S)の位相 を, さらに反結合性 (antibonding) の分子軌道は反対 称性(A)の位相を持つ事が理解される.従ってもしX サイトに軌道半径の大きい3p(4p)軌道を持つ硫黄原子 (セレン) などの架橋配位子が存在する場合には強い結 合性軌道が形成され、Mn_a-X-Mn_d結合は安定な3中心4 電子結合となり中心対称性を満たした構造 (Central; C) が得られると予想される. さらに, Mnイオンを4do (5do)軌道を持つ第二,第三周期の遷移金属イオンに置 換してもd軌道半径が大きいので安定な3中心4電子結



図9 CaMn₄O₅クラスターの構成するMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎-Mn(Ⅲ)_a結合の 結合性,非結合性,反結合性分子軌道の概念図(上図).この 系ではHOMOである非結合性とLUMOである反結合性軌道 のHOMO-LUMOギャップが小さいのでその混合によりMn (Ⅲ)_a,Mn(Ⅲ)_aサイトに対称性の破れた局在化した軌道が現れ, それらにスピンが一個ずつ入るのでビラジカル構造が得られ る(下図).この状態では反結合性軌道に電子が染み出してい ることになるのでMn(Ⅲ)_a-O₍₅-Mn(Ⅲ)_a結合はlabileになり図 5に示す構造変形が容易になる.

合が形成され遷移金属イオンの持つスピンの自由度も消 滅し非磁性の結合状態になると思われる.

然し乍ら、Mn_a-O-Mn_a結合の場合にはMnイオン、酸 素ジアニオン共にイオン半径が小さいので図9に示した ようにHOMOである非結合性(nonbonding)分子軌道 とLUMOである反結合性(antibonding)分子軌道のエ ネルギーギャップが小さくなる. すでに豊田研究報 告³⁻⁵⁾で触れたようにこのような状況では電子反発効果 が無視出来なく成る結果HOMO-LUMO間の自発的 mixing(混合)がおこり、図9に示したように左右の Mnイオンに局在した対称性の破れた軌道が得られる. さらにこれらの軌道に不対電子が一個づつ入る状況にな りスピンの自由度が無視出来ない開殻電子状態になる. またHOMO-LUMO 混合により 反結合性 (antibonding) 分子軌道に電子が染み出した結果3中心4電子結合が弱 くなり、Mn_a-O-Mn_a結合もlabileになると言えよう. 従って、Mn_a, Mn_dイオンの配位場の微妙な違い(非対 称性)により図5に示したC_R, C_L構造が得られると言え よう.しかし、3中心4電子結合様式を保持する限り対 称性の破れは弱く、SSBパラメター (δ) も小さいと言え る. 表7のDFT計算結果はこの理論的予想を支持する.

evolving complex (OEC) of photosystem in revealed by DF1						
0.8 pt	$S_2(4443)^{a}$	$S_2(3444)^{a}$	$S_2(4443)^{b)}$	S ₂ (3444) ^{b)}		
(X, Y)	$R(O, OH(H_2O))$	$L(O, OH(H_2O))$	$R(O, OH(H_2O))$	L(O, OH(H ₂ O))		
Mn _a -Mn _b	2.756 (2.738)	3.133 (3.116)	2.75 (2.73)	3.14 (3.12)		
$(Mn_a - Mn_b)^{c)}$	(2.72 (2.72))	(3.14 (3.15)	(2.71 (2.70))	(3.13 (3.13))		
Mn_b-Mn_c	2.798 (2.784)	2.765 (2.767)	2.78 (2.76)	2.76 (2.73)		
Mn_c-Mn_d	2.803 (2.812)	2.752 (2.755)	2.73 (2.75)	2.70 (2.71)		
Mn_b-Mn_d	3.399 (3.406)	2.889 (2.879)	3.37 (3.34)	2.88 (2.86)		
Mn_a - Mn_d	5.066 (5.092)	5.017 (5.046)	4.92 (4.95)	4.97 (4.97)		
Mn _a -X	1.874 (1.862)	3.169 (3.195)	1.82 (1.80)	3.14 (3.13)		
Mn_b -X	1.850 (1.858)	1.895 (1.887)	1.83 (1.85)	1.87 (1.85)		
Mn _d -X	3.239 (3.277)	1.866 (1.873)	3.14 (3.18)	1.85 (1.85)		
SUM	3.724 (3.720)	3.761 (3.760)	3.65 (3.65)	3.72 (3.70)		
x	-0.31 (-0.32)	0.99 (1.02)	-0.36 (-0.38)	0.96 (0.95)		
$(Mn_d - X)^{c)}$	(3.19 (3.20))	(1.89 (1.86))	(3.24 (3.26))	(1.92 (1.93))		
$(Mn_a-Mn_d)^{c)}$	(5.02 (5.01))	(5.04 (5.04))	(5.02 (5.03))	(5.04 (5.05))		

Table 14. The Mn-Mn and Mn-X distances (Å) for the CaMn₄O₅ cluster in the S₂ state of oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II revealed by DET^a

^{a)}ref. 46, ^{b)}QM(Model V)/MM, ^{c)}Estimated values by eqs. (4) and (6).

一方, Mn_a, Mn_dイオンのどちらかのe_s軌道が垂直方 向を向いた場合にはMn(Ⅲ)_a-O-Mn(Ⅲ)_a結合は3中心3電 子系となり, Mn(𝒫_a-O-Mn(𝔅)_a結合あるいはMn(𝔅)_a-O-Mn(Ⅳ)_a結合と本質的に変わりがない状態になる.こ の場合にはMn-O一重(配位)結合と局在スピンに分離 した結合状態, $(Mn_a - O \cdot Mn_d)$ あるいは $(Mn_a \cdot$ O-Mn_d)、に落ち込んでしまうので対称性の破れが大き くなりで図5に示したSSBパラメター(δ)の大きいR あるいはL構造が得られると言えよう. 実際, S₍₂₎状態 になると2つのMn(Ⅲ)イオンのどちらがMn(Ⅳ)に酸化 され. (4443) あるいは (3444) の原子価状態が実現さ れるので、RあるいはL構造が実現される.²³⁾表14に Pantazis ら⁴⁶⁾および筆者らのS₍₂₎状態のDFT計算結果を 纏めた.表14より計算結果は理論的予想を支持してい る. このようにMn_a-O-Mn_a結合の構造対称性の破れ (SSB)には第一周期遷移金属イオンの特性を反映して3 中心結合がlabileとなりMn(Ⅲ)イオンのJahn-Teller効果 が重要な役割をしていることが理解されよう.

以上の結果を纏めるとPSIIのOECに存在する CaMn₄O₅クラスターの1.95Åの分解能のXFEL構造に S₍₀₎成分の寄与がある場合でもMn_b-OH₍₅₎結合距離が少 し伸びるだけで,Mn_a-OH₍₅₎およびMn_a-OH₍₅₎結合距離 やRule Iaを満たすMn-Mn距離は大きく変化しないので 「1.95Åの分解能のXFEL構造は図5に示したS₍₁₎状態に おける対称性の破れた構造の中でもC₈構造に相当する」 と結論される.C₈構造が得られる原因は図8,9に示した Mn(II)イオンのJahn-Teller (JT)効果である.C₈構造 ではMn(II)_a-O₍₅₎結合は3ARC,3WU2,4UB6(8)と精密 化が進むにつれ2.5,2.4,2.3(Å)と短くなって来ているの で今後解像度の向上の結果2.2(Å)程度になりMn_a-Mn_b 距離も2.8(Å)程度になる可能性は残されている.さら にXFEL構造¹⁾は高分解能XRD構造²⁾を5%程度縮小し た形に近いので,定性的には両構造は同じ「歪んだ椅子 構造」と称されるtopological構造(JT構造)を持って いると結論される. 一方, X=O(5) サイトが脱プロトン 化(あるいはYサイトへのプロトン移動)して酸素ジア ニオンに成った場合にはMn(Ⅲ)_a(Mn(Ⅲ)_d)イオンのJT効 果の方向が変化してMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎(Mn(Ⅲ)_a-O₍₅₎) 配位一 重結合が形成され残りの不対電子が $Mn(II)_d$ ($Mn(II)_a$) イオンに局在するので、即ちMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎(Mn(Ⅲ)_d-O₍₅₎) 結合は収縮しMn(Ⅲ)_a-O₍₅₎(Mn(Ⅲ)_a-O₍₅₎)結合が伸長する ので,図5に示した右(左)側が開いたR(L)構造,即 ち, topological的に異なる(結合様式が異なる)クラス ター構造が得られると言えよう.従って両構造の相違は 図9に示したように対称性の相違に基づく質的なもので あり計算手法の相違による定量性の問題ではないことも 理解される。筆者らの計算ではプロトン移動後の最適化 構造(X=O²⁻;Y=H₂O)は原子価状態を(3443)と仮 定してもR型の特徴を持ちBerkeleyグループのEXAFS 構造³⁹⁾とよく整合 (式3c参照) している. さらに, EXAFS 構造によるMn-Mn距離の中で最長の2.8ÅをMn_a-Mn_b 距離に帰属した「並び変えたEXAFS構造」²⁵⁾の場合には 表9に示したようにXFEL構造¹⁾と同様にC_R構造(図5 参照)が得られ両構造間に大きな相違は無くなる.この ように理論計算は、CaMn₄O₅クラスターのXRD, XFEL およびEXAFS実験結果を理解するための基本概念と最 適化構造を与える.一方,図5に示したポテンシャル面 や対称性の破れた構造間の相対安定性の定量的議論に関 しては postDFT レベル (例えば CCSD(T)⁴⁹⁾, DMRG⁵⁰⁾) の高精度計算が不可欠であり今後の理論的課題である.

4. おわりに

4.1 強相関電子系の特徴を示す CaMn₄O₅クラスター すでに豊田研究報告³⁻⁵⁾でもふれたが、PSII系におけ る CaMn₄O₅クラスターでは3d 電子系の特徴である電子 間反発効果が無視できなく物理的には強相関電子系とし ての取り扱いが必要になる.一般に強相関電子系では図 10に示したようにスピン、電荷、軌道の自由度のみな らず酸素原子などの原子の運動の自由度も大変重要であ る.^{47,48)}CaMn₄O₅クラスターは4個のMnイオンを含み, Mnイオンの持つ局在3d電子のスピンが平行に整列して いるのでクラスター形成による局在スピン間の有効交換 相互作用により8個の異なるスピン配列構造が可能とな りスピン自由度が重要となる.¹⁹⁾ さらに、CaMn₄O₅クラ スターが式(1)で表される水分解反応の触媒作用を発 現するには4電子酸化(4ホールの蓄積)が必要²¹⁾と成 るので4個のMnイオンは種々の混合原子価状態を取る 必要があり電荷の自由度もその電子状態の解明に大変重 要な役割を果たす.22)しかし、スピンおよび電荷の自由 度が確定してもCaMn₄O₅クラスターに含まれるMn(Ⅲ) イオンの場合には本稿で詳細に議論したようにe。軌道の 関与する Jahn-Teller (JT) 効果が無視出来なく, 軌道の 向きに関する自由度も大変重要な役割をする事が理解さ れよう.スピン,電荷,軌道の自由度は強相関電子系の 物性発現⁴⁷⁾において大変重要であったがPSIIのOECに おけるCaMn₄O₅クラスターなどの遷移金属酵素系の触 媒機能発現においても極めて重要であることが結論され る. CaMn₄O₅クラスターではMn(III)_a-O₍₅₎-Mn(III)_a結合 がlabileであるためO(5)サイトの原子の運動障壁が小さ く,図5に示したC_R構造からC_L構造への変換は容易で あると思われる. しかし, CaMn₄O₅クラスター構造の 変化はその周りの水素結合ネットワークの運動と連動し ているので局所構造の相対安定性はこれらのチャンネル

82



図10 強相関電子系 (strong correlation electron system; SCES) におけるスピン,電荷,軌道,原子の運動(振動)の自由度. 光合成システムII(PSII)の酸素発生サイト(OEC)に存在 するCaMn₄O₅クラスターはSCESの典型例であるのでこれ らの自由度の変化がその触媒機能発現に重要な役割を果た す.特に,太陽光を利用した光合成系では一電子励起によ り生成した電子,およびホールが水分解反応のトリガーに なるので酸化還元などの一電子過程が重要となり開殻系と しての取り扱いが必要と成る.本稿でも,スピン状態,混 合原子価状態,Mn(III)イオンのJahn-Teller効果などが水分 解反応に多様な役割を演じることの一端を紹介した.



図11 光合成システムII (PSII)の酸素発生サイト (OEC)の(1) 構造モデル,(2)システムモデル,(3)動的モデル.
(1)の段階ではOECにあるCaMn₄O₅クラスターの構造解 明が主要な問題になる(本総説もその一例).(2)の段階に なるとCaMn₄O₅クラスターに連結するプロトン輸送,水導 入,電子移動になどに関するチャンネルから構成されるシ ステム構造の解明が主要な問題になる.(3)の段階になる と水分解反応の触媒反応サイクルがシステム構造の動的挙 動によりどのように進行するか解明することが問題になる.
現在,XRD構造,XFEL構造が得られたことより(2)の 段階の理論的研究が視野に入って来ている.現在これらの 段階に対応して種々の理論化学的手法が開発されている. また,必要とされる計算機の開発も進展しているので当該 分野の研究の発展が期待される.

構造を取り込んだシステムモデルのQM/MM計算によ る解明が不可欠である.³²⁾ さらには式(1)の水分解反応 の解明にはQM/MMレベルの計算による静的構造最適 化のみならず今後は図11に示したようにQM/MM/MD 計算により動的構造変化の研究が不可欠となるであろ う.従って,図5に示したようにCaMn₄O₅クラスター では原子の運動の自由度も大変重要であり研究が進むに つれて益々強相関電子系としての特徴が顕著になって来 たと言えよう.^{47,48)} 今後強相関電子系の量子化学を基盤 にした「生体機能量子化学」の発展が期待される.

4.2 おわりに

この総説を書きながら筆者の脳裏に浮かんだのは 1987年当時の高温伝導導銅酸化物 Ln_2CuO_4 の発現機構 のことであった.この物質を発見したMullerの作業仮 説⁵¹⁾は Ln_2CuO_4 を構成するLa(II)イオンの2価Sr(II)イ オンによる部分置換により電荷のバランスを保持するた めにCu(II)が生成されるのでCu(II)イオンに固有の Jahn-Teller (JT)効果が消滅することが期待され、その 結果大きな格子変形(物性ではphononと呼ぶ)が誘起 され高温超伝導に必要な電子-格子(electron-phonon) 相互作用が得られるというシナリオであった.⁴⁷⁾その後 Ln_2CuO_4 系ではCu(II)に存在する局在スピンが反強磁 性を示すことが発見されスピンの自由度の重要性も認識 されるようになり,⁵²⁾最終的には図10に示すように軌 道,電荷,スピンの自由度の重要性が確定し,高温超伝 導発現機構もこれら自由度に立脚した精緻な理論体系と して発展している.さらにRMnO₃系と略記されるMn 酸化物でもR(II)価イオンを部分的にSr(II)イオンで置換 すれば部分的にMn(II)イオンがMn(IV)イオンに酸化さ れるので新たに導入されたホールが巨大磁気抵抗などの 新規物性発現を可能にする.⁵³⁾一方,光合成PSII系では 式(1)に示したように光誘起電子移動によりCaMn₄O₅ クラスターに導入されたホールが水分解反応を触媒して いるわけである.このように強相関電子系の物性発現と 触媒機能発現には図10に示した4自由度の視点からみれ ば共通の原理が内在するように思われる.⁴⁸⁾

すでに豊田研究報告³⁻⁵⁾でもふれたが、自然は図10に 示した4自由度に関する「対称性を破る」ことにより自 在に水分解に必要なCaMn₄O₅クラスターのスピン,電 荷, 軌道状態を作り出し, 原子の運動, 即ち酸素-酸素 (O-O) 結合形成を実現しているように思える.本稿で 紹介したように今回のXFEL実験は式(1)に示した水 分解反応サイクルにおけるS1状態の構造を確定した.す でに、フェムト秒セカンドの時間分解能を有する XFEL 実験により不安定中間状態に相当するS2およびS3状態 の構造についても幾つかの先駆的成果^{16.17)}が報告されて いるが分解能が悪く分子レベルの詳細な議論を進めるに は未だ不十分な状況と言える.しかし、すでに理論計算 によるこれらの実験結果の解析がBatistaらにより進め られおり、今後の展開が期待される.54⁾ さらに水分解反 応の遷移状態であるS4状態の解明には理論計算が必須で ある. 今後図11に纏めたようにPSIIのOECにおける時 間依存反応過程の実験および理論計算の協同により CaMn₄O₅クラスターを触媒とする水分解過程の動的機 構の解明が進展することが期待される. そのためには膨 大な多階層連結計算(QM/MM/MD)⁵⁾が必要となるが それを可能にするソフトウエアの開発やハードウエアの 開発55)が進展しているので今後の展開が楽しみである.

謝 辞

本総説を書くにあたり種々の議論をしていただいた数 多くの先生方に心よりお礼申しあげます.本稿の内容の 一部はすでに原著論文として発表されている^{56,57)}。しか し、XFEL法による構造解析はまさに現在進行中の技術 であり今回のXFEL構造に関する小生らの解析結果に関 しては勉強不足のために今後大きな間違いが指摘される 可能性がありうる.本稿の内容に関して全ての責任は筆 者(山口)にある事を明記しておきたい. 文 献

- M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.-R. Shen, *Nature*, **517** (2015) 99.
- Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, 473 (2011) 55.
- 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告書 66, (2013) 1.
- 4) 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介,
 豊田研究報告書 65, (2012) 9.
- 5) 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告書 64, (2011) 37.
- J. Yano, Y. Pushkar, P. Glatzel, A. Lewis, K. Sauer, J. Messinger, U. Bergmann, V.K. Yachandra, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 14974.
- J. Yano, J. Kern, K.-D. Irrgang, M.J. Latimer, U. Bergmann, P. Glatzel, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, K. Sauer, J. Messinger, A. Zouni, V.K. Yachandra, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102** (2005) 12047.
- 8) P.E.M. Siegbahn, Photochem. Photobiol., 511 (2011) 138.
- S. Luber, I. Rivalta, Y. Umeya, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, G.R. Brudvig, V.S. Batsita, *Biochemistry*, 50 (2011) 6308.
- N. Cox, L. Rapatsky, J.H. Su, D.A. Pantazis, M. Sugiura, L. Kulik, P. Dorlet, A.W. Rutherford, F. Neese, A. Boussac, W. Lubitz, J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 3635.
- A. Galstyan, A. Robertazzi, E.W. Knapp, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 7442.
- 12) P. Gatt, S. Petrie, R. Stranger, R.J. Pace, Angew. Chem. Int. Ed., 51 (2012) 12025.
- R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, J. Hajdu, *Nature*, **406**, (2000) 753.
- H.N. Chapman, P. Fromme, A. Barty, T.A. White, R.A. Kirian, A. Aquila, M.S. Hunter, *Nature*, 470 (2011) 73.
- S. Boutet, L. Lomb, G.J. Williams, T.R.M. Barends, A. Aquila, R.B. Doak, U. Weierstall, *Science*, 337 (2012) 364.
- 16) J. Kern et al, Proc. Natl. Acad. Sci., 109 (2012) 9721.
- 17) C. Kutpitz et al., Nature, 513 (2014) 261.
- 18) K. Hirata et al, Nature methods, 11 (2014) 734.
- K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **506** (2011) 98.
- 20) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **511** (2011) 38.
- T. Saito, S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, Y. Takano, Y. Shigeta, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, M. Shoji, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **112** (2012) 253.

22) S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **112** (2012) 321.

84

- 23) H. Isobe, M. Shoji, S.Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, *JCS Dalton Transaction*, **41** (2012) 13727.
- 24) S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **64** (2012) 121.
- 25) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, M. Shoji, Y, Umeya, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, *Int. J. Qunat, Chem.*, **113** (2013) 453.
- 26) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, T. Saito, K. Kanda, Y, Umeya, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, M. Shoji, Y. Shoshioka, *Int. J. Qunat. Chem.*, **113** (2013) 525.
- 27) S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, K. Nakata, Y. Umeya, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura, K. Yamaguchi, Proceeding of the 15th International Congress on Photosynthesis, (2013) p250.
- 28) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 1831.
- 29) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, M. Shoji, H. Isobe, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamada, M. Okumura, *Mol. Phys.*, **112** (2014) 485.
- 30) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, H. Mino, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 11911.
- M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, T. Nakajima, K. Yamaguchi, *Mol. Phys.*, **113** (2015) 359.
- 32) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, T. Nakajima, K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.* **70** (2015) 213 (89pages).
- 33) K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, *Appl. Quant. Chem.* (V.H. Smith *et al*, Reidel, 1986) 155.
- 34) M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.*, 181 (2010) 1477.

- 35) J. Wang, R.M. Wolf, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, D.A. Case, J. Comp. Chem., 25 (2004) 1157.
- 36) P.E.M. Siegbahn, Chem. Eur. J., 14 (2008) 8290.
- 37) I. Rivalta, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **16** (2012) 11.
- 38) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, J. Comp. Chem., 32 (2011) 1456.
- G. Glockner, J. Kern, M. Broser, A. Zouni, V. Yachandra, J. Yano, J. Biol. Chem., 288 (2013) 22607.
- K. Ferreira, T. Iverson, K. Maghlaoui, J. Baber, S. Iwata, Science, 303 (2004) 1831.
- B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature*, 438 (2005) 1040.
- 42) J. Yano, V. Yachandra, Chem. Rev., 114 (2014) 4175.
- H. Dau, A. Grundmeier, P. Loja, M. Haumann, *Phil. Trans. R. Soc.*, **B363** (2008) 1237.
- 44) A. Grundmeier, H. Dau, *Biochem. Biophys. Acta*, 1817, (2012) 88.
- 45) N. Cox, D.A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, Acc. Chem. Res., 46 (2013) 1588.
- V. Kewald, M. Retegan, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, S. DeBeer, F. Neese, D.A. Pantazis, *Chem. Sci. in press.*
- 47) 山口 兆,他 編「物性量子化学入門」(講談社サイエン ティフィク,2004年).
- 48) 山口 兆・榊 茂好・増田秀樹 編「金属錯体の量子・ 計算化学」(三共出版, 2014年).
- S. Ikeda, T. Nakajima, K. Hirao, *Mol. Phys.*, **101** (2003) 105.
- 50) Y. Kurashige, G.K-L. Chan, T. Yanai, *Nature Chem.*, 5 (2013) 660.
- 51) J.G. Bednord, K.A. Muller, Z. Phys. B, 64 (1986) 1986.
- 52) K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L1362.
- 53) Y. Tokura, Rep. Prog. Phys., 69 (2006) 797.
- 54) M. Askerta, J. Wang, G.W. Brudvig, V.S. Vatista, *Biochemistry*, **136** (2014) 16420.
- 55) 平尾公彦「ポスト「京」プロジェクト」(文部科学省, 資料 3, その他資料, 2014).
- 56) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 623 (2015) 1.
- 57) idem. ibid., in press (2015).

ワイヤー分子で連結された金ナノ粒子ネットワークの電子輸送

菅 原 正^{*} 松 下 未知雄^{**} 鈴 木 健太郎^{***}

Electron-transport in Networked Gold Nanoparticles with Wire Molecules

Tadashi SUGAWARA*, Michio M. MATSUSHITA** and Kentaro SUZUKI***

抄 録

Organic-inorganic hybrid networks were constructed by connecting gold nanoparticles with organic wire molecules bearing two thiol groups at both terminals. Electron-transport in these networked structures can be characterized by collaboration between the wire molecule and the nanoparticle which works as a Coulomb blockade. Hence, the conductance of the network was regulated by external stimuli, such as electric, magnetic fields or photo-irradiation when stimuli-responsive wire molecules were utilized. If the conductance of the network exhibits a hysteretic behavior towards the external field, the network can memorize the stimuli in the network comprised of vast numbers of conductive pathways in an epigenetic manner. This circuit may be similar to a neural network rather than silicon-based integrated circuits.

1. はじめに

近年,粒径数ナノメートルの表面をチオールで化学吸着した金ナノ粒子の性質に広く関心が集まっている.多数のナノ粒子をアルカンジチオールで化学吸着して連結すればナノ粒子のネットワークが形成される.筆者(TS)は、チオール化学吸着型ナノ粒子の製法を開発したリバプール大学のベッセル教授とは、分子科学研究所在籍時より、懇意にしていただいているが、物理有機化学者で、カルボニウムイオンやカルベンの反応機構の大家であったベッセル教授が、このような研究を始めたことを知り驚いた.来日の折に伺ったところ、その切っ掛けは、リバプール大学の物理化学の教授であるシェフリン教授との次の会話にあったとのことである¹¹.

- シェフリン「あなた達,有機化学者は,何かもっと面 白いものを合成すべきだ.たとえば脳だ とか」
 - ベッセル「なる程,もっともだ.しかし,もっと易 しいものから始めさせてせてくれないか」

2015年3月16日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー (神奈川大学理学部・東京大学大学院総合文化研究科複雑系 生命システム研究センター)

**名古屋大学大学院理学研究科

****神奈川大学理学部・東京大学大学院総合文化研究科複雑系生 命システム研究センター そこで始まったチオール吸着型金ナノ粒子の製法は, いまや世界中で用いられ,大きな研究分野が拓かれるこ ととなった²⁾.

金ナノ粒子のネットワークが、なぜニューラルネット ワークのモデルになり得るかと、訝しく思う方もおられ よう.近年.チェスや将棋の名人がスーパーコンピュー タと互角の勝負をしたというニュースがよく話題にな る、勝負の際、人間とコンピュータがどのぐらいエネル ギーを使ったかを消費電力に換算して比較すると、世界 チャンピオン (Garry Kasparov, 1963-) はわずか1W であったのに対し、IBMのスーパーコンピュータ (Deep Blue) $k_5 \times 10^4$ Wであったという³⁾. 計算速度, 誤謬 確率、記憶容量のいずれをとっても、スーパーコン ピュータの方が圧倒的に有利であるにもかかわらず,勝 負は互角であった原因は、脳細胞が50×10¹¹個のシナ プスをもつことにあるという.脳のシナプス回路では, 10の1.5兆乗に及ぶon-off組み合わせがあり、それを用 いて先の手を考えている. 仮にそのon-offの組み合わせ をコンピュータで計算したとすると、消費電力は10の 15兆乗Wに及ぶ. 自己組織化で形成されるミクロンサ イズの金ナノ粒子ネットワークには無数の組み合わせが あり, それを演算に利用する手法を開発できれば, チューリングマシーン型コンピュータとは原理が全く異 なるコンピュータを実現する基盤が確立されるのではな いか (図1)⁴⁾.



図1 ニューラルネットワークの概念図 複数の経路からニューロンに入った刺激の和が、ある閾値以上 になると正しい情報と判断され、次のニューロンに伝えられる.

本報告書の目的は,豊田理化学研究所の客員フェロー としてこの2年間で進めてきた,酸化・還元型ワイヤー 分子で連結した金ナノ粒子ネットワークのコンダクタン スの電場制御について報告するものである.なお,これ らの成果を報告する前に,全体像を理解して頂くため に,金ナノ粒子の特異な電子構造や,ネットワークのコ ンダクタンスの特徴ある温度依存性など⁵⁻⁷⁾について, 紙面を割いて説明させていただくこととした.

ワイヤー分子で金ナノ粒子を連結した ネットワークの調製法

有機物の導電機構とその制御への関心は、最近では単 分子レベルにまで到達した.これは走査型トンネル顕微 鏡 (STM) やブレークジャンクションといった計測技術 の進歩に拠るところが大きい^{6.8)}.しかし、これらの計測 法は、基板上での有機分子と電極との接合環境に影響さ れるため、その評価に困難が伴う.そこで、有機分子と 金ナノ粒子の共有結合により形成されるマイクロメート



図2 金電極に金ナノ粒子を介してワイヤー分子で連結した金ナノ 粒子ネットワークの模式図 金製電極(Au記入した四角のブロック)を、金属的電子構造 をもちクーロンブロッケードとて働く金ナノ粒子(粒径4 nm以上)を介し、両端にチオール基をもつ有機分子(ワイ ヤー分子)で連結している。 ルサイズのネットワーク状構造体(金ナノ粒子ネット ワークと呼ぶ;図2)に着目し、当時の研究室の助手で あった泉岡 明博士(現 茨城大教授)と研究を開始し た.その抵抗を計測することで、単分子の電子輸送につ いて知見を得る測定法が注目されている⁶⁾.なお、この ネットワークにおいて金ナノ粒子(粒径4 nm)は、 クーロン障壁(クーロンブロッケード、後述)として作 動することがわかっている.この測定法の利点は、(i) 金ナノ粒子ネットワークが多数の有機分子を含むため、 単分子計測では不可避のバラツキを平均化できる、(ii) マクロスケールの電極を用いながら、分子のトンネル伝 導の情報を引き出せる、といった点にある.

2.1. 金ナノ粒子の電子構造

金ナノ粒子の電子構造は粒子の大きさに依存し、粒径 4 nm以上のナノ粒子は520 nmにプラズモン吸収を示 すことから、金属的な伝導特性を有することがわかる. 金ナノ粒子が電子を一つ注入したときの静電エネルギー の増加分を<u>荷電エネルギー(Uc)</u>といい、単独の金ナ ノ粒子の真空中の荷電エネルギーは式1で表される⁹⁾.

ここで, eは電気素量, Cは静電容量, ε は金ナノ粒子 の周囲の誘電率, ε_0 は真空中の誘電率, rは金ナノ粒子 の半径である. 直径4 nmの金ナノ粒子の真空中での荷 電エネルギーは約360 meVであり, この値を温度に換 算すると4200 Kに相当する. したがって, ナノ粒子に1 電子が輸送されると, ナノ粒子の静電エネルギーは, 室 温程度の熱エネルギー (26 meV) よりはるかに増加す る. したがって, さらに電子を送り込むことはできな い. この現象をクーロンブロッケードと呼ぶ^{9,10)}.

金ナノ粒子がクーロンブロッケードとして働くには、 二つの要件がある.第一に、荷電エネルギーが、熱エネ ルギーよりも十分に大きいこと ($k_{\rm B}T \ll U_{\rm C}$). 直径4 nmの金ナノ粒子は、室温(273 K)のネットワーク内 にあっても、この条件を十分に満たしている.第2は、 金ナノ粒子の周囲の抵抗Rが、「量子化抵抗」より十分 に大きいことである.なお、量子化抵抗は、電子がナノ 粒子の外に漏れ出すのを妨げるのに必要な抵抗であり、 その値は h/e^2 より26 kΩと見積もられる.分子ワイヤー の抵抗が量子化抵抗より小さい場合は、電子が電極ーナ ノ粒子間を非局在化するため、ナノ粒子はクーロンブ ロッケードとして機能しなくなる¹⁰.

2.2. 界面活性材被覆型金ナノ粒子の調製法

リバプール法では、溶液中でオレートイオン (Au(皿)) を金原子に還元し、これらが自己集合化して形成する ナノ粒子を、共存する界面活性剤で取り囲むことで一定



図3 金ナノ粒子の調製

金ナノ粒子の粒径は、粒子を取り巻くリガンドの配位の強さ を反映しており、強いリガンドほど粒径は小さくなる。金イ オンの還元時にチオールが共存した場合の平均粒径は約2 nm であるが、テトラオクチルアンモニウム(TOAB)イオンで 保護されたナノ粒子をチオールで置換すると平均粒径約4 nm のナノ粒子が得られる。 のサイズ以上に生長することを抑えるという方法で、 粒径のかなりそろった金ナノ粒子を得ることができる (図3). なお,粒径は界面活性剤の吸着の強さに依存す ることが知られている¹¹⁾.木村らはリガンドにメルカプ トコハク酸等を用いることで金ナノ粒子からなる結晶を 得ることに成功している¹²⁾.さらに102個の金原子から なるナノ粒子のX線構造解析も行われた¹³⁾.また,佃ら はトリペプチドであるグルタチオンを保護剤として用い ることで、ナノ粒子のサイズ分離法を開拓し、ナノ粒子 がサイズごとに異なる電子構造、物性を示すことを明ら かにし、この分野を大きく発展させた¹⁴⁾.なお、金ナノ 粒子の粒径はX線小角散乱を利用することで比較的容易 に評価できる¹⁵⁾.

2.3. ワイヤー分子の合成

ネットワークを調製するワイヤー分子としては、分子 の両端にチオール基を導入したアルカンジチオールが用 いられていたが、より高いコンダクタンス(抵抗の逆 数)を示す π 共役型のワイヤー分子、たとえば、 α, ω -メ ルカプトオリゴチオフェンが合成され、低温度までコン ダクタンスの測定ができるようになった¹⁶).図4にいく



(b) 1,3-および1,4-ベンゼン誘導体, 1,3,5-ベンゼン誘導体構造をもつ分岐型ワイヤー分子.

つかのα, ω-メルカプトオリゴチオフェンの合成例を示 す.中でも、分岐型のチオフェンワイヤー分子は、単分 子でトランジスタ特性がみられる可能性があり、注目さ れている [茨城大 川田勇三との共同研究].大坪らは、 かなり長いオリゴチオフェンの合成に成功している¹⁷⁾.

2.4. ワイヤー分子による金ナノ粒子のネットワーク 化

2.4.1. チオール基の金表面への化学吸着

チオールのS-H結合やジスルフィドのS-S結合は、金 表面で還元的付加を起こし、金表面に化学吸着する(図 5a).この際、金表面からは3個の金原子当たり1個の電 子が、イオウ原子との結合形成に関与すると考えられて いる、平尾らはバンド計算を行い、S-Au結合は、イオ ウ原子の3py軌道(2電子占有)と、金の6s軌道と5d軌 道(非占有軌道あり)間の重なりで形成される共有結合 であると説明している¹⁸⁾.なお金表面のチオール吸着位 置について、平尾らは最も安定な結合は、[111]面のfcc サイトで形成されるとしたが、他のサイト(hcpあるい はbridge)での結合エネルギーとの差が小さく、他のサ イトの方が安定だとする計算結果もある。

2.4.2. くし形電極の利用

金ナノ粒子ネットワークの抵抗の測定には、くし形電 極が用いられることが多い.たとえば、金製の電極が幅 2 µm、間隙(*L*) 2 µmでくし形状にかみ合って、2 × 2 mm^2 の面積に配置された電極を引き伸ばすと長さ(W) 1 mとなる. その上に均一にネットワークが形成されて いるとした場合,長さ1 mm,電極間間隔0.2 mmの電 極一つと比較すると, $R \propto L/(W \cdot H)$ であるから,厚み が同じとすれば5桁の低抵抗化が期待される(図5b). 24.3. 混合吸着型ネットワーク

オゾン洗浄などで表面を清浄にした「くし形電極」 を、ワイヤー分子のトルエン溶液に浸すと、ワイヤー分 子の片端のイオウ原子と電極表面の金との間に共有結合 が形成され、ワイヤー分子が電極の金表面を覆う. ここ に, 界面活性剤で安定化された金ナノ粒子の分散液を加 えると、金電極と化学吸着したワイヤー分子が、ナノ粒 子に物理吸着している界面活性剤を押し除けて化学吸着 し、さらに金ナノ粒子同士を繋ぐことでネットワークを 形成する。出来上がったネットワークは、分散液から沈 降し、くし形電極上に堆積する. 金製の電極もワイヤー 分子で覆われているので、ネットワークは電極とも連結 されている(図5c). 筆者らが通常用いているくし形電 極(電極間間隔2µm)の場合,電極表面全体にくし形 状の間隙があるため、電極上のどこかにネットワーク化 した金ナノ粒子が堆積すれば、導電特性を計測すること ができる.なお、用いるワイヤー分子や金ナノ粒子の濃 度,溶媒の種類や静置時間などは,試料の特性に応じて 適宜最適化される.



図5 チオール基をもつワイヤー分子の金表面への化学吸着とそのネットワーク化

(a) チオールと金表面の結合形成、(b) 金製くし型電極、(c)くし型電極上に形成された混合吸着型金ナノ粒子ネットワーク、
 (d) 積層形成型均一ネットワーク. 左半分がSiO₂上に形成されたネットワーク化された金ナノ粒子、右半分は金電極.

2.4.4. 積層形成型均一ネットワーク

シリコン基板上にナノギャップ電極(たとえば,電極 幅2µm,ギャップ間隔100 nm)を作製し,ワイヤー分 子のトルエン溶液および,界面活性剤で安定化した金ナ ノ粒子のトルエン溶液に,その電極を交互に浸してはト ルエンで洗浄する操作を繰り返すと,電極表面に,比較 的均一なワイヤー分子で繋がれた金ナノ粒子の層が一層 ずつ成長する.これを何度も繰り返すと,電極間が均一 な金ナノ粒子で繋がれる(図5d).

ナノ粒子ネットワークの電子輸送 3.1. 熱励起トンネリングと協奏的トンネリング (例,チオフェン型ネットワーク)

くし形電極上に形成されたチオフェン型ワイヤー分子 (9量体)(図6a)を用いて,連結した金ナノ粒子ネット ワークの抵抗の温度依存性を測定した.その結果を,ア

レニウスプロット (縦軸はコンダクタンス G/Q^{-1} :抵抗 の逆数)すると、図6bの結果が得られる、コンダクタ ンスの温度依存性は、室温から4Kまでの全温度領域に わたり,式(3)でよく再現されることがわかった⁵⁾.ま ず、ナノ粒子ネットワークのコンダクタンスの高温域を みると、そのプロットは直線的であり、温度依存性は、金 ナノ粒子の荷電エネルギーで支配的される式3の第一項 で表される(熱励起トンネリング 図6d 金ナノ粒子が 一次元に配列した模式図). 温度の低下に伴い, 変領域ト ンネリング (Valuable Range Hopping: VRH) が顕在化 する領域を経て、より低温域(30 K以下)では、式3の 第二項で表される協奏的トンネリング(コトンネリング 図6e)が支配的になる¹⁰⁾. コトンネリングとは, 注目し ている粒子に他の粒子から電子がトンネル効果により飛 び込むのと同時に、その粒子からもう一つの別の粒子に 電子が飛び出す過程をいい、ナノ粒子上での電荷の増減



図6 チオフェン型ワイヤー連結金ナノ粒子ネットワーク(金ナノ粒子が一次元に配列した模式図)の電子輸送の温度依存性
 (a)オリゴチオフェン型ワイヤー分子(9量体),(b)ネットワークのコンダクタンスの温度依存性,
 (c)温度依存性と*I-V*特性の2次元表示,(d)熱励起トンネリング,(e)協奏的トンネリング,(f)荷電エネルギー.

が起こらないため、活性化エネルギーを必要としない. また、コトンネリング域でのバイアス電圧(V)が、熱 エネルギーに対して十分低い場合、コンダクタンスG は、温度Tの二乗に比例して減少する(図6bおよび6c). 一方、コトンネリング域で、電流・電圧特性を測定する と、電流は印加電圧の3乗に比例して増加する(*I-V*³) 図6cの左端の座標軸が*I-V*に対応している.

$$G = \frac{1}{2R_{\rm t}} \exp\left(-\frac{E_{\rm a}}{k_{\rm B}T}\right) + \frac{h}{6\pi^2 e^2 R_{\rm t} E_{\rm a}} \left[(2\pi k_{\rm B}T)^2 + (eV)^2 \right]$$

上記のように式3の右辺第1項は、高温部における熱活性化型の伝導を、第2項は低温部におけるコトンネリングを表現するが、どちらも荷電エネルギーに起因する活性化エネルギー(E_a) と、ワイヤー分子のトンネル抵抗(R_t) という、同じパラメータを含んでいる.このように、ごく少数のパラメータ[金ナノ粒子の荷電エネルギー(U_c) とワイヤー分子のトンネル抵抗(R_t)]で、高温部から低温部までの伝導を再現できることは、この式の妥当性を示している.

3.2. ネットワーク内での荷電エネルギー

単独に存在する金ナノ粒子の荷電エネルギーについて は、前章の1で述べた.ここでは、金ナノ粒子ネット ワークにおける荷電エネルギー(U_c)(図6f)とアレニ ウスプロットで得られる活性化エネルギーに意味につい て考える.ネットワーク中の隣り合った金ナノ粒子は、 それぞれコンデンサーの電極とみなすことができ、着目 しているナノ粒子は、ネットワーク内で周囲の細密充填 された金ナノ粒子と相互作用しているので、周囲の金ナ ノ粒子の影響を同心球型コンデンサーで近似すると、 <u>ネットワーク内の金ナノ粒子の荷電エネルギー</u>は式4で 近似できる¹⁹.

> > 同心球型コンデンサー

ここで,rはナノ粒子の粒径,dは金ナノ粒子の間隔 である.つまり,金ナノ粒子の間隔が小さくなるほど (金ナノ粒子どうしが近づくほど),金ナノ粒子の荷電エ ネルギーは減少する.この荷電エネルギーを熱エネル ギーで賄える場合は,熱活性型の伝導機構となり熱励起 トンネリングが観測される.なお,dを無限大にすると, 相手のナノ粒子が無限遠にいることになり,式1で求め た単ナノ粒子の荷電エネルギーに相当することがわかる (図6).

3.3. ネットワーク内電子輸送の活性化エネルギー

金ナノ粒子ネットワークのコンダクタンスの温度依存 性を示す式3の第1項は、活性化エネルギー(E_a)の関 数となっており、その E_a は金ナノ粒子の荷電エネル ギーに支配される、式5は E_a がナノ粒子の荷電エネル <u>ギーの4分の1 (U_c /4) に当たる</u>ことを示している¹⁹⁾. その理由を以下に説明する。

ナノ粒子ネットワークには、粒子径やナノ粒子内の電 子の総数のバラツキがあるので、ナノ粒子の電位には広 い分布がある、その中で、一つのナノ粒子から他のナノ |粒子へ電子を1個移動させることを考える(その際、電 位が高い側への移動も、低い側への移動もあり得る). 電子移動の活性化エネルギーの最大値はUc/2であり、 ナノ粒子の静電エネルギーは、注目するナノ粒子とのエ ネルギーの差が0のものからUc/2のものまで無数に存 在するので,その平均値はUc/4となり,式5が導かれ る. つまり、金ナノ粒子ネットワークでは金ナノ粒子が コンデンサーの電極に当たり、コンデンサーをつなぐ複 数本のワイヤー分子がコンデンサーに挿入された誘電体 に相当する.したがって、金ナノ粒子ネットワークは、 容量が極めて小さいコンデンサーが、トンネル抵抗R_tを もつワイヤー分子で直列および並列に連結された回路と みなすことができる.

3.4. 少数ナノ粒子ネットワークの次元性と活性化エ ネルギー

以上の考察に関連した筆者らの実験を紹介する. 金ナ ノ粒子ネットワークをくし形電極上で作製し、多くの試 料を電子顕微鏡で観察し、ネットワークが一次元的、二 次元、三次元に張れているものを選び出し、コンダクタ ンスの温度依存性を測定した.得られた活性化エネル ギーからナノ粒子の荷電エネルギーを求めたところ、次 元性が上がるに伴い、荷電エネルギー Ucが低下する傾 向が見出された(一次元47.0 meV, 二次元23.8 meV, 三次元16.8 meV). これは上記の解釈を支持するととも に、ネットワークの次元性の作り分けで、ネットワーク の活性化エネルギーを制御できることを意味している [情報通信研 野口 裕,照井通文との共同研究]²⁰⁾. ネットワークの全抵抗は、くし形電極の被覆率と関連す るので、コンダクタンスは試料ごとにばらつくことにな るが、コンダクタンスの温度依存性から得られる活性化 エネルギーは、ネットワークに固有の値であり、それよ り求まるナノ粒子の荷電エネルギーを用いて定量的な議 論が可能となる.

3.5. コンダクタンスの温度依存性にみられるワイ ヤー分子依存性

3.5.1. ワイヤー分子の鎖長さ

同心球コンデンサーモデルを基に導出された荷電エネ ルギー U_c の式4で示されるように、ワイヤー分子の分 子長は、金ナノ粒子の間隔であるdに相当する.した がって、長いワイヤー分子で連結するとdが長くなり、 U_c は増大する.したがって、ネットワークの活性化エ ネルギーは増大する¹⁹⁾.

3.5.2. σ-ワイヤーとπ-ワイヤー

 σ -ワイヤーと π -ワイヤーでは、ワイヤー分子の電子構造は大きく異なるので、ネットワークの電子輸送の活性化エネルギーに影響を与えると予想される.しかし E_a は U_c に比例し、その U_c は第一次近似として、ナノ粒子の粒径rと金ナノ粒子の間隔dで決まってしまう.では、 σ -ワイヤーと π -ワイヤーの違いは、どこに現れるのであろうか.

熱励起トンネリングの値は式3の第1項で表されるが、 指数項の係数(Pre-exponential Factor)に注目する. こ の係数を決める因子は、化学反応の活性化エネルギーを 扱う際の頻度因子に対応し、ネットワークの伝導におい ては、ワイヤー分子のトンネル抵抗R_tの逆数であり、そ のトンネル抵抗R_tは、減衰因子とトンネル確率の積で表 される. ワイヤー分子の長さは、ネットワーク中の荷電 エネルギーの説明において、ナノ粒子間の距離を表すパ ラメータとして登場したが、ここでは電子がワイヤー分 子をトンネル移動する際の<u>減衰因子</u>を決めるパラメータ として働く.実際オリゴマーの重合度を増やして、ワイ ヤーの長さの異なる一連のワイヤー分子を用いてネット ワークのコンダクタンスを測定すれば、減衰因子を求め ることができる.一方,ワイヤー分子のフロンティア軌 道 (HOMO, LUMO) のエネルギー準位は、トンネル確 率に関係する. 軌道エネルギーが, 金ナノ粒子の仕事関 数(イオン化ポテンシャルに相当するエネルギー)に近 い位置にあれば、トンネル確率は高くなる.一般に、π-ワイヤーのフロンティア軌道のエネルギーは, σ-ワイ ヤーのそれらより金ナノ粒子の仕事関数に近いので, π-ワイヤーのトンネル確率は, σ-ワイヤーより大きい. す なわち、アレニウスプロットにおいて、ワイヤー分子の 分子長が等しい場合,活性化エネルギーを与えるπ-ワイ ヤーの傾きとσ-ワイヤー傾きは等しいが、同一の温度で のコンダクタンスはπ-ワイヤーの方が大きくなる.

3.6. 分子コンダクタンス

2章のはじめに述べたように、金ナノ粒子ネットワー クでは、ネットワーク全体のコンダクタンスから、ワイ ヤー分子のトンネル伝導の情報を引き出すことができ る.ワイヤー分子の<u>分子コンダクタンス</u>が導出できれ ば、有用な知見となろう、その手続きについて触れる.

式3で示されるように、ネットワークの導電性は熱励 起トンネリングとコトンネリングの寄与の和で表され る. この2つの項は, いずれも活性化エネルギー E_aとト ンネル抵抗R_tという2つのパラメータから成りたってい るため、全温度領域が再現されるようにフィッティング を行うことで、これらのパラメータを求めることができ る (図6b). 試料のサイズが変わると、ネットワーク全 体の抵抗値は当然変化するが、温度依存性は、適当な比 例定数を掛ければ問題無くフィッティングできるので支 障はない.この方法で求めたデカンジチオールのネット ワークにおけるトンネル抵抗は3.2 GΩ, チオフェン9量 体のネットワークのトンネル抵抗は18 MΩとなった. さらに、ナノ粒子間を何本のワイヤー分子が接続してい るかを考慮する必要がある. EDS分析で求まったネット ワークのAu原子とイオウ原子の比(Au:S)は、ワイ ヤー分子としてデカンジチオールを用いた場合は10.7: 1, オリゴチオフェン9量体を用いた場合はAu:S=2.3: 1となり、粒径4 nmの金ナノ粒子の原子数を1750 個と してAu₁₇₅₀:Wireの比に換算すると、デカンチオールで は、1:82、9量体では1:70となるが、注目しているナ ノ粒子1個当たりのワイヤー分子数は、細密充填を仮定 すると換算で求まった値の6分の1となる(補正値が 1/12ではなく1/6になるのは、界面活性剤と異なり、1 本のワイヤー分子には2個の接合部があり、隣接ナノ粒 子のワイヤーとも結合を形成するためである). デカン ジチオール1本あたりの抵抗は $3.2 \times 82 \div 6 = 44$ GQ. 9量体ワイヤーの分子抵抗は18×70÷6=210 MΩと, 見積もることができる.

3.7. ネットワークのコンダクタンスは何で決まるか

この章の最後に、ネットワークのコンダクタンスは何 で決まるかについてまとめておく、ネットワークの温度 依存性は、活性化エネルギー *E*aとワイヤー分子のトン ネル抵抗*R*tで決まるが、一定温度でのコンダクタンス は、荷電エネルギー *U*cが小さいこと、つまりナノ粒子 の粒径が大きく、かつ多くのナノ粒子と連結しているこ とが有利に働く、一方、ワイヤー分子のトンネル抵抗*R*t が低くなるには、ワイヤーが短いこと(減衰係数が小さ い)、軌道エネルギーが金の仕事関数に近い(トンネル 確率が高い)必要がある、但し、ナノ粒子がクーロンブ ロッケードとして働くには、量子化抵抗を下回ってはな らない.

4. π共役ワイヤー分子におけるチオール基の 置換位置と単分子コンダクタンス

金ナノ粒子ネットワークを構成するワイヤー分子の両 端には、金ナノ粒子表面に化学吸着させるためにチオー ル基を導入する必要があるが、どの位置に導入すれば高 いコンダクタンスが得られるかは、ナノ粒子のネット ワーク化にとって重要である.近年,ナノギャップ電極 を用いた単分子計測が活発に行われるようになったこと を受け,ナフタレンの2個の炭素原子にチオール基を導 入した数個の分子が合成され,その単分子コンダクタン スが測定された.本研究ではナフタレンの4種のジチ オール異性体(1,4-, 1,5-, 2,6-,および2,7-置換体)を 合成し,ブレークジャンクション法で作製した金ナノ ギャップ電極で,これら異性体の分子コンダクタンスを 測定した[阪大・谷口正輝,川合知二;九大・吉澤一成 との共同研究]²¹⁾(図7).

これら異性体の分子コンダクタンスは、それぞれ853、 171、109、7.8 n Ω^{-1} と求まった、金電極のフェルミエネル ギー ($E_{\rm f}$) は、それぞれ異性体のHOMO、LUMOのほ ぼ中間にあると仮定できるので、分子コンダクタンス は、式6で近似的に表される.

したがって、チオール置換位置のMOの係数の積が、 第1項と第2項で逆符号になった場合に、コンダクタン スの絶対値が増加することを、合理的に説明できる (図7). なお、2,7-体ではSOMOが検討の対象となる. 分子コンダクタンス最大の1,4-体と最小の2,7-体の比は 110倍にも及び、フロンティア軌道の位相が、分子コ ンダクタンスに大きな影響を及ぼすことが明確に示さ れた.



図7 単分子コンダクタンスを計測したナフタレンジチオール類の HOMOおよびLUMOの形とその単分子コンダクタンスの計 算値

5. 連結金ナノ粒子からなる"二重ドット" の示す超周期コンダクタンス

走査型トンネル顕微鏡やナノギャップ電極を用いて単 ーナノ粒子の荷電エネルギーや*I-V*特性が計測されてい るが、2個のナノ粒子を連結させ、二重ナノドットとみ なした解析例はなかった.ここでナノドットとは、ナノ メートルサイズのゼロ次元(点状)のクーロンブロッ ケードで内部の電子エネルギーが離散的であるものを指 す.ナノギャップ電極(間隙約10 nm)内に、ターチオ フェン型ワイヤー分子で連結した2個のナノ粒子(粒径 6 nm)を、直列的に連結したネットワークを作製し、 このネットワークのコンダクタンスを11 Kで測定した. ゲート電位($V_{\rm G}$)と電位($V_{\rm DS}$)をそれぞれ横軸、縦軸 にとり、微分コンダクタンス(*I-V*特性の傾きd*I*_{SD}/ d*V*_{SD})の大きさを明度で表示したところ、明確なクーロ ンダイヤモンドが現れた(図8).また、このパターン



- 図8 二重ドットのコンダクタンスの周期性
 - (a) ナノギャップ電極に挟まれターチオフェンワイヤーで繋がれた2個の金ナノ粒子の電子顕微鏡像(上)とその概念.
 - (b) 二重ドットの微分コンダクタンスのゲート電圧 V_G, ドレイン電圧 V_D依存性.
 - (c) 二重ドットの静電ポテンシャル内の電子輸送に対する V_G, V_D効果.
 - (d) 超周期的なクーロンダイヤモンド.

は、静電エネルギーが異なる2種のクーロンダイヤモン ド(133,107 meV)の重ね合わせからなる超周期構造 で解析できる.さらに、ダイヤモンドの先端部の分裂溝 の深さから、粒子間にクーロン相互作用(25 meV)が 存在することが分かり、この2個の金ナノ粒子を含む ネットワークは、超周期コンダクタンスをもつ<u>二重ドッ</u> ト単電子トランジスタとして働くことが明らかになっ た.[情報通信研 野口 裕、照井通文との共同研究]²²⁾.

6. スピン分極性ワイヤー分子 ネットワークの磁場制御

これまでσ型ネットワークとπ型ナノ粒子ネットワー クのコンダクタンスを同一条件で比較した場合、トンネ ル抵抗の違いによりコンダクタンスに差はあるものの、 活性化エネルギーはほぼ同程度であった.もし、ワイ ヤー分子の電子構造を外的刺激で変化させることで、ナ ノ粒子ネットワークの性質を操作できるようになれば、 ナノ粒子ネットワークの可能性はさらに広がるであろ う.そのような目的に沿って、近年スピン分極型(spinpolarized)、光応答型(photo-responsive)、電界酸化・ 還元型(redox-active)ワイヤー分子が設計・合成され、 トンネルコンダクタンスが外場で制御されるようになり つつある.

6.1. スピン分極ワイヤーで連結したネットワークの 作製

クーロンブロケードとして働く金ナノ粒子のネット ワーク構造体を流れるトンネル電流を伝導電子の流れと し、金ナノ粒子を連結するワイヤー分子に不対電子を導 入することで、スピン分極型ネットワークが構築できる はずである. そこで, 磁場を印加して不対電子の揺らぎ を押さえ込むことでネットワークのコンダクタンスを増 大させる磁場制御型ネットワークの開発が行われた.外 部磁場に応答できるワイヤー分子として、安定有機ラジ カル部位を組み込んだスピン分極ワイヤーが合成され た²³⁾. このワイヤー分子では、ターチオフェン型ワイ ヤー分子の中心のチオフェンがピロールに入れ替わり. そこにp-フェニルニトロニルニトロキシドが導入されて いる (図9a). このワイヤー分子では、スピン由来の SOMOのエネルギー準位が、HOMOを下回っており、 ワイヤー分子から電子が抜かれても、ラジカル部位のス ピンは残るという特徴がある. さらにHOMOから電子 が一つ抜かれた際, SOMO-HOMO間に交換相互作用が



(a) スピン分極性ワイヤー分子(上)とその電子構造(非制限ハートリー・フォック法による表示)(下).

- (b) くし型電極上の金ナノ粒子ネットワークとその拡大図. 電子顕微鏡図を含む.
- (c) スピン分極およびスピンレスネットワーク(対照物質)が示すコンダクタンスの温度依存性.
- (d) スピンレスワイヤーとスピン分極ワイヤーの抵抗に対する磁場印加効果.
- (e) スピンレスネットワークとスピン分極ネットワーク内のナノ粒子間のワイヤー分子を介した電子輸送 (後者については磁場の効果も併記).

働き,HOMOの軌道を利用した電子伝導の際,ラジカ ル上のスピンの向きがそれに影響を及ぼすように設計さ れている.

スピン分極ワイヤーで多数の金ナノ粒子を連結した ネットワークが、金電極の間を橋渡しする形で形成され た²⁴⁾. このネットワークの電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)像を示す(図9b).界面活性剤で被覆した粒 径4 nmの金ナノ粒子を、ヘテロジスルフイド基を両端 にもつワイヤー分子と混合すると、平均粒径100 nmの 粒塊が生成し、さらにそれらがつながることで電極間を つなぐネットワークが階層的に形成されていることがわ かる. このネットワークの磁化率を測定したところ、*χT* 値とその温度依存性から、ネットワークの磁性は常磁性 的であること、および1個のナノ粒子に対して平均30本 のスピン分極ワイヤー分子が置換していることが明らか になった.なお、スピンレスワイヤー分子を用いて調製 したネットワークも同様のネットワーク構造を示す.

6.2. コンダクタンスの磁場制御

スビンレスネットワークのコンダクタンスの温度依存 性は、通常のネットワークと同様に、高温域では熱励起 トンネリングを示し、低温域ではコトンネリング伝導に 切り替わる.これに対し、スピン分極ワイヤーで連結さ れたネットワークの熱励起トンネリング(高温部)の活 性化エネルギーは42 meV であり、スピンがない場合と ほぼ同様の値であるが(図9c),温度が低下してもコン ダクタンスは下がり続ける.このことは、局在スピンの 存在により、コトンネル伝導が部分的に乱されている可 能性を示唆する. *I-V*^{2N-1}特性(ここで, Nは同時にコト ンネリングが起こるサイト数を表す)を4Kで測定した ところ、その次数は3であり、コトンネリングはまだ部 分的に起こっているものの,2つのサイト((2N-1= 3), (*N*=2サイト) 間に限られていることがわかった. そこで、このネットワークに4.2Kで磁場の印加を行っ たところ,図9dに示すように、スピンレスネットワー クでは磁場の印加とともに抵抗値がやや上昇する正の磁 気抵抗を示したのに対し、スピン分極ネットワークでは 磁場の向き(電流の流れる方向に対し平行か逆平行)に かかわらず、抵抗値が低下する負の磁気抵抗が認められ た [東大 小宮山進との共同研究]²⁵⁾. ちなみに,通常 の物質の導電性は磁場を印加すると、 ローレンツ力で電 流が曲げられるため抵抗は上昇する.

このネットワークで負性磁気抵抗が観測されたのは. 金ナノ粒子間のトンネル障壁に組み込まれたワイヤー分 子に不対電子が存在し、このスピンがワイヤー上を流れ るトンネル電子と相互作用する(エンタングル状態にな る)ことで、トンネル電流の散乱が生ずるためと考えら れる.ここに磁場を印加すると、局在スピンの自由度が なくなるため、散乱が抑えられ抵抗が減少したものと解 釈できる (図9e). また, 図9dで見出されたほぼ直線的 な磁気抵抗挙動は, *S* = 1/2のスピンに起因しており, このネットワークの電子構造を反映したものといえる. このような明確な結果が得られた一因として, ネット ワークの階層性があげられる. すなわち, このネット ワークにおいては, 2 μmの電極間に粒径100 nmの粒 塊が20個程度存在するが, 粒塊同士は1個(ないしは少 数個)のナノ粒子で接続されている. したがって, ネッ トワーク全体の抵抗は, ボトルネック部分に当たるごく 少数のナノ粒子で支配される.

より高次のコトンネリングを期待して,積層形成型均 ー法でスピン分極ネットワークを調製したところ,4次 のコトンネリングが観測され,負性磁気抵抗比は5% (4.2 K,4.7 T) に向上した [東大 P. Nickels,小宮山進 との共同研究]²³⁾.

7. 光異性化型ワイヤー分子 ネットワークの光制御

ジアリールエテン型ワイヤー分子を用いたナノ粒子 ネットワークに、紫外線を照射すると、ジアリールエテ ンの光異性化によって金ナノ粒子ネットワークの導電性 が3.8倍増加することが、松田らにより報告された²⁷⁾. 閉環体では、2つのチエニル基は回転が可能で非平面で あるが、紫外光照射で閉環体に異性化させるとπ共役が 分子全体に広がることがその原因と考えられる.また、 可視光を照射すると開環体に戻るのに伴いコンダクタン スも元の値に戻る.

8.酸化・還元活性型ワイヤー分子 ネットワークの電場制御

8.1. ビオローゲン型ワイヤー分子とネットワーク化 ビオローゲンは、ジカチオンとカチオンラジカル間で 可逆的な還元酸化が起こることが知られている. 筆者ら は電気化学的還元酸化でコンダクタンスが大きく変化す る金ナノ粒子ネットワークの構築を目指した. そのため にビオローゲンの窒素原子上に3-メルカプトプロピル基 を導入した分子ワイヤーを合成した. この酸化還元活性 型ワイヤー分子は、可逆的な第一還元電位を -0.29 V vs Ag/AgCIに示すアクセプターである(可逆的第二還元電 位は -0.74 V vs Ag/AgCI)(図10)²⁸⁾.



図10 ビオローゲン型ワイヤー分子とその還元・酸化挙動

8.2. ビオローゲン型ネットワークとその還元体の吸 収スペクトル

ビオローゲン型ネットワークの合成とそのネットワー ク化、およびネットワークを還元した際に低温部のコン ダクタンスが大幅に上昇することは、片山(東大)の修 士論文にまとめられているが、筆者(TS)が豊田理研 の客員フェローに採用された機会に、冒頭で述べた ニューラルネットワークのモデルの観点から改めてその 挙動を精査することとした、以下、この2年間の研究成 果について紹介する.

金ナノ粒子ネットワークを還元するに当たっては、そ の電子構造の変化をUV吸収スペクトルで追跡すること は重要である.金ナノ粒子およびナノ粒子ネットワーク の光学的性質について議論する.金属ナノ粒子は「表面 プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance; SPR)」 によって、特徴的な光学特性を示す.SPRは、金属ナノ 粒子の表面電荷が電磁波によって周期的に振動すること に起因する.この波長や吸光係数は、ナノ粒子の組成、 形状、周囲の誘電率などによって変化することが知られ ている.実際、調製した金ナノ粒子(粒径4 nm)の溶 液のUV/Vis吸収スペクトルには、526 nmが極大値と なるピークが観測される.

透過光を用いて分光電気化学測定するため尾又(東 大)らは、透明電極 [酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide; ITO)]であるITO 電極の表面に露出しているヒ ドロキシル基に、シランカップリング剤を結合させて先 端をメルカプト基で修飾した基板を作製し、これを金ナ ノ粒子溶液と分子ワイヤー溶液に交互に4回浸漬するこ とで、ITO 表面にビオローゲン型金ナノ粒子ネットワー クを張った試料を調製した²⁹.また、比較のために、 1,10⁻ドデカンジチオール (DDT)を分子ワイヤーに用 いた試料も製作された.DDT はビオローゲンワイヤー と分子長がほぼ等しく、-600-0 mV vs. Ag/AgClでは酸 化還元されない.

作製した基板のUV/Vis吸収スペクトルを図11に示 す. 金ナノ粒子ネットワークを作製した試料は、シラン カップリング剤使用の有無に関わらず,600 nm付近に 吸収が現れた.金ナノ粒子がネットワーク化したこと で、ナノ粒子間隔や周囲の誘電率が変化したため、溶液 中のSPR吸収よりも長波長側にシフトし幅広くなったと 理解される. ITO 基板に -600 mV (参照電極 Ag/AgCI) を印加しながら、吸収スペクトルの経時変化を測定し た.図11のスペクトルは、還元前のスペクトルを基準 とし還元に伴う差スペクトルの変化である. ビオローゲ ン型金ナノ粒子ネットワークでは、440 nmと580 nm 付近の吸収が顕著に増加した(図11b).これに対し、 DDT型金ナノ粒子ネットワークでは、吸光度は400-800 nmにわたって単調に増加し、特に580 nmが顕著 に増加した(図11c). したがって、440 nmのSPRに基 づく吸収の顕著な増加は、ビオローゲン型金ナノ粒子 ネットワークに特有の吸収であり、ビオローゲンと金ナ ノ粒子との励起子相互作用(エキシトンカップリング 図11a)により、短波長の吸収強度が増大したと見られ る. また, 580 nmの吸収強度は, 両方の金ナノ粒子 ネットワークで増加した.これは,金ナノ粒子が還元さ れることで粒子の還元に伴い電子密度が増加し, SPRの 強度が増加したためと考えられる.なお、350 nm 未満 にはITOの強い吸収がバックグラウンドとしてあるた め、その領域については、ここでは議論しない.

8.3. コンダクタンスの電気化学的スイッチング

酸化還元活性型ワイヤー分子を用いて,金ナノ粒子 (粒径3.3 nm)を連結したネットワークを作製し,その コンダクタンスの温度依存性を室温から5Kまで測定し た.さらにこのネットワークを電界還元し,コンダクタ ンスの温度依存性がどのように変化するかに注目した (図12)^{28.30)}.

還元前のコンダクタンスの温度依存性を300-4 Kで測 定した後、低温域での電流-電圧(*I-V*)特性を測定し



図11 ビオローゲン型およびドデカンジチオール型ネットワークの電界還元に伴う吸収スペクトル変化

- (a) ビオローゲン型ワイヤー分子と金ナノ粒子プラズモンとの励起子カップリングの模式図.
- (b) 石英基板上にシランカップリング材を用いた積層法で作製されたビオローゲン型ワイヤー分子ネットワークの吸収スペクトルの照 射時間依存性.
- (c) 同様に作製したデカンジチオール型ネットワークの吸収スペクトルの照射時間依存性.



図12 ビオローゲン型金ナノ粒子ネットワークとその還元体のコンダクタンス温度依存性

 (a)ビオローゲン型金ナノ粒子ネットワークの分子構造と接合部の電子構造とその還元により生ずる電子構造の変化.
 (b)ナノ粒子ネットワークのコンダクタンスの還元に伴う変化とその温度依存性.
 (c)繰り返し酸化還元した際の,10Kにおけるコンダクタンスの変化.

た. これらの測定の後に、グローブボックス中、窒素雰 囲気下で試料に電位(-0.6 V/30 min)を印加して還元 した後、同様の測定を行った. 電界還元後(還元率:約 30%)の高温域のコンダクタンスは、約3倍しか増大し ていないのに対し、低温域の協奏的トンネリング領域 (還元型のパーコレーション伝導)のコンダクタンスは、約 1000倍と大きく増加した. 還元により導電性が顕著 に向上したのは、一電子還元により元来軌道エネルギー の低いビオローゲン(ジカチオン)のLUMOを一電子 が占有し、SOMOとなることで軌道エネルギーが低下 し、金電極および金ナノ粒子のE_fとほぼ同程度になった ことにあると解釈される.また、ワイヤー分子の平面性 も向上するため、電子伝導のトンネル障壁が減少し、量 子化抵抗を下回ったため導電性が大きく向上したものと 推論している.

このネットワークの高温域での*I-V*特性は $I \propto V^1$ で表 さられるが、低温域では $I \propto V^3$ の依存性を示すことよ り、低温域では協奏的トンネル機構が支配的であること が分かる.また先に述べた通り、電極上で金ナノ粒子 ネットワークを還元すると、低温域において、コンダク タンスが 10^3 倍も上昇するが、その際*I-V*特性は、全測 定温度域で $I \propto V^{12}$ となり、明らかに還元前と異なる電 子構造が形成されていることがわかる.

なお, 還元型ネットワークを電解酸化(+0.2 V/30 min) すると, ほぼ元のコンダクタンスに戻るが, コン ダクタンスは, やや大き目である. その変化は可逆的で 再現性が認められた(図12). その原因としては,一度 ワイヤー分子が1電子還元されカチオンラジカルになる と,ビピリジルのビリジン環を繋ぐ結合に2重結合性が 生じる.また,ビオローゲン(ビピリジニウム体)では 対アニオンは2個必要であるが,還元に伴い1個は不要 となり,位置がずれる(再配向する)といったことが挙 げられる.したがって,再酸化した後でも,一部抵抗の 低い箇所が残っても不思議ではない.

低温での大幅なコンダクタンスの上昇が,ワイヤー分 子の還元のみによるのか,金ナノ粒子の還元の寄与もあ るかを検討するため,ドデカンジチオール型ネットワー クの還元(-0.6 V, 20分間)が安田(神奈川大)により 行われた。ワイヤー分子がこの電位で還元される分子軌 道レベルをもたない場合は,コンダクタンスの大幅な上 昇は起こらないことがわかった.したがって,ビオロー ゲン型ワイヤー分子の還元がその原因であることが確認 された.

8.4. フェニルビオローゲン型ネットワークへの展開 8.4.1. フェニルビオローゲン型ワイヤー分子の利点

前項述べたように酸化還元能をもつビオローゲンを組 み込んだチオールワイヤー分子では、還元により低温域 (30 K以下) での抵抗を千分の一に減少できることが分 かった.しかし、ビオローゲンワイヤー分子の1電子還 元体は著しく不安定で、取り扱いに問題があった.そこ で、小林(神奈川大)は、安定な還元体を与えると期待 されるフェニルビオローゲン³¹⁾部位をワイヤー分子に組 み込んだ,4,4'-ビス(4-(3-メルカプトプロピル)フェニ ル)ビオローゲン,およびそのメルカプト基を保護した ワイヤー分子の合成を行った(構造式を以下に示す).



また、母核となるフェニルビオローゲンは、そのイミ ノキノン体(2電子還元体)と混合し加熱すると不均化 の逆反応が起こり、2分子のカチオンラジカル体(1電 子還元体)が生成することが知られている³¹⁾. もし、 フェニルビオローゲン型ネットワークにフェニルビオ ローゲン型ワイヤー分子と等量のイミノキノン体を混合 しておき、電極間に電圧を印加し、電流誘起の不均化の 逆過程が起これば、ネットワークのコンダクタンスが大 幅に向上することになる.

8.4.2. フェニルビオローゲン型ワイヤー分子の合成

そこでフェニルビオローゲン誘導体を,図13aに示す Zincke反応で合成するために,その原料である*p*-メルカ プトプロピルアニリンが,3-ブロモプロピルベンゼンの ニトロ置換体の臭素をチオ尿素でメルカプト基に変換 し,その生成物を塩酸-スズでクレメンゼン還元するこ とで合成・単離された(収率37%).しかし,この化合 物は,窒素雰囲気下低温でもジスルフィドになりやす く,すぐにジニトロフェニルビオローゲンとのZincke 反応³²⁾(図13a)を行ったが,精製時に生成物の溶解が著 しく低下し,目的物である4,4'-ビス(4-(3-メルカプトプ ロピル)フェニル)ビオローゲンの単離には,至らなかっ た. そこで、チオール基の保護基として知られる*p*-メトキ シベンジル基 (PMB)を導入することとした.3-ブロモ プロピルニトロベンゼンの臭素をチオ尿素と反応させイ ソチウロニウム塩とし、これをアルカリで加水分解した 反応液にトリエチルアミン存在下*p*-メトキシベンジルク ロリドを加え、末端チオールをPMB保護したニトロベ ンゼン誘導体を得た (80%). この分子を亜ジチオン酸 ナトリウム-エタノール水溶液で還元することで、末端 チオールをPMB保護した目的とするアニリン誘導体 (淡黄色結晶)を得ることができた (42%)(図13b)³³⁾. このアニリン誘導体でZincke反応を行うことで、チ オールをPMBで保護したフェニルビオローゲン誘導体 の合成に成功した.今後はこのワイヤー分子を用いて ネットワークを構築する予定である.

9. 金ナノ粒子ネットワークの可能性

以上,金ナノ粒子ネットワークの特徴ある電子輸送機 能(少数ナノ粒子ネットワーク,二重ナノドットネット ワークを含む)について概観すると共に,この2年間で の研究成果について論述した.このネットワークでは, 金ナノ粒子がクーロンブロッケードとして働くことで, 室温より30K付近まではワイヤー分子を介した熱励起 トンネリングが観測されること,また,20K以下の低温 域では,協奏的トンネリング(コトンネリング)が出現 することを述べ,そのなかで金ナノ粒子,ワイヤー分子 の働きについて論じた.金ナノ粒子ネットワークの電子 輸送はワイヤー分子の電子構造を工夫することで,外場 により操作可能になる.このような新しい観点につい て,光,磁場,電場によるコンダクタンスの制御法につ



図13 (a) Zincke 反応による目的ワイヤー分子の合成.

(b) PMB (= p-methoxybenzyl alcohol) でメルカプト基を保護したフェニルビオローゲン型ワイヤー分子の合成経路.



図14 可塑性をもつ金ナノ粒子ネットワーク

多重電極の上に張られたナノ粒子ネットワークに左右の電極からV_{SD}を印加し、パーコレーション的に電導経路を通す.次いで、上下の 電極より高いV_{SD}を印加し、通電経路の記憶を行わせる.8.3.で論じたように、再酸化しても還元体の構造が一部残り、導電経路にある 程度ヒステリシス(可塑性)が生じているので、再び左右の電極から最初の印加電圧より低い電圧を印加しても、一定の閾値より大き な電流 I_{SD}を検出できると期待される.これは、ネットワークが可塑性を獲得したことになる.

いて紹介した.中でもトンネル障壁に存在するワイヤー 分子上の局在スピンがトンネル電子と相互作用すること が初めて明確に示された.

8章3で述べたように、ワイヤー分子を還元すると低 温域のコンダクタンスが3桁も向上する.この原因を精 査するとともに、この機能を一段と高めることが当面の 課題である.今後、磁場や光といった外場による分子構 造やスピン多重度の可逆的変換が可能になれば、「分子 スピンエレクトロニクス」の確立に大きく貢献すること になろう.

この研究を続ける中で、序論でも述べた通りこのネッ トワークをニューラルネットワークのモデルとできない だろうかといった興味が生じた.ナノ粒子や有機分子と いったナノレベル材料を用いる上で、ボトムアッププロ セスの課題であるサイズが小さいが故の配線の難しさが ある.(1)自己組織化によるネットワーク化という、結 晶とは異なる集合化を行う.(2)完成したネットワーク に含有される莫大な組み合わせのパーコレーション的導 電性経路から、必要な機能を持った部分を選び出す、あ るいは後天的に機能を育成する、といった逆転の発想に 基づくアプローチを提案する(図14).すなわち、ある 電子機能を予め設計して作り込むのではなく、後天的に 望んだ特性を示すように「育成できる」回路を実現しよ うとする点が、これまでの材料開発とは大きく異なる独 創的な点である.

このような研究はこれまでの技術の延長ではなく、 むしろ究極の分子システムである生命活動にヒントを 得、ナノレベルの有機材料が持つ特性を生かすことで、 現実的な解を提供するものである.ボトムアッププロ セスの問題点を解決するブレークスルーとなると考え ている.

謝 辞

本研究を遂行するにあたって,西原寛教授を領域代表 (班長 大塩寛紀教授)とする新学術領域「配位プログラ ミング」(H21-H25)の支援を受けたことを感謝する.

文 献

- D. Bethell, D.J. Schiffrin, C. Kiely, M. Brust, J. Fink, *Hyper-Structured Molecules II, Chemistry, Physics and Applications* (Ed. H. Sasabe), Ch.12, Gordon and Breach Sci. Pub. (2001) 179.
- M. Brust, M. Walker, D. Bethell. D.J. Schiffrin, R. Whyman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 801.
- 柳田敏雄,「ゆらぎ」の力―-はやぶさの帰還 宇宙の始 まり 高次な生命機能(武田計測先端知財団 編),3章 化学同人(2011)63.
- 合原一幸,ニューラルコンピュータ 脳と神経に学ぶ, 東京電機大学出版局 (1988).
- 菅原 正, 先端化学シリーズ6 界面・コロイド/ナノ テクノロジー/分子エレクトロニクス/ナノ分析(日本 化学会編), 丸善(2004)136;谷口伸一,松下未知雄, 菅原 正, ナノ学会会報 2(2004)55;菅原 正, 有機 合成化学協会誌 62(2004)447;菅原 正, 高分子 55 (2006)93; T. Sugawara, M.M. Matsushita, Carbon-Based Magnetism (Ed. T. Makarova, F. Palacio) Ch.1, Elsevier (2006)1.
- T. Sugawara, M.M. Matsushita, J. Mater. Chem. 19 (2009) 1738.
- 7) 菅原 正, 松下未知雄, *月刊機能材料* 7 (2008) 38.
- 8) M. Tsutsui, M. Taniguchi, Sensers 12 (2011) 7259.
- 9) G. Schmid, Chem. Rev. 92 (1992) 1709.
- L.P. Kouwenhoven, P.L. McEuen, 翻訳版 Nano technology (G. Timp 編, 廣瀨千秋 訳), 13章, NTS (2002) 438.
- M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **104** (2004) 393 ; K. Konishi, *Struct. Bond.* **161** (2014) 49.
- T. Oonishi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, J. Appl. Phys. 101 (2007) 114314.

- P.D. Jadzinsky, G. Calero, C.J. Ackerson, D.A. Bushnell, R.D. Kornberg, *Science* 318 (2007) 430.
- O. Nagao, G. Harada, T. Sugawara, A. Sasaki, Y. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 7742.
- 15) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 6518.
- S. Taniguchi, M. Minamoto, M.M. Matsushita, J. Mater Chem. 16 (2006) 3459.
- T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 5286; M. Endou, Y. Ie, T. Kaneda, A. Aso, J. Org. Chem. 72 (2007) 2659; Y. Ie, M. Endou, A. Han, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso, Pure. Appl. Chem. 84 (2012) 931.
- 18) Y. Akinaga, T. Nakajima, K. Hirao, J. Chem. Phys. 114 (2001) 8555.
- M. Brust, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C.J. Kiely, *Adv. Mater.* 7 (1995) 795.
- Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M.M. Matsushita, T. Sugawara, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 263114.
- M. Taniguchi, M. Tsutsui, R. Mogi, T. Sugawara, K. Yoshizawa, T. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 11426.
- Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M.M. Matsushita, T. Sugawara, J. Appl. Phys. 108 (2010) 094313.
- J. Nakazaki, I. Chung, M.M. Matsushita, T. Sugawara, R. Watanabe, A. Izuoka, Y. Kawata, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1011.

- 24) M. Minamoto, M.M. Matsushita, T. Sugawara, *Polyhedron* 24 (2005) 2263.
- T. Sugawara, M. Minamoto, M.M. Matsushita, P. Nickels, S. Komiyama, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 235316.
- P. Nickels, M.M. Matsushita, M. Minamoto, S. Komiyama, T. Sugawara, *Small* 4 (2008) 471.
- 27) M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, K. Matsuda, *Chem. Commun.* (2007) 1355.
- 28) 片山卓也,東京大学大学院総合文化研究科修士課程修 士論文(2007).
- 29) 尾又清登,東京大学大学院 総合文化研究科修士課程 修 士論文 (2014).
- 30) 尾又清登,豊田太郎,松下未知雄,鈴木健太郎,菅原 正, 日本化学会第93春季年会(2013)3PC-061;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(2013)3P030.
- 31) W.W. Porter, II, T.P. Vaid, J. Org. Chem. 70 (2005) 5028.
- 32) von Th. Zinke, G. Heuser, W. Moller, Justus. Liebigs. Ann. Chem. 330 (1904) 361; W. König, J. Pract. Chem.
 69 (1904) 105; E.N. Marvell, G. Caple, I. Shahidi, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5641; H. Kamogawa, S. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64 (1991) 321.
- 33) 小林侑生, 鈴木健太郎, 菅原 正, 第25回基礎有機化学 討論会 (2014) 1P080;小林侑生, 鈴木健太郎, 菅原 正, 日本化学会第95春季年会 (2015) 3PB-133.
「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 Fundamental Problem of Biology

Shigeki MITAKU*

抄 録/Synopsis

ゲノムのDNA塩基配列は、単にタンパク質のアミノ酸配列を書き込んでいるだけではなく、生物のシ ステムの形成も制御している.そして、ゲノム配列は遺伝子変異によって形成され、生物個体および生 態系の調和とロバスト性を高めていると考えられる.従って、次世代の生物科学では、生物におけるよ り高次な設計のあり方を解明することが課題となる.生物における設計手法の特徴は、新しい個体を作 る時にランダムな変異を入れることで設計図を書換えるのだが、失敗作があまりないという点である. 生物系ビッグデータを用いて、各種の生物種におけるランダム変異を調べてみると、それが完全にラン ダムな過程ではなく、的のあるランダム過程となっていることが分る.そのことが部品であるタンパク 質でも、生物個体のシステムのレベルでも、常に設計図をランダムに更新しながら、正しく構造や姿か たちを形成できる理由と考えられる.この的のあるランダム変異で設計図が書き換えられているという 考え方に基づけば、生物の進化、タンパク質立体構造形成、生物システムの形成、創薬や病気のリスク の予測など、生物の基本プロセスについてより深い議論が可能となる.それらの考え方を記述した生物 科学の教科書「モダンアプローチの生物科学」を執筆した.これはゲノムのビッグデータを理解するの に役立つはずである.

A genome sequence is the plan of a biological organism, in which not only the biological functions of proteins but also the harmonious biological systems are designed. Genome sequences are formed by matched mutations of genes, leading to the robustness of biological and eco systems. Therefore, the next-generation biological science needs to understand the design concept of the formation of higher order systems of biological and eco systems. The significance of the design of biological systems is that there are few failures in rewriting the plan by random mutations. In fact, the analyses of genome big data revealed that mutations are not completely random but targeted random to maintain the functions of proteins and the harmony of biological systems. On the basis of the design concept by the targeted mutations, we can discuss more deeply the biological evolution, the structure formation of proteins, the formation of systems, and the pharmaceutical and medical applications. I have written a text book "Modern Approach of Biological Science" for describing the new design concept of organisms, which will be useful for understanding genome big data.

1. はじめに

生物は多様な分子が集まった極めて複雑なシステムで ある.そして,生物は進化のプロセスで形成されてきて いる.そこでは単純な生物から,より複雑かつ高度な生 物へという方向性を持って進化してきた.この進化の方 向性は,エントロピー増大という物理の法則とは逆の方 向であり,これらの生物の性質や形成のメカニズムを理 解することは容易ではないと考えられる.しかし,最近 得られるようになった生物系のビッグデータの解析に よって,生物科学の理解は大きく進みつつある.生物の 設計図であるゲノムの全DNA塩基配列は比較的小さく, ヒトゲノムでも30億塩基程度である.配列解析技術の 急速な発達によって、それを比較的容易に得られるよう になっているのである.一般にカオス的な現象では、一 見非常に複雑に見える現象の背景に単純なメカニズムが あるのだが、生物の場合もその背景に比較的単純なメカ ニズムがゲノムDNA塩基配列の中に織り込まれている のだと考えられる.「次世代の生物科学」では、ゲノム 情報を中心とした生物系ビッグデータを適切に解析する ことによって、これまではあまりにも複雑かつ高度なた めに理解ができないと考えられてきた様々な生物現象に ついて、より深い理解に到達ことができるだろう.本研 究の目的は「次世代の生物科学」の方向性を示す教科書 「モダンアプローチの生物科学」を出版することである.

²⁰¹⁵年2月26日 受理 *豊田理化学研究所客員フェロー

この教科書は、5部/10章立てとし、この報告書では章 立てに従って、内容をダイジェストする、第1~4部 (第1~8章)では、主に2つの生物科学の教科書を中心 として、多くの本を参考にしたが、^{1,2)}第5部(第9,10 章)については、自分(美宅)の本と論文を基にしてい る.³⁻⁸⁾この部分は最近の解説記事で分かりやすく説明し てあるので、参照していただければありがたい、⁹⁻¹²⁾

2. 生物系ビッグデータと生物科学(第1部)

生物科学には、これまで何回かの大きな波があった が、これまでの生物科学における最大の波は、《生物は 分子でできている≫ということが確立した20世紀半ばの 波であった. ワトソン博士とクリック博士が「DNA分 子の2重らせん構造」を発見したことをきっかけとし、 分子レベルの研究によって生物の様々な現象が解明され るようになった。20世紀後半の生物科学は、その一大 ブームだったと言っても過言ではない.21世紀に入り, DNA塩基配列を解析するためのシーケンサー技術に革 命的な発展があり、生物個体や生態系全体のDNA 塩基 配列が容易に得られるようになった. これは≪生物は分 子でできている≫というコンセプトに基づく研究を究極 まで進めた結果なのだが、それによって得られたビッグ データは新しいコンセプトを要求するようになってきて いる.半世紀前に起こったと同じくらい大きなブレイク スルーが起こってもおかしくない状況にあるのである.

第1章では、本書を読み始める上でどうしても必要な 「生物についての基本的知識」について述べた. 基本的 知識は、5つにまとめることができる。第1に、生物は 階層的にできていて, 生体高分子, 生体超分子, オルガ ネラ,細胞,生物組織,器官,個体,生態系,地球規模 の生物界と深い階層構造を形成している。第2に、これ らの階層構造の中で最も基本的なユニットは細胞であ る.細胞の大きさや細胞内部の構造,細胞の集合形態な どの点でそれぞれの生物に違いはあるが、全ての生物は 細胞からなっているのである。第3に、生物は40億年近 い進化のプロセスで、一度も"生きるという状態"が途 切れることはなかった. 生物は次第に複雑化・高度化 し、多様な生物からなる生物界が形成されてきた。第4 に、生物は分子でできている. この事実は生物も物理の 対象となるということを意味している. そして, 生物的 な分子は、DNA、RNA、タンパク質、糖などの高分子 である. 第5に、20世紀半ばに、セントラルドグマとい う全ての生物に成り立つ原理が明らかにされた. 生物の 設計図はDNAの塩基配列であり、それに基づいてタン パク質のアミノ酸配列が作られ、さらに折れ畳まれるこ とによってタンパク質ができ、生体機能を果たしてい る. これが生物の最も基礎的なプロセスを担っているの である.

従来の生物に関する知識からではまだ理解できない生 物に関する未解決問題は、「アミノ酸配列が与えられた 時にどのように機能を持ったタンパク質の立体構造を形 成するか?」、「部品であるタンパク質の集合体がどのよ うに調和の取れた生物システムを作るか?」、さらに 「設計図であるDNA塩基配列を書き換えるのに各種のラ ンダムな変異が入るが、そこにはルールがあるか?」な どである.

第2章では、最近急速に拡大している生物系ビッグ データが、色々な問題解決に役立ちつつあること、それ らのビッグデータが生物科学の大きな未解決問題に解答 を与えるだけの十分な情報を含んでいるということを議 論した.まず、生物の設計図であるゲノム配列情報にも 多様な側面があり、個人のパーソナルゲノムは創薬や医 科学に深く関わること,多様な生物種のゲノムは生物進 化のメカニズムを反映していること、ゲノム配列のコー ド領域は生物の部品(タンパク質)の情報を含むが、非 コード領域はより高次の生物の姿・形などを形成する情 報を含んでいるらしいことなどについて考察した、しか し、非コード領域のデータは、ビッグデータが解析され るようになって初めて得られるようになった. ゲノム配 列が生物の設計図になっているとして、その設計方針 は、人間が作った機械の設計図と非常に異なる側面があ る. ゲノム配列は偶然性に支配される変異によって常に 書き換えられている. 偶然的な変異によって変化させら れていると、直感的には設計図としては失敗作が多くで きてしまうと考えられるが、実際にはそういうことはな い、ランダム変異は完全にランダムな過程ではなく、大 きく偏ったランダム過程で,「生きるという状態」を崩 さないような変異しか起こらないように仕組まれている と考えられるのである. 今後の生物系ビッグデータの解 析では、変異の偏りの解析とそれによってできるタンパ ク質やシステムの性質の解析が重要になるだろう.

3. 生物の分子的実体(第2部)

生物は分子でできている.遺伝子の本体はDNA分子 であること、DNA塩基配列が最終的にアミノ酸配列に 翻訳されること、それが立体構造を形成しタンパク質と なって生体機能を担うこと、多様なタンパク質が適切に 組み合わされて生物個体ができていることなど、生体分 子に関する多くのコンセプトが20世紀中ごろほぼ同時 に確立した.そして、これらのコンセプトを拠りどころ として、様々な生物現象の原因となる分子や分子複合体 の探索が進み、それらの立体構造に基づく機能の解析も 行われるようになった.ここでは、生物を構成する 分子集合体である生体膜、およびタンパク質の動的構 造、および構造を形成する分子間相互作用について述べ る.

第3章では、生体膜について説明する、細胞には、 色々な形態のものがあるが、それは細胞膜が非常に柔軟 だからである.細胞膜は、分子量数百の脂質分子と分子 量数万程度の膜タンパク質からなっている. 典型的な両 親媒性分子である脂質分子が作る脂質二層膜は、生体膜 の骨格構造で、その中に埋め込まれている膜タンパク質 が、情報伝達、物質輸送とエネルギー変換などの機能を 行っている. 生体膜を形成する物理的相互作用は. 疎水 性相互作用である.両親媒性分子と水が共存すると,分 子の構造によって、様々な形態のセミミクロな構造がで きる. そして, 構造内の分子は非等方的な拡散を示す. 生体膜の流動性はその典型的な例だが、細胞のプロセス で膜の流動性はしばしば重要な役割をする.生体膜は脂 質組成によって,特徴的な性質を示すが,その中でも脂 質膜相転移や相分離は、物理的に興味深い現象であるば
 かりではなく、生物的にも重要な現象である.

膜タンパク質の多くは、膜を貫くヘリックス構造を含 んでいて、脂質二層膜にしっかり結合している。膜タン パク質は、膜貫通ヘリックスの本数で分類することがで きる。膜タンパク質は生体膜にあることから独特の機能 を持っている。そして、膜貫通ヘリックスの本数と膜タ ンパク質の機能の間には相関がある。従って、アミノ酸 配列から膜タンパク質であること、および膜貫通ヘリッ クスの本数を予測することは、ビッグデータの解析にお いても重要な課題である。アミノ酸配列における疎水性 セグメントとその両端の両親媒性アミノ酸のクラスター の存在から高精度の膜タンパク質予測システムSOSUI が開発されている。

第4章では、生物を形成する分子素子に相当するタン パク質について説明する. タンパク質は合成の段階では アミノ酸配列として配列空間にあるが、それが折れ畳ま れると柔らかいが秩序を持って立体構造を形成し、実体 空間の中で様々な生体機能を行うようになる. そういう 意味で、タンパク質は生物の中でも特別の存在であり、 タンパク質の理解は、生物を理解するための大きなス テップとなる. タンパク質の大きな特徴は、階層的にで きているということである.アミノ酸配列は一次構造, αヘリックスやβシートなど局所構造は二次構造, それ が折れ畳まれた分子構造全体は三次構造、分子が結合し た複合体は四次構造と呼ばれる. タンパク質には色々な 構造要素があるが、非常に異なるアミノ酸配列がタンパ ク質の同じ構造要素を持つことがある. それに深く関係 している事実は、タンパク質の構造を形成する物理的相 互作用にはいくつかのタイプのものがあるということで ある. 疎水性相互作用, 静電相互作用, 水素結合, ファ ンデルワールス力、立体障害などであるが、違った相互 作用の組合せで同じ構造要素を作ることがある. このこ とがアミノ酸配列からの構造予測を難しくしているので

ある. もう一つ. 構造予測で誤解されやすいのは. 構造 が引力によってできていると考えられやすいことであ る。ダンベル型のタンパク質では、静電的な斥力がダン ベル型の構造を安定化しているということを示すことが できる.静電的斥力が本質的に長距離の相互作用である ことから分かるように、アミノ酸配列からタンパク質の 立体構造を考える時に、原子分解能より大きなスケール で物性分布を見ることも必要なのでがある. つまり、問 題によっては「配列の物性の粗視化」を行うことが、タ ンパク質の理解には重要である. さらに、タンパク質の 立体構造予測を難しくしている原因は、タンパク質が本 質的に柔らかい物質(ソフトマター)だということであ る.秩序を持つソフトマターにおける物質の弾性率と、 秩序のユニットの数密度の間には非常にきれいな比例関 係があることから、柔らかいタンパク質の秩序のユニッ トは、原子やアミノ酸などよりかなり大きなセグメント であることが分る、今後の生物科学では、これらのこと を考慮しながらビッグデータの解析を行っていく必要が ある.

4. ゲノムの情報処理システム(第3部)

生物は、多くの分子や物質の適切な組合せによって、 システムを作っており、生物を理解するにはシステムに ついての理解もどうしても不可欠である.その中でも生 物の遺伝情報処理は特に重要である.言うまでもなく、 遺伝情報はDNA塩基配列に書き込まれている.従来は ジャンクDNAと言われていたアミノ酸配列をコードし ていない領域も、最近の研究で概ね転写されているとい うことが分ってきている.DNA塩基配列のコード領域 だけではなく、非コード領域も含めた全体を如何に情報 解析するかが、今後の生物科学における中心テーマとな ると考えられる.

生物ゲノムは、生物の部品を設計しているコード領域 と、それ以外の非コード領域からなっている、そして、 コード領域にある遺伝子の数は、原核生物で数百から数 千, 真核生物で数千から数万である. 生物ゲノムの細胞 内情報処理には、それを実際に行う一群の分子装置と、 細胞内情報処理の環境を整える一群の分子装置とがあ る. 第5章では、ゲノム処理に直接関係するシステムに ついて説明する.細胞内でゲノムの処理を行うシステム は、一定の流れに従って作業を行っている. その流れは セントラルドグマと呼ばれている.次世代の生物体を作 るには、設計図であるDNA塩基配列を複製することが 必要である. 複製には、ヘリカーゼ、DNA合成酵素、 DNAリガーゼなどの分子装置が共同的に働いている. DNA塩基配列のコード領域は、次にRNA塩基配列に転 写される. DNAとRNAは、糖部分の修飾が違うだけな ので、塩基対を作ることができ、相補鎖を作る形でRMA

が合成される. 原核生物では、そのように合成された メッセンジャー RNA分子が直接次の段階に用いられる が、真核生物(特に多細胞生物)ではスプライシングと いう編集段階を経る. イントロン部分は切り出され、エ キソン部分だけがつなぎ合わされて成熟したメッセン ジャー RNA分子が作られる.スプライシングのために は、スプライセオゾームという分子装置が、転写のため にはRNA合成酵素が用いられる.メッセンジャーRNA 分子の塩基配列は、リボソームによって読み取られ、ア ミノ酸配列が合成される.この時に、3塩基毎に1アミ ノ酸へと翻訳が行われる.この3塩基の単位はコドンと 言われ、コドンとアミノ酸の対応表は、全ての生物で共 通の遺伝暗号表となっている. アミノ酸配列は, 折れ畳 まれて生体機能を担うタンパク質となる. ゲノムの DNA塩基配列には多くの遺伝子とその発現を制御する 配列が書き込まれていて、各遺伝子は適切な体内の場所 とタイミングで発現する. それらの制御には、リプレッ サーやエンハンサーなどの制御因子や、メチル化などの 化学修飾によるエピゲノムのシステムなどがある.

以上のようなゲノム処理系のシステムが働くには、そ れらの分子を移動させたり、分子の立体構造形成を確実 に行ったりしなけれならない. 第6章では, ゲノム処理 系を助ける分子装置群について説明する. 真核生物の場 合, ゲノムは核という大きなオルガネラに納められてい る.しかし、タンパク質を合成する場は、細胞質内であ る。従って、核内で働くタンパク質は全て核膜を通し て、細胞質から核へ移動させられなければならない. ま た、核で転写されたRNA分子や、翻訳を行うリボソー ムなどは核から細胞質へと移動させなければならない. そのために核膜孔という巨大な分子集合体が形成されて いる. また、インポーティンやエクスポーティンなどの 輸送体は制御された移動を担っている.遺伝情報から作 られたアミノ酸配列は、適切な立体構造を形成すること によって、機能を行うことができる. そのための折れ畳 みを助ける分子装置がある.シグナル認識粒子,シグナ ル認識粒子受容体、トランスロコンなどの独特の役割を 持つ分子装置が共同して, 膜タンパク質を作っている. 分泌タンパク質は、シグナルペプチダーゼが膜部分を切 断することで細胞外に放出される. シャペロンタンパク 質(熱ショックタンパク質)は、水溶性タンパク質を適 切に折れ畳んだり,変性しているタンパク質の立体構造 を修復したりする、それらとは逆に、ユビキチンという タンパク質で修飾されたタンパク質を一挙に分解するプ ロテアゾームという分子装置もある.細胞内でも分子の 局在が見られるが、運動系の分子装置がタンパク質や超 分子,オルガネラなどを移動させている.アクチンフィ ラメントや微小管などは、移動のためのレールに相当し ている. また, アクチンフィラメントに対してはミオシ ンという運動系タンパク質が結合し、ATPのエネルギー を使って運動する.また、微小管に対しては、ダイニン とキネシンが結合し、逆方向の移動を行っている.例え ば、神経細胞の軸索で長距離の輸送を行っているのは微 小管のシステムである.最後に、進化という時間スケー ルで重要になるプロセスは遺伝子変異である.ゲノムの 処理系を支えるのは配列の変異を制御するシステムであ る.一群の修復酵素は、複製の間違いや色々な原因で起 こる突然変異を修復するが、ある確率で変異を許してい る.それが進化の駆動力となっており、生物のロバスト 性など、非常に重要な生物の性質に関わっていると考え られる.

5. 生物の環境応答システム(第4部)

生物は個体が生き延びなければ、次の世代まで生命を つなぐことができない.従って,生物個体は色々な環境 変化に対して,迅速に応答できなければならない.ゲノ ムの情報処理のシステムは確実だが,そのプロセスは比 較的ゆっくりしており,融通無碍な応答には向いていな い.そこで,個体が生き延びるためには信号伝達システ ムと,エネルギー変換のシステムが必要である.

第7章では、生体の信号伝達システムとその基礎とな る分子認識について説明する. 生物は、外界の環境に対 して迅速に対応する仕組みを発達させ、生き延びてき た.外界に対するセンサーのシステム,得られたデータ を処理して判断するシステムなどが必要である. 多細胞 生物では、細胞間のコミュニケーションが必要だが、 オートクリン型(細胞が自分へ),パラクリン型(すぐ 隣の細胞へ), エンドクリン型(循環器系経由で遠くの 多くの細胞へ),接触型(細胞膜が直接接触して),神経 型(軸索を経由して遠くの細胞に確実に)というように 色々なコミュニケーションの様式が発達している. その 多くは、一つの細胞が信号分子を分泌し、信号を受け取 る細胞の受容体が信号分子を受容するという形式をと る.酵素型受容体は1本膜貫通型タンパク質で,信号分 子である分泌タンパク質を細胞外で結合して二量体化す る、そうすると、細胞内でリン酸化が起こり、それを細 胞内の分子が認識するという形式である. G-タンパク質 共役型受容体は7本膜貫通型膜タンパク質で、比較的低 分子の信号分子を受容する.また、光や音などの物理的 信号も受容することができる. 免疫系では、外界からの 分子のほとんどを認識することができ、排除するための 反応を引き起こす.迅速な信号伝達には、神経細胞が用 いられる.これは細胞内外のイオン勾配を利用した電位 信号である.

以上のような多様な信号伝達もその素過程に遡ると, タンパク質の分子認識の働きを用いている.タンパク質 による分子認識をさらに分解すると,結合部位を作りや すい非特異的なアミノ酸配列に,特異的なアミノ酸の配 位が重なり合っている.前者のアミノ酸配列の特徴を抽 出するために,アレルゲンタンパク質のデータセットの 解析を行った結果,分子認識に関与しやすいアミノ酸の 集団が見出される.それが遺伝暗号表のコドンの1番目 におけるTとGのセットにかたまっていることも明らか になった.

第8章では、生体エネルギーの変換とそれに関係する 酵素反応について述べる. 生体エネルギーを大きく分類 すると、化学物質の結合に蓄えられたエネルギー(もっ とも重要な高エネルギー物質はATP)と、膜を隔てたイ オン濃度勾配による自由エネルギーという2種類があ る. 生体内では、この2種類のエネルギーをうまく変換 させ利用している.植物など光合成のできる生物では, 太陽からの光エネルギーを受容し、そこでできた高い電 子状態から、水素イオンの膜内外の濃度勾配を作り、そ れを高エネルギーの化学物質に変換する.また、動物な どでは取り込んだ化学物質を分解することで、やはり水 素イオンの濃度勾配を作り、高エネルギー化学物質に変 換する.こうした反応を含むほとんどの生体内の反応で は、途中のエネルギー障壁を大きく下げ、反応速度を上 げるために、酵素タンパク質が働いている. その素過程 でも分子認識が非常に重要な役割をしている.

6. 生物科学における未解決問題(第5部)

生物科学における未解決問題は、「大進化のメカニズ ムの問題」、「タンパク質などの立体構造形成の物理的理 解」、「巨大な生物システム(個体レベル)における調和 の問題」、「多因子の病気のリスクが発生するメカニズ ム」,「脳神経系に対するゲノム情報の寄与と学習による コンテンツ形成の問題」など,簡単には解決し難いと考 えられる問題である.¹³⁾最近得られるようになってきた 生物系ビッグデータを利用して,生物系の未解決問題を 科学的に解き明かすために,新しい考え方(情報解析の アイデア)を提出していくことが必要となっている.こ れまでは生物は非常に複雑なので,問題を個別の現象, 分子などに切り分けて研究が行われてきた.そのため に,大きな未解決問題のスケールでデータを明らかにす るということがほとんどなかったが,生物系ビッグデー タではようやく生物の全体像を考えるだけのデータが得 られるようになってきたのである.

生物の全貌をモデル化すると、図1のようになる、生 物は、DNA 塩基配列などが形成する配列空間と、それ を設計図としてできるタンパク質とそれを中心とした生 物体のシステムの実体空間が絡み合った存在である。そ して、前者でのプロセスは偶然性が支配しており、後者 のプロセスは必然性が支配している. その全体が非常に 高度でロバストな生物となっているのである. 第9章で は、図1のようにモデル化できる生物が、複雑で高度な システムを作り、環境変化に対して非常にロバストであ り得る条件について検討した.ポイントは,配列空間に おけるランダムな変異が完全なランダムプロセスではな く、非常に偏った(的のある)ランダムプロセスだとい うことである. つまり,「生きるという状態」を維持で きる変異以外ほとんど起こらないように細胞内の仕組み で制御が行われているのである.実際にゲノムを中心と した大量のデータを解析した結果、原核生物ではコドン の位置によって塩基出現確率に独特の偏りがあることが



図1. 生物のモデル化:

配列空間(上半分)ではDNA塩基配列が各種の変異によって小さな領域の中をランダム変異をしていて、実体空間(下半分)ではセントラルドグマに基づくタンパク質とシステムの形成をしている.生物はこの2つの空間が絡み合ったものとして、ロバストな系を形成している.

明らかになっている.他方,遺伝暗号表におけるアミノ 酸には独特の物性分布がある.そして,DNA塩基の出 現確率の偏りと,遺伝暗号表におけるアミノ酸の物性の 偏りを組合わせることによって,重要なタンパク質の性 質が制御されていることが浮き彫りになってくるのであ る.このようにDNA塩基配列に入る変異に対する制御 によって生物を構成するタンパク質の分布が決められる ことから,次世代の個体が「生きるという状態」を維持 されやすいと考えられる.また,このような仕組みのせ いで,配列空間での変化の緩和時間は非常に速くなり, 多くの生物ゲノムの分布は配列空間中で容易に平衡状態 になることも示される.

第10章では、以上のような基本的考え方に基づいて、 生物学の大きな未解決問題について考察した.生物を理 解するには、「生物進化は、何故(どのようにして)起 こるのだろうか?」という疑問を避けて通ることができ ない.第9章で原核生物ゲノムのデータの情報解析を行 い、塩基出現確率の偏りについて議論したが、大進化で はより複雑で高度な生物が誕生している.それらのゲノ ムを解析してみると、新たな変異の仕組みが誕生してい ることが分る.そこでもまた変異の平衡状態が達成され ているように見える.

分子レベルの問題を考えると、「生体高分子(タンパ ク質)が示す調和の取れた構造は、何故(そしてどのよ うに)できるのだろうか?」という疑問が最大の未解決 問題だろう.この問題も突き詰めると、変異が完全なラ ンダム過程ではなく、的のあるランダム過程であり、 ちゃんと立体構造ができるような変異しかほとんど起こ らないのである.分子レベルからシステムまで、実体空 間での調和のとれた構造・姿かたちを形成するメカニズ ムは、配列空間における偏りのある変異という一つの原 因に帰着できるのである.

創薬や医科学などの応用的な学問でも、このような基本的考え方を適用すれば、これまで解決が非常に難しい 問題に対して切り込むことができると考えられる.

7. おわりに

ここで述べた新しい考え方の素材は、ほとんど名古屋 大学に在籍していた時に行った情報解析によって得られ たものである.しかし、それらの素材は、生物を理解す る上で非常に重要な意味を持つだろうという直感で進め てきた研究の結果である.これまでの生物科学との関 係、配列空間と実体空間の関係など、学問としての体系 化のかなりの部分は、豊田理化学研究所での2年間で考 察したものである.最終年度の早い時期に教科書「モダ ンアプローチの生物科学」を出版する予定であることを 述べて、この報告書を終る.

引用文献

- 1. 東京大学生命科学教科書編集委員会,理系総合のための生 命科学(分子・細胞個体から知る"生命"のしくみ),羊土 社(東京, 2007).
- D・サダヴァ,他 著,石崎泰樹/丸山 敬 監訳・翻訳, アメリカ版大学生物学の教科書,講談社ブルーバックス (東京, 2010).
- 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.
- 5. 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
- R. Sawada & S. Mitaku, Biological meaning of DNA compositional biases evaluated by ratio of membrane proteins, *J. Biochem.* 151(2), 189-196, 2012.
- 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.
- 9. 美宅成樹,澤田隆介,2013年の成果の総まとめ「特集:物 理科学,この1年」生物物理:ゲノム配列情報から見る生 物繁栄のしくみ,パリティ 29 (2014) No.1,67-69.
- 美宅成樹、2014年の成果の総まとめ「特集:物理科学、この1年」生物物理:生物科学の未解決問題に対する情報解析のモダンアプローチ、パリティ 30 (2015) No.1. 66-67.
- 美宅成樹、生物と物理のフラストレーション、パリティ 30 (2015) No.3. 59-61.
- 12. 美宅成樹, 物理科学この30年(1), ゲノム物理, パリ ティ, 印刷中.
- 日本学術会議バイオインフォマティクス分科会(美宅成樹 委員長),大容量情報時代の次世代生物学,日本学術会議 報告(2014年9月17日).

パラダイムシフト時代の新しいレーザー技術

植田憲一

Paradigm Shift of High Power Laser Technology

Kenichi UEDA

Abstract

This is a conceptual study on high power laser technology. Recently the principle of power scaling of high power solid state lasers is changing drastically because the aperture scaling is not available any more by the ASE limitation. The requirement of peak power level is increasing PW to EW or even ZW level which is a powerful tool to develop high energy physics and vacuum sceince. We need paradigm shifting technologies for high peak and high averave power solid state lasers. We developed novel laser technologies such as fully transparent laser ceramics and coherent beam combining of fiber laser array. Additional inovations are still essential for our future. How to combine high technologies developed in electronics field to the photonics, it should be a key. High speed rotary disk is one of the promissing idea to enhance the cooling efficiency dramatically. The thermal lens reduction technique is investigated conceptually.

1. はじめに

本年(2015年)1月27日, Charles Townes先生が亡 くなった.一つの時代が終わった感がある.しかし, レーザーの応用範囲がますます広がり,近年のノーベル 賞がいずれも光に関係していることを見るとまさに"21 世紀は光の時代"である.それを可能にしているのは, "限界がない"という光の本質で,これは他のあらゆる 粒子から光を区別する大きな特徴である.その特徴を最 も活かすのが,超高出力レーザーを用いた高強度場物理 である.今では宇宙が生まれた当初,光からすべての粒 子が生まれた瞬間を再現することも遠い夢ではない.本 報告ではそのような超高出力レーザー開発にむけて,こ れまでの技術とは異なったパラダイムシフトが必要に なったことを示し,そのための議論を展開する.

2. 高出力レーザーの技術と到達点

Maimanによるルビーレーザーの発振¹⁾が報告された 直後からLLNL (Lawrence Livermore National Laboratory)を始めとする世界各国の研究所で固体レーザーの 多段増幅によるレーザー核融合実験が開始された. 2013 年に完成した米国NIF (National Ignition Facility)の出 力は4.3MJ@1053nmと巨大で,3倍高調波出力でも 1.8MJ,500TW@351nmと人類が創りだした最大の レーザー装置である.アルファ粒子による自己燃焼を確

```
2015年2月28日 受理
*豊田理化学研究所客員フェロー
```



Fig. 1: World largest laser system NIF (National Ignition Facility), Livermore, USA

認し、投入エネルギーを上回る点火条件の達成に努力が 続けられている²⁾、192本のビームからなるNIFレー ザーでは増幅チャンネル1本あたりの出力が20kJ(ω)、 10kJ(3ω)であり、これに続くように世界各国で10kJ レーザーの開発が進んでいる.LMJ(フランス)に続 き、中国やロシアでもMJ出力レーザーの建設が開始さ れた.

ー方, 超短パルスレーザーの急速な発展は小さなエネ ルギーであってもピーク出力でNIFを上回るレーザー装 置を可能とした. 光学テーブルひとつの上に乗るサイズ のTable Top Tera-watt laser (T^{3} レーザー)は, 技術が 進むに連れて, PW ($10^{15}W$) レーザーとなり, 今やEW ($10^{18}W$), ZW ($10^{21}W$) レーザーも視野に入るように なった. NIF レーザーにOPCPA (Optical Parametric Chirped Pulse Amplification) 技術を組み合わせた極限 ビームを1 μ mまで集光すれば,理論的には10²⁸W/cm² という超高強度場を真空中に作り出すことができる. 10²⁸W/cm²の電場とは水素原子内の電子補足電場の10¹² 倍であり,電子・陽電子対生成を可能にするSchwinger Limitに肉薄する光強度である.限界のない光はついに 他の何者も成し得ない条件を生み出すところまで到達し つつある.

超高出力レーザーの進歩と目標を示したExtreme Light Road Map³⁾をFig.2に示した. レーザー発明直後 に開発されたQスイッチ⁴⁾,モードロック技術⁵⁾の発展 よって、パルス幅は当初のµsからns、psと短パルス化 し、それにともなってピークパワーは直線的に増加し た、しかし、パワーの増加に伴い、レーザーの増幅媒質 そのものが損傷を受けるようになる. ピークパワーは破 壊限界以下に抑制される時代が続いた. G. Mourouが開 発した CPA (Chirped Pulse Amplification) 技術⁶⁾がそれ を解決し、その後はまた直線的な高出力化の歴史が始 まった. CPAとは超短パルスレーザー光のもつ広いスペ クトル幅を利用して、スペクトル分散遅延を施した超パ ルスで増幅した後、回折格子対でフェムト秒パルスにま でパルス圧縮する技術で、増幅器の損傷を回避しながら ピーク強度を極限まで増大させる.時を同じくしてP. Moulton が極めて広い利得帯域を持つTi³⁺: sapphire レー ザー⁷⁾の開発に成功し、両者が組み合わさることで超高 出力レーザーにパラダイムシフトが起こった. OPCPA はCPA技術を非線形光学結晶によるパラメトリック増 幅で実現したもので,更に広い利得帯域が可能である⁸⁾.

レーザー技術におけるパラダイムシフトはレーザー光 強度に応じてプラズマの物理を変える.光強度が電子の 拘束電界10¹⁶W/cm²に達すると原子のトンネルイオン 化⁹⁾が発生し,さらに10¹⁸W/cm²になるとプラズマ物理



Fig. 2: Extreme light road map

が一変する. そこでは光電界が一回振動する間に電子は 光速にまで電界加速され、そのためローレンツ力の磁場 項**B**×**v**が顕著となり、電子は光の進行方向に加速され るようになる. プラズマ中で光と電子が光速で並走する プラズマの条件を相対論光学の領域という¹⁰⁾. 更に光が 強くなり10²⁴W/cm²になると、陽子も光速で進む超相対 論領域となる. このような領域ではプラズマ中の光と荷 電粒子の相互作用が根本的に変わり、プラズマは固い状 態としてプラズマ光学素子が可能となる. これらを総合 することで、従来とは全く異なった物理基盤のもとに、 超高強度だけでなく,アト秒からゼプト秒という未踏の 領域の物理学が開拓されようとしている. 筆者はELI (Extreme Light Infrastructure)¹¹⁾, IZEST (International Center on Zeta-Exa-Watt Science and Technology)⁽¹²⁾ aどの国際的研究ネットワーク活動に参加して、これら未 踏科学への挑戦を行っている.

3. セラミックレーザー

筆者は大学院時代、日本のレーザー核融合研究のパイ オニアである山中千代衛先生に学んで、ガラスレーザー に代替可能な無機の液体レーザーNd³⁺:POCl₃の開発研 究を行った¹³⁾.化学反応に素人なだけでなく、わずかに 異なった波長のレーザー増幅を解析するため、Cross Ralaxationなどレーザー下順位の分光学的研究が必要に なるなど、苦労はあったが身になる研究となった.この 経験が生きて、固体レーザーにパラダイムシフトをもた らしたセラミックレーザーの開発に成功した.

前述のNIFを始め,超大型のレーザー装置はいずれも ガラスレーザーであるが,産業用の固体レーザーは YAGレーザーなどの結晶レーザーである.分光学,物 理,機械的,熱的性質,どれをとっても結晶レーザーは ガラスレーザーより優れている.しかし,宝石と同じ結 晶を用いる結晶レーザーは大型化できない.この問題を 解決したのが,ガラスのように作ることができる結晶 レーザーであるセラミックレーザーである.

我が国には優れたセラミック技術があり,高出力ラン プジャケット等のために透明性セラミックの開発をして いた.そこでも高い熱伝導がないと,熱的にランプジャ ケットが溶融していた.それらは半透明であったが,素 人である筆者の目には十分透明で,このセラミック YAGを完全透明にできるのではないかと考えた.専門 家は永年の経験で,セラミック中の空乏やグレイン境界 層による散乱をなくすことは不可能だとして,僅かな損 失も許さないレーザー用のセラミックなど不可能だと考 えがちである.一方,理論的にはできない理由が見つか らなかったので,セラミック技術者に,彼らの技術の潜 在力を説得して,開発に成功した.往々にして専門家は 自身の技術の本当の限界や能力を知らないものである.



Fig. 3: Scalable transparent laser ceramics

Fig.3は神島化学と共同で開発したNd:YAGレーザー セラミックスの写真である¹⁴⁻¹⁷⁾. ディスクは11cm角, スラブの最大は20cm程度である.酸化物粉末から焼結 する従来法とは異なり、溶液反応で合成した前駆体から 直径200nmのナノ結晶を作成し、ナノ結晶の真空焼結 で作成した. サイズは大型真空炉のサイズで制限されて いるのみで、メートルサイズの透明セラミックスも作成 可能である. セラミックは不透明であるという古くから の常識を覆す完全透明セラミックスの実現は、人類の長 い歴史の中で初めてのことである. この成功は固体レー ザーの制限を打ち破り,大型レーザーの技術に革命的な 変化をもたらした.現に,欧州が進めている核融合発電 計画HiPER¹⁸⁾のレーザーには、我々が開発したYb: YAGセラミックを使用することが決定された. その基 礎モジュールである DiPOLE レーザー¹⁹⁾が英国で開発さ れているが、そのレーザー材料は全て我が国から供給さ れている.



Fig. 4: Yb:YAG ceramic laser driver for HiPER project

4. 高出力ファイバーレーザー

レーザーの産業応用を支える高出力レーザー技術は今 やファイバーレーザーである. 筆者は前述のセラミック レーザーの開発と平行して高出力ファイバーレーザーの 開発も行い,2002年には世界ではじめて単一ファイ バーからの1kW出力に成功した^{20,21)}.残念ながら,当 時はファイバーレーザーの本当の能力が理解されず,我 が国の産業界から受け入れられなかった.結果,IPGを 始めとした海外製産業用レーザーに席巻される結果と なった.応用の結果が出る前に技術を評価する眼をもつ ことが重要である.

改めてファイバーレーザーとはなんだろう. 最初の ファイバーレーザーは1964年に発表されており²²⁾, 1970年には分布屈折率を持ったSELFOCレーザーが我 が国で発表された²³⁾.一方,光通信用増幅器と考えられ てきたファイバーレーザーに高出力レーザーとしての適 性があることは、光通信技術者からは発想できなかっ た. 光通信の信号伝送ですらレーザー損傷が観測される ファイバーから、kW級の出力が可能になるなどとは想 像できなかったからである.知りすぎたゆえの盲点で, 誰も本当の限界を知らなかったといえる. 当時の"普通 のレーザー"から見るとファイバーレーザーのほうが特 異なレーザーに見えた.しかし,実はファイバーレー ザーのほうがレーザーの原理に忠実で. あるべき姿を備 えたものである^{24,25)}. モード制御についていえば、本来 3次元空間の波である光を共振させエネルギーを引き出 すならば、空間的なモード制御がされて1次元空間で共 振させるのが適しているのは理の当然である.

レーザとーはレーザー媒質内に蓄積したエネルギーを レーザー光に変換するエネルギー変換器である.引き出し 効率の最適値は $\gamma = g_0/\alpha$ とすると,以下のとおりとなる.

$$\eta_{opt} = \frac{(\sqrt{\gamma} - 1)^2}{\gamma} \tag{1}$$

結果をFig.5に示した.利得・損失比が10程度では,増 幅して得られたパワーの半分以上を内部損失で失う.一 方,損失の少ないファイバーレーザーでは増幅媒質に与 えたエネルギーはほぼ100%レーザー光として取り出す ことができる.レーザー媒質にとって重要なのは,低損 失という特性である.しかも,ファイバー,中でも石英 ファイバーは現存する固体物質の中で最も低損失な物質 で,光通信では100kmを無中継で信号伝送できるほど である.危惧されたレーザー損傷も高純度石英では GW/cm²以上であり,単一モードファイバーレーザーか ら1kWを超えるレーザー発振が可能であることが証明 された²⁶⁾.さらにLMA(Large Mode Area)フォト ニック結晶ファイバー²⁷⁾の技術が開発され,パルス増幅 でも高出力が可能となった.フォトニック構造による光



Fig. 5: Extraction efficiency vs gain-to-loss ration in laser amplification

電波特性の人為的制御が可能になったことで、単一空間 モードファイバーレーザーの潜在力は格段と広がった.

5. パラダイムシフトの必要性

これまでの高出力レーザーの出力拡大の原動力は大口 径増幅器の開発であった.レーザー損傷を避けるために は出力の増大に比例して増幅器口径は大きくならざるを 得ない.前述のNIFなど,現在の大出力レーザーのビー ム口径は一様に40cm角となっている.これ以上の大口 径化は、レーザー発振と競合するASE (Amplified Spontaneous Emission)や寄生発振のために、蓄積され たエネルギーが損失してしまい、肝心のレーザー増幅の 効率が下がるので使えない.大口径化技術の限界に達し ている.パラダイムシフトが必要である.

それだけではない. これから必要とされるレーザー は、少なくとも繰り返し10Hz, できれば10kHzから 100kHzでレーザー増幅を行う高平均パワーのレーザー でなければならない. 例えば、ICFA/ICUIL Joint WSが 検討したように、10TeVのレーザー加速コライダーを 設計すると、15kHzの繰り返し周波数がなければ実用的 とはいえない. これまでのレーザー技術と決別した全く 新しい発想が必要となる.

レーザーが真にコヒーレントならば、複数のレーザー ビームを重畳して一つのビームにすることができる.し かも重畳するビームの数には原理的な限界がない.出力 拡大則は原理上無限である.ビーム数に比例した出力を 生むコヒーレントビーム結合は1960年以来のレーザー の夢であるが、いよいよ本格的に取り組む時期が来たと いえる.

Fig.6は将来の無限の高出力を可能にするファイバー レーザーアレイ²⁸⁾である.1本のファイバーレーザーの シード光を複数のファイバー増幅器に分岐,増幅を繰り 返し,そのレーザー光の出力の位相を制御することで, 数万本から100万本のファイバーレーザー出力をコヒー



Fig. 6: Conceptual design of ICAN fiber array laser

レントビーム結合させる.その出力をパルス圧縮すれ ば、ファイバーレーザーの高い冷却効率を利用して高繰 り返しでなおかつ超高出力な超短パルスレーザーとな る.現在、IZESTの中で新しいレーザー開発を担当する ICANプロジェクトで研究が進めている.

筆者はファイバーレーザーのコヒーレントビーム結合 について、1990年代後半から注目し、概念的な提案を 行ってきた. その背景には筆者の研究の原点が核融合研 究にあったことが関係する. 高出力レーザーとしての潜 在力をファイバーレーザーに認めたものの,想定する高 出力レベルが単独ファイバーレーザーでは不可能であっ たこと、また、ファイバーレーザーの高効率特性を実現 するには、両端からの出力を利用するマルチビーム出力 が重要だと指摘したことによる必然的な方向であった. その後,ファイバーレーザーアレイ間で,自動的な位相 整合をさせながら、単一ビーム発振や位相同期複数ビー ム発振の研究を発表した²⁹⁾. そのようなアイデアは現在 のICAN レーザーの中にも盛り込まれている. 当時のア イデアの中には、Fig.7のようなファイバー増幅とパル ス圧縮の同時実現の提案もある. 単一のシードレーザー 光に光変調器での周波数オフセットを加えた後、多数の ファイバー増幅器で並列増幅して、それらを空間上の一 点に集光すれば、集光点では増幅チャンネルに比例した パルス圧縮を受け、超短パルス化される。 増幅中は超パ ルスで、かつ、レーザー集光点では超短パルスという CPA と同様の機能をコヒーレントビーム結合で可能とす 2.



Fig. 7: Pulse amplification and compression technique by Fourier component focusing

実際, ICANの究極デザインと同様に100万本のファ イバー増幅をするなら,これはTi:sapphireレーザーの 縦モード数に匹敵する.増幅器帯域のパルス幅限界まで パルス圧縮できるのは当然である.モードロックレー ザー発振がひとつの共振器の中に沢山の縦モードを位相 同期して短パルス化するのに対して,コヒーレント加算 技術では空間的に分離した増幅器でパワーを増幅し,集 光点の一点でフーリエ成分のコヒーレント加算をする. 増幅チャンネルごとに周波数変調器が必要になるが, ファイバーレーザーアレイの位相を揃えるためには必須 のデバイスで、特に新しいデバイス導入とはならない. ファイバー増幅器には限りない能力があるといえる.

このような観点から、筆者も参加してまとめたICFA/ ICUIL Joint Task Forceはファイバーレーザーアレイの コヒーレントビーム結合を高平均出力超短パルスレー ザーの戦略目標として開発することをWhite Paperで勧 告した.

しかし、ファイバーレーザーが原理的可能性を持って いるとしても、コヒーレントビーム結合はそれほど簡単 ではない。単一モードファイバーレーザーそのものは完 全平面波を出力する.ただ,多数本のビーム結合を行う 場合. これらの波面合成は波面分割型干渉を利用したも のになる.もちろん、マイクロレンズアレイでビームを 拡大し, 波面の平滑化を試みているが, 空間的強度変調 の影響は残留し、中心部だけでなく強度変調に応じたサ イドローブにエネルギーが分配される. 現時点での集光 点における中心ローブへの最大結合効率は81%程度で ある.通常の産業応用では、見た目で単一ローブ、すな わち中心集光部分が最大ならば問題ないが、最大電界強 度が問題となる純科学応用では、光の電界としてのコ ヒーレント結合効率が問題となるので、これは原理的問 題である.この解決のために、通常の強度分割モード結 合やリング共振器内時間軸コヒーレント結合など様々な アイデアが検討されているが、完全な解決策は見つかっ ていない.

6. 固体レーザーの熱レンズ効果と 効果的冷却方式

最も優れたコヒーレントビーム結合とは, 増幅媒質中 における誘導放出である.誘導放出過程では入力ビーム のすべての性質を保存しながら光子数を増大させる、い わばクローン光子の製造過程といえる. ならば、ビーム 断面積の大きな固体レーザーはファイバーレーザーを上 回るコヒーレント光子の増幅デバイスといえる.なぜ, JTFは固体レーザーよりファイバーレーザーを選択した のか. 固体レーザーには熱レンズ効果があるために、コ ヒーレント加算に不適とされたからである。筆者はJTF にはファイバーレーザー開発の経験とともに新しい固体 レーザー技術であるセラミックレーザーの開発者として 加わった. 固体レーザーの冷却機構が熱伝導であるかぎ り、熱勾配に伴う熱レンズ効果をゼロにすることは不可 能で、ファイバーレーザーに軍配を上げるしかなかっ た. しかし、このような壮大な計画を単一の方向に限定 することは危険であり、Task Forceグループからも対抗 軸としての固体レーザーの可能性を追求するように依頼 を受けている.

セラミックレーザーの技術は大型の透明セラミックが 可能なだけでなくて、様々な形の透明セラミックスを焼 結技術で作ることが出来る利点がある.エンジニアリン グセラミックスの世界では,いろいろな形状と精度のセ ラミックスが大量に生産できることが示されている.記 録用ハードディスクドライブ(HDD)のプラッター材 料が精度の向上とともにアルミ→ガラス→セラミックス と変化したのもその一例である.このようなことを考慮 しながら,熱レンズフリーの固体レーザーの可能性を追 求する必要がある.レーザーの歴史の中で,気体レー ザー,液体レーザーを含め,高繰り返しレーザーでは例 外なくレーザー媒質の回転循環,冷却という方式が採用 された.高速で回転する固体レーザーを本格的に検討す る必要がある.

このようなアイデアの基礎は以下の様な考えに基づい ている. ①電子産業で開発された高度な精密技術を積極 的に導入してこそ、新時代のレーザー技術が可能になる、 ② Thin Disk Laserの進化は現在の反射型 Thin Disk³⁰⁾よ りも、光学的な歪の少ない透過型 Thin Disk が適してい る, ③現状のHDDのプラッターは, 厚さ0.6mmと典型 的なThin Disk Laserの2倍,透過型Thin Disk としては 最適な厚みで,かつ光学精度の表面研磨がなされてお り、120Hzで回転しているので、現状のThin Disk Laser の1600倍以上の冷却能(冷却・加熱面積比)を可能に する、などである. Fig.8に示された高速回転Thin Disk Laserの場合、低温に冷却された2枚の冷却板の間で回 転するセラミックディスクは、He ガスを通じて冷却さ れる. レーザービームの断面積以外の部分は冷却に利用 されるので、5mm口径、5Hz動作という条件では1600 倍の冷却能をもつことになり、実質的に熱レンズフリー 動作が可能になる. 口径5mmの固体レーザーはLMA ファイバーレーザーに比べて100倍程度大きいので, レーザー損傷で決まるパルス出力も格段と大きい. これ が可能になればレーザー HDDを並べてパワー増幅する 未来が到来するかもしれない. レーザー技術のパラダイ ムシフトとは現在とは全く異なる世界が生まれることを 意味するので、この程度の変化は当然といえる.



Fig. 8: Cooling scaling of cooling/heating ration of a high speed rotary disk laser

将来のコヒーレント加算技術は決して一つだけの技術 で完成することはない.ファイバーレーザー,固体レー ザー,非線形結晶,さらにはプラズマ光学を用いたコ ヒーレントビーム結合など,各々の長所を重ねあわせて 実現すると考えられ,おのおの新しい概念創出の研究が 期待されている.

7.まとめ

レーザーの出力を増大する方法として、大口径化、す なわち大型のレーザー開発で到達できる限界に来た一 方、本質的に限界を持たない光パワーを使って新しい高 エネルギー物理学や真空の非線形を研究しようという機 運が盛り上がっている.同時に固体レーザーの励起方法 はフラッシュランプから高出力のLDに移行する時代に なり、根本的に新しいレーザー技術が求められている. これまでに新しい固体レーザーであるセラミックレー ザーや高出力ファイバーレーザーの開発に成功して経験 を活かして、コヒーレントビーム結合に適した高品質パ ルスレーザーのための概念創出に努力している.当面は 欧州で開発しているファイバーレーザーアレイの研究に 協力しつつ、その次の段階に登場するであろう高品質、 高繰り返しセラミックレーザーを検討して、将来のハイ ブリッド化時代に備えている.

研究の機会を与えてくださった豊田理化学研究所とも に、様々な場で率直な意見交換をした世界のレーザー研 究者に感謝する.新しいアイデアは閉じこもった空間か らは生まれず、自由に討論する中から自身のアイデアを 発見していく過程だということを実感している.

参考文献

- [1] T. Maiman, Nature, 187, 493 (1960).
- [2] Q. Hurricane *et al.*, *Nature*, **506**, 343 (2014).
- [3] G. Mourou, T. Tajima, Opt. Photon. News, 22, 47 (2011).
- [4] F. McClung, R. Hellwarth, J. Appl. Phys., 33, 828 (1962).
- [5] H. Hargrove, R. Fork, M. Pollack, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 4 (1964).
- [6] D. Strickland, G. Mourou, Opt. Comm., 55, 447 (1985).
- [7] P. Moulton, J. Opt. Soc. Am. B, 3, 125 (1986).
- [8] A. Dubietis, G. Jonusauskas, A. Piskarskas, *Opt. Comm.*, 88, 437 (1992).
- [9] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Ivanov, A. L'Huillier, P. Corkum, *Phys. Rev. A*, **49**, 2117 (1994).

- [10] D. Umstadter, S. Chen, A. Maksimchuk, G. Mourou, R. Wagner, *Science*, **273**, 472 (1996).
- [11] http://www.eli-beams.eu/
- [12] http://www.izest.polytechnique.edu/jsp/accueil.jsp? LANGUE=1
- [13] K. Ueda, M. Hongyo, T. Sasaki, C. Yamanaka, *IEEE QE*, 7, 9, (1971).
- [14] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, Ch. Li, J. Xu, K. Ueda, A. Kaminskii, H. Yagi, T. Yanagitani, *Appl. Phys. B*, **71**, 469 (2000).
- [15] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani,
 A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3707 (2000).
- [16] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, A. Kaminskii, J. Alloy and Compounds, 341, 220 (2002).
- [17] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, J.F. Bisson, Y. Feng, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, *Appl. Phys. B.*, **79**, 25 (2004).
- [18] http://www.hiper-laser.org/
- [19] S. Banerjee, J. Collier et al, Opt. Lett., 37, 2175 (2012).
- [20] 植田憲一,特許 9-289851, USP6052392, EP 0 840 410 A2, EP 0 840 411 A2, (1996)
- [21] K. Ueda, H. Sekiguchi, H. Kan, *CLEO 2002*, PD-C, Long Beach, CA, US, May 23, 2002.
- [22] C.J. Koester, E. Snitzer, Appl. Opt. 3, 1182 (1964).
- [23] T. Uchida, M. Furukawa, I. Kitano, K. Koizumi, H. Matsumura, *IEEE J. Quantum Electonics*, *QE-6*, 606 (1970).
- [24] A. Liu, K. Ueda, Opt. Comm., 152, 511 (1996).
- [25] K. Ueda, A. Liu, Future of high power fiber lasers, *Laser Physics*, 8, 774, 1998.
- [26] Y. Jeong, J. Sahu, D. Payne, J. Nilsson, Opt. Express, 12, 6088 (2004).
- [27] J. Knight, T. Birks, P. Russell, D. Atkin, Opt. Lett., 21, 1547 (1996).
- [28] G. Mourou, T. Tajima, M. Quinn, B. Brocklesby, J. Limpert, *Opt. Comm.*, **740**, 17 (2014).
- [29] A. Shirakawa, T. Saito, H. Sekiguchi, K. Ueda, *Opt. Express.*, **10**, 1167, 2002.
- [30] K. Ueda, N. Uehara, Proc. SPIE, 1837, 336 (1992).
- [31] A. Giesen, H. Hügel, A. Voss, K. Wittig, U. Brauch, H. Opower, *Appl. Phys. B*, 58, 365 (1994).

非平衡ソフトマターの構造形成とダイナミクス

太 田 隆 夫*

Structural Formation and Dynamics of Non-Equilibrium Soft Matter

Takao OHTA*

抄 録/Synopsis

ソフトマターとは、高分子、脂質分子、液晶など生体を構成する物質の総称である.非平衡状態 のソフトマターとしては分子モーター、生体細胞、微生物などがある.非生物系でも界面活性剤溶 液中でマランゴニ効果によって油滴が自走するのは非平衡現象である.これらは最近、アクティブ ソフトマターと呼ばれて非線形非平衡系物理学の問題として盛んに研究されている.本稿では、ア クティブソフトマターのモデルである柔らかな自己推進粒子のダイナミクスに関する私たちの研究 について報告する.

By soft matter, we mean materials which constitute living objects such as polymers, lipid molecules, liquid crystals and so forth. Typical examples of soft matter in non-equilibrium are molecular motors, living cells and microorganisms, which are called active soft matter. As an example in non-biological systems, oil droplets in a surfactant solution undergo spontaneously a translational motion due to Marangoni effects. These have been studied extensively recently as a subject in nonlinear and nonequilibrium physics. Here we report on our study of dynamics of self-propelled soft particles as a model system of active soft matter.

1. はじめに

非平衡ソフトマターのうち,今年度は柔らかいソフト マターの非線形ダイナミクスを中心に研究成果を報告す る. なお,本稿は私の解説記事「アクティブマターの非 線形ダイナミクス」(日本物理学会誌 掲載予定)を下敷 きにしている.

自分の内部に運動の仕掛けをもっている物質・物体を アクティブマターという.これは2006年頃から使われ 始めた新しい言葉である¹⁾.動物,生体細胞,微生物, 分子モーターなどがその例である.非生物系でわかりや すいのは樟脳舟であろう²⁾.プラスティックで作った 1-2cmの舟の船尾に樟脳をくっ付け,水に浮かべると, 水面に樟脳が溶けた後方と溶けていない前方の表面張力 の違いのために舟が前進する.油滴や金属微粒子,コロ イド粒子でもその表面での化学反応により表面張力に不 均一が生じる条件下では,溶液中で化学エネルギーが力 学エネルギーに変換され自己推進運動が起こる.なお, 「運動」は並進だけではなく変形,回転(スピン),分裂 などもあるが本稿では主として柔らかな自己推進粒子の 並進,変形,回転に着目する.

アクティブソフトマター研究の目的・目標は一方では, それを題材にして非平衡統計物理学を進展させること, 他方は生命系への理解を深めることが挙げられる³⁾. 柔ら かなアクティブマターでは様々な変形モードの非線形 カップリングのため、孤立した1個の粒子の運動も複雑 なものとなる.「泳ぐ」バクテリアについては流体力学的 研究が1950年頃から行われているが、培地上を「這う」 運動についてはその並進と変形の相関や、細胞内部での 力の発生などの研究が始まったばかりである⁴⁾. 微生物の 一見ランダムな運動は拡散として表現されることが多い が果たしてそれが適切なのであろうか. 柔らかな自己推 進粒子ではジグザグ運動やカオス運動が現れることが理 論的に知られており、一方、生体分子モーターが関与する 細胞内の物質の動きは単なる拡散でない実験例が多数報 告されている. ミクロ生体内の揺らぎは, 従来の熱揺らぎ ではなく、非平衡揺らぎと捉えるべきであり、それを解明 するための具体的,かつ,有効な対象がアクティブソフト マターである.また、相互作用する自己推進粒子集団の示 す秩序とダイナミクスは、本質的に熱平衡状態の構造と は異質であり、物理学としてほとんど未開拓である.この ようにアクティブソフトマターは非平衡系の理論体系を構 築するための格好の研究対象として興味がもたれている.

²⁰¹⁵年2月27日 受理

^{*} 豊田理化学研究所客員フェロー

⁽Toyota Physical and Chemical Research Institute, Visiting Fellow)

東京大学大学院理学系研究科客員研究員

⁽Graduate School of Science, University of Tokyo, Visiting Researcher)

2. 柔らかな自己推進系の例

柔らかな自己推進する系として油滴の自走実験を紹介 する⁵⁾.ペンタノール水溶液に浮かんだペンタノール油 滴はその体積が十分小さいとき直進運動する.図1は右 から左に動いて壁で反射し,向きを変えて右下に移動し ている油滴の1秒ごとのスナップショットである.この 自己推進の起源はマランゴニ効果であると解釈されてい る⁵⁾.油滴の表面張力がペンタノールの濃度に依存し, 濃度の不均一が表面張力の不均一を生み,そのため,油 滴が移動し,さらに濃度の不均一が大きくなるというメ カニズムがあるのだろうと予想できる.動かないときは 油滴は一様な表面張力のため球形であるが,一定速度で 自走しているときは速度方向に膨らんだブーメラン型に なる.



図1:ペンタノール水溶液に浮かんで自走している油滴のスナップ ショットを重ねた写真.

左斜め上方向に約2cm/secの速度で並進し,壁で反射した後, 右斜め下に動いた.(永井健氏のご厚意による.)

もう一つの例は興奮因子と抑制因子が相互作用する反 応拡散系である.この系は、空間周期構造(いわゆる、 Turingパターン),時間振動,伝搬するパルス波などの非 平衡現象の研究に使われてきた. KrischerとMikhailov は1994年、興奮因子と抑制因子からなる反応拡散方程 式を空間2次元で数値計算した⁶⁾.興奮因子の緩和時間 が大きいときは孤立した動かない円形興奮ドメインが安 定であるが、その値がある閾値より小さくなると動かな いドメインから一定速度で並進運動するドメインへの連 続分岐が起こる.分岐が起こる理由は以下のように理解 できる. 今, 興奮因子の領域が少し右にずれたとしよ う. その先頭では抑制因子が少なくなるため、抑制因子 の増加が十分遅ければ、興奮因子はさらに増加する. ド メインの後方ではこの逆のことが起こる. すなわち, 興 奮因子の時間スケールに比べて抑制因子の時間変化が遅 くなれば並進運動を止められなくなる.しかも、数値計 算によると並進するドメインは図1の油滴と同じように 進行方向に伸びたブーメラン型になる.

3番目の例として生体細胞でも速度に垂直方向に伸び て動く例がある.魚類表皮細胞ケラトサイトは動いてい ないときは上からみると円形であるが,動き出すと図2 のように横に拡がる⁷⁾.この変形については理論的研究 が行われている⁸⁾.



図2:培地上を写真の上から下へ這っているケラトサイト細胞の20秒毎のスナップショット⁷⁾。
 細胞の横幅は約30マイクロメートル。

3. 柔らかな自己推進粒子の運動方程式

図1の油滴にしても、図2のケラトサイト細胞にして も動いていないときは円形をしている.つまり、前後の 区別はない.これに対し、ウニの精子のように鞭毛を回 転させて推進する場合は前後の非対称性が固有に備わっ ている.自己推進系をモデル化するときこの違いは重要 である.本報告では油滴やケラトサイト細胞のように、 前後非対称性が自発的に破れる自己推進系を扱う.

摩擦が支配的な環境において自身内部で化学エネル ギーを運動エネルギーに変換して動き回る微小系の一般 的力学は,現在,存在しない.そのため,理論的には一 つの対象,たとえばケラトサイト細胞の内部自由度を細 かく解析して運動を明らかにするか,あるいは,個別の 対象に依存せず,できるだけ普遍的な現象論を作るかの 二つの方法がある.ここでは後者のアプローチを採ろ う.

説明を容易にするため油滴を念頭におく. 図1から明 らかなように並進と変形がカップルしている. 並進は重 心座標の時間変化である.変形はもっとも簡単には水と 油の界面の時間変化である.2次元の場合を考えると界 面の変形は極座標で周期2πの周期関数であるからフー リエ級数に展開でき、そのフーリエ係数の時間発展方程 式を導出すればよい. 空間の並進対称性, 等方性などを 考慮すると方程式の形に制限がつく. この方法では変形 以外の自由度は十分早く緩和すると仮定している. 生体 細胞などではこの仮定が必ずしも成立するとは限らな い. その場合には他の遅い自由度も理論に取り込む必要 がある.興奮因子と抑制因子からなる反応拡散系では、 動かないドメインが動き出す分岐点近傍で、上の時間ス ケールの分離が可能であり、相転移のランダウ理論のよ うに、重心と変形のフーリエモードの連立微分方程式を 導出することができる⁹⁾.

3. 自己推進粒子単独の運動

重心座標,第2フーリエモード(楕円変形),第3フー リエモード(3角形変形)までの運動方程式を数値的に 解くと、フーリエモードの緩和が大きいときは直進が安 定であるが、フーリエモードの緩和が遅くなるにつれて (つまり、変形しやすいときは)、ジグザグ運動やカオス 運動が現れる.その軌跡と粒子の形のスナップショット を図3に示す.(a)がジグザグ運動であり、粒子は周期 的に形を変え、それにつれて進行方向も周期的に変化し ている.進行方向の変化の角度は約120度である.図3 (b)はカオス運動であり、それを特徴つけるリャプーノ フ数が正であることを数値的に確認している¹⁰⁾.動かな いときでも、例えば、楕円変形が安定であるようにモデ ルを拡張するとさらに多彩な運動が現れる¹⁰⁾が詳細は割 愛する.



第4フーリエモード(4角変形)まで取り入れると粒 子の回転(スピン)や振動を起こすことができる¹¹⁾.図 4は変形した粒子が重心を中心にして回転している場合 を示している.簡単のため,重心の並進は起こらないよ うにしている.この回転は粒子の剛体回転ではない.粒 子表面に変形波が生じ,それが伝播しているため回転し ているようにみえているのである.剛体回転を表現する には角速度を新たな変数として導入し,それと重心運動 や変形と非線形結合する方程式系を扱う必要がある¹²⁾.





自己推進粒子の集団運動の研究は1995年にVicsekら が提案したモデル¹³⁾が一つの契機となっている.かれら は一定の速度で任意の方向に進む点粒子を考え,個々の 粒子はその周りの有限の範囲にいる粒子の平均の速度方 向に動く相互作用を導入し,時々刻々,速度の向きに小 さなノイズを与えた.ノイズの大きさを小さくしてい く,あるいは,密度を増加させると,ある閾値で粒子が 乱雑に運動している状態から方向を揃えた状態への転移 が2次元空間でも起こる.ノイズは熱揺動ではなく揺動 散逸関係も存在しないため,簡単ではあるが非平衡系の 集団ダイナミクスと状態間転移の有用なモデルとして興 味がもたれてきた.

このモデルの秩序状態は熱平衡相転移での秩序状態と は著しく異なる性質をもつ.その一つは,状態間転移点 近傍の秩序状態では,すべての粒子が速度方向を揃えた 一様状態は安定でなく,乱雑なバックグラウンドの中に 細長い秩序バンドが形成されそれが伝播することであ る¹⁴⁾. Vicsekらの点粒子モデルではこのバンドは衝突し たとき一方のみが生き残ることが知られている¹⁵⁾.

非平衡系特有の現象である伝搬するバンドはどの程度 ロバストなのかを粒子の変形可能性を考慮して検討した.先の節で述べた柔らかな自己推進粒子の重心と楕円 変形の運動方程式それぞれの粒子に適用し,さらに,

- (A) 粒子間距離の関数としてガウス型の斥力相互作 用と楕円変形した粒子の向きをそろえる配向相 互作用を導入し、
- (B) 各々の粒子の速度は周りの粒子密度の増加関数 である,

として秩序状態のダイナミクスを調べた^{16,17)}.(B)についてはバクテリアの集団運動で実際に観察されている¹⁸⁾.これらの条件下でも,秩序・無秩序転移点近傍の秩序状態で伝播するバンドが現れる.しかし,Vicsekらのモデルのバンドとの大きな違いは,柔らかな粒子集団が形成するバンドは正面衝突で壊れないことである.その例を図5に示す.(a)の衝突直前の二つのバンドが



図5:バンドの正面衝突¹⁷⁾.

矢印はバンドの伝播方向を示す.黒丸は印をつけた1個の粒子の位置である.

(b)で衝突し、それが跳ね返って(c)離れさって行く (d).黒丸は着目した粒子の位置を表わしている.最初、 右のバンドにいた粒子は衝突後も右側にいる.すなわ ち、衝突で二つのバンドの粒子が混じり合うことはな い.周期境界条件なので(d)の二つのバンドはそのうち 再度、正面衝突する.60回以上衝突してもバンドは壊 れないことを数値的に確認してある.バンドの正面衝突 で個々の粒子は混じり合わないが、大きなバンドと小さ なバンドの衝突では、バンドの大きさの交換が起こり、 あたかも互いに通り抜けるように振る舞う.なお、衝突 のたびに大きさの違いが徐々に減少し、最終的には図5 のように、大きさが同じバンドの衝突になる.

非線形散逸系であたかもソリトンのような振る舞いが 起こるのは驚きである.この現象には粒子の柔らかさが 本質的に重要である.つまり,楕円変形の緩和率を大き くするとバンドは存在はするが衝突で安定でなくな る¹⁹⁾.

伝播するバンドの出現を「動的不均一性」と捉え,他 の非平衡系との関係に言及しておこう.周知のように, 高速道路の自動車の流れのような1次元交通流では車の 密度がある値を超えると一様な流れは不安定となり,低 密度な自由流の領域と高密度な渋滞流の領域が形成され る²⁰⁾.しかし,この渋滞領域と上に述べた伝播するバン ドの間に類似性はない.交通流では低密度領域で車の平 均速度が大きいこと,および,渋滞領域は個々の車の運 動方向とは逆の方向に動いていく性質があるが、これら は伝播するバンドと逆の振る舞いである.この原因は, もちろん,Vicsekらのモデルでは密度を増加させると無 秩序から秩序な状態へ転移することにある.実際,密度 が高いところで秩序状態が壊れる自己推進粒子集団では 交通流の渋滞領域とのアナロジーが成立する「逆トラベ リングバンド」が形成されることがわかっている²¹⁾.

5. おわりに

柔らかな自己推進粒子はその個別運動も集団運動も多 彩な非線形ダイナミクスを発現することがわかってき た.本稿での報告は油滴のような非生物系を念頭におい たものである.その意味ではマクロな決定論的非線形ダ イナミクスが主要な関心であるが、非平衡統計物理学の 基本的な問題をも提起していることを指摘しておきた い。例えば、図3(b)のカオス運動でも拡散定数が定義 できるとするとそれを計算する一般公式はあるのだろう か? 周知のように熱平衡近傍ではアインシュタイン以 来の揺動散逸定理がある。しかし、非平衡定常系ではそ れに対応するものは知られていない。自己推進系はこの ように非平衡系の輸送理論ともつながる重要性がある。

初めに述べたように,生体系の「泳ぐ」微生物につい ては流体力学的研究が古くからあるが,培地上を「這 う」運動については、その力の発生や変形についての詳 しい研究が始まったばかりである²²⁾.また、生体細胞集 団の運動についても、組織形成などにおける実験が行わ れている²³⁾.これらを解析するためには、本報告での理 論を「泳動」や「這走」の場合に拡張する必要がある。 油滴の場合との大きな違いはスケールがミクロであり、 非平衡揺らぎに支配されている系であることである。ミ クロ非平衡系の自己推進運動の体系的理論を構築するこ とは今後の課題である.

参考文献

- S. Ramaswamy, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 1 (2010) 323.
- M. Nagayama, S. Nakata, Y. Doi and Y. Hayashima, *Physica D* **194** (2004) 151.
- 3) M.C. Marchetti, et al, Rev. Mod. Phys. 85 (2013) 1143.
- D. Taniguchi, *et al*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **10** (2013) 5016.
- K. Nagai, Y. Sumino, H. Kitahata and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* 71 (2005) 065301R.
- K. Krischer and A. Mikhailov, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 3165.
- M. Sano *et al*, in "Non-equilibrium soft matter physics" edited by S. Komura and T. Ohta, *World Scientific*, 2012.
- F. Ziebert and I.S. Aranson, *Eur. Phys. J. Special Topics* 223 (2014) 1265.
- T. Ohta, T. Ohkuma and K. Shitara, *Phys. Rev. E* 80 (2009) 056203.
- T. Hiraiwa, Y. Matsuo, T. Ohkuma, T. Ohta and M. Sano, Europhys. Lett. 91 (2010) 2001.
- 11) M. Tarama and T. Ohta, Phys. Rev. E 87 (2013) 062912.
- 12) M. Tarama and T. Ohta, *J. Phys and Condens. Matter* **24** (2012) 464129.
- T. Vicsek, A. Czirok, E. Ben-Jacob, I. Cohen and O. Shochet, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1226.
- H. Chate, F. Ginelli, G. Gregoire and F. Raynaud, *Phys. Rev. E* 77 (2008) 046113.
- 15) T. Ihle, *Phys. Rev. E* 88 (2013) 040303(R).
- 16) S. Yamanaka and T. Ohta, Phys. Rev. E 89 (2014) 012918.
- T. Ohta and S. Yamanaka, *Europhys. J. Special Topic* 223 (2014) 1279.
- A. Sokolov, I.S. Aranson, J.O. Kessler and R.E. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 158102.
- 19) S. Yamanaka and T. Ohta, Phys. Rev. E 90 (2014) 042927.
- 20) 杉山雄規, ながれ 22 (2003) 95.
- M. Tarama *et al*, *Europhys. J. Special Topic* 223 (2014) 121.
- 22) H. Tanimoto and M. Sano, Biophys. J. 106 (2014) 16.
- Y. Hara, K. Nagayama, T.S. Yamamoto, T. Matsumoto, M. Suzuki and N. Ueno, *Dev. Biol.* 382 (2013) 482.

「誰でも」「容易に」規則化ナノポーラス材料を 構築できる電気化学プロセスの開発

菊地 竜也*

An Electrochemical Process for the Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina -Anyone Can Easily Fabricate Nanoporous Materials-

Tatsuya Kikuchi*

Highly ordered anodic porous alumina was fabricated via electrochemical anodizing in various electrolyte solutions such as organic, calboxylic, and oxocarbonic acid. High-purity aluminum specimens were anodized under constant current density and voltage conditions. These anodizing caused the anodic porous alumina to exhibit self-ordering behavior, and periodic nanostructures measuring 85-105 and 530-710 nm in cell diameter were fabricated. Nanostructured aluminum surface led to bright structural coloration with a rainbow distribution, and the shape of the nanostructured arrays was successfully transferred to polymer surfaces.

1. 緒言

アルミニウムを酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化(陽極酸化)すると、アルミニウム表面に比較的厚いポーラス型 アノード酸化皮膜(アルマイトあるいはポーラスアルミナとも呼ばれる)が生成する。ポーラス型酸化皮膜は、六角形の 「セル」と呼ばれる単位酸化物が無数に配列した構造を持ち、セルの中心には皮膜に対して垂直なナノ細孔が生成する。 アノード酸化のさい、(1)ナノインプリントの手法を用いてモールドの規則形状を転写すること、(2)高い粘性流動応 力場を誘起した自己組織化アノード酸化を行うことにより、高規則性ポーラスアルミナを作製することができる。しかし ながら、消耗品であるナノインプリントモールドは非常に高価であり、立体形状に応用することはできない。また、これ までに知られている自己組織化酸化皮膜形成条件は、非常に狭いナノ領域に限られていることが問題であった。

本研究においては、新規なアノード酸化電解質化学種を探索して新しいナノ形状を持つポーラスアルミナを形成すると ともに、ジュール熱の滞留抑制および高電場アノード酸化を融合することにより、高規則性ポーラスアルミナの作製に挑 戦した。特に、「誰もが」「簡単に」高い規則性を持つポーラスアルミナを作製できるプロセスの開発に尽力した。

2. 実験方法

純度 4N および 5N のアルミニウム板を超音波洗浄および電解研磨したのち、各種電解質水溶液中に浸漬してアノード酸 化を行った。規則的なナノポーラス構造を形成するための新規な電解質化学種として、(1) セレン酸やエチドロン酸、 ピロりん酸などの無機酸系、(2) ケトグルタル酸やアセチレンジカルボン酸などのカルボン酸系、および(3) クロコ ン酸やロジゾン酸などの環状オキソカーボン酸系を用いた。アノード酸化においては、発生するジュール熱を効率良く除 去するために水溶液を強く撹拌するとともに、酸化物中に高い応力を誘起して自己組織化させるための高電場アノード酸 化法を適用した。

アノード酸化試料の表面および断面を電解放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微 鏡(AFM) で観察するとともに、酸化皮膜の相同定をX線回折法(XRD)、組成分析を電子エネルギー損失分光法(EELS) により行った。

3. 実験結果および考察

アルミニウムを無機酸、カルボン酸およびオキソカーボン酸中に浸漬してアノード酸化を行うと、いずれの水溶液にお いてもアルミニウム上にポーラスアルミナが生成した。有機酸を用いた場合には、電解質アニオンの分解によって不均一

^{*}豊田理研スカラー (北海道大学大学院工学研究院材料科学部門)

な析出物が多数生成し、規則化したポーラスアルミナを作製 することは困難であった。一方、セレン酸やエチドロン酸な どの無機酸を用いたアノード酸化においては、(1)水溶液の 高速撹拌、(2)高電圧の印加、および(3)高電場アノード 酸化を維持できる水溶液濃度および温度の最適化を図ること により、容易に高規則性ポーラスアルミナが生成した。図1 は、エチドロン酸アノード酸化によって生成した規則性ナノ 構造のSEM写真を示しており、530-670 nmの周期を持つ規則 性ディンプル構造が観察される。このような自己組織化ナノ 構造は、「アルミニウムを水溶液に浸漬してアノード酸化す る」のみのプロセスにより作製できる。

アルミニウム上に生成した規則性ナノ構造は、可視光の回 折に基づいた構造色を発現することを見いだした。図2a~c は、アノード酸化後のアルミニウム素地金属の外観写真を示 しており、虹色の色彩を持つ構造色が発現していることが明 らかである。この試料に自己組織化単分子膜をコーティング したのち、ナノインプリンティングを用いてナノポーラス形 状を光硬化性ポリマーに転写したさい外観写真が図2dであ る。規則的なナノ構造に基づく同様の構造色がポリマーに転 写されている。本研究においては、このようなナノ構造の形 成および転写は、電気化学プロセスとインプリントによって 容易に実現できることを明らかにした。

アルミニウムをピロりん酸溶液中に浸漬してアノード酸化 を行うと、従来のポーラスアルミナとは異なるナノ形状である、

を行うと、従来のボーラスアルミナとは異なるナノ形状である、 アルミナナノファイバーが大量生成することを見いだした。単純なアノード酸化によっては規則化が困難であったが、ポ ーラスアルミナ作製法とアルミナナノファイバー作製法を融合することにより、高い規則性を持つアルミナナノファイバ ーをアルミニウム表面に構築することができた。このようなアルミナナノファイバーは、バリヤー皮膜の形成およびハニ

4. まとめ

新規な電解質化学種を用いてアルミニウムをアノード酸化し、適切なアノード酸化条件に種々制御することにより、幅 広いナノ領域のセル構造を持つ高規則性ナノポーラスアルミナおよびアルミナナノファイバーの作製に成功した。ナノ構 造を構築したアルミニウム表面は構造色を発現し、この構造色をナノインプリントによって光硬化ポリマーに転写できた。

REFERENCES(本助成により公表した研究論文)

カム酸化物の形成を経て生成することを見いだした。

- T. Kikuchi et al., Fabrication of anodic porous alumina via anodizing in cyclic oxocarbon acids, *Applied Surface Science*, 313 (2014) 276-285.
- (2) T. Kikuchi et al., Self-Ordering Behavior of Anodic Porous Alumina via Selenic Acid Anodizing, *Electrochimica Acta*, 137 (2014) 728-735.
- (3) D. Nakajima et al., Growth behavior of anodic oxide formed by aluminum anodizing in glutaric and its derivative acid electrolytes, *Applied Surface Science*, **321** (2014) 364-370.
- (4) T. Kikuchi et al., Ultra-High Density Single Nanometer-Scale Anodic Alumina Nanofibers Fabricated by Pyrophosphoric Acid Anodizing, Scientific Reports, 4 (2014) 7411.
- (5) T. Kikuchi et al., Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina via Etidronic Acid Anodizing and Structural Color Generation from Submicrometer-Scale Dimple Array, *Electrochimica Acta*, **156** (2015) 235-243.
- (6) T. Kikuchi et al., Polymer nanoimprinting using an anodized aluminum mold for structural coloration, Applied Surface Science, in press (DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.007).
- (7) D. Nakajima et al., Highly Ordered Anodic Alumina Nanofibers Fabricated via Two Distinct Anodizing Processes, ECS Electrochemistry Letters, in press (DOI: 10.1149/2.0021505eel).



図 1. アルミニウム上に生成した高規則性ナノ構造



図 2. アルミニウムの構造色とポリマーナノインプリント

高温超伝導体における擬ギャップ現象解明を目指した 圧力下ポンプ-プローブ分光法の開発

土屋 聡*

Development of pump-probe spectroscopy under high pressure for understanding of pseudogap phenomena in high temperature superconductors

Satoshi Tsuchiya*

To perform femtosecond pump-probe spectroscopy under high pressure and low temperature for research of pseudogap phenomena in organic superconductors, we constructed the piston cylinder type pressure cell with an optical fiber bundle. Maximum pressure was achieved to 0.6 GPa, which is sufficient for investigation in organic superconductors. The time-resolved measurements with the fiber have revealed that broadening of pulse due to fiber dispersion was very small, indicating that it had little influence on time resolution. Finally, we have successfully demonstrated in the pump-probe measurement for the organic superconductor κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ under hydrostatic pressure P = 0.13 GPa at T = 43 K.

1. 研究背景

フェムト秒光パルスを用いたポンプ-プローブ時間分解分光は、物質中で起こる光誘起相転移や緩和現象を高い時間分 解能で観測し、その非平衡ダイナミクスに迫ることができる。特に応用上極めて大きな進展をもたらすことが期待される 銅酸化物高温超伝導体では多くの研究が行われ、超伝導や超伝導転移温度よりもはるかに高温から現れる、特徴的なギャ ップ構造を持つ状態(擬ギャップ)の起源、両者の関係性などが調べられ、キャリアードーピング依存性の観点から系統 的に調査されている(1,2)。一方で銅酸化物と似た構造を持つ高温超伝導体である有機化合物におけるポンプ-プローブ分 光測定の系統的調査はほとんど行われていない。その理由として有機超伝導体はキャリアードーピングができず、圧力に よって物性を制御するため、圧力下での測定装置を必要とすることが挙げられる。もし有機超伝導体で圧力可変の系統的 測定が可能になれば、キャリア密度を変化させることなく電子相関を制御できるため、これまで銅酸化物では議論するこ とができなかった擬ギャップ、超伝導現象を電子相関の観点から詳細に調べることができる。そこで本研究では、有機超 伝導体での系統的調査を可能にするため、極低温、高圧下ポンプ-プローブ分光測定装置を開発する。

2. 実験方法

圧力下での光学測定を実現する装置としてダイヤモンドアンビルセルが挙 げられる。これは高圧発生のためのダイヤモンドが光学的に透明だからであ る。しかしこの装置はダイヤモンドを使用するため高価であり、試料空間も 非常に小さく、取扱いが難しいという問題点がある。本研究では圧力下での 電気抵抗測定などに幅広く用いられているピストンシリンダー型圧力セル (3)をベースに、光学窓として光ファイバーバンドルを組み込んで装置を開発 する(図1)。ピストンシリンダー型セルは安価で試料空間も広く採れるため、 取扱いが容易であり、将来的に時間分解分光に限らず他の光学測定にも広く 使用されることが期待できる。開発においては以下4つの項目を評価した。

- ① 圧力特性
- ② 温度特性
- ③ 光ファイバーバンドルを用いた時間分解分光
- ④ 多重環境下での時間分解分光

2015年2月23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)



図1. ピストンシリンダー型圧力セルの概念図.

3. 結果と考察

① 圧力特性

本研究では光ファイバーとプラグをスタイキャストで固定し、試料とルビ ーはファイバー端面に設置する(図1)。圧力決定にルビー蛍光法を用いた。 図2(a)にルビーの蛍光スペクトルを示す。二つの蛍光ピークは圧力を印加す ると長波長側へシフトしていることがわかる。そのシフト量から換算した圧 力と加えた荷重をプロットすると線型に圧力が印加されていることがわかる (図2(b))。また最高圧力は0.6 GPaに到達しており、有機超伝導体に対し て圧力効果を観測するのに十分な圧力(0.2 GPa 程度)が得られていること がわかった。

② 温度特性

圧力セルを有機超伝導体の転移温度10 K以下の極低温にまで冷却するために、治具を介してクライオスタットへと装着し冷却テストを行った。今回使用したクライオスタットは原理的には4 K程度まで冷却することができる。 測定の結果、圧力セルの最低到達温度は37 Kであることがわかった。4 Kまで冷却できなかった原因については別の評価実験を行い、作製した冶具とクライオスタットの熱交換器の接触が良くなかったこと、外側を取り囲むシュラウドに取り付けた光学窓からの放射熱の影響が大きいことを明らかにしている。

③ 光ファイバーバンドルを用いた時間分解分光

本研究ではフェムト秒光パルスを使った測定をするため、光ファイバー 中では分散によってパルスが広がってしまうことが懸念される。その影響 を調べるために、常温常圧においてファイバーを使用した場合としない場 合でのポンプープローブ分光測定を行い、信号光を評価した。測定は代表 的な有機超伝導体であるĸ-(ET)₂Cu(NCS)₂に対して、中心波長 400nmのポン プ光、800nmのプローブ光を用いて、過渡反射率変化を観測した。図3に 示すように、ファイバー有りの場合ではファイバー無しに対して少し遅延 があることがわかった。これは群速度分散によるパルスの広がりによるも のと考えられるが、緩和時間に対して十分小さいことから、測定にはほぼ 影響なく正確な時間発展が観測できると結論付けた。

④ 多重環境下での時間分解分光

最後に高圧下極低温の多重環境条件(P = 0.13 GPa, T = 43 K)での測定を行った。図4に示すように、常圧の場合と 同様な過渡反射率変化の時間発展を観測することに成功した。またプローブ光の偏光特性も常圧測定の場合と同様に測定 することができることも確認した。

4. まとめ

本研究では、有機超伝導体での擬ギャップ、超伝導現象の解明を目指し、 ピストンシリンダー型圧力セルと光ファイバーバンドルを用いて極低温、 高圧下でのポンプ-プローブ分光装置を開発した。①-④の項目を評価し、 有機超伝導体に対して多重環境下において、光パルスを用いた時間分解分 光に世界で初めて成功した。今後は最高圧力を1 GPa、最低温度を4 K ま で到達するように現在明らかになっている問題点を改善し、有機超伝導体 における物性現象を明らかにしていく。



- (1) A. Rothwarf and B. N. Taylor Phys. Rev. Lett. 19, 27 (1967)
- (2) Y. Toda et al., Phys. Rev. B 90, 094513 (2014)
- (3) Y. Uwatoko et al., Physica B 329, 1658 (2003)



図 2. (a) ルビー蛍光スペクトル. (b) ル ビー蛍光シフトから計算された圧力特性.



図 3. κ-(ET)₂Cu(NCS)₂における常温常圧での過渡反 射率変化.



の過渡反射率変化.

眼底組織を模倣するオーガンチップデバイスの開発

梶 弘和*

Development of a Cell-Based Model of the Ocular Fundus

Hirokazu Kaji*

Developing new three-dimensional (3D) in vitro cell culture models closely mimicking human tissues and organs (referred to as "organ on a chip") has recently attracted great attention for disease modeling and drug discovery. In particular, there have been many attempts to mimic the digestive and respiratory systems such as the lung, liver and intestine. To date, however, there are few reported on on-chip culture models of sensory organs such as the eye. Thus, this research aims to develop a cell-based retinal model within a microfluidic device and to examine cellular responses to controlled environments. The characterization of neural supporting cells including retinal pigment epithelial cells cultured in the device was performed and it was found that the cultured cells exhibit properties found in native tissues. Application of stimuli that induce pathological changes in cultured cells would extend the system to a disease model for new therapy and drug discovery.

1. はじめに

生体機能に近いヒト組織・臓器モデルの開発は、疾患研究や創薬プロセスにおいて非常に重要である。バイオマテリア ルやマイクロ流体技術、細胞組織工学の進展により、生体組織・臓器の構造や機能を模倣した新しい3次元培養モデル (0rgan-on-a-Chip)の開発が盛んに行われている。従来より、このようなバイオデバイスは検討されてきているが、ハ ーバード大学の Ingber グループが、ヒト肺機能を再構築したデバイスを用いて病原菌に対する炎症反応やサイトカイン への応答など、実際に肺で起こる種々のプロセスを再現した研究結果を報告して以来[1]、この分野への注目度が一層高 まっている。しかしながら、現在検討されている培養モデルのほとんどが、肺、肝、腸などの消化呼吸器系を対象として おり[2]、眼などの特殊感覚器系に関する報告例はほとんど無い。

日本での失明原因の上位は新生血管が出現する糖尿網膜症や加齢黄斑変性、治療法の存在しない網膜色素変性などが ある。加齢、酸素濃度、エネルギー代謝、圧、血流、遺伝子など様々な因子が発症に関わるが、これらの疾患の多くは短 期間に一因子の関与だけで発症することは無いために治療法の開発が困難となっている。新しい治療法や薬剤の開発に は、眼疾患の病態メカニズムを正確に理解することが必須であり、複雑で慢性的な病態を簡単に模擬できる培養モデルが 極めて有用である。例えば、滲出型の加齢黄斑変性は、脈絡膜新生血管が網膜側に侵入して網膜機能が障害されるが、詳 細なメカニズムは不明な点が多い。そこで本研究では、マイクロ流路デバイス内に眼底組織を模倣した3次元培養系を構 築し、細胞周囲環境の精密制御を行い、細胞への影響を調べることを目的とした。失明疾患上位はすべて網膜疾患であり、 慢性の複雑な刺激が細胞障害に関わることから、今回の研究を足掛かりに失明上位疾患をチップ上にモデル化し、新しい 治療法や薬剤スクリーニング法の開発に貢献する。

2. 実験

フォトリソグラフィーを用いて、シリコン基板上に SU-8 の ピラー(高さ 25 µm、直径 10 µm)を 80 µm 間隔で作製した。 この基板をフッ化シランで処理した後、ポリジメチルシロキサ ン(PDMS)のプレポリマーを流し込み、熱硬化させることで、 10 µm の細孔のアレイを有するポーラス化 PDMS 膜を得た。こ のポーラス膜を、流路構造を造りこんだ PDMS モールドで挟み 込み、2層流路構造を有するデバイス(各流路のサイズは、幅 1 mm、高さ 100 µm)を作製した(図1)。ポーラス膜の上下が



図 1. 流路デバイスの(a) 断面写真と(b) 上面写真.

²⁰¹⁵年3月11日受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽東北大学大学院工学研究科バイオロボティクス専攻)

それぞれ細胞の培養面となっている。作製した流路デバイス内でヒト網膜色素上皮(ARPE)細胞とヒト臍帯静脈内皮細胞(HUVEC)を潅流培養し、機能的・形態的な解析を行った[3,4]。

3. 結果と考察

流路デバイス内で ARPE 細胞を培養すると、ポーラス膜上に ARPE 細胞のモノレイヤー組織が形成され、上皮に特徴的 なヘキサゴナルな細胞形態が観察された(図2a)。ポーラス膜表面にナノスケールの凹凸を加えるとタイトジャンクシ ョンの形成が促進されることがわかった。また、生体 RPE 層と同様に、基底側への VEGF の極性分泌も観察され、低グル コース負荷を加えると、頂端側に比べ基底側への VEGF 分泌量が増加した(図2b,c)。次に、HUVEC を流路内で培養する と、ポーラス膜の細孔に細胞が侵入し反対側の面に遊走する様子が観察された(図3a)。細胞培養面の反対側に VEGF を 混合させた培養液を潅流すると、遊走する細胞が3倍程度増加し、HUVEC が VEGF に応答していることがわかった(図3 b)。続いて、ポーラス膜の上下に ARPE 細胞と HUVEC をそれぞれ培養することで共培養系を構築することができた(図 4)。今後、この共培養系を用いた両細胞間の相互作用評価や、RPE 層の機能低下を誘発する刺激を負荷することで病態 モデルへの展開が期待できる。



図 2. (a)ARPE 細胞のモノレイヤー組織. (b,c) ARPE 細胞からの VEGF 極性分泌.



(b) ポーラス孔を通過した HUVEC の割合.

図 4. ARPE 細胞と HUVEC の共培

REFERENCES

(1) D. Huh, B. D. Matthews, A. Mammoto, M. Montoya-Zavala, H. Yuan Hsin, D. E. Ingber, "Reconstituting organ-level lung functions on a chip" Science 328, 1662-1668 (2010).

(2) A. M. Ghaemmaghami, M. J. Hancock, H. Harrington, H. Kaji, A. Khademhosseini, "Biomimetic tissues on a chip for drug discovery" Drug Discov. Today 17, 173-181 (2012).

(3) H. Kaji, S. Ito, K. Nagamine, M. Nishizawa, N. Nagai, T. Abe, "Characterization of retinal pigment epithelial cells and endothelial cells within a microfluidic device towards a retina on a chip" MicroTAS 2014.

(4) H. Kaji, S. Ito, K. Nagamine, M. Nishizawa, N. Nagai, T. Abe, "Development of a cell-based model of the ocular fundus within a microfluidic device" 2014 BMES Annual Meeting.

トポロジカルな非散逸伝導特性を示す ワイル半金属材料の探索

打田正輝*

Exploration of Weyl Semimetal Materials with Topological Dissipationless Transport

Masaki Uchida*

A new class of materials termed topological insulator has been intensively investigated due to its intrinsic surface state carrying dissipationless edge spin current. In recent years, it has been theoretically proposed that three dimensional analogue of this type of band structure, Weyl semimetal phase, is materialized in pyrochlore oxides with all-in-all-out spin ordering. Here we report on systematic fabrication of various pyrochlore iridates films, magnetic-field control of the all-in-all-out spin ordering, and observation of topological charge transport at their interfaces. Our findings pave the way for designing future quantum devices utilizing dissipationless edge current in the Weyl semimetal materials.

1. はじめに

次世代の省エネルギーデバイス開発のためには、エネルギーロスのない非散逸性電流の活用が重要である。固体材料内 の主な非散逸性電流としては、超伝導電流・量子ホール状態の端電流・トポロジカル量子相の表面電流の三種類が挙げら れるが、その産業応用には動作温度・磁場の制約がつきまとう。近年、ワイル半金属と呼ばれる新しいトポロジカル量子 相に対して、無磁場において非散逸性電流を伴う表面・界面状態が予測され、その材料探索が盛んに行われ始めている。 有力な候補材料としては、強いスピン軌道相互作用と電子相関を併せ持つパイロクロア型イリジウム酸化物が挙げられ、 理論・実験の両面から研究が進められている。特に、その時間反転対称性の破れた磁気秩序構造の界面において、トポロ ジカルな表面伝導状態の検出・応用が期待されている。

我々の研究室は、世界で初めてパイロクロア型イリジウム酸化物単結晶薄膜の作製に成功し、ワイル半金属相の発現

に重要と考えられている二種類の磁気秩序構造(all-in-all-out • all-out-all-in)におけ る磁気伝導現象を解明してきた。以下では、その後の進展として、様々な種類のパ イロクロア型イリジウム酸化物薄膜の高品質作製、外部磁場による磁気秩序構造の 系統的制御、all-in-all-out / all-out-all-in 単一磁気ドメイン壁における界面伝導の観測、 の三点について述べる。

2. パイロクロア型イリジウム酸化物薄膜の作製

パイロクロア型イリジウム酸化物(R₂Ir₂O₇)の多くは all-in-all-out 磁気秩序ととも に絶縁体金属転移を示すが、その転移温度や磁場に対する応答は希土類元素 R の種 類によって大きく異なる。本物質の単結晶・薄膜の作製は一般に大変難しいとされ るが、我々の研究室は、パルスレーザー堆積法・固相エピタキシー法を併用した作 製手法を開発し、R=Eu の場合について特に結晶性の優れた薄膜試料を得てきた。

そこで本研究では、他の希土類元素の場合についても条件の最適化を進めた。図 1 に示すように、作製した薄膜(*R*=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy)の抵抗率は系統的な絶縁体金 属転移を示しており、一連のパイロクロア型イリジウム酸化物について同等の高品 質単結晶薄膜を得ることに成功した。



豊田理研スカラー (東京大学大学院工学系研究科量子相エレクトロニクス研究センター)

3. 外部磁場による磁気秩序構造の制御

前段階で作製した一連のパイロクロア型イリジウム酸化物について、 縮退した二種類の磁気秩序状態(all-in-all-out · all-out-all-in)の外場制御 を試みた。図2上に示すように、Eu₂Ir₂O₇等のRが磁気モーメントを持 たない場合には、絶縁体金属転移温度を超えて低温に向かう際の冷却磁 場B_{cool}によって、磁気秩序構造が切り替えられることが明らかになった。 また、この秩序構造は低温における挿引磁場B_{sweep}では変化しないこと が分かった。一方、図2下に示すように、Tb₂Ir₂O₇等のRが磁気モーメ ントを持つ場合には、B_{sweep}によって磁気秩序構造が切り替えられること が分かった。

以上により、磁気モーメントの違いを踏まえた磁気秩序構造の制御手 法の体系化に成功し、パイロクロア型イリジウム酸化物界面における all-in-all-out / all-out-all-in 単一磁気ドメイン壁を用いた実験の見通しが 立った。

4. 単一磁気ドメイン壁における界面伝導の観測

挿引磁場 B_{sweep} に対する応答の異なる二種のパイロクロア型イリジウム酸化物からなるヘテロ接合 (Tb₂Ir₂O₇/Eu₂Ir₂O₇)を作製し、all-in-all-out / all-out-all-in 磁気ドメイン壁の形成に伴う界面伝導の観測を試みた。

図 3 には、冷却磁場 B_{cool} =9T によって Eu₂Ir₂O₇ 層を all-in-all-out 構造に 固定しながら、挿引磁場 B_{sweep} によって Tb₂Ir₂O₇ 層の磁気秩序構造を all-in-all-out と all-out-all-in とで切り替えた際に観測された界面伝導を示 している。ヘテロ界面が all-in-all-out / all-out-all-in の単一磁気ドメイン壁 となった際には、約 0.4 μ S の伝導の増加が見られた。これは、ワイル半 金属物質の界面において予測されているトポロジカルな伝導現象である と考えられる。



図 2. 磁気モーメントの違いを利用した 磁気秩序構造制御



5. まとめと今後の展望

パイロクロア型イリジウム酸化物におけるワイル半金属相の探索と伝導特性の解明について、これまでの研究進展について述べた。今後の展望として、量子輸送状態の観測とワイル半金属相の同定、トポロジカルな非散逸伝導を利用したデバイスへの応用等が期待される。

REFERENCES

(1) T. C. Fujita, Y. Kozuka, M. Uchida, A. Tsukazaki, T. Arima, M. Kawasaki, "Odd-parity magnetoresistance in pyrochlore iridate thin films with broken time-reversal symmetry", Scientific Reports, in press

(2) M. Uchida, MRSEC-IRG seminar, Ithaca, October 2014

(3) T. C. Fujita, Y. Kozuka, M. Uchida, A. Tsukazaki, T. Arima, and M. Kawasaki, 21st International Workshop on Oxide Electronics (7-2), September 2014

(4) T. C. Fujita, Y. Kozuka, M. Uchida, A. Tsukazaki, T. Arima, and M. Kawasaki, 2015 American Physical Society March Meeting (Y32.00002), March 2015

- (5)藤田貴啓,小塚裕介,打田正輝,塚﨑敦,有馬孝尚,川﨑雅司 第61回応用物理学会春季学術講演会(18p-E8-14) 2014年3月
- (6)藤田貴啓,佐野航,打田正輝,小塚裕介,塚崎敦,有馬孝尚,川﨑雅司第75回応用物理学会秋季学術講演会(19p-A10-7)2014年9月
- (7)藤田貴啓, 佐野航, 打田正輝, 小塚裕介, 塚崎敦, 有馬孝尚, 川﨑雅司第62回応用物理学会春季学術講演会(11p-D10-1)2015年3月
- (8)小川翔平,藤田貴啓,打田正輝,小塚裕介,塚崎敦,有馬孝尚,川﨑雅司第62回応用物理学会春季学術講演会(11b-D10-2) 2015年3

月

ラメラ状構造を有する金属集積体による表面増強ラマン 散乱チップに関する研究

前 田 悦 男*

Lamellar-like metallic structures for surface enhanced Raman scattering

Etsuo Maeda*

To increase the intensity of Raman scattering with surface enhanced Raman scattering (SERS) effect, the lamellar-like gold (Au) structures on silicon (Si) substrate was proposed. Through the comparison of bare Si substrate, Au film, single-walled Au structures, and triple-walled Au structures in SERS intensity with 0.020 wt% rhodamine 6G molecules, it was revealed that the SERS intensity from triple-walled Au structure was 50 times higher than that from Au film. The enhancement factor (EF) of our proposed SERS chip was estimated as 5.7×10^7 . The proposed method will allow us to realize multi-walled Au structure which can increase EF efficiently.

1. 背景

ラマンスペクトルのピークは、入射光を散乱した分子の振動の情報を持つ。ラマンスペクトルのピーク位置は分子に固 有であるため、ラマンスペクトルを測定することで、物質の同定ができる。ただし、ラマン散乱の散乱断面積は~10⁻³⁰ cm² と小さい[1]。そこで、低濃度の分子のラマンスペクトルを得るために、ラマン散乱光を増強する研究がなされている。

ラマン散乱光の増強を目的とした研究には、SERS(表面増強ラマン散乱、Surface Enhanced Raman Scattering)を用いる ものがある。SERSとは、金や銀などの金属微細構造に付着した分子のラマン散乱光が増強される現象である。ラマン散 乱光の増強は、微細構造の間隙で強く起こることが知られている[2]。

本研究では、金微細構造の間隙をラメラ状に三次元方向へ拡張した構造を提案する。SERSの生じる面積を増やすこと により、ラマン散乱光の増強度を高めることを目指す。リソグラフィプロセスにより作製したレジストパターンを元に、 金属薄膜の成膜と異方性エッチングを組み合わせたプロセスにより、立体単層金属構造を作製する。さらに、交互積層法 によるポリマー薄膜の成膜を組み合わせることで、立体単層金属構造を多層化する。作製したラメラ状構造により、ラマ ン散乱光が増強されることを示す。

2. ラメラ状構造の作製

ラメラ状構造の作製プロセスを図 1に示す。電子線露光装置(F5112+VD01、ADVANTEST)を用いて、シリコン基 板上に電子線レジストパターンを作製した。レジストパターンの形状は1辺の長さが1μmの矩形であり、高さはおよそ 300 nm であった。次に、マグネトロンスパッタ装置(SC-701HMC II、サンユー電子)を用い、厚さ50 nm の金膜を成膜 した。RIE(反応性イオンエッチング、Reactive Ion Etching)装置(RIE-10NR、サムコ株式会社)を用いた異方性エッチ ングにより、レジスト上面およびシリコン基板上の金をエッチングした。プロセスガスには四フッ化炭素とアルゴンを使

用した。RIE 装置を用い、電子線レジストを除去した。プロセスガスには酸素を使用した。以上のプロセスにより、立体単層金属構造が作製される。作製した立体単層金属構造の走査型電子線顕微鏡像を図 2 (a)に示す。

さらに、交互積層法を用いたプロセスにより、立体単層金属構造を多層化 した。立体単層金属構造を作製した基板表面に、交互積層法を用いてポリマ 一膜を成膜した。交互積層法とは、陽イオンを含む水溶液と陰イオンを含む 水溶液に基板を交互に浸漬することで、基板上に静電気力により陽イオンと 陰イオンを交互に積層させる方法である。交互積層法では、基板を浸漬する サイクル数を変えることにより、成膜する膜厚を変えることができる。本研



2015年3月17日 受理 *豊田理研スカラー (東京大学大学院工学系研究科) 究では、PDDA(ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド))水溶液とPSS (ポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム))水溶液を用いた。1.0 wt%に希釈した PDDA水溶液に立体単層金属構造を作製した基板を10分間浸漬した後、純水で基 板を30秒間洗浄、エアガンで30秒間乾燥させた。次に、1.0 wt%に希釈した PSS 水溶液に基板を10分間浸漬した後、純水で基板を30秒間洗浄、エアガンで30秒 間乾燥させた。PDDAおよび PSS への浸漬を5サイクル繰り返した。マグネトロ ンスパッタ装置により、厚さ50 nmの金膜を成膜した。四フッ化炭素およびアル



図 2. 電子顕微鏡像

ゴンをプロセスガスとする RIE により、構造上面および基板上の金を除去した。最後に、酸素をプロセスガスとする RIE により、金膜の間に残るポリマー膜を除去した。作製したラメラ状構造を図 2 (b)に示す。

3. ラマン散乱光増強効果の評価実験

ラメラ状立体三層構造を作製した基板にローダミン 6G (Sigma-Aldrich) を付着させ、ラマン散乱光を測定した。ローダミン 6G をエタノールに溶 かし、0.020 wt% (約 3.3 × 102 μ M) に調製した。立体三層構造を作製した 基板を 9 mm 角に切断し、調製したローダミン 6G エタノール溶液 50 μ L を 基板に滴下した。滴下後、基板を室温で放置し、エタノールを蒸発させた。 ラマン散乱光の増強効果を比較するために、立体単層構造を作製した基板、 厚さ 50 nm の金膜を成膜したシリコン基板、シリコン基板のみについても 同様に、9 mm 角に切断後、ローダミン 6G エタノール溶液 50 μ L を滴下、 乾燥させた。

ラマン分光装置(inVia Raman microscope、Renishaw)を用いて、ローダ ミン 6G を付着させた4種類の基板のラマンスペクトルを測定した。複数 の立体三層構造および立体単層構造に付着したローダミン 6G のラマン散 乱光を得るために、倍率20倍の対物レンズを使用した。ローダミン 6G の 発する蛍光の波長の範囲は、およそ 500-600 nm である[3]。ローダミン 6G の発する蛍光の影響を避けるため、レーザの波長は785 nm を使用した。レ ーザの出力は9 mW、測定時間は15秒とした。測定したラマンスペクトル を図3にマッピング像を図4に示す。立体三層構造を有する基板からも、強いピ ークが得られた。う体単層矩形構造を有する基板からも、強いピ



 図 3. ラマンスペクトル(a)ラメラ状構造(b)立体単 層金属構造(c)金膜(d)シリコン基板



図 4. ラメラ状構造のマッピング像

1647 cm⁻¹ であった。これらはローダミン 6G に特有のピークである[4]。金を成膜した基板とシリコン基板のみからは、 ローダミン 6G のピークが得られなかった。立体三層構造を作製した基板により、ローダミン 6G のラマン散乱光が増強 されることが示された[5]。なお、試算されたラマン増強度は 5.7×10⁷ であった。

4. 結論

本研究では、微小間隙を有するラメラ状の立体三層金属構造によるラマン散乱光の増強を提案した。異方性エッチング と交互積層法を用いたプロセスにより、立体三層金属構造を作製した。立体三層金属構造を作製した基板上に付着させた ローダミン 6Gのラマン散乱光を測定し、立体三層金属構造を作製した基板によりラマン散乱光が増強されることを示し た。また、ラメラ状構造を作製した基板上のラマン散乱光強度をマッピングし、ラメラ状構造の中心においてローダミン 6Gのラマン散乱光が増強されていることを示した。

REFERENCES

- (1) S. Nie, S. and S. R. Emory, Science, 275, 1102, 1997.
- (2) M. D. Sonntag et al., Chemical Society Review, 43, 1230, 2014.
- (3) G. S. S. Saini et al., Spectrochimica Acta Part A, 61, 653, 2005.
- (4) E. J. Zeman and G. C. Schatz, Journal of Physical Chemistory, 91, 634, 1987.
- (5) E. Maeda et al., 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 4-7, Nov. 2014.

数理モデルを利用した予防接種の政策判断 システムの開発

西浦 博*

Developing policy decision tool for immunization program using a mathematical model

Hiroshi Nishiura*

From 2012, Japan has experienced a surge of rubella cases. Due to real-time vaccination during the course of the epidemic, there has been a shortage of rubella vaccines and Japan enforced an antibody test among women at childbearing age before deciding their vaccination. Using an epidemic model, this test-and-vaccinate policy is evaluated. Final size equation using a linearized system with variable initial conditions is derived, permitting us to calculate the incremental cost-effectiveness ratio induced by test-and-vaccinate policy-based immunization. Even during non-linear phase, the derived model is shown to yield an appropriate future epidemic size.

1. 研究背景と目的

予防接種は最も重要かつ効果的な感染症予防手段である。20 世紀中の天然痘根絶に代表されるように、これまでに予防接種 はヒトの主要死因であった多くの感染症を過去のものにしてきた。今後も、ポリオや麻疹など予防接種によって流行が制御可能と 期待されている。しかし、予防接種の政策判断は、必ずしも客観的かつ科学的な基準に基づいて実施されてきた訳ではない。特 に国内において、予防接種の施策は行政に委ねられがちであった^{1,2}。

本研究の目的は、予防接種政策に抜本的な改善 を図るべく、個々の接種の政策決定からワクチン 生産・流通、さらには接種政策の評価までを一貫 して実行することのできる解析システムを構築す ることである。システムの理論的根拠は感染症流 行を描写する数理モデルと観察データの統計学的 分析に基づくもので構築した。研究は表1の如く 3つの柱となる評価系に分けて集中的に分析を行 い、データ解析結果と客観的な政策判断を提供す ることの出来るシステムの基盤を構築すべく研究 作業を実施した。それぞれの評価系の研究の成果 は多岐に渡るが、本稿では特に風疹ワクチンの追 加接種の検討結果について報告する。

表1.3つの柱となる評価系

①効果推定・目標設定系
 特定のワクチンの集団的効果が年齢・時刻別でどの程度であるか推定
 ②法規判断系
 現存する感染症のうちワクチンで予防可能なものを比較・特定する
 ③安全評価系
 事後評価とて副作用の発生頻度・勧奨接種の有無について議論

2. 風疹の流行とワクチン接種の問題

風疹は、亜型を持たない一本鎖 RNA である風疹ウイルスによる感染症であり、飛沫を介して感染が伝播するが、症状 は軽度であることがほとんどである。この風疹感染における最大の課題は、女性が妊娠初期に感染することで発生する「先 天性風疹症候群(congenital rubella syndrome: CRS)」であり、流産や、先天性の難聴・白内障・心疾患などを引き起こし、 胎児に深刻な影響を与えることが知られている。この CRS には特異的な治療法がないため、ワクチンにより免疫を獲得 して、未然に発症を予防することが最善の方策である。

²⁰¹⁵年3月11日受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽東京大学大学院医学系研究科 nishiurah@m.u-tokyo.ac.jp)

風疹ワクチンには MMR ワクチンまたは MR ワクチンがあり,乳児期から学童期にかけて定期接種が実施されてきた。 しかし 2012-2013 年にはわが国で風疹が流行し, CRS が 27 例生じた。これは,1979 年から 1987 年に生まれた人は,予 防接種制度の変遷時期と重なるため,集団予防接種を受けていない対象が多かったためと考えられている。したがって, わが国ではこの時期に成人に対するワクチン接種が強く奨励された。ところがこのワクチン接種勧奨により,一時的にワ クチン不足が懸念されたため,全ての接種希望者に抗体検査を推奨し,原則として抗体陰性者のみにワクチン接種を行う ことになった。しかしこの抗体陰性者のみに対するワクチン接種政策は,希望者全員にランダムにワクチン接種する方策 と比較してどの程度効果を認めるか,その評価は不十分である。以上より,このたびの研究では,ワクチン接種政策の有 効性を評価する手段に数理モデルを用いて,検査後接種政策の集団レベルにおける効果と便益対費用を分析することを目 的とした。

3. 評価方法

風疹ワクチンの①ランダム接種と②検査後接種の2種類 の施策を比較する場合に,以下の2種類のモデルを構築して 評価することが可能である。

I 累積罹患率の観点より:①ランダム接種と②検査後接種 政策を比較する場合,最終的な感染経験者数の割合を比較す ることで,ワクチンの効果を評価することが可能である。

Ⅱ 経済評価の観点より:①ランダム接種と②検査後接種政策を,便益対費用の指標を構築することで,その効果を評価することができる。本研究では、「CRSの減少」を便益の指標とした。

図1にワクチン接種戦略別の費用対効果の比較を示す。横 軸は風疹に感受性を持つ者の割合である。①ランダム接種は 流行前接種率が高いほど,その便益対費用比が1に近づくが, 逆に流行前の接種率が低い場合は,高い便益対費用比が得



図1. ワクチン接種戦略別の費用対効果の比較

られた。例えば,流行前の接種率が0.3 であれば便益対費用効果比は3.5 となるが,接種率が0.8 の場合その比は約1.2 まで低下した。一方,検査後接種の場合は検査費用が影響するため,流行前のワクチン接種率に関わらず便益対費用比は 常に1を下回り,極めて低い値を示した。即ち、便益対費用比を活用した結果,明らかに流行前の予防接種割合が低く, かつワクチンの確保が十分可能な場合は、ランダム接種を推し進めることが適切であると考えられた。つまり検査費用な どのトータルの医療経済を考慮した場合において、ランダム接種が妥当であることが示された。

4. 考察

本研究では、数理モデルを用いて、風疹ワクチンのランダム接種と検査後接種の評価を行った。その結果、風疹の流行 を抑えるためには検査後接種の方が優れ、一方で流行前のワクチン接種率が低い場合はランダム接種の方が便益対費用比 に優れており、医療経済的には有用であることが示された。医療経済を考慮した場合、抗体検査費用は無視することがで きない要素であるため、その時々の状況によってはランダム接種も検討する価値があると考えられた。

ー連の研究によって開発されるシステムは予防接種政策のプロセスを公に開陳することに繋がり、市民に理解と支持を 得ることに役立てられる。接種政策の判断は公共の利益に留まらず、ワクチン生産を行う企業にとっても、生産量と流通 内容に関して最適化を行う基本情報を得ることに繋がるものと期待される。例えば、流行途中でワクチンのストックが不 足する事態を防ぎ、受容と供給のバランスを保つことに役立てられるものと期待される。感染症流行の数理モデリングを 活用した同様の取り組みを保健医療政策における決定科学(Decision science)の手法の1つとして取り入れていただける よう、今後も引き続き関連研究に取り組む所存である。

REFERENCES

(1) 西浦博. 日本の風疹大流行を解剖する. 数学セミナー 2014;53(8):80-86.

(2) 西浦博. 予防接種評価の落とし穴:疫学的干渉. 数学セミナー 2014;53(10):72-78.

六角形状GaNマイクロディスクに発現する ウィスパリングギャラリーモードによる 水中での微小体検出

光野 徹 也*

Minute object detection technique in the water by optical microcavity based on whispering gallery mode in hexagonal GaN microdisk

Tetsuya Kouno*

Minute object detection in the water was demonstrated using an optical microcavity based on the whispering gallery mode (WGM) in a hexagonal GaN microdisk. Using room temperature photoluminescence measurement, the lasing action based on the WGM in the microdisk in the water was observed. The lasing action was also obtained from the microdisk in the water with SiO_2 particles whose diameter and refractive index are approximately 1.0 µm and 1.45. Then, the shift in the lasing wavelength was observed, and the shift was based on what the WGM in the microdisk were interfered by the SiO_2 particles in the water. Thus, we can obtain signals for the minute object detection as the shift, indicating that such microdisk can be potentially used for transducers of the optical biosensors.

1. はじめに

近年のバイオサイエンスの進展により、超微量分析、迅速、低コスト、そしてリアルモニタリング可能なバイオセンシ ング技術が求められている。高性能バイオセンサーの創出に向けて、バイオセンサーを構成する各技術(識別子:分子や ウィルス、細菌などの測定したい対象と反応する酵素や抗体などの特異的な分子識別機能を有する生体関連物質、識別子 をトランスデューサーに固定する技術、そしてトランスデューサー:分子識別素子における分子識別の結果生じる変化を 検出し測定可能な信号に変換する技術等)の研究開発が進められている。このトランスデューサーには電極や電界効果ト ランジスタなどの電気化学的手法がこれまで応用されてきたが、近年のナノ・マイクロフォトニクス現象の研究進展に伴 い、超高感度かつその応答時間は極限的に速いことが期待さる光導波路、フォトニッククリスタル、局在プラズモン、そ してウィスパリングギャラリーモード(WGM)などをトランスデューサーへと応用する研究が進められている。我々は、 これらの中でもシンプルな形状でかつ極微細検出素子を実現できる WGM に注目してきた。

これらナノ・マイクロフォトニクスをベースとするトランスデューサーでは、検出対象によってこのトランスデューサー周囲の屈折率(誘電率)が変化することによりこのトランスデューサーを伝搬する光の挙動(光の波長など)が変化することを検出の基礎原理としている。従って、トランスデューサー周囲と検出対象の屈折率差が小さい場合でもその機能を発揮することが求められる。生体関連物質の屈折率は概ね 1.5 であり、屈折率が 1.0 である空気(真空)中で動作させるような場合は比較的その屈折率差は大きいが、多くの場合バイオセンシングは血液中や生理食塩水中など一定の環境下で対象とする分子やウィルスを検出することが求められる。ここで、血液の液性成分である血漿の 90%を占める水分の屈折率は紫外域から可視域で概ね 1.35 であり、このような環境下では生体関連物質との屈折率差は小さくなる。そこで、本研究では、直径がおよそ 3 µm 程度かつ厚さ 200 nm 程度の六角形状の窒化物半導体 GaN マイクロディスク結晶内で発現する WGM のバイオセンサーにおけるトランスデューサーへの応用可能性を水中という環境下で検討した。

2015年3月15日 受理 *豊田理研スカラー (静岡大学工学部電子物質科学科) 129

2. 実験と結果

図 1(a)に評価した六角形状 GaN マイクロディスク を示す。このマイクロディスクは分子線エピタキシー 法により作製され、その形状の典型値は一辺の長さが およそ 1.5 µm であり厚さ 200 nm であり直径 300-500 nm 程度のナノ支柱 GaN 結晶により支えられている [1]。このマイクロディスクを水中に配置し、水中に 直径1μm程度のSiO2の微小球を混入させる前後での 光共振モードの変化を室温フォトルミネッセンス (RT-PL)により観察した。SiO2の屈折率は概ね 1.45 で あるため、生体関連物質と模擬体として SiO₂の微小 球を採用した。水中では、この六角形状 GaN マイク ロディスクでは図 1(b)に示す WGM が微小光共振モ ードとして機能する。この WGM では共振する光が 各辺の側面で全反射を繰り返し周回する[1,2]。RT-PL は顕微観察下で行い図 1(a)に示すマイクロディスク のみの RT-PL スペクトルのみを観察した。強励起用 の光源として窒素パルスレーザ(337.1 nm, 900 ps, 10 Hz)を用いた。図 2(a)にマイクロディスクの周囲に SiO₂の微小球が漂っている様子を示した顕微鏡像を 示す。マイクロディスクを水中に配置した場合の **RT-PL**スペクトルと水中に直径1 µm 程度の SiO₂の微 小球を混入したときのある瞬間の RT-PL スペクトル を図 2(b)に示す。これより SiO2の微小球が水に混入 した場合に、光微小共振モードによると考えられるシ ャープなピークが長波長側へとシフトすることを確 認した。これは WGM における六角形状 GaN マイク ロディスク側面での全反射によって生じるエバネッ セント成分におけるマイクロディスク外への侵入長 がある瞬間にマイクロディスク SiO2の微小球の存在 により増大したためと考えられる。従って、六角形状 GaN マイクロディスク内の WGM は水中における SiO2の微小球の存在を共振波長の変化として信号に 変換する機能があることを実証したと考えられる。



図1. (a)本実験で用いた六角形状 GaN マイクロディスクの表面電子線顕 微鏡像。(b) 六角形状 GaN マイクロディスク内で WGM により共振する 光の光線パス。



図 2. (a) 六角形状 GaN マイクロディスクを水中に置き SiO₂ 微小球を混 入させたときの光学顕微鏡像。(b) 水中及び水中に SiO₂ 微小球が混入し た場合における六角形状 GaN マイクロディスクから得られた室温光励起 発振スペクトル。

3. まとめ

六角形状 GaN マイクロディスク内で発現する WGM 微小光共振機構により水中において微小体を検出できることを実 証した。これは、このようなマイクロディスクをバイオセンサーのトランスデューサーとして用いれば血液中でウィルス や細菌といった微小体を検出できる可能性を示唆している。

REFERENCES

(1) Tetsuya Kouno, Katsumi Kishino, and Masaru Sakai, "Lasing Action on Whispering Gallery Mode of Self-Organized GaN Hexagonal Microdisk Crystal Fabricated by RF-Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy," IEEE J. Quant. Electron., 47 (2011) 1565-1570.

(2) Tetsuya Kouno, Masaru Sakai, Katsumi Kishino, and Kazuhiko Hara, "Optical microresonant modes acting in thin hexagonal GaN microdisk," Japanese Journal of Applied physics, 53 (2014) 072001.

データ駆動型のアプローチによる ロボットの物体操作制御法の開発

小林祐一

Shizuoka University

Yuichi Kobayashi*

We propose a method for learning object manipulation based on a data-driven idea. In the proposed scheme, robot predicts result of manipulation when it starts its motion by using the data collected in advance. In the case of actual robot system, it is difficult to collect a large amount of data, and hence we propose a method for efficient data collection based on the observation data. In this method, tactile information is acquired while lifting-up an object with humanoid robot to collect date in advance. Using the sensor information, the robot estimates a posture that will be effective for predicting result of lifting-up by an analysis on the collected data after collecting a certain amount of data. Prediction of lifting-up is based on canonical correlation analysis with tactile sensor information and image information which is acquired after the lifting-up motion. The proposed method was verified by experiment using humanoid robot equipped with tactile sensors.

1. はじめに

ロボットによる物体操作は、ロボットと物体、物体と環境の間の力学的相互作用を含み、物理モデルにもとづいた制御のみでは、モデルと実世界の間のずれに対処することが難しい.従来のロボット制御研究では、物理モデルに基づいた制御則を構築し、その後実世界とのずれに対処するため設計者が試行錯誤により制御則を調整することが多い.しかしこれは、多様な場面でロボットを利用する際のコストとなり自律ロボットの適用範囲を狭める原因となっている.これに対して、物理系の知識によらず観測された情報から制御則を構築するデータ駆動型のロボット制御へのアプローチが有効であると考えられる.このデータ駆動型のアプローチでは、実機実験において効率よくデータを収集することが求められる.本研究では、事前に収集したデータを用いて抱え上げの結果予測を行う手法および観測データに基づいた効率的なデータ収集法を提案する.

2. 問題設定と提案する探索手法

本研究では、小型ヒューマノイドロボットNaoを用いる.図1左側に示すように腕部2か所に触覚センサをとりつけ、 物体抱え上げ動作時に力の分布を計測できるようシステムを構成した.ロボット頭部のCCDカメラを利用し、抱え上げ動 作後抱え上げの成否をカメラに写っている物体の画素数で評価する.触覚センサは1個につき9か所の歪み情報を与える ため、センサ信号は9×2=18次元である.図1右側のように、両腕を物体下側に移動させた姿勢で脚部による身体 の上下運動(立ち上がり)を行い、物体を抱え上げる.立ち上がり動作を開始して触覚センサが反応した時点でのセンサ 情報を用いて動作結果を予測し、このままの物体姿勢では抱え上げに失敗すると予測される場合に抱え上げ姿勢を修正す

ることを目標とする.本研究では,抱え上げ動作の成否 の予測とそのためのデータ収集を効率化することを目 的とする.

提案する手法ではまず,事前に実機ヒューマノイドを 用いて抱え上げ動作を行い,触覚および視覚情報のデー タを複数収集する.一定数のデータ収集後は,集めたデ ータに対して分析を行って抱え上げ動作の結果予測に 有効となりうるデータを推定し,推定結果を利用してデ ータを収集する.ここで,触覚情報は物体との接触状 態を表す指標とし,視覚情報は抱え上げ後の物体の状態



図 1. 触覚センサ搭載ヒューマノイドロボットによる抱え上げ動作

を表す指標として利用する.事前に収集した触覚情報と視覚情報の相関を求め、その結果と抱え上げ動作途中の触覚情報 からその後の抱え上げの結果予測を行う.図2にデータを取得するためのアルゴリズムを示す.すでに得られているデー タに対して正準相関分析 (Canonical Correlation Analysis, CCA)を適用することで触覚センサ情報と物体抱え上げ後 のカメラ中の物体の画素数との相関を解析する.この結果を利用し、成功と失敗の境界の近傍に相当する腕の位置を生成 する.これにより、抱え上げ動作の成功と失敗の境界をより正確に推定することのできるデータを収集する.抱え上げの 成功・失敗の予測は、物体の画素数に一定の閾値を設けることで行う.

3. 物体抱え上げ動作の評価実験

提案方法には、触覚センサ情報を主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) により低次元ベクトル (2次元) に変換した上で CCA を適用する方法 A と, PCA を適用せず直接 18 次元の触覚センサ情報に CCA を適用する方法 B の両方 を実装した.提案方法でデータを収集した結果の例を図3に示す.縦軸,横軸はそれぞれ左右の腕の位置を表す.赤の成 功例,青の失敗例について,成功と失敗の境界の近傍に重点的にデータをサンプルできていることが確認された.

初期データを持つ状態から逐次的に情報を更新しながら成功・失敗の予測器を構成した時の予測正答率の遷移を図4に 示す.データ数の増加にともなって正答率が向上していることがわかる.比較対象として,腕の位置を等間隔格子状に7 ×7=49 個サンプルした場合の正答率は82%であり,それよりも少ないデータ数で高い正答率を得ていることがわかる. 提案手法によって成功と失敗の予測のために有効なデータを効率よく収集できることが確認された.本実験では,方法A の方が方法Bよりも良い結果を示したが,データ数を考慮して適切な方法を選択することが望ましい.



4. おわりに

本研究では、データ駆動型の物体操作法を開発することを目標とし、腕に取りつけられた触覚センサ情報および視覚情 報を用いて物体抱え上げの結果予測を行う手法を提案した.実機ヒューマノイドロボットを用いた実験により提案手法の 検証を行い、抱え上げ動作の結果予測を 80%以上の正答率で達成した.また、観測データを分析し、成否の予測のため に有効なデータを推定した結果を用いることで効率よくデータ収集することに成功した.提案手法を用いた場合の結果 と提案手法を用いない場合(格子状にサンプルしたデータを用いた予測)の結果を比較することで提案手法の有効性を示 した.今後の課題として、抱え上げ動作の結果予測だけでなく、失敗する場合の行動修正があげられる.そのためには 腕 の違いによるセンサ値の傾向だけでなく、物体の位置の違いによるセンサ値の傾向取得も必要だと考えられる.また、異 なる条件での結果予測の方法の検討があげられる.

REFERENCES

(1) S. Uematsu, Y. Kobayashi, A. Shimizu, T. Kaneko, Prediction of object manipulation using tactile sensor information by a humanoid robot, Proc. of IEEE Int. Symposium on Robotics and Sensors Environments, 37-42, 2012.

(2)皆川正太郎,小林祐一,金子透,ヒューマノイドロボットによる触覚情報を用いた 物体抱え上げの予測およびデータ収集法,日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会, 3A1-D05, 2014.

(3)太田章博,亀山智,小林祐一,失敗例のフィードバックを用いた接触モードを維持する物体操作制御法とその実機による検証, 第42回知能システムシンポジウム資料,37,2015.

アルカリイオン含有シリコン酸化膜エレクトレット を用いた低消費電力 MEMS スキャナーの開発

杉山達彦*

Development of low power consumption MEMS scanner with SiO₂ electret film generated by alkali ions

Tatsuhiko Sugiyama*

This paper reports the very low driving voltage MEMS scanner that utilizes the electrostatic field generated by alkali-ion electret. The alkali-ion electret formed on comb electrodes of the scanner provides built-in potential for the electro-static actuator so that no bias voltage is necessary. The driving voltage of prototype MEMS scanner was AC 4 V_{pp} (bias voltage: DC 0 V, deflection angle: 12 °, resonance frequency: 553 Hz). Furthermore, the two dimension MEMS scanner by low driving voltage was developed.

1. はじめに

MEMS スキャナーは携帯プロジェクターや自動車用ヘッドアップディスプレイ、光通信の可変光減衰器などへの適用を目指して開発が行われており、その駆動方式には圧電材料や電磁誘導、静電誘導を用いる物がある。圧電材料や電磁誘導を用いる素子は小型化や大量生産には不向きである。半導体微細加工技術で製造できる静電誘導型は小型化や製造コストの点で有利であるが、その駆動には駆動電極間の電界発生の為に高いバイアス電圧が必要であり昇圧回路が必要となる為に、消費電力が比較的大きいのが弱点である。しかしながら、エレクトレット(永久電荷)を駆動電極に適用することにより電極間に電界を発生させることが可能であるので、外部から電力供給をすること無しに、つまりバイアス電圧無しに信号電圧のみで静電駆動が可能となり、非常に低消費電力かつ小型で製造コストの安価な MEMS スキャナーを実現出来る。

我々のグループでは全く新しい独創的なエレクトレット材料であるア ルカリイオンエレクトレットを開発した(1)。従来のエレクトレット製 造法である軟X線法やコロナ放電法を用いたエレクトレットは製造コス トが高く、また素子の小型化・高効率化に不可欠な高アスペクト電極へ の適用が困難である。アルカリイオンエレクトレットは、シリコンをウ ェット熱酸化させる過程に於いてアルカリイオン(カリウム、K⁺)をシ リコン酸化膜中に注入し、その後、サンプルに高温状態(約750℃)で バイアス電圧を印加する(BT 処理)ことにより酸化膜中のアルカリイ





オンを移動再配置させることで所望の電圧を帯電してエレクトレット化する。その為、シリコンプロセスとの適用性が非 常に良く製造コストが安価で、高アスペクトの電極への適用も可能である。アルカリエレクトレットは従来のエレクトレ ットと比べて面電荷密度が一桁以上大きく、エレクトレットとしての性能も優れている。

図1にアルカリイオンエレクトレットの MEMS スキャナーへの適用概念図を示す。段状の櫛歯電極の側面にエレクトレットを形成することにより垂直方向に駆動させる構造である。本研究の目的は、アルカリイオンエレクトレットによる超低駆動電圧静電型 MEMS スキャナーを開発することである。

2015年3月17日受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽静岡大学工学研究科機械工学専攻)

2. 実験

静電駆動型 MEMS スキャナーを SOI (Silicon on insulator) 基板を用いて作製し た。デバイス層の厚さは 50 µm で、駆動用段櫛歯の高さは高い方が 50 µm、低い 方が 25 µm である。櫛歯の重なりは 350 µm、間隔は 5 µm である。作製した MEMS スキャナーに熱酸化により酸化膜を形成しする際、窒素ガスにより水酸化カリウ ム水溶液をバブリングさせて酸化炉に導入することによりカリウムイオン含有酸 化膜を形成した。酸化炉の温度は 980 ℃、水酸化カリウム水溶液の濃度は 40 wt%、 水溶液の温度は 85 ℃、窒素がすの流量は 2 L/min である。酸化膜厚は 750 nm で あった。酸化後の 2 軸 MEMS スキャナーの全体像及び段櫛歯電極の走査型電子顕 微鏡 (SEM) 像を図 2 に示す。ミラー部とジンバル部をそれぞれ段櫛歯で駆動す ことで 2 軸駆動が可能となっている。酸化後のスキャナーを BT 処理してカリウ ムイオン含有酸化膜をエレクトレット化した。帯電電圧は 150 V である。

3. 結果と考察

カリウムイオンエレクトレットを形成した MEMS スキャナーの周波数特性(ア ドミッタンスカーブ)を図3に示す。外部からバイアス電圧を印加せず、微小交流 電圧による線形共振特性を得た。これは櫛歯電極間にエレクトレットによる電界 が発生していることを示している。交流0.2 Vpp 駆動によるミラー部とジンバル部 の共振周波数はそれぞれ1.69 kHz と776 Hz であった。駆動電圧のみによる共振 状態に於けるスキャナーの掃引角度を測定した結果を図4に示す。駆動電圧10 Vppで、ミラー部は12°ジンバル部は18°の掃引角度が得られた。ジンバル部に 於いては、4 Vppで12°(553 Hz)を得られており、非常に低い駆動電圧のスキャ ナーを実現出来た。これは、電気系と機械系の変換効率に寄与する電気機械変換 係数を大きくする為に櫛歯電極の重なりを大きく設計した為と考えられる。また、 2 軸駆動の結果を図5 に示す。駆動電圧は10 Vppでミラー部とジンバル部の周波 数はそれぞれ1.47 kHz、490 Hz である。リサジュー図形が観察されたことより、 2 軸駆動を確認できた。



図 4. 交流駆動電圧と掃引角度の関係



図 2. (a) 試作したアルカリエレクトレット MEMS 2軸スキャナー, (b) 段櫛歯電極のSEM 像



図 3. 微小交流(0.2 V_{pp})駆動による ミラー部のアドミッタンスカーブ



図 5. 駆動電圧10 V_{pp}によるリサジュー図形 (ミラー側1.47 kHz, ジンバル側 490 Hz)

4. まとめ

静電型 MEMS スキャナーの駆動櫛歯にカリウムイオンエレクトレットを形成することにより、バイアス電圧フリーの 低駆動電圧 MEMS スキャナーを目指した。駆動電圧 4 V_{pp}で掃引角度 12°を得られ、非常に低い駆動電圧の静電型 MEMS スキャナーを実現出来た。また低駆動電圧を維持した状態でより実用的な 2 次元走査 MEMS スキャナーを作製できた。

REFERENCES

 T. Sugiyama, M. Aoyama, Y. Shibata, M. Suzuki, T. Konno, M. Ataka, H. Fujita and G. Hashiguchi, "SiO₂ Electret Generated by Potassium Ions on a Comb-Drive Actuator", *Appl. Phys. Express*, vol. 4, 114103, 2011.

134

構造的等価性に着目した分子設計: 8-アザクマリニルメチル型光感受性保護基の開発

鳴 海 哲 夫*

Design and Synthesis of Hydrophilic 8-Azacoumarin-type Caging Groups

Tetsuo Narumi*

The development of 8-azacoumarin-4-ylmethyl groups as aqueous photolabile protecting groups (PPGs) is reported. A key feature of newly identified PPGs is the isosteric replacement of the C7-C8 enol double bond of the 6-Bhc derivative with an amide bond, resulting in conversion of the chromophore from coumarin to 8-azacoumarin. This strategy makes dramatically enhanced water solubility. Furthermore, a significant substitution effect of the position of the bromo group on the photosensitivity leads to the development of a highly photosensitive 8-aza-3-bromo-7-hydroxycoumarinylmethyl (aza-3-Bhc) group that shows excellent photolytic efficiency and hydrophilicity with long-wavelength absorption maxima.

1. はじめに

多数の化学素反応からなる生命現象は、分子や細胞レベルの各段階において過渡的に形成される短寿命かつ不均一状態 にある複合体が大きな役割を果たしていることが少なくない。このような生命現象の解明は、新薬を創出する上で重要な 契機となることから、その過渡的複合体の動態を分子レベルで解析する手法の開発は極めて重要な研究課題である。

ケージド化合物は、生理活性の発現に重要な官能基を光感受性保護基 (ケージド基) で保護することで、一時的に不活 性化した生理活性分子であり、光照射を契機に生理活性分子が放出され、生理活性を発現することから、準安定な過渡的 複合体の可視化や制御を可能にする重要な分子群である。これまでに我々は、プロテインキナーゼ-C に作用するケージ ド化合物の創製とそれらを応用したケミカルバイオロジー研究を進めている¹。その過程において、汎用されるケージド 基であるクマリニルメチル型保護基は高い光反応性は示すものの、親水性が低いために生細胞中では自己凝集による光反 応効率の低下が問題となっていた。我々はこの問題を解決すべく、等価性 (isosterism) に由来する創薬概念「バイオイソ スター」に着目したイソスター分子設計による新たな親水性クロモフォアの創製研究に着手した。

2. 親水性クロモフォアの分子設計・合成

これまでに我々は、加水分解酵素により切断されやすいペプチド 結合(アミド結合)を、酵素に対し安定な二重結合に置換したアルケ ン型ジペプチドイソスターを基盤とした創薬研究を展開してきた²。 この創薬研究の過程において、二重結合を極性の高いペプチド結合 (アミド結合)に置換することで親水性の向上が可能と考え、クマリ ン骨格の C7-C8 位間のエノール二重結合を高極性アミド結合に置換 した 8-アザクマリン型クロモフォアを設計した(Figure 1a)。4 位に アセトキシメチル基を有する 8-aza-hc-CH₂OAc 1 は、2,6-ジクロロピ リジンを出発原料として 6 工程の変換によりグラムスケールで合成 した。さらに重原子効果による光反応性の向上を期待して、6 位に 臭素原子を有する 8-aza-Bhc-CH₂OAc 2 も併せて合成した(Figure 1b)。



2015年3月16日 受理 *豊田理研スカラー (静岡大学電子工学研究所)

3.8-アザクマリン誘導体の親水性および光分解反応追跡³

合成した化合物の親水性を評価するために PBS に対する飽和濃度 Cs を調べたところ、8-アザクマリン誘導体は期待した通り親水性が大幅に向上し、特に 8-aza-Bhc-CH₂OAc 2 の飽和濃度は親化合物 Bhc-CH₂OAc 3 に比べ約 18 倍となった (Figure 2)。



Figure 2. 8-aza-Bhc-CH₂OAc 2 と親化合物 Bhc-CH₂OAc 3 の水溶性の比較

続いて、光分解反応について検討したところ、光照射時間経過に伴い 8-アザクマリン誘導体は速やかに反応し、対応する光分解生成物アルコ ール体へと変換された。8-アザクマリン誘導体の残存率 (remaining: %) を照射時間 (sec) に対しプロットしたところ、1 次反応の減衰曲線が得 られ (Figure 3)、50%分解に要する時間 (*t*₅₀) は秒単位で進行することが 明らかになった (Figure 3, 1: 29 sec, 2: 13 sec, 3: 9 sec)。また、 8-aza-hc-CH₂OAc 1 よりも6位に臭素原子を導入した 8-aza-Bhc-CH₂OAc 2 が素早く切断されたことから、他のクロモフォア同様、アザクマリン型 クロモフォアにおいても重原子効果が光反応性の向上に大きく寄与しう ることが示された。



3.8-アザクマリン型クロモフォアの臭素置換位置と光化学 的特性への影響 ⁴

Figure 3.8-アザクマリン誘導体の残存率と 照射時間の関係

8-アザクマリン骨格が親水性ケージド基のクロモフォアとして機能することが明らかになったものの、 8-aza-Bhc-CH₂OAc 2 の光反応性は親化合物 Bhc-CH₂OAc 3 にわずかに劣る。そこで、より優れたケージド基を見出すため に臭素置換位置について検討したところ、3 位に臭素を導入したアザクマリン誘導体 (8-aza-3-Bhc-CH₂OAc, 4) では極大

吸収波長の超波長化やモル吸光係数の増大、光反応の量子収率も向上 することが明らかになった。これに伴い、光反応効率 (350 nm におけ るモル吸光係数と光反応の量子収率の積: ɛ350・Φ_{chem}) も大きく向上し、 8-aza-Bhc-CH₂OAc 2 より2.2倍高い値を示すことがわかった (Figure 4)。 この優れた光反応効率は、8-アザクマリン骨格が有する大きなモル吸 光係数に加え、双極子モーメントのベクトル変化に伴う蛍光発光の抑 制によるものと考察している。さらに、見出したアザクマリン型保護 基をグルタミン酸のケージド化へ応用することにも成功し、光照射に より秒スケールでのアンケージングが可能であることを明らかにした。



4. おわりに

本研究では、等価性に由来するイソスター概念を分子設計に応用することで、8-アザクマリニルメチル型保護基の開発 に成功した。8-アザクマリニルメチル型保護基は、元のクマリニルメチル型保護基に比べ高い親水性を示し、さらに臭素 原子を適切な位置に導入することで、光反応効率の向上が可能であることを明らかにした。これらの成果は、今後のケー ジド化合物を用いたケミカルバイオロジー研究や創薬研究の進展に資するものである。

REFERENCES

- (1) Nomura, W.; Narumi, T.; Ohashi, N.; Furuta, T.; Tamamura, H. ChemBioChem, 2011, 12, 535.
- (2) 鳴海哲夫, 玉村啓和 生化学 2010, 82, 515.
- (3) Narumi, T.; Takano, H.; Ohashi, N.; Suzuki, A.; Furuta, T.; Tamamura, H. Org. Lett., 2014, 16, 1184.
- (4) Narumi, T.; Takano, H.; Ohashi, N.; Suzuki, A.; Nomura, W.; Furuta, T.; Tamamura, H. Tetrahedron 2014, 70, 4400.
再生医療に向けた人工幹細胞ニッチアレイの構築

永井萌土*

Construction of Artificial Stem Cell Niche Array for Regenerative Medicine

Moeto Nagai^{*}

The purpose of this research is to reconstruct an array of artificial stem cell niches for regenerative medicine. In this study, we aim to develop a versatile manipulation system for patterning single cells and solutions with high accuracy in super parallel format. For this purpose, we fabricated a monolithic microdevice integrating a micronozzle array and a pump produced from ITO electrodes. The pumping mechanism is based on DC-biased AC electroosmotic (ACEO) flow. The pump generated a flow around the electrodes and transported a fluid and cells. The flow direction was controlled by positive/negative DC-bias voltages.

FCM #

1. 緒言

傷害を受けた臓器の機能を回復させるために,再生医療の実用 が期待される.in vivo(生体内)の幹細胞は,種々の細胞が協調 的に相互作用し,機能細胞への分化誘導や3次元組織形成が達成 される.この相互作用は周辺の環境によってもたらされ,この微 小環境はニッチと呼ばれる.in vitro(人工的環境)で「幹細胞」 の機能を発揮させるには,in vivoを模擬した環境の構築がされる ⁽¹⁾.しかし,従来の研究では,in vitroで幹細胞ニッチを十分な質 と量で構築できず,「幹細胞の機能制御」と「運命決定因子の計測」 は不十分であった.

本研究では、質・量を飛躍させた in vitro 幹細胞ニッチを実現することを最終目標 とする.そのために単一幹細胞ニッチアレイを構築するプラットフォームの開発を 目指し、特にプラットフォームで主要素である溶液吐出と細胞操作を並列処理可能 な「ポンプー体型/ズルアレイ」を開発する(図 1, 2).ここではポンプー体型 ノズルアレイの設計・開発とその特性評価を行う.

2. ポンプー体型ノズルアレイの開発

型取り法を用いて作製する透明なシリコーン樹脂 (PDMS)製のマイクロノズルアレイに,電気浸透流ポンプを 組み合わせる(図3).これによりチップ上に設けたポンプ を電気的に操作し,並列での溶液吐出と細胞操作を可能と する.ポンプー体型ノズルアレイには,4×4の計16個の開 口と流路を配列した.個々のノズルには流路を介して,7 対の電極からなる電気浸透流ポンプを接続する.

ポンプの駆動のためには,片側の電極にGNDを接続し, もう1つの電極に信号電圧である DC バイアス AC 信号を 印加して電気浸透流を発生させる⁽²⁾.電気浸透流で流路内 の液体を輸送する.このポンプを利用して吸引と吐出の流 れを発生し,ノズル外部の細胞を操作する.

ここでは基本原理を確立するために、ソフトリソグラフ

(豊橋技術科学大学大学院工学研究科機械工学系)









分子刺激



²⁰¹⁵年3月15日 受理 *豊田理研スカラー

ィ法を利用して, 突起を設けず, また穴の内径が大きいマ イクロノズルを作製した(図4). マイクロノズルは, PDMS で形成した流路と, ガラス基板上にパターニングされた ITO 電極によって作製した. ノズルアレイと流路・電極が 一体形成されている. 16本の各ノズルそれぞれに独立した 流路とポンプを形成し, 単一ノズルでの流れの個別制御が 可能である. ノズルとポンプは透明な材料から形成され, 顕微鏡での透過観察ができる. 代表的な寸法として, ノズ ル内径は 34.8 µm となり, 流路幅は 62.0 µm と 189.1 µm, 流路高さは 71.9 µm となった. 電極の幅は 71.9 µm でギャ

ップは 27.8 µm, ピッチは 107.2 µm である. 先端形 状を形成するには, もう一つの型に形状を設けて達 成できる. また膜の堆積による内径の縮小もできる ⁽³⁾.

3. ポンプー体型ノズルアレイと電気浸 透流を用いた流体輸送・細胞操作

流路内に発生する DC バイアス AC 電気浸透流の 流体輸送特性を評価した.流速評価にはマイクロノ ズルアレイではなく,パンチで 0.5 mm 程度の穴を

あけたデバイスで評価した.流路内にトレーサとなる直径 2 µm の蛍光 微粒子懸濁液を導入した.懸濁液は低電導率バッファ(8.5w/v%スクロー ス+0.3 w/v%グルコース溶液)を用いた.周波数を 100 kHz とし,DC バイ アス電圧 V_{DC} と振幅値 V_{pp} を変化させた.DC バイアス電圧を変化させて, 流速を評価した (図 5 a).ここで粒子がノズル側へ移動する向きを流速 正とした. V_{DC} +3 V 以上で正方向, V_{DC} -3 V 以下で負方向へ粒子が移 動した.ピークピーク値が流速に与える影響を調べると,DC バイアス 電圧と AC 電圧の絶対値が大きいほど,流速は大きくなった(図 5).

作製したマイクロデバイスを用いて,電気浸透流による細胞操作を試 みた.デバイスの流路内には,粒子懸濁液を導入して,直下のシャーレ

内には、低電導率バッファに懸濁した HeLa 細胞(ヒト由来子宮頸癌細胞)を準備した. ノズルアレイをシャーレ底面に近接させて、電気浸透流を発生させた. V_{DC}+4 V, V_{pp}10 V, 100 kHz の AC 信号印加で、流路内に吸引される流れが発生した(図 6). 流れにより、細胞が約 76.6 s でノズル内部に吸引された. 測定した 10 個の細胞は、平均で 75.5 ± 26.2 μm の距離において 0.69 ± 0.19 μm/s の速さでノズル付近に吸引された. 本デバイスと電気浸透流を用いて、細胞操作を実証した.

4. 結言

再生医療に向けた人工幹細胞ニッチアレイを構築するために、並列に細胞と溶液を操作できる流路と電極を一体化した マイクロデバイスを作製した.電極に印加する DC バイアス AC 信号の DC バイアスの正負を調整して、流れの向きを制 御した.マイクロデバイスを用いて、ノズル内側に流れを発生させて細胞を吸引した.開発したデバイスと操作方法は、 並列の細胞と溶液操作において基礎となるものである.今後は、先端のプローブ形状を完成させて、ポンプの流速を向上 し高効率かつ並列の操作を実現する.超並列に構成した環境場により幹細胞を計測・制御して、ハイスループットでの「幹 細胞の運命決定因子」の解明、「3 次元細胞システム」の構築へとつなげる.

- (1) M. P. Lutolf, et al, "Perturbation of single hematopoietic stem cell fates in artificial niches," Integr. Biol., Vol. 1, pp. 59-69, (2009).
- (2) N. Islam, et al, "Bi-directional flow induced by an AC electroosmotic micropump with DC voltage bias," *Electrophoresis*, Vol. 33, pp. 1191–1197, (2012).
- (3) M. Nagai, et al, "Development and characterization of hollow microprobe array as a potential tool for versatile and massively parallel manipulation of single cells," *Biomed. Microdevices*, Vol. 17, Issue 2, 11 pp, (2015).



(b)交流振幅と流速の関係



図 6. 電気浸透流によりマイクロ流路中への細胞の 吸引を示す顕微鏡画像.

感熱応答性ゲルを用いた微小プローブによる細胞等 マイクロ・ナノ構造体組み立て

竹 内 大*

Micro-Nano Structures Assembly by Thermoresponsive Gel Probe

Masaru Takeuchi*

In this research, the probe device named "Thermoresponsive Gel (GeT) probe" we developed was applied to manipulate biological cells. The probe can handle micro objects using thermoresponsive gel generated on the probe tip. The cell viability was evaluated after handling cell spheroids by the probe inside thermoresponsive polymer solution. The mouse myoblast C_2Cl_2 cells and mouse fibroblast NIH₃T₃ cells were used to form cell spheroids. The evaluation results shows that more than 90 % cells were kept in live condition after handling by the probe. The assembly of multiple spheroids by the probe was also conducted and the results validate that the developed probe can handle cells without serious damages to cells and arbitrary pattern of cell spheroids can be constructed for tissue engineering applications.

1. 研究背景

物体を把持し,任意の場所に移動させ把持物体を置くマニピュレーション技術はロボティクス技術における最も基本 的な技術の一つである.特に,産業用のロボットだけでなく,再生医療や不妊治療のために細胞など微小物体を操作する ロボティクス技術が今後さらに求められるようになると考えられる.しかしながら,マクロスケールでは容易に実現でき るマニピュレーション技術でも,対象物体が細胞などマイクロスケールになると,この領域特有の問題が発生しうまくい かなくなる.特に表面力の影響はマイクロスケールでは無視できず,把持,操作を行う上で大きな問題となる.これまで

のデバイスでは表面力によって付着した把持物体を放すために熟 練の技術が必要である場合が多く,誰もが簡便に,訓練を必要とせ ず使用できるデバイスの実現は困難であった.

そこで、本研究では特に水中でのマイクロマニピュレーションに 着目をし、特別な操作を必要とせず誰もが簡便に使用可能なマイク ロマニピュレーションデバイスの実現を目指した.我々はこれまで に、図1に示すように感熱応答性ポリマー溶液を用いたプローブデ バイス「感熱応答性ゲルプローブ」(参考文献(1))を開発してき た.このプローブは感熱応答性ポリマー溶液のゾルーゲル相転移用 いて物体の把持・解放を行うことで表面力の影響を低減し、簡便か つ高い操作性を実現してきた.水中でのマイクロマニピュレーショ ン技術は細胞など生体材料を操作する際に必要となる重要な技術 であり、その応用範囲は工学だけでなく医学、生物学の基礎研究か ら再生医療等の応用研究まで幅広く、まさに学際的な複合工学領域 の研究といえる.



デバイスとマイクロビーズの3次元組立結果

2. 感熱応答性ゲルプローブによる細胞操作

本研究では、これまで開発してきた感熱応答性ゲルプローブを細胞の把持、操作へと応用することを目指す.感熱応答性ゲルプローブによる細胞操作への応用を行うにあたり、プローブ操作による細胞へのダメージの評価は最も重要な要素である.そこで、哺乳類細胞に対し作製したプローブによる操作を行い、その後に生細胞と死細胞をそれぞれ緑色、赤色

の蛍光を発するよう染色できる蛍光試薬 Calcein-AM と Propidium Iodide を用いた細胞の生死判別を行った. 今回の実験で は、マウス筋芽細胞 C₂Cl₂を用い、実験を行った. まず筋芽細胞をダルベッコ改変イーグル培地(DMEM)に 10%の濃 度でウシ胎児血清(FBS)を加えた培養液中に分散させ、 37度、5% CO₂インキュベータに入れて超低接着表面フラス コ内で培養することで、球状の細胞凝集塊を作製した. この凝集塊を遠心分離により回収し、感熱応答性ゲルプローブに よる把持を行うために DMEM + 10% FBS 培養液に 10 wt%の濃度でポリイソプロピルアクリルアミド(PNIPAAm)を混 ぜた溶液中に分散させた. PNIPAAm 溶液は高温でゲル、低温でゾルになる可逆性の温度応答性ポリマーの一種であり、 相転移温度は約 32 度である. PNIPAAm を混ぜた培養液中に分散させた細胞凝集塊を感熱応答性ゲルプローブで把持、 操作後に細胞の生死判別を行い、プローブでの把持に対する生存率への影響を調べた.

今回の実験では通常培養液(DMEM + 10% FBS)に入れただけの細胞凝集塊,PNIPAAm を培養液に混ぜた溶液中に入 れただけの細胞凝集塊,PNIPAAm を培養液に混ぜた溶液中に入れ感熱応答性プローブで把持操作を行った細胞凝集塊の 3条件を用意した.これら各条件の細胞凝集塊に対し,Calcein-AM 及び PI の 2 種類の蛍光染色を行い,生死判別を行っ た.蛍光染色後の細胞凝集塊を共焦点顕微鏡により蛍光観察することで,細胞凝集塊の3次元像を取得した.今回の実験 では,各スライス像における緑色及び赤色の面積を全スライス画像で足し合わせ,緑色及び赤色蛍光を合わせた全スライ ス画像の総面積に対する緑色蛍光の面積の割合を生存率として計算し,評価した.その結果,今回実験した3条件全てに おいて生存率が9割以上であり,各条件における結果に有意な差は見られなかった.このことから,感熱応答性ゲルプロ ーブによる細胞把持は,細胞に対して大きなダメージを与えることなく行えることが示された.

3. 感熱応答性ゲルプローブによる細胞凝集塊の組み立て

感熱応答性ゲルプローブを用いて細胞凝集塊の組み立てを行った.実験ではマウス線維芽細胞 NIH3T3 の細胞凝集塊を用いた.まず, NIH₃T₃を通常培養液 (DMEM + 10 % FBS) で培養後, 5 mMの CellTracker Green または CellTracker Orange を含むリン酸緩衝液 (PBS) に溶液を置換してインキュベータで 30 分培養し、緑色及

び橙色の2色に蛍光染色された細胞を用意した.この細胞を超低接 着表面フラスコ内で培養することにより,緑色及び橙色蛍光を発す る細胞凝集塊を作製した.

作製した2色の細胞凝集塊を10 wt%濃度で PNIPAAm を含む培 養液(DMEM + 10% FBS)中に分散させ、感熱応答性ゲルプロー ブによる把持操作によって組み立てる実験を行った.図2に組み立 て前後の顕微鏡写真及び組み立て後の蛍光顕微鏡写真を示す.この ように、感熱応答性ゲルプローブを用いることで、細胞凝集塊をハ ンドリングし任意形状にパターニング可能であることを示した.

これらの研究成果は参考文献(2)及び(3)に示される学会にて 発表し,成果の公表に努めた.



図2. 感熱応答性ゲルプローブによる細胞凝集塊の組み立て

4. 結言

本研究では,我々がこれまで開発してきた感熱応答性ゲルプローブに対し,細胞凝集塊を用いて細胞の生存率を評価し, 感熱応答性ゲルプローブの細胞へのダメージの有無を評価した.その結果,細胞に重大なダメージを与えることなく細胞 を把持操作できることが示された.さらに,異なる蛍光染色を施した細胞凝集塊を操作することで,任意のパターンに細 胞凝集塊を配置できることを示した.これらのことから,本研究により作製したプローブデバイスによって細胞等の微小 物体を把持操作し,組み立てることで医学,生物学分野への応用が可能であることが示された.

REFERENCES

(1) Masaru Takeuchi, Masahiro Nakajima, Masaru Kojima, Toshio Fukuda, Handling of micro objects using phase transition of thermoresponsive polymer, Journal of Micro-Bio Robotics, vol. 8, pp. 53-64, 2013.

(2) 竹内大,中島正博,福田敏男,感熱応答性ゲルプローブを用いたスフェロイドの3次元アセンブリ,ロボティクス・メカトロニ クス講演会 2014, 3P1-A08, 2014.

(3) 竹内大,中島正博,福田敏男,長谷川泰久,感熱応答性ゲルによる細胞スフェロイドの組み立て,第32回日本ロボット学会学術 講演会,1D2-05,2014.

線虫操作のための ナノツール・エクスチェンジャーシステムの構築

中島正博*

Construction of Nanotool Exchanger System (NTExS) for Manipulation of C. elegans

Masahiro Nakajima*

We proposed a novel nanotool exchanger system based on the nanomanipulation system inside an Environmental Scanning Electron Microscope (E-SEM). Through the nanotool exchanger system, the main advantages are follows, 1) it is not needed to open the sample chamber to exchange the nanotools and to evacuate the sample chamber again, 2) it is not needed to operate manually to exchange nanotools, 3) it is possible to recover the nanotools by exchanging new one, and 4) it is possible to use different tools continuously. The E-SEM can be used to observe the biological samples in nano-scale and real-time without any drying or dyeing processes. Currently, we developed various micro-nanoinjection tools for *Caenorhabditis elegans* (*C. elegans*) based on nanomanipulation system.

1. はじめに

我々は、電子顕微鏡内でのナノマニピュレーションシステムを設置することで、ナノ材料の特性評価、ナノデバイス構 築などのために、実時間・高精度なナノメートルスケールの操作を実現してきた(1).カーボンナノチューブなどのナ ノ材料を対象として、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)で設置した試料を、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)において解析する、ハイブリッド・ナノマニピュレーションシステムを構築 した(2).また、近年、含水状態の試料を観察することができる環境制御型走査電子顕微鏡内(Environmental -SEM:E-SEM)内にナノマニピュレーションシステムを構築し、生物試料の操作・計測・評価を行ってきた(3).

従来のナノマニピュレーションシステムでは、電子顕微鏡試料室内への試料及びエンドエフェクタの設置と交換は手

理诊如相对

電子顕微鏡 試料室

動で行っていた.このため、①交換度に試料室を減圧するための時間 を要する、②交換作業のミスによるナノツールの破損が起き得る、③ 手動交換では交換作業自体に熟練が必要で時間を要する、④連続的に 異なる試料及びエンドエフェクタを使用することが困難といった課題 があった.そこで我々は、ナノツール・エクスチェンジャーシステム (Nanotool Exchanger System: NTExS)を提案した(4).

2. ナノツール・エクスチェンジャーシステム

図1に本システムのコンセプト図を示す.ナノツール・エクスチェ ンジャーシステムは、①ナノツールアダプタ、②ナノツールホルダ、 ③ナノツール取り付け機構から構成される.①ナノツールアダプタ は、異なるナノツールに対しても、同一の方式で交換するために、ナ ノツール取り付け機構に対して、取り付け、取り外しが可能な機構で ある.②ナノツールホルダは、複数のナノツールを格納し、交換する ナノツールを選択し、ナノツール取り付け機構を介して、ナノツール の格納・リリースを可能とする機構である.③ナノツール・取り付け 機構は、ナノツールアダプタを介してナノツールの取り付け・取り外 しを可能とする機構である.本システムにより、ナノツールを試料室 内で連続的に交換することが可能とする.

本システムを図2に示す環境制御型電子顕微鏡内ナノマニピュレー

アイクローナン オノツール オノツール取り付け機構 インジェクジョン様作 インジェクジョン様作 オンジェクジョン様作 インジェクジョン様作 インジェクション様作 インジェクスチェンジャーシステム

🖌 ナノツール



E-SEM Manipulator 図 2. 環境制御型電子顕微鏡内ナノマニピュレーショ ンシステム

ションシステムに組み込んだ.環境制御型電子顕微鏡は,試料の温度(約0°C)と試料室の圧力(約600~700 Pa, 最大2600 Pa)を制御することにより,試料を湿潤に保つことが出来る. 我々は,これまで本電子顕微鏡内に計7自由度かつ3 ユニットの多自由度多ユニット型ナノマニピュレータを構築した.本ナノマニピュレーションシステムにモデル生物である線虫を導入し,各種のナノツールを用いることによるモデル生物のマイクロ・ナノサージェリシステムを提案した(図3).

3. 各種マイクロ・ナノインジェクションツールの作 製と線虫へのナノインジェクション実験

モデル生物は,生物が進化の過程で保存されている基本的 な機構(代謝や発生等)を利用し、ヒトとの相同性に基づい て、ヒトの病気などを解析するために用いられている.中で も線虫は、動物の中では少ない細胞数であり(約1,000 個⇔ 人間は約十兆個)、世代交代が3日程度と短く、培養等の扱い が容易であるため広く用いられている.モデル生物である線 虫は、最小の動物の一種であり、全長が250 ミクロンから1 ミリ程度である.また線虫は、消化管・筋肉・神経などの器 官を有していることが特徴である.そこで、線虫に対して、 マイクロ・ナノインピーダンス計測ツールを用いた活性の診 断技術、線虫の組織等を局所的に切断するためのマイクロ・ ナノナイフツール、線虫の組織等を局所的に取り出すための マイクロ・ナノエクストラクトツール、機械的なダメージを

接着して修復するためのマイクロ・ナノデポジ ションツール,薬剤を局所的に作用させるため のマイクロ・ナノインジェクションツールなど の各種マイクロ・ナノツールが求められる.

図4に集束イオンビーム加工(Focused Ion Beam: FIB)を用いて加工した各種マイクロ・ナ ノインジェクションツールを示す.作製したマ イクロ・ナノインジェクションツールの先端部 をディップコーティング法により薬剤を塗布 し、根本のネック部で切断することで、線虫内 部へ埋め込むことで、マイクロ・ナノインジェ

マイクロ・ナノインピーダンス計測ツール ナノツールエクスチェンジャ システム 診断 取り出し 切新 マイクロ・ナノナイフツール マイクロ・ナノエクストラクト 線虫のマイクロ・ *ヽ*サージェリシステム ツール 埋め込み 接着 マイクロ・ナノインジ マイクロ・ナノデポジション 図 3. ナノツール・エクスチェンジャーシステムによるオンサ イト・マルチな細胞解析システム 10 um 10 um 10 um 10 um 10 um 10 um

図 4. 集束イオンビーム加工により作製した各種マイクロ・ナ ノインジェクションツール



図 5. マイクロ・ナノインジェクションツールの線虫体内への埋め込み実験

クションを達成する.本手法により,圧力などの方法で薬剤を直接的に導入する手法に比べ,高精度かつ局所なインジェクションを実現することができる.実際に,図5で示すように,線虫内部へマイクロ・ナノインジェクションツールの先端部のみを,ネック部を切断することで埋め込むことに成功した.

REFERENCES

 T. Fukuda, F. Arai, M. Nakajima, Micro-Nanorobotic Manipulation Systems and Their Applications, Springer, 2013.
 M. Nakajima, F. Arai, T. Fukuda, In situ Measurement of Young's Modulus of Carbon Nanotube inside TEM through Hybrid Nanorobotic Manipulation System, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 5, No. 3, pp. 243-248 2006.

(3) M. R. Ahmad, M. Nakajima, S. Kojima, M. Homma, T. Fukuda, In-situ Single Cell Mechanics Characterization of Yeast Cells using Nanoneedles inside Environmental-SEM, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 7 Issue 5, pp. 607-616, 2008

(4) M. Nakajima, T. Kawamoto, T. Hirano, M. Kojima, T. Fukuda, Nanotool Exchanger System based on E-SEM Nanorobotic Manipulation System, Proceedings of the 2012 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA 2012), pp. 2773-2778, 2012.

細胞培養マイクロチップを用いた 廃用性筋萎縮モデルの開発

清水一憲*

Development of cell culture microchips for use of *in vitro* models of skeletal muscle disuse atrophy

Kazunori Shimizu*

We developed a microchip for culturing skeletal muscle tissues and investigated the method for inducing skeletal muscle atrophy *in vitro*. The continuous culture was performed using the microchips at different medium flow rates (2.1 and 0.42 μ l/min) and we found that cultured skeletal muscle tissues at 2.1 μ l/min had larger passive tension than that at 0.42 μ l/min. Also, the developed tissues at 2.1 μ l/min consisted longer and larger number of myotubes than that at 0.42 μ l/min.

1. はじめに

廃用性筋萎縮とは、寝たきり状態などで筋肉を長期間使わないでいると筋肉が痩せて筋力が低下する病状のことであ る。目前に迫った超高齢化社会において社会問題になることが予想されており、廃用性筋萎縮を予防・治療する新薬の 開発が求められている。医薬品開発のための廃用性筋萎縮モデルとして、後肢懸垂マウス(尾を糸で釣り上げたままに し、前肢だけで生活させるようにしたマウス)が頻用されているが、ヒトと動物の種差などからモデルとして不十分で あり、動物愛護の観点からもこれに替わる新たなモデルの開発が必要である。

MEMS やμTAS 技術を応用した細胞培養マイクロチップは、培養細胞の微小環境をうまく制御することで、細胞が「生体内」で本来持っている特異的な機能を「生体外」で高度に発揮させることができる可能性があり、新たな薬効評価技術として非常に期待されている[1]。我々はこれまでに骨格筋細胞培養マイクロチップの開発を行ってきた。その中で、マイクロチップ上で骨格筋細胞を用いて骨格筋組織を作製し、その組織に「収縮する」という本来の機能を発揮させることに成功した。さらにマイクロチップに力測定機能を組み込むことで、その収縮力を測定することに成功した[2]。本研究では、これまでの知見をもとに、新たな骨格筋組織マイクロチップを開発し、収縮力変化を指標とする廃用性筋萎縮モデルを利用した薬効評価技術を開発すること目指した。

2. 実験方法

デバイスの開発:使用したマイクロチップの概要を図 1 に示す。デバイス全体はシリコーンゴムの一種である ポリジメチルシロキサン (PDMS) で作製した。マウス骨 格筋筋芽細胞(C2C12)とフィブリンゲル、マトリゲルを 混合した後にチップ内部に導入し、PDMS 製の両持ち梁を 巻き込むように培養骨格筋組織を形成させた。形成させ た骨格筋組織に電気刺激を負荷することで、筋組織が収 縮し、梁のたわみ量を計測することで収縮力を算出し た。

灌流培養:図2に示すように、シリンジポンプを用い て培地を灌流させながら、チップ内部での骨格筋組織の 培養を行った。一定期間培養後、梁のたわみ量を測定し、



図 1. 開発したマイクロチップの概要

2015年3月5日 受理 *豊田理研スカラー

⁽名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻)

受動的張力と能動的張力の大きさを算出した。また分化した筋管細胞 を可視化するために培養した組織の免疫染色を行った。抗α-アクチニン抗体を用いた。

リアルタイム PCR: Mouse Atrogin-1、Mouse MuRF1、Mouse Myosin Heavy Chain 2 (MYC2)、Mouse GAPDHのmRNA 発現量を定量した。

3. 結果·考察

初めに PDMS 製両持ち梁の構造解析を行った。解析には、構造解析 ソフトウェアの ANSYS を利用した。両持ち梁の中心一点に荷重を負荷 したところ、バネ定数が約2 N/m と計算された。実際にデバイスを作 製し、バネ定数を実測したところ、1 mN 以下で解析値と概ね一致 した。これまでに C2C12 由来の培養骨格筋細胞の収縮力は数百 μN オーダーであることから、本両持ち梁で培養筋組織の収縮力を測定可能で あることが示唆された。

次に開発したチップを用いて骨格筋組織の培養を行った。まず培地灌流 を行わなかったところ(0 µl/min)、すべての細胞が死滅した。このことか ら、本チップでは培地の灌流が必須であると考えられた。そこで灌流培養 の流速を変えて培養し、流速の違いが培養骨格筋組織の特性に影響を与え るのかどうかを調べた。用いた流速は2.1、0.42 µl/min であり、それぞれ の流速での滞留時間は1、5 時間である。ゲルと混合した C2C12 をチップ内 に導入した後に、分化培地(2%馬血清入り DMEM)をそれぞれの流速で7日 間流し、培養を行った。その結果、2.1 µl/min での受動張力は0.42 µl/min の約1.6 倍となった(図3)。7日目の組織の免疫染色を行い、分化 した筋管細胞を可視化し、蛍光顕微鏡で観察した(図4)。組織全体写真

(図4左)に示すように、2.1 µl/minで培養した組織は、0.42 µl/minで 培養した組織に比べ、細くなっていた。また図4右に示すよう

に、長くて太い筋管細胞を多く含んでいることが分かった。これ らの結果から本チップでの培養は、流速2.1

µl/minの方が適していることが示唆された。

さらに筋萎縮誘導法の検討も行った。培養筋 組織に弛緩刺激を負荷することで萎縮が誘導さ れることが報告されている[3]。しかしどのよう なメカニズムで萎縮を誘導しているのかは明ら かになっていない。そこで萎縮モデル開発に弛 緩刺激が有効であるのかを明らかにするため、 弛緩刺激を負荷した培養筋組織の筋萎縮関連遺 伝子の発現量変化を調べた。その結果、弛緩刺 激を負荷することで MYC2 の発現量が一時的に低 下することが示唆された。











図 4. 流速の分化への影響

4. おわりに

本研究では、灌流培養用の骨格筋組織培養チップを開発し、筋組織の特性に対する流速の影響を明らかにした。また 筋萎縮誘導の方法として、弛緩刺激についての検討を進めた。現在、ヒト iPS 細胞由来骨格筋細胞の培養も行ってお り、今後、本成果への応用を進める予定である。

REFERENCES

(1) Williamson A, Singh S, Fernekorn U, Schober A, Lab Chip, 2013, 12, 3471-3480

- (2) Shimizu K, Sasaki H, Hida H, Fujita H, Obinata K, Shikida M, Nagamori E, Biomed Microdevices, 2010, 12, 247-252
- (3) Lee PH, Vandenburgh HH, Tissue Eng Part A, 2013, 19, 2147-2155

マルチスケール構造解析によるマルチフェロイック 六方晶フェライトの構造物性と開発

浅香 透^{*}

Structural physics and preparation of the multiferroic hexaferrites by the multiscale structural analysis

Toru Asaka*

We investigated a crystal structure and physical properties of a Z-type hexaferrite, $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$. We confirmed successive magnetic phase transitions above room temperature: upon heating, from a helical magnetic phase to a ferrimagnetic one, and then to a paramagnetic one. We observed changes in the magnetic domain structure, accompanied with the magnetic phase transitions as well as a spin-reorientation transition, by means of Lorentz TEM. In addition, lowering of the structural symmetry was observed in the helical magnetic phase. The magnetic properties are discussed in terms of the "distorted" hexaferrite structure.

1. 緒言

磁性と強誘電性が共存し、それらが強く相互作用している系―いわゆるマルチフェロイックス―は学術的な興味に加え、 電場による磁性の制御や磁場による電気分極の操作が可能なことを生かした新規デバイスや磁気信号と電気信号を組み 合わせたメモリーなど様々な応用が期待されている。しかしながら、これまでみつかっている物質の多くはマルチフェロ イック物性を示す温度が低温であったり、物性発現に要する外場が大きいなど、応用への問題点が多い。そのような中、 Z型と呼ばれる六方晶フェライトが室温、低磁場でマルチフェロイック物性の一つである電気磁気効果を示すことが報告 された(1)。ここで、六方晶フェライトにおける電気磁気効果の発現機構をよりよく理解するためには磁気特性と電気 分極にも関係する結晶構造の関係を調べる必要がある。

六方晶フェライトは、六方晶系(あるいは三方晶系)の結晶構造をもつ複合鉄酸化物の総称である。S-, R-, T-blockといった単位構造ブロックの積層様式の違いで整理され、M、Y、Z、X、W、Uの6種類の型に分類される(2)。このうちM型やY型、Z型については永久磁石材料であったり、マルチフェロイック物質であることから近年、精力的に研究がなされている。ここで、X型に関しては電気磁気効果の有無に加え、その磁気的基礎物性などについても未だ明らかになっていない。そこで本研究では、Z型六方晶フェライトの多結晶合成を行い、単結晶育成についても検討した。得られた試料について結晶学的構造を平均構造と局所構造というマルチスケールで解析し、磁気的、電気的物性との相関を調べた。また、新規マルチフェロイック六方晶フェライトの開発としてX型六方晶フェライトの合成と物性評価を行った。

2. 実験

Z型(Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁)およびX型(Sr₂Co₂Fe₂₈O₄₆)六方晶フェライトの多結晶体は通常の固相反応法により合成した。 また、Z型六方晶フェライトの単結晶はNa₂O-Fe₂O₃を用いたフラックス法により育成した(3)。得られた多結晶および 単結晶試料については粉末X線回折計により結晶相の同定を行った後、以下の評価を行った。平均構造解析は単結晶X 線回折により行った。局所構造解析としては透過型電子顕微鏡法を用いた。電子回折パターンの収集および高分解能電子 顕微鏡観察により、結晶構造を評価した。ここで、通常、透過型電子顕微鏡法においては、試料は対物レンズから発生す る2T程度の磁場にさらされる。本系のように磁性と結晶構造の相関が強いと考えられる試料については、この磁場によ り正確な結晶構造の情報を得ることができない場合がある。そこで本研究では対物レンズを動作させずに電子回折パター ンを取得する方法(ゼロ磁場電子回折)(3)を用いた。物性評価としては、振動試料型磁力計による磁気物性の評価と 熱刺激脱分極による焦電気測定を行った。加えて、局所磁性の評価として、ローレンツ電子顕微鏡法を用いた。

2015年3月16日 受理 *豊田理研スカラー

⁽名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻/大型設備基盤センター)

3. 結果と考察

Z型六方晶フェライトの単結晶育成は困難であることが知られているが、結晶 育成条件を検討した結果、数 mm 角の大きさをもった単結晶の育成に成功した。 図1にフラックス法により得られた単結晶の写真を示す。また、得られた多結晶 試料については、粉末 X 線回折を用いて評価したところ、Z 型六方晶フェライト 単相が合成できていることが分かった。また、電子回折図形と高分解能電子顕微 鏡像からは、得られた単結晶、多結晶ともにインターグロース欠陥をほとんど含 まない Z 型六方晶フェライトであることがわかった。このような試料に対して、 室温でゼロ磁場電子回折図形を観察した結果、001:2n+1, hhl:2n+1に反射が 確認された。これらの反射は、空間群 P63/mmc では禁制反射であり、結晶構造の 再検討が必要であると判断し単結晶 X 線回折による構造解析を行った。単結晶 X 線回折においても、上記の禁制反射位置に回折点が現れた(図2)また、得られ た回折データは、結晶構造を斜方晶系と仮定した場合に良好な解析結果を示すこ とがわかった。また、c軸方向から電子線を入射し得られたローレンツ電子顕微 鏡像から磁区構造が主に90°および180°ドメインで構成されていることがわか った。通常、六方晶系では、180°ドメインの他に 60°および 120°ドメインが形 成されることが多く、90°および180°ドメインを形成しているは結晶構造が斜 方晶系であることを示唆している。このような結晶構造における対称性の低下が 本系が示す室温低磁場での電気磁気効果に関係していると考えられた。



図 1. フラックス法により得られた Z型 六方晶フェライトの単結晶。



図 2. 単結晶 X線回折のプリセッション 像 (*hhl* パターン)。矢印は禁制反射位置 119に現れた回折点を指す。

室温から昇温した時の磁化の温度依存性は、温度変化に伴って複雑な挙動を示し、およそ 500 K で急激な磁化の減少 が観測された。更なる昇温で 650 K 付近において再び磁化の減少が観測された。これらはそれぞれ、スピン再配列転移と 強磁性キュリー点を示していると考えられた(5)。また、ローレンツ電子顕微鏡の高温その場観察においてもそれぞれ の磁気転移点で磁区構造の変化が観察された。室温から 400 K 程度までのらせん磁性相では特徴的な磁区構造が観察され、 更なる昇温で 500 K 付近において、c 軸に垂直な磁化容易方向が c 軸と平行な方向へ回転するスピン再配列転移が観測さ れた。

室温から昇温することで焦電気測定を行った結果、460 K 付近をピークとし、1.4×10⁻⁹ ~500 K まで焦電気が流れることがわかった(図3)。この測定においては磁場 を印加しておらず、本系が磁場を印加せずとも 500 K 以下で焦電体であるこ とを示唆している。また、焦電流のピーク温度がスピン再配列転移温度に近 いことから、この誘電的性質は磁性と相関していると考えられた。

X型六方晶フェライトについては、通常の固相反応法により合成が成功したものの、W型六方晶フェライトを25%程含み、単相試料は得られなかった。 この試料についても粒成長させたのち、単結晶粒子を取り出し、単結晶X線



回折による構造解析を行った。X型六方晶フェライトについては室温で結晶構造の対称性の低下は確認されなかった。また、磁気特性の評価を行った結果、電気磁気効果の発現に関係するらせん磁性の特徴は見出すことはできなかった。しかしながら、低温でのローレンツ電子顕微鏡観察で、特異な磁区構造が観察され、現在、詳細な解析を行っている。

4.結言

マルチスケールでの結晶構造解析により、Z型六方晶フェライトは室温で対称性が低下し、斜方晶系をもつことが分かった。ローレンツ電子顕微鏡法により六方晶フェライトのスピン再配列転移の直接観察に初めて成功した。また、このスピン再配列転移付近で焦電流の発生が観測され、Z型六方晶フェライトが示す室温以上での電気磁気効果との関連が示唆された。

- (1) Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, and T. Kimura, Nature Mater. 9, 797 (2010).
- (2) J. Smit and H. P. J. Wijn, in Ferrites, edited by N. V. Philips (PhilipsTechnical Library, Eindhoven, 1959).
- (3) N. Momozawa and M. Mita, J. Cryst. Growth 83, 403 (1987).
- (4) T. Asaka, X. Z. Yu, Y. Hiraoka, K. Kimoto, T. Hirayama, T. Kimura, and Y. Matsui, Phys. Rev. B 83,130401(R) (2011).
- (5) M. Soda, T. Ishikura, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Phys. Rev. Lett. 106, 087201 (2011).

GPa 級局所応力場を利用した燃料電池電解質 評価技術の開発

大 幸 裕 介*

Development of the screening of fuel cell electrolytes utilizing a GPa-order local stress field

Yusuke Daiko*

Ionic conductivities measured under GPa-order high pressure include various information about ion hopping mechanisms such as the activation volume (ΔV). In this study, we demonstrate a new method for high-pressure impedance measurements, up to 4 GPa, utilizing an indentation-induced local stress field. Traditionally, diamond anvil cells have been used for high-pressure measurements. The current system does not require any pressure mediums or pressure calibrations. The ΔV for O²⁻ ion conduction in 10 mol% Y₂O₃-doped zirconia at 500 °C was estimated to be 3.0 cm³ mol⁻¹. ΔV increased with increasing temperatures from 500 to 600 °C. The technique also allows the concurrent determination of the effective elastic modulus by fitting the experimental data obtained from the indentation load–depth profile curve with the Hertzian elastic model. The experimental values were consistent with the theoretical values. Finite element method (FEM) was also applied to evaluate the ΔV .

1. 圧子圧入法による局所応力場

圧子圧入試験では、広い温度域で硬度や弾性率、降伏応力、粘性やガ ラスの場合は軟化挙動など、一連の力学物性を評価でき、また近年では 薄膜や粘弾性挙動の解析などにも極めて有効であることが示されてい る[1-3]。直径 1mm 程度の球形圧子では、数 10N 程度の荷重でも圧子直 下の応力は 0.1~数 GPa に達する。我々は高圧条件下で導電率を簡便・ 迅速に評価するため、圧子圧入法に着目している。イオン導電率(σ)は、

 $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(\Delta E + P \Delta V)/RT]$ (1)

(σ_0 :前項因子、P: 圧力、R: 気体定数、T: 絶対温度)で表され、P -定での σ の温度変化により活性化エネルギー ΔE が、またT -定での σ の圧力変化により活性化体積 ΔV がそれぞれ求められる。 ΔV は、イオ ンがホッピング伝導する際の構造緩和の指標となる[4,5]。電子伝導体な どでは一般に ΔV は負の値をとり、加圧に伴い導電率は上昇する。重要 な点として、固体電解質の ΔV 評価には GPa オーダーの圧力可変が求め られ、高圧測定の制約(試料サイズ、測定雰囲気、圧力媒体など)から、 ΔE 評価と比べて ΔV の報告例は極めて少ない。

圧子圧入法では、局所的に GPa 級の高圧を発生させることができ、 また球形圧子の利用によって先端圧力を連続的に変化させることが可



図1. 圧子圧入法を利用した GPa級 高圧インピーダンス測定

能となる[6]。従来のダイヤモンドアンビルセルなどを利用した ΔV 評価と比較して、簡便・迅速でまた雰囲気 制御(酸化/還元など)が容易になるといった大きな利点も期待できる。そこで本研究では、酸化物イオン(O2-) 伝導体として燃料電池電解質に用いられる部分安定化ジルコニア(YSZ)を標準試料として用いて、圧子圧入法 により高圧インピーダンスおよび機械的測定の同時評価を検討した。

2015年2月25日受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽名古屋工業大学大学院未来材料創成工学専攻)

2. 実験方法

10 mol%Y₂O₃添加 ZrO₂を 1500℃で1時間焼結し、表面を鏡面研磨して測定用試料に用いた。リング状に金 電極をスパッタし、圧子(Inconel625 製)とリング電極間のインピーダンスを LCR メーターを用いて測定した。 ロードセルとピエゾ素子を用いて、荷重 0⇔25 N の間で一定速度で変化させ、さらに 5N おきに一定時間荷重 を固定して、一定荷重下で LCR メーターを用いてインピーダンスを測定した。Hertz の弾性モデルに基づき 計算した圧子の接触面積より、圧子先端応力を算出した。また有限要素計算には COMSOL Multiphysics[®]ソフ ト(Ver. 4.4)を用いた。

3. 結果・考察

500℃における loading および unloading 時の圧入深さ vs 荷重曲線 は重なり、YSZ が完全弾性挙動を示したことから Hertz 解析より圧 子の接触面積を求め、そこから先端応力を計算した。図 2a に Hertz モデルで fitting した結果(赤線: Hertz モデル)を示す。Fitting により 合成弾性率は 101 GPa と得られた。この値は YSZ と Inconel 圧子の 弾性率およびポアソン比より算出した値(99 GPa)と良く一致し、電 解質の経時劣化等、機械特性評価に応用可能であることを確認した。 5 N で所定時間(120 s)保持してインピーダンスを測定した結果を図 2b に示す。図の下矢印はバルク抵抗に相当すると考えられる。

荷重およびバルク抵抗を圧子の接触面積で規格化してそれぞれ 応力および導電率に換算し、プロットしたものを図3に示す。両者 の間には良好な直線関係が得られ、(1)式よりΔVは3.0 cm³/molと計 算された。この値は文献値(2.1 cm³/mol)に近い。有限要素計算により 圧子近傍の応力分布を加味して、再度 fitting を行ったところ、およ そ 2.1 cm³/mol に等しいΔVが得られ、圧子近傍の応力分布を加味す ることでより高い精度でΔVの決定が可能であると考えられる。こ のように圧力媒体も圧力補正も不要で、かつダイヤモンドアンビル セルなど高圧装置を用いずに卓上装置でΔVを数分程度で迅速・簡便に 評価可能であることを実証した。また同装置を用いて 500℃において 100 時間までおよそ 25 時間おきに機械特性(弾性率)およびインピーダ ンスを評価したところ、YSZ の経時劣化は認められなかった。使用部 材(一部支持に SUS304 を使用)の関係で、経時試験は今回 500℃で 実施したが、今後はより燃料電池動作に近い温度および雰囲気で評 価を継続する。

4. まとめと今後の展望

圧子圧入により圧子直下に発生する局所的な高圧力場を利用し た全く新しい GPa 級高圧インピーダンス測定法について検討し、 弾性率や硬度などの機械的特性と導電率および活性化体積などを 同時に高い再現性で評価可能であることを実証した。圧子近傍の応 力分布は複雑且つ局所的であるが、有限要素計算を利用して応力分 布を加味した Fitting によって、均一応力での測定と同等のΔVがえ られた算出された。豊田理化学研究所による研究助成によって初め て得られた成果であり、今後は新規電解質のスクリーニングや耐久性 評価、局所応力場を利用した新しい分析法などに展開していく。



図2. a) YSZの500℃における荷重と 圧入深さの関係(赤線はHertz モデル)

b) 5Nにおける cole-cole プロット



図3. 500℃におけるYSZの圧子直下 の発生応力と導電率の関係

REFERENCES

M. Sakai *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 282, 236-247 (2001).
 N. Hakiri *et al.*, J. Mater. Res., 24, 1950-1959 (2009).
 S. Yoshida *et al.*, J. Mater. Res. 20, 3404-3412 (2005).
 D. N. Yoon *et al.*, J. Phys. Rev. B, 5, 4935-4945 (1972).
 G. A. Samara, Solid State Phys. 38, 1-80 (1984).
 Y. Daiko *et al.*, Solid State Ionics, 254, 6-10 (2014).

分子軌道計算法による環境にやさしい 新規不斉触媒の創製研究

中村修一*

Development of novel chiral catalysts using molecular orbital calculation

Shuichi Nakamura*

We developed the enantioselective three-component reaction of aldehydes, amine and alkyne in water using novel chiral bis(oxazoline) catalysts. The reaction mechanism can be clarified by using Molecular orbital calculations. In addition, we designed novel chiral catalysts having imidazoline group and phosphoric acids. The catalyst can activate the desymmetrization reaction of aziridines with TMSNCS. These catalysts open the way to the efficient synthesis of biologically active compounds.

1. 水中における三成分連結型アルキニル化反応に適した不斉触媒の開発

近年, グリーンケミストリーの観点から、安全・安価な代替 溶媒である水中で不斉合成反応を行う検討がされている。しか し、基質の不均一化・触媒の不活性化等の問題から水中反応は 困難な場合が多く、より高機能な触媒の開発が望まれていた。 一方、当研究室ではビスイミダゾリン骨格を有する配位子を開 発し、イミダゾリン環上に置換基を導入することにより立体 的・電子的な最適化を行い、いくつかの不斉反応において高い 反応性と立体選択性を得てきた(1)。そこで我々は、ビスイ ミダゾリン配位子の疎水性パラメータを分子軌道計算によっ てパラメータ化し、その触媒を用いた際の結果との比較検討を 行うことで、最適触媒探索の有用なツールとなると考え、研究 を行った。すなわち、ビスイミダゾリン上の置換基を最適化す ることで、水中反応で活用できる高機能性触媒となると考えた。 分子軌道計算と合成反応の結果を基に、触媒構造の最適化を繰 り返すことで、イミダゾリン上の置換基としてピバロイル基を 用い、界面活性化剤として、SDS を加えた際に、この水中不斉 三成分連結型反応を可能とすることができた。また、基質一般 性は非常に高く、様々なアルデヒドとアルキンを用いても高立 体選択的に光学活性プロパルギルアミン類を与えた。さらに、 複雑な化合物を含有する海水、または、水道水中での反応にお



図1.水中における三成分連結型反応

いても、高立体選択的に生成物を与えることを明らかにした。生成物は、塩析によって容易に分離でき、簡便に精製でき ることが明らかとなった(2)。

2. 新規光学活性イミダゾリンーリン酸型不斉触媒の開発

近年、キラルホスホン酸触媒が、環境にやさしい不斉有機分子触媒として注目を集めている。このキラルホスホン酸触 媒は、秋山、寺田等によって開発された触媒であり(3,4)、非常に広範囲の不斉合成反応に使用されている。我々は、 以前に不斉有機分子触媒開発研究を行い(5、6)、そこで得られた知見より、上述のイミダゾリン部位とキラルリン酸 部位を導入した不斉触媒を用いることで、高度な不斉空間が形成可能と考えた(次頁図)。

2015年2月11日受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽名古屋工業大学大学院工学研究科未来材料創成工学専攻)

新規なイミダゾリン-リン酸ハイブリッド型触媒を設計・合成し、設計 した触媒を用いる不斉合成反応として、β-アミノスルホン酸類の簡便合 成を目指すこととした。このβ-アミノスルホン酸類は生体内で重要な役 割を担っており、光学活性β-アミノスルホン酸骨格をもつ医薬品は数多 く開発されている。このような化合物を簡便に得る手段として、アジリジ ンの硫黄求核剤による不斉開環反応が挙げられるが、生理活性物質として 重要なβ-アミノスルホン酸へと合成的変換が容易な前駆体への触媒的



不斉開環反応はこれまでにほとんど検討されていなかった。そこで、この イミダゾリンをキラルリン酸触媒の適切な位置に組み込んだ新規イミダゾリン-リン酸触媒を用いてピリジンスルホニル

基を有するアジリジンに対するトリメチルシ リルイソチオシアネートによる触媒的不斉開 環反応を検討したところ,高い立体選択性で 目的生成物を得ることに成功した。さらに, 異なる金属塩に置き換えることにより,両エ ナンチオマーの作り分けも可能であった。得 られた光学活性生成物をβ-アミノスルホン 酸,β-アミノチオールへと変換できることも 確認できた。さらに分子軌道計算を用いた反 応機構解析によって、図に示すようなイミダ ゾリン部位とキラルホスホン酸部位が高度に 立体制御を行っていることが明らかとなった。 また、現在では、本触媒系を用いて、種々の これまでに未報告の不斉反応の開発を行って おり、今後報告していく予定である。

表1. アジリジンの不斉開環反応



図3. βアミノチオール、スルホン酸類の合成と反応機構



謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によって遂行されたものであり、ここに記して感謝の意を示します。

- (1) S. Nakamura, M. Ohara, Y. Nakamura, N. Shibata, T. Toru, Chem. Eur. J. 2010, 16, 2360.
- (2) M. Ohara, Y. Hara, T. Ohnuki, S. Nakamura, Chem. Eur. J. 2014, 20, 8848
- (3) T. Akiyama, T. Chem. Rev. 2007, 107, 5744.
- (4) M. Terada, M. Synthesis 2010, 1929
- (5) S. Nakamura, K. Hyodo, Y. Nakamura, N. Shibata, T. Toru, Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 1443
- (6) N. Hara, R. Tamura, Y.o Funahashi, S. Nakamura, Org. Lett. 2011, 13, 1662
- (7) S. Nakamura, M. Ohara, M. Koyari, M. Hayashi, K. Hyodo, N. R. Nabisaheb, Y. Funahashi, Org. Lett. 2014, 16, 4452

低環境負荷型無機固体の作製とその硬化機構の解明



Fabrication of inorganic hardened bodies with low environmental load and their hardening mechanism

Shinobu Hashimoto*

Calcium hydroxide plaster bulk bodies could be fabricated by a warm press technique with a uniaxial press value up to 240 MPa and a heating temperature up to 250° C at the same time for various duration times. With increase of the uniaxial press value, the compressive strength of the plaster bulk body increased. However, the heating at the temperature range between 150° C and 250° C did not remarkably influence on the compressive strength of the plaster bulk body. In addition, the compressive strength of the plaster bulk body reached to a high value of 57 MPa when the uniaxial press value, heating temperature and duration time were 240 MPa, 150° C and 90 min, respectively. This novel plaster bulk body fabricated by a warm press technique is expected to be used as a construction and building materials such as ceramic second product tiles.

1. 緒言

漆喰(しっくい)は、主成分を Ca(OH)₂とし、水と混練して主に建築家屋の外装材として塗り付けて使用する。中世の西洋では、フレスコ画の技法としても発展した⁽¹⁾。建築材への適用としては、トルコ、ギリシャやイタリアの歴史的建造物にみられ⁽²⁾、中南米では、インカ帝国をはじめとする都市国家建設のための構築物の主原料として、重要な役割を果たした⁽³⁾。日本では、高松塚古墳やキトラ古墳における壁画が、この漆喰の技術を用いて描かれたという報告がある⁽⁴⁾。図1の例のように、中世以降の武家社会の城郭の外装には、漆喰が大量に使用された。さらに商人の土蔵や寺社仏閣の外壁にも漆喰は盛んに使用されるようになり、今日においてもなおその注目度は高いといえる。それは、漆喰が抗菌性を備え衛生的に優れるほか、長期にわたってその白色の審美性が失われないこと、お



図 1. 漆喰施工の例(国宝: 姫路城⁽⁵⁾)

よび適度な気孔率が発現する調湿性など、気候変動の激しい日本の家屋には最適な建築材料だからである。

建築材料として使用される漆喰の機械的強度の発現は、漆喰の主原料の Ca(OH)2が空気中の CO2 と反応し、CaCO3 という大気圧下で安定な相に変化してからであり、施工直後の漆喰の機械強度は低い。そこで本研究は、初期機械強度を 付与した漆喰をタイルなど 2 次製品として製造できれば、屋内の壁に適用するなど、新たな需要が見込めると考えた。 そこで当該研究グループがアルカリ活性セメント(通称ジオポリマー)を短時間で作製する方法として開発したウォーム プレス法⁽⁶⁾を適用し、機械強度に優れる漆喰タイルの作製を試みた。

2. 実験方法

キシダ化学社製の特級試薬の Ca (OH) ₂を用いた。ウォームプレス装置は、アズ・ワン社製小型熱プレス装置 (AH-2003) を使用した。円筒型の金型に出発原料粉末試薬を詰め込んだ。熱プレス装置にセットし、原料試薬粉末を上下から加圧し た。その一軸加圧力は用いた金型に対して最大 240MPa まで印加した。その場合、同時にプレス機の上下天板から試料金 型に熱を加える方法で加熱した。加熱温度の最高値は 250℃までとした。試料の入った金型を、所定温度、所定圧力で印 加し、さらにその状態で所定時間の経過後、金型をウォームプレス装置から除き、冷却後、金型内部から試料を取り出し た。取り出した試料の形状は、直径 15mm φ×高 さ30mmの円筒形である。取り出した試料の外寸 測定と試料重量測定による密度測定、X線回折 (XRD)分析による構成結晶相の変化、走査型電子顕 微鏡(SEM)による微細組織観察、さらに圧縮強度試 験による機械的強度測定を行った。

3. 結果と考察

図2は、一軸加圧力を120MPaとし、加熱温度を 100℃から250℃まで変化させ、さらに保持時間を 10分から180分まで変化させた場合の、試料の圧 縮強度の変化を示した。試料の試験本数は3本であ る。いずれの実験条件の試料においても、実験後の XRD分析の結果から、Ca(0H)2以外の結晶相は検出 されなかった。この結果から、温度は高いほど

Ca (OH)₂ 固化試料体の圧縮強度は高くなる傾向を示したが、150℃ と 250℃を比較した場合、それほど大きな差は認められなかった ので、加熱温度は 150℃で十分と判断した。さらに、加熱保持時 間に関しては、90 分の保持時間以降、180 分においても圧縮強度 は 90 分のそれとほとんど変わらず、加熱保持時間は、90 分で十 分と考えた。そこで、150℃の加熱温度で、保持時間を 90 分とし た場合の、加圧力を変化させた場合の圧縮強度試験の結果を図 3 に示した。加圧圧力の上昇と伴に圧縮強度は大きくなり、240MPa の一軸加圧条件の場合に、圧縮強度値は 57MPa となった。Ca (OH)₂ の固化体として、十分な圧縮強度を示しており、建築材料として 利用できると考えられる。

最後に、この最大圧縮強度の得られた、150℃、90分、240MPa の一軸加圧力の場合に得られた試料の微細組織観察結果を図4 に示す。比較のため出発原料のCa(OH)₂粉末も示した。Ca(OH)₂ 固化体試料は、通常の焼結の場合と同様に緻密化しており、焼 結に似た物質移動を伴いながら緻密化したと推定される。即ち、 このウォームプレス法は、水酸化物セラミックスの緻密化をも たらす新しい技術となるかもしれない。

4. まとめ

Ca (OH)₂粉末を、ウォームプレス法という温度と熱を同時に印 加する方法で、緻密体を作製することに成功した。加熱温度を 150℃とし、一軸加圧力を240MPa、保持時間を90分とした場合 に、57MPaの圧縮強度を発現する結晶相はCa (OH)₂のままの固化 体を得ることに成功した。通常大気圧下ではCaCO₃が安定である が、ウォームプレス環境ではCa (OH)₂が安定である可能性がある。

REFERENCES

- (1) M. E. Moschella et al., Periodico di Mineralogia 82, 3 (2013) 429-442.
- (2) D. Miriello et al., Journal of Archaeological Science, 38 (2011) 794-804.
- (3) T. Murakami et al., Journal of Archaeological Science, 40 (2013) 960-970.
- (4) Kwang-Deuk An et al., Antonie van Leeuwenhoek, 96 (2009) 579–592.
- (5) 姫路市 HP: http://www.city.himeji.lg.jp/topic/photobank/_32629.html
- (6) H. Takeda et al., Constr. Build. Mater., 50, (2014) 82-86 (2014).





図 3. ウォームプレス圧力と圧縮強度の関係



図4. 試料のSEM観察写真

図 2. ウォームプレスの諸条件と圧縮強度の関係

シリコン新規高速製膜手法における 高速製膜の要因解明

西田 哲*

Clarification of factors in ultrafast deposition using newly developed silicon deposition method with high deposition rate

Satoshi Nishida*

In this study, silicon particles generated in Plasma Enhanced Jet CVD (PE-Jet CVD) were observed by both laser scattering and Scanning Electron Microscope (SEM). In PE-Jet CVD, a high speed jet was used to deposit silicon by SiH_4/H_2 plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD), demonstrating a higher deposition rate than conventional PE-CVD. In order to clarify the mechanism of ultrafast deposition using PE-Jet CVD measurements of silicon particles generated in a vacuum chamber during deposition using PE-Jet CVD by using laser scattering was performed. No significant signal was observed in the measurements because size of the generated silicon particles in gas phase are nm scale. SEM observation showed the structure of the deposited silicon by PE-Jet CVD partially consisted of aggregation of small particles which diameter was several tens of nanometer.

1. はじめに

プラズマ CVD 法は、ダイヤモンドライクカーボンコーティングやシリコンの薄膜作成に広く用いられている手法であ る。しかし、プラズマ CVD 法の1つの課題は製膜速度が nm/s のオーダーであり製膜プロセスに時間がかかることであ り、高速製膜が求められている。高速製膜を達成するために、今までに平衡プラズマである熱プラズマを使用する方法や、 通常用いられる非平衡プラズマ CVD 法で製膜時の圧力を数千 Pa にまで上げる方法が提案され行われてきた。しかし、 熱プラズマを用いる場合には消費電力が多くなり、高圧条件での製膜では放電を維持するため電極間隔を狭く保つ必要が あるため、機械的な取り扱いの困難さが生じてしまうなどの問題がある。そこで近年、著者らの研究グループではシラン /水素系でのシリコン製膜において、図1に示すように非平衡プラズマ CVD 法で製膜チャンバーへのガス供給を高速噴流

にし、基板に衝突させることにより製膜速度が従来法と比較し 1000 倍速い非平衡プラズマジェット CVD 法を新規に開発し研 究を行ってきた^{[1], [2], [3]}。しかしながら非平衡プラズマジェット CVD 法で高速製膜が起こる要因については未だに明らかになっ ていない部分が多い^[2]。

非平衡プラズマ CVD では一般的に、製膜時、原料ガスの分解 により製膜前駆体が出来るとともに微粒子が発生することが知 られている。非平衡プラズマジェット CVD についても微粒子が 生成している可能性があり、生成した微粒子が製膜速度に影響 を与えている可能性がある。そのため、本研究では製膜時の微 粒子生成の有無を確認し製膜への影響を検討することを目的と する。観察は気相と堆積層の両方について行い、気相中について はレーザー散乱を用いた光学測定、基板上に堆積した膜につい て走査型電子顕微鏡で断面観察を行うことで微粒子の観察を行 った。



図1 プラズマジェット CVD 概略図

2015年3月16日 受理 *豊田理研スカラー

(岐阜大学工学部機械工学科機械コース [大学院工学研究科兼任])

2. 気相中のレーザー散乱による観察

プラズマジェット CVD 製膜装置内に Nd:YAG レーザーの 2 倍波(波長 532 nm)の光を入射し、入射光から 90 度の方向 の散乱光を 532 nm のバンドパスフィルターを通して検出を試みた。その結果、プラズマジェット CVD を用いた製膜中 ではノイズレベル以上の有意な信号を得ることが出来なった。これは後に電子顕微鏡での観察結果のところで述べるが生 成した微粒子のサイズが通常のプラズマ CVD 法で観測される大きさでプラズマジェット CVD 法でも観測されると想定 したサブミクロンよりも小さく数十 nm であり光学的な手法での検出が困難であったためと考えられる。

3. 走査型電子顕微鏡による堆積物の断面観察

堆積したシリコンの膜の断面について走査型電子顕微鏡(SEM) を用いて観察した。その結果、堆積物の断面が部分的にではある が図2に示すように数+nmの粒子が凝集したような構造を取っ ている事がわかった。この構造から、気相中で分解された原料ガ スから製膜前駆体が生成し、気相中の反応で数+nmの微粒子が 生成していること、また、その微粒子が気相中での凝集または、 基板に衝突することにより図2に示すような凝集体を形成してい るものと考えられる。

また、堆積した膜内の数箇所を観察したところ、場所により断 面形状にバラツキがあることがわかった。図2に示すような微粒 子の凝集体構造を示す部分もあれば微粒子があまり観測されな い膜構造になっている部分もあった。



図2 堆積物の断面 SEM 写真

4. まとめ

シラン/水素系のプラズマジェットCVD法でも通常のプラズマCVD法と同様に微粒子が生成していることがわかった。 プラズマジェットCVD法の場合、生成する気相微粒子の大きさは小さく数十 nm 程度であり、光学的な手法での測定は 困難であることがわかった。プラズマジェットCVD法では通常のプラズマCVD法と比較し装置内ガス流速が速いため 反応時間が短く粒子の成長が抑制されたためこの粒子サイズになったのではないかと考えられる。

また、堆積物は部分的にではあるが微粒子が凝集したような構造を取っている事がわかった。光学測定で有意なシグナルを得ることが出来なかったことから、気相中ではサブミクロンサイズまで粒子が成長していないと考えられる。そのため、微粒子の凝集は主に基板への衝突で起こっているのではないかと考えられる。

堆積物内部は均一な構造ではなく微粒子が凝集している構造もあれば微粒子がほとんど含まれない膜になっている部 分もある。この差についてはガス流れの影響が効いていると考えられるので今後、検討を行う必要がある。気相中の nm サイズの粒子の光学測定は難しいと思われるので、今後、SEM の断面観察の測定点を増やし断面形状とガス流れの関係 を明らかにすることで、プラズマジェット CVD 法の高速製膜に微粒子が与える影響をより明らかにする必要がある。

5. 謝辞

本研究で使用したレーザーは三菱重工業株式会社より借用しました。同社に感謝します。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感謝します。

- Kuribayashi, S., Tsunekawa, Y., Akahori, S., Ando, D., Nakamura, J., Nishida, S., Muta, H., Takeuchi, Y., Yamauchi, Y., Takatsuka, H.: Effect of VHF Excitation Frequency on Localized Deposition of Hydrogenated Silicon in Non-equilibrium-plasma-enhanced CVD by an Under-expanded Supersonic Jet, *Surf. Coat. Technol.* 225 (2013) 75-78
- (2) Nishida, S., Muta, H., and Kuribayashi, S.: Effect of Gas Flow Rate on the High-Rate, Localized Jet-Deposition of Silicon in SiH₄/H₂ PE-CVD, J. Chem. Eng. Jpn, 47 (2014) 478-482
- (3) 西田 哲,納土 亮,牟田 浩司,栗林 志頭眞:非平衡プラズマジェット CVD 法によるシリコン製膜時に装置内圧力が製 膜速度,膜質に及ぼす影響,*化学工学論文集*, in press

可視光水分解のためのナノ構造制御されたリン酸銀 薄膜光アノード電極の開発

勝 又 英 之*

Development of nanostructural controlled silver phosphate thin films as a photo-anode for water splitting under visible-light

Hideyuki Katsumata*

A facile and efficient process for the large-scale synthesis of Ag_3PO_4 cube structures thin films exposed with {100} facets was prepared by the direct oxidation of Ag foils with H_2O_2 at room temperature. The photoelectrochemical performance of the thin film electrodes for water splitting that took place in Na_2HPO_4 aqueous solution was strongly dependent on the polyvinylpyrrolidone concentration used for the direct oxidation process. The photo-anode exhibited the bandgap of 2.2 eV and high photocatalytic efficiency, as well as an incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) of 57%, for the photoelectrochemical oxidation of water.

1. はじめに

近年、エネルギーの大量消費に伴い、CO₂発生量の増加による地球温暖化や化石資源の枯渇が深刻な問題となっている。 これらの環境とエネルギーの問題を解決するために、太陽光エネルギーの積極的な利用が求められており、太陽電池など の光エネルギー変換デバイスの研究が精力的に行われている。特に近年では、変換したエネルギーを貯蔵するという観点 から、光触媒や光電気化学セルを用いた水の直接分解による水素製造が注目されている。

光電気化学的水の光分解は、1968年の本多-藤嶋効果の報告から、様々な系が検討されてきた。TiO₂に代表される金 属酸化物は水の光分解の反応条件下においても安定であるが、バンドギャップが大きく紫外光にしか応答しないため、太 陽光エネルギーの変換効率は低くなってしまう。一方、近年リン酸銀が可視光応答性(<540 nm)を示し、さらに水の光 触媒的酸化による酸素生成反応を比較的高い量子収率で進行できることが報告されている。¹⁾

ナノ構造制御は高結晶性と高比表面積の両立ができ、その結果、吸収光子の利用効率の向上を期待できる。また、結晶 形態制御されたナノ結晶子をマイクロメートルスケールで集積化することによって、光電極としての性能向上が可能であ る。²⁰酸化物導電体上に光触媒を堆積し、対極として適当な電極を使用すれば、水素生成サイトと酸素生成サイトを分離 して逆反応を抑制すると共に水素ガスと酸素ガスを分離した状態で回収することができる。しかし酸化物導電体はコスト が高くなるうえ、酸化物導電体と光触媒のエネルギー準位のマッチングが難しいという問題があった。一方、金属基板は、 酸化物導電体に比べ、加工性、形状制御性、コスト面において優れている。さらに、金属は高い導電性を持つことから光 触媒との導通をとりやすく、金属基板上に堆積した光触媒に適当な電圧をかけることにより、光触媒反応を促進すること ができる。以上のように、金属基板にナノ構造を制御した光触媒を直接成長させ、それを光アノードとして応用すること は、将来のエネルギー問題解決に極めて有用である。そこで、本研究では銀基板上に直接ナノ構造が制御されたリン酸銀 結晶を成長させる化学的手法を確立し、水分解に高活性かつ可視光に高感度な光アノード電極の開発を目的とした。

2. 実験方法

リン酸銀薄膜は、ポリビニルピロリドン(PVP)溶液中で銀板をH₂O₂で酸化させることで調製した。リン酸源には、リン 酸二水素ナトリウムを用いた。また、XRD, XPS, DRS, SEM, PL スペクトルなどの測定を行い、物性を確認した。水の光 電気分解実験では、三極セルを用い、電解質にはリン酸水素二ナトリウム、対極には白金、参照電極には飽和塩化カリウ ム銀-塩化銀電極を用いた。

2015年3月17日 受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻)

3. 結果と考察

調製した薄膜の X 線回折 (XRD) 測定を行った。薄膜の回折パターンは Ag₃PO₄の 標準データ (JCPDS 06-0505) と十分に一致し、体心立方構造であった。38.3,44.4, 64.5,77.5°で Ag の回折ピークが見られたが、これは基板の Ag 板に起因するも のであると考えられる。Ag₃PO₄薄膜の形態を確認するため、SEM 観察を行った。結 果を図 1 に示す。PVP を加えずに合成したリン酸銀は不均一な形態であったが、 PVP を加えて合成したリン酸銀は立方体の構造をしており、粒径は約 40-80 nm で あった。また、薄膜の断面観察を行った結果、薄膜の膜厚は約 1.5 μ m であった。 また拡散反射スペクトル (DRS) 測定より、約 520 nm で光の吸収端が見られ、バン ドギャップエネルギーは 2.20 eV と概算された。その他、フーリエ変換赤外分光 法 (FT/IR) や X 線光電子分光スペクトル (XPS) 測定により、Ag 基板上に Ag₃PO₄ が合成できていることを確認した。

本研究の光電気化学的実験において、Ag₃PO₄薄膜調製時に添加する PVP の濃 度と得られる電流密度の値との相関性を調査し、最適濃度の検討を行った。PVP 濃度が増加すると光電流密度の値も増加し、0.8 M で最も高い値が得られた。 しかしそれ以上 PVP 濃度が増加すると光電流密度の値は減少した。添加した PVP の濃度が 0.8 M、印加電圧が 0.8 V vs. Ag/AgCl の時、約 1.0 mA/cm²の光 電流密度の値が得られ、PVPの濃度が0M、印加電圧が0.8V vs. Ag/AgC1の 時の光電流密度の値(0.72 mA/cm²)と比較して約1.4倍高かった。分光感度 (IPCE: Incident Photon to Current Efficiency)は、入射した光(単色光)の うち光電流に変換された割合を示すものであり、光電極の光電変換特性を決定 する上で極めて重要である。図2に印加電圧がそれぞれ0.8,1.0,1.1 V vs. Ag/AgC1の時、Ag。PO,薄膜光電極に各波長の単色光を照射した場合の IPCE を示 す。印加電圧が増加すると各波長での IPCE の値も増加した。1.1 V vs. Ag/AgC1 の印加電圧で340 nmの単色光照射下においては、約57%の IPCE の値が得られ た。また、IPCEは可視紫外吸収スペクトルと類似した形となり、約520 nm 付 近から立ち上がりが見られた。この結果より、Ag₃PO₄薄膜光電極が光エネルギ ーを効率的に電気エネルギーに変換できていることが判明した。Ag.PO』薄膜光 電極を用いた光電気化学的実験で生じる水素の生成量を調査した。結果を図3 に示す。印加電圧が増加すると水素生成量も増加した。40分の光照射下で0.8 V vs. Ag/AgCl では 8.1 μ mol、 1.0 V vs. Ag/AgCl では 14.6 μ mol、 1.1 V vs. Ag/AgCl では 19.5 μmol の水素が生成された。40分までは 100%のファラデー 効率と仮定した時に測定される光電流値から計算した水素生成量とほぼ一致 した。40分間 Ag,PO』薄膜光電極に光を照射しても光電流密度の値は一定であっ た。さらに、光照射時間を 120 分とすると、0.8 V vs. Ag/AgCl では 16.2 μmol、 1.0 V vs. Ag/AgCl では 34.2 µmol、1.1 V vs. Ag/AgCl では 45.7 µmol の水 素が生成した。



図1. Ag₃PO₄薄膜の SEM 像.





H1(0.8 V vs. Ag/AgCl, light)

図3. Ag₃PO₄薄膜による光電気化学的水素生成量.

4. まとめ

本研究では、Ag 板表面上を過酸化水素によって直接酸化させることで薄膜状のAg₃PO₄を容易に合成することができた。 合成過程で PVP を添加することで Ag₃PO₄粒子が立方体構造を示した。また Ag₃PO₄薄膜を光電極として用いた光電気化学的 実験を行い、120 分の光照射下で1.1 V vs. Ag/AgCl では 45.7 µmol の水素が生成された。以上の結果より、本研究で 開発した Ag₃PO₄薄膜は高い光触媒活性を有し、光電極として利用できる可能性を見出した。今後さらに研究が進展すれば、 太陽光水素製造のための高効率半導体光電極としての実用的な応用が期待できる。

REFERENCES

(1) Z. G. Yi, J. H. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. X. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Y. Cao, W. J. Luo, Z. S. Li, Y. Liu, R. L. Withers, Nat. Mater. 9 (2010) 559.

(2) F. Amano, M. Tian, G. Wu, B. Ohtani, A. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 4047.

自己組織化液晶マイクロシステムの 新規光学機能探索

松 井 龍之介*

Novel optical functionalities in self-organized liquid crystal microsystems

Tatsunosuke Matsui*

Liquid crystals (LCs) have been widely utilized in flat-panel displays as LC displays (LCDs) nowadays. However, only limited functionalities LCs possess such as optical and dielectric anisotropies are used in such LCDs. LCs form rich variety of structures like micro-droplets in a self-organized manner, and in this study we have attempted to develop novel optical materials and devices based on such LC micro-systems. By dispersing small amount of metallic nanoparticles (NPs) in LC host, effective optical properties can be designed with high flexibility. The effective dielectric permittivities of such NP dispersed nematic LCs (NDLCs) are analyzed based on an extended Maxwell-Garnett mixing rule and existence condition of Dyakonov surface waves (DSWs) are investigated. It is shown that adding small amount of Ag NPs significantly relax the existence condition of DSWs.

1. はじめに

液晶は、フラットパネルディスプレイの主役格としての地位をこれまで確立してきた。しかしながら、液晶ディスプレイにおいては液晶の光学・誘電異方性のみを用いるに留まり、液晶材料の本来有するポテンシャルのごく一部のみを活用しているに過ぎない。液晶の有する自己組織化的構造形成能は、他の材料系に無い液晶特有の性質の一つであるといえ、様々な新規光学機能発現の高いポテンシャルを秘めている。本研究では、液晶の自己組織化的マイクロシステムとそのユニークな光学的特性に焦点を当て、新規光学デバイスの開発に取り組んできた。

液晶分子を液体や高分子などのマトリクス中に分散させればドロップレット形状を自己組織化的に形成する。近年この ような液晶マイクロドロップレットを活用した新規光学素子に関する研究が活発になされている。筆者等は、液晶マイク ロシリンダーにおけるフォトニック・ナノジェット効果につき FDTD 数値シミュレーションにもとづき解析を行なって来 ており [1]、実験的な観測のための共焦点顕微システムの構築に取り組んだ。また一方で、液晶マトリクス中に金属ナ ノ微粒子を分散することにより得られるメタマテリアルによる負の屈折やクローキングなどの新規光学効果に関する研 究も進んでいる。筆者等は、そのような金属ナノ微粒子分散液晶メタマテリアルにおいて見られる特異な表面波の存在条 件につき検討を行なった [2]。

2. 自己組織化液晶マイクロドロップレットにおけるフォトニック・ナノジェット効果

2004 年に Chen 等は、数ミクロン径の誘電体微小球に平面波を入射すると、光の波長以下に収束されたジェット状の光 束(フォトニック・ナノジェット)が得られることを FDTD シミュレーションにより示した [3]。2008 年には Ferrand 等 が共焦点顕微鏡によるフォトニック・ナノジェットの観測に成功している [4]。上述のように筆者等は液晶マイクロシ リンダーにおけるフォトニック・ナノジェット効果につき数値シミュレーションにより検討してきたが、液晶分子は外部 電界によりその分子配向方向を制御可能なことからフォトニック・ナノジェットへの動的な制御性の付与が可能になるも のと期待される [1]。そこで本研究では、液晶微小球におけるフォトニック・ナノジェット効果の観測を目的に、共焦 点顕微システムの構築に取り組んできた。2次元面内の光ビームの走査にはガルバノミラーを採用し、深さ方向の走査に はピエゾ素子を搭載した対物レンズを用いた。これら走査と光強度取得を全自動にて行なえるようなシステムを LabVIEW を用いて構築した。ソフト面の開発は完了しており、今後本格的な観測実験に取り組んで行く。

2015年3月17日受理

157

^{*} 豊田理研スカラー

⁽三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻)

3. 金属ナノ微粒子分散液晶メタマテリアルにおける Dyakonov 表面波

近年、金属と誘電体の界面に存在する表面波 である表面プラズモンに関する研究が活発にな されている。表面プラズモンによれば、光の回 折限界を超えた集光などが実現可能となる。し かしながら、金属表面を利用するために吸収に よる損失は避けられないといった本質的な課題 もある。一方で、等方性媒質と異方性媒質など 対称性の異なる誘電体の界面に存在する表面波 の存在も知られており、理論的な提唱者の名前 をとり Dyakonov 表面波と呼ばれている [5]。

伝搬損失を受けない表面波としてセンシングデ



図 1. 金属ナノ微粒子分散液晶メタマテリアルにおける Dyakonov 表面波の概略図

バイスなどへの応用の高いポテンシャルを有しているものの、その存在条件は厳しく E7 と呼ばれる典型的なネマチック 液晶における Dyakonov 表面波の存在角は1。程度と狭い。Dyakonov 表面波の存在条件の緩和を目的として、様々なメタ マテリアルの採用が提案されてきたが、いずれも素子作製は容易ではなく現実的なアプローチとは言い難い。そこで本研 究では、より現実的な Dyakonov 表面波の支持媒質として、金属ナノ粒子を分散した液晶メタマテリアルの採用を検討し た(図1)。

ネマチック液晶ホスト中にサブ波長サイズの銀ナノ 粒子が粗に分散しているものと仮定し、実効誘電率を拡 張マクスウェル・ガーネット有効媒質近似[6]により 解析した。5%程度の低い銀ナノ粒子の充填率であっても 実効誘電率は強い分散を示すようになり、波長域に応じ て誘電体的・金属的・ハイパボリック分散を示すことが 分かった(図2(a))。誘電体的な応答を示す波長 406nm における Dyakonov 表面波の存在条件につき解析したと ころ、ごく少量の銀ナノ粒子添加が同条件の緩和に効果 的であることが明らかとなった(図2(b))。液晶分子の 配向方向は電界印加により調整可能であり、無損失 Dyakonov 表面波にもとづく新規光学素子の開発につな がるものと期待される[2]。

4. まとめ

本研究では、液晶の自己組織化的な構造形成能を活用 した新規光学材料・素子の開発を目的に、液晶マイクロ ドロップレットにおけるフォトニック・ナノジェット効 果ならびに金属ナノ粒子分散液晶メタマテリアルにおけ る Dyakonov 表面波につき検討を行った。ごく微量の銀ナ ノ粒子添加が Dyakonov 表面波の存在条件の緩和に有効 であることが明らかとなった。本研究で得られた知見は、 液晶材料のディスプレイ以外の様々な光学材料や素子へ の応用の可能性を大いに示唆するものであると考える。



図 2. (a) 金属ナノ微粒子分散液晶メタマテリアルの実効誘電分散

(b) 波長 406 nm における Dyakonov 表面波の存在条件

- (1) T. Matsui and A. Okajima, Jpn. J. Appl. Phys. 53, pp.01AE04-1-4 (2014).
- (2) 松井 龍之介, 信学技報, OME2014-80, pp. 25-30 (2015).
- (3) Z. Chen et al., Opt. Express 12, pp. 1214-1220 (2004).
- (4) P. Ferrand et al., Opt. Express 16, pp. 6930-6940 (2008).
- (5) M. I. D'yakonov, Sov. Phys. JETP 67, pp. 714-716 (1988).
- (6) A. Sihvola, Subsurf. Sens. Tech. Appl. 1, pp. 393-415 (2000).

α-アシロキシイミノチオエステルに対する *N*, *N*, *C*-トリアルキル化による四級アミノ酸合成の開発

溝田 功*

Highly efficient sequential electrophilic *N*,*N*,*C*-trialkylation of α-*N*-acyloxyimino esters

Isao Mizota*

 α -*N*-Acyloxyimino esters serve as highly efficient substrates for the electrophilic *N*,*N*,*C*-trialkylation reaction that can introduce various patterns of nucleophiles at the imino nitrogen and carbon atoms to synthesize *N*,*N*-dialkylated and *N*,*N*,*C*-trialkylated α -amino esters in moderate to high yields.

1. はじめに

三級および四級 α-N, N-ジアルキルアミノ酸やそれらの誘導体のアルコールは、有機合成における多くの重要な薬剤や 構築ブロックの骨格となるだけでなく、不整脈治療剤のような有用な生理活性化合物合成の中間体にもなる。これらの骨 格構築には、アミノ酸の窒素原子やカルボニル炭素に自由に置換基を導入することのできる手法の開発が必要であり、過 去 10 年間にわたって多くの注目を浴びてきた。しかしながら、我々の知る限り、そのような効率的且つ優れた手法はほ とんど存在しない。

一方α-イミノエステルは、電子求引基であるエステル部位がイミノ炭素に隣接した構造を取っており、反応性の高い イミンとして知られ、α-アミノ酸前駆体として有機合成に汎用されている。このイミンの最大の特徴は求核付加反応が



図1. α-イミノエステル

必ずしもイミノ炭素上で起こるだけでなくイミノ窒素への付加反応も進行するという事にある。 求核試薬との付加反応における一般的な分極の仕方に従えば、求核付加はイミノ炭素やエステル 部位でおこる(図 1,経路(a),(b))。一方ごく稀にではあるがイミノ窒素が求電子中心として振 る舞うような反応も知られており、これはイミンの極性を逆転させなければ起こりえない反応で あり、極性転換反応と呼ばれる(経路(c))。我々は、このイミンの特異な反応性に着目し、α-イミノエステルに対し種々の有機金属反応剤を用いる事で、極性転換反応が効率よく進行し*N*-アルキル化生成物が得られる事を見出している。⁽¹⁾

本研究は、α-アシロキシイミノチオエステルに対する三種の求核剤をイミノ窒素及び炭素にそれぞれ自在かつ位置選 択的に付加させることの出来る未踏のワンポット三段階炭素-炭素結合形成法の開発を目的とし、イミノエステルへの極 性転換を活用する未知の四級 α-アミノ酸合成法開拓への展開を狙った。

α-アシロキシイミノエステルに対するタンデム N, N-ジアルキル化反応

我々は、既に、三級および四級α-N, M-ジアルキルアミノ酸合成のための、極性転換反応を活用した新手法として、イ ミノエステルとオキシムの両方の特徴を有するα-スルホキシイミノエステルに対する、N, M-ジおよびN, N, C-トリアルキ ル化反応を見出している。⁽²⁾しかしながら、N, M-ジアルキル化反応は早すぎるために、モノアルキル化で制御することは できておらず、窒素原子上への自由な置換基導入は達

成できていなかった。そこで、まずこの問題を克服す るための検討から行った。

初めに α -トシロキシイミノエステル 1a に対し、 EtMgBrを用いてN上への付加反応を行ったところ、N, N-ジエチル化体 3 が 79%で得られモノエチル化体 2 は得られなかった。更なる基質検討を行ったところ、



2015年3月15日受理

(三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻)

^{*} 豊田理研スカラー

	N ^{_O(<i>P</i>Toluoyl)}	EtMgE (2.2 equ	Br liv)	additive (x equiv)	ⁿ PrMg (y equ	gBr uiv) Et <u>N</u> Pr	+	N ^{Et}	Et_N_Et
₽h∕	↓ CO₂Et	toluene, -78 °C	C, 30 min	solv., temp.1, 15 min	temp.2, 3	0 min Ph CO	₂ Et Pr	CO ₂ Et	Ph ^{CO} ₂ E
	(<i>Z</i>)-1c					4a		2a	3a
	1							yield (%)	
	entry	additive (x eq)	SOIV.	temp.1 (⁶ C)	y (eq)	temp.2 (°C)	4a	2a (<i>Z/E</i>)	3a
	1	-	-	-	2.0	-78	0	75 (91/9)	0
	2	-	-	-	2.0	-78 to 30	33	13	27
	3	TMSCI (2.0)	-	-78	2.0	30	69	0	6
	4	BF ₃ •OEt ₂ (2.0)	-	-78 to 30	2.0	30	17	15 (86/14)	0
	5	PhCO ₂ H (0.5)	Toluene	e -78 to 30	2.0	30	78	0	0
	6	PhCO ₂ H (0.75)	Toluene	e -78 to 30	1.75	30	79	0	0
	7	PhCO ₂ H (1.0)	Toluen	e -78 to 30	2.5	30	63	0	0

〒 α=ノンはキンオミノエムナルに対する Ν.Ν=ンノルキル化反応の電機	表 1	α-アシロキシイミ	ノエステルに対する	N.N-ジアルキル化反応の最適/
--------------------------------------	-----	-----------	-----------	------------------

ベンゾイルオキシイミノエステル 1b を用いる事で、 モノエチル化体 2 を良好な収率で得ることに成功し、 トルオイルオキシイミノエステル 1c が最適な基質で ある事を見出した(図2)。そこで次に、第二の置換基 導入を目指し、異種求核剤を用いて添加剤や反応条件 の検討を行った(表1)。その結果、添加剤として安息 香酸(PhCO₂H)を用いて反応を行う事で、*N, N*-ジアルキ ル化体 4a が良好な収率で得られる事を見出した。得 られた最適条件下、種々の求核剤を用いて反応を行っ たところ、一、二、三級のアルキル基を自由に導入す る事ができることを見出した(図3)。



α-アシロキシイミノエステルに対するタンデム N, N, C-トリアルキル化反応

最後に、N上への付加に続く酸化による イミニウム塩形成と第三の置換基導入の検 討を行った。酸化剤には、1,3-ジブロモ -5,5-ジメチルヒダントイン(DBDMH)を用い て行った。第三の求核剤を種々検討した結 果、様々な置換形式の求核剤を用いても望 みのトリアルキル化体5を得ることができ、 N上とC上に自由に置換基をワンポットで 導入できる新規四級アミノ酸合成法開発に 成功した(図4)。



4. まとめ

本研究では、M-アシロキシイミノエステルが、連続的求電子アミノ化/M-アルキル化/C-アルキル化反応に極めて有効な 基質であることを見出した。⁽³⁾これにより、イミノ窒素原子およびイミノ炭素原子上に様々な置換基を自由に導入する事 のできるα-アミノエステルの新規合成法になるものと考えられる。さらに、抗不整脈薬のような重要な生理活性化合物 を含む様々な三級、および四級のN, M-ジアルキルアミノ酸合成としても期待できるため、本手法は有機合成上きわめて重 要であるといえる。今回はアシロキシイミノチオエステルまで拡張することはできなかったが、今後の進展に期待できる。

REFERENCES

- (1) Niwa, Y.; Shimizu, M. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3720-3721.
- (2) Hata, S.; Maeda, T.; Shimizu, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012, 85, 1203-1205.
- (3) Mizota, I.; Maeda, T.; Shimizu, M. Tetrahedron 2015, submitted for publication.

160

F

新奇材料探索を指向した スピン輸送特性評価技術の確立

安藤 裕一郎*

Establishment of evaluation technique of spin transport properties for material search study

Yuichiro Ando*

Recently, electronics devices which utilize spin polarized current has been attracting much attention because of its low power consumption. Whereas a variety of materials such as nonmagnetic metals, semiconductors, molecules, and so on has been proposed as a channel of the spin devices so far, investigation of spin transport properties e.g., spin diffusion length, spin lifetime, spin Hall conductivity and so on is strongly desired to design a practical spin devices. However, investigation of the spin transport properties is generally complicated and technically difficult compared with the conventional electrical properties. In this study we investigate an uncomplicated way to evaluate the spin transport properties in a variety of materials.

1. はじめに

電子の電荷情報以外にスピンの自由度を情報として利用する「スピントロニクス」が脚光を浴びている.これまでに, 多種多様な材料を用いたデバイスが提案され,実用化に向けた研究が進められている.例えば2枚の強磁性体金属薄膜の 間に非磁性金属薄膜を挟み,強磁性体薄膜の一方からスピンの向きが揃った電流(スピン流)を流し,もう片方の強磁性 体薄膜の磁化の向きによって抵抗を変化させる「巨大磁気抵抗素子」はハードディスクの磁気ヘッドへの応用が期待され ている.また,半導体トランジスタ構造のソース・ドレイン部分を強磁性体にして,半導体チャネルにスピン機能を付加 する「スピントランジスタ」の研究も活況を呈している.このような研究の発展には対象材料中に於けるスピン輸送特性, 即ちスピン情報を輸送できる距離や時間の定量的評価が必須である.電子スピンは角運動量の一種であるが,電子スピン 自身では保存量ではなく,軌道角運動量などの他の角運動量へ散逸する.従ってスピンの輸送特性の評価は極めて重要と 言える.電気伝導特性についてはプローバーを用いた簡易測定技術が確立されている.一方,スピン輸送特性に関しては 簡易測定技術の確立は困難を極める.その理由は以下の通りである.

① 固体中のスピン輸送長は数µm 程度であり、プローバでの測定スケールと比較して極めて短い.

② スピン輸送特性の評価に不可欠な強磁性体が酸化した場合,スピン注入・検出自体が不可能になる.

本研究では上記①, ②を解決し, スピン輸送特性を評価する簡易測定技術の確立を図る. 具体的にはサブµm スケール の強磁性体電極を複数配列した絶縁基板を用意し, その上に対象物質を配置する. (図1参照) 力学的接触によるコンタ クトを介してスピン注入・検出を行いスピン輸送特性の評価を行う. また②の問題を回避する為, 大気暴露後も利用可能 な強磁性体プローバを作製する.

2. 実験方法

熱酸化 Si 基板上に電子線描画装置および電子線蒸着装置を用いてサブミクロン構造の強磁性体電極を形成した. 強磁性体電極としては TiO₂(0.5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀合金(25 nm)/Au(100 nm)/Ti(5nm)を用いた.(Al₂O₃/Ni₈₀Fe₂₀合金構造についても作製したが,この場合にはコンタクト抵抗が極めて高く,薄膜 Al₂O₃膜の条件探索が必要であることが判明した.)作製したデバイスの模式図および光学顕微鏡像を図1に示す.コンタクトパッドは Au/Ti 電極で形成し,電極幅500 nm の強磁性体電極プローブを複数個配置した構造を形成した.(各強磁性体電極の間隔は 500 nm).測定ではチャ

図 1. (左)本研究で想定しているスピン輸送特性の評価手法と (右)実際に作製したデバイスの光学顕微鏡像.

対象物質 電極/シッド (非磁性体) TiO₂/Ni₈₀Fe₂₀/Au/Ti 強磁性体電極 (スピン注入源, 検出源)

²⁰¹⁵年3月19日 受理 *豊田理研スカラー

⁽京都大学大学院工学研究科電子工学専攻電子物理工学講座)

ネルを形成した基板と強磁性体電極プローブを配置した基板を張り合わせ、力学的接触によるコンタクトを形成した.また、力学的接触のコンタクト状態を評価するため、Au(100 nm)/Ti(5 nm)のみを蒸着した電極も形成した.コンタクトの接触状態の評価には半導体パラメータアナライザを用い、スピン特性の評価には自作の磁気抵抗測定装置を用いた.

3. 実験結果

先ず初めに、力学的接触のコンタクト状態を評 価する為に、Au/Ti 電極と種々の材料との接触に ついて評価した. まず金ワイヤー(直径 50 μm) を用い、ポリイミド膜(粘着性)を用いて固定し 電流-電圧特性を評価した.図2の左図に示す通り, 線形性を示す電流-電圧特性が得られ、良好なコン タクトが実現できていることが確認出来た. しか し、同様に基板に蒸着した薄膜(100nm 厚)をポ リイミド膜を用いて固定を試みたところ、電気的 コンタクトは全く取れなかった.これは、基板の 電極では膜厚が 100 nm 程度と薄い為、ポリイミド 膜の粘着力だけでは下地基板に十分な押し付けが 出来なかったためであると考えられる. そこで自作の 試料固定用の治具を用いて試料の固定を行い, 同様の 測定を行った.図2の右図に示すように、2端子測定 に於いても比較的線形性の高い電流-電圧特性が得ら れた. 試料固定用治具を用いれば 100 nm 厚程度のチ ャネルであっても電気的コンタクトは容易に取れる ことが確認できた. そこで当該素子のスピン特性が維 持されているかを検討する為に,図3左図に示す電流 電圧配置で磁気抵抗効果の測定を行った. 注入電流は 直流電流 1mA とし、測定は 300 Kで行った. その結果 を右図に示す.スパイク状の信号が±10 0e 近傍に



図 2. (左) 有機物吸着による電気的コンタクトの2端子電流・電圧特性と(右) 固定治具を用いた電気的コンタクトの2端子電流・電圧特性.



確認でき,それ以外に00eを中心としたブロードな山型の信号が確認できる.これらの信号は2つの強磁性体の磁化配置を考慮したトンネル磁気抵抗効果で想定される挙動と一致している.長手方向が磁場と垂直となる強磁性電極は外部磁界の掃引によりゆっくりと磁場掃引方向を向く.一方,長手方向が磁場と平行となる強磁性体電極は急峻な反転をする. そのため、2枚の強磁性体電極の磁化が完全な平行状態、反平行状態となるのは、後者の強磁性体の反転時のみに起こると予想される.従って得られた信号は、実際に2つの強磁性体間をスピン偏極した電子が輸送されている可能性を示唆している.しかし、スピン信号にはトンネル磁気抵抗効果以外にも様々な効果が重畳してくることが指摘されているため、信号の起源については今後詳細に検討する必要がある.特筆すべき点は力学的接合で形成したデバイスであるにも関わらず、ノイズレベルが非常に小さく(10⁻⁷ V)、通常のスピン輸送実験で想定されるスピン信号(10⁻⁶ V)でも検出が可能である点である.本研究でスピン信号が極めて小さいのは強磁性体電極の構造(材料種、膜厚等)が最適化されていないためであると考えられる.今後、これらの条件を検討し、種々の材料のスピン輸送特性評価へと展開していく予定である.

4. まとめ・今後の方針

新奇材料探索を指向し, 簡易にスピン輸送特性を評価できる手法について検討した. 力学的コンタクトについて詳細 に検討し, オーミック接合の実現およびノイズレベルが極めて小さいコンタクトの形成に成功した. これらのコンタクト はスピン輸送特性の評価に極めて重要である. 磁気抵抗効果測定の結果, トンネル磁気抵抗効果で期待できる信号と一致 する信号を検出したが, 信号の起源については今後慎重に検討していく予定である.

バレンススキップ元素(TI)をドープした PbTe 超伝導体における電子状態の NMR による研究

椋 田 秀 和*

NMR measurement on superconductor TI-doped PbTe

Hidekazu Mukuda*

Pb_{1-x}TI_xTe 系において x>0.003 で超伝導(T_c~1K 程度)が発現するが、その常伝導状態では近藤効果 に似た電気抵抗の上昇が超伝導の発現するドープ量において観測されため、TIイオンのバレンスス キップ現象に由来する電荷近藤効果が関連した新しい超伝導機構の可能性が提唱されている。我々 は、Te サイトの NMR 実験による Knight shift および 1/T₁ 測定を通じ、TI ドープによる電子状態とそ の変化を初めてミクロスコピックに調べた。x=0.006 多結晶粉末ではとくに電子状態に異常は見られ なかったが、単結晶試料(x=0.01)では動的な物理量を見ることのできる核スピン緩和時間に驚くほど 大きい空間分布があることがわかった。何らかの付加的な揺らぎが TI 近傍で局所的に起こっている ことが示唆される。これまでの研究の経過報告と共に今後の明らかにすべき課題について報告する。

1. 研究背景と目的

1957年に格子振動(フォノン)を媒介とした BCS 理論で説明された超伝導現象であるが、1979年の重い電子系超伝導、1986年の銅酸化物高温超伝導など新しい超伝導の発見以来、磁気的な相互作用(スピン)を媒介とした超伝導などフォノン 以外が対形成を担う新しい超伝導機構の存在が広く認識されてきた。以来、さらなる高い超伝導転移温度(T_c)を持つ物質 探索は、銅酸化物の舞台からの類推から強相関電子系物質群を中心に世界中で行われているが、新しい超伝導発現機構を 探索する実験・理論研究も盛んに行われている。

最近、半導体 PbTe に Tl をドープした Pb_{1-x}Tl_xTe 系において x>0.003 で超伝導が発現することが報告された(ref.1)。キ ャリア数が極端に少ないにもかかわらず 1K もの高い T_cが出ることは、BCS 理論の枠組みからは異常であるが、本系の 最も注目すべき特徴は、超伝導が発現するドープ量の試料にだけ、常伝導状態に近藤効果のような電気抵抗の上昇(低温 に向かって対数的温度依存性)が観測されていることである。この特異な電気抵抗の振る舞いの解釈として、通常のスピ ンの縮退に伴う従来の近藤効果とは異なり、Tl イオンの価数が Tl¹⁺か Tl³⁺に限られ中間の Tl⁺状態(6s に 1 個)はエネル ギーが高いのでスキップするため、Tl 当りの 6s 電子数が「0 個(空)か 2 個(満)」の状態のみ存在し、それら状態の縮退 がもたらす「電荷近藤効果」に由来する可能性が指摘された(ref.2)。この現象が観測されるドープ域と超伝導相の出現領 域が一致するため、新奇な「バレンススキップ機構」による超伝導の可能性が理論から提案されている(ref.2)。しかし、 T_cが 1K 程度と低いため、この現象の本質にミクロな視点から迫る実験はない。本研究は、バレンススキップ元素を有す る新しい超伝導物質 Pb_{1-x}Tl_xTe で提唱されている「電荷近藤効果」の起源と電荷近藤効果に由来する新しい原子価移動揺 らぎ超伝導機構の可能性を、微視的な実験手法である核磁気共鳴(NMR)を用いて検証することを目的とする。

2. 実験結果と考察

これまでの電気抵抗測定などのバルク測定だけではわからない電気抵抗上昇の起源をミクロに解明するため、x=0.006 多結晶粉末および単結晶試料(x=0.01)において¹²⁵Te核の核磁気共鳴(NMR)を用いて、スペクトル測定、ナイトシフト測定、 核スピン格子緩和時間(T1)測定などを行い、Tlドープによる電子状態の変化、超伝導状態との関係について調べた。

x=0.006 多結晶では、¹²⁵Te-NMR スペクトルはとても共鳴線幅が狭く、図1に示すように、ナイトシフト測定が電子状態の変化を鋭敏に捉えることができることがわかった。核スピン格子緩和率1/T₁Tの温度変化も激しいが、ナイトシフトの2乗とよくスケールしていることから、通常金属でよく見られる「コリンハの関係」が成り立っていることがわかった。 ナイトシフトや1/T₁Tに温度依存性が見られることは珍しいことであるが、価電子帯のトップにホールドープされたバンド構造に由来し、フェルミレベルよりもやや低いところに大きくブロードな状態密度のピークがある特異なバンド構造を 考えると理解できることがわかった。ここで注目すべきは、電荷近藤効 果が起こるとされる温度域(~10K)以下で異常があるかという点である が、この多結晶試料では、10K 近傍で微妙な電子状態の変化は顕著には 確認できなかった(図1)。抵抗の上昇および超伝導転移が実際に確認され ていない試料であっため、観測が困難であった可能性があると考え、実 際に電気抵抗上昇が観測され、かつ超伝導転移が明瞭に確認されている 単結晶 (x=0.01)を Stanford 大から急遽提供してもらうことにした。頂い た単結晶は、dHvA 実験ができるほどの純良単結晶で、実際に電気抵抗 測定には、近藤効果的な上昇が見られていることが確認できている。

この x=0.01 単結晶試料のナイトシフト測定からは、x=0.006 よりもド ープ量の増加にしたことでフェルミレベルがシフトし、状態密度が上昇 していることがわかった。その他の傾向は x=0.006 とやや似ているが、 新たな困難な点として、核スピン回復曲線は非常にきれいに測定でき、 精度よく T₁を決定できているにもかかわらず、重要な低温での 1/T₁T の データにばらつきが見られることが浮上した。そこで、信号強度を増す ため、単結晶を粗く砕き、精度よい測定でやり直したところ、抵抗上昇 が観測されている x=0.01 の単結晶試料では特筆すべき大きな違いとし て、x=0.006 の多結晶に比べ 1/T₁T の絶対値が劇的に大きいことがわかっ た。僅かなドープ量の違いがこれほどの変化を生むことは驚きであった。 さらに、より詳細を調べていくと、ブロードな¹²⁵Te-NMR スペクトルの 高周波側では、緩和時間(T₁)がとても短く、低周波側では比較的長いこ とを突き止めることができた。つまり、¹²⁵Te 周りの局所電子状態が試





料全体では一様でなく、おそらく、わずかにドープされた TI に近いところの Te サイトは緩和時間が短く、比較的遠いと ころの Te サイトでは長いということを示唆している。今のところ原因は考察中であるが、TI がバレンススキップイオン であることを考えると、1 価と 3 価状態が縮退して揺らいでいることによる何らかの揺らぎが TI 近傍で局所的に起こっ ていると考えることもできる。これから単結晶試料を中心にこの振る舞いの x 依存性の調査を通じて明らかにしたい。

3. まとめと残された課題

Te サイトの NMR 実験を通じて、x=0.006 多結晶粉末および単結晶試料(x=0.01)の背景にある電子状態を調べてきた。 x=0.006 の多結晶粉末ではとくに電子状態に異常は見られなかったが、単結晶試料(x=0.01)では核スピン緩和時間の空間分 布が驚くほど大きいことが明らかになった。特に、良質な単結晶でその傾向が著しいことは驚きであり、電気抵抗の上昇 の原因と何らかの関係があると思われる。現在は、スペクトルの共鳴位置と緩和時間の関係についてさらに詳細を詰めて いく実験を継続している。これらの局所状態の分布は今回の NMR 実験で初めて明らかになったことであり、バレンスス キップ元素が本系の電子状態に何らかの影響を与えているミクロスコピックな証拠になると期待される。

謝辞 本研究は、牧翔太,八島光晴,北岡良雄(阪大院基礎工),村上博成(阪大院工), P. Giraldo-Gallo, I. Fisher, T. Geballe (スタンフォード大)諸氏との共同研究である。研究の成果は、多くの学会・研究会(ref.3-6)などで研究進展経過を報告してきた。最後に豊田理研スカラー助成金のおかげで実験が滞ることなく遂行できたこと、ここに感謝いたします。

REFERENCES

- (1) Y. Matsushita et.al., Phys. Rev. Lett. 94, 157002 (2005).
- (2) H. Matsuura and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn, 81, 113705(2012).
- (3) 牧翔太, 椋田秀和, 他, 日本物理学会秋季大会 一般講演(口頭), 9pBJ-12, 2014年9月9日,中部大学, 春日井; 日本物理学会講演概要集 第3分冊 第69巻第2号、9pBJ-12 (2014年9月発行)
- (4) 牧翔太, 椋田秀和, 他, 日本物理学会春季大会, ポスター講演, 24aPS-65, 2015 年 3 月, 早稲田大学, 東京;
 日本物理学会講演概要集 第 3 分冊 第 70 巻第 1 号, 24aPS-65 (2015 年 3 月発行)
- (5) 椋田秀和,研究会「特異な結晶構造に創出する新奇量子相の解明」一般講演(口頭) 2014 年 9 月 26 日首都大東京
- (6) 椋田秀和,京大基研研究会「多自由度電子状態と電子相関が生み出す新奇超伝導の物理」 一般講演(口頭)、
 2014年10月26日 京都大.

164

微小細胞培養デバイス内の酸素濃度制御

福 島 修一郎*

Control of oxygen tension in microfluidic device for cell culture

Shuichiro Fukushima*

A microfluidic device for oxygen environment control by using the supply of regulated oxygen via gas channels was developed. Oxygen tension distribution in the device was measured by ratiometric imaging of phosphorescent probe, and agreed with the results of numerical simulation. The optical measurement is useful to reveal oxygen environment in cellular scale, which was essential for improvement in cell culture conditions for tissue engineering.

1. はじめに

生体中の細胞は様々な酸素環境に置かれており、血管新生などの酸素濃度に依存した応答を示す.一般的な細胞培養は 大気中酸素濃度(21%)で行われることが多いが、最適な酸素濃度は対象とする培養系によって異なる.さらに、細胞ス ケールの酸素場は、培養器の形状や細胞の酸素消費などの影響により不均一であると予想される.そのため、従来の酸素 濃度制御型のインキュベーターを用いた培養系では個々の細胞スケールの酸素場を十分に制御しているとはいえない.近 年、実用化が進んでいる再生医療のための組織工学分野では、細胞の増殖および分化制御の高効率化が求められており、 細胞スケール微小環境制御の必要性は高い.

微小流体デバイスは培養液を環流する流路がある小型の培養容器であり,培養領域が小さいために環境制御が容易であるという特長がある⁽¹⁾.本研究では規定濃度ガス環流型の微小流体デバイスの開発し,デバイス内の酸素濃度分布を細胞スケールで測定する手法の確立を目的とする.

2. 微小流体デバイス

本研究に用いた微小流体デバイスは、ソフトリソグラフィーに よって微細加工したシリコン基板の鋳型を用いてシリコーン樹 脂(PDMS)を成形して作製した⁽²⁾.デバイスの流路パターンを 図1に示す.中央の細胞培養のためのゲルチャネル(幅:1300 µm), その両端の培養液流路2本,さらに外側のガス流路2本が存在し, 流路高さは200 µm とした. PDMS はガス透過性が高いため、ガ ス流路に流入する酸素濃度を変化させることにより培養チャン バ内の酸素濃度場を制御することができる.また、左右のガス流 路に異なる濃度の酸素を流入させた場合は、ゲルチャネル内で酸 素濃度の勾配を実現できる.デバイスの天面と底面にはカバーガ ラスを貼付しており、雰囲気中の酸素の流入は抑制されている.



図 1. 酸素濃度制御型微小流体デバイス

3.酸素濃度場の測定法

りん光はその発光過程に起因して酸素存在下で消光する性質をもち,Stern-Volmerの式 $I_0/I = 1 + K[O_2]$ によって関係付けられる.ここで、 I_0 は無酸素時のりん光強度、Iは酸素濃度 $[O_2]$ 時のりん光強度、Kは速度定数である.反応速度は物質固有の定数なので、既知の酸素濃度環境で校正すればりん光強度を基にした酸素濃度測定が可能となる.本研究ではりん光体として酸素感受性微粒子(MitoImage MM2,LUXCEL BIOSCIENCES)を用いた.本粒子は波長 380-405 nm で励起すると、酸素依存のりん光(630-670 nm)と酸素非依存の蛍光(430-450 nm)を発する.りん光強度は粒子密度に依存

2015年4月2日 受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽大阪大学基礎工学研究科機能創成専攻生体工学領域)

するため、りん光強度のみから酸素濃度を算出すると定量性に欠けるという問題があるが、蛍光強度を粒子密度の参照と してりん光/蛍光強度比 R をとることで定量性を確保できる⁽³⁾.

速度定数 K を決定するために,粒子懸濁液に空気をバブリングしたもの(21%)と亜硫酸ナトリウムを過剰に溶解させたもの(0%)の2条件でりん光および蛍光画像を顕微鏡下で撮像して強度比を算出し,酸素濃度の校正直線を得た.さらに校正法の妥当性を確認するために,窒素バブリングした粒子懸濁液に雰囲気の酸素が溶け込んでいく過程で,りん光/蛍光画像の取得とニードル型酸素濃度計

(MICROX TX3, PreSens) による計測を同時に行った. その結果(図2),培養環境で想定している酸素濃度(15%以下)では十分な精度の測定ができることを確認した.



4. デバイス内の酸素濃度場

デバイスのゲルチャネル内の酸素濃度場の実測が可能かを検証し,数値流体力学によるシミュレーションの結果と比較 した.想定した濃度場は,ガスチャネルに酸素濃度が異なる混合ガスを環流したときの単調な勾配をもつものである.ゲ ルチャネル内に留置する酸素プローブとして,酸素感受性微粒子を分散させた培養液中で24時間培養したヒト皮膚線維 芽細胞(Lifetime Cell Technology)を用いた.細胞の酸素消費の影響を除去するために,ホルマリン固定した細胞をゲル チャネル底面に付着させた後,コラーゲンゲルを充填した.培養液チャネルには緩衝液を0.18µL/minで流し,一方のガ スチャネルからは O₂20%: CO₂5%:N₂75%の混合ガスを,他方からは CO₂5%:N₂95%のガスを18µL/minで流した.30 分間環流後の定常状態において取得したりん光/蛍光画像の強度比から細胞毎の酸素濃度を計算した.シミュレーション では,細胞を省略した計算モデルを作成し,COMSOL Multiphysics (COMSOL, Inc.)を用いて連続の式,ナビエ・ストー クス方程式,拡散方程式を解いた.境界条件は、デバイス天面および底面で鉛直方向の酸素流束を0とし、その他の面で は酸素濃度を20%とした.また、培養液・ガスチャネルの入り口で実験条件と同一の流量および酸素濃度を設定した.

図3に強度比から算出した酸素濃度分布の一例を示す.画像右端はO₂20%ガス流路側のゲルチャネル端であり,X軸 方向の酸素濃度の勾配が確認できる.ゲルチャネルを等間隔に分割した各領域に含まれる全細胞の平均値を酸素濃度場の 実測値とシミュレーションの結果を比較すると両者の傾向は一致しており(図4),酸素濃度場の測定および数値計算の 手法は妥当であるといえる.



5. まとめ

本研究で開発した微小流体デバイスでは設計値と一致する酸素濃度分布を実現することができた.細胞の酸素消費の影響を直接測定する手法が確立できたため,細胞スケールの酸素濃度分布を活用した培養環境の改善や培養工程のシミュレ ーションなどへの応用が期待される.

- (1) El-Ali J, et al.: Cells on chips, *Nature* **442**, 403-411, 2006.
- (2) Funamoto K, et al.: A novel microfluidic platform for high-resolution imaging of a three-dimensional cell culture under a controlled hypoxic environment, *Lab Chip* **12**, 4855-4863, 2012.
- (3) Kondrashina AV, et al.: A phosphorescent nanoparticle-based probe for sensing and imaging of (intra)cellular oxygen in multiple detection modalities, Adv Funct Mater 22, 4931-4939, 2012

有機太陽電池材料の本質的性能に直結した 新規探索法の開発

佐伯昭紀*

Exploration of Novel Evaluation Technique Providing Direct Correlation with Intrinsic Performance of Organic Photovoltaic Materials

Akinori Saeki*

Processing solvents and conditions have unique importance in the performance of bulk heterojunction organic solar cells. However, their impacts are complicated, thus requiring tedious device optimization which has precluded efficient development of novel materials. In the present work, we have investigated the role of primary solvent and solvent additive in the device performance of two benzobisthiazole (BBTz)-based push-pull type polymers. As an efficient evaluation tool providing direct correlation with solar cell performance, we have utilized Xe-flash time-resolved microwave conductivity (Xe-flash TRMC). After the screening of processing condition, the BBTz-co-fluorinated benzothiadiazole polymer (PBBTzFT) with PC₇₁BM acceptor showed additive-free enhanced performance with the power conversion efficiency (PCE) of 6.4% from 1,2-dichlorobenzene solvent. While the BBTz-co-pyridylthiadiazole polymer (PBBTzPT) showed the maximum performance from chlorobenzene (CB) solution with 1,8-diiodooctane (DIO) additive (PCE = 2.3%). The detailed investigation by atomic force microscopy and two-dimensional grazing incidence X-ray diffraction corroborates that the fluorination of benzothiadiazole brought about optimal morphology without solvent additive, the PCE of which is comparable with the previous non-fluorinated analogue (PCE = 6.5%) processed from CB with DIO.

1. 研究の背景・目的

シリコンや化合物半導体をベースとする無機太陽電池は、電卓等の低消費電力機器や人工衛星での off-grid 利用に留ま らず、近年は再生可能エネルギー源として MW 級の大規模発電所が世界各地で稼働するようになっている。ほぼ無尽蔵 に地球上に降り注ぐ太陽光エネルギーを活用することは持続可能社会の構築において重要なテーマであり、さまざまな場 面・用途で利用できる太陽電池の開発が望まれている。有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaic: OPV) は、無機太陽電池 と比較して加工性・柔軟性・軽量性・デザイン性に優れ、大面積化と低コスト化の可能性を有していることから 1986 年 に登場して以来、特に 2000 年代以降、高効率化と高耐久化を目指した研究開発が世界中で活発に進められている。

太陽電池は光を電気に変えて電荷を輸送する活性層と 電流・電圧としてエネルギーを取り出す電極などから構成 されるが、この性能を高めるには新規材料開発に加えて、 材料の混合比、用いる溶媒と熱処理、活性層の厚み、電極 の種類の選択、さらには有機材料の純度など、数多くのパ ラメーターを最適化して試作を行わなければならず、高度 な装置と技術、時間が必要で性能向上の課題であった。

近年、筆者らはデジタルカメラのフラッシュ光にも使われている Xe-flash lamp からの放電発光現象を利用した光源に着目し、マイクロ波伝導度法(time-resolved microwave conductivity: TRMC)と組み合わせた装置を開発した(図1)[1,2]。本研究では、有機太陽電池材料に用いる新規高分子の設計・合成・評価に本評価法を実際に用いることで、本質的性能に直結した新規探索法の改良を目指した。



図1 デバイスレス有機薄膜太陽電池評価装置

2. ベンゾビスチアゾール高分子の設計

太陽電池性能を向上させる最も効果的な方法は、分子内電荷移動相互作用を 利用した低バンドギャップ高分子の開発である。これまでに多くの電子供与 性・受容性からなる共重合体の組合せが報告されているが、筆者らは、通常は 電子受容性に分類されるベンゾビスチアゾール(BBTz)を弱い電子供与性ユ ニットとして用いることに着想した。このような分子設計はほとんど行われて おらず、また BBTz を含む有機太陽電池材料の研究例も少なかった。太陽電池 のP型高分子として用いる場合、共重合体の HOMO 準位が低いほど開放電圧 が高くなる傾向があるため、用いる電子供与性ユニットの HOMO は低い方が 有利である。この方針で電子受容性基としてベンゾチアゾール(BT)と組み 合わせた高分子を合成し、Xe-flashTRMC による材料探索と分子設計へのフィ ードバックを行うことで、フラーレン (PC71BM) と混合した PBBTzBT デバイ スの変換効率を 6.5%まで向上させることに成功した(図 2) [3,4]。

さらなる高効率化と多機能化を目指し、BT ユニットをさらに強い電子受容 体であるピリジン・チアゾール (PT) とフッ素化チアゾール (FT) で置き換 えた高分子(それぞれ PBBTzPT、PBBTzFT)を合成した(図 3)[5]。Xe-flashTRMC 法で両者を評価したところ、PBBTzFT 高分子は PBBTzPT よりも2倍以上高い 性能が出ることが分かり、実際の変換効率評価でも PBBTz-PT は 2.3%、

PBBTzFT では 6.4%が得られた。変換効率 6.5%の PBBTzBT とはフッ素だけの

違いであり、変換効率もほぼ同じ値となったが、興味深いこ とに最適なデバイス薄膜作成条件は両者で異なる結果となっ た。つまり、PBBTzBT ではクロロベンゼンと高沸点添加剤と して 1,8-diiodeocatne (DIO) を加える必要があったが、 PBBTzFT では DIO は必要とせず、ジクロロベンゼン単一溶媒 で最高性能が達成された。実際のプロセス上の観点からも DIO のような高沸点添加材を使う場合は、成膜後に高真空で 高沸点溶媒を気化して取り除く必要があるために 30 分程度 余分な時間を要する。しかし、ジクロロベンゼンの場合はス



図 2 PBBTzBTの TRMC 評価と OPV 性能



図 3 PBBTzFT の分子構造

ピンコート中に取り除かれるので、短時間でのプロセスが可能であり環境負荷を削減できる。

4. 結論と展望

有機太陽電池材料の本質的性能に直結した新規探索法として Xe-flash TRMC 法を開発し、実際の有機薄膜太陽電池の設 計・合成・評価において有用であることを実証した。この評価法を基に低環境負荷プロセスである添加剤フリーな高効率 高分子を開発した。本手法は有機太陽電池のみならず、多彩な有機半導体材料中の電荷解離・輸送過程の基礎科学の解明 にも適用できる。

- (1) A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, S. Seki, A Versatile Approach to Organic Photovoltaics Evaluation Using White Light Pulse and Microwave Conductivity. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 19035.
- (2) A. Saeki, M. Tsuji, S. Seki, Direct Evaluation of Intrinsic Optoelectronic Performance of Organic Photovoltaic Cells with Minimizing Impurity and Degradation Effects. Adv. Energy Mater. 2011, 1, 661.
- (3) M. Tsuji, A. Saeki, Y. Koizumi, N. Matsuyama, C. Vijayakumar, and S. Seki, "Benzobisthiazole as Weak Donor for Improved Photovoltaic Performance: Microwave Conductivity Technique Assisted Molecular Engineering" Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 28.
- (4) A. Saeki, M. Tsuji, S. Yoshikawa, A. Gopal, S. Seki, Boosting Up Photovoltaic Performance of Benzobisthiazole Based Copolymer: A Device Approach using Zinc Oxide Electron Transport Layer. J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 6075.
- (5) A. Gopal, A. Saeki, M. Ide, and S. Seki, "Fluorination of Benzothiadiazole-Benzobisthiazole Copolymer Leads to Additive-Free Processing with Meliorated Solar Cell Performance" ACS Sustainable Chem. Eng. 2014, 2, 2613. (Acknowledging Toyota Physical & Chemical **Research Institute Scholar**)

垂直磁化型磁気トンネル接合素子に向けた bcc型反強磁性薄膜の開発

白土 優"

Bcc-based antiferromagnetic thin film toward perpendicularly magnetized tunnel junctions

Yu Shiratsuchi*

Toward the development of spintronic devices with low power consumption and high integration, we investigated the bcc-based antiferromagnetic thin film. In this scholarship, we focused on the $Cr_3Al(001)$ thin film possessing the X-phase. Based on the characteristics of the X-phase; the electrical resistivity and the lattice spacing, the formation of the X-phase was investigated for the several growth temperatures. When the growth temperature was below 673 K, the characteristics of the X-phase were observed. For the growth temperatures of 773 K and 873 K, the $C11_b$ phase was detected by the X-ray diffraction. By using the synchrotron X-ray radiation measurements, it was revealed that the X-phase grown at 573 K was single crystalline and the lattice parameter and the axial angle were similar to those of the bulk value.

1. 研究の背景とねらい

スピンエレクトロニクスは, 電子の電荷とスピンと同時に利用する学問領域であり, スピントロニクスデバイスは, 従 来の半導体デバイスを凌駕する高性能性を有することが期待されている.具体的には、高集積・高速・低消費電力・高耐 久性を同時に実現できる磁気ランダムアクセスメモリ (Magnetic Random Access memory: MRAM) やスピン FET がその例 である. 磁気抵抗効果(Magneto-resistance: MR 効果)素子は,MRAM の記録素子や大容量磁気記憶装置の情報読出しへ ッドに用いられる代表的なスピントロニクス素子である. MR 素子の基本構成は, 強磁性層/非磁性層/強磁性層/反強 磁性層であり、この素子では、2つの強磁性層の磁化の向きの相対的な違いにより、素子の電気抵抗が変化する.2つの **強磁性層の磁化の相対角度を変化させるために,反強磁性層に隣接する強磁性層の磁化の向きは,交換バイアスと呼ばれ** る効果によって固定されている.近年,スピントロニクスデバイスの高密度化,低消費電力化のために,強磁性層の磁化 方向を,従来デバイスの膜面内方向から膜面垂直方向とすることが必要とされ,このため,交換バイアスも膜面垂直方向 の効果を有する垂直交換バイアスが必要とされる.従来の MR素子では、高交換バイアス、低臨界膜厚、高耐食性等の観 点から,反強磁性層として Mn-Ir 合金が用いられてきたが,その一方で,高 MR 比等の観点から, bcc (001)や fcc (001)の 面内原子配列を有する CoFeB/Mg0/CoFeB 系磁気トンネル接合膜をベースとしたデバイス開発が進められている. Mn 系反 強磁性合金は、fcc(111)配向において高い交換バイアスを有するため、両者には結晶配向性に違いがあり、界面格子整合 に課題を有する.また,Mn-Ir/強磁性体界面には,垂直磁化を阻害する膜面内方向の界面磁気異方性が誘起されること も課題となる.このため, bcc(001)と同様の原子配列を有し, 膜面垂直方向の高い交換磁気異方性を誘起できる新しい反 強磁性体の開発が求められる.本研究では、bcc構造をベースとする Cr 基反強磁性合金に着目し、特に、Cr₃A1 合金に現 れる X 相と呼ばれる特徴的な結晶構造に着目し, X 相 Cr₃A1 (001) 合金薄膜を作製することを目的とした.

Cr-A12 元系合金では、A1 組成 20~25 at%、673 K以下 において、X 相と呼ばれる規則構造が存在する (1). X 相 Cr₃A1 の結晶構造を、図 1 に示す. X 相 Cr₃A1 は、 rhombohedral 系結晶構造を有するが、図 1 に示すように bcc と類似した原子配列を有する. X 相 Cr₃A1 内で、Cr ス ピンは、bcc<001>に平行な整合スピン密度波を形成し、Cr 原子辺りの磁気モーメントは、Cr-A1 系合金の中で最大の 1.06 _Bとなることが予測されている(2). ネール温度が 578 K以上であることから、高い熱安定性も期待できる.

Cr Al



2015年3月15日 受理 *豊田理研スカラー (大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻)

2. 実験方法

試料作製には、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法を用いた. 基板として、Mg0(001)単結晶基板 を用い、Mg0(001)基板上に 50 nm 厚さの Cr₃Al 合金薄膜を作製した. Cr-Al 組成は、Cr と Al のそれぞれの製膜速度によ り制御した. また、製膜時の基板温度を 323 Kから 873 K で変化させ、基板温度を変化させた際の Cr₃Al 薄膜の結晶構造 について検討した.

X相 Cr₃A1 は,結晶学的な規則構造と反強磁性により,特徴的な電気伝導性を示す.通常の金属では,電気抵抗が正の 温度依存性を示す(温度上昇にともない,電気抵抗が上昇する)ことに対して,X相 Cr₃A1 では,電気抵抗が半導体的な 負の温度依存性を示す(温度上昇にともない,電気抵抗が低下する)ことが知られている(2).本研究では,X線回折法 ともに,電気抵抗の温度依存性を調べることで,X相 Cr₃A1の形成について検討した.作製した薄膜の電気抵抗測定には, フォトリソグラフィー法とAr イオンミリングによって Hal1素子形状に微細加工された素子を用いた.

3. 結果と考察

図 2 (a) に,成長温度を変化させて作製した薄膜の XRD プロファイ ルを示す.成長温度が 673 K以下では、基板に起因する回折ピーク と共に、Cr₃A1 (002) (指数付けは、bcc 構造基準とした)に起因す る回折ピークが観測される. X相 Cr₃A1 薄膜が Mg0 (001) とエピタキ シャル成長した場合、図 1 に示した結晶構造に対する消滅則から、 bcc 基準での (002)、(004) に起因する回折ピークのみが観測される ことが予測され、図 1 に示した結果は、X相の形成と矛盾しない. また、この結果は、薄膜作製過程で行った RHEED 観察の結果とも一 致する.一方、成長温度を 773 K、873 Kとすると、Cr₃A1 (002) に起 因する回折ピークに加えて、20 = 18°付近に回折ピークが観測さ れる.これは、C11_b (00 2/3) によって指数付けすることが出来、こ の結果は、過去の報告と一致している.なお、C11_b構造は、A₂Bの 組成比を有する規則構造であるが、Cr₃A1 における C11_b 構造の形成 は、A1 サイトを Cr と A1 がランダムに占めた結果、C11_b Cr (Cr, A1) を形成した結果として説明されている (2).

図 2(b)に,作製した薄膜の 80 Kにおける電気抵抗値と,電気抵抗の温度係数(dp/dT)を示す.成長温度 673 K以下において,X相 Cr₃A1 の特徴である,負の温度依存性と共に,約 1000 μ Q cm の高い電気抵抗値が観測されており,図 2(a)に示した XRD 測定の結果と整合する.さらに,放射光を用いた X線回折測定により,成長温度を 573 K として作製した X相 Cr₃A1 薄膜は単結晶成長しており,その格子定数と軸角度は,それぞれ,7.275 Å,33.46°となり,バルクにおいて報告されている値と 1%以下の値で一致する.これらの結果から,成長温度 673 K以下において,良質な X相 Cr₃A1 薄膜の作製が可能であることが分かった.





4. まとめと今後の展望

成長温度 323 K~673 K において, Mg0(001)表面上に X 相 Cr₃A1 薄膜をエピタキシャル成長できることが分かった. 電 気抵抗値の温度依存性を基に,成長温度の増加と共に X 相の結晶性は改善され,成長温度 673 Kが最適温度であることが 示唆される. 作製した薄膜は,単結晶成長しており,格子定数,軸角度は共にバルク値地ほぼ一致した. 今後は,作製し た薄膜上に垂直磁化を示す強磁性材料の探索と共に,膜面垂直方向の交換バイアスの発現を目指す.

- (1) J. L. Murray, et al. Equilib. 19, 367 (1998).
- (2) Z. Boekelheide, et al. Phys. Rev. B. 85, 094413 (2012).

放射線生体影響数理モデルの 放射線生物学・治療への展開

真鍋 勇一郎*

Application for radiation biology and medical treatment of mathematical model for estimation of biological effects

Yuichiro Manabe*

We have developed our mathematical model to study DNA mutations in cells caused by artificial radiation exposure, accounting for the DNA damage and repair simultaneously. In our theory, the dependence of mutation frequencies on the dose rate is critically important to predict both the time course and the stationary effect of the DNA mutation in cell cycles. Here in this study, we derive a scaling function from our rate equations that predicts a universal feature in the mutation frequency of living organisms in order to develop our theory. Second, we have analyzed the experimental data of five living organisms; mouse, drosophila, chrysanthemum, maize, and Tradescantia. Despite the difference between animal and plant, all these data reasonably fall on a single line of our scaling function. Finally, we estimate the biological effects of long-term exposure to low dose-rate radiation by using the model. Our theory shows the saturation of mutation frequencies, which marks a substantial difference from existing theories based on the total dose. The mutation frequency increases linearly in time, first, i.e., it depends linearly on the total dose. Then it starts to bend and approaches a stationary value, which is determined by the dose rate.

1. 研究の背景

放射線の生体への影響を定量評価することは放射線発見以来の課題である。これまでの研究としては D. E. Lea の標 的理論を基礎としたものである^{1,2,3)}. それらの研究では被曝総線量が重要なパラメータとなっている。しかしながら、 50年代から始まったメガマウスプロジェクトと呼ばれる約2千万匹のマウスを使った研究プロジェクトによって被曝の 際の線量率も重要であることが示された⁴⁾。しかしながら、これまでに線量率を取り入れた定量評価のモデルは構築され てこなかった。我々は2011年3月11日以降、放射線の生体影響に関する勉強会で上記の事実に気づき、線量率を考慮し た定量評価のモデルを構築する研究を開始し、数学モデルを構築し、改良を経て、メガマウス実験の結果である総線量と 突然変異発生頻度の関係を再現することに成功した^{5,6)}。

今年度我々は理論を発展させるために3つの課題を研究した。1)実験では被曝線量とその影響の関係の結果しかないの で、我々もそれに合わせた図を作成していたが、それでは線量率が異なるデータを再現したことを表現できない。そこで 新たな数学的な枠組みが必要であると考え、理論の改良を実施した。2)マウスと言う1種類の動物の実験を再現しただけ では理論の普遍性を示したとは言えない。そこでマウス以外にも線量率を重視した実験への適用を目指した。3)現在福島 県で問題となっているのは長期の低線量被曝であるが、それに対して我々の理論によってリスクを推定することが重要で あると考え、応用を目指した。

2. 数理モデルの改良

我々は数理モデルをスケーリングと呼ばれる手法で改良し、あらたな物理量である無次元量 **7** と **0** を定義して、一つのパラメータで実験と理論の比較が出来るようにした⁷)。これによって実験値との比較は図1のように理論による予測値 (図1の線)と実験値(図1▲)の関係に変換される。これによって線量率、総線量、突然変異発生頻度が1枚の図で表 され理論と実験の比較がより分かりやすくなった。

3.5種類の生物に対する数理モデルの適用

数理モデルの適用先として線量率が記載されている実験データを探したところ、ショウジョウバエ、ムラサキツユクサ、 キク、トウモロコシの実験データを発見した。それらの実験データに改良された我々の理論(Whack-A-Mole (WAM) model) を適用したところ再現可能であることが分かった⁸⁾ (図 2)。これにより、我々の理論はより多くの種に適用可能である

²⁰¹⁵年3月15日 受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻量子エネルギー工学講座)

ことを示すことが出来た。

4. 長期低線量被曝への WAM 理論の応用

WAM 理論によって長期低線量被曝のリスク上昇の見積もりを行った。 その際、人間とマウスは比較的近いものとしてマウスへの評価を行っ た。その結果、リスクは被曝時間に比例してずっと増加するのではな く、やがて飽和し、その後はほぼ増えないことを示した。定量的には 毎時1µGyで10年被曝すると遺伝的な突然変異発生頻度は0.1%上昇 することを示した⁹。

5. 今後の展望

今後はこれまでに適用した実験の詳細な解析、モデルに考慮されていない要因の追加によるモデルの改良、更に進化との関係を議論していきたい。 最終的には放射線治療のスケジューリング、被曝下での作業の計画策定に も応用したい。

6. 本年度の成果物

英文雑誌(3報、全て査読付)注:3は投 稿中)。

 Y. Manabe and I. Nakamura and M. Bando, Reaction Rate Theory of Radiation Exposure and Scaling Hypothesis in Mutation Frequency, J. Phys. Soc. Jpn., 83, 114003 (2014).



10.00

1.00

0.10

0.01

Φ[-]

-Theory

5

τ[-]

図 1. スケーリングされた理論による

10

▲ EXP

Hypothesis in Mutation Frequency, J. Phys. Soc. 図 2. WAM 理論による5種類の生物に対する実験の再現 Jpn., 83, 114003 (2014).

- 2. Y. Manabe, T. Wada, I. Nakamura, Y. Tsunoyama, H. Nakajima and M. Bando, Whack-A-Mole Model: Towards unified description of biological effect caused by radiation-exposure, J. Phys. Soc. Jpn., 84, 044002 (2015).
- 3. T. Wada, Y. Manabe, I. Nakamura, Y. Tsunoyama, H. Nakajima and M. Bando, Biological effects of long-term exposure to low dose-rate radiation Comparisons of WAM model and LQ model -, J. Nucl. Sci. Technol., submitted

和文雑誌(3報)

1. 真鍋勇一郎,中村一成,中島裕夫,角山雄一,坂東昌子、LNT 再考 放射線の生体影響を考える(解説),日本原子 力学会誌 Vol. 56, No. 11, Nov., 2014 年

2. 坂東昌子, 真鍋勇一郎、澤田哲生, LNT は成立しない!? 低線量では細胞レベルで修復メカニズムが働く(座談会),日本原子力学会誌 2015 年 4 月号掲載決定

3. 真鍋勇一郎、和田隆宏、中村一成、角山雄一、中島裕夫、坂東昌子、放射線の生体影響を定量評価する数理モデル〜 Whack-A-Moleモデル〜についての解説、放射線生物研究、投稿中

報道(1報)

 「低線量被曝の健康影響に新説 物理学者から挑戦状 関西の物理学者グループに聞く」,2015年2月2日、日本経済 新聞電子版,(URL: http://www.nikkei.com/article/DGXMZ082580080Q5A130C1000000/)。

- (1) D. E. Lea, Actions of Radiations on Living Cells, Cambridge University Press, Press, NY, England (1st ed. 1944: 2nd ed.1955)
- (2) K. H. Chadwick and H. P. Leenhouts, Phys. Med. Biol. Vol.18, No. 1, 78 (1973).
- (3) A. M. Kellerer and H. H. Rossi, Rad. Res., Vol. 75, No. 3, 471 (1978)
- (4) W. L. Russell and E. M. Kelly, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 79, 539 (1982).
- (5) Y. Manabe, K. Ichikawa and M. Bando, J. Phys. Soc. Jpn., 81, 104004 (2012).
- (6) Y. Manabe and M. Bando, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 094004 (2013)
- (7) Y. Manabe, I. Nakamura and M. Bando, J. Phys. Soc. Jpn., 83, 114003 (2014)
- (8) Y. Manabe, T. Wada, I. Nakamura, Y. Tsunoyama, H. Nakajima and M. Bando, J. Phys. Soc. Jpn., 84, 044002 (2015).
- (9) T. Wada, Y. Manabe, I. Nakamura, Y. Tsunoyama, H. Nakajima and M. Bando, J. Nucl. Sci. Technol., submitted
ヘリセン誘導体のらせん構造に基づく 新規円偏光発光材料の開発研究

森 直*

Studies on Circular Dichroisms and Circular Polarized Luminescence Properties Based on Helical Structure of Helicene Derivatives

Tadashi Mori*

Intrinsically chiral molecules, such as helices in helicenes, have attracted much attention as they are potentially useful chiral scaffolds for asymmetric catalysts and chiral (supra)molecular architecture. The electronic circular dichroisms (CD) and circular polarized luminescence (CPL) properties are quite sensitive spectroscopic method to attain informations on three-dimensional molecular structure through the angular correlations between electric and magnetic transition moments, especially with aid of the state-of-the-art ab initio calculations. We designed a set of double, or fused, helicenes, i.e. phenanthrochrysene (DPC) and dinaphtho[6]helicene (DNH), where the electric and magnetic transition dipole moments are expected to be aligned in the same direction, by which the rotatory strength at the ${}^{1}B_{b}$ band in CD can be significantly amplified. Successful enhancement of CEs for these fused helicenes will provide us with a new strategy for designing advance chiroptical materials and devices based on helical structure. We also address recent progress on the modifications of strength of Cotton effect at the ${}^{1}L_{b}$ band, by substitution and by fusion, which is correlated to the CPL properties.

1. 序言

三次元(3D)表示できる次世代テレビの表示技術において、現状では直線偏光を発する液晶に円偏光フィルターを組み 合わせた技術が用いられているが、複雑な製造工程と高コストが問題である。一方、ディスプレイの光源そのものを円偏 光発光体とする有機電界発光素子(有機 EL)を用いればこのような問題が克服可能であるばかりでなく、フィルターに よる光学ロスがないためエネルギー効率の劇的な改善が期待される。つまり、次世代 3D 表示技術の標準となりうるよう な、実用に耐えうる、高輝度で高異方性(左右の円偏光の純度が高い)を有する円偏光発光素子の開発が急務となってい る。ヘリセンはそのらせん構造に基づく特異なキロプティカル特性(キラル物性)を示すことから最近注目されるように なってきており、その新規機能性ヘリセンの創生が期待されている。しかし、その特異性のチューニングは、その構造の 剛直性から難しく、たとえば、単純な置換基効果によりヘリセンに特徴的な強い¹*B*_b、¹*B*_a遷移を変化させること(置換基 の導入でヘリセンの CD を大きく変化させること)は本質的に困難であった。本研究課題ではそのような課題を克服し、 強力なキロプティカル特性を示すヘリセンベースの有機材料を開発するため、またその開発指針を明らかとするため、ヒ ューズしたヘリセン(ダブルヘリセン)を設計し、そのキロプティカル特性の評価を行った。

2. 結果

理論計算から母体のヘキサヘリセンでは電子遷移モーメントと磁気遷移モーメントが約70度の角をなすことが明らか となっている。CD 強度はこれらふたつのモーメントの内積によって決定されており、この角度が最適でないことがヘリ センのCD 強度のボトルネックとなっている。その点、ヒューズしたヘリセン(ダブルヘリセン)においては、遷移モー メントのベクトル和から考えると、モーメントのなす角度は0度(または180度)となり、余弦値の絶対値が最大の1 となることから、CD 強度の飛躍的向上が期待される。本研究では、具体的な戦略として、図1に示すように、ヘキサヘ リセンが S 字型に結合した DPC (diphenanthrochrysene)、ならびに背面で X 字型に結合した化合物 DNH (dinaphthohelicene)を設計し、CD スペクトルの実証実験を行った。

²⁰¹⁵年2月11日受理

^{*} 豊田理研スカラー

⁽大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻)

これらのヒューズしたヘリセン DPC および DNH は次に記す方法で合成した(図 1)。得られたラセミ体に関しては、X 線結晶構造解析によりその構造を決定した(図 2)。結晶中では、分子間相互作用が強く影響しており、固体物性にも興 味が持たれる。いずれのダブルヘリセンにおいても、ヒューズすることにより、中央結合部分のナフタレン環に大きなひ ずみが見られたが、おのおののヘリセン部分のらせん構造には顕著な構造変化は見られなかった。従って、これらのダブ ルヘリセンはらせんがふたつ配置された構造体とみなすことができる。



図 1. 新たに設計したヒューズしたヘリセン (ダブルヘリセン)の合成と光学分割

キラル HPLC を用い、新たに得られた DPC ならびに DNH を光学分割した。これらの化合物の CD スペクトル を測定したところ、らせんに特徴的な ${}^{1}B_{b}$ 遷移におけ るコットン効果の強度が DPC で +772 M⁻¹cm⁻¹ (315 nm)、 DNH で +620 M⁻¹cm⁻¹ (302 nm)となり、母体のヘキサへ リセンの値 (+259 M⁻¹cm⁻¹, 324 nm) に比較してそれぞ れ、3.0 倍、2.4 倍の強度となることが実証できた。 また、これらの化合物がヘキサヘリセンよりも発光性 が高いことも明らかとなった。



図 2. ヒューズしたヘリセン (ダブルヘリセン)の結晶構造

3. 展望

ヘリセン類の CD 強度はそのらせん構造によりもともと比較的大きいが、置換基導入などでさらに増大させることは容易ではない。しかしながら、その遷移モーメントの方向、ベクトル積の制御により、CD 強度の増大が可能となる。即ち、 ヒューズしたヘリセン(ダブルヘリセン)を設計することで、予測通りの強い CD を示すヘリセン誘導体が構築可能であ ることが明らかとなった。類似の戦略は、らせん構造を基盤とするキラル材料のテーラーメード合成の設計指針となりう る。カルボヘリセンの発光性は中程度であるが、ヘテロ原子の導入(アザヘリセン等)により発光効率をあげることがで きるため、CPL 発光等のさらなる応用研究へと展開したいと考えており、現在検討を進めている。

これまでの成果については、Chirality 2013(チェコ)やMolecular Chirality Asia 2014(中国)などの国際学会の基調 講演等で発表を行うことができた。これらの活動を通じて内外の研究者にも興味を持ってもらうことができ、J. Crassous (フランス)、M. Fuchter (イギリス)、F. Telpy (チェコ)、田中(東工大)、古田(京大)らのヘリセン研究の先導的な 研究者とも、私どものアイデアと融合した共同研究を展開するに至っている。ヘリセンのヒュージョンが円偏光発光の異 方性の制御につながれば、学術的興味にとどまらず、内視鏡分野などでの 3D 表示技術への応用が期待され、今後の応用 面での展開も楽しみである。

最後になりましたが、本研究をご支援いただきました豊田理化学研究所に厚く御礼を申し上げます。

REFERENCES

- (1) Nakai, Y.; Mori, T.; Sato, K.; Inoue, Y. J. Phys. Chem. A 2013, 117, 5082-5092.
- (2) Nakai, Y.; Mori, T.; Inoue, Y. J. Phys. Chem. A 2013, 117, 83-93.
- (3) Nakai, Y.; Mori, T.; Inoue, Y. J. Phys. Chem. A 2012, 116, 7372-7385.

内皮細胞に被覆されたスフェロイドを基本単位とした マルチスケール操作による血管化培養組織の構築

水本 博*

Construction of Vascularized Tissue by Using Multi-scale Manipulation of Spheroids Covered with Endothelial Cells

Hiroshi Mizumoto*

Tissue vascularization in vitro is a major challenge in tissue engineering. In this study, we fabricated a highly functional three-dimensional hepatic tissue using enforced self-assembly of multicellular spheroids covered with endothelial cells. Primary rat hepatocytes were isolated and cultured in suspension on rotary shaker to form spheroids. Hepatocyte spheroids were co-cultured with human umbilical vein endothelial cells (HUVECs). The HUVECs-covered hepatocytes spheroids were inoculated into hollow fiber by centrifugation. After inoculation, the spheroids adhered to each other, organizing into a cylindrical tissue. HUVECs were distributed in regular intervals in the tissue. The fabricated hepatic tissue maintained cell viability and some liver specific functions at high level, compared to those of the tissue containing only hepatocytes. In summary, we successfully fabricated highly functional hepatic tissue by enforced self-assembly of spheroids covered with endothelial cells.

1. 緒言

生体内において組織を構成する多くの細胞は、毛細血管を流れる血液との間で物質交換を行うことによって生存し、特 異的機能を発揮する。このように組織の発生・構築において毛細血管網の構築は欠かせないものである。近年、培養細胞 からなる高機能組織体(培養組織体)を積極的に利用し、失われた臓器・組織の機能の再生を行う再生医療技術が注目さ れているが、培養組織体内部での血管網構築は未だ達成されていない。我々は単離・分散状態の細胞が自己組織化した球

状培養組織体(スフェロイド)を一つの基本単位とし、これをさらに集 積する独自のボトムアップ法を基盤技術としたマルチスケールに渡 る細胞操作により、血管網構築の基礎となる培養組織体内部での内 皮細胞の空間配置が可能な手法の確立を試みている¹⁾(図1)。本 研究では肝細胞をモデル細胞とし、内皮細胞に被覆された肝細胞スフ

ェロイドを集積することにより肝-内皮細胞複合組織体を構築する と共に、その評価を行った。

2. 実験方法

コラゲナーゼ灌流法によって初代ラット肝細胞を調製し、浮遊旋回培養を 行うことによって肝細胞スフェロイドの形成誘導を行った。培養2日目にス フェロイドを回収後、コラーゲンゲル溶液中にて4℃、1時間浸漬した。表 層がコラーゲンで被覆された肝細胞スフェロイドを回収後、浮遊培養条件下 にてヒト臍帯静脈内皮細胞(HUVEC)と共培養を行った。4日間培養を行うこ





図1. スフェロイドを用いたボトムアップ法による組織構築



図 2. 中空糸内での培養組織誘導法

176 内皮細胞に被覆されたスフェロイドを基本単位としたマルチスケール操作による血管化培養組織の構築

とにより、表面が HUVEC で被覆された肝細胞スフェロイドを調製した。得られたスフェロイドを血漿分離用中空糸(内径 330μm、旭化成メディカル)からなるバンドル内に注入し、培養ディッシュ内にて旋回培養を行った(図 2)。

3. 実験結果及び考察

中空糸内部で形成された培養組織体の組織学的評価として、中空糸断面のHE染色像を図3に示す。HE染色は細胞の核 を青紫色に、細胞質を赤く染色する手法であり、本検討では培養組織内部での細胞の生存状況の評価として使用した。ま ず、分散状態の肝細胞のみを充填した場合、中空糸内部で形成された円柱状組織の表層の細胞層では細胞核が観察された

が、中心部には細胞核のない層が観察された(図3A)。培養 組織内部への酸素・栄養素の供給は表層からの分子拡散が支 配的であり²⁾、今回用いた内径330µmの中空糸で形成された 円柱状組織では中心部で酸素・栄養素の枯渇による細胞死が 生じていることが示された。一方、内皮細胞に被覆された肝 細胞スフェロイドを充填することによって形成された培養組 織内部では、上記のような明確な死細胞層は観察されなかっ

た(図3B)。 次に、培養期間中の細胞生存率の評価として、初期に中空 金内部に固定化した細胞数に対する各培養期間での細胞数維

 糸内部に固定化した細胞数に対する各培養期間での細胞数維 持率の評価を行った。この結果、分散肝細胞のみで形成され た培養肝組織では、培養初期に細胞数維持率が40%まで低下 した。これに対し、内皮細胞に被覆された肝細胞スフェロイ ドを充填することによって形成された培養組織では培養期間 を通じて1.5倍程度高い細胞数維持率を示した。さらに、免 疫組織学的手法によって培養組織内部での肝細胞とHUVECとの分布について評価を行った(図4)。内皮細胞に被覆された肝細胞スフェロイドを充填することによって形成された培養組織(A)と分散状態 培養組織内部では、肝細胞組織の内部にHUVECのネットワーク 状の構造が観察された(図4A)。一方、分散状態の肝細胞と HUVECを充填し形成誘導を行った培養組織では、HUVECは中空



図 3. HE 染色による培養組織の評価。分散状態の肝細胞から形成誘 導した培養組織(A)と内皮細胞に被覆された肝細胞スフェロイド の充填によって形成誘導した培養組織(B)。培養15日目。



図 4. 免疫組織学的手法による培養組織内部での細胞分布評価。内 皮細胞に被覆された肝細胞スフェロイドの充填によって形成誘導 した培養組織(A)と分散状態の肝細胞と内皮細胞から形成誘導し た培養組織(B)。肝細胞(albumin)を赤、内皮細胞(vWF)を緑、 核を青で染色。培養10日目。

糸膜近傍のみで観察され(図4B)、このときの細胞数維持率は分散肝細胞のみの系と同様の40%程度であった。この結 果、内皮細胞に被覆された肝細胞スフェロイドを充填することによって、組織再構築過程での内皮細胞のネットワーク化 が良好に行われたことが考えられる。また、この培養組織で細胞生存率が高かった理由として、内皮細胞との共培養効果 のみならず、内部に血管様の構造が部分的に形成され、培養組織内部の細胞の生存を支持した可能性が示唆される。

内皮細胞に被覆された肝細胞スフェロイドを充填することによって形成された培養組織は、肝細胞のみから作製した培養組織と比較して約1.5倍の高いレベルでの肝特異的機能(アンモニア除去能、アルブミン分泌能)の発現が可能であった。さらに、内皮細胞に被覆された肝細胞スフェロイドを作製する過程において肝細胞スフェロイドの表層に固定化する細胞外マトリックスに工夫を行ったところ、培養組織の生存率や機能発現レベルが向上することが示され、最適な細胞外マトリックスの組成については引き続き検討中である。

4. 結言

本研究によって、肝-内皮細胞複合培養組織内において内皮細胞の空間的制御が達成され、その結果、細胞生存率と肝 特異的機能の向上が示された。この結果から本手法が血管化培養組織構築の有望な手法となり得ることが期待される。今 後は空間制御された内皮細胞の組織化を促進することによって機能的な毛細血管網を構築するために、細胞外マトリック スならびに増殖因子の観点から引き続き研究を遂行する予定である。

REFERENCES

(1) M. Inamori, H. Mizumoto, T. Kajiwara, Tissue Eng. Part A 15, 2029-2037 (2009).

(2) A. Hoeben, B. Landuyt, M.S. Highley et al., Pharmacological Reviews 56, 549-580 (2004).

特定課題研究1

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)
□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)
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(H₂O)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.

第4回研究会(平成26年10月27日,東京大学生産技術研究所・An404会議室)

参加者:樋口芳樹,福谷克之,森永正彦,松本満,八木達彦,田中一英,深井有,山口兆, 石川宣勝,石橋善弘,斎藤卓,青木博史 辺徒謙涼老:加知健司教授(京報士堂),工商昭亮教授(東京理利士堂)

招待講演者:加納健司教授(京都大学),工藤昭彦教授(東京理科大学)

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,バイオ電池,バイオ素子の開発に関する基礎的研究(加納健司・京都大学教授)および人工水素触媒の合成研究(工藤昭彦・東京理科大学教授)に ついて講演をしていただいた.

加納健司先生は、「ヒドロゲナーゼ電極接合から見えるもの」というタイトルで、タンパク質分子を用い たバイオ電池の電気化学的研究について講演された.

燃料電池においては,重量エネルギー密度の点からは水素やギ酸が,また,体積エネルギー密度の点からは糖類や有機物が有利である.一方,燃料の完全酸化の観点からは水素やギ酸が最も優秀な燃料である. 現在のバイオ電池の電極は,主に酵素と電極の間の電子移動にメディエータ(メチルビオロゲン等の人工 電子伝達体)を使うメディエータ利用電子移動型電極(METタイプ)とメディエータを使わない直接電子 移動型電極(DETタイプ)に分けられる.MET型では,加納先生がソニーと共同開発されたグルコース酸 化酵素を用いた血糖値センサーが特に有名である.このシステムでは、アノード側で反応する基質のグル コースやカソード側で電子を受け取る酸素の溶解度が高いためMET型が有効である.これに対して,水素 を基質とするような酵素・ヒドロゲナーゼを利用したアノード電極では,水素の水への溶解度の低さが問 題となる.それぞれの課題を挙げると,MET型では、反応場を強く拡散しなければならない.一方,DET 型電極を用いた場合,酵素を担持した電極近傍で十分な基質濃度を確保しなければならない.水素ガスの 拡散効率の高い特殊な電極として,加納先生等のグループは三相界面電極を開発した.この電極は、酵素 をより高密度に担持させるため100 nm程度の凹凸を作った「固相」と、その固相にメソ細孔を開けること により大量の水素を供給する「気相」および固相と気相間の「液相」の三相からなる.この三相電極では、 酵素の担持密度を上げることが可能となり、しかも高い基質濃度が保証されることにより、現在、5mW/cm² を超える出力を確保できるようになった.

生物酵素を使った電極が実用化されるまでの主なる問題点についての質問がった.これに対して,実用 化までにはまだ5年位の開発研究期間が必要であろうという回答であった.また,バイオ電極は,酵素を使 うために一度に大きな電力を得る道具としては適当ではない.現時点では,徐々にゆっくりと反応させ, センサーとして利用するのが最も適当な利用形態であろうと説明された.しかし,今後,我々が想像して いなかったような頑強で高活性,しかも酸素耐性をもつような酵素が発見される可能性についても出席者 から意見が出た.

工藤昭彦先生は、「太陽光と水から水素を作る光触媒」というタイトルで、ソーラー水分解の意義および 光触媒の定義について説明された後、無機化合物を用いた光触媒の研究について講演された.

太陽エネルギーを用いて水から水素を作り出すことは、単にクリーンエネルギーとしての水素を得るた めだけではなく、莫大な種類の化学反応のための原料水素を準備していることにもつながる。人工光合成 の確立には高エネルギー変換効率の光触媒の開発が必須である.これは水を資源として、常温常圧でCO2 を発生しないもので合成に簡便なものがよい、人工光合成の分野では、エネルギー変換型の酸素生成タイ プの触媒を光触媒と呼ぶ.つまり、犠牲試薬等を用いた非エネルギー変換型の触媒は光触媒とは呼ばない. また、光触媒の効率は、主に量子収率(反応に関与した光子数/吸収した光子数)と太陽エネルギー変換 効率(生成H,エネルギー/照射太陽エネルギー)で表現される.ここで,照射太陽エネルギーは吸収太陽 エネルギーではないため、太陽エネルギー変換効率は通常数%以下である、半導体等による水分解の原理 は、バンドギャップ以上の光エネルギーの吸収による価電子帯から伝導体への電子の励起に起因する.励 起された電子は水を還元して水素を生成し、一方で価電子帯に形成されたホールは水を酸化して酸素を生 成する. これまで, 紫外光照射による水の完全分解活性を示す光触媒は多く開発されているが, 可視光に より高活性を示す光触媒はあまり報告されていない.工藤研究室では、Ti, Nb, Ta, Zrなどの元素の複合酸 化物を用いた新規の光触媒を開発してきた. 可視光応答光触媒の開発ではBiVO4がAg⁺などの酸化剤存在 下,可視光照射で水から酸素を生成することを見出している.これらは,可視光エネルギーに近い3eV以 下のバンドギャップをもつ化合物である.また,バンドギャップの大きい半導体を修飾し,バンドギャッ プ内に新しい準位を形成させた化合物もある.これらは、結晶格子にCuやNiなどの遷移金属イオンをドー ピングすることで可視光応答性を出している.これらの触媒では,Ptのような助触媒の選択も重要である.

ソーラー水分解の意義および光触媒の定義についての確認の質問が多々あり,非エネルギー変換型の触 媒の例をあげて,さらに詳しく説明された.また,人工光合成研究の世界の動向について質問があり, ヨーロッパでの先進的研究の現状の紹介があった.

第5回研究会(平成27年2月21日,東京大学生産技術研究所・An404会議室)

参加者: 樋口芳樹, 折茂慎一, 福谷克之, 森永正彦, 松本 満, 八木達彦, 田中一英, 深井 有, 北川禎三, 石橋善弘, 石川宣勝, 斎藤 卓, 青木博史

招待講演者: 百瀬孝昌教授(カナダ・ブリティッシュコロンビア大学), 栗山信宏教授(九州大学) 話題提供者:山川紘一郎助教(学習院大学)

コアメンバー以外の研究者の講演会を開いた.最終回の今回は,水素の物理に関する基礎的研究(百瀬 孝昌・カナダ・ブリティッシュコロンビア大学教授)および水素エネルギー利用に必要な技術や科学的 データ蓄積に関する研究(栗山信宏・九州大学教授)について講演をしていただいた.また,水素の関与 する結合(主に水分子間の水素結合)の基礎科学的研究(山川紘一郎・学習院大学助教)について話題提 供をしていただいた.

栗山信宏先生は、「燃料電池自動車市場導入を支える高圧水素──材料特性評価・研究」というタイトル で、水素をエネルギー源として利用するために日本が描いている4つのフェーズからなる計画(2010~ 2026年)に基づいた九州大学の取組みについて講演された.

水素をエネルギー源として利用するために取り組むべき問題点は,法律による厳し過ぎる規制(水素の 供給, 圧縮, 蓄圧, ディスペンスおよび自動車等の設計に対する安全基準)の緩和や水素の末端価格を落 とすことである.

価格については,今後の技術の進歩により改善されることが期待される.一方,法律による規制は米国 や中国等が取り扱い企業・業者の自己認証を認めていることに対して,欧州(主にドイツ)および日本は 国家基準を設けている.日本の国家基準は特に厳しい条件を求めているために規制の緩和が水素利用の普 及にとって重要な課題である.

次に,所属されている九州大学の『HYDROGENIUS』での水素を利用するための装置・素材の材料特性 評価試験やデータベースの構築に関する取組について紹介があった.それらは主に(1)水素を貯蔵するた めの金属素材やカーボン繊維の水素による疲労劣化,(2)金属部品等の接続に用いる高分子素材における 水素吸収後の劣化,(3)高圧気体水素や液体水素が存在する容器内での金属物質の摩擦による劣化(トラ イポロジー),(4)液体および気体水素の熱力学,熱伝導,粘性や燃焼物性に関する詳細なデータを集める ための実験およびそれらのデータベース化である.トライポロジーに関するデータの蓄積は,特に HYDROGENIUS施設の特徴的な取組みである.

講演後,福岡県が水素エネルギーの利用に極めて積極的になっている歴史的経緯や,70 MPaという高圧 で自動車等に積載して事故が起こっても安全性は担保されるのか,また,そもそもなぜ70 MPaに落ち着い たのか等の質問があった.これらの質問に対して、一気に大爆発は起こさないような工夫が設けられてお り, また, 蓄圧力70 MPaについては, 特に根拠は無いとのことであった. さらに, 蓄圧等の方式に国際基 準を設けるような動きがないのかという質問に対して, 現時点ではそのような取組はないとの回答であっ た.

百瀬孝昌先生は、「固体水素の高分解能分光」というタイトルで講演された.

本講演は下記6つの主題から構成されていた.(1)水素の相図は詳しく調べられており、水素には様々な 状態(三重点,沸点等)がある.(2)オルト水素とパラ水素では、核スピン縮重度のため、通常条件では 両者の比が3:1になっている.また、温度を下げるに従ってパラ水素の割合が上昇する.さらに、低温で オルト水素はパラ水素に比べてエネルギーが高いため、ノーマル水素をそのまま液化するとボイルオフと 呼ばれる液体水素の蒸発を引き起こす.このため、ロケット等で液体水素を燃料として利用する場合には、 あらかじめオルト水素をパラ水素に転換させる必要がある.(3)オルト水素とパラ水素は分光学的に区別 される.オルト水素は四極子モーメントを持つため、本来赤外吸収を起こさない水素分子に誘導吸収を誘 起する.これによりオルト水素とパラ水素をスペクトルで弁別できる.(4)金属や炭化水素が不純物とし て混入した場合、水素の分光学的性質は変化する.(5)パラ水素マトリックス中では、物質の化学反応性 は影響を受ける.例えば、CH₃Iのような化学物質は紫外線の照射によりCH₃とIに分解される.アルゴン やネオン中では、それらのCage効果によって解離してもすぐに元に戻る.しかし、パラ水素中では解離し た物質間に水素が入り込み、解離した物質がしばらく安定に存在できる.(6)高エネルギー密度物質 (HEDM)としての固体水素では、パラ水素に臭素やリチウムを混合させると燃焼効率が20–30%上昇す る.これらの研究はアメリカの空軍により進められていた.

日本やアメリカに比べて水素をエネルギー源として利用するための取組はカナダでは、あまり進んでい ないのかという質問に対して、カナダ全土では確かに盛り上がってはいないが、バンクーバーには4カ所程 度の水素ステーションが建設されていること等を紹介された.また、パラ水素に臭素等を混合した研究の 現状についての質問には、想定したよりも燃焼効率が上がらなかったために、それらの研究は現在積極的 には進められてはいないとの回答であった.

山川紘一郎先生は、「マトリックス中の水クラスターの構造、成長過程に関する赤外分光研究」というタ イトルで、水素とメタンのマトリックス中における水のクラスターの成長過程やその構造の研究について 紹介された.

CaF₂(111)面上に13 KでNaClの蒸着膜を作成し、その上に水素を吸着させて2次元マトリックスとした 後に、水を導入した。その試料の赤外吸収スペクトルを測定すると、水分子が2~6量体のクラスターを形 成している場合に観測される水素結合に特徴的な吸収ピークが観測される。分析の結果、2量体、環状の 3-6量体、ケージ型6量体、さらに線状の3量体が形成されることが判明した。この状態で温度を上げると 水素はNaCl蒸着表面から消失するが、水のクラスターは残る。その結果、13-16 Kでは環状3-5量体が安 定で、16 K以上では環状6量体が安定であることを見出した。

水素のマトリックスを前もってつくらなかった場合にはどうなるのかという質問があった.その場合, 水を導入すると氷結してしまうが,最初に水素のマトリックスをつくっておくことで,氷結せずに水クラ スターの成長とその構造を赤外分光法で観測することができるとの回答であった. 今年度は,光エネルギーを使って水素を生成するための化合物合成の研究,生物酵素を使ったバイオ電 極開発の研究,水素の物理や水素原子の関わる結合や反応についての基礎研究,そして最後に水素エネル ギー利用のための装置・道具・素材および社会基盤の構築についての勉強会を開催した.

故・井口洋夫豊田理化学研究所長の多大なご支援により,2年間に亘り,当課題研究(水素を新しいエネ ルギー源とする新領域の構築)を推進してきた.本研究会では、まず、大学研究機関がこれまでに展開し てきた水素および光エネルギー捕捉に関する基礎および応用研究を調査した.全体像を把握するために、 生物(光合成とヒドロゲナーゼ),化学(有機・無機合成化学,電気化学,反応化学,金属化学),物理 (表面物性および分光学),工学(材料工学)の各分野の著名な研究者による研究会を開催した.また、実 際にエネルギー源として水素の市場供給をはじめた企業の取り組みを学んできた.水素を新しいエネル ギー源とする社会を実現するためには、安全性を備えた上での、水素の製造、保管・貯蔵、運搬、利用の ための様々な基礎研究の推進、技術・材料の開発と社会インフラの構築が重要である.そこには安定供給 と価格等の市場問題も関わる.本課題では、これまで活動する学会等も含めて研究基盤を全く異にしてい た研究者が集まって研究会を催してきたことに最大の意義があったと思われる.これにより、水素製造の 過程でも異なる方法や技術開発の道があることを互いに理解することができた.水素を新しいエネルギー 源とするためには、今後、これらの異分野の研究者がさらに理解と協力を深めていく必要がある.本課題 をきっかけに各学会で「水素の科学」についての融合的研究会の開催を模索して行きたい.また、将来の 水素エネルギー利用の時代を日本が先導できるように貢献したい.

最後に、2年間にわたり、本特定課題研究を支援していただいた豊田理化学研究所の故・井口洋夫所長を はじめ理事、コアメンバー、アドバイザーの先生方および事務局の方々にこの場を借りて厚く御礼申し上 げる.特に毎回にわたり研究会の開催についてご尽力いただいた青木博史氏および野口あゆみ氏に深く感 謝したい.

特定課題研究2 感圧・感温塗料のフロンティア: 分子センサの可能性と新展開に向けて

江上泰広

研究代表者:江上 泰広 (愛知工業大学工学部・教授) コアメンバー:浅井 圭介 (東北大学大学院工学研究科・教授) 三ツ石方也 (東北大学多元物質科学研究所・教授) 中北 和之 (宇宙航空研究開発機構 〈JAXA 航空本部・研究領域リーダ〉) 天尾 豊 (大阪市立大学複合先端研究機構・教授) 坂村 芳孝 (富山県立大学工学部・教授) 松田 佑 (名古屋大学エコトピア科学研究所・准教授)

感圧塗料(Pressure-Sensitive Paint: PSP)・感温塗料(Temperature-Sensitive Paint: TSP)は物体表面 の圧力や温度の面情報を、光学的かつ非侵襲に高い空間分解能で計測することができる機能性分子センサ である.本課題では、流体・化学など多分野の研究者が一堂に会し、PSP/TSP技術に関する学際的諸問題 について集中的に議論を交わし、各々が持つ知識や技術を総動員することで機能性分子センサの可能性を 追求し、もう一段上のステージへ進めるためのブレークスルーを果たすことを目的としている.具体的に は、圧力/温度の測定精度と時間応答性の大幅な向上を図ることで、低速流れや騒音計測に代表されるよ うな微小な圧力変動の高精度面計測を実現することを大きな目標としている.

第1回研究会(於東京 平成26年8月11日)

参加者:江上泰広,浅井圭介,三ツ石方也,中北和之,天尾 豊,坂村芳孝,松田 佑, 染矢 聡 (産総研),満尾和徳 (JAXA),飯島由美 (JAXA),森 英男 (九州大) 招聘講師:亀谷知宏 (鳥羽商船高専) (計12名)

PSP/TSPに使用可能な色素に関するレビュー:第1回研究会では、これまでPSP/TSP計測で用いられて きた色素に関して各々がデータを持ち寄り、レビューを行った.

まず東北大の浅井教授より代表的な感圧色素である、ポルフィリン系色素、ルテニウム錯体、ピレン誘 導体などについて、これまでの開発の歴史や各国/各機関での使用状況に関するレビューが行われ、それ ぞれの色素の特性データが紹介された.また、温度測定に用いられるRu錯体やEu錯体などの感温色素、 参照用色素として用いられるPhosphorなどについての発表があった.

次に,JAXAの中北氏からは風洞試験に用いられるポリマーベースの感圧塗料の溶媒や塗布方法による圧 力感度や温度依存性への影響が報告され,同じくJAXAの飯島氏から実機試験のための-40~+50℃までの 範囲をカバーするTSPの探索について紹介された.さらに,満尾氏からは,JAXAにおいて開発された歴 代のPSP/TSP複合センサについて詳細な報告がなされた.PSP色素にPtTFPP(またはPdTFPP)を用いた 場合に組み合わせ可能なTSPとしては、ローダミン系、クマリン系、Eu錯体が考えられるが、これらを用いた際の感度や発光強度、光耐性のデータが紹介された.また異なる色素を混合した際の色素干渉による特性変化が生じる問題についても報告があり、フロアからも各々の知見に基づいた意見が交わされた. PSP/TSPの複合化はPSPによる圧力測定の高精度化を行う上で必須であり、適切な組み合わせの探索は今後も重要な課題であるという共通の認識が得られた.

また,招聘講師の鳥羽商船高専の亀谷知宏助教から,量子ドット(Q-dot)の一種のZAISをTSPとして 用いた特性の紹介があった.またIr錯体を感圧色素として用いた時の特性についても紹介があった.ZAIS, Ir錯体ともに組成によって発光波長をシフトでき,複合センサの色素の候補として有望である.また九州大 の森准教授からは複合化の一手法としてPSPとTSPを積層化する方法(重ね塗り法)の開発について紹介 され,これを回転翼に適用し,圧力と温度の同時計測を行った結果の解析結果が報告された.富山県立大 学の坂村教授からは衝撃波風洞における計測に適したPSPの開発のレビューとその特性についての報告が なされた.また近年精力的に研究・開発を行っているPtポルフィリンの電解重合や自己組織化単分子膜 (SAM:Self-Assembled Monolayer)に関して,その特性の紹介がなされた.

これらの各研究機関で蓄積されたPSP/TSPのデータを収集し,圧力/温度感度,発光強度,発光/励起 スペクトルなどのデータベース化と標準化を進めることが提案され,了承された.

第2回研究会(於仙台市 平成26年10月30日,31日)

参 加 者:江上泰広, 浅井圭介, 三ツ石方也, 中北和之, 天尾 豊, 坂村芳孝, 松田 佑,

亀田正治(農工大),染矢 聡(産総研),小幡 誠(山梨大),山本俊介(東北大),

佐々木大介 (東北大), 杉岡洋介 (東北大), 服部秀平 (東大)

招聘講師:森 英男(九州大),半田太郎(九州大),沼田大樹(東北大)(計17名)

第2回研究会では、非定常測定を行う上で重要な要素の一つである「PSPの時間応答」と圧力と温度の同時計測を実現するための「複合塗料」について話題提供とそれに関する議論を行った.

-日目「PSPの時間応答」:招聘講師の半田教授から超音速混合促進流れ場へPSPを適用する試みについ て報告がなされた.また,キャビティによる二次流れに振動現象が重なった流れ場の現象(20-50kHz)を とらえるには現在最も高い応答性を有する陽極酸化被膜型PSP(AA-PSP)でも応答速度が不足しており, さらに複雑形状に適用できるスプレー型の高速応答PSPでこの高速測定を可能にする必要があるという問 題提起がなされた.

東京農工大の亀田教授よりは、多孔質被膜PSPの時間応答性の律速要因に関する理論解析が紹介された. 拡散支配の時間応答性理論の再整理を行い、ステップ応答、周波数応答いずれも拡散時定数 τ_D を使って定 式化できることが示された.また、色素の発光寿命 τ_{L0} がガス拡散の時定数 τ_D に比べて十分短い場合、 $\omega\tau_D=1$ となる位相遅れが -18° になることを用いて、拡散時定数 τ_D を求めることができることが示された. また、色素の発光寿命 τ_{L0} とガス拡散によるPSP出力の変化は、ボード線図上では、それぞれの影響の重ね 合わせとして表され、 $\tau_{L0}/\tau_D>0.1$ の場合、PSP出力の周波数応答性に対して、色素の発光寿命が顕著な影響 を与えるという知見が紹介された.

また、JAXAの中北氏からPSPの時間応答性について、需要の観点から提言がなされた.現在空力騒音 場の計測はマイクロフォンアレイを用いたものが主流であるが、1/20モデルで20kHz(実モデルの1kHz に相当)以下の低周波では空間解像度が低くなるため、この部分をPSPで置き換える需要があり、今後の 重要課題であるとの説明があった.また、ロケットや航空機モデルの空力振動流れ(Ma=0.7~0.95)に おいては200-5000Hz程度の振動がターゲットになるとの報告があった.さらに、東北大の杉岡氏と佐々 木氏からは、粒子混合高速応答PSPの開発状況と非定常感圧塗料の火星大気風洞の適用に関して報告が あった.同じく東北大の沼田助教からはリン酸浴で処理を行った高速かつ高輝度のAA-PSPの開発状況に ついて説明があり、応答時間1msと従来の硫酸浴によるAA-PSPの応答時間の10-25msと比較して一桁 高い応答性が実現されていることが示された.またこのAA-PSPの非定常衝撃波現象への適用例が紹介さ れた.

ニ日目「複合PSP」:まず招聘講師の九州大の森准教授より「重ね塗り」法による複合化手法について, 第1回の研究会で議論を踏まえた研究の進捗状況について紹介があり,今後の研究課題についても熱心な議 論が交わされた.

東北大の浅井教授からは複合PSPの開発について海外の事例を含めたレビューがなされた.感圧色素と 感温色素,さらに参照色素との組み合わせ例とその特性について詳細な報告があった.また近年,東北大 学で行われている模型が大きく移動する動的風洞試験の測定例とデータ処理の手法が紹介された.

名古屋大学の松田准教授からはインクジェット装置を用いたPSP・TSP複合塗料について紹介があった. インクジェット装置を用いてPSPとTSPをマイクロサイズのドットに物理的に分離して塗り分けることで、 複合時に生じていた色素間干渉の問題を解決する手法である.また,別々に塗布することでPSP,TSPそれ ぞれに適したバインダや溶媒を用いることができるというメリットもあるということが紹介された.愛知 工業大学の江上からは同様にインクジェット装置を用いた複合センサを陽極酸化被膜上に形成した高速応 答複合塗料について報告があり,作成時に用いる溶媒によってセンサの特性が変化する現象がみられたこ とを紹介された.これは溶媒が蒸発していく過程で色素がどう析出し表面に分布するのかが関係しており, この過程を制御することでより高感度,高輝度のセンサを作成できる可能性があるとの指摘があった.ま た,東北大学の三ツ石教授からは化学分野の視点から,ガス透過性を構成する溶解度と拡散係数がどのよ うに感圧塗料や感温塗料の特性に影響を及ぼすのかについて紹介され,各々の知見から盛んな議論がなさ れた.

第3回研究会(於小金井市 平成26年11月8日)

参加者:江上泰広,浅井圭介,三ツ石方也,中北和之,天尾 豊,坂村芳孝,松田 佑, 沼田大樹 (東北大),亀田正治 (農工大),小澤啓伺 (首都大),小幡 誠 (山梨大), 小栗一将 (JAMSTEC),坂上博隆 (JAXA),飯島由美 (JAXA),満尾和徳 (JAXA), 大嶋元啓 (富山県立大),森 英男 (九州大),半田太郎 (九州大),宗像瑞恵 (熊本大), 佐々木大介 (東北大),杉岡洋介 (東北大),長山剛大 (東北大),荒井義晴 (富山県立大), 小西翔太 (愛知工業大) (以上23名)

第3回研究会は「PSP/TSP技術のブレークスルーのための課題と応用展開対象」と題して公開で行われ た.まず、東北大学の浅井教授よりPSPの主要なターゲットの一つである、圧力変動の小さい低速・非定 常流れにおいて高精度測定を実現するために必要な技術要素について問題提起がなされた.これまで高速 応答型PSPとしてはアルミニウム基盤に陽極酸化処理を施すことで多孔化した表面に色素を吸着させた AA-PSPが用いられてきたが、材質や形状が制限されるため、今後はスプレー塗布可能な粒子混合型PSP の開発が必要であること、また測定精度向上のためには輝度と感度の向上、温度依存性の低減をどのよう に実現するのかがキーになるという問題提起がなされ、活発な議論が行われた、その他にも、実験装置や 後処理の観点から、強輝度の励起光源、高感度の光検出装置、取得画像の信号処理法の改善など全てが重 要な課題であるとの指摘がなされた、JAXAの中北氏の航空宇宙関連の顧客向けの風洞計測に携わる立場か ら、これまでの技術の積み上げにより、O(1Pa)の非定常圧力計測まで到達していること、今後はこの延長 線上として感圧塗料による騒音計測(Δp~0.1Pa)が課題であると報告された、第2回研究会でも議論され たが、航空機や自動車、高速鉄道など騒音低減は大きな問題となっているが、マイクロフォンアレイの空 間分解能は低く、PSPによる詳細な計測が重要となってくる。そのためにもPSPによるO(0.1Pa)以下の測 定精度の向上は、本研究会で取り組むべき重要な課題と言える。さらに東京農工大の亀田教授よりは非定 常計測PSPに用いられる多孔質バインダは相対湿度の変化による影響が大きいとの研究結果が示された、 これまで温度感度と考えられていたものは、相対湿度一定の温度感度に湿度感度が足し合わされたもので あり、相対湿度を用いて湿度感度を補正する方法が提示された。これまで相対湿度のPSP/TSP特性への影 響は見過ごされてきており、湿度の影響を受けやすい多孔質の非定常計測用のPSPの特性を評価する上で 重要な知見である。

第4回研究会(於名古屋市 平成26年11月28日)

参 加 者:江上泰広, 浅井圭介, 三ツ石方也, 中北和之, 坂村芳孝, 松田 佑, 染矢 聡 (産総研),

小幡 誠(山梨大), 亀谷知宏(鳥羽商船高専), 沼田大樹(東北大),

Markus Pastuhoff (KTH/東北大) (以上11名)

寿命法: PSPの主要な計測法には強度法と寿命法がある,日本や欧州では強度法が主流であるが,米国 では寿命法による計測が盛んになされている.寿命法は原理的に無風時の参照画像を必要とせず,位置ず れ,劣化,温度依存性がない等の利点が挙げられているが,実際には多くの問題点も指摘されている.ま ず東北大学の浅井教授から寿命法のレビューがなされた.光電子増倍管を用いた位相法や,カメラベース のtwo-gate, three-gate法の現状が示された.また発光寿命分布が膜厚や塗布法や測定中のコンタミに影響 されること,これらの影響をキャンセルするために,無風時の参照画像を用いてratio-by-ratioを取る対策 がなされていることが紹介された.また産総研の染谷氏からは蛍光体を用いた寿命法による温度測定事例 が示され,ワンショット測定によるデータ処理法について議論がなされた.

さらに名古屋大学の松田准教授からはヘテロダイン法を応用した高周波圧力変動の高精度計測について 話題提供があった.通常の非定常計測とは異なり計測対象と励起光の周波数の差で生じる「うなり」を計 測することで,高周波の現象を低周波で測定することができ,S/Nを格段に向上させることができるという ものである.

また、スウェーデン王立工科大(KTH)から東北大学にポスドクで滞在中のPastuhoff氏より画像取得後のデータ処理法について話題提供があった.これは光電子増倍管で取得した発光減衰の途中をSVD解析を利用してノイズ減算する手法である.Singular Value Decomposition(SVD)分解することで、ノイズだけと思われるモードを落としてデータを再構成することでS/Nを大きく向上させることができる.強度法では撮影枚数を多くすることができるので、より大きくノイズを減らすことができるということであった.これに対して時間方向にSVD解析が拡張できるとより良い結果が得られるのでは、という指摘がフロアからなされるなど活発な議論が行われた.

第5回研究会(於東京 平成26年12月26日)

参 加 者:江上泰広, 浅井圭介, 三ツ石方也, 中北和之, 坂村芳孝, 松田 佑, 天尾 豊,

沼田大樹 (東北大), 杉岡洋介 (東北大), 染矢 聡 (産総研), 満尾和徳 (JAXA),

- 亀田正治(東京農工大),小澤啓伺(首都大),小栗一将(JAMSTEC),
- 亀谷知宏(鳥羽商船高専)(以上15名)

感温塗料(TSP):第5回研究会は、温度計測に用いられる感温塗料(TSP)について議論を行った. TSPはPSPの温度補正のみならず、物体表面の温度分布や熱流束の計測にも用いることができる.また可 視光で計測可能であるため、赤外線カメラのような特別なカメラやレンズが必要なく、また水中にも適用 可能という利点を有している.

まず東北大学の浅井教授より, PSPとの組み合わせでも用いられる無機蛍光体のTSPについての概説が 紹介された.また愛知工業大の江上からはRu錯体とEu錯体を感温色素として用いたTSPの特性が示され た.それぞれのTSPにおいてポリマーバインダを変更した際の温度感度や発光強度,蛍光寿命の変化が示 し,そのメカニズムについて議論がなされた.また,首都大の小澤助教よりは、ドイツ航空宇宙センタ (DLR) 在籍時に行ったTSPを用いた極超音速風洞における熱流束(空力加熱率)の計測事例や,首都大に おける低速風洞における翼面上の横流れ渦による境界層遷移の可視化,熱電対の置き換えを狙った1MHz でのTSPによる温度測定の取り組みが紹介された.

さらに、中北氏よりJAXAにおける歴代のTSP開発とその特性が紹介された.このTSPは主にPSPと組 み合わせた複合PSPに用いる用途で開発されたものである.ローダミン、クマリン系統の色素など多くの 色素が検討されたが温度感度や劣化の観点から問題が多く、さらに短波長側で他の色素を探索中であると のことであった.名古屋大の松田准教授からは、Q-dotの一種であるZAISをポリジメチルシロキサンに混 合しキャストして作成したマイクロ流路を作成し熱流束を計測した事例と、気泡の沸騰時の熱流束計測に おいて赤外線カメラでは非常に困難な泡と温度の同時計測に成功した事例が示された.また産総研の染谷 氏からはエンジンの燃焼器の可視化試験を行い、エンジン、ピストントップの温度分布の時間分解計測が ±2°C程度の精度で測定できた事例が紹介され、高温域におけるTSPの可能性について議論がなされた.

第6回研究会(於東京 平成27年2月27日)

参加者:江上泰広,三ツ石方也,中北和之,松田 佑,坂村芳孝,亀田正治 (東京農工大),

小幡 誠 (山梨大), 小澤啓伺 (首都大)

招聘講師:沼田大樹(東北大)(以上9名)

PSP/TSP計測/評価に用いるハードウェア:第6回研究会はPSP/TSP測定や特性評価に用いるハード ウェアについて検討を行った.まず,招聘講師の東北大学の沼田助教より,東北大学で用いられている PSPの時間応答性を評価するための試験装置について話題提供があった.それぞれの周波数域に応じて, ソレノイドバルブを用いたステップ応答試験装置(~1kHz),音響共鳴管(~10kHz),衝撃波風洞(~100 kHz)を使い分けており,共鳴管では振幅と位相遅れ情報が得られ,第2回研究会で農工大の亀田教授より 示された理論式を用いて時間応答の特性が評価できる.衝撃波管は位相遅れ等の情報は得られないが,よ り急峻で大きな圧力差のステップ圧力変動が得られ,より高速域での評価が可能である.またセンサの特 性評価時に用いる高速度カメラなどの光検出器や励起光源についても議論が行われた.首都大の小澤助教 より高輝度LEDの紹介があり,その特性や光安定性など実験を通じて得られたデータが示された.また JAXAの中北氏より,大型風洞における風洞試験の生産性向上の観点から話題提供がなされた.光源の風洞 への設置時に注意すべき点や,LEDとキセノンランプの長所・短所など実用的な情報が示された.また, JAXAにおける計測自動・高速化の取り組みの現状についても紹介が行われた.また,東北大学の三ツ石教 授からは化学分野の観点から,溶存酸素センサの最新状況について話題提供が行われ,フッ素系高分子薄 膜の超撥水表面を活用した低酸素濃度域の感度向上法について詳細な説明が行われた. 機械工学分野の研 究者からは,非定常計測への応用の可能性について意見が出され,早速試験が行われることになった.こ のような早い対応が可能なのも多分野の研究者が一堂に会して議論を行うこの研究会の利点である.

2年目の予定と目標

2年目にあたる平成27年度は7回の研究会を予定している.1年目のこれまでの研究会の討論を踏まえて,改めて以下の3つ目標を設定している.これらの目標を達成するために精力的に研究会を開き議論を重ねていく予定である.

I. 感圧塗料による騒音計測

高空間解像度の騒音測定を可能にするO(0.1Pa)レベルの圧力変動を高精度で行うために、1年目に議論 された内容を踏まえたセンサと計測手法、補正法、画像処理法を用いた測定を行い、精度について検討を 行う. その上で騒音計測が可能なレベルの感圧塗料計測を実現するための問題点を改めて洗い出し、解決 方法の検討を行う.

2. サーマルマネージメントのための高精度温度計測

エンジンやタービン, 燃料電池をはじめとする多くの機器では, 更なる高効率化のためにサーマルマ ネージメントが不可欠であり, これらの内部における非定常熱現象の高精度温度計測が今後ますます重要 となる. 赤外線カメラなど他手法では測定困難な, 高速熱現象をはじめとする熱計測技術確立のために集 中的な議論を行う.

3. PSP/TSP 特性試験の標準化と特性データベースの構築

これまで各研究機関のそれぞれのやり方で行われていたPSP/TSPの感度,発光強度,時間応答,劣化試 験などの特性試験の標準化を行う.併せて,得られたPSP/TSPの特性試験の結果をデータベースとして広 く一般に公表する.これにより,PSP/TSP技術を導入しようとしている研究機関/企業が,標準化された 手順に従い行った特性試験結果をデータベースの結果と比較することで,自分たちの測定技術がどの程度 のレベルにあるのか判断する指標となり,技術の普及,発展にも貢献できると考える.

また、この研究会に参加しているメンバーが中心となって、可視化情報学会シンポジウム(2015年7月 21日-22日)及び日本機械学会流体工学部門講演会(2015年11月7日-8日)においてオーガナイズドセッ ションを予定している。

特定課題研究3

巨大負熱膨張材料を用いた革新的熱膨張制御技術の開発

竹中康司

研究代表者:竹中 康司(名古屋大学大学院工学研究科)

コアメンバー:東 正樹 (東京工業大学応用セラミックス研究所) 岡本佳比古 (名古屋大学大学院工学研究科)

扇澤 敏明(東京工業大学大学院理工学研究科)

- 小橋 眞(名古屋大学大学院工学研究科)
- 藤田 麻哉 (産業技術総合研究所グリーン磁性材料研究センター)
- 村上 恭和 (東北大学多元物質科学研究所)
- 森 茂生(大阪府立大学大学院工学研究科)

産業技術の高度な発達は、固体材料にとって不可避とも考えられる熱膨張すら制御することを求める. 例えば、代表的な材料である鉄は線膨張係数αが12ppm/Kで、これは長さ10cmの鉄棒が、温度1K上が ると1.2µm伸びることに相当する.一般的な感覚では僅かでも、nmレベルの高精度が求められる半導体 デバイス製造や、部材の歪が機能に深刻な悪影響を与える精密機器などの分野では、これでも致命的であ る.また、複数の素材からなるデバイスでは、構成素材それぞれの熱膨張の違いは、界面剥離や断線と いった深刻な障害を生むことがある.このため、プロセス、光学、計測、電子デバイスなどの産業分野、 さらには熱電変換・燃料電池のような次世代エネルギー・環境技術においても、熱膨張制御の強い要請が ある.

この特定課題研究は、我が国が主導した開発シーズである巨大負熱膨張現象を革新的熱膨張制御技術へ 発展させ、世界に先駆けて産業技術として確立することを目的とするものである。そのために、代表者の 主導のもと、国内随一の産業集積地に位置する名古屋大学を研究拠点に、固体電子物性、無機合成化学、 結晶構造学、材料組織学、樹脂ならびに金属の複合材料学など、様々な学術を結集させた新学術領域を創 成し、革新的な熱膨張制御技術を確立するべく、活動を行ってきた。

初年度にあたる平成26年度は、熱膨張制御をより大きな枠組みの中に位置づけ、より普遍的で学術的・ 社会的価値の高い研究へ展開する可能性を探ってきた.

第1回研究会(平成26年5月30日)

研究代表者の竹中¹¹やコアメンバーの東²¹が見出した巨大負熱膨張の背景には,固体中の電子が織りなす 多彩な状態相-電子相-の変態が存在する.すなわち,体積の大きな電子相と体積の小さな別の電子相の間 の相変態を起源とするがゆえに,従来の負熱膨張材料に比べて数倍から十倍に達する巨大な負熱膨張を実 現できた.このような「電子相制御」はこれまで,巨大磁気抵抗効果はじめエレクトロニクス材料の開発 につなげようとする視点で研究されてきた.本研究の取り組みの重要さは,電子相制御がエレクトロニク ス材料の開発に限定されるものでなく、体積や熱のマネジメントを実現する材料の開発にも強力な指針を 与える、との着眼にある.

この研究会では、この点に関して、新しい電子相の発見や理解、ならびに電子相制御に関して重要な業績をおさめた理論家と、水素マネジメント材料の分野で先駆的な研究を行っている実験家、合わせて3名の外部参加者からの積極的な提案も受けて、参加者により活発な議論を行った.これをもとに、今後イニシアティブをとってゆく分野として、「電子相制御による熱体積機能性材料の開発」を挙げ、コアメンバーを中心としたグループで推進してゆくとの結論を得た.

第2回研究会(平成26年10月17日)

熱膨張制御に象徴される熱と体積のマネジメントは社会的なニーズが極めて大きい.熱膨張制御の他, 例えば廃熱を発電等に有効活用するシステムや高効率低環境負荷の固体冷凍など,エネルギー・環境問題 をはじめ,社会が直面する諸問題の解決に,熱体積機能性材料の革新は不可欠である.また,熱機関の効 率が熱量Qと仕事pV(p: 圧力,V:体積)で決まるように,もともと熱と体積は不可分の関係にある.Q とpVの相関を究め,その機能向上を図ることは,内燃機関などのシステムでは当然のこととして行われて いる.材料機能の点で見ても,相変態に伴う体積変化と潜熱の関係など,その結びつきは深く本質的なも のである.

この研究会では、コアメンバー自身が行ってきた、負熱膨張、形状記憶効果、固体冷凍などの熱体積機 能に関する研究成果の発表に加え、熱整流や熱電変換、ならびに航空機等への利用可能な形状記憶合金の 開発などについて、それぞれの分野で顕著な研究成果をおさめている外部参加者2名の講演を行った.参加 者の間で、固体電子物性から、機能性材料、複合材料までの広い視点で、熱体積機能性材料の今後を展望 し、今後進むべき材料開発の方向性について議論した.

上記2回の研究会に加えて、コアメンバー間での議論を合計23回行った.これらの活動を通じ、熱体積 機能性材料の開発を推進する分野横断的学術領域を創成し、熱膨張制御材料・技術の開発をその取り組み の中に据えることがより大きなインパクトを持つ活動になり得ると考えた.目的を達するためにはコアメ ンバーの追加が不可欠と考え、当初のメンバー、竹中(固体物理学)、東(無機化学)、扇澤(樹脂材料 学)、藤田(無機材料学)、森(結晶構造学)の5名に加えて、新たに岡本(固体物理化学)、小橋(金属複 合材料学)、村上(材料組織学)の3名を追加した.

準備的実験研究:フラストレート反強磁性体の磁気体積熱量効果

「材料において不可分の熱・体積機能」というこの特定課題の主題を体現した課題として竹中と藤田によ り進められた.幾何学的フラストレーションという特徴的な反強磁性磁気相関を有する金属磁性体では, 磁気転移に伴って時として巨大な構造変化・体積変化が出現する.顕著な例が,竹中によって見出された 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の巨大負熱膨張[1]である.この顕著な磁気-構造相関の物理的起源を 明らかにするとともに,磁気-構造相関をベースに発現する負熱膨張や圧力熱量効果(barocaloric effect) 等の革新的な磁気機能を有する先端材料を創製することを目指している.

これまでの研究により、顕著な磁気体積効果を示す逆ペロフスカイト型マンガン化合物では、磁気転移 に伴う熱量効果も相当程度大きいことが見積もられており、例えば強磁性体であるMn₃GaC³⁾やMn₃SnC⁴⁾ などでは大きな磁気熱量効果が報告されている.しかしながら, Mn₃GaN系に代表される窒化物系では磁性は反強磁性であり,顕著な磁気体積効果により巨大な負熱膨張が出現しても,その熱量効果は外部磁場により引き出せるものではなかった.

この研究では、Mn₃GaNの反強磁性が体積で敏感に変化することを活用して、外場として圧力を用いる ことで、その巨大な熱量効果を引き出すことに成功した⁵⁾. Mn₃GaNの圧力熱量効果は、強磁性体で磁気冷 凍の作業物質として注目されているLa(Fe,Si)₁₃やMnAs_{0.7}Sb_{0.3}よりも大きく、これまで報告されたものの中 では最も大きな部類に入る.大きな圧力熱量効果が発生する起源に関して、Mn₆N八面体に由来する幾何学 的フラストレーションが大きな役割を果たしていると考えられる⁶⁾.つまり、フラストレーションにより常 磁性状態で短距離磁気相関エネルギーの利得が得られなくなると、電子エネルギーの利得を得るために格子 を収縮させる機構が働き、その結果、磁気転移に際しての体積効果ならびに熱量効果が増強されると理解で きる.常磁性状態での格子収縮は置換量*x*によりフラストレーションの強さを制御できるMn₃Cu_{1-x}Ge_xNの 系での詳細な格子定数の評価⁶⁾からも確認されている.

本研究の成果は、大きな熱量効果が期待されながら、反強磁性であるがゆえに、それを外部磁場により 引き出すことができなかった物質群にまで、固体冷凍作業物質の探索フィールドを拡げた点で画期的であ る.

文 献

- K. Takenaka and H. Takagi, "Giant negative thermal expansion in Ge-doped antiperovskite manganese nitrides", *Applied Physics Letters* 87 (2005) 261902.
- M. Azuma *et al.*, "Colossal negative thermal expansion in BiNiO₃ induced by intermetallic charge transfer", *Nature Communications* 2 (2011) 347.
- [3] T. Tohei, H. Wada, and T. Kanomata, "Negative magnetocaloric effect at the antiferromagnetic to ferromagnetic transition of Mn₃GaC", *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 1800.
- [4] B.S. Wang *et al.*, "Large magnetic entropy change near room temperature in antiperovskite SnCMn₃", *Europhysics Letters* 85 (2009) 47004.
- [5] D. Matsunami, A. Fujita, K. Takenaka, and M. Kano, "Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn₃GaN", *Nature Materials* 14 (2015) 73.
- [6] K. Takenaka *et al.*, "Magnetovolume effects in manganese nitrides with antiperovskite structure", *Science and Technology of Advanced Materials* **15** (2014) 015009.

特定課題研究4

制御・情報理論による生物システムのロバストネス解析と設計

津 村 幸 治

研究代表者:津村 幸治(東京大学大学院情報理工学系研究科·准教授)

コアメンバー:小林 徹也(東京大学生産技術研究所・准教授)

黒田 真也 (東京大学大学院理学系研究科・教授)

秋山 泰身 (東京大学医科学研究所・准教授)

- 舟橋 啓 (慶應義塾大学理工学部・准教授)
- 東 俊一(京都大学大学院情報学研究科·准教授)
- 井上 正樹 (慶應義塾大学理工学部)

招聘研究者:杉山 友規 (東京大学大学院総合文化研究科)

本研究会では、生物システムについて、「生物システムのハードウェアとしての制約=情報伝達の制約」 と「制御性能限界・ロバストネス」の定量的関係を解明することを目的とする.具体的には次の3項目の課 題解決を目指す.(1)情報伝達特性の解析:生物システムの数理モデルを用い、その物理的制約がもたら す情報伝達特性を理論的に解明する.(2)制御性能限界・ロバストネスの解析:(1)の結果と制御理論・ 情報理論・統計理論などを用い、生物システムの制御性能限界およびロバストネスの程度を定量的に明ら かにする.(3)生体システムへの応用:上記理論結果を具体的な生体システムに適用し、その有効性を検 証するとともに、生物システム制御の可能性を模索する.

研究組織は分野を超えた研究者から構成されている(津村・東・井上:制御理論・ネットワークド制御・ 分岐理論,小林:理論生物学,杉山:統計力学,舟橋:バイオインフォマティクス,黒田:分子・細胞生 物学,秋山:免疫学).研究期間中はクローズド・オープン研究会・OS等を開催し,議論を通して課題解 決を図る.以下は具体的活動内容.

第1回クローズド研究会(平成26年4月30日 東京大学 本郷)

出 席 者:津村幸治,小林徹也,黑田真也,秋山秦身,舟橋 啓,東 俊一,杉山友規

藤井雅史(東京大学大学院理学系研究科)

キックオフミーティングとして,第1回クローズド研究会が開催された.はじめに津村より,本研究会の 主旨・目的について説明があった.また本研究会をベースとして,メンバー同士の共同研究へと発展する ことも期待されるものと説明し,出席者から賛同が得られた.続けて年間計画・運営事務手続きについて 説明・確認がなされた.1年目についてはメンバーの研究内容の相互理解のため,各メンバーが時間をかけ て(1名あたり2時間)研究紹介し議論することとした.続けて全メンバーより1名あたり15分程度の簡易 な研究紹介が行われた.

第2回クローズド研究会(平成26年6月18日 東京大学 本郷)

出 席 者:津村幸治,小林徹也,黒田真也,秋山泰身,舟橋 啓,東 俊一,杉山友規 藤井雅史(東京大学大学院理学系研究科),他,学生7名

メンバーの秋山、小林が各2時間、それぞれの研究紹介を行った。各タイトルと内容は以下の通り、

<u>秋山:「T細胞による免疫識別機構の発生と破綻」</u>免疫システムの高い選択性について,またその機構の解明が基礎免疫学における重要な課題であるとの説明があった.特に適応免疫において重要な細胞の一つであるT細胞による自己一非自己識別が保証されるための機構について説明があった.<u>小林:</u> 「免疫系における数理モデリング」免疫関連の数理モデリングについて概説された.特に免疫細胞による分子認識,免疫細胞集団による免疫応答反応の統計モデルやデータ解析などの研究について紹介された.

第3回クローズド研究会(平成26年7月24日 東京大学 本郷)

出 席 者:津村幸治,小林徹也,黒田真也,秋山泰身,舟橋 啓,東 俊一,井上正樹,杉山友規 藤井雅史(東京大学大学院理学系研究科),他,学生3名

メンバーの黒田,津村が各2時間,それぞれの研究紹介を行った.各タイトルと内容は以下の通り.

<u>黒田:「シグナル伝達のシステム生物学」</u>限られた分子コードを用いた生体内情報伝達の仕組みの一つと して「時間情報コード」の考えについて説明があった.細胞レベルからの解析(ボトムアップアプローチ) と、マクロレベルのデータを用いた代謝系ネットワークの構築(トップダウンアプローチ)について説明 があった.<u>津村:「細胞集団のタンパク質濃度調節機構における情報量制約と制御性能」</u>細胞集団によるタ ンパク質濃度調整機構の制御性能に関する制御理論的解析について説明があった.数理モデルを用いた フィードバック系における情報量制約と実現できる制御性能との関係を示し、その制御性能限界について 解説された.

第1回講演会(第1回オープン研究会 平成26年9月18日 東京大学 本郷)

出 席 者:津村幸治,小林徹也,秋山泰身,東 俊一,杉山友規,井上正樹

招聘講演者:守屋央朗(岡山大学),望月敦史(理化学研究所),竹本和広(九州工業大学)

他, 一般参加者(出席者内訳 一般:19名, 学生:19名 計38名, 講演者:3名・コアメン バー:4名・メンバー:2名 以上総計47名)

本特定課題研究のオープンな講演会を開催した.本研究分野に関わるコミュニティの拡充を意図し,本 研究会のコアメンバー2名(小林,津村)と外部招待講演者3名(守屋,望月,竹本)による講演とした. また本会の告知を広く行った結果,制御工学,数理工学,生物学,医学等の分野から研究者・学生等47名 (講演者・コアメンバー含む)の参加があり,分野を越えた交流という目的の一つが達成できた.各講演時 間は小林,津村が各30分,招聘講演者の守屋,望月,竹本が各50分とした.各講演の概要は以下の通り.

小林:「情報と生命現象」数理生物学の観点とシステム生物学の広い見地から、生物システム解析に関する最近の研究成果が説明された.特に世代交代する複数種の生存過程に着目し、確率統計モデルによる分 布推定についての統一的な数理構造が解説された. 守屋:「細胞システムのロバストネスを測る」細胞の遺 伝子情報の摂動に対するロバストネスについて説明された. 具体的には、出芽酵母細胞へのプラスミド注 入による遺伝子摂動と、その後の細胞数・プラスミド数の変動を調べることによって、その影響を解析す

るという手法について解説された.<u>望月:「化学反応系の摂動応答をネットワークの形だけから決定する」</u> 生体内化学反応ネットワークの構造および促進性・抑制性の情報と、その反応系の摂動に対する感度およ び機能との関係について説明された.<u>竹本:「ネットワーク理論から捉える代謝・生態システムのロバスト</u> <u>ネス」</u>代謝ネットワークの構造に依存するロバストネスの解析と、隠れた部分ネットワークの、環境変化 に対するロバストネスに対する役割について説明された.<u>津村:「生物システムの制御性能と情報量制約</u>: <u>制御理論の観点から」</u>情報量制約下における制御問題の最近の研究結果と、遺伝子ネットワークにおける 制御機構の類似性について、また前者の考えに基づく生物システムの制御性能限界についての理論的解析 について説明された.

第4回クローズド研究会(平成26年12月3日 東京大学 本郷)

出 席 者:津村幸治, 黒田真也, 秋山泰身, 井上正樹, 杉山友規, 他, 学生3名

メンバーの井上,杉山が各2時間,それぞれの研究紹介を行った.各タイトルと内容は以下の通り.

<u>井上:「生体分子ネットワーク系における分岐現象とロバストネス」</u>分岐理論から細胞の初期化・分化の 現象,生体分子ネットワーク系の振動現象について説明された.また井上らが提唱するロバスト分岐理論 を用いた上記現象の定性的・定量的なロバスト性解析の手法について解説された.<u>杉山:「集団増殖におけ る熱力学構造」</u>表現型遷移を持つ生物集団の増殖過程における熱力学構造について説明された.具体的に は,集団増殖率が変分原理によって表され,それを用いることによって,環境変化に対する集団増殖率の 応答が表現型遷移の揺らぎから評価できることが解説された.

第5回クローズド研究会(平成26年12月24日 東京大学 本郷)

出 席 者:津村幸治,小林徹也,秋山泰身,東 俊一,井上正樹,杉山友規

藤井雅史(東京大学大学院理学系研究科),他,学生3名

メンバーの東が2時間の研究紹介を行った.タイトルと内容は以下の通り.

<u>東:「走化性制御器の性能解析:大腸菌とゾウリムシ,どちらが優れた制御器を持つのか?」</u>微生物の走 化性に関し,制御性能の解析が可能であることが説明された.具体的には,特徴的な大腸菌とゾウリムシ における,環境情報の非常に限られた取得能力および同様に限られた制御能力と制御性能の関係が明示さ れることが説明された.

第2回講演会(第2回オープン研究会 平成27年1月15日 東京大学 本郷)

出 席 者:津村幸治, 黒田真也, 秋山泰身, 東 俊一, 杉山友規, 井上正樹 招聘講演者:中茎 隆(九州工業大学), 大泉 嶺(東京大学)

> 他,一般参加者(出席者内訳 一般:16名,学生:14名 計30名,講演者:2名・コアメン バー:5名・メンバー:1名 以上総計38名)

本特定課題研究の2回目のオープンな講演会を開催した.本研究分野に関わるコミュニティの拡充を意図 し、本研究会のコアメンバー2名(秋山,黒田)と、外部招待講演者2名(中茎,大泉)による講演とし た.また前回同様,本会の告知を広く行った結果,制御工学,数理工学,生物学,医学等の広い分野から 研究者・学生等38名(講演者・コアメンバー含む)の参加があった.各講演時間は各人50分とした.講演 の概要は以下の通り.

秋山:「数理生物学による免疫システムの理解に向けて ~先ず隗より始めよ~」免疫系の仕組み・反応 モデルの検証の実際、特にT細胞に関する最近の研究成果が説明された。免疫系が有する選択性の仕組みを 説明するため,胸腺,髄質上皮細胞における講演者の提案する反応のモデルが紹介され,検証実験の概要, 観測データの意味、モデルの妥当性について説明された、黒田:「細胞内シグナル伝達の情報処理」細胞内 のシグナル伝達において、講演者の提案する「時間情報コード」の仕組みについての説明がなされた.特 に外生信号に対する持続的応答と一過性の応答の組み合わせにより、代謝系の所望の機能が実現されるこ とが説明された.また大規模な代謝系のシステム同定,シャノンエントロピーに着目した系のロバストネ スについて説明された. 中茎:「分子ロボットのための制御工学」乳がん細胞の持つリガンド特異的応答を 生み出すメカニズムを説明するモデルについて説明があった。一方、分子ロボティクスの開発プロジェク トについての説明があり、DNAコンピューティングにおける減算器の実現について説明があった. また大 規模な反応系の安定性をチェックする手法が紹介された.大嶺:「個体スケールから集団スケールへ:生物 個体群を統計力学的視点から見る」生物の個体数の推移を、確率分布と状態推移確率からなる推移モデル を用いて解析・推定する手法について説明があった.特に有限次元離散時間の推移行列モデルから,確率 密度の推移の連続時間経路積分モデルへ変換することにより、解析・推定問題が扱いやすい形式の問題に 帰着され、その結果から、例えば種の保存のための個体数調整や、病原ウィルスの蔓延のコントロールな どへの応用が可能であることが説明された.

計測自動制御学会 第2回制御部門マルチシンポジウム オーガナイズドセッション 「生物システムにおける情報と制御」(平成27年3月5日 東京電機大学 千住キャンパス) 出 席 者:津村幸治,黒田真也,秋山泰身,東 俊一,井上正樹,杉山友規

他,一般参加者

本研究会の活動内容を広く知らしめるため,計測自動制御学会制御部門主催のシンポジウムにてOSを企 画し,3名のメンバーによるチュートリアル講演を行った.各タイトルは以下の通り.「Selective regulation of homeostasis by temporal patterns of insulin」Shinya Kuroda (University of Tokyo),「大腸菌とゾウリム シ,どちらが優れた走化性制御器を持つのか?」東 俊一 (京都大学),「増殖過程における変分構造とそ の応用」杉山友規 (東京大学),小林徹也 (東京大学),津村幸治 (東京大学), 合原一幸 (東京大学).

第6回クローズド研究会 (平成27年3月27日 大阪大学バイオ関連多目的研究施設 (OLABB) 内 理化学研究所 生命システム研究センター (QBiC))

出 席 者:津村幸治,小林徹也,秋山泰身,舟橋 啓,東 俊一,井上正樹,杉山友規

岡田康志 (QBiC), 古澤 力 (QBiC), 高橋恒一 (QBiC), 他, QBiC研究員,以上総計約20名 当研究会研究テーマと密接に関連した研究組織である,QBiC生命システム研究センターの研究員と交流 すべく,合同の講演会および見学会を開催した.メンバー3名 (秋山,井上,杉山),QBiC研究員3名 (岡 田,古澤,高橋) がそれぞれ30分の研究紹介を行った.各タイトルと内容は以下の通り.

<u>秋山:「自己免疫疾患の発症を抑制する胸腺髄質上皮細胞の特性」</u>免疫系において,自己タンパク質に応 答するT細胞が除かれるという,自己免疫抑制に必要な胸腺髄質上皮細胞についての解説であり,胸腺髄質 上皮細胞における組織特異的遺伝子の,異所的発現の制御の機構について,最近の結果とともに説明され た.井上:「生体分子回路設計を目指したロバスト制御理論」ロバスト制御理論と分岐理論を用いて,生体 分子回路の設計論を開発する試みが紹介された.特に基本的な生体分子回路の組み合わせで,オシレーションやスイッチングなどの複雑な現象が保持される仕組みが説明され,さらに対象の現象の定量的なロ バスト性解析の手法について説明された.<u>杉山:「熱力学構造を用いた集団増殖率の解析</u>」表現型遷移を持 つ生物集団の集団増殖率を熱力学的視点から解析する方法が紹介された.特に集団増殖率が表現型遷移ダ イナミクスに関する大偏差関数を用いた変分原理の形によって表され,それによって環境変化に対する集 団増殖率の応答が評価可能であることが説明された.<u>岡田:「細胞内物質輸送の蟻の行列モデル」</u>細胞内物 質輸送における分子モータkinesinの中心的役割について説明された.特にkinesin分子が細胞内の様々な物 質を,それを必要とする細胞局所に正しく送り届ける機構のモデルと,観測データによる検証について解 説された.<u>高橋:「細胞シミュレーションの現状と計算生物学の将来</u>」ゲノム規模細胞シミュレーション技 術および1分子粒度細胞シミュレーション技術と応用事例が紹介された.また,シミュレーションによる ボトムアップモデリングと,機械学習や人工知能技術を用いたトップダウンモデリングとの組み合わせの 可能性と展望について説明された.<u>古澤:「大腸菌の進化実験を用いた表現型・遺伝子型の相関解析」</u>抗生 物質を添加した環境下での大腸菌の進化実験における表現型および遺伝子型の変化の解析を通して,適応 進化ダイナミクスが持つ性質について説明された.また免疫システムの計算機シミュレーションに基づき, 自己非自己のロバストな識別の可能性について解説された.

発表論文

本研究会での活動が部分的貢献を持つ次の論文を発表した.

Yuki Sughiyama, Tetsuya J. Kobayashi, Koji Tsumura, and Kazuyuki Aihara, Pathwise thermodynamic structure in population dynamics, *Phys. Rev.* E **91**, 032120 – Published 12 March 2015.

第7回豊田理研懇話会報告

地球温暖化を巡る最近の話題

住 明正

(国立環境研究所理事長)

1. はじめに

地球温暖化問題は、科学と政治が入り混じっている問 題のために、地球温暖化に関する議論をするときには、 ともすれば自分の都合のいいように科学的側面や政治的 側面の一部を切り取る議論が行われるきらいがあるの で、ここで、問題を簡単に整理しておきたい.

地球温暖化問題とは、(1)気候システムに関するエネ ルギーの収支.(2)気候システム内部のエネルギーの分 配(つまり、将来の地球の気候がどうなるのか)、そし て、(3)地球温暖化に対する社会の対応、すなわち、対 応する技術開発や社会システム開発,エネルギー問題, そして、炭素税などの制度の問題などの社会の在り方に 関する問題と分けることができる.(1)は、地球の気候 システム系全体のエネルギー収支の問題で、純粋に、物 理学の問題である. (2) は、気候システム系内部のエネ ルギーの分配の問題であり、システムの挙動の理解が不 可欠である. 従来は、自然科学的な要因のみを考えれば よかったが、最近では、人間社会も気候システムの重要 な要素であることが理解されており、その振る舞いをど のように理解するかが大問題となっている. さらに, 自 然のシステムについても、我々の理解が完全でないこと は言うまでもない.(3)は、科学的な理解に刺激されて 引き起こされる政治的・経済的・社会的な種々の課題で あり、それ自体は、地球温暖化があろうとなかろうと考 えなければならない課題が多く、その対応は、人々の利 害と理念とその時間スケール、空間スケールに強く依存 する.

ここで,気象学の立場を明確にしておこう.地球科学 の中には,個別の事実を集め記載し推論する学問分野も あるが,気象学では,自然現象を,物理的な法則性(質 量,運動量,エネルギーの保存則など)に基づき考える 立場をとっている.そして,理論の確立と実験,観測, データで検証,自然法則に基づく数値モデルを通して, 複雑系としてのシステム全体の挙動を表現する.

地球の気候システム系全体のエネルギーの収支に関し ては、大気放射学の理論体系と、実験室における分光学 データ、そして、人工衛星による観測が行われており、 温室効果気体による温室効果が存在することは明らかで ある(図1). 図中の上の曲線は、地表面温度(288K) に対応する黒体放射のスペクトルである.これに対し、



図1 地表面の放射スペクトルと大気上端からの放射スペクトル.

大気上端で観測された放射量が,その下のギザギザの曲線である.温室効果気体による吸収線の存在がわかる. これに対応する黒体放射として,255Kの黒体放射のスペクトルが示されている.地表面は288Kであるのに, 宇宙からみると,255Kの惑星に見える,すなわち,こ の差のエネルギーが,温室効果により,気候システム系 内部に閉じ込められているのである.

2. 気象と気候の違い

人間にとっては、その時どきの気象の印象が強く、ま た、時間が経過するにつれて印象が薄れてゆき、新しい 印象が上書きされてゆく、したがって、最近の日々の気 象現象の影響が強く残ることになる、猛暑が来れば、 「地球温暖化のせいか」という声が、そして、寒冬にな ると「温暖化は間違い」という声がマスコミに大きく取 り上げられる.ここでは、気象現象は、日々の現象であ るのに対し、気候は、長時間平均した場の特性であるこ とに留意してもらいたい、気候値に関する気象庁の定義 は、30年平均であり、このことからも気候値自体も変 化することは間違いがない、気候の変動には、自然の要 因に基づく様々な変動メカニズムが存在するし、短い時 間スケールの現象から、長い時間スケールの現象も存在 する.これらの全体を理解する必要がある.

その一例として、2014年の1月の例を挙げる.アメリ カ東海岸に猛烈な寒波が押し寄せ、ホワイトハウスか ら、「地球温暖化がなくなったわけではない」という メッセージが発表されたケースである.その時の月平均



図2 2014年1月の月平均地上気温の偏差(℃).

の地表気温偏差が図2に示してある.確かに,アメリカ 東海岸は,低温であるが,世界中を見て見ると,高温の 場所も数多くある.そして,この時の全球平均は,その 前の年よりも高かったのである.このように,局所的な 気象現象から,全球的な気候変動を議論する時には,よ くよく注意する必要がある.

気候変動に関しては、自然起源の気候変動が存在す る.人間活動による二酸化炭素の増加が無い時代昔で も、熱い夏も寒い夏も存在した.むしろ、人類の歴史 上、常に、気候変動が存在したといってよい.そこで、 よく聞かれる質問は、「今の異常気象は、地球温暖化の せいか?」という質問である.異常気象とは、30年に1 回程度起きる現象と定義されるが、同じ場所で、30年 に1回程度しか起きないとしても、世界中では、毎年、 毎年どこかで起きている.これだけ、情報網が発達する と、常に、どこかで異常気象が起きているという印象に なる.なお、異常気象は自然の現象であるであるので、 現在では、極端現象と呼ぶようになっている.

このような極端事象に関する地球温暖化の影響を調べ る手法として、イベントアトリビューション(Event Attribution)という研究手法が最近行われるようになっ てきた.基本的には、気象現象は確率分布していると考 えられ、この確率分布が、地球温暖化の影響でどのよう に変化したのかを推定する試みである。例えば、2010 年のロシアの猛暑の場合についてみてみると、観測され た猛暑はほとんど自然の変動と考えられるが、しかし、 確率的には、温暖化していなければほとんど発生しな かったとされる(発生確率が、0.6%から3.3%に増加し た).少なくとも、温暖化が続けば、このような猛暑の 起きる頻度が高くなる、ということはできよう.

IPCC 第5次報告書のまとめ

2013年の9月に, IPCC第1作業部会の第5次報告書 がまとめられた. すでに, 多くのところでその要約は語 られているので,ここでは,第4次から何が変わったの かについてふれておくことにしよう.

- (1)将来の温室効果ガス濃度の仮定(将来シナリオ) が,排出プロセスと切り離された.これは,排 出シナリオに依存しない濃度に基づき将来の気 候問題を考えることができる利点がある.
- (2) 二酸化炭素の累積排出量と気温上昇の関係が示 された(図3).
- (3) 2000年代の気温上昇の鈍化に関する説明が加え られた(後のハイエータスの節を参照のこと).
- (4) 21世紀末の予測だけでなく、近未来の予測も加 わった。
- (5) 新しい知見と気候モデルの進歩により,不確実 性の低減が進んだ.
- (6) Referenceの扱い,秘密保持が厳格になった
- (7) 不確実性の取り扱いが厳密になった.

この中で,(2)は、今回特に強調された点である.どんなシナリオなどに依存せず、今まで排出してきた二酸 化炭素の総量で気温上昇が決まるのだから、とにかく削



図3 1870年以降の累積総排出量と気温偏差の関係

減を急がなければならない,という主張をする人もいれ ば,累積排出量が問題になるのだから,当面はそれほど 厳しく削減しなくても,将来,新技術に基づき削減すれ ばよい,という楽観的な主張も存在する.一つの図か ら,解釈は,両極端に分かれるのである.

4. ハイエータスについて

2000年以降,気候モデルが予測するように,地表気 温が増加しなくなった(図4).そこで,この現象をハイ エータスと呼んでいる.この原因としては,いろいろな 可能性が議論されているが,筆者は,10-20年程度の時 間スケールを持つ自然変動が温暖化のトレンドに重なっ ているのであろうと考えている.その理由としては,海 面付近の水温は,上昇していないもの,海洋中の700m から2000mまでの蓄熱量は継続的に上昇し,近年,そ の上昇の速度が上がっているからである(図5).地球の 気候システム系全体としては,継続的にエネルギーが 入っていることは人工衛星の観測から明らかになってお



図4 緑色は、IPCC AR5に使われたすべての気候モデルによる 気温の上昇曲線.平均が青色で与えられている.黄色は、 AR4に用いられた気候モデルによる気温の上昇曲線で、平均 が赤色である.黒色は、観測値である.



図5 海面水温(紫色)と,700-2000mの海洋中の蓄熱量(赤)の 時間変化.

り、この熱が、以前より多く、海洋の内部に運ばれた結 果であろうと考えている、そして、このプロセスが正し く気候モデルの中で反映されていないから、ハイエータ スが正しく表現されないと考えられている。

実際,現在,観測されている海面水温を与えれば,大 気モデルは,現在の気温の分布を相当程度正しく再現す る.気候モデルが,ハイエータスを再現できていないの は,現在の海面水温の再現に失敗しているからであり, そこの改善に向けて,多くの努力が払われている.

5. IPCC-WG2 AR5について

第2作業部会の報告書では、多くの懸念が示された. それらを列挙すると、(1)海面上昇・高潮被害などのリ スク、(2)大都市部への洪水被害、(3)極端現象によ るインフラ等の機能停止、(4)熱波などによる脆弱層へ の死亡・疾病リスク、(5)食料安全保障のリスク、(6) 農村部の生計・所得損失のリスク、(7)海洋生態系の損 失リスク、(8)陸域・内水生態系のサービス損失リスク などとなる.

そして、その懸念の理由として、(1)脅威にさらされ ている独特な生態系や文化等のシステム、たとえば、北 極海氷システムやサンゴ礁に変化が起きる,(2)極端な 気象現象による気候変動関連リスク、たとえば、熱波や 豪雨,洪水などが起きやすくなる可能性が高い,(3)影 響の分布が一様ではない、不利な条件の人々や地域ほど リスクは大きい、(4)世界総合的な影響、とくに、生物 多様性や世界経済への影響は、3℃を超えると深刻にな りそう、(5)大規模な特異現象、とくに、急激かつ不可 逆な現象が起きたらどうする, ということを挙げてい る. 最後の懸念の理由は, 'Tipping Elements と呼ばれて おり、ある温度を超えると引き起こされる地球システム の質的な変化を意味している. 例えば、グリーンランド 氷床融解が不安定化して、海面上昇が数メートルに及ぶ 事態が発生しないだろうか、という懸念である.これに 対しては、(1)「2℃」程度でトリガーされる可能性が あるが、不確実性が大きい、(2) すべて融けると海面が 7m上昇するが、1000年以上かかる、(3) 現在世代に とって致命的ではないかもしれないし、将来も適応でき ないと決まったわけではない、(4)そのような地球の異 変を人類が引き起こすこと自体が許されない. というよ うに多様な意見が存在し、合意に至るのは至難の技であ る.いずれも懸念であり、すべての人を納得させること は困難なのである.

6.まとめ

ここで、今までの話をまとめてみる.まず、将来の気 候が温暖化してゆくことは確かであると思われるし、ど のような影響があるかについては徐々に明らかになって ゆくと思われる. そこでは,科学の進歩に期待を持って いただきたい. 自然変動と気候トレンドの違いを意識し て考えることも重要である.

しかしながら、人間の振る舞いは合理的ではない. 社 会は、人々は、「目先の利害」により動きがちであり、 それが,人間というものである.それを非難しても仕方 がない.「目先の利害」を満足させつつ,長期の目標を 満たす社会的な仕組みを考えだす必要があろう.いずれ にせよ,「言うは易く,行うは難し」という諺を肝に銘 じて,一歩一歩進むしかないのである. 第8回豊田理研懇話会報告

インフレーション理論 ― 観測的実証への期待

佐藤勝彦

(自然科学研究機構長)









ガモフのビッグバン理論の問題

- 1. 宇宙は、物理学が破綻する時空 の「特異点」から始まる。 一神の一撃からはじまった?-
- 2. なぜ火の玉として始まるのか?
- 3. 銀河や銀河団など宇宙構造の起 源を説明できない。
- 平坦性問題(どうして曲がっていな いのか)、一様性問題(どうして、ど こも同じ姿のか)・・・

インフレーション理論

旧来のビッグバンモデルの困難・問題を解 決するために、1980年頃、素粒子の理論 に基づき、佐藤やグース等によって提唱さ れた理論。

キーワード: 真空のエネルギー 真空の相転移

















インフレーション理論は 初期宇宙の標準パラダイムとなった

宇宙マイクロ波背景放射 (パワースペクトルの一致、および指数、as~1、揺らぎのガウス性)

大構造観測と形成シミュレーションの一致、

暗黒物質、暗黒エネルギーの観測(宇宙は平坦)

など観測からの支持を受け、モデルが確定して いないにもかかわらず、インフレーション理論は、 初期宇宙の標準的パラダイムとなった。



インフレーション理論を強く支持す る最初の天文学的観測

米国、NASAの打ち上げた 宇宙背景放射観測衛星(COBE)による インフレーションの仕込んだ、銀河団な ど宇宙構造の種の発見









インフレーション時代を 直接観測できないのか?

 火の玉宇宙を創ったインフレションの時代を 重力渡一時空のさざなみ一を使うと 直接観測できる!

超高温の宇宙初期は電磁波(光や電波)に対して 不透明なので見えないが、 重力波に対しては透明なので、直接見ることがで きる。









DECIGO 日本の人工衛星計画



21世紀中には、 宇宙の始まり、 インフレーション時 代を直接重力波 で観測することが 可能となるであろ う。





天の川銀河ダストによる観測への影響 私たちは天の川銀河の中に住んでいるので、銀河の外を観測するとき、内側にある ダストの影響を受ける。



赤外線で見た天の川銀河全天図 ダストの多いところ、銀河円盤が輝いている。 銀河円盤の外でも埃の影響を受ける。







Planck衛星のダスト偏光観測による磁場の方向分布図



・BICEP2はPlanck衛星によるダストの観測に基づき、解析したが、それは古いものだった。 ・あたらしいダストのデータも公表されたが、BICEP2の領域は未発表。すべて公表されれ ばBICEP2はじめ地上観測グループも用いることができる。 ・この10月にPlanck衛星の新しい解析結果も発表される。



今後の観測への期待 Planck衛星の10月の最終解析結果発表? 0.1 0.1 c.2 追認?もしくは否定? もくは小さな値で発見 r~0.05? 地上観測は30余のグループが進めている。 極めて過剰競争分野。ACTPel, CLASS, ABS,SPT, POLARBEAR(KEK 羽澄など)グループなど高エネルギー 分野の凄腕を持った研究者が参入 ~数+億円程度 B-モード観測専用人工衛星観測計画 LiteBIRD(r~0.001の感度で全天観測)も期待










ビッグバン、インフレーションの 瞬間を重力波で写真に撮る!

•B-モード観測専用衛星、LineBIRD (KEK 羽澄) や 重力波検出衛星、DECKGOやLEAA などが先駆けとな り、宇宙開闢の瞬間も直接重力波観測によって描き 出されるに違いない。





Bモード偏光偏光観測によって、 宇宙の始まり、インフレーション時 代が見えて来た。

他のグループの観測による検証 が必要だが、1年内には確定す るのではないか?

さらにインフレーション観測専用 衛星、ライトバード(LiteBIRD) によって、インフレーションがいか に起こったかより細かな情報が得 られるであろう。

次の課題は、直接重力波 観測によって、宇宙の始 まりを観測し、インフレー ション理論の機構を明ら かにすることである。



第9回豊田理研懇話会報告

素粒子科学の産業利用

ラジオグラフィー・元素変換・核融合

永嶺謙忠

(理化学研究所・カリフォルニア大学・高エネルギー加速器研究機構)

1. はじめに;産業利用のための素粒子の特性

素粒子は物質の究極の構成要素であり、クオークとレ プトンがあり、レプトンには電子、ミュオン、ニュート リノがある.この報文では通常には安定に存在せず、加 速器や宇宙線で創りだせるミュオンについて、その産業 利用を考える事とする.

ミュオンは正負の電荷を持つ二種類の粒子があり,正 ミュオンと真空中の負ミュオンの寿命は2.2マイクロ秒 で,質量は陽子の1/9倍・電子の207倍である.GeVを 越す高エネルギーミュオンが宇宙線として地表に弱い強 度で飛来し,MeV程度以下の低エネルギーミュオンは 150MeV以上のエネルギーの陽子等の粒子加速器を用い て大量に作ることが出来る.

産業利用のためには、ミュオンが持つ次の特性が用い られる.

- 透過性が良く、エネルギーを変えると止まる位置 をnmからkmまで調節できる。
- 物質中のスピン偏極正ミュオンは放出陽電子測定 で原子レベルの磁気プローブ(磁針)となる.
- 3) 負ミュオンを物質中に止め、ミュオン原子(後述) X線測定で元素分析が出来る.
- 4) 負ミュオンを原子番号Zの元素物質中に止め原子 番号が一つ低いZ-1元素に変換する事が出来る.

これらの特性で様々な科学研究が行われている[1]. ここでは,主として1)と4)を扱う.

2. 宇宙線ミュオンラジオグラフィーの産業利用

宇宙線として地表に飛来するミュオンは,手のひらに 毎秒1個程度の強度しかないが,エネルギーが高く,火 山体や大型産業機器を透過出来る.また電荷があるので 経路を同定しやすい.図1の様に,複数の位置敏感検出 器を使って,透過強度減衰型のレントゲン写真(ラジオ グラフィー)が可能で内部探索が出来る.これまでに, 火山体山頂近辺のマグマ状態[2],溶鉱炉断熱炭素壁の 摩耗状態[3],原子炉内燃料棒状態[4]等の観測が行われ た.

複数のラジオグラフィー装置を,調べたい物体の前後 に配し(図2),物体を通過する際の経路の変化を測るこ



図1 宇宙線ミュオンで溶鉱炉の内部を探索[3]. 実験の様子(左):2面の位置敏感プラスティック検出器で ミュオンの経路を決め、溶鉱炉の何処を通過したかを決め、 通過点ごとの強度減衰を測る.透過強度の測定結果(中).解 析で得られた中央部の密度分布(右).



図2 宇宙線ミュオンの物体(赤色)内の散乱を観測し、物体の内部を探索する原理図. 物体の前後に経路決定能力を持つ検出器(緑色)を置き、物体の各点での散乱する角度を測る.この測定では、分厚いコンクリート(灰色)の中にある物体(淡赤色)の内部探索を行っている.

とで,新しい内部探索が出来る.数m程度の物体に使 え,元素分析が可能である[5].コンテナの安全検査, 橋梁・高速道路の健全性検査に利用できる.

3. 負ミュオンによる元素変換と産業利用

物質中に止められたミュオンは、主として、周囲の原 子と電磁相互作用をするため、正ミュオンを軽い陽子、 負ミュオンを重い電子と考えて、ミュオンの物質中での 挙動を理解できる.1MeV程度以上のエネルギーを有す る負ミュオン(重い電子)を物質中に注入し静止させる と、次の現象が起こる.

1) 負ミュオンは、周辺電子をくぐり抜け原子核に近 づき、原子核周辺に小さい原子(ミュオン原子)の高励

213

起状態をつくる.2) 負ミュオンは、ミュオン原子内遷 移を経て、1ナノ秒以下の時間で、基底状態に達する. 原子番号Zのミュオン原子基底状態の半径はZに反比例 し、⁹⁹Tcでは、6.30×10⁻¹³cm.3)原子核半径は、質量 数と共に増大し、⁹⁹Tcでは原子核半径≅ミュオン原子基 底状態半径となる.核内陽子と負ミュオンとの間で働く 弱い相互作用により、ミュオンの核吸収反応が起こる. 負ミュオンの自由崩壊と競争するが、Caより重い核で は核吸収反応が主体.4)ミュオン核吸収反応に続いて、 励起核状態から中性子等の粒子放出が起こり、負の電荷 が付加される(Z-1)への原子核変換・元素変換反応が 起こる[1].

この負ミュオン核変換法を大々的に展開し、以下に示 す産業利用を可能にするためには、超大強度負ミュオン を生み、巨視的な物体変換を実現する必要がある.エネ ルギー1GeV電流値10mAの巨大陽子加速器に加えて、 図3に示す大型超電導ソレノイドを用いた、高効率負 ミュオン発生装置が必要になる.

最重要な元素変換課題は原子炉からの放射性廃棄物処 理である.地層処分以外に方法があるであろうか.現時 点で唯一の方法は,加速器駆動中性子処理(Accelerator Driven Systems; ADS)である[6].1GeV10mA(10MW) の巨大加速器陽子を重核にあて破砕中性子を発生させ, 速・熱中性子に変え,超ウラン元素廃棄物(マイナーア クチニド,MA)や核分裂性核を核分裂させ,MA処理 とエネルギー生産を行い,加速器の運転を維持する.然 しながら,この方法では⁹³Zr,⁹⁹Tc,¹²⁹I,¹³⁵Cs等の長寿命 核分裂核(LLFP)の処理は難しいと考えられている.

ミュオン核変換法による放射性廃棄物処理が実現する と次の特徴・利点がある.1)効率よく(Z-1)元素核が



図3 超高強度負ミュオン発生装置;鳥瞰図(上)断面図(下). 左から輸送される1GeV10mA陽子ビーム(赤色)が50cm厚炭素標的(黒色)を通過する際にパイオン(黄色)を発生し, 飛行中にミュオン(緑色)に変わり,元素変換用標的(赤色) に衝突する.全体は磁場10Tボーア径12cm長さ12mの超電 導ソレノイド内に置かれ,パイオン・ミュオンを閉じ込める.

生成でき,他の元素核への生成は極めて低い.LLFPの 全てについて陽子奇数核が偶数核となり安定化する.混 入する安定核は安定のままで,複数回のミュオン反応が 起こっても問題ない.2)化合物へのミュオン原子生成 は構成原子の原子番号乙に比例して起こる[1]ので,F, N,O,Cl化合物がそのまま使え化学分離作業が軽減でき る.3)放射線防護はパイオン/ミュオン生成標的の近 辺のみで良い.4)超高強度負ミュオンが実現すれば, 全てのLLFPは数年で処理できる.

ミュオンは加速器陽子の高エネルギー部で生じ、破砕 中性子は低エネルギー部まで生じるため、ミュオン核変 換法と中性子 ADS との複合型の廃棄物処理が可能であ る. MA処理と加速器エネルギーを中性子が、LLFP処 理をミュオンが受け持つ方式が考えられる.

4. 負ミュオンが触媒する核融合による エネルギー生産

負ミュオンを2重水素(d)と3重水素(t)の混合系 に入れると、図4に示すミュオン核融合サイクルが起こ る[1]. 先ず小さな(水素原子の207分の1)原子が出来 て、dからtへの移行をへて、共鳴的に(dµ)分子イオ ンが出来る. その分子が小さいため、ps程度の短時間で 核融合が起き、中性子、アルファと負ミュオンが放出さ れる. その負ミュオンの大半は自由になり、負ミュオン の寿命(2.2マイクロ秒)の間に、次々と連鎖的に100 回以上核融合を起こす. 僅かの(0.7%程度)負ミュオ ンが中性子と同時に放出されるアルファに付着される. 付着されたミュオンの一部Rは減速中に電離し次の核融 合に加わり、それ以外がアルファ付着率ωsとなり、これ がエネルギー生産性の上限をきめる.

核融合回数 Y_nの最高値は、液体D-T中でミュオン1個 当たり130回の核融合が起こり、エネルギー生産 2.3GeVに対応する.一方ミュオン1個作るのに要する エネルギーは約5GeVであり、ブレークイーブンに到達 していない[7].ブレークイーブンであるミュオン1個当 たり300回の核融合回数に今一息となっている.次の様 な進展が考えられる.

負ミュオンの静止位置で起こる連鎖的核融合の空間的 構造は、2重水素中の荷電粒子の飛程から考察すること が出来て、図5の様になる.連鎖的核融合は直径0.2μm の領域内で起こる.その領域からアルファ粒子は直径 120μmの領域に発生される.僅かに発生する (μα)⁺イ オンは直径480μmの領域に放出される.

パルス状ミュオンビームがマイクロビーム化され, D-T 標的中の500 μ mの領域に,同時に(ミュオンの寿命2.2 μ sより十分短い時間間隔に),負ミュオンが多数個存在 する(1.5×10⁴ μ ⁻/cc/pulse以上)様になると,核融合1回 ごとに100個以上放出されるアルファ粒子が,ほぼ全領



図5 (左図) DTミュオン核融合の空間構造(単位はμm)連鎖的核融合が続く限り、0.2μmの領域で起こり、その周囲半径60μmの領域にアルファが放出される.アルファ付着現象が起きると、(μα)⁺原子は半径240μmの領域に放出される.
 (右図) 500μm程度の狭い空間領域に負ミュオンを止め、高密度にミュオン核融合を起こした場合の空間構造の想像図.

域に発生される (図5右). そのアルファ粒子分布の直径 120 μ mの球の中では、D-T系が高温プラズマ状態にな る. 高温プラズマ状態中の ($\mu\alpha$)⁺イオンは、イオンとして の電離的エネルギー損失に比べ、イオンの衝突解離現象 (($\mu\alpha$)⁺→ $\alpha^{++}+\mu^{-}$) が優先的に起こる事が知られている [7]。この $(\mu\alpha)^+$ イオンの高温プラズマ中の解離現象が, 全領域で起こるため、 $(\mu\alpha)^+$ イオンから負ミュオン μ^- が 再生され、ミュオン核融合連鎖反応が継続・増大される.

先の超高強度負ミュオンビームを実現し,DT標的に 導入しDTミュオン核融合を行わせると、200eV以上の 高温プラズマ状態密度は液体水素密度4×10²² (cm⁻³) 近辺となり、($\mu\alpha$)⁺オンの解離が先行する. 従ってR=1, $\omega_s=0$ に近くなる. このとき Y_n は600/ μ^- , エネルギー生 産は10.6GeVとなり、ブレークイーブンが到達される 可能性が出てくる.

5.まとめ

宇宙線ミュオンラジオグラフィー法は、何処でも、何 時でも使うことが出来るので、今後益々産業利用の道が 開けるであろう.近い将来、超高強度加速器負ミュオン を実現し、原子力産業の基本問題に貢献できる.新しい クリーンエネルギーの生産や放射性廃棄物処理が可能に なる.この報文では触れなかったが、スピン偏極正ミュ オンの微視的磁針は、高温超伝導体・電池材料・スピン トロニクス物質などの物質産業の発展に貢献し続けよ う.

References

- K. Nagamine, "Introductory Muon Science", Cambridge University Press, (2003) 1-208.
- [2] H. Tanaka et al., Nucl. Instr. A575 (2007) 489.
- [3] K. Nagamine et al., Proc. Jap. Academy 81B (2005) 257.
- [4] H. Fujii et al. Prog. Theor. Exp. Physics (2013) 07C01.
- [5] C.L. Morris *et al.*, *AIP ADVANCES* **2**, (2012) 042128.
- [6] C.D. Bowman, Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 48 (1998) 505.
- [7] K. Nagamine, in *Energy Technologie*, ed. K. Heinloth, (2005) Springer-Verlag, 555-598.

発 表 者	掲 載 誌	題名
D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, M. Uruichi, K. Yakushi, A.F. Shevchun, H. Yamochi, G. Saito, R.N. Lyubovskaya	Chem. Eur. J. 20 (2014) 7268-7277	Metallic and Mott insulating spin-frustrated antiferromagnetic states in ionic fullerene complexes with two-dimensional hexagonal C_{60} packing motif
M. Ishikawa, Y. Nakano, M. Uruichi, A. Otsuka, K. Yakushi, H. Yamochi	Euro. J. Inorg. Chem. (2014) 3941-3948	Structural and Physical Properties of $(EDO-TTF-Cl)_2XF_6$ (X = As, Sb): Geometrical Aspects for Monosubstituted EDO-TTF (EDO-TTF=4,5-ethylenedioxytetrathiafulvalene)
T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, A. Nakao, A. Fukaya, R. Kato, K. Yakushi	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 83 (2014) 053703 (5 pages)	Property of the valence-bond ordering in molecular supercon- ductor with the quasi-triangular lattice
H. Itoh, K. Itoh, K. Goto, K. Yamamoto, K. Yakushi, S. Iwai	<i>Appl. Phys. Lett.</i> 104 (2014) 173302 (4 pages)	Efficient terahertz-wave generation and its ultrafast optical mod- ulation in charge ordered organic ferroelectrics
T. Ishikawa, Y. Sagae, Y. Naitoh, Y. Kawakami, H. Itoh, K. Yamamoto, K. Yakushi, H. Kishida, T. Sasaki, S. Ishihara, Y. Tanaka, K. Yonemitsu, S. Iwai	Nat. Commun. 5 (2014) 5528-5533	Optical freezing of charge motion in an organic conductor
K. Takauji, R. Suizu, K. Awaga, H. Kishida, A. Nakamura	J. Phys. Chem. C 118 (2014) 4303-4308	Third-Order nonlinear optical properties and electroabsorption spectra of an organic biradical, [Naphtho[2,1-d:6,5-d']bis ([1,2,3]dithiazole)]
T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura	J. Phys. Chem. C 118 (2014) 21671-21681	Synthesis and photophysics of quaterrylene molecules in single- walled carbon nanotubes: Excitation eEnergy transfer between a nanoscale cylinder and encapsulated molecules
T. Koyama, A. Nakamura, H. Kishida	ACS Photonics 1 (2014) 6555-6661	Microscopic mobility of polarons in chemically doped polythio- phenes measured by employing photoluminescence spectroscopy
Y. Nakamura, N. Yoneyama, T. Sasaki, T. Tohyama, A. Nakamura, H. Kishida	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 074708-1-5	Magnetic Raman scattering study of spin frustrated systems, κ -(BEDT-TTF) ₂ X
K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 053701-1-4	Theory of Pairing Assisted Spin Polarization in Spin-Triplet Equal Spin Pairing: Origin of Extra Magnetization in Sr_2RuO_4 in Superconducting State
K. Miyake, S. Watanabe	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 061006-1-10	Unconventional Quantum Criticality Due to Critical Valence Transition
A. Tsuruta, H. Hyodo, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 063706-1-4	BCS-BEC Crossover in Two-Dimensional Attractive Hubbard Model under Magnetic Field
A. Tsuruta, S. Imamura, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 094603-1-19	Ginzburg-Landau Formalism for 2 <i>n</i> -Body Condensation

論文リスト (平成26年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
S. Watanabe, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 103708-1-5	T/B Scaling in β -YbAlB ₄
S. Watanabe, K. Miyake	J. Phys.: Conf. Ser. 592 (2015) 012087-1-7	Wide Quantum Critical Region of Valence Fluctuations: Origin of Robust Quantum Criticality in Quasicrystal Yb ₁₅ Al ₃₄ Au ₅₁ under Pressure
M. Morinaga, H. Yukawa, H. Nakai	The DV-Xα Molecular- Orbital Calculation Method, Eds. T. Ishii <i>et</i> <i>al.</i> , Springer (2015) 183-213	Energy Expression of the Chemical Bond Between Atoms in Hydrides and Oxides and Its Application to Materials Design
M. Morinaga	Transactions on GIGAKU 2 [1] (2014) 02001/1-7	Electronic Approach to Alloy Design
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 石川敦之, 中井浩巳	DV-Xα研究会会報 27 (2014) 55-58	原子化エネルギーから見た高圧下でのシリカの相転移と化学結合
A.A. Belik, T. Yamauchi, H. Ueda, Y. Ueda, H. Yusa, N. Hirao, M. Azuma	J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 074711/1-3	Absence of Metallic Conductivity in Tetragonal and Cubic $PbVO_3$ at High Pressure
F. Du, Y. Hirata, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Ueda, K. Ohgushi	<i>Phys. Rev. B</i> 90 (2014) 085143/1-6	Doping- and pressure-induced change of electrical and magnetic properties in the Fe-based spin-ladder compound BaFe ₂ Se ₃
O. Janson, G. Nénert, M. Isobe, Y. Skourski, Y. Ueda, H. Rosner, A.A. Tsirlin	<i>Phys. Rev. B</i> 90 (2014) 214424/1-11	Magnetic pyroxenes $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ and $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$: Dimensionality crossover in a non-frustrated $S = 3/2$ Heisenberg model
T. Baba, T. Yamauchi, S. Yamazaki, H. Ueda, M. Isobe, Y. Matsushita, Y. Ueda	J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 024718/1-7	Charge Order Induced by Cation Order in δ -Ag _{2/3} V ₂ O ₅
D. Ootsuki, N.L. Saini, F. Du, Y. Hirata, K. Ohgushi, Y. Ueda, T. Mizokawa	<i>Phys. Rev. B</i> 91 (2015) 014505/1-4	Coexistence of localized and itinerant electrons in $BaFe_2X_3$ (X = S and Se) revealed by photoemission spectroscopy
N.V. Long, Y. Yang, C.M. Thi, T. Nann, M. Nogami	Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 456 (2014) 184-194	Ultra-High Stability and Durability of Iron Oxide Micro- and Nano-Structures with Discovery of New Three-Dimensional Structural Formation of Grain and Boundary
Y. Cao, J. Zhang, Y. Yang, Z. Huang, N.V. Long, M. Nogami	<i>J. Nanosci. Nanotechnol.</i> 14 (2014) 1194-1208	Controlled Synthesis of Porous Platinum Nanostructures for Catalytic Applications
N.V. Long, Y. Yang, C.M. Thi, B.T. Hang, Y. Cao, M. Nogami	Colloid Polymer Sci. 293 (2014) 49-63	Controlled synthesis and characterization of iron oxide micro- particles for Fe-air battery electrode material
N.V. Long, C.M. Thi, Y. Yang, Y. Cao, H. Wu, M. Nogami	<i>Recent Palents on</i> <i>Nanotech.</i> 8 (2014) 52-61	Synthesis and Characterization of Fe-Based Metal and Oxide Based Nanoparticles: Discoveries and Research Highlights of Potential Applications in Biology and Medicine
N.V. Long, T.M. Cao, M. Nogami	<i>Current Phys. Chem.</i> 4 (2014) 173-194	The Recent Patents and Highlights of Functionally Engineer- ed Nanoparticles for Potential Applications in Biology, Medicine, and Nanomedicine

論文リスト (平成26年度分)

	100 dtb - 21	/.
発表者 	揭載誌	題 名
N.V. Long, M. Yuasa, T.M. Cao, Y. Cao, Y. Yang, T. Nann, M. Nogami	<i>RSC Adv.</i> 4 (2014) 8250-8255	Gas-sensing properties of p-type α -Fe ₂ O ₃ polyhedral particles synthesized via a modified polyol method
Y. Yang, Z. Li, M. Nogami, M. Tanemura, Z. Huang	<i>RSC Adv.</i> 4 (2014) 4718-4722	Controlled Fabrication of "Tip-On-Tip" TERS Probes
N.V. Long, Y. Yang, M. Yuasa, C.M. Thi, Y. Cao, T. Nann, M. Nogami	<i>RSC Adv.</i> 4 (2014) 6383-6390	Controlled Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nano- structures with Potential Applications for Gas Sensor and Environment
N.V. Long, P.V. Viet, L.V. Hieu1, C.M. Thi, Y. Yang, M. Nogami	Advanced Science, Engi- neering and Medicine, 6 (2014) 214-620	The Controlled Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Characterization of TiO_2 Nanorods: Effects of Time and Temperature
T. Uma, M. Nogami	J. Solid State Electrochem. 18 (2014) 97-104	Proton conductivity and structural properties of precursors mixed PVA/PWA-based hybrid composite membranes
M. Nogami	J. Phys. Chem. B, 119 (2015) 1778-1784	Reduction Mechanism for Eu Ions in Al_2O_3 -Containing Glasses by Heat Treatment in H_2 Gas
T. Uma, M. Nogami	International Journal of Hydrogen Energy, 40 (2015) 1935-1944	Investigations on effects of the incorporation of various ionic liquids on PVA based hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells
野上正行	ウエットプロセスによる精 密薄膜コーテイング技術 (2014) 171-175	ゾルーゲル法によるフォトニックガラスの作製と応用展開
野上正行	New Glass, 30 (2015) 34-37	ガラスへのガス透過
菅原 正, 鈴木健太郎	CSJカレントレビュー 16 「スピン化学が拓く分子 磁性の新展開:設計から 機能化まで(日本化学会 編)」(2014) 63-69	スピン分極ドナーが拓く磁場応答型有機導電体
菅原 正, 鈴木健太郎	CSJカレントレビュー16 「スピン化学が拓く分子 磁性の新展開:設計から 機能化まで(日本化学会 編)」(2014) 13-23	有機分子磁性の基礎
菅 原 正	日本の結晶学(II) —その輝かしい発展— (日本結晶学会 編) (2014) 245-247	結晶設計でプロトンを動かす、有機スピンを揃える
菅 原 正	パリティ 30 [1] (2015) 64-66	人工細胞への構成的アプローチ
Y. Takeuchi, Y. Sugawara, T. Sugawara, M. Iwasaka	IEEE Trans. Magn. 50 (2014) 6101204 (4 pages)	Magnetic Rotation of Monosodium Urate and Urinary Tract Stones for Clinical Treatment Applications
Y. Mizukawa, K. Suzuki, S. Yamamura, Y. Sugawara, T. Sugawara, M. Iwasaka	IEEE Trans. Magn. 50 (2014) 5001904 (4 pages)	Magnetic Manipulation of Nucleic Acid Base Microcrystals for DNA Sensing

論文リスト (平成26年度分)

_

	発 表 者	掲 載 誌	題名
	菅 原 正	現代化学 520 (2014) 44-45	物質科学を変えた結晶学(6) 有機分子結晶が拓くスピンエ レクトロニクス
-	菅原 正, 鈴木健太郎	高分子 63 (2014) 382-384	自らが増殖する人工細胞の化学構築
	菅原 正, 鈴木健太郎, 栗原顕輔, 豊田太郎	豊田研究報告 67 (2014) 63-70	分子システムとしてつくる人工細胞
	T. Mochida, Y. Funasako, K. Takazawa, M. Takahashi, M.M. Matsushita, T. Sugawara	Chem. Commun. 50 (2014) 5473-5475	Chemical control of the monovalent-divalent electron-transfer phase transition in biferrocenium-TCNQ salts
	Y. Yokoyama, K. Yamada, Y. Higashi, S. Ozaki, H. Wang, N. Koito, N. Watanabe, M. Sonoyama, S. Mitaku	<i>The journal of physical chemistry</i> 118 (2014) 9322 -9328	Dependence of Purple Membrane Bump Curvature on pH and Ionic Strength Analyzed Using Atomic Force Microscopy Combined with Solvent Exchange
	日本学術会議バイオイン フォマティクス分科会 (美宅成樹 委員長)	日本学術会議報告 (2014年9月17日)	大容量情報時代の次世代生物学
	美 宅 成 樹	豊田理化学研究所報告	「生物とは何か?」の基本問題と生物科学の教科書
	美 宅 成 樹	パリティ 30 (2015) No.1	2014年の成果の総まとめ「特集:物理科学,この1年」 生物物理:生物科学の未解決問題に対する情報解析のモダンア プローチ
	美 宅 成 樹	パリティ 30 (2015) No.3	生物と物理のフラストレーション
	美 宅 成 樹	パリティ 30 (2015) No.4	物理科学この30年 (1) ゲノム物理
	S. Kuretake, N. Tanaka, Y. Kintaka, K. Kageyama, H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, A. Kaminskii	<i>Optical Materials</i> 36 (2014) 645-649	Nd-doped Ba(Zr,Mg,Ta)O3 ceramics as laser materials
	K. Kohno, Y. Takeuchi, T. Kitamura, K. Nakagawa, K. Ueda, M. Musha	<i>Optics Letters</i> 39 (2014) 2191-2193	1W single-frequency Tm-doped ZBLAN fiber MOPA around 810nm
	A. Kaminskii, O. Lux, H. Rhee, A. Kaltenbach, H. Eichler, J. Zhang, D. Tang, H. Yu, H. Zhang, J. Wang, H. Yoneda, K. Ueda, A. Shirakawa	Phys. Status Solidi B 251 (2014) 1045-1062	Low-temperature stimulated Raman scattering spectroscopy of tetragonal GdVO ₄ single crystals

論文リスト (平成26年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
 H. Nakao, T. Inagaki, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. Kaminskii, B. Weichelt, K. Wentsch, M. Abdou Ahmed, Th. Graf 	Optical Material Express 4 (2014) 2116-2121	Yb ³⁺ -doped ceramic thin-disk lasers of Lu-based oxides
H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, T. Yanagitani, B. Weichelt, K. Wentsch, M. Ahmed, T. Graf	<i>Optics Letters</i> 39 (2014) 2884-2886	Demonstration of a Yb ³⁺ -doped Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ ceramic thin-disk laser
植田憲一	レーザー研究 42 (2014) 113-119	欧州の先端レーザー施設
植田憲一	光技術コンタクト 52 (2014) 27-33	フォトニックバンドギャップファイバーの高出力化
植田憲一	学術の動向 No. 11 (2014) 38-43	研究者から見るオープンアクセスとパブリックアクセスの現状
T. Sakaue, K. Shitara, T. Ohta	Phys. Rev. E 89 (2014) 052301 (1-7)	Dynamics and electrorheology of sheared immiscible fluid mixtures
T. Ohta, S. Yamanaka	Euro. Phys. J. Special Topic (D&D) 223 (2014) 1279-1291	Traveling bands in self-propelled soft particles
T. Ohta, S. Yamanaka	Euro. Phys. J. Special Topic (D&D) 223 (2014) 1417-1418	Discussion notes: Soliton-like behavior of traveling bands
S. Yamanaka, T. Ohta	<i>Phys. Rev. E</i> 90 (2014) 042927 (1-10)	Collision dynamics of traveling bands in systems of deform- able self-propelled particles
太田隆夫	数理生物学会誌 75 (2015) 15-17	数理生物学の周辺から
T. Ohta	Form (in press)	Interfacial Instability and Pattern Formation
T. Kitagawa	J. Spectroscopical Scoiety of Japan 63 (2014) 49-61 (in Japanese)	Picobiology Revealed by Vibrational Spectroscopy
S. Nakajima, T. Ogura, T. Kitagawa	<i>Biochim. Biophys. Acta</i> 1847 (2015) 86-97	Infrared and Raman spectroscopic investigation of the reaction mechanism of cytochrome c oxidase
Y. Kobayashi, S.Kototani, K. Ohishi, M. Itoh, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, M. Sato	J Phys. Soc. Jpn. to be published	Identification of Various Coexisting Phases in Superconducting and Non-superconducting Samples of Rb _x Fe _{2-y} Se ₂
M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, M. Sato	Proc. 27 th Int. Conf. Low Temp. Physics, (2014) to be published	Lower symmetrical behaviour of electronic state in the FeAs plane of Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ — ⁷⁵ As NMR study —
Y. Kobayashi, S. Kototani, M. Itoh, M. Sato	Proc. 27 th Int. Conf. Low Temp. Physics, (2014) to be published	Emergence of superconducting and/or magnetic ordering tuned by Fe-vacancy order in alkali metal intercalated Fe chalcogenides

論 文 リ ス ト (平成 26 年度分)

_

発 表 者	掲 載 誌	題名
K. Ikeuchi, M. Sato, S. Li, M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, P. Miao, S Torii, Y. Ishikawa, T. Kamiyama	Proc. Int. Conf. Strongly Correlated Electros (SCES2014), Grenoble, (2014)	Detailed Study of the Phase Diagram of Fe-based Superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ by Super High-Resolution Neutron Diffraction Measurements
Y. Kobayashi, T. Iida, K. Suzuki, T. Kawamata, M. Itoh, Masatoshi Sato	J Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 014712	⁷⁵ As NQR and NMR Studies on the Superconducting State of $Ca_{10}Pt_4As_8(Fe_{1-x}Pt_xAs)_{10}$
F. Hammerath, P. Bonfà, S. Sanna, G. Prand, R. De Renzi, Y. Kobayashi, M. Sato, P. Carretta	<i>Phys. Rev. B</i> 89 (2014) 134503 (1-10)	The poisoning effect of Mn in $LaFe_{1-x}Mn_xAsO_{0.89}F_{0.11}$: unveiling a quantum critical point in the phase diagram of iron-based superconductors
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, M. Machida	APPC12 (invited) July 15-19, 2013 (Invited) JPS Conf. Series APPC12 1 (2014) 014007 (1-12)	On the Superconducting Symmetry of Fe-based Systems — Impurity Effects and Microscopic Magnetic Behavior —
K. Ikeuchi, M. Sato, R. Kajimoto, Y. Kobayashi, K. Suzuki, M. Itoh, P. Bourges, A.D. Christianson, H. Nakamura, M. Machida	Strongly Correlated Electron Systems. (SCES) 2013 JPS Conf. Proc. 3 015043	Phonons and Spin Excitations in Fe-Based Superconductor $Ca_{10}Pt_4As_8 (Fe_{1-x}Pt_xAs)_{10}$ (x ~0.2)
M. Saeki, T. Taguchi, N. Nakashima, H. Ohba	J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 299 (2015) 189-193	Wet separation between palladium (II) and molybdenum (IV) ions by using laser-induced particle formation: Enhancement of recovery efficiency of palladium by laser condition
中 島 信 昭	光化学の事典 分担執筆 朝倉書店 (ISBN 978-4-254-14096-5) 2014	「レーザーの種類と仕組み」
八ッ橋知幸, 中島信昭	CSJカレントレビュー 第18号 強光子場化学の展開, 分担執筆 日本化学会編 化学同人,印刷中	「フェムト秒フィラメンテーションに伴う化学反応」
U. Mizutani, M. Inukai, H. Sato, E.S. Zijlstra, Q. Lin	Phil. Mag. 94 (2014) 2571-2594	e/a classification of Hume-Rothery Rhombic Triacontahedron- type approximants based on all-electron density functional theory calculations
U. Mizutani, M. Inukai, H. Sato, E.S. Zijlstra	単行本 pp.103-202 (Elsevier, Holland, 2014)	Chapter 2: <i>Electron Theory of Complex Metallic Alloys</i> " in Physical Metallurgy, edited by Laughlin D.E. and Hono, K.
U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, Y. Nishino, E.S. Zijlstra	Inorganic Chemistry, 54 (2015) 930-946	Electrons per Atom Ratio Determination and Hume-Rothery Electron Concentration Rule for P-Based Polar Compounds Studied by FLAPW – Fourier Calculations

論 文 リ ス ト (平成26年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
K. Yoshihara, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, Y. Takatori, S. Kato, Y. Kajii	Bull. Chem. Soc. Jpn. 87 (2014) 593-602	UV-Light-Induced Water Condensation in Air and the Role of Hydrogen Peroxide

論文リスト (平成26年度分)

発表年月
2014-7
2014-7
2014-9
2014-9
2014-9
2014-9
2014-9
2014-9
2014-9
2014-9

講演リスト (平成26年度分)

講演リスト (平成26年度分)

発 表 者	学 会 名	題名	発表年月
伊藤弘毅, 市村純一, 山本 薫, 薬師久弥, 岩井伸一郎	日本物理学会第70回年次 大会	擬一次元有機伝導体(TMTTF) ₂ AsF ₆ のテラヘ ルツ時間領域分光	2015-3
石川貴悠,寒河江悠途, 内藤陽太,川上洋平, 伊藤弘毅,山本 薫, 薬師久弥,中村優斗, 岸田英夫,佐々木孝彦, 石原純夫,田中康寛, 米満賢治,岩井伸一郎	日本物理学会第70回年次 大会	1.5 サイクル赤外パルスが駆動する超高速電 荷ダイナミクス;電子強誘電体α-(ET) ₂ I ₃ IV	2015-3
内藤陽太,石川貴悠, 寒河江悠途,川上洋平, 伊藤弘毅,山本 薫, 薬師久弥,橋本顕一郎, 佐々木孝彦, 岩井伸一郎	日本物理学会第70回年次 大会	 1.5 サイクル赤外パルスが駆動する超高速電 荷ダイナミクス;電荷グラス物質 θ-(ET)₂CsZn(SCN)₄ II 	2015-3
市村純一,後藤和紀, 伊藤弘毅,山本 薫, 薬師久弥,中村優斗, 岸田英夫,岩井伸一郎	日本物理学会第70回年次 大会	電子誘電体α-(ET)2I3における光誘起相転移の テラヘルツ分光Ⅲ	2015-3
大畠洋和,加藤隆寛, 市村純一,伊藤弘毅, 山本 薫,薬師久弥, 中村優斗,岸田英夫, 岩井伸一郎	日本物理学会第70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IV	2015-3
T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura	17 th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter	Ultrafast excitation energy transfer in composite materials of single-walled carbon nanotubes and encapsulated quaterrylene molecules	2014-8
 鵜沼毅也,山田成紀, 中村新男,岸田英夫, Seung-Chul Lee, Eun-Young Hong, O-Pil Kwon 	日本物理学会2014年秋季 大会	導電性ポリアニリンにおけるキャリアの局在・非 局在レジームのテラヘルツ透過分光	2014-9
山中健一, 佐藤俊介, 中村新男, 梶野 勉, 森川健志	日本化学会第95春季年会	CO2還元光触媒Ru錯体ポリマー修飾p型InP 光電極の反応初期過程	2015-3
西田信彦, 亀山太一, 吉澤俊介, 小間香保里, 小関泰二, 松葉 健, 金子真一, 茂筑高志, 平田和人	日本物理学会	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _x 非平衡渦糸状態の渦糸ダイナミ クス STM/STS 測定	2015-3
K. Miyake	The European Conference on Physics of Magnetism 2014, Poznan, Poland (invited)	Kondo Effects without Magnetic Degrees of Freedom	2014-6
K. Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, France (oral)	Spontaneous Time-Reversal-Symmetry Break- ing in Spin-Triplet Superconductivity with Equal-Spin Pairing: Excess Knight Shift in Superconducting State of Sr ₂ RuO ₄	2014-7

発表者	学 会 名	題名	発表年月
S. Nishiyama, K. Miyake, C. M. Varma	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, France (invited)	D-Wave Superconductivity from Measured AFM Fluctuations in a Heavy-Fermion Compound	2014-7
S. Watanabe, K. Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, France (oral)	Wide Quantum Critical Region of Valence Fluctuations — Origin of Robust Quantum Criticality in Quasicrystal Yb ₁₅ Al ₃₄ Au ₅₁ under Pressure	2014-7
T. Hinokihara, A. Tsuruta, K. Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, France (poster)	Selection Rule for Pairing Interaction in f^2 - Based Heavy Electron Systems: Origin of Equal Spin Pairing	2014-7
K. Ishida, D. Sugimoto, K. Karube, T. Yamanaka, T. Iye, H. Fukazawa, Z. Q. Mao, Y. Maeno, K. Miyake	The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, France (oral)	Extra Magnetization in the Superconducting State of Sr ₂ RuO ₄ Identified with ⁸⁷ Sr and ⁹⁹ Ru- NMR Measurements: Firm Evidence for Spin-Triplet Pairing	2014-7
K. Miyake	13 th Bilateral German- Japanese Symposium: Interplay of Spin- and Orbital Degrees of Freedom in Strongly Correlated Electron Systems (invited)	Charge Transfer Mechanism of Superconduc- tivity: Ce-based Heavy Fermions and High- T_c Cuprates Free from Disorder	2014-7
K. Miyake	The International Workshop "Quantum Critical Matter — From Atoms to Bulk", Obergurgl, Austria (invited)	Unconventional Quantum Criticality due to Critical Valence Transition in Heavy Fermion Metals: Scaling Properties and Transport Anomalies	2014-8
藤本行延,三宅和正, 松浦弘泰	日本物理学会 2014年 秋季大会 (中部大学)	臨界スピンゆらぎによるRashbaスピン軌道相互 作用と準粒子の繰り込み	2014-9
檜原太一, 鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 2014年 秋季大会 (中部大学)	多軌道周期アンダーソンモデルを用いたf ² 電子配 置非磁性一重項基底の超伝導発現機構	2014-9
鶴田篤史,三宅和正	日本物理学会 2014年 秋季大会 (中部大学)	Pr1-2-20系の非フェルミ液体に対する理論的研究	2014-9
三宅和正	東京大学物性研究所 平成26年度短期研究会 (招待講演)	ラットリングと伝導電子の協奏効果と異常物性	2014-10
三宅和正	第14回琉球大学物性研究 会	原子価スキッピング・電荷近藤効果・超伝導	2014-11
A. Tsuruta, K. Miyake	International conference on topological quantum phenomena 2014, Kyoto University (poster)	Intrinsic Angular Momentum and Magnetic Moment in Chiral Superconductor on 2D Lattice	2014-12
A. Tsuruta, K. Miyake	International conference on topological quantum phenomena 2014, Kyoto University (poster)	Possible Sextet Condensation in ¹⁷³ Yb Gas: Ginzburg-Landau Approach	2014-12

講演リスト (平成26年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
K. Ishida, M. Manago, K. Karube, T. Yamanaka, H. Fukazwawa, Z. Q. Mao, Y. Maeno, K. Miyake	International conference on topological quantum phenomena 2014, Kyoto University (oral)	Extra Magnetization in the Superconducting State of Sr ₂ RuO ₄ Probed with ⁸⁷ Sr and ⁹⁹ Ru- NMR Measurements	2014-12
T. Hinokihara, A. Tsuruta, K. Miyake	Japan-Russia Internation- al Research Symposium on Chiral Magnetism, Hiroshima (poster)	Relation Between Heavy Quasi Particle and CEF Multiplet in <i>f</i> ⁿ -Configuration System	2014-12
T. Hinokihara, A. Tsuruta, K. Miyake	The Fudan-Todai-Yonsei Joint Workshop 2015 (oral)	Relation between Crystal Electric Field Effect and Heavy Fermi Liquid in f^2 -Configuration System	2015-1~2
渡辺真仁,三宅和正	日本物理学会 第70回 年次大会 (早稲田大学)	β-YbAlB ₄ におけるT/Bスケーリングの出現機構:価数ゆらぎの量子臨界現象の理論に基づく 解析	2015-3
檜原太一, 鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 第70回 年次大会(早稲田大学)	f ² 電子配置での重い準粒子状態と結晶場基底の 関係性	2015-3
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 第70回 年次大会(早稲田大学)	2次元正方格子上のカイラル超伝導体の固有角 運動量と固有磁気モーメント	2015-3
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 第70回 年次大会(早稲田大学)	Pr1-2-20系の秩序状態に対する理論的研究	2015-3
石田憲二, 真砂全宏, 前野悦輝, 三宅和正	日本物理学会 第70回 年次大会(早稲田大学)	Sr ₂ RuO ₄ の超伝導状態のNMR	2015-3
M. Morinaga	University of Shanghai for Science and Technology, Invited Lecture	Energy Expression of the Chemical Bond between Atoms in Hydrides and Oxides and Its Application to Materials Design	2014-5
M. Morinaga	Nanjing University of Science and Technology, Invited Lecture	Electronic Approach to Alloy Design	2014-5
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 石川敦之, 中井浩巳	第27回DV-Xα研究会	原子化エネルギーから見た高圧下でのシリカの 相転移と化学結合	2014-8
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 石川敦之, 中井浩巳	日本金属学会2014年秋期 講演大会	原子化エネルギーから見た高圧下のSiO ₂ と MgSiO ₃ の化学結合	2014-9
森永正彦	長岡技術科学大学	電子レベルから見た水素貯蔵材料	2014-10
森永正彦	日本金属学会2015年春期 講演大会	(第60回日本金属学会賞受賞講演) 分子軌道法による合金設計	2015-3
Y. Ueda, Y. Zhang, H. Kageyama	19 th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE2014)	Oxygen Nonstoichiometry, Phase Relation and Physical Properties of Aurivillius Vanadium Oxides, $Bi_4V_2O_{11-\delta}$	2014-6

講演リスト (平成26年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
K. Kawasaki, R. Morioka, Y. Kishimoto, K. Nakamura, K. Nishiyama, T. Koyama, T. Mito, T. Baba, T. Yamauchi, M. Isobe Y. Ueda	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems	⁵¹ V-NMR study of low-temperature phase in δ -Ag ₂ / ₃ V ₂ O ₅	2014-7
山内 徹, 植田浩明, 上田 寛	日本物理学会2014秋季 大会	Na0.33V ₂ O ₅ の圧力下超伝導相の異方的超伝導 パラメータ	2014-9
森岡 亮, 川崎 祐, 岩谷 匠, 岸本 豊, 中村浩一, 西山功兵, 小山岳秀, 水戸 毅, 礒部正彦, 上田 寛	日本物理学会2014秋季 大会	バナジウムブロンズAg _{0.68} V ₂ O5における金属絶 縁体転移のNMRによる研究	2014-9
上田 寛, 山内 徹	日本物理学会第70回年次 大会(2015)	Bi-Re-O系の新物質探索	2015-3
川崎 祐, 森岡 亮, 岸本 豊, 中村浩一, 何 長振, 上田 寛, 伊藤 満	日本物理学会第70回年次 大会 (2015)	擬1次元反強磁性体 SrCo ₂ V ₂ O ₈ のNMR	2015-3
森岡 亮, 川崎 祐, 岸本 豊, 中村浩一, 西山功兵, 小山岳秀, 水戸 毅, 礒部正彦, 上田 寛	日本物理学会第70回年次 大会 (2015)	バナジウムブロンズAg _{0.68} V ₂ O₅における金属絶 縁体転移のNMRによる研究Ⅱ	2015-3
M. Nogami	Workshop CNRS-JSPS	First Ionic-Conduction through Glasses and The Effect of Aluminum Ion on These Pro- perty	2014-6
野上正行	日本ゾルゲル学会, 第12回討論会	ゾルゲル法:その長所・短所を活かして	2014-8
野上正行	第55回ガラスおよび フォトニクス材料討論会	希土類ドープガラスの水素との反応	2014-11
菅 原 正	豊田理化学研究所 第14回フェロー研究報告会	ベシクル型人工細胞の第二世代に回帰性を獲得 させるには	2014-6
T. Sugawara, M. Matsuo, K. Kurihara, T. Toyota, K. Suzuki	Origins 2014, 2 nd ISSOL — The International Astrobiology Society and Bioastronomy (IAU C51) Joint International Conference	Constructive Approach towards a Vesicle-based Protocell	2014-7
T. Sugawara, M. Matsuo, K. Kurihara, T. Toyota, K. Suzuki	OQOL2014, Open Questions on the Origin of Life 2014	How Prebiotic Materials Collaborate in a Vesicle-based Protocell	2014-7
菅 原 正	錯体化学若手の会 夏の学校 2014	分子システムとしてつくる人工細胞	2014-8
菅 原 正	新学術研究領域 「揺らぎと構造の協奏」 第2回領域研究会	自己生産する人工細胞における回帰性の獲得	2014-8

講演リスト (平成26年度分)

発 表 者	学 会 名	題名	発表年月
町田巧太郎, 伊藤愼弥, 中島拓磨, 鈴木健太郎, 菅原 正	第25回 基礎有機化学討論会	紫外線応答型ベシクルを目指した珪藻土吸着法 によるリン脂質合成	2014-9
小林侑生, 鈴木健太郎, 菅原 正	第25回 基礎有機化学討論会	フェニルビオローゲン型分子ワイヤーの合成	2014-9
鈴木健太郎,中山直之, 菅原 正	第8回分子科学討論会	ケージドオレイン酸油滴に見られる特異な自発運 動ダイナミクス	2014-9
松尾宗征,栗原顕輔, 豊田太郎,菅原 正	第8回分子科学討論会	DNA含有ベシクル型人工細胞の変形様式と膜 中DNA-触媒分子複合体の局在モードとの相関	2014-9
T. Sugawara	EARTH-LIFE SCIENCE INSTITUTE (ELSI) Seminar	Constructive Approach towards Vesicle-based Protocell	2014-10
T. Sugawara	J-PARC 「Astrobiology, Origin of Life:生命の起源」 研究検討会	Constructive Approach towards Vesicle-based Protocell	2014-10
T. Sugawara, K. Kurihara, M. Matsuo, T. Toyota, K. Suzuki	4 th Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials	How could a model protocell acquire identity as life through autonomous responses towards external stimuli?	2014-11
K. Suzuki, N. Nakayama, T. Sugawara	4 th Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials	Self-driven motion of oil droplets launched by UV irradiation	2014-11
菅 原 正	国際高等研究所研究プロ ジェクト「分子基盤に基づ く生体機能への揺らぎとダ イナミックネットワークの解 明」2014年度第1回(通算 第3回)研究会	人工細胞の構築で見えてくる生命の仕組み	2014-12
菅原 正, 鈴木健太郎	公益財団法人 新世代研究 所主催 水和ナノ構造研究会	分子が探る水和水の構造とダイナミクス	2015-3
Y. Kobayashi	The 10 th International Symposium on the Kanagawa University – National Taiwan University Exchange Program	Synthesis of phenylviologen-type Molecular- wire with Redox Property	2015-3
K. Machida	The 10 th International Symposium on the Kanagawa University – National Taiwan University Exchange Program	UV-sensitive Vesicle-in-vesicle	2015-3
T. Sugawara, K. Kurihara, K. Suzuki, T. Toyota, M. Matsuo	BIT's 1 st Annual World Congress of Smart Material-2015	How Self-proliferative Vesicle-based Protocell Acquire Responsibility and Recursibility	2015-3
亀田恵介,廣石達也, 鈴木健太郎, 菅原 正	日本化学会第95春季年会	DNA添加によるカチオン性ベシクル表面状態の 変化	2015-3
町田巧太郎, 伊藤慎弥, 中島拓磨, 鈴木健太郎, 山口和夫, 菅原 正	日本化学会第95春季年会	紫外線応答型二重ベシクル	2015-3

講演リスト (平成26年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
小林侑生,鈴木健太郎, 菅原 正	日本化学会第95春季年会	フェニルビオローゲン部位に基づく酸化還元特 性を示す分子ワイヤーの合成	2015-3
松尾宗征,栗原顕輔, 豊田太郎,菅原 正	日本化学会第95春季年会	ベシクル型人工細胞におけるDNA-媒分子複合 体の膜局在化に及ぼす膜成分の効果	2015-3
美 宅 成 樹	平成26年度 津高東京同窓会 講演会	生物という柔らかい機械	2014-5
美 宅 成 樹	第4回「ソフトな物工の未 来を考える会」	生物ゲノムは美しいか?	2014-7
Shigeki Mitaku	The 52 nd Annual Meeting of Biophysical Society of Japan Symposium: Next generation biology at the big data era	Three unsolved problems for essential under- standing of biological systems	2014-9
Y. Yokoyama, K. Yamada, Y. Higashi, S. Ozaki, H. Wang, N. Koito, M. Sonoyama, S. Mitaku	The 52 nd Annual Meeting of Biophysical Society of Japan	Dependence of Purple Membrane Bump Curva- ture on pH and Ionic Strength Analyzed using Atomic Force Microscopy Combined with Solvent Exchange	2014-9
美 宅 成 樹	第38回日本神経心理学会 特別対談 失語からの回 復:当事者の言葉	失語症からの回復30年	2014-9
美 宅 成 樹	東京工業大学 オープンセミナー	大容量情報時代の次世代生物学 一生物学における禅問答—	2014-11
美 宅 成 樹	豊田理化学研究所報告会	大容量情報時代の次世代生物学 一生物学における禅問答—	2014-11
K. Ueda	5 th Shanghai Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (STAR5) Miyazaki, Invided talk	Alternatives for post-fiber, high peak/high average power lasers	5月22日
K. Ueda	Public Lecture, Nizhny Novgorod Science Society, Nizhny Novgorod Technical University Hall, Public Lecture	Pure scientific research on gravitational wave detection created new laser technologies, high power fiber lasers and ceramic lasers	5月29日
K. Ueda	日本学術会議 SCJ International Workshop on High Energy Density Science by Giant Lasers, Invited talk	Future of high power lasers	6月 3日
K. Ueda	Nonlinear Wave Physics (NWP) 2014, Boat "Zhukov", Nizhny Novgorod, Russia, Plenary talk	Progress of ceramic lasers and thermal-lens- free cooling	7月22日

講演リスト (平成26年度分)

発表者	学 会 名	題名	発表年月
K. Ueda	NWP Summer School 2014, Boat "Zhukov", Nizhny Novgorod, Russia, Special Lecture	Introduction to laser physics and engineering, Part 1 Light Amplification, Gain, Loss, Satura- tion and Efficiency	7月21日
K. Ueda	NWP Summer School 2014, Boat "Zhukov", Nizhny Novgorod, Russia, Special Lecture	Introduction to laser physics and engineering, Part 2 High-Damage Threshold, Ultra-Low- Loss Optics and Measurement	7月22日
K. Ueda	4 th Summer School on ICAN Laser and Particle Acceleration, Shanghai Jiao Tong University Special Lecture	Introduction to laser physics and engineering, Part 1 Light Amplification, Gain, Loss, Satura- tion and Efficiency	8月 1日
K. Ueda	4 th Summer School on ICAN Laser and Particle Acceleration, Shanghai Jiao Tong University Special Lecture	Introduction to laser physics and engineering, Part 2 High-Damage Threshold, Ultra-Low- Loss Optics and Measurement	8月 1日
D. Zheleznov, K. Ueda, O. Palashov	1 st International Scientific Conference "Science of the Future", St.Petersburg, Russia, Invited talk	Development of the laboratory on teh diagnos- tics of novel optical materials for advanced lasers during the first half of mega-project period	9月18日
K. Ueda	ICUIL 2014, Goa, India	Ceramic Laser Technology, Today and Tomorrow	10月13日
植田憲一	日本地球惑星科学連合講 演会 ユニオンセッション 「日本地球惑星科学連合 ジャーナルPEPSと学術 出版の将来」 基調講演	物理系学術誌におけるオープンアクセス 歴史と現在	5月 1日
植田憲一	JOEMフォトンテクノロジー 技術部会 招待講演	世界の超高出力レーザー研究の現状とパラダイ ムシフト	6月19日
植田憲一	日本臨床口腔病理学会 特別シンポジウム 「オープン・アクセスジャー ナル」 基調講演	物理系学術誌に見るOpen Access/Public Access	8月29日
植田憲一	日本学術会議 学術フォーラム 「科学を変えるデータジャー ナル 新たなプラット フォーム構築に向けて」 招待講演	物理系の場合 オープンデータベースの現状	3月 4日
太 田 隆 夫	科学セミナー (日本物理学会)(東大駒場)	非平衡現象の理論	2014-8
S. Yamanaka, T. Ohta	Dynamics days Europe (Bayreuth, Germany)	Robustness upon collisions of traveling bands in deformable self-propelled particles with density-dependent velocity	2014-9
太田隆夫	千葉大学理学部集中講義	非平衡統計力学	2014-12
太田隆夫	研究会 「アクティブ・マター研究の 過去・現在・未来(仮)」 (東北大学)	細胞の這走モデル	2015-3 (予定)

講演リスト (平成26年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
T. Kitagawa, K. Tanaka, S. Takenaka, B. Pal	8 th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines	Resonance Raman Investigation of Structural Changes of Heme of sGC Caused by Substrate, Ligand and Effectors	2014-6
S. Nagatomo, Y. Nagai, Y. Aki, H. Sakurai, N. Maruyama, K. Imai, N. Mizusawa, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Nagai	7 th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference	Different Roles of the Fe-His Bonds of the α and β Subunits toward the Quaternary Structure Change of Human Hemoglobin; Oxygen Bind- ing Properties, Resonance Raman, ¹ H NMR, and Near-UV CD Studies of Cavity Mutants	2014-12
北川禎三	北大大学院共通授業, ナノバイオシステム論	振動分光学が拓くピコバイオロジー	2014-7
 池内和彦, 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 	MLFシンポジウム	中性子散乱による鉄系超伝導体の相図の研究	2015-3
 池内和彦, 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 	日本中性子科学会 (招待講演)	超高分解能中性子回折計を用いた鉄系超伝導 体Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ (x = 0, 0.02)の相図の研 究	2014-12
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	鉄ヒ素超伝導体Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ における電 気四極子揺らぎの緩和現象Ⅱ	2014-9
K. Ikeuchi, M. Sato, S. Li, M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, P. Miao, S. Torii, Y. Ishikawa, T. Kamiyama	Int. Conf. Strongly Correlated Electros (SCES2014), Grenoble, 2014	Detailed Study of the Phase Diagram of Febased Superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ by Super High-Resolution Neutron Diffraction Measurements	2014-7
M. Sato, K. Ikeuchi, Y. Kobayashi	2014 EMN Summer Meeting (Energy Material Nanotechnology) Cancun, Mexico (invited)	Effects of Orbital Fluctuation on Lattice System of Fe-based Superconductors	2014-6
中 島 信 昭	京都大学 梶井克純研究室 セミナー	高強度レーザーによる金属イオンの価数変化	2014-4
N. Nakashima	The 5 th International Symposium on Filamen- tation (COFIL 2014)	Metal Nanoparticle Formation in Aqueous Solu- tion by Femtosecond Filamentation	2014-9
中 島 信 昭	関西原研 量子ビーム部門研究会	レーザーによる金属イオン価数変化の効率	2014-9
佐伯盛久,田口富嗣, 岩撫暁生,松村大樹, 中島信昭,大場弘則	分子科学討論会	パラジウムのレーザー誘起微粒子化における モリブデンイオン共存効果(3C06)	2014-9
田中宏基,中島信昭, 八ッ橋知幸	光化学討論会	第6族金属カルボニル錯体におけるCO配位 子の異方性クーロン爆発(1P062)	2014-10
川口貴士,豊田和男, 中島信昭,八ッ橋知幸	光化学討論会	高強度フェムト秒レーザーにより生じたジ ヨードアセチレン多価カチオンの安定性の解 明(1P065)	2014-10
		•	

講演リスト (平成26年度分)

発 表 者	学 会 名	題名	発表年月
中島信昭,山中健一, 八ッ橋知幸,谷口誠治, 佐伯盛久,大場弘則	光化学討論会	フェムト秒フィラメンテーションを伴う金属 微粒子の生成(2P087)	2014-10
松本拓也,中島信昭, 八ッ橋知幸	光化学討論会	二核カルボニル錯体における金属イオン間の クーロン爆発(2P088)	2014-10
佐伯盛久,田口富嗣, 岩撫暁生,松村大樹, 中島信昭,大場弘則	光化学討論会	ラジウムのレーザー誘起微粒子化におけるモ リブデンイオン共存効果(2B05)	2014-10
田中宏基,中島信昭, 八ッ橋知	日本化学会第95春季年会	第6族金属カルボニル錯体におけるCO配位 子の異方性クーロン爆発(3H2-30)	2015-3
川口貴士,豊田和男, 中島信昭,八ッ橋知幸	日本化学会第95春季年会	高強度フェムト秒レーザーにより生じたジ ヨードアセチレン多価カチオンの安定性の解 明(4B6-38)	2015-3
U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, E.S. Zijlstra	Toyota Technological Institute, Nagoya	Hume-Rothery-type stabilization mechanism in complex intermetallic compounds studied by first-principles FLAPW-Fourier band calcula- tions	2014-12
水谷宇一郎, 佐藤洋一	第19回準結晶研究会, ラフォーレ蔵王リゾート & スパ(宮城県)	FLAPW-Fourierバンド計算による複雑化合物のHume-Rothery型安定化機構	2014-12
佐藤洋一,水谷宇一郎, 小川恵一	第19回準結晶研究会, ラフォーレ蔵王リゾート &スパ(宮城県)	有効質量導出によるHume-Rothery plotの物 理的考察	2014-12
K. Yoshihara	Chem Dept Seminar, Tolune Univ., USA	UV-Light-Induced Water Condensation in Air	2014-5

講演リスト (平成26年度分)

	平成27年5月25日 印 刷 平成27年5月25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