

ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical
Research Institute

No. 69

2016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》	頁
カーボンナノチューブをベースとした複合系の光物性制御 —電荷移動とエネルギー移動— …………… 中 村 新 男………… 1	
走査トンネル顕微鏡による第2種超伝導体YNi ₂ B ₂ C渦糸格子の刃状転位測定と H-T相図 …………… 西 田 信 彦………… 11	
奇振動数超伝導状態の安定性と遍在性 …………… 三 宅 和 正………… 17	
マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪と原子化エネルギーによる 化学結合の解析 …………… 森 永 正 彦………… 25	
強相関電子系における圧力誘起電子相転移 …………… 上 田 寛・山 内 徹………… 35	
ガラスのガスとの反応: Eu:Na ₂ O—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ 系ガラスの水素との反応による Euイオンの価数制御 …………… 野 上 正 行………… 43	
無機/有機ハイブリッド超格子の熱電変換材料への応用 …………… 河 本 邦 仁・田 若 鳴………… 51	
鉄混合原子価錯体における電荷移動相転移の動的挙動の研究 …………… 小 島 憲 道………… 59	
《豊田理研客員フェロー》	
走光性を示す自己駆動油滴 …………… 鈴木健太郎・菅 原 正………… 67	
生物の設計原理についての考え方 …………… 美 宅 成 樹………… 73	
パラメータ制御可能な固体レーザーを目指して …………… 植 田 憲 一………… 79	
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………… 89	
新規ナノSnO ₂ /Pt ₃ Co/C燃料電池触媒の調製と表面制御因子 …………… 岩 澤 康 裕………… 93	
有機超伝導体と量子スピン液体の開発 …………… 齋 藤 軍 治・平 松 孝 章・吉 田 幸 大・大 塚 晃 弘………… 101 前 里 光 彦・清 水 康 弘・伊 東 裕・岸 田 英 夫	
光応答性 dendrimer を用いた界面制御と液晶系への応用 …………… 竹 添 秀 男………… 111	
《豊田理スカラー》	
超分子化学的アプローチに基づく厚さ1 nmの革新的金属ナノシート合成 …………… 石 田 洋 平………… 119	
抵抗変化メモリ応用に向けたナノ構造下における電場誘起型モット転移物質の 物性探索 …………… 福 地 厚………… 121	
静電的相互作用を駆動力としたストレプトアビジンの結晶化現象の解明 …………… 南 畑 孝 介………… 123	
分子状金属酸化物クラスターを利用した高性能分子磁性材料の開発 …………… 鈴 木 康 介………… 125	

隣接炎の共鳴現象：燃焼場の非定常ダイナミクス	中村 祐二	127
ナノメートルサイズの単一ソレノイドコイルのインダクタンス測定	須田 善行	129
単層カーボンナノチューブ内におけるオリゴチオフェニオンの合成	小山 剛史	131
低負担ヘルスケアに向けた低電圧バイオセンシング技術の開発	新津 葵一	133
強相関電子系準結晶に着目した新物性材料開発	出口 和彦	135
酸化還元反応を示す補酵素結合型dNA酵素の作製	岩田 達也	137
環状有機化合物の構造を利用する円偏光発光材料の開発	高木 幸治	139
量子力学計算とインフォマティクスを融合したアプローチによる 新規誘電性材料の探索	中山 将伸・大竹 将成	141
化学還元法を用いた還元性酸化チタンの合成	才田 隆広	143
反跳粒子検出法を用いたリチウム酸化物水素吸蔵貯蔵材料中の 水素輸送機構評価手法の確立	土屋 文	145
合成生物学的に構築した光合成細菌によるバイオエチレンの高生産と Ethylomeの相乗機構の解明	神藤 定生	147
文書の柔軟な検索に向けたキーワードと文書の意味表現の獲得	三輪 誠	149
非酵素系高感度遺伝子検出法の開発	柴田 綾	151
補助情報を用いるテンソル因子化法における雑音モデルの一般化	志賀 元紀	153
サファイア基板上へのNa内包Geクラスレート膜の合成	大橋 史隆	155
GPGPU用高性能プログラミング処理系のスレッド・マッピング自動最適化手法	大野 和彦	157
遠隔内視鏡手術用触覚鉗子のための腱駆動機構の開発	矢代 大祐	159
新規磁性探索に供する高輝度電界放出型スピン偏極電子源の開発	永井 滋一	161
ナノスケールのエレクトロニクス・スピントロニクス材料の局所物性量による 材料特性評価	瀬波 大土	163
ナノポーラススピネルの室温水溶液合成	北田 敦	165
蓄電池・燃料電池を活用したマルチエネルギーマネジメントの研究開発	薄 良彦	167
環化付加による1,5-ベンゾチアゼピンの迅速不斉構築	浅野 圭佑	169
有機ケイ素ヘテロ環化合物を用いた触媒特性に優れる卑金属ナノ構造材料の創出		

.....	劔 隼 人	171
外場により on/off の制御可能な単一分子電気伝導体の理論設計	北 河 康 隆	173
オイラー・ラグランジュ連携型物理シミュレーションに基づく機能構造の創成設計	山崎慎太郎	175
高反応性ルイス酸—ルイス塩基付加体を用いた温室効果ガスの 吸着・分解と医薬品合成への応用	星 本 陽 一	177
新規三次元細胞培養プラットフォームの開発と共有知財化	藏 田 耕 作	179
微粒子誘電泳動を用いた電気的多検体同時dNA検出法の開発	中 野 道 彦	181
《特定課題研究》		
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 ～「エントロピクス」創成への展開～	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 治・小 林 徹 也	193
マルチプローブ融合利用による新奇強誘電体材料の物性解明	木 村 宏 之	199
生体アクチュエーターを用いた持続可能な動力供給システムの創出	長 森 英 二	203
《研究メモ》		
ガラス平板内におけるガスの拡散と反応	石 橋 善 弘	207
《豊田理研懇話会》		
現代の宇宙観とTMT	林 正 彦	211
クロマグロの完全養殖達成と産業化への現況	宮 下 盛	217
新元素の探索 ―現代の錬金術―	森 田 浩 介	221
論文リスト		229
講演リスト		239

カーボンナノチューブをベースとした複合系の光物性制御 —電荷移動とエネルギー移動—

中 村 新 男*

Optical Responses in Carbon Nanotube-Based Composites — Charge Transfer and Energy Transfer —

Arao NAKAMURA*



*中村新男 フェロー

By utilizing the hollow space within single-walled carbon nanotubes (SWNTs), various molecules are accommodated and new nanocomposites based on carbon nanotubes can be created. In this study, we investigate charge transfer for polymer-encapsulated SWNTs by means of photocurrent excitation spectroscopy and femtosecond pump-probe spectroscopy. Polythiophene is synthesized from sexithiophene inside SWNTs. Photocurrent excitation spectra measured for a thin film of polythiophene-encapsulated SWNTs show a large peak corresponding to the absorption band due to the encapsulated polythiophene, which suggest carrier generation by photoexcitation of polythiophene. The decay time of the transient absorption yields a charge transfer rate of $2.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ from encapsulated polythiophene to SWNTs. Photoconductive properties are also investigated for graphene nanoribbon (GNR)-encapsulated SWNTs. GNRs are synthesized from coronene monomers by thermal annealing. Photocurrent signal peaks are observed at the photon energies corresponding to the absorption bands above 3 eV due to GNRs and coronene dimers, in addition to the excitation of E_{11} and E_{22} excitons in SWNTs. This result suggests charge transfer from higher excited states of GNRs and dimers to SWNTs. We discuss the observed rates of charge transfer and excitation energy transfer considering the distance between polymer/molecule and SWNT for encapsulated- and wrapped-SWNT composites.

1. は じ め に

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの発展により、物質の形態や構造をナノサイズにするとバルクとは異なる性質や現象が発現することが広く知られるようになった。ナノスケールの物質をビルディングブロックとして複合化することによって、さらに新しい物性や機能を引き出すことが可能であることも多くの研究で明らかになっている。ナノスケールへのダウンサイジングは、三次元的な大きさの構造を二次元、一次元、ゼロ次元へと縮小することに対応する。

一次元系として最も典型的でよく知られた物質としてカーボンナノチューブをあげることができる。炭素原子からなるこの物質は美しい幾何学的形態をもつと同時にその幾何学が特徴的な物性を決めている。グラフェンシートの巻き方（カイラリティ）によって半導体や金属の物性を示し、一次元系のバンド構造を反映してバンド端で状態密度が発散する。また、van der Waals力のた

めにナノチューブ同士が近接してバンドル（束）を形成したり、分子の吸着や高分子のラッピングによって複合系を形成する。さらに、ナノチューブに分子を内包し、チューブ内部で新たな分子を合成することも可能である。ナノチューブを反応容器として利用し、内包されたペリレン分子からクアテリレンを合成した結果については2014年に報告した¹⁾。

分子内包カーボンナノチューブの複合系では、光励起によって分子からナノチューブへのエネルギー移動が起こることが知られている²⁻⁴⁾。図1aに示されるように、

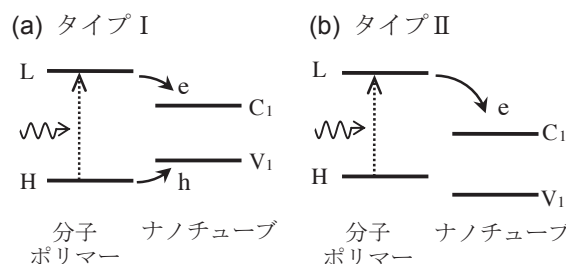


図1：分子・ポリマーのHOMO, LUMO準位と半導体ナノチューブの伝導帯、価電子帯のエネルギー関係図。

2016年3月14日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

名古屋大学名誉教授、理学博士

専門分野：光物性、物性物理、レーザー分光

ナノチューブの価電子帯と伝導帯のエネルギーが分子の最高被占軌道 (HOMO) 準位と最低空軌道 (LUMO) 準位間のエネルギーギャップの中にある場合、分子に励起された電子—正孔対のエネルギーがナノチューブに移動することができる。分子がエネルギー移動のドナー、ナノチューブがアクセプターに相当する。このようなエネルギー準位の関係をタイプ I と呼ぶ。一方、図 1b のようなエネルギー関係の場合、伝導帯のエネルギーは HOMO-LUMO ギャップの中にあるので分子に励起された電子はナノチューブに移動できるが、価電子帯のエネルギーが HOMO 準位よりも低いので、正孔は移動できない。これは光励起に伴った電荷移動であり、このようなエネルギー準位の関係はタイプ II と呼ばれている。分子内包ナノチューブでは多くの場合、タイプ I の関係になっている。

ポリマーでラップされたナノチューブの複合系では、ポリマーの種類によって励起エネルギー移動と電荷移動が報告されている。PFO (poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)) でラップされた半導体ナノチューブの場合、PFO からナノチューブへのエネルギー移動が起こり、そのレートは $2.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であることを昨年報告した⁵⁾。同じようなフルオレンポリマーである PIF (poly(indeno-fluorene)), F8T2 (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bithiophene9)]) でもタイプ I のエネルギー移動になるといわれている^{6,7)}。一方、P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), MehPPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) では、バンドギャップの小さい、すなわち直径の大きいナノチューブの場合にエネルギー移動、直径の小さい場合には電荷移動になることが報告されている⁶⁾。ポリマーの種類とナノチューブサイズの組み合わせによってタイプ I からタイプ II に変化するので、このような複合系を用いると励起エネルギー移動による光捕集機能と電荷移動による光電変換機能を引き出すことができる。

ポリマーとナノチューブを混ぜ合わせると、ポリマーは容易にナノチューブに巻き付くので内包させることは簡単ではない。しかし、最近になってコロネン分子を内包させて熱処理による重合化によってコロネンポリマーあるいはグラフェンナノリボンが形成すること⁷⁻¹⁰⁾や、セキシチオフエン (6T) を内包させたナノチューブの熱処理によってポリチオフエンが形成すること¹¹⁾が報告されている。ポリマーはナノチューブ内部でエネルギー的に最も安定な配置をとるので、ナノチューブとポリマー間の距離やポリマーの配置を特定できることになり、両者の相互作用を調べるためには最適な系になると思われる。本稿では、ポリチオフエンとコロネンポリマー (グラフェンナノリボン) を内包したナノチューブにおける電荷移動について報告する。

2. ポリチオフエン内包カーボンナノチューブの電荷移動

2.1 ポリチオフエン内包ナノチューブの合成と構造

図 2 に示される構造式をもつセキシチオフエンが、直径 1.2 ~ 1.5 nm のナノチューブに 1 層または 2 層の配置で内包されることは、Loi らによって報告されている¹²⁾。名古屋大学篠原グループの宮浦氏は、セキシチオフエンと Meijo Carbon 社の SO チューブ (平均直径 1.8 nm) を用いてナノチューブ内でポリチオフエンを合成した^{11,13)}。その合成手順を以下に示す¹³⁾。1) SO チューブを 500 ~ 600 °C で加熱してチューブの両端を開く。2) ガラス管にセキシチオフエン粉末と SO チューブを封入して、真空中において 250 ~ 400 °C、24 時間の熱処理をする。3) 表面に吸着したセキシチオフエンを二硫化炭素で洗浄する。4) デオキシコール酸で内包ナノチューブの超音波分散処理をする。5) 密度勾配超遠心分離により精製した後、デオキシコール酸でラップされた内包ナノチューブ溶液を作製する。6) 吸引濾過により薄膜試料を作製する。

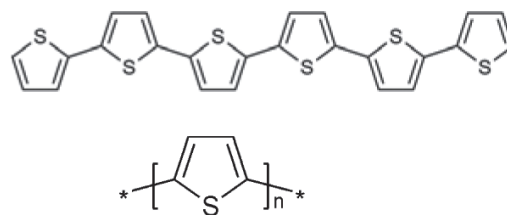


図 2 : セキシチオフエンとポリチオフエンの構造式。

熱処理温度が 250 ~ 300 °C では、数 nm 程度に繋がった状態でセキシチオフエンが内包しているが、350 ~ 400 °C にすると 20 nm 以上の長さのポリチオフエンが形成する。図 3 に 400 °C で熱処理した内包ナノチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す¹¹⁾。図 3a に示されるように、1 nm の直径のナノチューブ内に 1 本の黒い像が観測され、右のモデル図のような配置でポリチオフエンが形成されている。直径が 1.5 nm の場合には、2 層に積層したポリチオフエンが観測されている (図 3b)。さらに太いナノチューブには、3 層のポリチオフエンが観測されるので、この実験で用いた SO チューブに対しては、直径に応じて 1 ~ 3 層のポリチオフエンが内包することがわかっている。

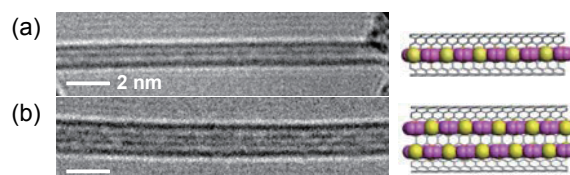


図 3 : ポリチオフエン内包ナノチューブの透過電子顕微鏡像とモデル構造。

(a) : 直径 1 nm, (b) : 直径 1.5 nm. 文献 11 より転載。

2.2 ポリチオフェン内包ナノチューブの吸収と光伝導スペクトル

250～400℃の範囲で熱処理温度を変えて作製した内包ナノチューブの溶液試料の吸収スペクトルを図4に示す¹³⁾。チオフェンを内包していない参照用のSOチューブの吸収スペクトル（黒色）では、波長1000 nmに半導体ナノチューブの第2バンド励起子 (E_{22})、波長700 nmに金属ナノチューブの励起子による吸収帯、および500 nm付近に半導体ナノチューブの第3バンド励起子 (E_{33}) による小さいピーク構造が観測される。250℃で熱処理した内包ナノチューブのスペクトル（灰色）には450～500 nm付近に弱い吸収が現れ、この吸収帯はセキシチオフェンの吸収スペクトル（青色）のピーク波長（420 nm）よりも長波長側に位置している。熱処理温度を300℃（金色）、350℃（橙色）、400℃（赤色）と上げると、450～550 nmにおける吸収が増加し、そのピークが長波長側にシフトする。これは、熱処理温度の上昇によってセキシチオフェンの重合が進行して、共役長の長いポリマーが生成していることを示している。

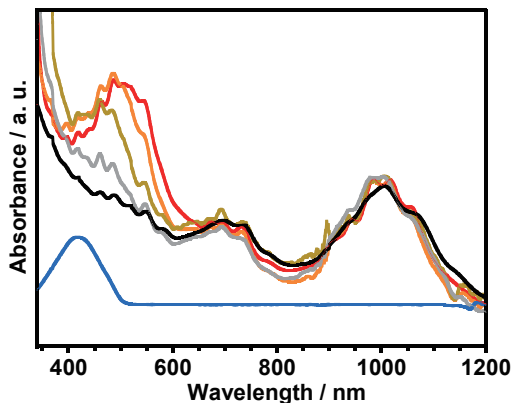


図4：セキシチオフェン内包ナノチューブとセキシチオフェン溶液試料の吸収スペクトル¹³⁾。

熱処理温度とスペクトルの関係を示す。赤色：400℃、橙色：350℃、金色：300℃、灰色：250℃、黒色：参照用SOチューブ、青色：セキシチオフェン

400℃で熱処理したポリチオフェン内包ナノチューブの溶液試料から作製した薄膜試料の吸収スペクトルを図5に示す。薄膜の厚さは約150 nmである。図5aの参照用SOチューブの吸収スペクトル（黒色）には、半導体ナノチューブの E_{11} (0.67 eV)、 E_{22} (1.21 eV) 励起子吸収帯と金属ナノチューブの M_{11} (1.78 eV) 吸収帯が観測される。ポリチオフェン内包ナノチューブの吸収スペクトル（赤色）をSOチューブの E_{22} 吸収ピークで規格化して示す。SOチューブのそれぞれの吸収ピークに対して約0.02 eV低エネルギー側に吸収ピークが観測されるが、それらに加えて約2.4 eVにピークをもつ吸収帯が現れ、これは内包されたポリチオフェンに起因する。

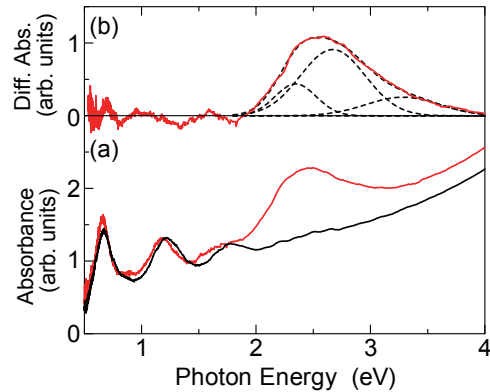


図5：(a) ポリチオフェン内包ナノチューブ（赤色）、SOチューブ薄膜試料の吸収スペクトル（黒色）、

(b) 差分吸収スペクトル。

破線は3成分のガウス関数のフィッティング結果を示す。

SOチューブのスペクトルを0.02 eVだけシフトさせて求めた差分吸収スペクトル（赤色）を図5bに示す。差分吸収スペクトルは約2.5 eVにピークをもち、非対称な形状をしている。この差分スペクトルを3成分のガウス関数でフィッティング解析した結果が破線で示したスペクトルである。ガウス関数のピークエネルギー（半値全幅）は、2.35 eV (0.43 eV)、2.67 eV (0.67 eV)、3.28 eV (0.75 eV) である。このような3成分解析がベストフィッティングの唯一の解であるとは言えないが、内包ポリチオフェンの吸収スペクトルは複数の成分から構成されていると考えられる。TEM観察の結果によればナノチューブの直径に応じて1層から3層のポリチオフェンが内包している。2層、3層の場合にはポリマー間の相互作用によりエネルギー準位が分裂するので、遷移エネルギーの異なる吸収が現れることになる。また、図4に示されるように、共役長によっても遷移エネルギーが変わるので、共役長の異なるポリチオフェンが寄与している可能性もある。

光励起によるキャリア発生を調べるために、キセノンランプとスーパーコンティニウム白色光源を用いて光伝導の励起スペクトルを測定した。スーパーコンティニウム白色光源の短波長領域の測定限界はおおよそ500 nmであるので、キセノンランプ光源を用いて350～550 nmのスペクトル範囲を測定して、半導体レーザーによる測定結果（■）によって2つのスペクトルをつなぎ合わせた結果が図6の光伝導スペクトル（青色）である。光伝導測定の印加電場は15 V/cmである。半導体ナノチューブの E_{11} 、 E_{22} 励起子吸収に対応して、0.7 eVと1.2 eVに光伝導のピークが観測されるが、金属ナノチューブの M_{11} 遷移に対応した光伝導信号は現れていない。2 eVから高エネルギー側において光伝導信号は増加し、3.5 eV付近では E_{11} 励起子に対する信号の約10倍まで増大する。ポリチオフェン内包ナノチューブの吸収スペクトル

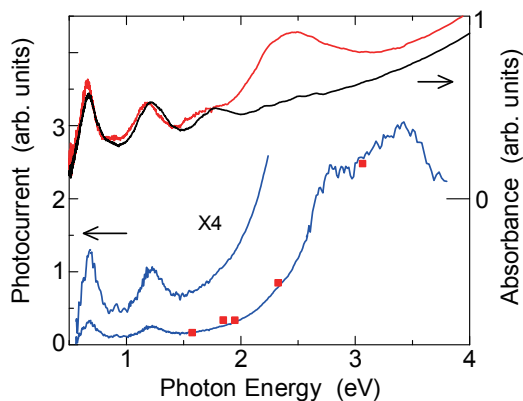


図6：ポリチオフェン内包ナノチューブ（赤色）、SOチューブの吸収スペクトル（黒色）とポリチオフェン内包ナノチューブ（青色）の光伝導スペクトル。
■印は半導体レーザーによる実験値を示す。

（赤色）と比較すると、極大となるエネルギーは高エネルギー側にシフトしているが、内包ポリチオフェンの光励起によるキャリア発生が示唆される。さらに、図5の差分吸収スペクトルの解析結果と比較すると、2.67 eVと3.28 eVにピークをもつ成分が光伝導スペクトルの2つのピークにほぼ対応している。

2.3 電荷移動のダイナミクス

内包ポリチオフェンの励起状態の緩和過程を調べるために、ポンプ・プローブ分光によって緩和ダイナミクスを測定した。ポンプ光のエネルギーは3.14 eV、パルス幅120 fsである。ポンプ光照射前と照射後の吸収スペクトルの差を差分吸収 ΔOD とし、ポンプ光とプローブ光間の遅延時間に対する ΔOD スペクトルを図7に示す。

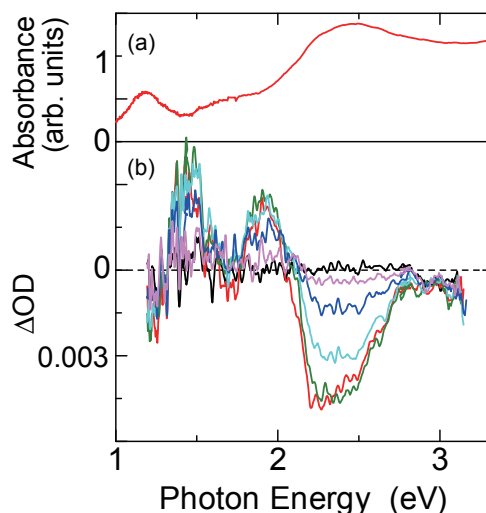


図7：(a) ポリチオフェン内包ナノチューブの吸収スペクトルと (b) ポンプ・プローブ差分吸収 (ΔOD) スペクトル。ポンプ光とプローブ光の遅延時間におけるスペクトルをそれぞれの色で示す。黒色：-1 ps、赤色：0.1 ps、緑色：0.3 ps、水色：0.5 ps、青色：1 ps、ピンク色：3 ps。ポンプ光のエネルギーは3.14 eVである。

E_{11} 励起子吸収帯で吸収の減少（ブリーチング）、 M_{11} 吸収帯付近で吸収増加と減少が観測されるのに加えて、2～3 eVのスペクトル範囲においてより大きな吸収減少（ブリーチング）が観測された。このブリーチング成分は約3 psで大きく減少し、高速の緩和を示唆している。

図8cは0.1 psにおける ΔOD スペクトル（赤色）である。図8bの内包ポリチオフェンのスペクトル（破線）にほぼ対応してブリーチングが起きているが、ピークはわずかに低エネルギーに位置している。一方、SOチューブの ΔOD スペクトル（黒色）は、2～3 eVの範囲において複数のブリーチングが観測され、これらはカイラリティの異なる半導体ナノチューブの E_{33} 励起子遷移のブリーチングに起因すると考えられる。このスペクトル範囲におけるポリチオフェン内包ナノチューブのスペクトル形状が、SOチューブと全く異なるので、この範囲の ΔOD スペクトルはポリチオフェンの振る舞いを反映していると考えてよい。また、SOチューブにおける1.4～2.2 eV付近の吸収増加と減少の振る舞いは、金属ナノチューブの M_{11} 吸収帯のブロードニングを示唆している。

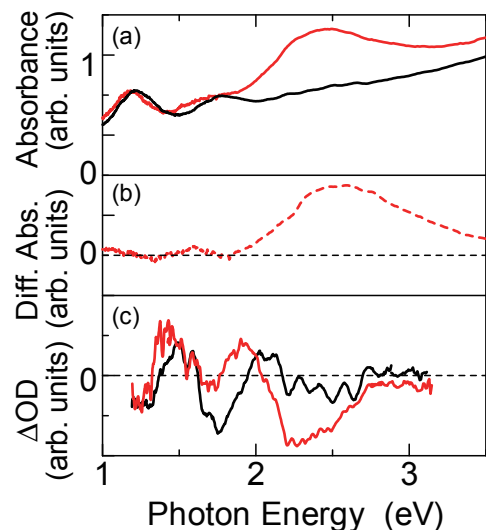


図8：(a) ポリチオフェン内包ナノチューブ（赤色）とSOチューブ（黒色）薄膜試料の吸収スペクトル、
(b) 差分吸収スペクトル、
(c) 遅延時間0.1 psにおけるポリチオフェン内包ナノチューブ（赤色）とSOチューブ（黒色）のポンプ・プローブ差分吸収スペクトル。

2.30 eVで測定されたブリーチング信号の時間変化を図9に示す。ポリチオフェン内包ナノチューブの減衰曲線（赤ドット）は3 ps以内で大きく減少する。2成分の指数関数でフィッティングした結果（青色）、速い減衰成分と遅い減衰成分の時定数は、それぞれ0.50 ps、12 psであり、速い成分の割合が90%以上である。SOチューブの減衰挙動は、約0.5 psの時間において吸収減

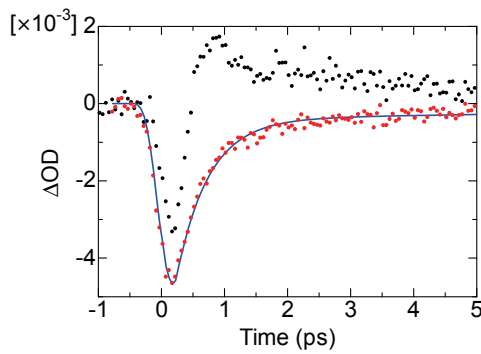


図9：2.30 eVにおけるポンプ・プローブ差分吸収（ ΔOD ）の時間変化。
赤ドット：ポリチオフェン内包ナノチューブ，黒ドット：SOチューブ，青線：2成分の指数関数フィッティング解析の結果。

少から増加に変化する。これはポンプ光による吸収スペクトルのシフトや吸収減少と増加成分の重なりがこのエネルギー領域で生じていることを示している。この減衰挙動は励起状態の緩和ダイナミクスを直接的に反映していない。 ΔOD スペクトルの形状から予測されるように、2.30 eVにおける減衰曲線は内包ポリチオフェンの寿命を反映していると考えてよい。主な減衰成分である速い減衰時定数を、内包ポリチオフェンに励起された電子と正孔の一方がナノチューブに移動する時間に対応させると、電荷移動時間は0.50 ps、そのレートは $2.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ となる。

2.4 考 察

ポリチオフェンとナノチューブのエネルギー準位の関係から電荷移動について考察したい。表1はポリチオフェンのバンド計算と実験で報告されている価電子帯と伝導帯のエネルギーである。真空準位を0としたとき、密度汎関数法（DFT）で計算した価電子帯端のエネルギー E_v は−4.26 eVである¹⁴。ナノチューブの仕事関数が−4.5 eVであり、この実験で用いたSOチューブのバンドギャップ（励起子エネルギー）が0.6～0.8 eVの範囲にあることを考慮すると、ポリチオフェン内包ナノチューブに対してはタイプIIのエネルギー準位関係になっている。しかし、Bethe-Salpeter方程式を使った G_0W_0 近似による計算¹⁴や実験値¹⁵に対しては、タイプIのエネルギー準位の関係が予測され、エネルギー移動が起こることになる。ポリチオフェンに光励起された電

表1：ポリチオフェンの価電子帯 E_v 、伝導帯 E_c 、バンドギャップ E_g のエネルギーの計算値と実験値。

	E_v (eV)	E_c (eV)	E_g (eV)
DFT 計算	−4.26	−3.26	1.05
G_0W_0 計算	−5.35	−2.25	3.10
実 験	−5.20	−2.96	2.24

DFT 計算値と G_0W_0 計算値は文献14、実験値は文献15による。

子-正孔対はクーロン相互作用によって励起子を形成するので、光学遷移のエネルギーは励起子効果のない場合のバンド間遷移とは異なる値になる¹⁴。図5bの差分吸収スペクトルは励起子による吸収と考える必要があり、このエネルギーをバンドギャップのエネルギーと対応させることはできない。励起子効果を考慮したエネルギー計算も行われているが¹⁴、ナノチューブのバンドとのエネルギー関係を議論することは単純ではない。

また、分子やポリマーを内包したナノチューブでは、両者の相互作用によりバンドが混成化する場合がある。(10,0)、(16,0) ナノチューブにポリチオフェンを内包した複合系のDFTバンド計算が報告されている¹⁶。直径が約0.79 nmの(10,0) ナノチューブの場合にはナノチューブのバンド構造が一部変化するが、(16,0) ナノチューブの場合にはバンド構造がほとんど変化しないとされている。これはバンド計算の方法や精度に大きく依存するので、より詳細な研究が必要であると考えられる。

次に、電荷移動レートについてポリマーラップナノチューブ複合系の結果と比較して考察したい。P3HTラップナノチューブの場合、電荷移動レートは $2.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であり¹⁷、ポリチオフェン内包ナノチューブ ($2.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) とほぼ等しい値である。ラップしているP3HTはナノチューブの炭素原子と van der Waals 距離の2倍程度まで接近していると考えられ、その距離は0.68 nmである。一方、内包されたポリチオフェンとナノチューブ壁との距離は、図3のTEM像から見積もると約0.4 nmである。これらの値を、移動レートと距離の関係図（図10）に示す。それぞれの距離の値には任意性があるが、0.4～0.7 nmの距離にある

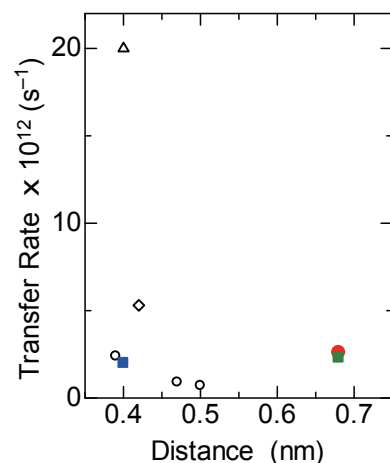


図10：移動レートとドナー-アクセプター間距離の関係。

■印：ポリチオフェン内包ナノチューブ，■印：P3HTラップナノチューブ¹⁷，●印：PFOラップナノチューブ¹⁸，○印：クアテリレン内包ナノチューブ⁴，△：βカロチン³，◇：スクアリウム²

ポリマーからナノチューブへほぼ同程度のレートで電荷移動すると言える。さらに、このような電荷移動レートをPFOラップ複合系の励起エネルギー移動レート $2.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ と比較すると¹⁸⁾、この値も同程度であることがわかる。電荷移動はポリマーに励起された電子-正孔対(励起子)が解離して、一方の電荷がトンネル効果などによってナノチューブに移動することによって起こる。それに対して、励起エネルギー移動のメカニズムには、遷移双極子相互作用によるFörsterモデルと電子交換によるDexterモデルがある。電子雲の重なりによる電子交換の場合、ドナーとアクセプターに相当する2つの物質状態間の距離が同程度であれば、このメカニズムによるエネルギー移動レートは電荷移動レートとほぼ同じ値になってもよいと考えられる。

一方、内包分子からナノチューブへのエネルギー移動レートは、図10に示されるように距離に強く依存する。2014年に報告した内包クアテリレンの場合、距離が0.51 nmから0.39 nmに減少するとレートは $7.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ から $2.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ に増大する^{1,4)}。 β カロチン³⁾、スクアリリウム²⁾の場合には、さらに大きな値($2.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $> 5.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$)になっており、これらの値はクアテリレンの場合と同じ曲線で表される依存性ではない。これは、エネルギー移動レートが距離だけではなく分子の構造にも依存していることを示唆している。

ポリマーやナノチューブの電子状態はバンド的な状態であり、励起状態は数nmの広がりをもつ励起子状態である。励起状態の広がりがドナーとアクセプター間距離よりも大きい場合には、点電荷による遷移双極子モデルがよい近似でなくなるので、単純なFörsterモデルで解析できないことが知られており¹⁹⁻²³⁾、ナノチューブやポリマーの複合系はこれに相当する。このような系における電荷移動とエネルギー移動を理解するためには、分子やポリマーの構造に関連した電子状態と励起状態の波動関数を考慮した理論的な解析が必要であると考えられる。

3. グラフェンナノリボン内包カーボンナノチューブの光伝導

3.1 グラフェンナノリボン内包ナノチューブの合成と構造

図11に示される分子構造をもつコロネン分子をナノチューブ内部で重合させて、グラフェンナノリボンを合成することができる。本実験で用いた薄膜試料の原料となる溶液試料を作製する手順と構造についてLimらの論文を引用して解説する¹⁰⁾。1) 両端の開管処理をしたSOチューブとコロネン粉末をガラス管に封入して、真空中において450℃、48時間の熱処理をする。この熱処理によってコロネンがナノチューブに導入されてコロネンダイマーやオリゴマーが形成する(図12a(i))。2) 表面に吸着したコロネンをトルエンで洗浄する。熱処理と洗浄後の内包ナノチューブのTEM像が図12b(i)である。コロネン分子が繋がった構造が観測される。ここまでのステップで作製した内包ナノチューブをS-GNR内包ナノチューブと呼ぶことにする。4) ダイマー、オリゴマーが内包されたナノチューブを真空中で700℃、48時間の熱処理をしてポリマー化する(図12a(ii))。図12b(ii)のTEM像に示されるように、コロネンがポリマー化したグラフェンナノリボンが観測される。この熱処理で作製した内包ナノチューブをL-GNR内包ナノチューブと呼ぶ。5) デオキシコール酸で内包ナノチューブの超音波分散処理をし、密度勾配超遠心分離により精製した後、孤立分散溶液試料を得る。さらに表面修飾した内包ナノチューブを作製するためには以下の処理をする。6) 4-プロモベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート重水溶液を内包ナノチューブ分散溶液に加えて、表面修飾をする(図12a(iii))。表面処理された内包ナノチューブのTEM像が図12b(iii)である。

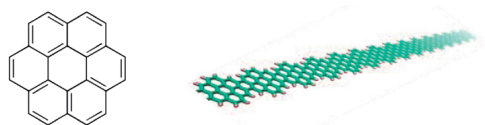


図11：コロネン構造式とグラフェンナノリボンの模式図。

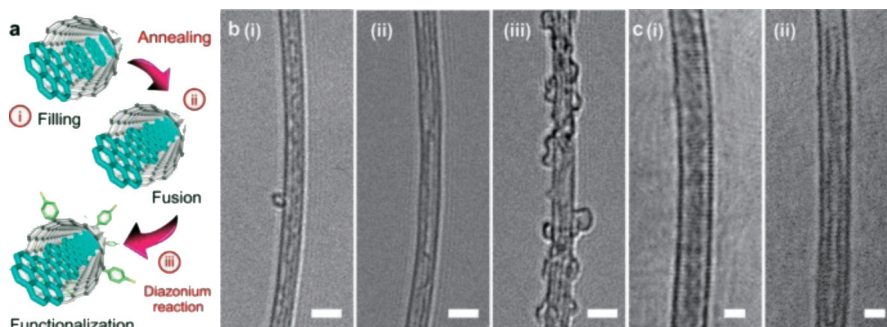


図12：(a) コロネンからグラフェンナノリボンを合成する手順の模式図、(b) 各合成ステップにおける内包ナノチューブの透過電子顕微鏡像(スケールバー：2 nm)、(c) 水平配向(i)と垂直配向における高分解能透過電子顕微鏡像(スケールバー：1 nm)。文献10より転載。

高分解能TEM像を図12cに示す。図12c(i)はグラフェンナノリボンの面に対して垂直方向から見た像に相当し、リボン状の構造が見えている。図12c(ii)は面に対して平行な方向から見た像であり、2層のナノリボンが積層しているのがわかる。

3.2 グラフェンナノリボン内包ナノチューブの吸収と光伝導スペクトル

図13aは、表面修飾した参照用SOチューブ（黒色）、S-GNR内包ナノチューブ（青色）、L-GNR内包ナノチューブ（赤色）の吸収スペクトルである¹⁰⁾。これらの吸収スペクトルには、図5aで見られた E_{11} (0.7 eV), E_{22} (1.2 eV) 励起子吸収帯と金属ナノチューブの M_{11} (1.8 eV) 吸収帯は、ナノチューブ外壁表面が修飾されているために観測されない。しかし、ナノチューブに内包されているグラフェンナノリボンやダイマーはナノチューブで保護されているので、それらによる吸収は差分スペクトルで見ることができる。SOチューブとS-GNR内包ナノチューブの吸収スペクトルの差分によって求めたスペクトルを図13bの青線を示す。2.4 eVと3.6 eV付近に吸収が観測され、それらはコロンドイマーの吸収帯 (2.48, 2.68, 3.47 eV) に対応している²⁴⁾。この結果はTEM像でダイマーやオリゴマーが観測されたことに一致している。SOチューブとL-GNR内包ナノチューブの差分吸収スペクトルには、1.5 eVと3.4 eVにピークが観測される。局所密度近似の密度汎関数法バンド計算 (DFT-LDA) によると¹⁰⁾、これらの吸収はグラフェンナノリボンの第1バンド間の遷移と第2バンド間の遷移であると解釈されている。

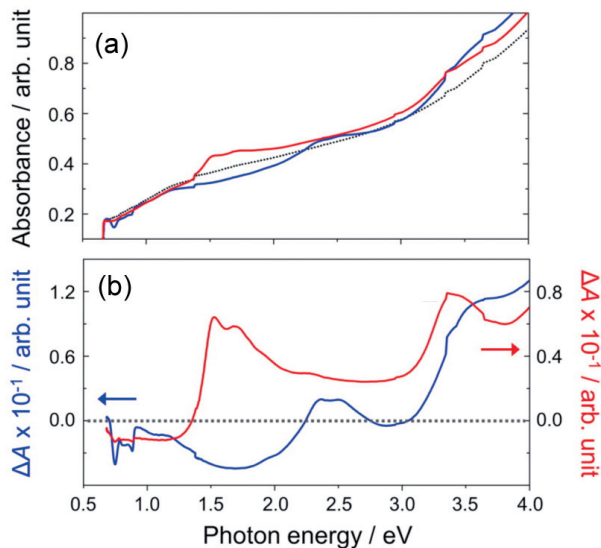


図13：(a) 表面修飾したグラフェンナノリボン内包ナノチューブの吸収スペクトル
(b) 差分吸収スペクトル。
黒色：SOチューブ、青色：S-GNR内包ナノチューブ、赤色：L-GNR内包ナノチューブ。文献10より転載。

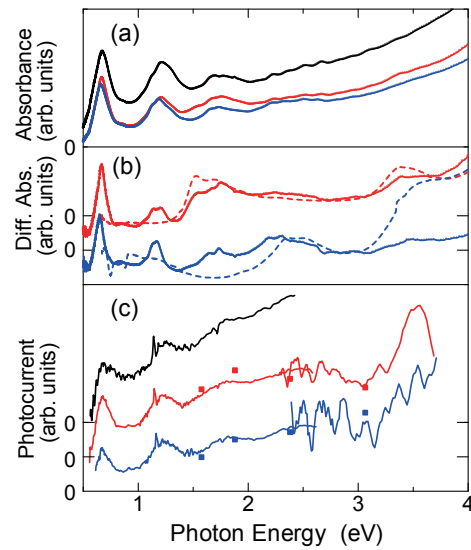


図14：(a) SOチューブ（黒色）、S-GNR内包ナノチューブ（青色）、L-GNR内包ナノチューブ（赤色）薄膜試料の吸収スペクトル。
(b) 薄膜試料の差分吸収スペクトル（実線）と表面修飾内包ナノチューブの差分吸収スペクトル（破線）。
(c) SOチューブ（黒色）、S-GNR内包ナノチューブ（青色）、L-GNR内包ナノチューブ（赤色）薄膜試料の光伝導スペクトル。
■印と■印は半導体レーザーによる測定結果を示す。

図14aは、SOチューブ（黒色）、S-GNR内包ナノチューブ（青色）、L-GNR内包ナノチューブ（赤色）の薄膜試料の吸収スペクトルである。表面修飾処理をしていない内包ナノチューブの分散溶液から作製した薄膜試料であるので、ナノチューブによる E_{11} , E_{22} , M_{11} 吸収帯が明瞭に観測されている。SOチューブに対する差分吸収スペクトルを図14bに示す。 E_{22} 吸収帯で規格化して差分スペクトルを計算しているが、残差のために E_{11} , E_{22} 吸収帯が存在する。S-GNR内包ナノチューブ（青色実線）の場合、2.4 eVと3.5 eV付近に吸収が見られ、青色破線で示した表面修飾S-GNR内包ナノチューブ試料のスペクトルと比較すると、これらはダイマーによる吸収であることがわかる。L-GNR内包ナノチューブ（赤色実線）の場合、1.4～1.8 eVと3.4 eV付近に吸収が観測され、これらはグラフェンナノリボンのバンド間遷移による吸収であると解釈されている。

図14cは、SOチューブ（黒色）、S-GNR内包ナノチューブ（青色）、L-GNR内包ナノチューブ（赤色）の光伝導スペクトルである。光伝導測定における印加電場は9～12 V/cmである。S-GNR内包ナノチューブの光伝導スペクトル（青色）は、 E_{11} , E_{22} 励起子吸収帯でピークを示し、エネルギーの増加に対して緩やかに信号が増加する。この振る舞いは、SOチューブのスペクトル（黒色）にほぼ一致する。一方、3.2 eV付近から高エネルギー領域で信号が増大する。L-GNR内包ナノチューブ（赤色）

の場合、2.5 eV以下における光伝導スペクトルの振る舞いは、SOチューブ、S-GNR内包ナノチューブとほぼ類似であるが、3.5 eV付近でピークを示している。これらの結果から、3 eV以上のエネルギー領域において内包されているグラフェンナノリボンによるキャリア発生が示唆される。

3.3 考 察

内包されているダイマー・オリゴマーやグラフェンナノリボンを反映している差分吸収スペクトルと比較しながら、光伝導スペクトルの結果を考察する。S-GNR内包ナノチューブの場合、ダイマーによる吸収が現れる~2.5 eVより低いエネルギー領域において、SOチューブとほぼ類似の光伝導スペクトルが観測されている。これは、ダイマーの励起によって生成された電子-正孔対が解離しないか、あるいは解離しても発生したキャリア数が、ナノチューブの直接励起によるキャリアに比べて十分に小さいことを示している。即ち、~2.5 eVで励起された電子-正孔対は、主にエネルギー移動によってナノチューブに緩和していることが示唆される。一方、3.2 eV付近から光伝導信号が増加する振る舞いは、このエネルギー領域で見られる差分吸収スペクトル(図13b 青色)の増加に対応しており、ダイマーの第3吸収帯(3.47 eV)からの電荷移動を示唆している。L-GNR内包ナノチューブの場合、差分吸収スペクトルには1.5 eVにグラフェンナノリボンの第1バンド間遷移による吸収が観測されるが、このエネルギーにおいて光伝導信号の増大は見られない。この場合も、第1バンドに励起された電子-正孔対はナノチューブにエネルギー移動するプロセスが支配的であると考えられる。3.5 eVで明瞭に見られる光伝導ピークは第2バンド間の吸収ピークとほぼ一致しているので、この励起に伴って電荷移動が起きていることが示唆される。

励起光のエネルギーに依存して電荷移動とエネルギー移動が現れることを理解するためには、内包されたダイマー・オリゴマー、グラフェンナノリボンのエネルギー準位・バンドとナノチューブのバンドエネルギーの関係を知ることが必要である。しかし、コロネンから合成されるグラフェンナノリボンのエネルギー構造の詳細はまだ十分に明らかになっていない²⁵⁾。また、ダイマー・オリゴマーやグラフェンナノリボンとナノチューブの電子状態が混成化した場合のエネルギー構造の知見も重要である。エネルギー移動の実験的確認やそのダイナミクスなど実験と理論の両面において、全体的な理解のためにはまだ多くの課題が残っている。

4. ま と め

カーボンナノチューブとポリマーや分子との複合系は、ナノスケールの構造が制御された系として特徴的な

光学応答・光物性を示す。本稿では、ナノチューブを反応シリンダーとして利用して合成したポリマーとナノチューブにおける、光励起に伴った電荷移動とエネルギー移動について考察した。

セキシチオフェンを内包したカーボンナノチューブを熱処理することによってポリチオフェンが合成する。ポリチオフェン内包ナノチューブの吸収スペクトルは、450~600 nmの波長域に比較的強い吸収を示した。光伝導の励起スペクトルには、この吸収帯よりわずかに高いエネルギー領域で光伝導信号の大きな増大が観測され、ポリチオフェンの励起によってキャリアが発生することがわかった。ポンプ・プローブ分光で測定したポリチオフェンの励起状態(励起子)の減衰時間は0.5 psであり、この値は励起子が解離して電子または正孔がナノチューブに移動する時間に対応すると考えられる。減衰時定数から見積もられた電荷移動レートは $2.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ である。

この電荷移動レートはP3HTラップナノチューブの電荷移動およびPFOでラップされたナノチューブ複合系の励起エネルギー移動レートとほぼ同じ値である。また、クアテリレンなどの低分子を内包したナノチューブの励起エネルギー移動レートと分子-ナノチューブ間距離との関係は強い距離依存性を示すのに対し、ポリマーとナノチューブ複合系の電荷移動とエネルギー移動は、0.4~0.7 nmの距離においてはほぼ同じ値になる特徴があることがわかった。

ポリチオフェンとナノチューブのエネルギーバンドの関係がタイプIになるかタイプIIなるかについては不明な点が多い。また、両者の電子状態の混成化による複合系のバンド構造も考慮する必要がある。ポリチオフェンの吸収ピークエネルギーと光伝導スペクトルのピークエネルギーのずれを解釈するためにもエネルギー構造の理解が必要であり、今後の課題である。

コロネンを内包したナノチューブの熱処理によって合成したコロネンダイマー・オリゴマーおよびグラフェンナノリボン内包ナノチューブの光伝導特性について調べた。内包ナノチューブの吸収スペクトルには内包成分による吸収が可視光領域(<3 eV)と紫外光領域(>3 eV)に観測されるが、光伝導スペクトルでは紫外光領域でのみ光伝導信号の増大が観測された。可視光領域の励起状態からはエネルギー移動、紫外光領域からは電荷移動が起きていることが示唆されるが、これらのメカニズムの理解にはコロネンダイマー・オリゴマー、グラフェンナノリボンのエネルギー構造やナノチューブとの複合系のバンド構造などの詳細な知見が必要である。

カーボンナノチューブをベースとした複合系では、組み合わせる分子やポリマーのエネルギー準位の関係を変えることによって光励起に伴った電荷移動とエネルギー

移動を制御できることが、われわれの研究からも示すことができた。電荷移動は光電変換機能・光起電力、エネルギー移動は光捕集機能としての応用展開が期待される。一方、基礎的な興味としては、励起状態の波動関数の広がりが相互作用の距離と同程度あるいは大きい場合におけるエネルギー移動や電荷移動は、従来のモデルでは理解できないことがナノチューブを中心とした研究から知られている。カーボンナノチューブ複合系の研究が、これらの問題の本質的な理解に貢献することを期待したい。

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、宮浦健志氏、Hong En Lim氏、Boanerges Thendie氏、首都大学東京大学院理工学研究科の宮田耕充氏、京都大学エネルギー理工学研究科の松田一成氏および(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いたします。豊田中央研究所の竹田康彦氏には分光光度計の利用を始め、いろいろな相談に乗っていただきました。また、本研究の成果に含めることができませんでしたが、カーボンナノチューブのXPS分析とラマン分析では、分析研究部の高橋直子氏、北住幸介氏、加藤雄一氏にお世話になりました。豊田中央研究所の諸氏に深く感謝いたします。光伝導測定用電子回路・ソフトウェアを製作していただいた鈴木泰彦氏をはじめとする豊田理化学研究所技術スタッフの石黒睦雄氏、川合祐三氏、池田利明氏、宮下政則氏、鈴木教友氏には、研究を進めるにあたって多くの技術的な支援をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。本研究はJSPS科研費25400332の助成を受けている。

文 献

- 1) 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.
- 2) K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami, and H. Kataura, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 4992.
- 3) K. Abe, D. Kosumi, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, and M. Yoshizawa, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 165436.
- 4) T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 21671.
- 5) 中村新男, *豊田研究報告* **68** (2015) 11.
- 6) T. Schuettfort, A. Nish, and R. J. Nicholas, *Nano Lett.* **9** (2009) 3871.
- 7) 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.
- 8) A. I. Chernov, P. V. Fedotov, A. V. Talyzin, I. Suarez Lopez, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, and E. D. Obraztsova, *ACS Nano* **7** (2013) 6346.
- 9) A. V. Talyzin, I. V. Anoshkin, A. V. Krashenninnikov, R. M. Nieminen, A. G. Nasibulin, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, *Nano Lett.* **11** (2011) 4352.
- 10) H. E. Lim, Y. Miyata, M. Fujihara, S. Okada, Z. Liu, Arifin, K. Sato, H. Omachi, R. Kataura, S. Irle, K. Suenaga, and H. Shinohara, *ACS Nano* **9** (2015) 5034.
- 11) K. Miyaura, Y. Miyata, R. Kitaura, and H. Shinohara, *Abstract of the 45th FNTG General Symposium*, p20, 2013.
- 12) M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bartova, C. Hebert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko, and C. Ambrosch-Draxl, *Adv. Mater.* **22** (2010) 1.
- 13) 宮浦健志, 名古屋大学大学院理学研究科修士論文, 2014年3月.
- 14) G. Samsonidze, F. J. Ribeiro, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 05123-1-8.
- 15) A. K. Agrawal and S. A. Jenkhe, *Chem. Matter.* **8** (1996) 579.
- 16) J. Gao, P. Blondeau, P. Salice, E. Menna, B. Bartova, C. Hebert, J. Leschner, U. Kaiser, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl, and M. A. Loi, *Small* **7** (2011) 1807.
- 17) S. D. Stranks, C. Weisspfennig, P. Parkinson, M. J. Johnston, L. M. Herz, and R. J. Nicholas, *Nano Lett.* **11** (2011) 66.
- 18) A. Nakamura, T. Koyama, Y. Miyata, and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 4647.
- 19) C. Y. Wong, C. Curutchet, S. Tretiak, and D. Scholes, *J. Phys. Chem.* **130** (2009) 081104.
- 20) T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, H. Kataura, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 3243.
- 21) T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 127.
- 22) T. Koyama, Y. Asada, N. Hikosaka, Y. Miyata, H. Shinohara, and A. Nakamura, *ACS Nano* **5** (2011) 5881.
- 23) T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 21671.
- 24) H. J. Lempka, S. Obenland, and W. Schmidt, *Chem Phys.* **96** (1985) 249.
- 25) K. Narita and S. Okada, *Abstract of the 49th FNTG General Symposium*, p144, 2015.

走査トンネル顕微鏡による第2種超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の刃状転位測定と H-T 相図

西 田 信 彦*

STM observation of edge-dislocations in the vortex lattice of
type-II superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and H-T phase diagram

Nobuhiko NISHIDA*



*西田信彦 フェロー

The square vortex lattice of clean type-II superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ has been studied at 0.46 K in magnetic fields up to 6 T by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Single edge-dislocations have been observed in magnetic fields from about 1 T to 4 T, where it is below the peak effect region and the pinning force is very weak. Small angle grain boundaries due to the orientation of single-edge-dislocations has also been observed. The vortex state in magnetic fields below the peak effect region has been found to be single-dislocation and small angle boundary glass state.

1. はじめに — 渦糸物質

磁場中の超伝導体では、磁場が小さいとき ($H < H_{c1}$ (T)), 磁場は内部に入らないが ($B=0$, マイスナー状態), さらに磁場を増大させると ($H_{c1}(T) < H < H_{c2}(T)$) 磁場は超伝導体に一様に入るのではなく、超伝導体における最少の大きさの磁束 $h/2e$ ($=2.07 \times 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$) に量子化されて侵入する。この量子磁束の中心は 2ξ の領域にわたり超伝導が抑制され、周り 2λ の領域を超伝導渦電流が流れる構造となっている。磁場は途切れることがないので渦電流は糸状につながっていて渦糸 (vortex line) と呼ばれる。渦糸間に斥力がはたらき渦糸は規則格子を作る。この状態を渦糸状態 (the vortex state) または混合状態 (the mixed state) とよぶ。Abrikosovによって1957年 $H_{c2}(T)$ 近傍で理論的に予言された¹⁾ものである。量子渦糸格子は強磁性微粒子を磁場中超伝導体表面に付着させるピッター法 (磁気装飾法) で PbIn, Nb で1964年はじめて実験で観測された²⁾。渦糸規則格子の形状は、結晶の対称性を反映したフェルミ面の対称性、および超伝導の特性によって、結晶軸に対してある配向をもつ三角格子、菱型格子、正方格子の形状をとる。逆に渦糸格子形状を調べることによって超伝導の性質についての知見が得られることになる。

BCS理論で超伝導の微視的説明がなされた後、Caroli, de Gennes, Matriconは渦糸芯にはクーパー対がこわれ

てできた準粒子がアンドレーフ反射という超伝導特有の反射によって対ポテンシャルに閉じ込められた渦糸芯束縛状態があることを微視的構造を計算することによって指摘³⁾、磁場に垂直な面内の運動は離散的エネルギー順位をもち軌道角運動量の量子数で分類される状態であることを示した。渦糸芯準粒子束縛状態は実験で観測できるとは考えられていなかったが、1989年 Hessらが走査トンネル分光顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy STM/STS) を用いて 2H-NbSe_2 超伝導渦糸格子および渦糸芯準粒子束縛状態の測定に成功した⁴⁾。STM/STSにより他の手法では得られない超伝導に関する知見が得られることが示された。現在では超伝導研究の有力な研究手法の地位を確立している^{5,6)}。磁場中超伝導体では、渦糸にそった円柱状部分に準粒子が束縛され、それが規則格子を作るので、原子・分子結晶に似ている。長さスケールは異なるが、渦糸固体相、渦糸液体相、渦糸ガラス相をとり、また、渦糸格子の格子定数は磁場によって大きく変化させることができるので、渦糸物質とよばれる興味ある系となっている⁷⁾。

超伝導体の磁場—温度 (H-T) 相図を図1に示す。平均場近似による相図は図1(a)のようになり、超伝導相のなかに、磁場の増大に従い、マイスナー相、渦糸規則格子相があり、第2臨界磁場 $H_{c2}(T)$ において超伝導状態、常伝導状態が接する。通常の低温超伝導体は揺らぎが無視でき、この相図でほぼ説明できる。高温超伝導体のように T_c が高くまた2次元の性質が強くなると揺らぎの効果が顕著になる。揺らぎの効果を考えると、渦糸規則格子相は渦糸液体相を経て常伝導相に接する図1(b)のよ

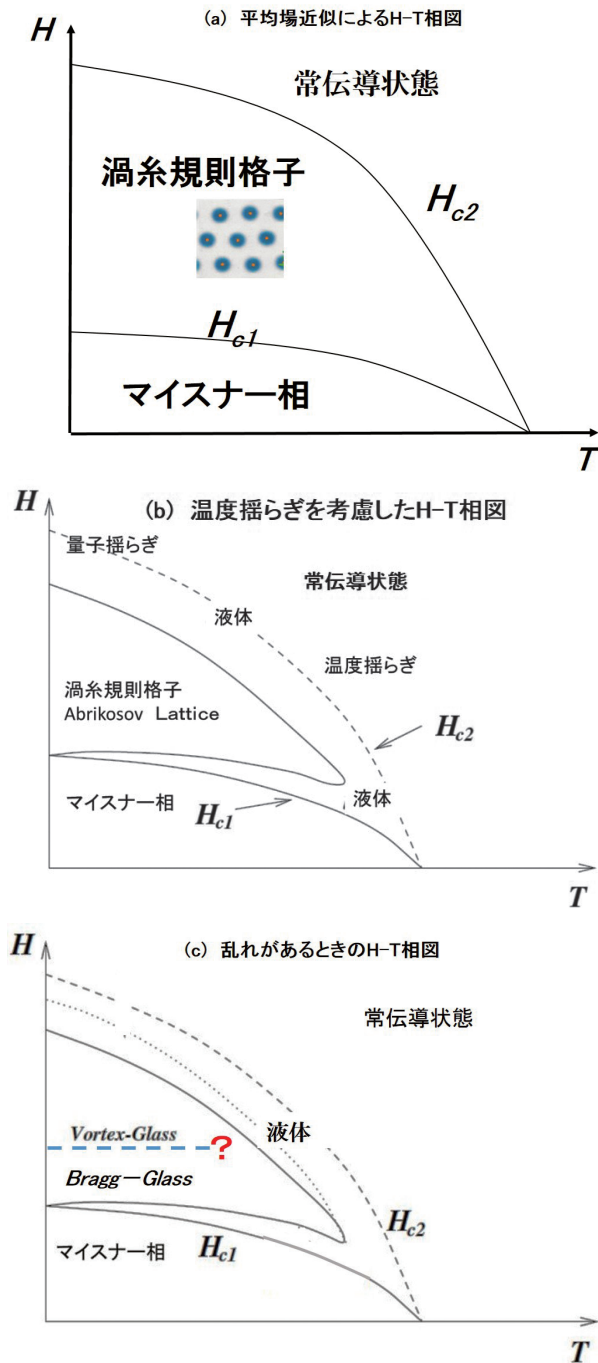
2016年3月17日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

東京工業大学名誉教授、理学博士

専門分野：低温物理、超伝導、ミュオン物性

図1 第2種超伝導体の H-T 相図



うな H-T 相図となる。量子磁束が入り始める $H_{c1}(T)$ 近辺は渦糸密度が小さく液体（気体）状態と考えられる。銅酸化物超伝導体が発見され、 T_c が高く、2次元の性質をもつので揺らぎが大きく、揺らぎの超伝導への影響が再認識された。

現実の金属結晶には不純物、転位等の格子欠陥、粒界等の乱れが必ず存在し、超伝導特性がまわりより悪くなり不均一となる。渦糸の中心部分（渦糸芯）は超伝導特性がおちているので、渦糸は超伝導特性の悪い場所に存

在した方がエネルギー的に有利である。これをピン止めという。超伝導体に乱れが存在すると渦糸状態はどのような変容を受け、超伝導体の動的・静的性質がどのように変わるかは、理論上、応用上重要な問題である。磁場下の超伝導体に電流を流すと渦糸はローレンツ力を受ける。渦糸が運動するとエネルギー散逸があり電気抵抗ゼロで超伝導電流を流すことができない。また、超伝導体中に磁場勾配があると電流が流れるので渦糸に力のはたらき、ピン止めなしでは磁気浮上現象も起こせない。渦糸をピン止め効果で動けなくすることが超伝導体を使う上で必須である。理論面では、渦糸ピン止めの問題は周期性をもつ弾性体が乱れたポテンシャルでどのように変容するかという、さまざまな系にあらわれる統計力学の非自明の問題である。図1(c)に乱れのある場合に提案されている H-T 相図を示す。マイスナー相から磁場をあげてゆくと、転位は存在せずトポロジカル秩序をもち擬併進対称をもつ Bragg glass 相というガラス状態からトポロジカル欠陥である転位の存在する渦糸グラスに変化し、渦糸液体相を経て常伝導相となると理論^(8,9)で提案されている。乱れのある渦糸状態は、銅酸化物超伝導体研究で主に磁化測定や電気伝導測定等のバルク測定⁽¹⁰⁾によって調べられた。様々な手段を用いて研究され Bragg glass 相の存在は確認されていると考えられるが、いろいろな現実の系と比較しての完全な理解にはまだいたっていない。

超伝導渦糸状態の微視的研究手法としては中性子小角散乱、核磁気共鳴 (NMR)、ミュオンスピン回転法 (μ^+ SR) がある。これらは、試料全体の平均値を測定する手法である。渦糸状態を実空間で可視化する方法は、前に述べた磁気装飾法が古くから使われてきたが、近年、ローレンツ電子顕微鏡法、走査ホールプローブ法、光磁気効果、走査 SQUID、走査トンネル分光顕微鏡法 (STM/STS) 等が開発された。電子顕微鏡、走査 SQUID、磁気装飾法の適用磁場は、 10^{-2} T 程度以下である、また他の方法も磁束侵入長 λ で変化する空間的磁場変化を測定するので高い磁場では感度が落ちる。STM/STS は、超伝導準粒子状態密度を測定するので空間変化のスケールは超伝導コヒーレント長 ξ であり、20 T の高磁場まで使うことができる。また、ひとつの渦糸単位からの測定であり、渦糸状態を直接目で見える形で理解することができる^(11,12,13,14,15,16)。最近、多量の不純物ドーブ⁽¹⁵⁾、大量中性子照射⁽¹⁶⁾によって超伝導体に大きな乱れを導入した超伝導試料で STM/STS によって渦糸可視化をおこない Bragg Glass、渦糸グラス、渦糸融解を調べる実験が行われはじめた。我々は、きれいな超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ を用いてその渦糸状態を STM/STS で実空間測定してその状態を調べてきた。乱れがいかに小さくともみだれの効果は H-T 相図にあらわれるはずである。超伝導状態で磁場を

ゆっくり変化させ、高速走査STMで時間的変化を追い、バルク磁化過程をひとつの渦糸スケールで可視化する実験について述べる。

2. 第2種超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の渦糸格子の可視化

2.1 第2種超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の性質

我々が実験に使用し単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ について説明しておく。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の結晶構造は図2(a)に示すように正方晶である。超伝導転移温度は15.6 K、第2臨界磁場 H_{c2} は8.5 T、磁束侵入長 λ は110 nm、超伝導コヒーレンス長 ξ は7 nmである。また、電子の平均自由行程 l_e は、電気伝度測定から32 nmと求められる。電子の平均自由行程は、超伝導のコヒーレント長に比べ十分長く、きれいな超伝導体に分類されるものである。走査トンネル分光顕微鏡 (STM/STS) 測定を行うときこの純良な単結晶を4.2 K、STM試料台上で「その場」劈開し原子像が観測できる清浄なc-面を準備する。劈開面のSTM測定で得られた原子像を図2(b)に示す。この劈開面はY-C面であろうと推測している。渦格子測定は常にこのような原子像が観測される面上で行われた。この試料は大変きれいで、渦糸芯の準粒子束縛状態の離散的な順位の存在をSTS測定で確認している^{17,18)}。豊田研究報告No.67 p.36も参照してください。

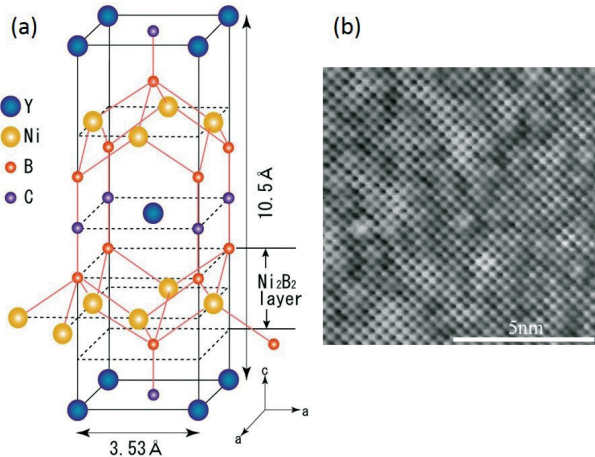


図2 (a) $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の結晶構造。
(b) 4.2 Kで劈開して準備したc面のSTM原子像。
($V_{\text{bias}} = 10$ mV, $I_t = 50$ pA)

濃淡のコントラストの原因はまだよくわかっていない。

図3に、超伝導 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁化曲線を示す。反磁性であり履歴が観測されるが、1 Tから5 T近辺の磁場範囲でほとんど履歴のない磁化曲線が得られている。また、5 T以上にピーク効果と呼ばれる領域が観測される。欠陥が多い試料ではこのピーク領域は H_{c2} の1/2以下の領域まで広がる。磁場を上げるときと下げるときとの磁化の差 ΔM が、試料内部の磁化の様な空間変化と考えるとピーンモデルを仮定しておおよそのピンング力を見積

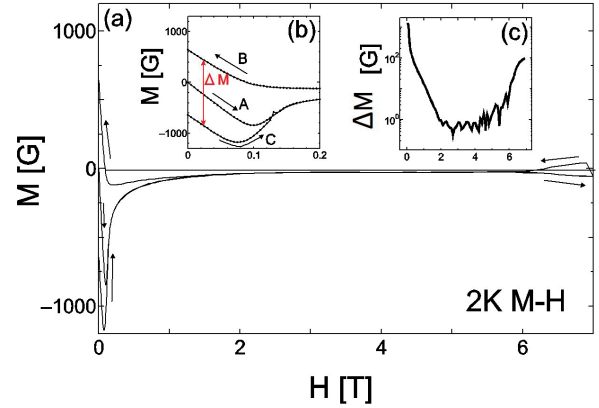


図3 2 Kにおける $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁化曲線。

1–5 Tの磁場領域ではほとんど履歴のない磁場依存性が観測されている。6 T以上でピーク効果と呼ばれるピンングによる効果が観測されている。

もることができる。この試料のピンング力 (f_p) を図4に示す。ピンング力は、0.1 Tまで磁場に比例して増大してゆく。個々の渦糸がピンされていると考えられる。0.1 Tから減少に転じ、1 Tから2 Tにかけてピンング力が急激に減少し2ケタ近く小さな値となり、4–5 Tから再び増大しピークを持って減少、常伝導状態となる。 H_{c2} 近辺のピンング力の増大は、渦糸格子のソフト化に伴い、個々の渦糸がピン止め位置を占めやすくなることによって起こるピーク効果と呼ばれる現象である。本報告は、1–4 Tの領域の磁化過程を可視化し、渦糸状態にいかなることが起こっているかを調べた報告である。

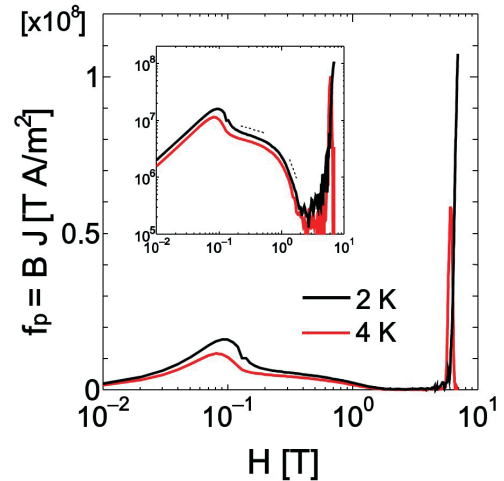
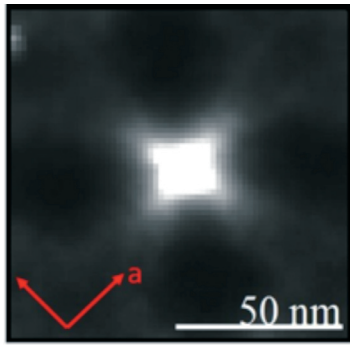


図4 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ におけるピンング力の磁場依存性。
(内山和治, 東工大, 2009)

2.2 走査トンネル分光法による渦糸の測定

2.2.1 低バイアス走査トンネル分光

STM/STSによる渦糸測定について簡単に説明する。図5に、走査トンネル分光法 (STS: Scanning Tunneling Spectroscopy) で測定した、渦糸芯を示す。ゼロバイアス電圧における微分伝導度空間依存性 dI/dV ($V_{\text{bias}} = 0$, r)

図5 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の渦糸芯. dI/dV ($V_{\text{bias}} = 0$, r)

がプロットされている。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ では渦糸芯は4回転対称で結晶の a 軸方向にのびた形状をしている。超伝導の異方性を示すものである。

次に渦糸をSTMによって可視化する方法について説明する。渦糸芯の中心およびその外部の微分伝導度 dI/dV を図6に示す。微分伝導度は、その点における準粒子局所状態密度に比例するものである。STM測定を行うとき、トンネル電流を測定するバイアス電圧 V_{bias} を Δ/e (超伝導エネルギーギャップ: Δ)より小さくして、STM探針を走査する。流れるトンネル電流は微分伝導度を0から V_{bias} まで積分した値に比例するので、トンネル電流を一定になるようにフィードバックをかけて探針を走査すると(定電流モード)、渦糸芯の上では探針は表面から遠ざかり、渦糸芯の外では近づく、探針と表面との距離を調整するZ-ピエゾ素子にかかる電圧 V_z の位置依存性を測定すれば、渦糸が画像として得られる。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の場合は $\Delta = 3$ meVであるので、 V_{bias} を1 mVに設定して、STM測定を行う。

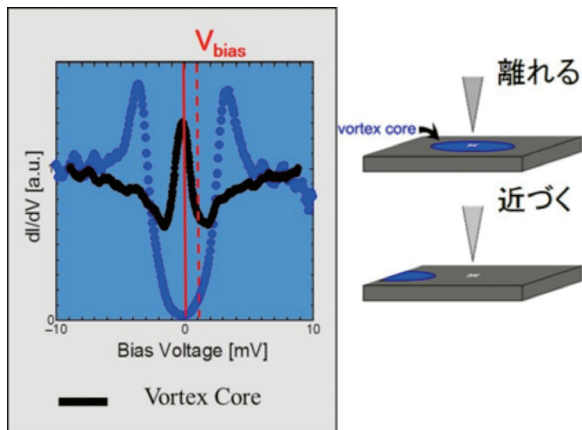


図6 STMによる超伝導渦糸可視化の原理。

2.2.2 渦糸格子動画の測定

超伝導状態 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の外部磁場をゆっくり変化させ、図7に示すように、低バイアス定電流モードで可能な限り探針を高速走査し渦糸格子を連続的に画像化する。我々の極低温高磁場STM/STSでは $300\text{--}400\text{ nm} \times 300\text{--}$

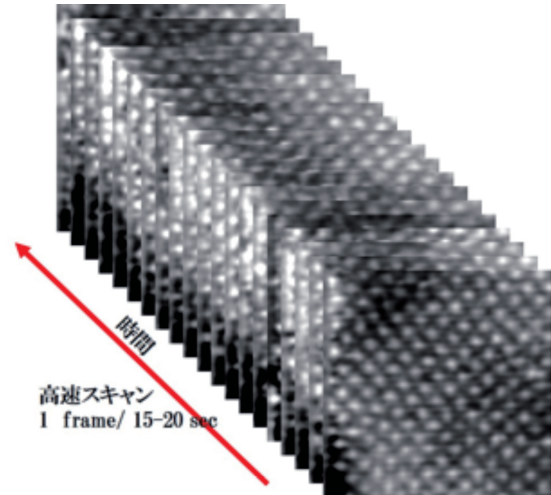


図7 渦糸格子の運動の可視化。

400 nm の領域を10–15秒程度で走査することが可能である。画像の渦糸位置の座標を求めて渦糸格子や渦糸の運動を定量的に解析することができる。

3. 超伝導 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の刃状転位と磁場–温度相図

3.1 超伝導 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の磁場依存性

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の磁場変化を図8に示す。超伝導渦糸格子の形状、結晶軸に対する配向は結晶の対称性によって決まる。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の形状の磁場依存性は、STM測定で、磁場を a 軸にかけた場合を含めて調べられている¹⁹⁾。低い磁場においては菱形でその長軸の方向は磁場の増大とともに $[110]$ 方向から $[100]$ 方向に変化し、0.1 T以上の磁場で正方格子となる。対角線が $[100]$ 方向であるので、正方格子の辺は $[110]$ 方向である。渦糸間の相互作用が等方的であれば渦糸格子は最密充填の三角格子となるのであるが、超伝導の異方的性質により正方格子となっている。磁場をさらに上げると1 T近辺から、正方格子の辺は $[110]$ 方向から約 5° ずれる。図8の磁場2 Tの渦糸格子の図に結晶格子からのずれを見ることができる。このことは後で説明するが刃状転位と関連して理解できる。

3.2 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の刃状転位測定

結晶には必ずなんらの欠陥が存在しピン止め中心となる。渦糸格子の状態を決めるのに、三つのエネルギースケールが存在する。(1) 渦糸間の相互作用は、秩序格子を形成するようにはたらし、(2) 渦糸とピン止めとの間の相互作用、(3) 温度による揺らぎは、渦糸格子に乱れをもたらす。これらの競合で渦糸状態が決まる。ピンング力が小さくなる1–4 Tの領域の磁束格子をSTMで可視化しどのようなことが起こっているかを測定した。極低温0.46 Kにおいて実験することにより、温度による揺ら

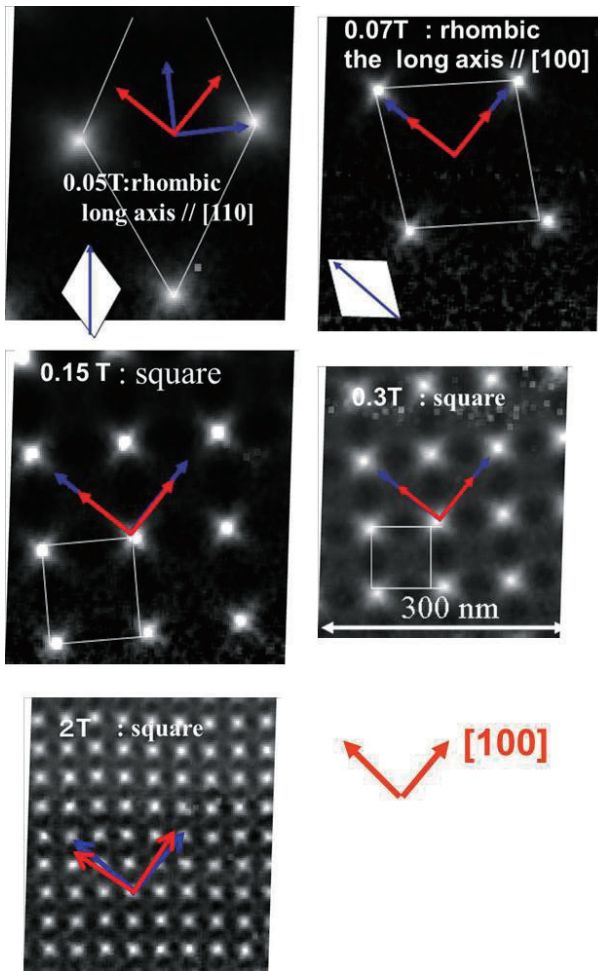


図8 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の磁場依存性。
長さのスケールは揃えて表示されている。

ぎの影響をなくし、渦糸とピン止め中心との競合のみを取り出して考察できるようにして渦糸状態の様相を調べた。

図9に示すように2T磁場の渦糸格子において刃状転位が観測された。転位の周りの歪みが解消される長さ、刃状転位の大きさは渦糸格子の格子定数 a を単位として、 $\pm(3-4)a$ である。

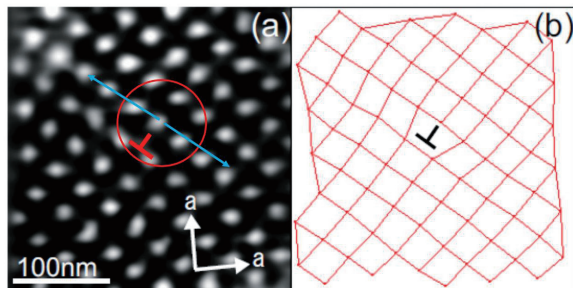


図9 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の刃状転位。2T, 0.46KにおけるSTM像。

刃状転位がSTM観測されるので、さらに広い空間範囲の渦糸状態を詳細に調べるために、磁場を毎秒 10^{-5} T

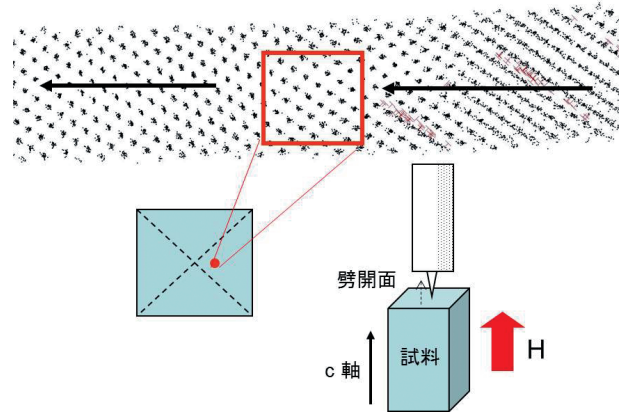


図10 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の運動のSTM測定。

程度でゆっくりと変化させて、図10に示すように、約 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 角の単結晶試料の中心部近辺 $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$ の領域を低バイアス、高速走査STMで観測し続ける。外部磁場変化により試料へ磁束が入り出し、STM測定場所に次々と渦糸が現れてくる。そのときの渦糸の運動が測定される。磁化測定の可視化である。

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸の運動には、刃状転位が重要なはたらきをすることがわかっている。渦糸格子刃状転位のすべり面を境界として渦糸格子は約100個の渦糸を含む長方形の領域に分割される。それが渦糸束となって刃状転位すべり面で滑りながら渦糸全体が運動するという描像が得られている¹⁴⁾。平均の渦糸の速さは、 0.1 nm/s のオーダーである。1–4Tにおいてピンング力が小さくなっている原因が刃状転位の発生によることの直接的証明である。

詳細は別に発表するが、ピンング力が小さい1–4Tの磁場領域で、刃状転位の運動に関して見つけたことを簡単に報告する。直交する刃状転位間には斥力が働いており、渦糸全体が運動するとき刃状転位の中心は、前述の長方形の辺上を振動する。刃状転位のクライム運動はない。したがって図10の渦糸運動観測において転移数は変化しないので渦糸格子の刃状転位密度を測定できる。転位の数は、1T近辺から急に増大し、高い磁場では、渦糸格子定数 a を単位とすると密度は約 $0.02\text{ }[1/a^2]$ (a : 渦糸格子の格子定数)であった。金属結晶では刃状転位密度は $10^{-10} - 10^{-8}\text{ }[1/a_0^2]$ (a_0 : 結晶の格子定数)であり、6ケタ以上大きい。渦糸格子は柔らかいためであると考えられる。また、正方格子の刃状転位は整列すると図11(a)に示すように小角粒界を生ずる。図11(b)に示すように、渦糸格子に小角粒界が観測された。ずれの角度 θ は、この場合は 11° である。ほかの場合も含めると $10 - 14^\circ$ が観測された。3.1節で述べた図8に示した正方渦糸格子の配向の $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 結晶軸 a 軸からのずれ約 6° は、図11(b)の θ の $1/2$ として説明される。正方格子の刃状転位のBurger'sベクトルを b 、整列した転位の間隔を h とすると図11(a)の θ は、 $\tan\theta = b/h$ と与えられ、 $5a$ となる。

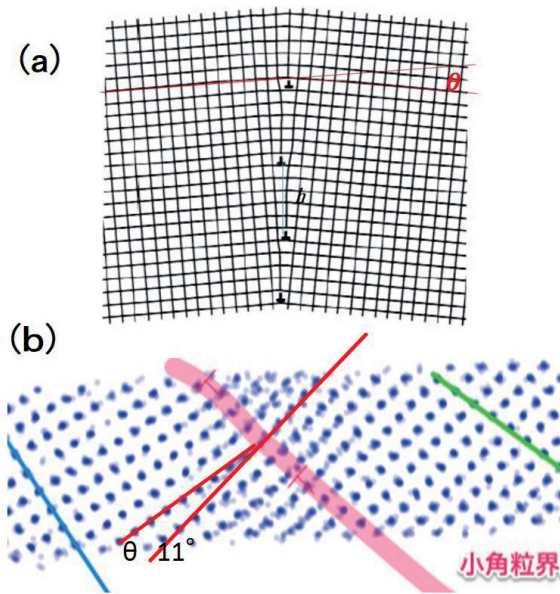


図11 (a) 正方格子における刃状転位の整列と小角粒界。
(b) 3Tにおける $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の刃状転位の整列と小角粒界。

図11(b)の観測結果を説明している。小角粒界の間隔は磁場の増加とともに小さくなり、刃状転位の間隔に近くなる。その近辺の磁場からピーク効果が始まる。これらのことを考えると、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の1–4Tの渦糸状態は、単一刃状転位とその整列により生ずる小角粒界が存在するトポロジカル秩序の破れたガラス状態である。このような描像を描くことができた。

4. 考察とまとめ

乱れの少ない第2種超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の純良な単結晶にc軸に平行に磁場をかけたときの正方渦糸格子の渦糸状態を走査トンネル分光顕微鏡によって0.46 Kの極低温で測定した。 H_{c2} 近辺にあらわれるピーク効果領域の下での磁場領域で単一刃状転位とその整列によって生ずる小角粒界によるガラス状態が観測された。最近、中性子照射や不純物注入により大量の結晶欠陥を導入し、ピーク効果が広い磁場領域で起こるようにした超伝導渦糸格子のSTM実験が報告されている。多量の中性子照射を行った2H-NbSe₂やCoをインターカレートした2H-Co_{0.0075}NbSe₂において三角渦糸格子においてピーク効果磁場領域内で、刃状転位対が観測され、渦糸位置相関では擬併進長距離秩序があり転位対であるのでトポロジカル秩序は保たれたBragg Glass相が報告されている。本実験結果ではピーク効果領域磁場より十分低い磁場から単一刃状転位が観測されている実験結果である。三角渦糸格子と正方渦糸格子とで異なるのか、多量の欠陥の存在によるのかはこれからの課題である。また、渦糸格子に駆動力を与えて渦糸格子を運動させるとき、刃状転位が互いに相互作用して運動する振る舞いも観測されている。きれいな

な第2種超伝導体の正方渦糸格子の渦糸状態についての理論や大型コンピュータを用いたシミュレーション等の研究が行われることを期待する。

この研究は、山梨大学の内山和治氏との共同実験である。また、本実験研究の一部は、MEXT 科研費23108004の支援を受けている。

参考文献

- 1) A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP*, **5**, 1174, 1957.
- 2) U. Essmann and H. Träuble, *Physics Letters A*, **24**, 526 (1967).
- 3) C. Caroli, P. G. DeGennes, and Matricon, *J Phys. Lett.*, **9**, 307 (1964).
- 4) H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 214 (1989).
- 5) Oestelin Fischer, Martin Kugler, Ivan Maggio-Aprile, Christophe Bertod, and Christoph Renner, *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 353 (2007).
- 6) H. Suderow, I. Guillamon, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, *Topical Review, Superc. Sci Tech* (2014).
- 7) G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1125-1388 (1994).
- 8) T. Giamarchi and P. Le Doussal, *Phys. Rev. B*, **52**, 1242-1270 (1995).
- 9) T. Giamarchi and P. Le Doussal, *Phys. Rev. B*, **55**, 6577 (1997).
- 10) Terukazu Nishizaki, Tomoyuki Naito, and Norio Kobayashi, *Phys. Rev. B*, **58**, 1169 (1998).
- 11) A. M. Troyanovski, M. van Hecke, N. Saha, J. Aarts, and P. H. Kes, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 147006 (2002).
- 12) A. P. Petrović, Y. Fasano, R. Lortz, C. Senatore, A. Demuer, A. B. Antunes, A. Paré, D. Salloum, P. Gougeon, M. Potel, and Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 257001 (2009).
- 13) I. Guillamon, H. Suderow, A. Fernandez-Pacheco, J. Sese, R. Cordoba, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, and S. Vieira, *Nature Physics*, **5**, 651 (2009).
- 14) K. Uchiyama, S. Suzuki, A. Kuwahara, K. Yamasaki, S. Kaneko, H. Takeya, K. Hirata, and N. Nishida, *Physica C*, **470**, S795 (2010).
- 15) Somesh Chandra Ganguli, Harkirat Singh, Garima Saraswat, Rini Ganguly, Vivas Bagwe, Parasharam Shirage, Arumugam Thamizhavel, and Pratap Raychaudhuri, *Sci. Rep.*, **5**, 10613; doi: 10.1038/srep10613 (2015).
- 16) M. Zehetmayer, *Sci. Rep.*, **5**, 9244; DOI: 10.1038/srep09244 (2015).
- 17) Hitoshi Nishimori, Kazuharu Uchiyama, Shin-ichi Kaneko, Akio Tokura, Hiroyuki Takeya, Kazuto Hirata, and Nobuhiko Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 3247-3250 (2004).
- 18) S. Kaneko, K. Matsuba, M. Hafiz, K. Yamasaki, E. Kakizaki, N. Nishida, H. Takeya, K. Hirata, T. Kawakami, T. Mizushima, and K. Machida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 063701 (2012).
- 19) H. Sakata, M. Oosawa, K. Matsuba, N. Nishida, H. Takeya, and K. Hirata, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1583 (2000).

奇振動数超伝導状態の安定性と遍在性

三宅 和正*

Stability and Ubiquity of Odd-Frequency Superconducting State

Kazumasa MIYAKE*



*三宅和正 フェロー

Odd-frequency superconductivity attracted much attention for the past decade. In this report, I discuss the properties of the odd-frequency superconductivity from a fundamental level and show the results of our recent research activities. In particular, it is stressed that the odd-frequency superconductivity is not a rare phenomenon but is rather ubiquitous in the sense that it seems to have been realized in plural numbers of strongly correlated electron systems exhibiting coexistence of itinerant antiferromagnetism and superconductivity.

1. はじめに

最近「奇振動数超伝導状態」が注目されている。それがどんな状態かについては追々説明することにするが、異方的超伝導も含めたる広い意味のBCS状態とも異なった「けったいな状態」である。その可能性は超流動ヘリウム3 (^3He) の発現機構としてBerezinskiiによって提案されたものである¹⁾。しかし、それは超流動 ^3He の理論としては正しくなかったため忘れられていた。しかし、銅酸化物高温超伝導の研究の流れの中で、多く提案されたエキゾチックな超伝導機構の一つとして1990年代初頭に見直されたが、やはりこれらも現実を説明する理論とはなり得ないということでも忘れられていた²⁻⁷⁾。しかし、今世紀初頭になって、反強磁性状態と共存する重い電子系のいくつかの系でエネルギーギャップがゼロの状態が実験的に確認され^{8,9)}、それが奇振動数超伝導として理解可能であることが指摘された¹⁰⁾。また、2000年代後半から、普通の超伝導体と強磁性体との界面（強磁性体側）に奇振動数スピン3重項s波クーパー対が存在するという理論的発見を契機として、超伝導体とノーマル金属の界面には奇振動数クーパー対が遍在することが認識され活発な研究がおこなわれてきた¹¹⁾。

本稿では奇振動数超伝導とはどんな状態かということをおぼろげに私達の研究の流れに沿って紹介し、この数年で得た新しい結果について議論する。主な論点は、従来議論されてこなかった強結合効果（超伝導を担う準粒子の自己エネルギーの効果）に対して奇振動数超伝導状態がどの程度安定であるかという問題である。結論をまとめる

と、磁気量子臨界点やギャップレスのスピン波励起をもつ磁気秩序と共存する場合には、準粒子間の有効相互作用の遅延効果が強いので、奇振動数超伝導状態は強結合効果に対しても安定である。この結果は反強磁性と共存するいくつかの超伝導状態においてギャップレスの振る舞い（励起エルギーがゼロから連続的に存在）を示すことの理解を可能にする。実際に、少なくともいくつかの系においてそれが実現していること示唆する実験事実を紹介する。

2. 従来の超伝導状態： スピン1重項とスピン3重項

この節では、奇振動数超伝導状態とは何かについて考える前に、従来の超伝導状態がどのような状態であったかまとめておく。

2.1 スピン1重項超伝導状態

まず、スピン1重項の超伝導状態の場合を考える。そのとき、クーバーペアのスピン状態は $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ で与えられる。これを記述するフェルミ準位近傍の準粒子に対するハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + \xi_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}}$ は波数 $\mathbf{k}$ をもつ（化学ポテンシャル μ から測った）ノーマル状態の準粒子のエネルギー、 $a_{\mathbf{k}\uparrow(\downarrow)}^\dagger$ は、波数 $\mathbf{k}$ 、スピン $\uparrow(\downarrow)$ をもつ準粒子の生成演算子を、 $\dagger$ がないのは消滅演算子を意味する。ペア相互作用[式(1)の第二項]に対して、平均場（超伝導ギャップ） $\Delta_{\mathbf{k}}$ 、 $\Delta_{\mathbf{k}}^*$ を導入して平均場近似を行うと、ハミルトニアン H は、

2016年3月4日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

大阪大学名誉教授、理学博士

専門分野：凝縮系物理学理論、強相関電子系の超伝導・磁性

$$H \simeq H_{\text{mf}} = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}) - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} + \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \quad (2)$$

と近似される。ここで、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle. \quad (3)$$

と与えられ、空間反転対称性を仮定し $\xi_{-\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}}$ の関係を用了¹²⁾。式(3)に現れる $\langle \dots \rangle$ は H^{mf} [式(2)]による熱平均を意味する。ペア振幅 $F_{\mathbf{k}} \equiv \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ は、

$$\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_{\text{B}}T}. \quad (4)$$

で与えられるので、超伝導ギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ は、次の方程式を満たすように定まる。

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_{\text{B}}T}. \quad (5)$$

ここで、 $E_{\mathbf{k}}$ は超伝導状態での準粒子のエネルギーを意味し、

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \quad (6)$$

と表せる。したがって、式(5)はギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ をセルフコンシステントに決める方程式であり、ギャップ方程式と呼ばれる。

超伝導転移温度 T_c は式(5)の右辺の $E_{\mathbf{k}}$ でギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}=0$ において得られる、線形化されたギャップ方程式

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2\xi_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\xi_{\mathbf{k}'}}{2k_{\text{B}}T_c}. \quad (7)$$

の固有値として与えられる。

パウリの排他律によると次の関係が成り立つ。

$$\langle a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle = - \langle a_{\mathbf{k}\sigma'} a_{-\mathbf{k}\sigma} \rangle. \quad (8)$$

ここで、 σ, σ' は一般に $\uparrow$ または $\downarrow$ を表す。スピン1重項クーパーペアのスピン状態は、 $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ であるから、

$$\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = - \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow} a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle \quad (9)$$

の関係が成り立つ。これと式(8)を組み合わせると

$$\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{-\mathbf{k}\uparrow} \rangle \quad (10)$$

の関係が導かれる。これはペア振幅 $F_{\mathbf{k}}$ が波数ベクトル $\mathbf{k}$ の偶関数(偶パリティ)であることを意味する。空間反転対称性がある $V_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ であれば、式(3)より $\Delta_{\mathbf{k}}$ も $\mathbf{k}$ の偶関数となる。BCS理論では $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ が負の一定値をもつと仮定しているの、 $\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ 、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ ともに $\mathbf{k}$ の方向依存性をもたない s -波状態が実現している。しかし、一般には d -波状態なども可能である。

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 $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ 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($\uparrow, \downarrow$)の 2×2 の対称行列 $\Delta_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'}$ となり、つぎのように表される。

$$\hat{\Delta}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (11)$$

ここで、 $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z)$ は $\mathbf{d}$ -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)¹³⁾。準粒子の励起エネルギー $\hat{E}_{\mathbf{k}}$ も 2×2 の行列となり、

$$\hat{E}_{\mathbf{k}} = (\xi_{\mathbf{k}}^2 + \hat{\Delta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\Delta}_{\mathbf{k}})^{1/2} \quad (12)$$

で与えられ、その固有値は

$$E_{\mathbf{k}}^\pm \equiv [\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})|]^2 \quad (13)$$

となる。超伝導ギャップ $\hat{\Delta}_{\mathbf{k}}$ が行列になるのに対応して、ペア振幅も $F_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'} \equiv \langle a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle$ のように行列となり

$$\hat{F}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} -f_x(\mathbf{k}) + if_y(\mathbf{k}) & f_z(\mathbf{k}) \\ f_z(\mathbf{k}) & f_x(\mathbf{k}) + if_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (14)$$

と表すことができる。 $\hat{\Delta}_{\mathbf{k}}$ と $\hat{F}_{\mathbf{k}}$ との関係は、式(3)に対応して

$$\Delta_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'} = - \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\xi, \xi'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma', \xi\xi'} \hat{F}_{\mathbf{k}'}^{\xi\xi'} \quad (15)$$

となる。ここで、ペア相互作用がスピン成分に依存することを考慮して、式(3)の $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ を $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma', \xi\xi'}$ で置き換えた。

スピン3重項の場合は、式(9)とは異なり

$$\langle a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle = \langle a_{-\mathbf{k}\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \quad (16)$$

の関係が成り立つので、パウリの排他律を表す式(8)を用いると、式(10)の代わりに

$$\langle a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle = - \langle a_{\mathbf{k}\sigma} a_{-\mathbf{k}\sigma'} \rangle \quad (17)$$

が導かれる。これはペア振幅行列の成分 $F_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'}$ が波数ベクトルの奇関数(奇パリティ)であることを意味する。式(15)によれば、空間反転対称性がある場合は、超伝導ギャップ $\hat{\Delta}_{\mathbf{k}}$ も波数ベクトルの奇関数となる。

2.3 2節のまとめ

従来型の超伝導状態においてパウリの排他律と矛盾しないクーパーペアのスピン状態と軌道状態との組み合わせはTable Iのようにまとめることができる。このルールは超流動³Heおよび重い電子系超伝導研究の初期の段階を通じて黄金律であった。

Table I. 従来型の超伝導で許されるクーバーペアのスピン状態と軌道状態のバリティ.

スピン状態	1 重項	3 重項
軌道状態	偶バリティ	奇バリティ

3. 偶振動数クーバーペアと奇振動数クーバーペア

この節では、ペア相互作用の振動数依存性まで考慮したときにはペア振幅の振動数依存性が偶と奇に分かれ、可能なスピンと軌道の組み合わせは、偶と奇の場合で対照的になることを議論する。

3.1 ペア相互作用の振動数依存性

ペア相互作用は一般に振動数にも依存するので、式 (7) に対応する線形化されたギャップ方程式は

$$\Delta_{\mathbf{k}}(i\varepsilon_n) = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}(i\varepsilon_{n'})}{\varepsilon_{n'}^2 + \xi_{\mathbf{k}'}^2}. \quad (18)$$

となる。この振動数 ε_n は虚時間 $\tau = it$ に対応する振動数で松原振動数とよばれ、 $\varepsilon_n \equiv (2n+1)\pi T$ (n は整数) と定義される。一般には、超伝導ギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}(i\varepsilon_n)$ は式 (3) を拡張して

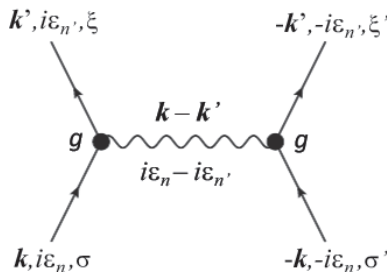
$$\Delta_{\mathbf{k}}(i\varepsilon_n) = -T \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) \langle a_{\mathbf{k}\downarrow}(-i\varepsilon_{n'}) a_{\mathbf{k}\uparrow}(i\varepsilon_{n'}) \rangle. \quad (19)$$

のように表される。ここで、 $a_{\mathbf{k}}(i\varepsilon_n)$ は $a_{\mathbf{k}}(\tau) \equiv e^{\tau H} a_{\mathbf{k}}(0) e^{-\tau H}$ のフーリエ成分で、 $a_{\mathbf{k}}(\tau) = T \sum_n e^{-i\varepsilon_n \tau} a_{\mathbf{k}}(i\varepsilon_n)$ の関係にある。

BCS 理論の背後にあるペア相互作用はフォノン交換に起因するもので

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ep}}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) = - \frac{g^2 \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}}{(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'})^2 + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^2}. \quad (20)$$

で与えられる。ここで、 ω_q はフォノンの分散であり、 g は電子-フォノン相互作用の結合定数である。図 1 はこれをファイマン図形で表したものである。ここで、実線は準粒子の伝播を波線はフォノンの伝播を意味し、黒丸は電子-フォノン相互作用の結合定数を表している。上述

**Fig. 1.** ペア相互作用 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma',\xi\xi'}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'})$ を表すファイマン図形。

実線は準粒子の伝播を、波線は相互作用を媒介するボソンモードの伝播を意味し黒丸は電子-ボソンモード相互作用の結合定数を表す。電子-フォノン相互作用はスピン依存性をもたないが、一般には準粒子のスピン $\sigma, \sigma'; \xi, \xi'$ に依存する。

のように、BCS 理論では式 (20) の $(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'})$ 依存性を無視し、相互作用は $|\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}| < \omega_D$ (デバイ振動数 $\sim \langle \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \rangle$) においてのみ働くと考えて、 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ep}}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) \approx -g^2$ で近似している。そのため、ペア相互作用 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ には振動数依存性は現れなかったのである。

Ce を含む重い電子系や銅酸化物高温超伝導体など強相関電子系では、反強磁性スピンゆらぎはスピン 1 重項 d -波ペアの原因となることが知られており¹⁴⁾、ペア相互作用は (2次元で整合スピンゆらぎの場合)

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{sf}}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) = \frac{g^2 N_F}{\eta + A \hat{\mathbf{q}}^2 + C |\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}|}. \quad (21)$$

の形をしている。ここで、 $\hat{\mathbf{q}}^2$ は

$$\hat{\mathbf{q}}^2 \equiv 4 + 2[\cos(k_x - k'_x) + \cos(k_y - k'_y)] \quad (22)$$

と定義され、 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = (\pi, \pi)$ でゼロとなる整合スピン相関を表している。 N_F は準粒子 (スピン当り) のフェルミ準位での状態密度を表し、 η は反強磁性量子臨界点からのはずれを表す無次元パラメタ ($\eta=0$ が臨界点に対応)、 A および C はスピンゆらぎの波数空間および振動数空間での広がりを規定するパラメタである。また、「スピンによる因子」(3/4) は結合定数 g に含まれるように定義した。

式 (20) や式 (21) で与えられる現実的なペア相互作用 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'})$ は $|\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}|$ の関数なので、

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) = V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^e(i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'}) + V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^o(i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'}) \quad (23)$$

のように、 ε_n および $\varepsilon_{n'}$ のそれぞれについて偶の部分 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^e(i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'})$ と奇の部分 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^o(i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'})$ に分けることができる。それらの具体的な表式は

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^e(i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'}) \equiv \frac{1}{2} [V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n + i\varepsilon_{n'}) + V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'})] \quad (24)$$

$$= V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^e(-i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'}) = V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^e(i\varepsilon_n, -i\varepsilon_{n'}), \quad (25)$$

および

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^o(i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'}) \equiv \frac{1}{2} [V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n + i\varepsilon_{n'}) - V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'})] \quad (26)$$

$$= -V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^o(-i\varepsilon_n, i\varepsilon_{n'}) = -V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^o(i\varepsilon_n, -i\varepsilon_{n'}) \quad (27)$$

で与えられる。すると、線形化されたギャップ方程式 (18) は松原振動数に関して偶の部分と奇の部分に分離することができて、

$$\Delta_{\mathbf{k}}^{e(o)}(i\varepsilon_n) = -T \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{e(o)}(i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}^{e(o)}(i\varepsilon_{n'})}{\varepsilon_{n'}^2 + \xi_{\mathbf{k}'}^2}. \quad (28)$$

となる。すなわち、松原振動数について偶の部分と奇の部分について独立に議論すればよいことになる。超伝導

ギャップとペア振幅を結びつける式 (19) も偶と奇の部分に分離して,

$$\Delta_{\mathbf{k}}^{e(o)}(i\epsilon_n) = -T \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{e(o)}(i\epsilon_n - i\epsilon_{n'}) \times \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}(-i\epsilon_{n'}) a_{\mathbf{k}\uparrow}(i\epsilon_{n'}) \rangle^{e(o)}. \quad (29)$$

となる. しかし $\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}(-i\epsilon_{n'}) a_{\mathbf{k}\uparrow}(i\epsilon_{n'}) \rangle^{e(o)}$ の中には一般に $\Delta_{\mathbf{k}}^{e(o)}(i\epsilon_n)$ だけでなく $\Delta_{\mathbf{k}}^{o(e)}(i\epsilon_n)$ も含まれるので, 秩序状態の議論は独立にはできず, 複雑になる. それは今後の重要な課題である.

3.2 ペア振幅の振動数依存性に関する偶奇性

パウリの排他律に起因する式 (8) に対応して

$$\begin{aligned} \langle a_{-\mathbf{k}\sigma}(-i\epsilon_n) a_{\mathbf{k}\sigma'}(i\epsilon_n) \rangle^e &= -\langle a_{\mathbf{k}\sigma'}(i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\sigma}(-i\epsilon_n) \rangle^e \\ &= -\langle a_{\mathbf{k}\sigma'}(-i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\sigma}(i\epsilon_n) \rangle^e \end{aligned} \quad (30)$$

および

$$\begin{aligned} \langle a_{-\mathbf{k}\sigma}(-i\epsilon_n) a_{\mathbf{k}\sigma'}(i\epsilon_n) \rangle^o &= -\langle a_{\mathbf{k}\sigma'}(i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\sigma}(-i\epsilon_n) \rangle^o \\ &= \langle a_{\mathbf{k}\sigma'}(-i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\sigma}(i\epsilon_n) \rangle^o \end{aligned} \quad (31)$$

の関係が成り立つ¹⁵⁾.

偶振動数スピン1重項の場合には, 式 (10) に対応して

$$\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}(-i\epsilon_n) a_{\mathbf{k}\uparrow}(i\epsilon_n) \rangle^e = \langle a_{\mathbf{k}\downarrow}(-i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\uparrow}(i\epsilon_n) \rangle^e \quad (32)$$

の関係が成り立つ. したがって, ペア振幅 $F_{\mathbf{k}}(i\epsilon_n)$ は波数 $\mathbf{k}$ の偶関数である. 偶振動数スピン3重項の場合には, 式 (10) に対応して

$$\langle a_{-\mathbf{k}\sigma}(-i\epsilon_n) a_{\mathbf{k}\sigma'}(i\epsilon_n) \rangle^e = -\langle a_{\mathbf{k}\sigma'}(-i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\sigma}(i\epsilon_n) \rangle^e \quad (33)$$

の関係が成り立つ. したがって, ペア振幅行列成分 $F_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'}(i\epsilon_n)$ は波数 $\mathbf{k}$ の奇関数である.

一方, 奇振動数スピン1重項の場合には, 式 (10) に対応して

$$\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}(-i\epsilon_n) a_{\mathbf{k}\uparrow}(i\epsilon_n) \rangle^o = -\langle a_{\mathbf{k}\downarrow}(-i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\uparrow}(i\epsilon_n) \rangle^o \quad (34)$$

の関係が成り立つ. したがって, ペア振幅 $F_{\mathbf{k}}(i\epsilon_n)$ は波数 $\mathbf{k}$ の奇関数である. 奇振動数スピン3重項の場合には, 式 (10) に対応して

$$\langle a_{-\mathbf{k}\sigma}(-i\epsilon_n) a_{\mathbf{k}\sigma'}(i\epsilon_n) \rangle^o = \langle a_{\mathbf{k}\sigma'}(-i\epsilon_n) a_{-\mathbf{k}\sigma}(i\epsilon_n) \rangle^o \quad (35)$$

の関係が成り立つ. したがって, ペア振幅行列成分 $F_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'}(i\epsilon_n)$ は波数 $\mathbf{k}$ の偶関数である.

以上の結果をまとめると, 振動数に関する偶奇性まで考慮したときのクーパーペア振幅の可能な状態はTable IIのようになる. すなわち, 超伝導状態のタイプの多様性がTable Iに示される従来型に比べて2倍に広がったと言ってもよい.

Table II. 奇振動数の偶奇性まで考慮した超伝導状態で許されるクーパーペアのタイプ.

スピン状態	1 重項	3 重項	1 重項	3 重項
パリティ	偶	奇	奇	偶
振動数の偶奇性	偶	偶	奇	奇

4. 奇振動数超伝導の安定性

この節では, 奇振動数超伝導状態の安定性について議論する. この問題には二つの側面がある. 一つは, 式 (2) のような平均場ハミルトニアンが存在するとしてギンツブルク・ランダウ流の相転移を議論すると, 転移温度より高温側で秩序相が低温側がノーマル相になるという不自然な結果に導かれる¹⁶⁾. この問題は転移温度より低温側で負のマイスナー効果 (超伝導密度が負になることに対応) が現れることに対応している. この深刻な問題は奇振動数ペアが実現するにはペア相互作用が本質的に振動数依存性がある (遅延効果が本質的である) ことに起因しており, そのような場合はラグランジアン (作用) を用いた経路積分表示による記述が不可欠であり, そのことを考慮することにより解決された¹⁶⁻¹⁸⁾.

もう一つの問題は, 式 (20) のような弱い振動数依存性を持つペア相互作用では温度が下がっていったん奇振動数超伝導状態が実現しても, さらに温度を下げると不安定となりノーマル状態が再び回復する (リエントラントの振る舞いを示す) ことである. たとえば, 図2に示すように, フォノンの波数依存性を考慮しないアインシュタインモデルに基づいた計算では, 結合定数が適度に十分大きくアインシュタイン振動数 ω_E が小さければ奇振動数超伝導への転移温度は偶振動数のそれより高いことが可能であるが, 低温の極限では奇振動数超伝導は消えて偶振動数超伝導状態が実現する¹⁹⁾.

一方, 図3に示すように, 反強磁性量子臨界点近傍 ($\eta \ll 1$) で生じる奇振動数超伝導ではリエントラントは生じないことが分かっている¹⁰⁾. その理由は, 式 (21) で $\eta \rightarrow 0$ 極限では, $\hat{\mathbf{q}} \sim 0$ において $|\epsilon_n - \epsilon_{n'}| \sim 0$ からの寄与が発散的に増大する (遅延効果が顕著となる) からである.

反強磁性量子臨界点からのはずれを表すパラメタ η をゼロに近づけたときの奇振動数と偶振動数の超伝導状態の安定性に関する $\eta - T$ 相図を図4に示す²¹⁾. 相図中の (odd+even) と表示した領域では二つの超伝導状態が共存すると考えられるが, 自由エネルギーの計算をして確かめる必要がある. 上述のように今後の重要な課題である. いずれにせよ, 奇振動数超伝導は普通の条件の下では実現が難しいが, 量子臨界点に近づく ($\eta \rightarrow 0$) と実現可能となることが分かる. また, 反強磁性と共存する場合かつスピン波のモードがギャップレス (南部・ゴールドストーンモード) である場合には, ペア相互作用 (21) は

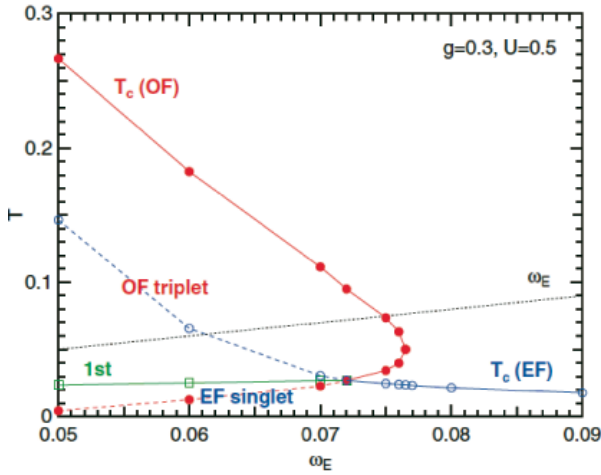


Fig. 2. アインシュタインモデルでの奇振動数 (OF) 超伝導と偶振動数 (EF) 超伝導の相図¹⁹⁾.

赤字が奇振動数 s 波スピン3重項を、青字が偶振動数 s 波スピン1重項の転移温度を表す。縦軸は温度 T 、横軸はアインシュタイン振動数 ω_E 。電子格子相互作用の結合定数は $g=0.3$ 、局所的クーロン斥力は $U=0.5$ の場合。エネルギーの単位は $1/2N_F$ 。

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{sf}}(i\epsilon_n - i\epsilon_{n'}) = \frac{g^2 N_F S^2 k_F^2}{S^2 k_F^2 \hat{\mathbf{q}}^2 + (\epsilon_n - \epsilon_{n'})^2}. \quad (36)$$

に置き換わるので、実質的に常に $\eta \equiv 0$ であり、量子臨界点直上より強い遅延効果が現れる結果、奇振動数超伝導状態は安定化すると考えられる。ここで、 S はスピン波の速さである。実際、文献10では反強磁性と共存する場合には、量子臨界点から反強磁性との共存側に入ったかなり広いパラメタ（圧力）領域で奇振動数 p 波スピン1重項超伝導が偶振動数 d 波スピン1重項超伝導より高い超伝導転移温度をもつことが示されている。

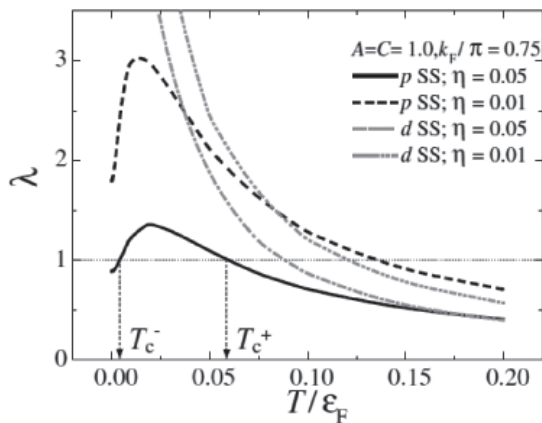


Fig. 3. 反強磁性量子臨界点近傍で生じる奇振動数超伝導の存在する温度領域¹⁰⁾.

2次元の円形フェルミ面でフェルミ波数 k_F は $k_F/\pi=0.75$ の場合の結果。 $\lambda > 1$ の温度領域で奇振動数超伝導が出現する。 p SS, d SSはスピン1重項で、それぞれ、奇振動数 p 波超伝導、偶振動数 d 波超伝導を表す。 $\eta=0.01$ の場合は $T=0\text{K}$ まで奇振動数超伝導 p SSが実現している。

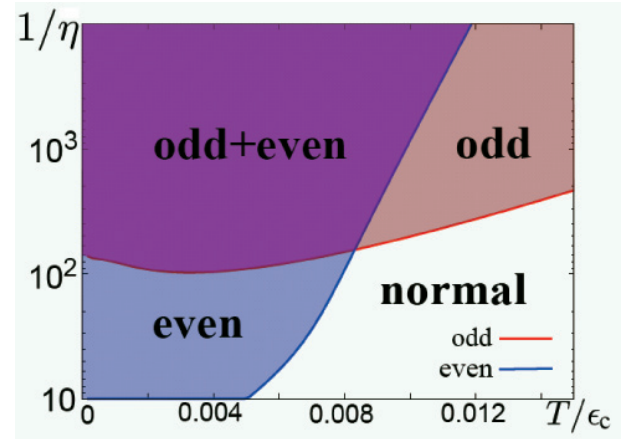


Fig. 4. 奇振動数 p 波スピン1重項超伝導 (odd) と偶振動数 d 波スピン1重項超伝導 (even) の $\eta - T$ 相図。

図3と同じ2次元の場合。 ϵ_c は、ペア相互作用 (21) に現れるパラメタを用いて $\epsilon_c \equiv 2A/C$ と定義される。

5. 準粒子の自己エネルギーの効果：強結合効果

以上の超伝導転移温度の議論では、準粒子に対するペア相互作用から生じる自己エネルギーの効果（強結合効果とよばれる）は無視していた。しかし、この効果は奇振動数超伝導を抑制する効果が偶振動数超伝導の場合より大きい。実際、図2のアインシュタインモデルの場合には、奇振動数超伝導状態は強結合効果により不安定化することが示される²²⁾。この節では、式 (21) で与えられるペア相互作用による強結合効果を考慮するとき、図4の相図がどのように影響を受けるか議論する。

準粒子の自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, i\epsilon_n)$ としては図5のファイマン図形に対応するものを考慮する。解析的表式は

$$\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, i\epsilon_n) = T \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\sigma'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma';\sigma'\sigma}(i\epsilon_n - i\epsilon_{n'}) G_{\sigma}(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'}) \quad (37)$$

と表せる。この効果により、超伝導転移温度を決める線形化したギャップ方程式は、式 (18) を拡張した

$$\Delta_{\mathbf{k}}(i\epsilon_n) = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\epsilon_n - i\epsilon_{n'}) \times \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}(i\epsilon_{n'})}{[-i\epsilon_{n'} + \xi_{\mathbf{k}'} + \Sigma(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'})][i\epsilon_n + \xi_{\mathbf{k}'} + \Sigma(\mathbf{k}', -i\epsilon_n)]} \quad (38)$$

の形に与えられる。この式に現れる自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'})$ を式 (37) を用いて求める際には、グリーン関数 $G(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'})$ の中の超伝導ギャップはゼロと置いてよいので、

$$G(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'}) = \frac{1}{i\epsilon_{n'} - \xi_{\mathbf{k}'} - \Sigma(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'})} \quad (39)$$

を代入して、 $\Sigma(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'})$ をセルフコンシステントに決めればよい。

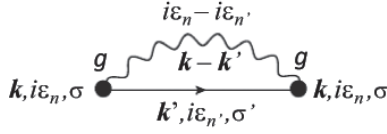


Fig. 5. 準粒子の自己エネルギーを与えるファイマン図形.

実線は準粒子の伝搬を、波線は相互作用を媒介する反強磁性スピンゆらぎモードの伝搬を意味し黒丸は準粒子-スピンゆらぎモード相互作用の結合定数を表す。

このようにして求めた相図を図6に示す。準粒子の自己エネルギーを考慮したことにより奇振動数が安定な領域の η は小さい（より量子臨界点に近い）方にシフトしたが、量子臨界点に近付くと奇振動数超伝導が安定化するという傾向は残っている。とりわけ、反強磁性との共存相では、上述のように $\eta \equiv 0$ であるから、奇振動数超伝導が実現していることが期待される。

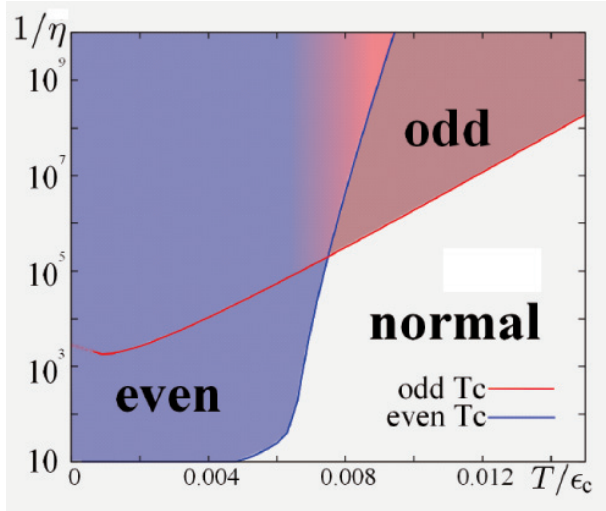


Fig. 6. 強結合理論の枠組みで決めた、奇振動数 p 波スピン1重項超伝導 (odd) と偶振動数 d 波スピン1重項超伝導 (even) の η - T 相図。パラメタは図4と同じ。

6. 奇振動数の秩序状態での性質と実験事実との対応

低エネルギー励起の状態密度は超伝導ギャップの構造を反映し、種々の物理量の温度依存性を決めている。この節では、奇振動数超伝導の特徴は何かについて議論する。

話をシンプルにするため、自己エネルギーによる補正の効果（強結合効果）は無視して議論を進める。低エネルギー励起は準粒子の松原グリーン関数 $G(\mathbf{k}, i\epsilon_n)$ において解析接続、 $i\epsilon_n \rightarrow \epsilon + i\delta$ (δ は正の微量量)、を行って得られる遅延グリーン関数 $G^R(\mathbf{k}, \epsilon + i\delta)$ の ϵ 複素平面での下半面での極の分布によって決まる。松原グリーン関数 $G(\mathbf{k}, i\epsilon_n)$ の具体的な表式は、

$$G(\mathbf{k}, i\epsilon_n) = - \frac{i\epsilon_n + \xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon_n^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k}, i\epsilon_n)|^2} \quad (40)$$

である¹⁶⁾。超伝導ギャップは ϵ_n の奇関数であるから、一見すると、上記の解析接続をした後でもこの性質が残り、 $|\Delta^R(\mathbf{k}, \epsilon + i\delta)|^2$ は $\epsilon \rightarrow 0$ においてゼロになる、すなわち励起エネルギーはゼロから連続的に分布してギャップレスになると思われるが、一般にはそうではない。というのは、解析接続すると $\Delta^R(\mathbf{k}, \epsilon + i\delta)$ は本質的に（位相の調節では取り除けない）複素数となり、その実部は ϵ の奇関数であるが、虚部は偶関数であるため、 $\epsilon \rightarrow 0$ において必ずしもゼロになるとは限らない。したがって、 $|\Delta^R(\mathbf{k}, \epsilon + i\delta)|^2$ は $\epsilon \rightarrow 0$ において必ずしもゼロになるとは限らないのである¹⁰⁾。ただし、量子臨界点直上および反強磁性との共存状態のように $\eta=0$ の場合は、虚部もゼロになることを示すことができる¹⁰⁾。すなわち、ギャップレスの状態が実現する。現在のところ、バルクの性質だけを見て奇振動数超伝導状態が実現しているかどうかを判断できるのは、反強磁性の量子臨界点あるいはギャップレスのスピン波モード（南部・ゴールドストーンモード）をもつ反強磁性状態と共存状態においてのみである。実際、いくつもの反強磁性と共存する超伝導相においてギャップレスの振る舞いが観測されており、そのことを自然に理解できる最も自然なシナリオが奇振動数超伝導が実現しているというものである。

そのような系としては、Ceをベースとした重い電子系の $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ⁸⁾、および CeRhIn_5 ⁹⁾、 $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{In}_5$ ²³⁾があげられる。これらの系のNMRの縦緩和率 $1/T_1T$ が超伝導転移温度以下でノーマル状態とほとんど変化がなくギャップレス超伝導の振る舞いを示す。超伝導がフィラメンタリーであってバルクは超伝導でない可能性は、緩和の時間依存性が単一の関数でフィットできるという事実より排除されている。鉄砒素系超伝導体 CaFe_2As_2 ²⁴⁾

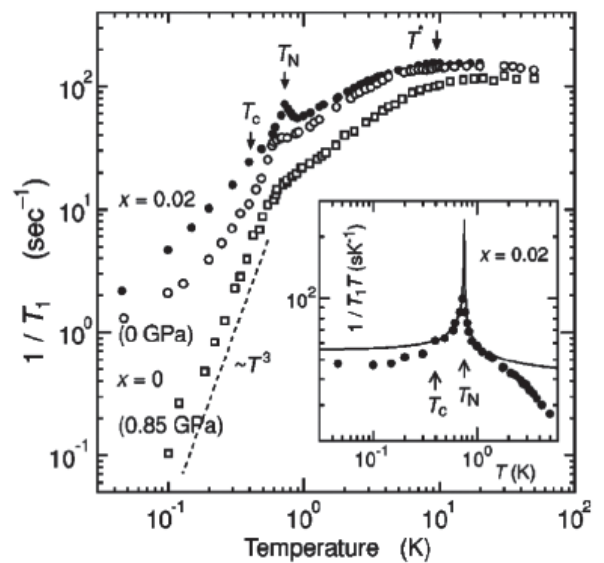


Fig. 7. $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ のNMR縦緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の両対数表示⁸⁾。

や5層系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ ²⁵⁾においても、反強磁性と共存する超伝導状態においてNMRの縦緩和率にギャップレスの振る舞いが観測されている。

ここでは図7に、最初にこのような振る舞いが報告された $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の場合を示す⁸⁾。 $x=0.02$ の場合には超伝導と反強磁性が共存しており、NMR緩和率 $1/T_1$ はノーマル状態と変わらず温度 T に比例するコリンハ側に従う。これが不純物効果でないことは加圧して $P=0.85$ GPaになると反強磁性は消失して、 $1/T_1 \propto T^3$ となり典型的なラインノードをもつ異方的超伝導の振る舞いに移行することから理解される。

7. まとめと今後の展開

奇振動数超伝導とは何かということについて概説し、研究の現状を私たちの研究の成果にもとづきつつ紹介した。前節でも議論したが奇振動数超伝導は見つかりにくいので、私たちの気づかないところに隠れているかも知れない。実験事実を虚心坦懐に見る必要があると思われる。理論的な観点からは、上述のように奇振動数超伝導と偶振動数超伝導の共存の問題や、物理的に実現可能な系の探索など、課題は多く将来の発展が期待される。

謝 辞

ここで報告した研究成果は、原田朋礼（大阪大学基礎工学研究科博士前期課程修了）、伏屋雄紀（電気通信大学情報理工学研究科）、楠瀬博明（明治大学理工学部）の各氏との共同研究にもとづいています。記して感謝するものです。

文 献

- 1) V. L. Berezinskii: *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1974) 628; *JETP Lett.* **20** (1974) 287.
- 2) A. Balatsky and E. Abrahams: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13125.
- 3) V. J. Emery and S. Kivelson: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 10812.
- 4) V. J. Emery and S. A. Kivelson: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 3701.
- 5) E. Abrahams, A. Balatsky, J. R. Schrieffer, and P. B. Allen: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 513.
- 6) P. Coleman, E. Miranda, and A. Tsvelik: *Phys. Rev. Lett.* **93** (1993) 2960.
- 7) E. Abrahams, A. Balatsky, D. J. Scalapino, and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 1271.
- 8) Y. Kawasaki, K. Ishida, K. Obinata, K. Tabuchi, K. Kashima, Y. Kitaoka, O. Trovarelli, C. Geibel, and F. Steglich: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 224502.
- 9) S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, G.-Q. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, and Y. Onuki: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 137001.
- 10) Y. Fuseya, H. Kohno, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 2914.
- 11) Y. Tanaka, M. Sato, and N. Nagaosa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 011013.
- 12) 反転対称中心を持たない結晶では、一般にこの関係は成立しない。
- 13) A. J. Leggett: *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 331.
- 14) K. Miyake, S. Schmitt-Rink, and C. M. Varma: *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6554.
- 15) この関係が成り立つことを厳密に示すには、やや込み入った議論が必要である。詳細は、文献16を参照。
- 16) H. Kusunose, Y. Fuseya, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 054702.
- 17) D. Belitz and T. R. Kirkpatrick: *Rhys. Rev. B* **60** (1999) 3485.
- 18) D. Solenov, I. Martin, and D. Mozyrsky: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 132502.
- 19) H. Kusunose, Y. Fuseya, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 044711.
- 20) T. Harada, Y. Fuseya, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) SB015; arXiv: 1304.6837.
- 21) 原田朋礼：大阪大学基礎工学研究科・物質創成専攻・物性物理工学領域、修士論文（2012年3月）
- 22) H. Kusunose, Y. Fuseya, and K. Miyake: 未発表.
- 23) G.-Q. Zheng, N. Yamaguchi, H. Kan, Y. Kitaoka, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 014511.
- 24) S. Kawasaki, T. Tabuchi, X. F. Wang, X. H. Chen, and G.-Q. Zheng: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 054004.
- 25) S. Shimizu, S. Tabata, H. Mukuda, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, H. Kito, and A. Iyo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 043706.

マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪と 原子化エネルギーによる化学結合の解析

森 永 正 彦*

Local Lattice Strains around Alloying Elements in Magnesium
and Analysis of the Chemical Bond Using Atomization Energy

Masahiko MORINAGA*



*森永正彦 フェロー

Local lattice strains introduced by a variety of substitutional alloying elements, M, in hcp Mg metal, are calculated using the pseudopotential method. The calculated local strains of the Mg lattice are found to vary significantly with M. The strains are large when M's are the 3d transition elements, but small when M's are the rare earth elements. Such local lattice strains around M are first analyzed using the atomization energies of M, ΔE_M , and the neighboring Mg, ΔE_{Mg} . There is a general trend that ΔE_M is negative for those M atoms (e.g., Ca, Sr) which expand the local Mg lattice, whereas ΔE_M is positive for those M atoms (e.g., Fe, Mn) which contract the local Mg lattice. This trend is understood by the electron density change around M as a result of the charge transfer between M and Mg atoms. The atomization energy, ΔE_{Mg} of the first-nearest-neighbor Mg atoms from M is about 1.1 eV, and scarcely changes with M, despite the charge transfer between M and Mg atoms. The value is, however, still larger than the ΔE_{Mg} value of about 0.8 eV for the rest of Mg atoms locating in the region beyond the second-nearest-neighbors from M. This means that the electron density is higher near the first-nearest-neighbor Mg atoms, as compared with the rest of Mg atoms. As a whole, these results are probably interpreted as due to the electron screening which works to modify the electron density distribution over the Mg lattice so as to moderate the influence of the M atom doped in a nearly free electron-like Mg metal.

1. は じ め に

マグネシウムはほぼ自由電子的に振る舞う軽金属（比重1.74）であり，その結晶格子は最密六方格子である．一般構造用合金（例：Mg-Al-Zn合金（AZ91））の外に，希土類元素を含む耐熱性合金（例：Mg-Zn-Nd-Zr合金（EZ33A），Mg-Th-Zr合金）があり^{1,2)}，典型元素，遷移元素，希土類元素など，いろいろな種類の合金元素が使われている．分子軌道法による合金設計への試みもある^{1,3)}．最近，長周期積層構造を持つ高強度合金（例：Mg₉₇Zn₁Y₂合金⁴⁾）が発見され，新しい合金開発への期待が高まっている．

また，マグネシウムの水素化物（MgH₂）は，水素容量が7.6 mass%と高いため水素貯蔵の候補材料として注目されている⁵⁾．しかし，MgH₂の生成熱は-74 kJ/mol H₂と高く，比較的安定な水素化物であるため，脱水素化反応，MgH₂→Mg+H₂が進行する温度が，約573 Kと

高いことが実用上の問題である⁵⁾．このため，これまでマグネシウムに種々な合金元素を添加して，脱水素化温度を423 K以下に下げることが試みられてきたが，残念ながら未だ成功していない．安心・安全な水素利用社会の実現に向けて，水素貯蔵材料の開発が望まれている．新しい材料開発ためには，マグネシウムの中の合金元素の特徴を再評価し，基礎的な立場から理解することが必要である．

本研究の目的は，マグネシウム中の種々の置換型合金元素の近傍の格子歪量を電子論の計算から決定することにある．合金固溶体の格子歪の問題は，古くからの金属学の重要な問題の一つであり，格子歪の場合は，例えば転位，原子空孔との弾性的相互作用を通して，種々な物性（例：強度，原子拡散）に影響を及ぼす⁶⁻⁸⁾．格子歪に対する現象論的な取り組み⁹⁾，Eshelby理論による弾性論の取扱い¹⁰⁾，第一原理の計算¹¹⁾などがこれまで報告されている．この外，Phase field法では，弾性歪エネルギーを自由エネルギーの中に組み入れて，材料中のミクロ組織の経時変化を取り扱っている¹²⁾．

2016年2月18日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

名古屋大学名誉教授，Ph.D.

専門分野：材料科学，量子材料設計，水素機能材料

本研究では、原子化エネルギー¹³⁻¹⁵⁾の解析を格子歪の問題に適用し、格子歪を引き起こす化学結合を理解することを目指している。すなわち、エネルギー密度解析^{16,17)}を用いて、電子系の全エネルギーを物質中の構成原子に分配して、各構成原子の「原子化エネルギー」(物質中の構成原子を気体のようなバラバラな状態にするのに要するエネルギー)を求める。本解析を通して、従来の全エネルギー解析のみでは不明であった「構成原子の顔」が見えてくるので、個々の原子の特徴や化学結合への役割を理解できる。この方法を用いて、これまで水素化物、酸化物などの種々の化合物¹⁸⁻²³⁾の問題を取り扱ってきた。本研究では、原子化エネルギー法を合金の問題へ初めて適用する。

2. 計 算 方 法

2.1. 局所格子歪量の計算

Fig.1に示すように、hcp Mgの単位格子を $3 \times 3 \times 2$ 個積み重ね、合計36個の原子からなるスーパーセルを作成する。その中の一つのMg原子を合金元素Mで置換し、平面波基底擬ポテンシャル法²⁴⁾を用いて、周期的境界条件のもとで構造最適化を行う。すなわち、CASTEPコード²⁴⁾を使用して、一般化勾配近似 (GGA)^{25,26)}のもと、密度汎関数法 (DFT)²⁷⁾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²⁸⁾。平面波基底のcutoffエネルギーとして、Mが典型元素 (例: Li, Ca, Sn など) や遷移元素 (例: Ti, Mn, Fe) では、380 eVを選んでいる。一方、希土類元素では、cutoff エネルギーを400~480 eVにまで上げて計算している。例えば、Gdでは400 eV, Ndでは440 eV, Euでは480 eVを選んでいる。いずれの場合も、以下の収束条件を採用している (全エネルギー: 5×10^{-6} eV/atom, 最大の力: 1×10^{-2} eV/Å, 最大の応力: 2×10^{-2} GPa, 最大の変位: 5×10^{-4} Å)。また、k点はMonkhorst, Packに

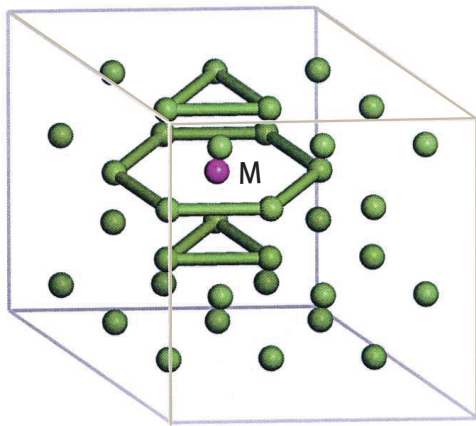


Fig.1 Supercell used for the calculation, where the positions of only the 12 first-nearest-neighbor Mg atoms from a central alloying element M are optimized, while leaving the positions of the other Mg atoms unchanged.

より考案されたメッシュに従って生成させている²⁹⁾。本計算のk点のグリッドサイズは $3 \times 3 \times 2$ である。

最初に、純マグネシウムの格子定数を最適化し、 $a = 3.2137$ Å, $c = 5.1628$ Å ($c/a = 1.6065$) と決定している。その後の計算では、この格子定数は変えずに、Fig.1に示す合金元素Mの最近接位置にある12個のMg原子のみ、その位置を緩和させて局所格子歪量を決定する。Fig.1では、この12個のMg原子をスティックでつないで、他のMg原子と区別している。計算には周期的境界条件を用いているので、12個の各Mg原子はその最近接位置を他のMg原子によって囲まれている。

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上記の最適構造の電子構造を、Kohn-Shamタイプの密度汎関数法 (DFT)²⁷⁾のもとでGaussian03³⁰⁾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³¹⁾、Becke (B88) 交換項³²⁾、Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 相関項³³⁾、Lee-Yang-Parr (LYP) 相関項³⁴⁾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。Ahlich pVDZ基底関数³⁵⁾で最外殻のs軌道関数を取り除いたものをFe, Znに、さらにダブルゼータクラスに組み立てたものをMgに用いる。6-31G基底関数^{36,37)}で最外殻のsp軌道関数を取り除いたものをCu, Caに用いる。Huzinaga基底関数³⁸⁾で最外殻のs軌道関数を取り除いたものをAg, Zr, Yに用いる。s6-31基底関数³⁹⁾で最外殻のsp軌道関数を取り除いたものをMnに用いる。3-21G基底関数⁴⁰⁾で最外殻の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Srに用いる。cc-pVDZ基底関数⁴¹⁾で最外殻のs軌道関数を取り除き、ダブルゼータクラスに組み立てたものをLiに用いる。6-31+G*基底関数⁴²⁾で最外殻のsp軌道関数を取り除いたものをAlに用いる。

最後に、エネルギー密度解析 (Energy Density Analysis, EDA)^{16,17)}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¹⁶⁾。

$$E_A = E_{NN}^A + T_S^A + E_{Ne}^A + E_{CLB}^A + E_{XC}^A \quad (1)$$

ここで、 E_{NN}^A , T_S^A , E_{Ne}^A , E_{CLB}^A および E_{XC}^A 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。これらの各項は、Mullikenのポピュレーション解析⁴³⁾とほぼ類似の方法で計算される^{16,17)}。

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。構造最適化した格子歪構造の全エネルギーを計算し、そ

れを, エネルギー密度解析^{16,17)}により, M, Mgの原子エネルギー密度, E_M^{MMg} , E_{Mg}^{MMg} に分配する. そして, 次式からM, Mgの原子化エネルギー ΔE_M , ΔE_{Mg} を求める.

$$\Delta E_M \equiv E_M^{atom} - E_M^{MMg}, \Delta E_{Mg} \equiv E_{Mg}^{atom} - E_{Mg}^{MMg}. \quad (2)$$

ここで, E_M^{atom} , E_{Mg}^{atom} はそれぞれM, Mgの孤立中性原子のエネルギーである. 原子化エネルギーの値から, 格子歪と化学結合の関係を調べ, 各種合金元素の特徴を理解する.

Mullikenのポピュレーション解析⁴³⁾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^{16,17)}は, 合金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. 合金元素近傍のMg原子の局所格子歪

3.1. 合金元素の周りのMg原子の局所格子歪

局所格子歪の計算例をFig.2に示す. これらは, 合金元素Mが (a) Mnと (b) Caの結果である. hcp Mg結晶のa軸とc軸の座標系を用いて, 合金元素Mに最近接する12個のMg原子の局所格子歪の大きさを表している. Mは真中の6角形の中心にあり, その面上の6個のMg原子のa軸方向の歪 Δa_1 とc軸方向の歪 Δc_1 を示す. ただし, 対称性より $\Delta c_1=0$ である. さらに, 上下の三角形上に3個ずつあるMg原子のa軸方向の歪 Δa_2 とc軸方向の歪 Δc_2 を表している.

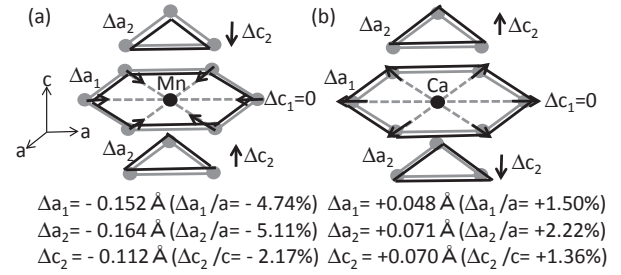


Fig.2 Calculated local lattice strains around alloying element, (a) Mn and (b) Ca.

合金元素Mの近傍では, 図中の矢印の方向にMg原子が変位するので, 真中の6角形は小さくなったり ($\Delta a_1 < 0$), 大きくなったりする ($\Delta a_1 > 0$). また, 上下の三角形上のMg原子のc軸方向の変位は, 矢印で示すように, 互いに反対方向に起こる. c軸方向の歪 Δc_2 は, 真中の6角形が小さくなる時は縮み ($\Delta c_2 < 0$), 大きくなる時は伸びる ($\Delta c_2 > 0$). 同様に, a軸方向の歪 Δa_2 も, 6角形が小さくなる時は縮み ($\Delta a_2 < 0$), 大きくなる時は伸びる ($\Delta a_2 > 0$). Mnは前者 ($\Delta a_1 < 0$, $\Delta a_2 < 0$, $\Delta c_2 < 0$)であり, Caは後者 ($\Delta a_1 > 0$, $\Delta a_2 > 0$, $\Delta c_2 > 0$)である. 中心の合金元素Mが変わっても, 歪み方は, 例外なくこの2つのうちのどちらかのタイプになる.

各種合金元素Mの近傍のMg原子の歪量の計算結果を, Table 1にまとめる. ここでは, 上記の最適化した格子定数a, cを使って, $\Delta a_1/a$, $\Delta a_2/a$ および $\Delta c_2/c$ を%単

Table 1 Calculated local strains of the first-nearest-neighbor Mg atoms from alloying element M, and the M-Mg bond distances, d_1 and d_2 , in a distorted lattice.

M	$\Delta a_1/a(\%)$	$\Delta a_2/a(\%)$	$\Delta c_2/c(\%)$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$	M	$\Delta a_1/a(\%)$	$\Delta a_2/a(\%)$	$\Delta c_2/c(\%)$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
Li	-0.53	-1.05	-0.59	3.197	3.143	La	2.06	2.62	1.62	3.280	3.275
Be	-2.30	-3.44	-1.60	3.140	3.074	Ce	1.40	1.79	1.49	3.259	3.263
Al	-0.76	-1.88	-1.11	3.189	3.112	Pr	1.46	1.61	1.01	3.261	3.239
Si	-1.26	-2.80	-1.34	3.173	3.092	Nd	1.58	1.67	1.00	3.264	3.239
Ca	1.50	2.22	1.36	3.262	3.260	Pm	1.38	1.59	1.20	3.258	3.244
Sc	-0.15	-0.35	-0.10	3.209	3.171	Sm	1.52	1.46	0.97	3.263	3.236
Ti	-1.76	-2.52	-1.28	3.157	3.098	Eu	1.36	1.42	1.23	3.257	3.246
V	-3.09	-3.69	-1.67	3.114	3.069	Gd	1.41	2.41	1.37	3.259	3.262
Cr	-4.01	-4.58	-1.98	3.085	3.047	Tb	0.97	2.61	1.32	3.245	3.263
Mn	-4.74	-5.11	-2.17	3.061	3.033	Dy	1.05	1.34	1.29	3.247	3.247
Fe	-5.24	-5.41	-2.29	3.045	3.025	Ho	0.99	1.53	1.23	3.246	3.247
Co	-4.90	-5.01	-2.10	3.056	3.037	Er	1.62	2.61	1.26	3.266	3.260
Ni	-4.11	-4.45	-1.88	3.082	3.052	Tm	1.08	1.25	0.66	3.248	3.220
Cu	-2.55	3.53	-1.56	3.132	3.076	Yb	1.14	1.47	1.02	3.250	3.238
Zn	-1.18	-2.35	-1.21	3.176	3.103	Lu	0.40	0.48	0.80	3.227	3.217
Ga	-0.67	-1.94	-0.31	3.192	3.111	Hg	-0.51	-1.11	-0.64	3.198	3.140
Ge	-0.74	-2.17	-1.13	3.190	3.108	Tl	0.46	0.81	0.64	3.228	3.215
Sr	2.48	3.38	1.77	3.293	3.290	Pb	1.02	1.60	1.02	3.246	3.239
Y	0.96	1.43	1.04	3.245	3.238	Bi	1.03	0.98	1.06	3.247	3.234
Zr	-0.76	-0.87	-0.53	3.189	3.147	Ac	1.27	1.49	1.30	3.255	3.250
Ag	-1.63	-2.44	-1.23	3.161	3.101	Th	1.60	2.08	1.12	3.265	3.249
Cd	-0.29	-0.51	-0.36	3.204	3.159	Pa	0.06	0.41	0.67	3.216	3.212
In	0.21	0.05	0.08	3.220	3.183	U	0.58	0.66	1.06	3.232	3.231
Sn	0.33	0.14	0.16	3.224	3.187	Np	0.62	0.48	1.07	3.234	3.234
Sb	0.34	0.01	0.75	3.225	3.210	Pu	0.72	0.38	0.56	3.237	3.207
Ba	3.18	3.99	2.12	3.316	3.311						

位で表している。この外、合金元素Mと六角形上のMg原子間のM-Mg結合距離 d_1 、Mと上下の三角形上のMg原子間のM-Mg結合距離 d_2 も併せて表中にまとめている。純Mg金属の軸比は、最密六方晶の理想的な軸比 $c/a=1.633$ より小さく、 $d_1=3.214 \text{ \AA}$ $d_2=3.179 \text{ \AA}$ である。合金元素Mにより局所格子歪が導入されるので、この d_1 、 d_2 の値も変化する (Fig.9参照)。

比較のために、Fig.3に合金元素Mに対する格子歪量を棒グラフで表す。横軸の合金元素Mは、原子番号の順に並べている (以下の図でも同様である)。Fig.3の縦軸は、 a 軸方向の歪量の平均値 $\Delta a/a = [\Delta a_1/a + \Delta a_2/a]/2$ (%)と c 軸方向の歪量 $\Delta c/c = 2\Delta c_2/c$ (%)の和 $(\Delta a/a + \Delta c/c)$ である。Fig.2の中で矢印で示したように、上と下の三角形上のMg原子は、互いに反対の c 軸の方向に変位する。従って、 c 軸方向の格子長さの変化量 $\Delta c/c$ としては、それらは2倍に働くので、 $\Delta c_2/c$ を2倍している。Fig.3から明らかなように、局所格子歪量は $3d$ 遷移元素 (例：Mn, Fe) では負で、希土類元素 (例：Nd, Th) では正である。すなわち、M近傍のMg格子は $3d$ 遷移元素では収縮するが、希土類元素では膨張する。希土類元素では、縦軸の歪量はLaを除けばすべてが5%以下であり、あまり大きくない。一方、 $3d$ 遷移元素では歪量は大きく、Feでは約-10%にも及んでいる。

格子歪量の計算値を実測値と比較することは簡単ではないが、ここでは、Mg-1 mol%M合金の格子定数の実験値と比較する。ただし、Mg固溶体中のCaの最大固溶量は0.44 mol%であり⁴⁴⁾、1 mol%以下であるが、格子定数の実験値を1 mol%まで外挿している。同様にMg固溶体中のMnの最大固溶量は0.996 mol%であるが⁴⁴⁾、1 mol%まで外挿している。Fig.4に示すように、横軸の格子定数の実験値の (a) $\Delta a/a$ と (b) $\Delta c/c$ ^{45,46)}は、縦軸

の格子歪量の計算値の (a) $\Delta a_1/a$, $\Delta a_2/a$ と (b) $\Delta c/c$ に比べて一桁以上も小さい。すなわち、大きな格子歪は合金元素の近傍のみに限られていて、合金結晶全体の平均値である格子定数とは一桁以上も異なっている。しかし、変化の仕方を見る限り、計算値は実験値と比較的良好に対応している。

3.2. 合金元素近傍のMg原子の局所格子歪によるエネルギーの利得

合金元素Mの近傍にあるMg原子が局所的に歪むことによって、合金はエネルギー的に得をする。種々な合金元素Mに対するエネルギーの利得の結果をFig.5にまとめる。これは無歪状態の全エネルギーと歪状態の全エネルギーの差をとったものである。このエネルギー利得は、Fig.3に示した正または負の局所格子歪が大きな合金元素において大きい。最も大きなFeのエネルギー利得は0.0153 eV/atomである。これを熱換算すれば約177 Kになり、この歪量を解放するには温度を200度程度上げる必要がある。一方、希土類元素は遷移元素に比べてエネルギー利得はさほど大きくない。また、アクチノイド系の元素はランタノイド系の元素に比べて小さい。

Fig.6では、縦軸にエネルギー利得をとり、横軸にMgの原子半径 r_{Mg} とMの原子半径 r_M の差を表すパラメータ $|(r_M - r_{Mg})/r_{Mg}|$ (%)をとっている。マグネシウム固溶体に1 mol%以上固溶する合金元素Mは、図中の左下の原点近くの小さな領域に固まって存在する。ただし、例外もあり、Sb, Uはほとんど固溶しない元素であるが、この領域内にある。

プロットの全体の様子を見ると、Fe, Coなどの遷移元素のグループとBa, Srなどの典型元素のグループが、Fig.6の中で分離している。このように、エネルギー利得 (および格子歪量) と合金元素Mの原子サイズとの

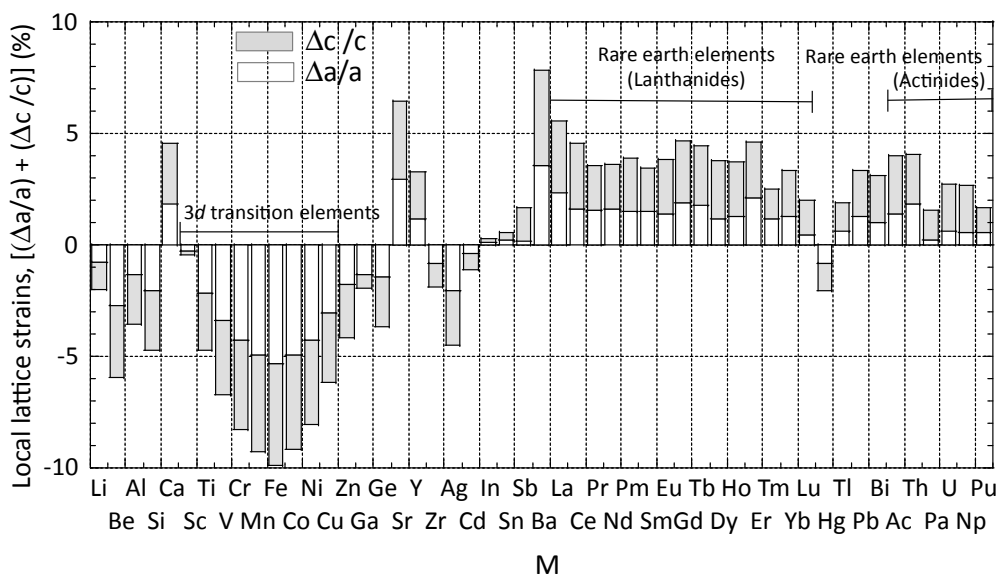


Fig.3 Local lattice strains, $(\Delta a/a) + (\Delta c/c)$, around a variety of alloying elements in Mg metal.

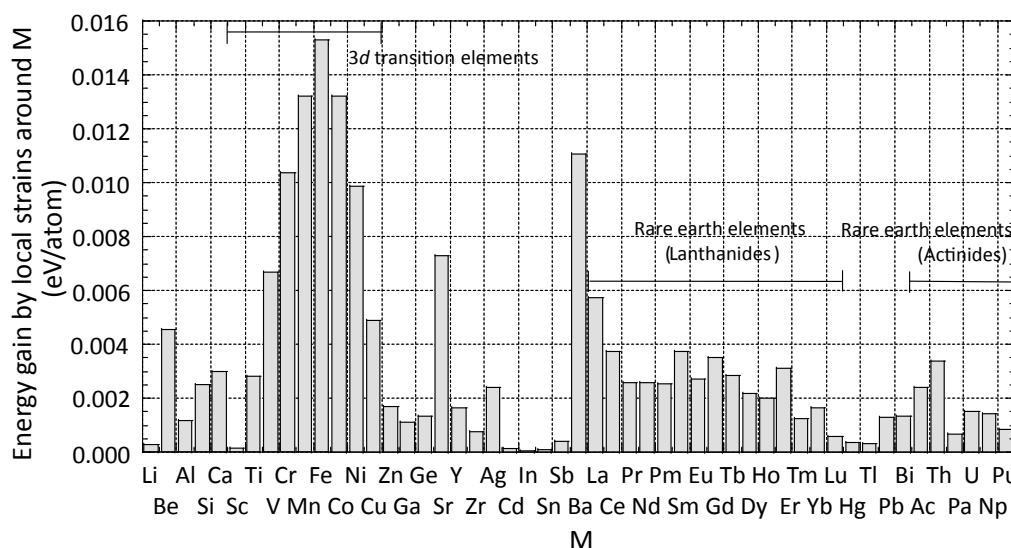
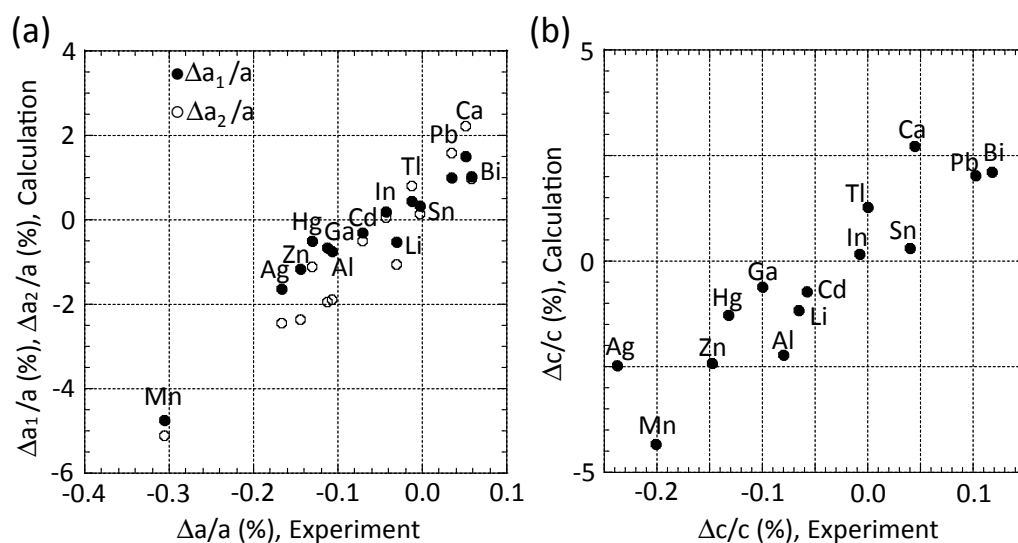


Fig.5 Energy gain by local strains around M.

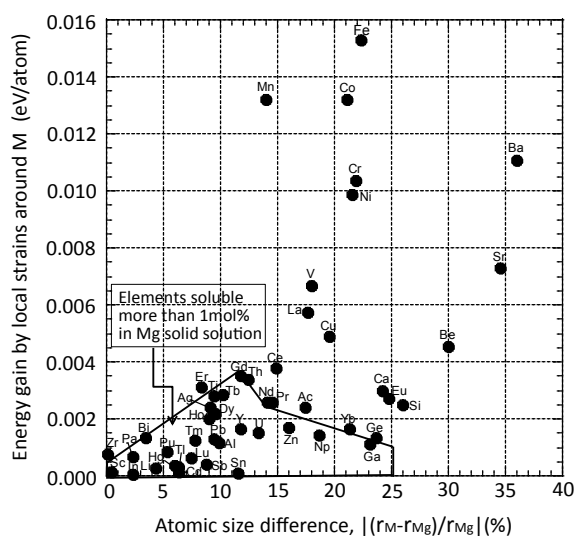


Fig.6 Energy gain vs. atomic size difference between M and Mg.

相関は必ずしも良くない。従って、局所域の格子歪の成り立ちを理解するためには、M-Mg原子間の化学結合について調べる必要がある。

4. 局所格子歪と原子化エネルギー

4.1. 格子緩和前後の原子化エネルギーの変化

純Mg金属の原子化エネルギーを計算し、 $\Delta E_{Mg}=0.800$ eVを得ている. この値は純Mg金属の凝集エネルギーの値の1.51 eV⁴⁷⁾に比べて少し小さい.

次に、格子緩和前後のMおよびMgの原子化エネルギーの変化を調べる。一例として、Fig.7に (a) Caと (b) Feの計算結果を示す。これらの図において、便宜上、真中の六角形上の6個のMg原子をMg1、上下の三角形上の6個のMg原子をMg2、残りの23個のMg原子をMg3と表している。

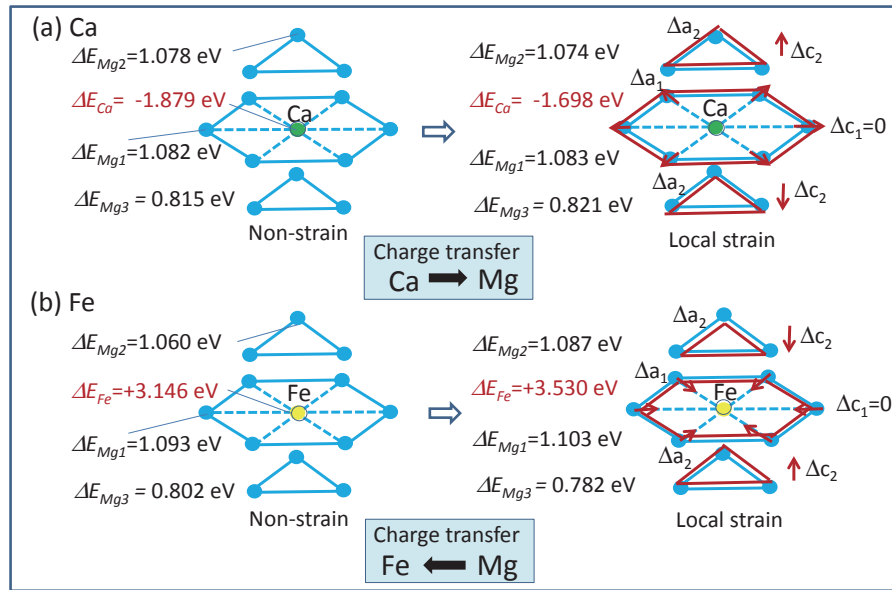


Fig.7 Atomization energy change before and after lattice relaxation around (a) Ca and (b) Fe.

Fig.7(a)は、歪が正で大きく、局所Mg格子を膨張させる合金元素Caの結果である。図の左側の格子緩和前の歪のない状態では、 $\Delta E_{Ca} = -1.879$ eV, $\Delta E_{Mg1} = 1.082$ eV, $\Delta E_{Mg2} = 1.078$ eVであるが、右側の格子緩和後の歪のある状態では、 $\Delta E_{Ca} = -1.698$ eV, $\Delta E_{Mg1} = 1.083$ eV, $\Delta E_{Mg2} = 1.074$ eVになる。このように、格子緩和によりCaの原子化エネルギーは変わるが、Caの第一近接位置にある12個のMgの原子化エネルギーの変化はたいへん小さい。一方、Caから遠く離れた位置にある残りのMgの原子化エネルギーは、格子緩和前は、 $\Delta E_{Mg3} = 0.815$ eV、格子緩和後は $\Delta E_{Mg3} = 0.821$ eVであり、やはりその変化は小さく、純Mgの計算値である $\Delta E_{Mg} = 0.800$ eVと同程度の値である。

一方、Fig.7(b)は、歪が負で大きく、局所Mg格子を最も収縮させる合金元素であるFeの結果である。図の左側の格子緩和前の歪のない状態では、 $\Delta E_{Fe} = +3.146$ eV, $\Delta E_{Mg1} = 1.093$ eV, $\Delta E_{Mg2} = 1.060$ eVであるが、右側の格子緩和後の歪のある状態では、 $\Delta E_{Fe} = +3.530$ eV, $\Delta E_{Mg1} = 1.103$ eV, $\Delta E_{Mg2} = 1.087$ eVになる。この場合も、格子緩和によりFeの原子化エネルギーは変わるが、Feの第一近接位置にある12個のMgの原子化エネルギーの変化はたいへん小さい。Feから遠く離れた位置にある残りのMgの原子化エネルギーは、格子緩和前は、 $\Delta E_{Mg3} = 0.802$ eV、格子緩和後は $\Delta E_{Mg3} = 0.782$ eVであり、やはりその変化は小さい。

4.2. 合金元素Mの原子化エネルギーと電荷移行

Fig.7(a)の小さな四角括弧の中に表しているように、歪が正で大きなCaの場合には、CaからMgの方向に電荷移行が起こる。Caの原子半径は $r = 1.974$ Å、電気陰性度は $\phi = 1.00$ であり、Mgの原子半径は $r = 1.599$ Å、電気

陰性度は $\phi = 1.31$ であるので、電子がCaからMgの方へ移動すると予想される。その結果、Ca原子近傍の電子密度が低くなり、Ca原子核と電子間のクーロン引力によるエネルギーが、孤立自由原子のCaに比べて低下するので、(2)式に従って、 ΔE_{Ca} は負の値をとる。通常、(1)式の中の核-電子間引力エネルギー密度(E_{Ne}^A)が最も大きく、電荷移行によってこれが変化するので、原子化エネルギーの値が変わる。

一方、Fig.7(b)の小さな四角括弧の中に表しているように、歪が負で大きなFeの場合には、Feの原子半径は $r = 1.241$ Å、電気陰性度は $\phi = 1.83$ であるので電荷移行はMgからFeの方向に起こる。電子がMgからFeの方へ移動するので、Fe原子近傍の電子密度が高くなる。その結果、Fe原子核と電子間のクーロン引力によるエネルギーが、孤立自由原子のFeに比べて上昇するので、(2)式に従って、 ΔE_{Fe} は正の値をとる。

上で述べたように、合金元素Mの原子化エネルギーは、格子緩和前後で変化する。MがCaの場合、格子緩和前の歪のない状態では $\Delta E_{Ca} = -1.879$ eV、格子緩和後の歪のある状態では $\Delta E_{Ca} = -1.698$ eVであり、歪が導入されると負の値が小さくなり、Ca原子近傍の電子密度の低下が抑えられている。これは歪むことによりCa原子近傍の局所Mg格子が膨張し、Ca原子と近接するMg原子との距離が少し遠ざかり、CaからMgへの電子の移動が抑えられるからである。これと同様な傾向は、Caのように歪が正であるSr, Yでも見られる。

一方、Feの場合、格子緩和前の歪のない状態では $\Delta E_{Fe} = +3.146$ eV、格子緩和後の歪のある状態では $\Delta E_{Fe} = +3.530$ eVであり、歪が導入されると正の値が大きくなり、Fe原子近傍の電子密度が上昇している。これは歪む

ことによりFe原子近傍の局所Mg格子が収縮し、Fe原子と近接するMg原子との距離が少し近づき、MgからFeへの電子の移動が促進されるからである。これと同様な傾向は、Feのように歪が負であるMn, Cuでも見られる。

格子歪と電荷移行の関係を確認するために、Fig.8に、格子歪量 $\Delta a/a$, $\Delta c/c$ と合金元素Mの原子化エネルギー ΔE_M の関係を示す。ここで、横軸にとった ΔE_M は、(a)では格子歪がある状態での計算結果であり、一方、(b)では格子歪がない仮想状態の計算結果である。いずれの場合でも、歪が正でMg格子を膨張させる合金元素M（例：Sr, Ca）では、 ΔE_M は負で大きい。逆に、歪が負でMg格子を収縮させる合金元素M（例：Fe, Mn）では、 ΔE_M は正で大きい。このように、格子歪は電荷移行と関係している。電荷移行を通してM-Mg原子間で電子密度の調整が行われ、局所格子歪が導入されている。

4.3. Mgの原子化エネルギー

電荷移行の方向により、合金元素Mの第一近接位置にあるMgの原子化エネルギー ΔE_{Mg1} , ΔE_{Mg2} も増減するはずであるが、Fig.7に示したように、その値はCa, Feの場合とも約1.1 eV程度であり、Mによってほとんど変化しない。これは、ほぼ自由電子的な振る舞いをする金属マグネシウムにおいて、合金元素Mに近接するMg原子には、周囲のMg原子から電子が流入（または流出）して、その電子密度分布をあまり変えないように結晶全体で調整されているためであると考えられる。

さらに、合金元素Mの第一近接位置にあるMg原子の ΔE_{Mg1} , ΔE_{Mg2} の約1.1 eV値は、離れた位置にある残りのMg原子の ΔE_{Mg3} 値の約0.8 eVに比べれば少し大きい。このことは、合金元素Mから遠く離れた位置にあるMg原子に比べて、第一近接位置にあるMg原子の近傍に

は、電子密度が少し高いことを意味している。すなわち、Mの第一近接位置にあるMg原子の近傍に電子密度を少し高めて、M原子の電荷、サイズの影響を結晶全体に広がることを遮蔽している。このように、ほぼ自由電子的な振る舞いをする金属マグネシウムの特徴が、原子化エネルギーの中に如実に現れている。

4.4. M-Mg原子間の結合距離の合金元素による変化

局所格子歪に及ぼす化学結合の様子が分かったので、次にFig.9に、M原子と第一近接位置にある12個のMg原子間のM-Mg結合距離 d_1 , d_2 を図示する。挿入図に示すように、 d_1 は中心にある合金元素Mと六角形上のMgの原子間距離であり、 d_2 はMと上下の三角形上のMgの原子間距離である。先に述べたように、純Mg金属では $d_1 > d_2$ である。しかし、Mが希土類元素Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Npなどでは、 $d_1 \leq d_2$ であり結合距離が逆転している。逆転しないまでも、例えば、Yでは○印の d_1 と●印の d_2 が接近しており、Mg格子の異方性が減少している。

また、Fig.10(a), (b)に示すように、M-Mg結合距離 d_1 , d_2 もMの原子化エネルギー ΔE_M と相関がある。 d_1 , d_2 はともに ΔE_M が増えると短くなる傾向があり、Fig.8とよく似ている。

このように、原子化エネルギーを用いて、合金元素M近傍の局所格子歪やM-Mg原子間の結合距離の成り立ちを理解できる。

5. お わ り に

マグネシウム中の種々の合金元素近傍に生じる局所格子歪の大きさを、擬ポテンシャル法を用いて評価するとともに、合金の問題に原子化エネルギー法を初めて適用した。

(1) 合金元素M近傍のMg原子の局所格子歪の大きさは、合金元素によって大きく異なる。

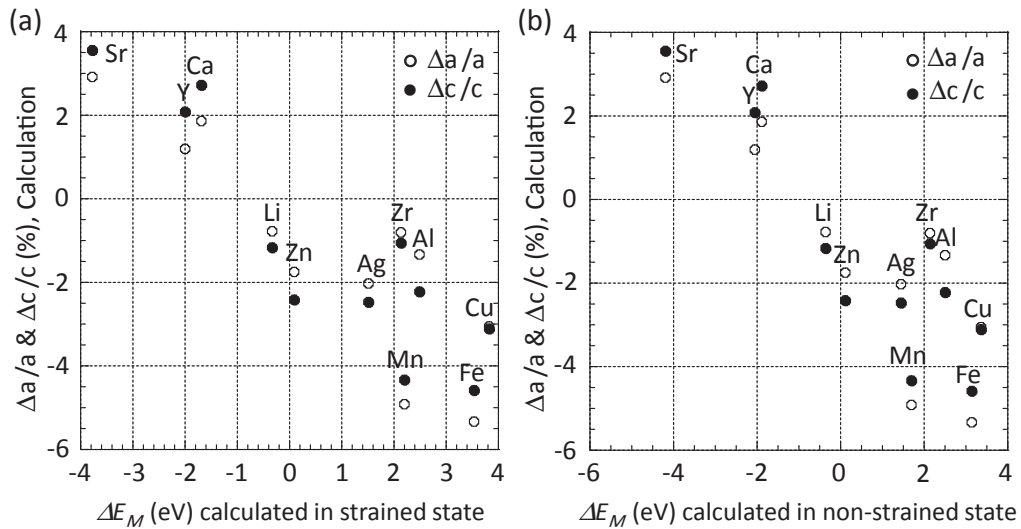


Fig.8 Correlation of local lattice strains with atomization energies of M, ΔE_M , which are calculated in (a) strained state and (b) non-strained state.

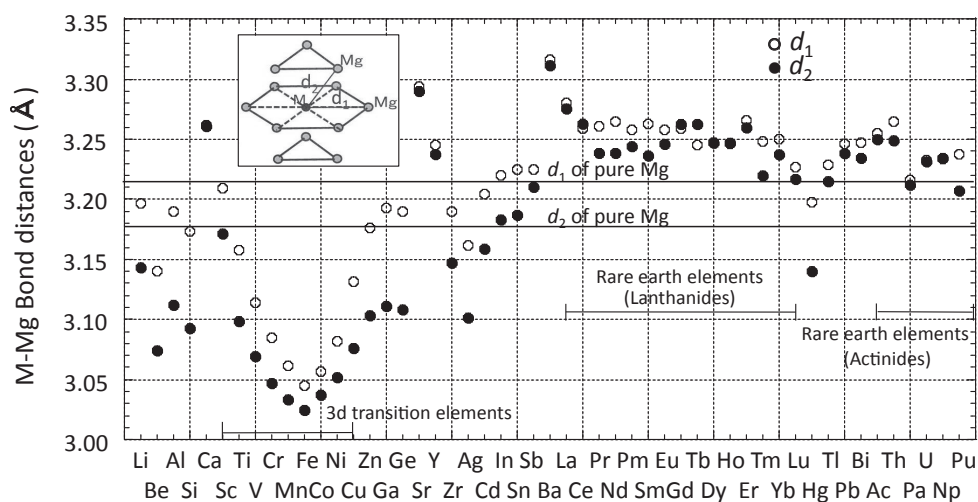


Fig.9 Change in the M-Mg bond distances, d_1 and d_2 , with alloying elements, M.

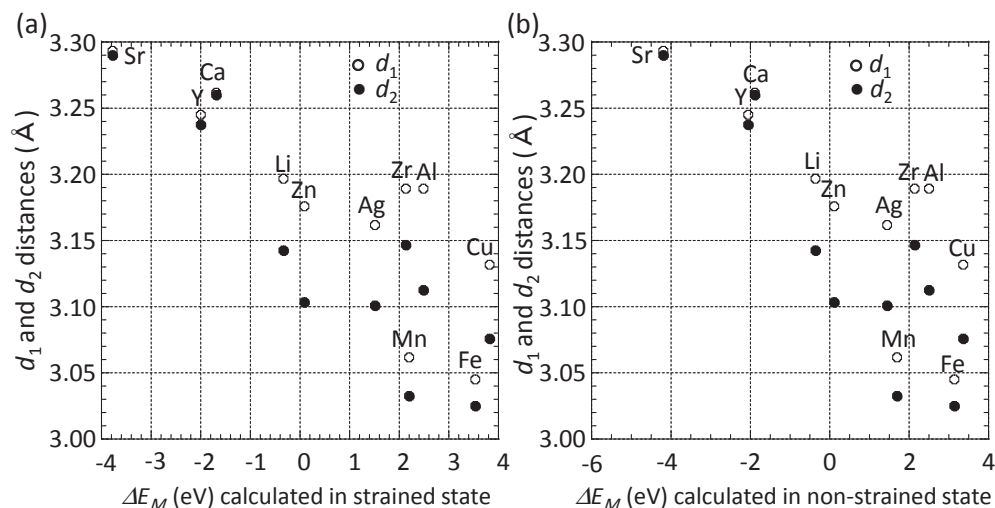


Fig.10 Correlation of the M-Mg bond distances, d_1 and d_2 , with atomization energies of M, ΔE_M , which are calculated in (a) strained state and (b) non-strained state.

局所格子歪は、一般に3d遷移元素では負で大きく、希土類元素では正で小さい。

- (2) 合金元素MとMgの原子化エネルギーを計算した。ほぼ自由電子的な振る舞いをする金属マグネシウムにおいては、M-Mg原子間の電荷移行により、結晶内の電子密度分布が調整されている。金属マグネシウム中のほぼ自由な電子は、合金元素Mの電荷、サイズの影響を巧妙に遮蔽して、M近傍に局所格子歪を形成している。

本研究で得られた計算情報は、材料開発に有用である。例えば、優れた機械的性質をもつMg-Y-Zn合金⁴⁸⁾には、合金元素として局所格子歪が正のYと負のZnが含まれている。Y, Zn両原子は弾性的相互作用を及ぼし合って規則的に配列し、長周期積層構造を形成するのかもしれない。また、局所格子歪が正で歪量が比較的小さな希土類元素は、水素貯蔵用マグネシウム合金⁵⁾に有用な元素かもしれない。

本研究を通して、原子化エネルギー法が化合物の問題だけでなく、合金の問題にも有用であることが分かった。この方法を合金の諸問題に適用することが今後、期待される。

謝 辞

本研究は、名古屋大学の吉野正人先生、湯川 宏先生、長岡技術科学大学の本間智之先生、鎌土重晴先生、早稲田大学の石川敦之先生、中井浩巳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の助成を受けて行われました。

文 献

- 1) 日本マグネシウム協会編、「マグネシウム技術便覧」、カロス出版、東京、2000年5月。
- 2) A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark (editors), *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, ASM International, Metals Park, Ohio (1988).

- 3) R. Ninomiya, H. Yukawa, M. Morinaga and K. Kubota, *J. Alloys and Compounds*, **215** (1994), 315-323.
- 4) Y. Kawamura and M. Yamasaki, *Materials Transactions*, **48**(11) (2007), 2986-2992.
- 5) 森永正彦, まてりあ, **54**(5) (2015), 207-217.
- 6) A. H. Cottrell, *Report of a Conference on Strength of Solids*, Phys. Soc., London, (1948), pp.30-38.
- 7) R. L. Fleischer, *Acta Metall.*, **11** (1963), 203-209.
- 8) H. Z. Borchers and P. Dropmann, *Z. Metallkd.*, **63** (1972), 137-140.
- 9) H. W. King, *J. Mater. Sci.*, **1** (1966), 79-90.
- 10) J. D. Eshelby, *J. Appl. Phys.*, **25** (1954), 255-261.
- 11) T. Uesugi and K. Higashi, *Computational Materials Science*, **67** (2013), 1-10.
- 12) 小野寺秀博, 阿部太一, 下野昌人, 小山敏幸, *鉄と鋼*, **100** (2014), 1207-1219.
- 13) 森永正彦, 豊田研究報告, **67** (2014), 51-61.
- 14) 森永正彦, 豊田研究報告, **68** (2015), 35-47.
- 15) M. Morinaga, *Materials Transactions*, **57**(3) (2016), 213-226.
- 16) H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **363** (2002), 73-79.
- 17) H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda and T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.*, **438** (2007), 132-138.
- 18) H. Yukawa and M. Morinaga, *Adv. Quantum Chem.*, **37** (2001), 193-212.
- 19) Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *Acta Materialia*, **55** (2007), 6673-6680.
- 20) Y. Shinzato, Y. Saito, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *J. Phys. Chem. Solids*, **72** (2011), 853-861.
- 21) 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.
- 22) H. Hirate, H. Sawai, H. Yukawa and M. Morinaga, *Int. J. Quant. Chem.*, **111** (2011), 2251-2257.
- 23) M. Morinaga, H. Yukawa and H. Nakai, *The DV-Xa Molecular-Orbital Calculation Method*, Eds T. Ishii *et al.*, Springer (2015), pp.183-213.
- 24) V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatukaya and R. H. Nodes, *Int. J. Quant. Chem.*, **77** (2000), 895-910.
- 25) J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 16533-16539.
- 26) 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.
- 27) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133-1138.
- 28) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 7892-7895.
- 29) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 5188-5192.
- 30) 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).
- 31) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81** (1951), 385-390.
- 32) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1988), 3098-3100.
- 33) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980), 1200-1211.
- 34) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785-789.
- 35) A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 2571-2577.
- 36) W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 2257-2261.
- 37) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998), 1223-1229.
- 38) S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzioandzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis sets for Molecular Calculation*, Elsevier, New York (1984).
- 39) D. Feller, *J. Comput. Chem.*, **17**(13) (1996), 1571-1586.
- 40) K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, **8**(6) (1987), 861-879 and 880-893.
- 41) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989), 1007-1023.
- 42) R. Krishnam, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 650-654.
- 43) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 1833-1840.
- 44) H. Okamoto, Desk Handbook, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, Ohio (2010).
- 45) R. S. Busk, *J. Met.*, **2** (1950), 1460-1464.
- 46) D. Hardie and R. N. Parkins, *Philos. Mag.*, **4** (1959), 815-825.
- 47) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition, John-Wiley, New York (1976).
- 48) Y. M. Zhu, A. J. Morton and J. F. Nie, *Acta Materialia*, **58** (2010), 2936-2947.

強相関電子系における圧力誘起電子相転移

上 田 寛* 山 内 徹**

Pressure-induced electronic phase transitions in strongly correlated electron systems

Yutaka UEDA* and Touru YAMAUCHI**



*上田 寛 フェロー

Strongly correlated electron systems exhibit various fascinating electronic phase transitions as functions of temperature and pressure. In this report we present pressure-induced electronic phase transitions in two correlated systems. One system is chromium hollandite, $K_2Cr_8O_{16}$ which shows very rare ferromagnetic metal-insulator transition (ferromagnetic Peierls transition) under ambient pressure. On applying pressure, the ferromagnetic metal phase is suppressed very rapidly, while the ferromagnetic Peierls phase is considerably robust. As the results, Curie temperature meets metal-insulator transition temperature at the critical point where the ferromagnetism disappears. An intermediate ferromagnetic insulator phase seems to exist between the ferromagnetic insulator and the paramagnetic (or antiferromagnetic) insulator phases. These observations might realize the ground states theoretically predicted in one dimensional double-exchange system. The other system is an iron-based ladder compound, $BaFe_2S_3$, a Mott insulator. All the iron-based superconductors share a square lattice composed of Fe atoms tetrahedrally coordinated by pnictogen or chalcogen atoms as a common feature. New iron-based superconductors without a square lattice motif have been actively sought out, but not yet discovered. On the application of pressure, this compound was found to exhibit an insulator-metal transition around 10 GPa, followed by the appearance of superconductivity with the optimum $T_c = 24$ K just after entering the metallic phase. The insulator-metal transition boundary terminates at a critical point around 11 GPa and 75 K. $BaFe_2S_3$ is the first inorganic Mott insulator in which pressure (bandwidth tuning) can suppress the Mott gap and make the ground state a superconducting phase.

1. は じ め に

強相関電子系物質は温度および圧力に対し色々な電子相転移を示す。本研究では、二つの強相関電子系物質において、圧力誘起電子相転移を見出したので報告する。一つはクロムホランダイト $K_2Cr_8O_{16}$ で、もう一つは鉄系スピン梯子物質 $BaFe_2S_3$ である。前者は、常圧で非常に珍しい強磁性金属-絶縁体転移（強磁性パイエルズ転移）を示す。この物質を念頭に、1次元2重交換相互作用強磁性系のパイエルズ状態における理論基底状態相図が提唱されている。そこで、この転移に対する圧力の効果を調べ、圧力-温度電子相図を確立し、基底状態の圧力変化を理論基底状態相図と比較した。結果、得られた基底状態の圧力変化は理論基底状態相図をよく再現しているように見える。このことは、 $K_2Cr_8O_{16}$ が典型的なかつ極めて珍しい1次元2重交換相互作用強磁性パイエル

ス系物質であることを物語っている。後者は、一連の2本足梯子構造を持つ物質 AFe_2X_3 ($A = Ba, Cs$; $X = Se, S$) の一つで、2次元正方格子以外の構造を持つ鉄系超伝導体探索研究の一環として、加圧による金属化と超伝導発現の可能性を探ったものである。 $BaFe_2S_3$ は、常圧では反強磁性モット絶縁体で、これに静水圧を加えると10 GPa以上で金属に転移し、同時に超伝導を示すことを見出した。これは、圧力によるバンド幅制御によりモット絶縁体を金属化し、同時に超伝導化に成功した無機化合物では初めての例である。

2. クロムホランダイト, $K_2Cr_8O_{16}$ ¹⁾

ホランダイトとはイギリスの地質学者トーマス・ヘンリー・ホランド (Thomas Henry Holland) にちなんで名づけられた $Ba_4Mn_8O_{16}$ に発する鉱物名で、我々は、これまで、共通の構造を持つ一連のホランダイト $K_2M_8O_{16}$ ($M = Ti, V, Cr, Mn$) の系統的研究を行ってきた。鉱物と言うことで、これらの物質の合成には高压を要する。その構造 (図1(a)) は、トンネルを持つ M_8O_{16} 骨格とトン

2016年2月17日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

東京大学名誉教授、理学博士

専門分野：固体物性化学、無機合成、物質開発

**東京大学物性研究所

ネルを占めるKよりなる。MO₆八面体が稜を共有して2重鎖（ジグザグ鎖）を形成し、その2重鎖4本が頂点酸素を共有してトンネルを囲むように連結しM₈O₁₆骨格を作っている。この骨格はルチルのMO₂骨格（図1(b)）と似ている。違いは、ルチル構造はMO₆単鎖よりなることであるが、ホランダイト構造においても、大きなトンネル格子に加えてそれらを結ぶルチル様の小さなトンネル格子（4鎖カラム）が存在する。基本構造は空間群I4/mの正方晶で、K, M, Oの結晶学的サイト数は1, 1, 2である。トンネルに収容されたKはK⁺となってM₈O₁₆骨格に電子を供与するため、M^{3.75+} (M³⁺/M⁴⁺=1/3) の混合原子価をもつ。すなわち、ルチルM⁴⁺O₂の25%電子ドープ誘導体ともみなせる（4個のM⁴⁺当たり1個の過剰電子を持つ）。MがTi~Mnと変化することによりバンドフィリングが変化することになるので、バンドフィリングに伴う電子相関効果の系統的研究を可能にする格好の系でもある。M=Tiはパウリ金属常磁性体で最低温まで何の相転移も示さない²⁾。M=Vでは電荷秩序を伴った金属-絶縁体転移を示す^{3,4)}。M=Mnの場合はK_{1.6}Mn₈O₁₆とK欠損のものしかできず、Kの空格子点近傍のMnに過剰電子が捕縛され電荷分離が生じ、また、Kの空格子点規則配列に伴いMn³⁺/Mn⁴⁺の電荷秩序も生じ、1次元的可変領域ホッピング伝導を持つ反強磁性体である⁵⁾。

本報告の対象物質であるK₂Cr₈O₁₆は、キュリー点 (T_c) 180 Kの強磁性金属で、他に例を見ない強磁性を維持したままの金属-絶縁体転移 (T_{MI}=95 K) を示す⁶⁾。この転移は2次転移で体積変化はほとんどない。詳細な結晶構造解析や電子構造計算から、K₂Cr₈O₁₆は2重鎖と言うよりもルチル様の骨格（4本のCrO₆鎖：4鎖カラム）に

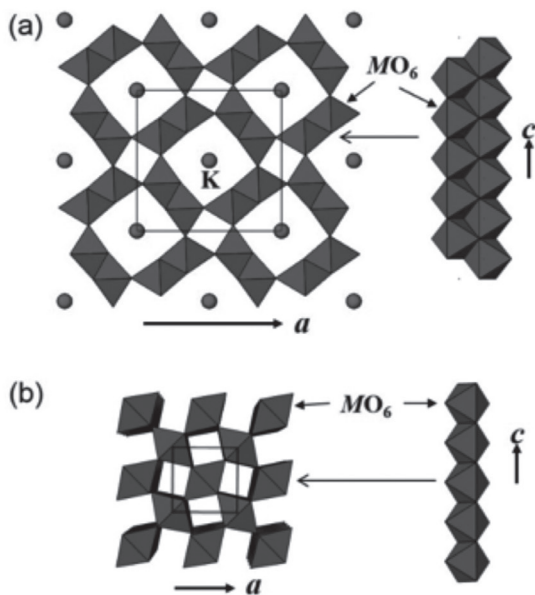


図1. (a) ホランダイトK₂M₈O₁₆の結晶構造.
(b) ルチルMO₂の結晶構造.

基づく擬1次元導体で、パイエルス機構により4鎖カラムにおける格子の2量体化 (dimerization) を伴って絶縁化することが判明した (図2)^{7,8)}。この時、過剰電子は4個のCrに共有される形で局在化するので電荷分離・電荷秩序は生じない。また、この時開くバンド・ギャップは約40 meVと非常に小さく⁹⁾、バンド構造を大きく変えることはなく、強磁性は維持される。本研究は、この強磁性金属-絶縁体転移への圧力効果を調べ、圧力-温度電子相図を明らかにする目的で行った。

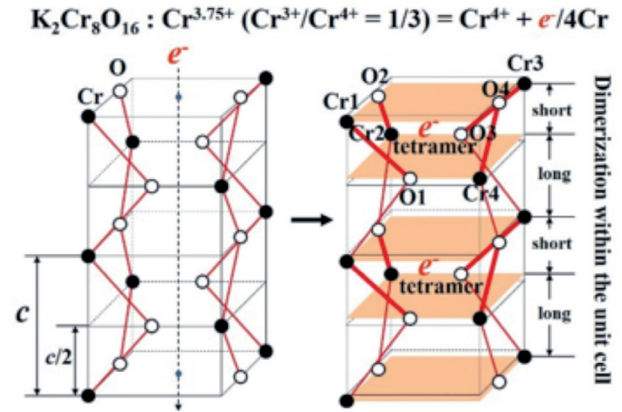


図2. K₂Cr₈O₁₆におけるパイエルス機構による電子の局在化の模式的概念図.

2.1. 合成と高圧物性測定

単結晶は、出発試料であるK₂Cr₂O₇とCr₂O₃の混合物をセルフフラックスであるK₂Cr₂O₇で挟んだものを金箔で包み、それを高圧セルのなかに収め、6.7 GPaの高圧下1000℃で1時間反応させることにより得た¹⁰⁾。

3 GPa以上13 GPaまでの電気抵抗測定には、焼結ダイヤモンドアンビルを装着した立方アンビル型 (cubic-anvil type) の装置を用いた。低圧 (3 GPa以下) での測定には、ピストンシリンダー型の装置を用い、これをPPMSに装着することにより磁気抵抗も合わせて測定した。磁化は、小型のセラミック製高圧セルを用い、MPMSで測定した。

2.2. 実験結果と考察

13 GPaまでの圧力一定のもとの電気抵抗 (ρ)-温度 (T) 曲線を図3に示す。圧力増加とともに、金属-絶縁体転移を示すρ-T曲線の折れ曲がり (↓印) はばやけてゆくが、13 GPaでも明らかに金属-絶縁体転移は生き残っている (○印)。一方、図4に示すようにT_cは圧力とともに減少し、4 GPa以上では強磁性は消失する (4 GPa以上で常磁性か反強磁性かは本実験では特定できない)。また、図5の磁化 (M)-磁場 (H) 曲線に見られるように、2 Kで、2 GPa以上では飽和磁化が減少し、M-H曲線の立ち上りの勾配も減少し、また、飽和磁化に達する磁場は増大する。磁気抵抗も2 GPa以上で急激に増大

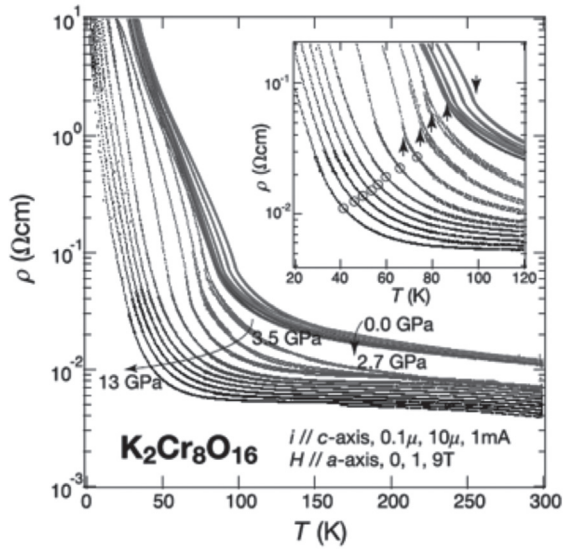


図3. $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ の色々な圧力下での電気抵抗 (ρ) の温度 (T) 変化. 挿入図において, $\downarrow$ 印は ρ の飛びから, $\circ$ 印は $d^2(\log\rho)/dT^2$ のピークから求めた金属-絶縁体転移温度を示す. 2.7 GPaと3.5 GPaの間に電気抵抗にギャップがあるのは, ピストンシリンダー型から立方アンビル型に装置を変えた際の試料サイズの計測誤差による.

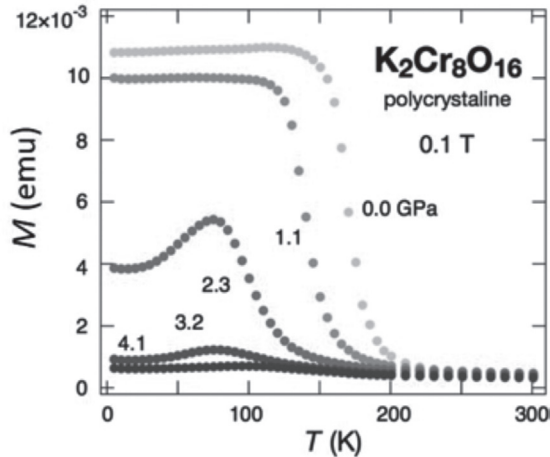


図4. $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ の色々な圧力下での磁化 (M) の温度 (T) 変化. 4 GPa 以上では強磁性は消失する.

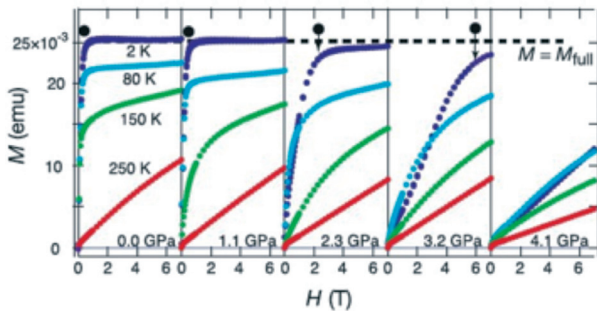


図5. $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ の色々な圧力下での磁化 (M) の磁場 (H) 変化 (測定温度は2, 80, 150, 250 Kである). $M=M_{\text{full}}$ はフルモーメントを, 黒丸矢印は磁化が飽和に達する磁場を示す.

するなど, 2 GPaと4 GPaの間に何か中間相の存在を示唆している¹⁾.

これらの結果をまとめた圧力 (P)-温度 (T) 電子相図を図6に示す. 強磁性金属相は圧力によって急激に抑えられるのに対し, 金属-絶縁体転移は圧力に対し比較的堅固であり, その結果, 3.5 GPa, 80 Kあたりで T_c と T_{MI} が交差することになり, そこで強磁性は消失する. 3.5 GPa以上では温度に対し常磁性金属-常磁性 (反強磁性) 絶縁体転移を示し, T_c と T_{MI} が交差する点は, 強磁性金属相 (FM), 常磁性金属相 (PM), 強磁性絶縁体相 (FI), 常磁性 (反強磁性) 絶縁体相 (PI or AFI) の4相が出会う多重臨界点となっている. さらに, 強磁性絶縁体相と常磁性 (反強磁性) 絶縁体相の境界付近に強磁性絶縁体ではあるが性質の異なる中間相 (iFI) の存在が示唆される.

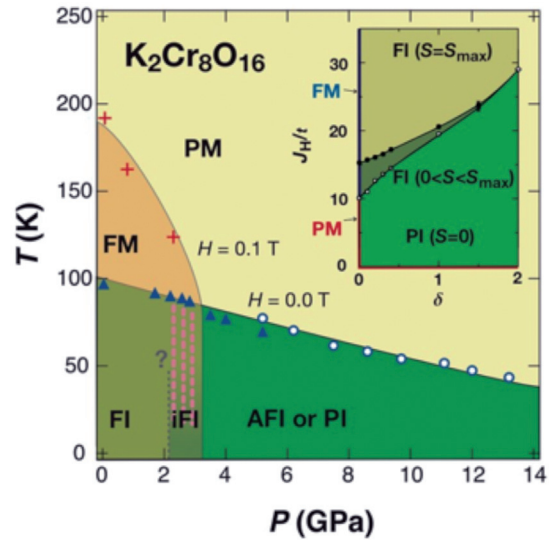


図6. $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ の圧力 (P)-温度 (T) 電子相図.

FM: 強磁性金属相, PM: 常磁性金属相, FI: 強磁性絶縁体相, PI or AFI: 常磁性 (反強磁性) 絶縁体相, iFI: 中間強磁性絶縁体相.

挿入図は, 1次元2重交換相互作用強磁性系のパイエルス状態における理論基底状態相図を示す¹¹⁾. ここで, δ は2量体化の強さを, J_H はフント結合の強さを, t は最近接間のホッピングパラメタを表す.

この高圧下の研究を始める動機となった理論的考察がある. 西本と太田は, $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ を念頭に置いて, 計算により1次元2重交換相互作用強磁性系のパイエルス状態における理論基底状態相図 (図6の挿入図) を求めた¹¹⁾. 理論基底状態相図は, 2量体化の強さ δ とフント結合の強さ J_H と最近接間のホッピングパラメタ t の比 J_H/t による基底状態の変化を表したもので, J_H/t の大きい領域ではフルスピンモーメントを持った強磁性絶縁体相 (FI ($S=S_{\text{max}}$)) が安定で, J_H/t の小さい領域ではスピンモーメントを持たない常磁性絶縁体相 (FI ($S=0$)) が安定とな

る. 特徴的なことは, $\text{FI}(S=S_{\max})$ と $\text{FI}(S=0)$ の間にフルスピンモーメントより小さいスピンモーメントを持った中間相 $\text{FI}(0 < S < S_{\max})$ が存在することである.

得られた P - T 電子相図と理論基底状態相図を比較するのは興味深い. P - T 電子相図において最低温 (基底状態) での圧力に対する相変化は $\text{FI} \rightarrow \text{iFI} \rightarrow \text{PI}$ (AFI) である. しかも, iFI はフルモーメントを持たない強磁性絶縁体で FI ($0 < S < S_{\max}$) に似ている. T_{MI} は圧力に対しあまり変化しない, すなわち, パイエルス相は圧力に対し堅固なため, δ は圧力に対しほとんど不変と考えられる. また, J_{H} も圧力に依存しないパラメタである. 圧力に対して最も敏感なものは t で, 圧力で原子間距離が縮まると t は増える, 従って, J_{H}/t は減少すると考えられる. 理論基底状態相図において δ 一定での J_{H}/t の減少による基底状態の変化は $\text{FI}(S=S_{\max}) \rightarrow \text{FI}(0 < S < S_{\max}) \rightarrow \text{FI}(S=0)$ で, P - T 電子相図における基底状態の圧力に対する変化と一致しているように見える. 理論基底状態相図は非常に単純なモデルで提唱されたものであるが, 本研究で得られた P - T 電子相図はそれを良く再現しているように見える. 理論基底状態相図において, $\delta=0$ は 1 次元 Kondo and Hund Lattices における基底状態に対応し, そこで FM と PM の間に $0 < S < S_{\max}$ のスパイラルスピン状態の存在が提唱されている. 同様に, $\text{FI}(0 < S < S_{\max})$ 相の微視的な描像としてもスパイラルスピン状態が提唱されている. iFI 相がスパイラルスピン状態を持つかを検証するためにより微視的な手法による測定が俟たれる.

3. 鉄系梯子物質, BaFe_2S_3 ¹²⁾

鉄系超伝導体の発見は第2の高温超伝導フィーバーをもたらした. 最初の高温超伝導フィーバーをもたらした銅酸化物超伝導体が CuO_2 の 2 次元正方格子を舞台としているのに対し, 鉄系超伝導体は FeX_4 (X : pnictogen or chalcogen atoms) 四面体が稜を共有して作る 2 次元正方格子を舞台としている. 銅酸化物超伝導体では, 2 次元正方格子構造を持つ物質以外にも超伝導が見出されている. 代表的なものとして 2 本足梯子構造物質である $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が挙げられる¹³⁾. この物質は CuO 鎖と Cu_2O_3 梯子格子よりなる構造を持ち, 圧力により CuO 鎖から Cu_2O_3 梯子格子に電子移動が起こることにより超伝導が誘起されるとされている. 鉄系物質においても 2 次元正方格子以外の構造を持つ物質での超伝導探索が行われてきたが未だ見つかっていない. 我々は 2 本足梯子構造を持つ AFe_2X_3 ($A=\text{Ba}, \text{Cs}; X=\text{Se}, \text{S}$) に着目し, 研究してきた¹⁴⁻¹⁶⁾. BaFe_2S_3 の構造を図 7 に示す. その構造は, FeS_4 四面体が稜を共有して作る Fe の 2 本足梯子と梯子間を埋める Ba よりなる空間群 Cmcm の斜方晶構造をとる. 梯子は横木 (rung) 方向に短い. BaFe_2S_3 は $T_{\text{N}} \sim 120$ K の反強磁性モット絶縁体で, その

スピン構造は, 図 7 に示すように, 横木方向に強磁性的にそろったスピンが足 (leg) 方向に反強磁性的に結合したいわゆる stripe-type と呼ばれるものである¹⁷⁾. スピンモーメントは $1.2 \mu_{\text{B}}$ で Fe^{2+} から期待される $4 \mu_{\text{B}}$ よりかなり小さい¹⁷⁾. BaFe_2S_3 は AFe_2X_3 ($A=\text{Ba}, \text{Cs}; X=\text{Se}, \text{S}$) の中で最も電気抵抗が小さい. そこで, 本研究は, 加圧により BaFe_2S_3 を金属化し, 超伝導発現の有無を調べることを目的に行った.

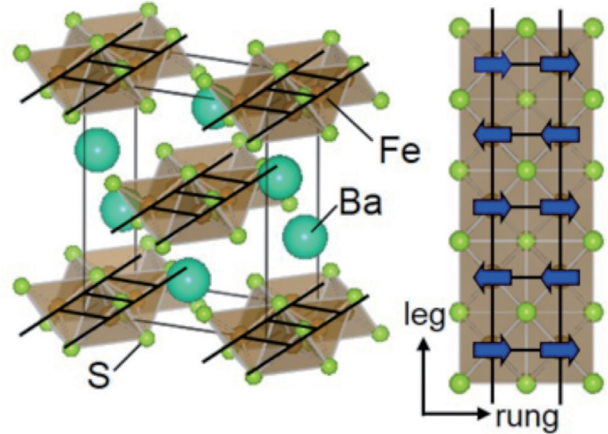


図 7. BaFe_2S_3 の結晶構造.

太矢印は, 反強磁性秩序状態 (stripe-type) におけるスピンの向きを示す.

3.1. 合成と高圧物性測定

試料は, BaS , Fe , S の混合物を 1100°C で焼成し, 得た. S が低融点のため, 生成物は小さな単結晶の集まりで, その中から適当な単結晶を選んで, 電気抵抗測定に供した. 出発原料の混合比を適宜変えることにより, 生成物の不定比性を制御した. ネール温度と室温での電気抵抗は不定比性に敏感で, 最も高いネール温度と最も小さい電気抵抗を示すものを選び, 測定に供した.

電気抵抗および ac -磁化率測定には, 焼結ダイヤモンドアンビルを装着した立方アンビル型 (cubic-anvil type) の装置を用いた. 圧力媒体としてはグリセロールが有効であった. 電気抵抗は 4 端子法で結晶の c 軸方向 (leg 方向) に沿って測定した. ac -磁化率測定では, 超伝導フラクションを見積もるため, 参照物質として Pb 金属を試料と一緒に誘導結合コイル内に収め, 測定した.

3.2. 実験結果と考察

図 8 に, 色々な圧力に対しての, 圧力一定での電気抵抗 (ρ) の温度変化を示す. 圧力増加とともに電気抵抗は減少し, 10 GPa を超えると金属的となる. 金属的になると同時に 20 K を超えたあたりで, 超伝導転移を示唆する電気抵抗の急激な減少とゼロ抵抗が観測される. 11.6 GPa 以上では挿入図に示すように, 常伝導状態における電気抵抗は 40 K 以下でフェルミ液体的な T^2 則に従うようになる.

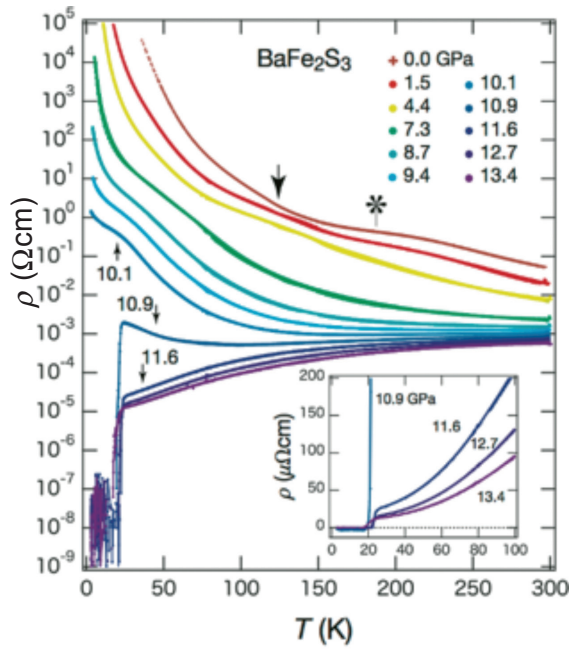


図8. BaFe₂S₃の様々な圧力下での電気抵抗 (ρ) の温度 (T) 変化. 挿入図はリニアスケールでの ρ - T 曲線を示す (常伝導状態で, $\rho \propto T^2$ がみられる).

この転移が超伝導転移であることをさらに検証するために, ac -磁化率測定により反磁性 (シールドイング効果) を観測した. それを図9に示す. すべての ac -磁化率 (V)-温度 (T) 曲線は, Pb金属の超伝導転移を反映して5 K以下で急激な減少 (反磁性) を示す. 一方, 10 GPa近傍からこれとは別の急激な減少が20 Kを超えたあたりから観測でき, 電気抵抗で観測された転移が超伝導転移であることが証明された. Pb金属からの寄与

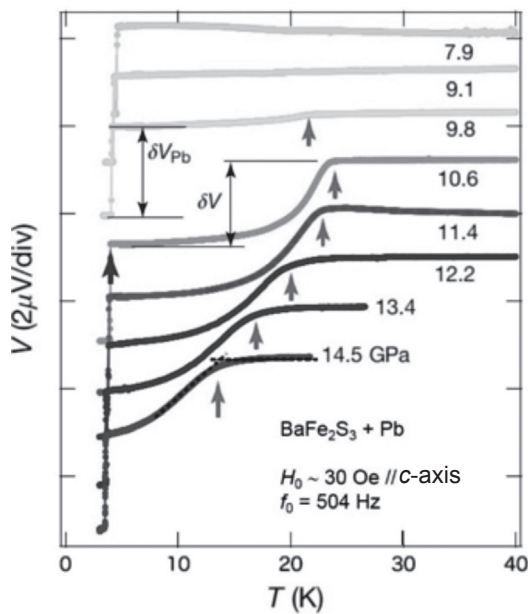


図9. BaFe₂S₃の様々な圧力下での ac -磁化率 (V) の温度 (T) 変化.

(δV_{Pb}) との比較から試料の超伝導フラクション (δV) は80%と見積もられ, バルク超伝導であることが検証された.

一般に, 高压下での物性測定では, 圧力媒体が固化する低温で温度一定のもとでの圧力に対する物性測定は技術的に難しく, 室温で加圧し圧力一定下での温度変化を測定するという方法がとられる (図8). そこで, 温度一定での電気抵抗の圧力変化を見積もるために, 図8のデータからいくつかの温度での色々な圧力下でのデータを抽出しプロットしたのが図10(a)である. 10 Kでの11 GPa近傍での急激な電気抵抗の減少は絶縁体-金属 (超伝導) 転移によるものであるが, 25 Kから75 Kにかけても11 GPa付近に電気抵抗の減少 (飛び) がみられ

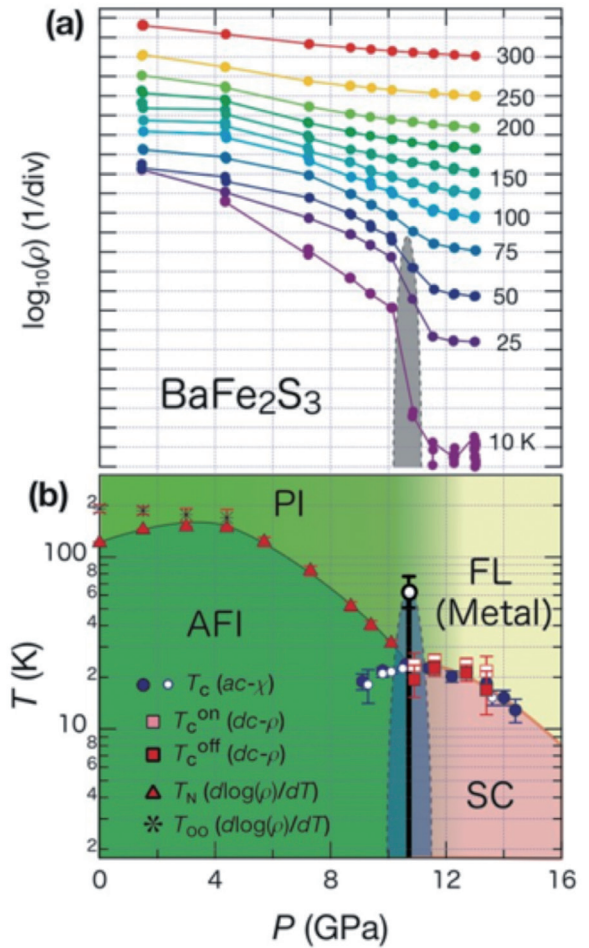


図10. (a) BaFe₂S₃の様々な温度での電気抵抗 (ρ) の圧力 (P) 変化. 図8のデータからいくつかの温度での色々な圧力下でのデータを抽出しプロットし直したもの. 11 GPa付近の絶縁体-金属転移に伴う電気抵抗の飛びは, 温度上昇とともに不鮮明になり, 11 GPa, 75 K付近で終端している.

(b) BaFe₂S₃の圧力 (P)-温度 (T) 電子相図.

PI: 常磁性絶縁体相, AFI: 反強磁性絶縁体相, SC: 超伝導相, FL: フェルミ液体金属. 絶縁体相と金属相の境界線は圧力に対しほとんど垂直に立っていて, 11 GPa, 75 K付近で終端している.

る。これは1次転移の絶縁体—金属転移を表している。この転移は温度上昇とともに不明確になり、80 Kあたりで終端している、すなわち、11 GPa, 75 K付近が臨界点となっている。

以上、電気抵抗測定および ac -磁化率測定の結果をまとめたのが図10(b)に示す圧力(P)–温度(T)電子相図である。図8の電気抵抗には、超伝導転移以外にも反強磁性秩序($\downarrow$)および軌道秩序(*)に対応する温度で異常が観測される。図10(b)には、これらの変化も合わせて示している。反強磁性秩序と軌道秩序は4 GPaあたりで融合し、10 GPaを超えたあたりで、絶縁体から金属に転移し、同時に反強磁性秩序は消失し、超伝導が現れる。超伝導転移温度は最高24 K (12 GPa)で、 T_c は圧力に対しドーム型の変化を示す。一方、絶縁体相と金属相の境界線は圧力に対しほとんど垂直に立っていて、11 GPa, 75 K付近で終端している。

BaFe₂S₃は、銅酸化物系梯子物質であるSr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁と異なり、FeS₄の2本足梯子のみからなる格子を持つため、Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁のような圧力によるCuO鎖からCu₂O₃梯子格子に電子移動(サイト間電子移動)が起こることにより超伝導が誘起されるシナリオはあてはまらない。BaFe₂S₃は、純粋に圧力によるバンド幅制御によりモット絶縁体を金属化し、同時に超伝導化した、無機化合物では初めての例と言える。一般に、無機物質は格子が固いために、バンド・ギャップをつぶして金属化するには相当な高圧を要する。10 GPa程度の高圧で金属化できたのは珍しい例である。モット絶縁体を圧力で金属化し、超伝導化した例としては、擬2次元有機導体BEDT-TTF塩がある¹⁸⁾。得られる P - T 電子相図も似た側面を持つ¹⁹⁾。しかしながらBEDT-TTF塩は有機錯塩でその格子は比較的柔らかく、0.1 GPa以下で金属化と超伝導発現がみられるのに対し、BaFe₂S₃では100倍以上の圧力を要する。ところで、BaFe₂S₃の絶縁体—金属転移は、低温では1次転移的であり、結晶構造が変化していることが期待される。最も考えられるシナリオは、圧力下で構造が変化し、1次元の梯子格子から2次元的な格子に変化し、その結果金属的となり超伝導が発現するというシナリオである。しかしながら、17 GPaまでの範囲で、粉末X線回折パターンに有意な変化は見られない。Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁のCu₂O₃梯子格子は2本足梯子が互いに酸素を共有している、従って、いわば2次元格子であるのに対し、BaFe₂S₃における2本足梯子は互いに独立しているので、純粋な1次元格子となっている。BaFe₂S₃における圧力誘起超伝導は、純粋な1次元格子における超伝導発現か、1次元—2次元クロスオーバーによる超伝導発現か、単結晶を使った精密構造解析や電子構造計算が俟たれる。

4. ま と め

強相関電子系物質は温度や圧力に対し色々な電子相転移を示す。本研究では二つの物質、クロムホランダイトK₂Cr₈O₁₆と鉄系梯子物質BaFe₂S₃について、温度と圧力の変化による興味深い電子相転移を観測した。K₂Cr₈O₁₆は、キュリー点(T_c) 180 Kの強磁性金属で、パイエルス機構により強磁性を維持したまま金属—絶縁体転移(T_{MI} =95 K)を示す。 T_c は圧力によって急激に抑えられるのに対し、 T_{MI} は圧力に対し比較的堅固であり、その結果、3.5 GPa, 80 Kあたりで T_c と T_{MI} が交差することになり、そこで強磁性は消失し、基底状態は常磁性(反強磁性)絶縁体となる。さらに、強磁性絶縁体相と常磁性(反強磁性)絶縁体相の境界付近に強磁性絶縁体ではあるが性質の異なる中間相(iFI)も見出した。これらの基底状態の変化は、1次元2重交換相互作用強磁性系のパイエルス状態における理論基底状態相図をよく再現しているように見える。

BaFe₂S₃は、stripe-typeと呼ばれるスピン構造を持つ $T_N \sim 120$ Kの反強磁性モット絶縁体で、FeS₄四面体が稜を共有して作るFeの2本足梯子と梯子間を埋めるBaよりなる空間群 $Cmcm$ の斜方晶構造を持つ梯子物質である。この物質に圧力を加えると、10 GPaを超えたあたりで絶縁体から金属に転移し、同時に反強磁性秩序は消失し、超伝導が現れることを見出した。これは純粋に圧力によるバンド幅制御によりモット絶縁体を金属化し、同時に超伝導化した、無機化合物では初めての例である。超伝導転移温度は最高24 K (12 GPa)で、 T_c は圧力に対しドーム型の変化を示す。一方、絶縁体相と金属相の境界線は圧力に対しほとんど垂直に立っていて、11 GPa, 75 K付近で終端している。

謝辞 本研究成果は、共著者である東京大学物性研究所山内徹氏に加えて、2節は東京大学物性研究所植田浩明氏(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)との共同研究によるもので、また、3節は東京大学物性研究所 平田靖透氏、大串研也氏(現 東北大学理学研究科)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。

文 献

- 1) T. Yamauchi, K. Hasegawa, H. Ueda, M. Isobe, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 165115.
- 2) M. Isobe, S. Koishi, and Y. Ueda, *J. Mag. Mag. Mat.* **310** (2007) 888.
- 3) M. Isobe, S. Koishi, N. Kouno, J. Yamaura, T. Yamauchi, H. Ueda, H. Gotou, T. Yagi, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 07380.
- 4) A.C. Komarek, M. Isobe, J. Hemberger, D. Meiner, T.

- Lorenz, D. Trots, A. Cervellino, M. T. Fernández-Díaz, Y. Ueda, and M. Braden, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 027201.
- 5) T. Kuwabara, M. Isobe, H. Gotou, T. Yagi, D. Nishio-Hamane, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 104701.
 - 6) K. Hasegawa, M. Isobe, T. Yamauchi, H. Ueda, J-I Yamaura, H. Gotou, T. Yagi, H. Sato, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 146403.
 - 7) T. Toriyama, A. Nakao, Y. Yamaki, H. Nakao, Y. Murakami, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, A. V. Ushakov, D. I. Khomskii, S. V. Streltsov, T. Konishi, and Y. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 266402.
 - 8) A. Nakao, Y. Yamaki, H. Nakao, Y. Murakami, K. Hasegawa, M. Isobe, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 054710.
 - 9) P.A. Bhobe, A. Kumar, M. Taguchi, R. Eguchi, M. Matsunami, Y. Takata, A. K. Nandy, P. Mahadevan, D.D. Sarma, A. Neroni, E. Şaşıoğlu, M. Ležaić, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Ishizaka, M. Okawa, S. Shin, K. Tamasaku, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, and A. Chainani, *Phys. Rev. X* **5** (2015) 041004.
 - 10) 上田 寛, *固体物理*, **50**(5) (2015) 271.
 - 11) S. Nishimoto, and Y. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 076401.
 - 12) T. Yamauchi, Y. Hirata, Y. Ueda, and K. Ohgushi, *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 246402.
 - 13) M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 2764.
 - 14) Y. Nambu, K. Ohgushi, S. Suzuki, F. Du, M. Avdeev, Y. Uwatoko, K. Munakata, H. Fukazawa, S. Chi, Y. Ueda, and T. J. Sato, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 064413.
 - 15) F. Du, K. Ohgushi, Y. Nambu, T. Kawakami, M. Avdeev, Y. Hirata, Y. Watanabe, T. J. Sato, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 214436.
 - 16) F. Du, Y. Hirata, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Ueda, and K. Ohgushi, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 085143.
 - 17) H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu, T. Yamauchi, Y. Hirata, T. Kawakami, M. Avdeev, K. Matsubayashi, F. Du, C. Kawashima, H. Soeda, S. Nakano, Y. Uwatoko, Y. Ueda, T. J. Sato, and K. Ohgushi, *Nature Materials* **14** (2015) 1008.
 - 18) S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmigué, and P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 5420.
 - 19) F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 064511.

ガラスのガスとの反応：Eu:Na₂O–Al₂O₃–SiO₂系ガラスの水素との反応によるEuイオンの価数制御

野 上 正 行*

Reaction of Glass with Gas: Valence-Control of Eu Ions in
Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ Glasses Reacted with H₂ Gas

Masayuki NOGAMI*



*野上正行 フェロー

Reaction of glass with gas is proceeded by the gas permeation in glass, followed by reacting between the glass constituent ions and gas. Among the gas compounds, H₂ shows large permeation rate and possibly react with some metal ions, which can be expected to function the novel properties of glasses. In this study, the reaction of hydrogen with europium ion doped in silicate glasses was investigated and discussed how the glass components act to reduce the Eu³⁺ ions. Glasses were prepared to dope Eu³⁺ ions in a Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ system, and the changes in the valence state of Eu³⁺ ions and the glass structure surrounding the Eu atoms during heating under H₂ atmosphere were investigated using fluorescence spectroscopy, X-ray absorption fine structure spectroscopy, and ²⁷Al magic-angle spinning solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. The reduction behavior of Eu³⁺ ions was dependent on the Al/Na molar ratio of the glass. For Al/Na < 1, the Al³⁺ ions formed the AlO₄ network structure accompanied by the Na⁺ ions as charge compensators of AlO₄ network formers; the Eu³⁺ ions occupied the interstitial positions in the SiO₄ network structure and were not reduced even under heating in H₂ gas. On the other hand, in the glasses containing Al₂O₃ with the Al/Na ratio exceeding unity, the Eu³⁺ ions commenced to be coordinated by the AlO₄ units in addition to the SiO₄ network structure. When heated in H₂ gas, H₂ gas molecules reacted with the AlO₄ units surrounding Eu³⁺ ions to form AlO₆ units terminated with OH bonds and reduced Eu³⁺ ions to Eu²⁺ via the extracted electrons.

1. は じ め に

ガラスは狭義には原料を高温に加熱して液体とし、その液体構造を保ったまま冷却固化して作られたものと定義されている。そのために透明性に優れ、遷移金属や希土類イオンを始め色々なイオンを均一に分散してドーピングできることから、古くから窓材や容器などの構造材料に加え光学レンズ、装飾品、光通信用ファイバーなどとして使われてきた。特に最近、希土類イオンをドーピングしたものは、レーザーやLEDなど光関連材料としての応用も期待されている¹⁻³⁾。希土類イオンの4f電子は5s²6p⁶電子に遮蔽されているために配位子の影響を受けにくく比較的シャープな光吸収・発光スペクトルを示す。またEu, Sm, Ybなどの幾つかは二価イオンの状態も取りえるとされている⁴⁻⁷⁾。二価イオンでは5d-4f遷移が許容になり、広い波長域に渡って非常に強い発光が観測される

ようになる。希土類イオンのこのような特性を有効に利用するためにはガラス母材や作製条件の選択・設定を最適化する必要がある。希土類イオンはガラス中では通常三価の状態が安定であるので、二価イオンとして存在させるためにはガラス組成を酸性度の高いものにし、かつ原料中にカーボンなどの還元剤を加えたうえで、熔融雰囲気の水素にするなどの操作^{8,9)}が必要となる。またガラスを作製した後に水素雰囲気下で加熱して希土類イオンを還元することもできるが、水素のガラスへの移動速度は小さくその反応はガラス表面層に限られる^{10,11)}ために二価イオンの機能を十分に引き出すには至っていない。

ガラスの水素との反応を制御し二価イオンをガラス中に安定してドーピングすることが出来れば、ガラスの材料としての有用性は高くなるので研究の発展に期待がかけられる。ガラス中でのガス透過はガスの種類とガラス構造とで決まり、サイズの小さい水素の透過速度は他のガス種に比べて大きいようであるが、それでもアルミニウム金属のそれと同程度であるといわれている。またガラス

2016年2月16日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

名古屋工業大学名誉教授、工学博士

専門分野：非晶質材料科学、ゾルゲル法、機能性ガラス

構造との関係についても十分なデータが蓄積されていないし、透過のメカニズムも未だよく分かっていない。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速度が高くなると思われるし、また最近では数十 μm の厚みしかないシート状ガラスも使われ出しており透過速度が高なくても作業時間の短縮が可能になる。このような状況下で、ガラスの高機能化を実現させるためにもガラスのガスとの反応を系統的に検討することには意義がある。

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、最初に水素とユーロピウムを取り上げ、ガラス内への水素の拡散とEu³⁺イオンのEu²⁺への還元反応について調べている。Al₂O₃を含有した珪酸塩ガラスでの水素の透過速度は大きく、かつEu³⁺イオンが効率よく還元されることを発見した¹²⁾。また還元と同時にガラス内にOH基が生成していることも観測された。このような反応が起こるためにはAl³⁺イオンの存在が必須であることがわかったが、Eu³⁺イオンを還元するためのAl³⁺イオンの役割については不明のままであった。

今回、Na₂O–Al₂O₃–SiO₂系において、Al₂O₃含有量の異なるガラスについてEu³⁺イオンの還元反応を調べ、還元されるEu³⁺イオンの特定と水素との反応過程を明らかにするとともに、Al³⁺イオンの役割について考察することを目的にした。

2. 実験方法

作製したガラスの組成を図1に示し（モル%で記述）、そこにEu₂O₃を重量で5%加えるようにした。原料にはSiO₂, Al(OH)₃, Na₂CO₃, Eu₂O₃を使用し電気炉で溶融した。図1でAl/Na比が1より少ないガラスの溶融には白金ルツボを用いて電気炉で溶融し、更に1500～1550℃で5時間保った後、ステンレス板上に流し出した。一方、Al/Na比が1より多いガラスでは粘度が高くルツボから流し出すことが出来なかったため、アルミナルツボを用いて溶融し1570℃で7時間保った後、ルツボごと空冷し、冷却後ルツボを割りガラスを取り出した。ガラスはガラス転移温度付近の温度から徐冷して歪を除いた。ガラスを厚さ1 mmの平板に切り出し、その表面を粒径3 μm のダイヤモンドスラリーで研磨したものを測定用試料とした。Na₂Oを含まないAl₂O₃–SiO₂系ガラスの作成にはSiO₂, Al₂O₃, Eu₂O₃粉末を原料にし、poly vinyl alcohol（重合度：500）水溶液をバインダーにして直径8 mmの棒状体に加圧成型した後、空气中1500℃で5時間処理して焼結体とした。溶融は金でコートした楕円ミラーの焦点に置いたハロゲンランプからの光を対焦点に吊るした試料棒先端に集光させて溶融するようにした。温度は2000℃以上になるとされており、溶融し

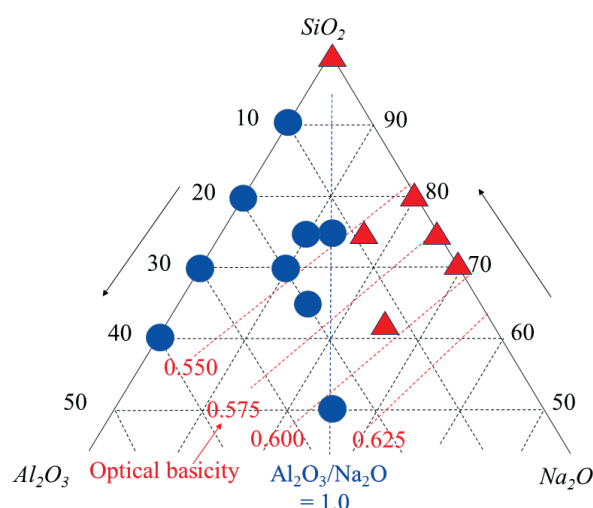


Fig.1. Glass compositions prepared in this study and oxidation state of europium atom in glasses prepared in air atmosphere and after heating in H₂ gas. Marks triangle and circle show the compositions exhibiting fluorescence from only Eu³⁺ and both Eu³⁺ and Eu²⁺, respectively, before heating in H₂ gas. Red and blue colors show the Eu³⁺ and Eu²⁺ in glasses after heating in H₂ gas. Dotted red lines are the counter lines of the optical basicity.

て試料棒から離れて落ちた融液を双ローラーでプレスした。この方法で厚さ：0.1 mm、面積：10 cm²程度の透明なガラス薄片が作製できた。作製した全てのガラスで、肉眼やX線回折実験によって異物や結晶が存在しないことを確認した。

ガラスの水素ガスによる処理は内径30 mm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25 ml/minの速度で流しながら予め決めた温度・時間で処理した。

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日本分光製；FT-IR4600を用い波数：4000～2000 cm⁻¹の範囲で測定した。

XAFS解析は大型放射光施設（SPring-8）にあるビームラインBL33XUで行った。蓄積リングエネルギーは100 mA, 8 GeVで運転し、ビームラインに入射したX線を進行方向に対して6mradの角度を有するRhコートSiミラーで反射させて高調波を抑制した。その後Si(111)チャンネルカット分光器で単色化し、高さ：0.5 mm、幅：1.0 mmのビームサイズとして照射した。測定はイオンチャンバーを用いて室温で行った。EuのXAFS解析にはEu La_m-edge（6.94～6.99 keV）を使用し、解析ソフトAthena¹²⁾を利用した。

²⁷Al MAS NMR測定はBruker Biospin, Avance 400を用い、Larmor frequency：104.261 MHz、MAS rate：15 kHzとした。スペクトルは1M-AlCl_{3-aq}を用い、そのピーク位置を-0.1 ppmとして補正した。

3. 結果および考察

3.1. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの構造と Eu^{3+} イオンの局所構造

前報^{13,14)}では, Eu^{3+} イオンをドーブした $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ と $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ 組成のガラスについて水素との反応を調べた. $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ ガラスでは Eu^{2+} イオンに還元されるのに対し, $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスではそのような反応が起こらないことを見つけ, Eu^{3+} イオンの還元には Al^{3+} イオンの共存が必須であると考えたが, その Eu^{3+} イオンへの結合状態に及ぼす役割と水素との反応過程のついてまでは言及できなかった.

今回取り上げた $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスは基礎・実用の両面において最もポピュラーなもので, その構造もよく調べられている. ガラスの構造は SiO_4 四面体が三次元に連結した網目構造で, Na^+ イオンは網目構造を切断するように結合する. そのために Na_2O 量の増加とともに, 例えばガラスの粘度が低下し強度も低くなる. 一方, Al^{3+} イオンは AlO_4 四面体となり Si^{4+} イオンと同じように三次元網目構造を形成する. その際, AlO_4 四面体の負電荷は Na^+ イオンで補償されるので, Na_2O の存在にもかかわらず三次元網目構造が形成され, Al_2O_3 量の増加とともに, 比率が高くなり, 結果としてガラスの粘度が高く強度も上がるようになる. このような構造の変化は Al^{3+} と Na^+ イオンの量比で決まり, $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+=1$ の組成で全ての酸素イオンが架橋イオンとなって三次元網目構造が形成されることになる. $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比が1より大きいガラスでの Al^{3+} イオンの役割については未だはっきりとわかっていない. 電荷補償となる Na^+ イオンが不足しているので AlO_4 四面体となることはできず AlO_6 八面体となり網目構造が切断されていくという考え方と, 過剰な Al^{3+} イオンは依然として AlO_4 四面体を形成し, そこでの酸素イオンは3個の Al^{3+} イオンと結合するというものとする. このようにガラス構造を考えると Na^+ と Al^{3+} イオンとではその働きに違いがあり, とりわけ Al^{3+} イオンの役割については Na^+ イオンとの関係でもって議論しなければならない. 更に今回の研究対象である Eu^{3+} イオンの還元反応の有無を考えるためには Al^{3+} イオンのガラス構造への役割, とりわけ Eu^{3+} イオンの結合状態に及ぼす効果について掘り下げた議論が必要である.

Al^{3+} イオンの結合状態を調べるために ^{27}Al MAS NMR 実験を行った. そのうち $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+=1$ を境にした $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ と $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ (いずれも Eu_2O_3 をドーブしてある) ガラスのスペクトルを図2に示す. 52 ppm 付近にピークをもつシグナルは酸素4配位した Al^{3+} イオンに帰属されている. $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスではこのシグナルのみのようで,

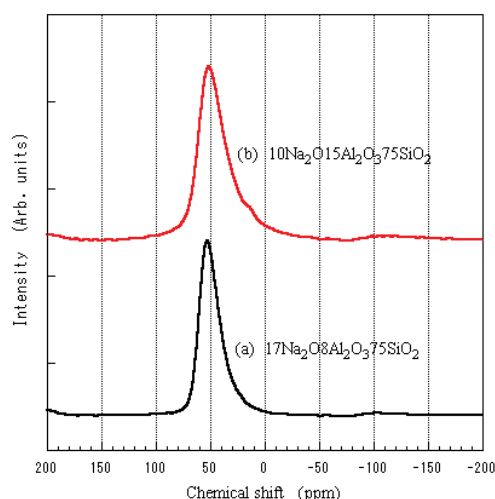


Fig. 2 ^{27}Al MAS NMR spectra of Eu-doped $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ($x=8$ and 15) glasses prepared by melting in air.

全ての Al^{3+} イオンは酸素4配位状態にあると考えてよい. これは Al^{3+} イオンは Na^+ イオンを電荷補償として AlO_4 四面体を形成するという考えを追従するものである. 一方, $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスのスペクトルの幅は広く, 15 ppm 付近にも強度は小さいもののシグナルが観測されていることから, 前者のガラスにはない酸素5配位あるいは6配位した Al^{3+} イオンが存在していると考えてよいのかもしれない. 只, ^{27}Al NMR 測定では四極子相互作用やドーブされている Eu^{3+} のように常磁性イオンの影響を受けてシグナルの線幅が広く観測されることもあるので未だ明確な結論を出すに至らず, 今後の詳細な検討を待たねばならない.

Eu^{3+} イオンは Na^+ に比べサイズも大きいので, AlO_4 四面体形成のための電荷補償として働くとは考えられないが, その結合状態は Na^+ や Al^{3+} イオンの影響を受けて変化することは予測できる. Eu^{3+} イオンの結合状態を調べるために XAFS 測定を行った. Eu の L_{III} 吸収端を使用し EXAFS の振動構造 ($\kappa^3\chi(\kappa)$) を求め, $\kappa < 12 \text{ \AA}^{-1}$ までの範囲でフーリエ変換を行い Eu 周りの動径分布関数を導き出した. 結果を図3に示す. $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ および $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスのスペクトルには $\text{Eu}-\text{O}$ および $\text{Eu}-\text{Eu}$ 結合に対応づけられているシグナルが $2 \text{ \AA}$ と $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 域に比較的明瞭なピークとしてあらわれている. しかも Al^{3+} イオンの存在に拘わらずシグナル形状に違いがみられないことから, Eu^{3+} イオンは比較的均一に分布していると考えてよい. このことは Na^+ や Al^{3+} イオンが入っていても, それらの結合様式の影響を受けることなく SiO_4 四面体で構成されるネットワーク構造を切断する位置に入っていることによるのだろう. 一方, $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+=1$ より Al_2O_3 を多く含む $12.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ および $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスのスペクトルの形状は前のものに比べて大きく異

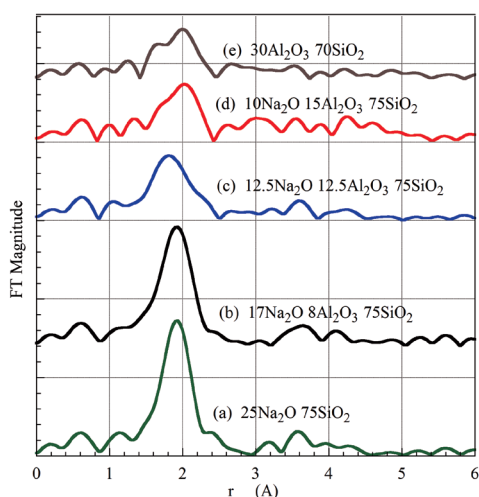


Fig. 3 Fourier-transformed $k^3\chi(k)$ data at Eu L_{III} -edge of Eu-doped $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ($x = 0, 8, 12.5$ and 15) and $30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ glasses prepared by melting in air.

なっている。2 Åでのシグナル強度は弱くなり幾つかのピークシグナルの集合のようであるし、また、3~4 Åのシグナルも弱くピークとして識別し難くなっている。この傾向は $30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ ガラスでも同じであった。 Eu^{3+} イオンは SiO_4 四面体だけではなく、 $\text{Al}-\text{O}$ 多面体の影響を強く受けて結合しているために、酸素との結合距離が一様でなくなっていることを示していると考えられる。

3.2. 作製したガラスでのEuイオンの価数

作製したガラスの発光スペクトルを図4に示す。波長: 570~620 nmにピークをもつ強度の大きい発光バンドがみられ、いずれのガラスも赤色発光をしているの

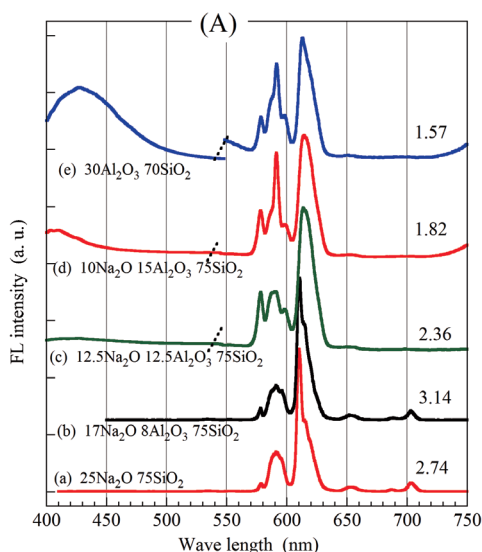


Fig. 4 Fluorescence spectra of Eu-doped $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ($x = 0, 8, 12.5, 15$) and $30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ glasses prepared by melting in air. Numbers shown in figure are the intensity ratio of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transitions.

が肉眼でも識別できる。この波長域の発光バンドは短波長側から順次 Eu^{3+} イオンの $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2$ 遷移に帰属されるもので、ガラス中では Eu^{3+} イオンが安定して存在していることを示している。発光スペクトルを詳細にみると、それぞれの遷移による発光ラインに分裂がみられる。分裂は Eu^{3+} イオン周りの対称性の違いによるもので、 $^7\text{F}_1$ と $^7\text{F}_2$ とではそれぞれ最大3および5本になる。図4では $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+ = 1$ より Al_2O_3 を多く含むガラスで $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移が3本に分裂しているようで、今後、発光微細構造 (Fluorescence Line Narrowing, FLN) を測定し検討を進めていく。今回は発光強度のガラス組成の影響について検討した。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ 遷移のうち、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 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。一方、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0, ^7\text{F}_2$ 遷移は電子双極子遷移で本来は禁制で発光がみられないが、ガラスのような無秩序な構造に入ると禁制が部分的に解け観測できるようになり、その強度は Eu^{3+} イオンと O^{2-} イオンとの結合が強くなるとともに大きくなる。そこで両者の発光強度の比 ($R = (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) を比べることで Eu^{3+} イオンの周りの結合の違いが分かる^{15,16)}。算出したR値を図4の中に示してある。 $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスに Al_2O_3 を導入するとR値は一旦大きくなり、その後 Al_2O_3 量の増加とともに小さくなっている。 $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+ = 1$ より Al_2O_3 を多く含むガラスでは非常に小さく $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスのそれに比べて1/2程度にまで小さくなっている。 Eu^{3+} イオンに配位している O^{2-} イオンのカチオンとの結合が強くなり、その結果として $\text{Eu}-\text{O}$ 結合は弱まっていると考えられる。

図4で $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ および $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスは Eu^{3+} イオンからの発光が観測されるだけであったが、 $12.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスとそれより Al_2O_3 含有量の多いガラスには非常にブロードな発光バンドが400~500 nm域にみられ、その強度は Al_2O_3 含有量の多いものほど強く観測されている。この発光は Eu^{2+} イオンの $4f^65d \rightarrow 4f^7 (^8\text{S}_{7/2})$ 遷移に帰属されており、ガラスを作製した時点で一部の Eu^{3+} イオンが還元された状態になっていることを示している。

Eu^{2+} イオンの存在についてはX線吸収端近傍 (XANES) スペクトルからも識別できる。図5にガラスのEu L_{III} XANESスペクトルを示す。6983 eVと6977 eVにピークをもつスペクトルで、それらは Eu^{3+} と Eu^{2+} イオンに帰属されている。 $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ および $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスには Eu^{3+} イオンのシグナルのみで、それより Al_2O_3 含有量の多いガラスでは Eu^{2+} イオンのシグナルも明瞭に観測されている。バックグラウンドをarctan関数で近似してシグナルを抽出し、2つのVoigt分布でフッティングして分割した。それぞれのバンドの面積比から Eu^{3+} と Eu^{2+} イオンの存在割合を求めた。図5にその

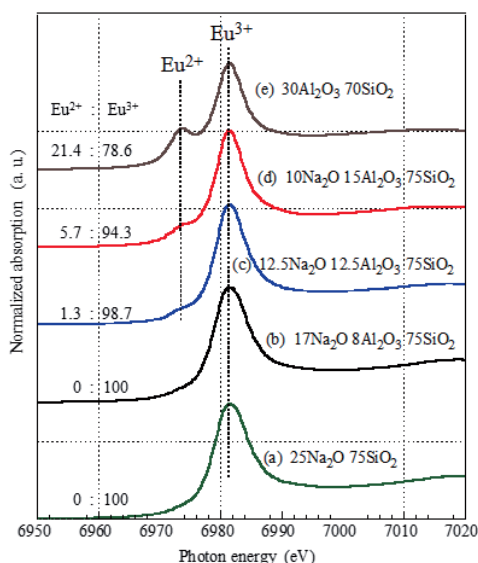


Fig. 5 XANES spectra of Eu-doped $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ($x = 0, 8, 12.5$ and 15) and $30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ glasses prepared by melting in air. Numbers shown in figure are the ratio of Eu^{2+} and Eu^{3+} content.

値も示してある。 $12.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスでの Eu^{2+} イオンの割合は1%程度と小さいものであったが、 Al_2O_3 含有量の増加とともに大きくなり $30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ ガラスでは21%が Eu^{2+} イオンになっていると見積もることができた。

今回のガラスは酸化物原料を用い、空気雰囲気の中 1550°C 近辺で溶融して作られているので、金属イオンは通常 Si^{4+} , Al^{3+} , Na^+ , Eu^{3+} として存在している。只、Eu については Eu^{2+} から Eu^{3+} へのイオン化エネルギーが比較的小さいために Eu^{2+} イオンとして存在することもできると考えられる。どちらの価数をとるかは配位する酸素イオンの活量で決まり、光学塩基度モデルで説明できるとされている^{17,18)}。光学塩基度モデルはEu イオンに配位している酸素イオンから中心のEu イオンへの電子を付与できるパワーの指標であり、酸化物ガラスではその大きさでもってガラスの酸・塩基性を区別するのに利用されている。この考えによると、光学塩基度はガラス組成から計算で求めることができ、その値が大きいものほど Eu^{3+} イオンが安定に存在することになる。今回のガラスについては、報告されている値 ($\text{SiO}_2: 0.48$, $\text{Al}_2\text{O}_3: 0.60$, $\text{Na}_2\text{O}: 1.14$) を用いて算出した値を組成に対する等温線で図1に示してある。光学塩基度の変化は $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二成分線に平行し Na_2O 量とともに変化していく傾向にあり、 Na_2O 量が多いものほど Eu^{3+} イオンが安定に存在するように思われる。図1には実際に作製したガラスについて蛍光スペクトルから判断したEu イオンの状態で、三角印は Eu^{3+} イオンのみであるのに対し、丸印は Eu^{2+} イオンも含まれているガラスを表している。このような実験結果から判断すると、 Eu^{2+} の存在は Al^{3+} イ

オンの影響を強く受けると考えてよく、 $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+ > 1$ の組成で Eu^{2+} も存在するようになる。

3.3. 水素との反応によるEuイオンの変化

図6に水素雰囲気下、ガラス転移温度近辺の温度で加熱した後の発光スペクトルを示す。 $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ と $18\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスのスペクトルは加熱する前のものと同じであったのに対し、 Al_2O_3 含有量の多い $12.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ および $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ と $30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ ガラスには Eu^{3+} イオンからの発光はほとんど観測されず、替わって Eu^{2+} イオンからの発光が強くあらわれ、その発光強度は加熱温度が高く長時間処理したものほど強くなっていった。さらに発光もガラス表面からのみのものでなく、ガラスの中心部分も同程度の強さで発光していることも確認できた。これらのことは、水素ガスがガラス内部にまで十分侵入し Eu^{3+} イオンを Eu^{2+} に還元したと考えてよい。

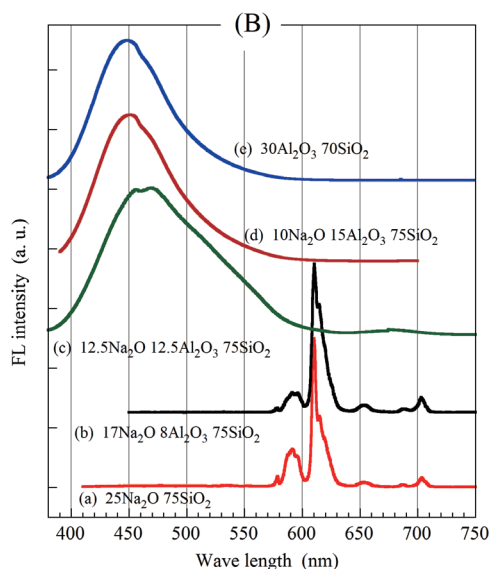


Fig. 6 Fluorescence spectra of Eu-doped $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$ ($x = 0, 8, 12.5, 15$) and $30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ glasses after heating in H_2 gas. Heat treatment conditions in H_2 are follows; (a): 550°C , 20 hr, (b): 600°C , 2 hr, (c): 700°C , 10 hr, (d): 800°C , 30 hr, and (e): 800°C , 25 hr.

他の組成のガラスについても水素ガス雰囲気下で加熱することで Eu^{3+} イオンが還元され、 Eu^{2+} イオンからの発光を示すかを調べた結果を図1にまとめている。ここでの結果は色別で示してあり、三角印の赤色は水素ガス中加熱しても Eu^{3+} イオンからの発光のみで Eu^{2+} イオンへの還元は起こらないガラス組成であるのに対し、丸印の青色は全ての Eu^{3+} イオンが Eu^{2+} イオンに還元される組成で、その境界は $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+ = 1$ である。

前報において、 Eu^{3+} イオンの Eu^{2+} への還元にもなっており、ガラス中にOH基の生成がみられたと述べた。今回のガラスについてもそのことの有無を調べた。図4と6に示したガラスの波数: $4000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 域でのFT-IR

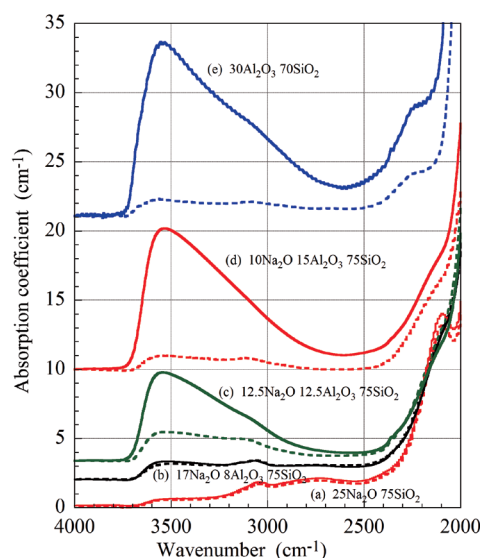


Fig. 7 FT-IR spectra of glasses before and after heating in H_2 gas. The heat treatment conditions were the same as those shown in Fig. 6.

スペクトルを図7に示す。Eu³⁺イオンが還元されるものとそうでないものとの間に際立った違いのみられているのがわかる。すなわち、水素ガス雰囲気下で加熱してもEu³⁺イオンに変化のみられなかったガラスのFT-IRスペクトルには変化が認められないのに対し、Eu²⁺イオンに還元されたガラスにはこの波数域での吸光度に大きな増加がみられ、その増加度はAl₂O₃含有量の多いガラスほど大きくなることである。この領域の吸収バンドは非常に幅広く、結合状態の異なるOH基の吸収バンドが重なっていることを示している。前報ではガウス分布を想定してその分離を行った。3600(I)、3450(II)、3300(III)、3100(IV) および2850(V) cm⁻¹にピークをもつ5つの吸収バンドに分離でき、OH基に結合するイオンとの水素結合力の大きさを考慮して、バンドI：独立したSiOH、バンドII：OH $\cdots$ O—Al、バンドIV：OH $\cdots$ O—Eu、バンドV：OH $\cdots$ O—Na、と帰属した。—と $\cdots$ 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して表れる。バンドIIIは、強度が小さく明確な帰属はできないが、水素結合エネルギーのそれ程大きくないOH基であると考えられる。水素雰囲気下で加熱した後はこれらの吸収バンドのうち、バンドII、III、IVの強度が大きく増加することがわかった。OH基の生成に関してはAl₂O₃含有量の多いガラスであってもEu₂O₃をドープしていなければ、たとえ水素ガス雰囲気下で加熱してもOH基が生成されないことも確かめた。このような実験結果から、ガラスを水素ガス雰囲気下で加熱したとき、Eu³⁺イオンが還元されると同時にその近傍に結合しているAl—OやEu—O結合が水素と反応してOH基が生成

すると考えてよい。Eu³⁺イオンはAl—O多面体の近傍にドープされていることが必要で、Al³⁺/Na⁺=1よりAl₂O₃を多く含むガラスでこのような条件が整うものと考えている。Al³⁺/Na⁺<1のガラスでは、Al—O多面体はNa⁺イオンと結合するだけでEu³⁺イオンと結合することはない、そのために水素とは反応しない。

以上のようにガラスの水素ガスとの反応で、Eu³⁺イオンの還元にともなってAl—OH基が生成すると考えると、Al—O多面体に何らかの構造変化が生じることも予想できる。水素ガスとの反応前後のガラスのFT-IR、XAFS、NMR測定を行った。結果の一例として10Na₂O·15Al₂O₃·75SiO₂ガラスのFT-IRスペクトルを図8に示す。1500~400cm⁻¹域の吸収はSi—OやAl—O結合に関する情報が得られ、1000~1200cm⁻¹の大きな吸収はSiO₄から成る網目構造中のSi—O伸縮振動に帰属され、また800cm⁻¹と460cm⁻¹の吸収はSi—O—Si結合の伸縮および変角振動に帰属されるものである。このような主な吸収バンドに加え、水素ガスと反応させる前のガラスには、AlO₄四面体のAl—O結合に帰属されている¹⁹⁻²²⁾750cm⁻¹にも小さな吸収バンドが観測される。一方、反応後のスペクトルには、1150cm⁻¹と750cm⁻¹にみられる吸収バンドの強度が低下し、替わってAlO₆八面体のAl—O結合に帰属されている²¹⁻²⁴⁾吸収バンドが550cm⁻¹にあらわれるのが識別できた。このようなスペクトルの変化から、Eu³⁺イオンの還元にともなってAlO₄四面体がAlO₆八面体に構造変化し、そこにOH基が形成されると考えてよさそうである。また²⁷Al MAS NMRスペクトルにもAlO₆八面体の生成を示唆するシグナルの増大がみられた。只、両スペクトルでの変化量はそれほど大きなものでなく、他の要因による変化も考える必要があるので、今後これらのことも考慮しながら研究を進めていく。

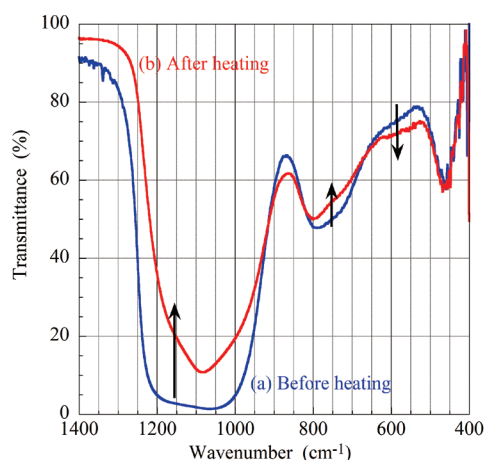


Fig. 8 FT IR spectra of Eu-doped 10Na₂O·15Al₂O₃·75SiO₂ glass before (a) and after (b) heating in H_2 gas.

4. ま と め

Eu³⁺イオンをドーブしたNa₂O–Al₂O₃–SiO₂系ガラスの水素との反応によるEu³⁺イオンのEu²⁺への還元反応について調べた。ガラス中でのEu³⁺イオン周りの構造はガラス組成、とりわけAl³⁺/Na⁺比の影響を強く受け、Al₂O₃含有量がAl³⁺/Na⁺=1より多い組成では、SiO₄四面体に加えAlO₄四面体に結合するようになる。水素ガス雰囲気下で処理したとき、このようなEu³⁺イオンが還元されると同時にAlO₄四面体にOH基が生成する。一方、Al₂O₃含有量がAl³⁺/Na⁺=1より少ない組成では、Eu³⁺イオンが全てSiO₄四面体に囲まれているために、水素ガスで処理しても変化することがないと結論できた。

謝 辞

本報告の原文はJ. Am. Ceram. Soc. (2016) に公表しており、それを中心にまとめたものである。NMRとXAFS測定は、(株)豊田中央研究所の小岩井明彦博士と野中敬正博士によるものであり、原文は共同での発表です。本研究はJSPS科研費15K06447の助成を受けています。

文 献

- 1) M. Watanabe, S. D. Juodkakis, H. B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, (2000) 13.
- 2) A. R. Kenyon, *Prog. Quantum Electron.*, **26**, (2002) 225.
- 3) S. Tanabe, *C. R. Chim.*, **5**, (2002) 815.
- 4) R. A. Hewes, A. V. Hoffman, *J. Lumin.*, **3**, (1971) 261.
- 5) G. Blasse, G. J. Dirksen, A. Meijerink, *Chem. Phys. Lett.*, **167**, (1990) 41.
- 6) O. J. Lubio, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, (1991) 101.
- 7) J. W. M. Verwey, G. J. Dirksen, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, (1992) 367.
- 8) Z. Lin, H. Zeng, Y. Yang, X. Liang, G. Chen, L. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, (2010) 3095.
- 9) L. Li, Y. Yang, D. Zhou, Z. Yang, X. Xu, J. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, (2014) 1110.
- 10) M. M. Smedskjaer, J. Qiu, J. Wang, Y. Yue, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, (2011) 071911.
- 11) M. M. Smedskjaer, J. Wang, Y. Z. Yue, *J. Mater. Chem.*, **21**, (2011) 6614.
- 12) B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, (2005) 537.
- 13) M. Nogami, *J. Phys. Chem., B*, **119**, (2015) 1778.
- 14) 野上正行, 豊田研究報告, **68**, (2015) 55.
- 15) J. A. Capobianco, P. P. Proulx, M. Bettinelli, F. Negrisolo, *Phys. Rev. B*, **42**, (1990) 5936.
- 16) Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, **169**, (1994) 288.
- 17) J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, **21**, (1976) 373.
- 18) J. A. Duffy, *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, (1996) 45.
- 19) M. R. Cicconi, G. Giuli, E. Paris, W. Ertel-Ingrisch, P. Ulmer, D. B. Dingwell, *American Mineralogist*, **97**, (2012) 918.
- 20) M. R. Cicconi, G. Giuli, E. Paris, P. Courtial, D. B. Dingwell, *J. Non-Cryst. Solids*, **362**, (2013) 162.
- 21) J. T. Kohli, R. A. Condrate, J. R. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, **34**, (1993) 81.
- 22) W. R. Taylor, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **99**, (1990) 99.
- 23) P. Tarte, *Spectrochim. Acta.*, **23A**, (1967) 2127.
- 24) A. Herrmann, S. Kuhn, M. Tiegel, C. Russel, J. Kormer, D. Klopfel, J. Hein, M. C. Kaluza, *J. Mater. Chem. C*, **2**, (2014) 4328.

無機／有機ハイブリッド超格子の熱電変換材料への応用

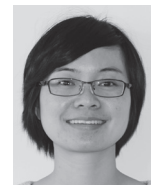
河 本 邦 仁* 田 若 鳴**

Inorganic/Organic Hybrid Superlattices for Thermoelectric Materials

Kunihito KOUMOTO* and Ruoming TIAN**



*河本邦仁 フェロー



**田 若鳴 研究員

Inorganic/organic hybridization should be a promising concept for the future thermoelectric materials design. 2D-superlattice structure greatly reduces lattice (phonon) thermal conductivity, while polar molecules with the larger static dielectric constant in the organic layer give rise to the higher in-plane mobility of electrons within the TiS_2 layers through a charge screening effect. Phonon thermal conductivity can also be reduced by long-range interactions with the dipole moment of polar molecules; namely it decreases with increasing static dielectric constant of polar molecules. Accordingly, the hybrid superlattice of $\text{TiS}_2(\text{HA})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{DMSO})_z$ (HA: hexylammonium, DMSO: dimethyl sulfoxide) demonstrated rather high power factor and ultralow thermal conductivity, both leading to high ZT (0.21@300K and 0.28@373K). Optimization of carrier concentration further enhanced ZT to 0.24@300K and 0.33@413K. We have proposed such TiS_2 -based inorganic/organic hybrid superlattices as promising n -type thermoelectric materials for the new applications of flexible thermoelectric devices.

1. は じ め に

1980年代半ば頃から、エネルギー・環境問題に関連してビスマステルルでは対応できない中温～高温域で使える新材料の開発が始まり、1990年代に入ってから競争が激化した。Dresselhausの低次元ナノ構造の提案（1993年）¹⁾とSlackのPhonon Glass-Electron Crystal (PGEC)²⁾という考え方の提案（1995年）、そしてその少し前（1992年）にViningが ZT には理論的限界がないことを示してくれたことが³⁾、その後の新材料創製研究の大きな支えとなった。低次元ナノ構造の提案は、その後超格子材料・デバイスへの展開に加え、いわゆる“ナノ構造工学”（Nanostructure Engineering）へと大きく広がり、膨大な数の新しい物質・材料開発につながった。またPGECの考え方からは、 CoSb_3 系スカタルダイトやネットワーク構造を持つ各種クラスレート化合物など多くの新材料が生まれた。世界的な材料研究の広がりの中から、いわゆる無機系バルク熱電変換材料の性能向上が実現し、中温～高温域で $ZT \sim 2$ まで上がってきた（ $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ ； S はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度）⁴⁾。SnSe単結晶においては $ZT = 2.6@923\text{K}$ が最近発表された⁵⁾。ところが、室温～150℃程度の低

温域で高 ZT を示す材料は未開発のままで、ビスマステルル系や鉛テルル系が今なお最高性能を示す材料となっている⁶⁾。しかし、テルル (Te) やセレン (Se)、Pb、Sbなどは希少かつ有害元素であるため材料の高コスト化をもたらし、実用化・応用の広がりを制限する要因になっている。将来、再生可能エネルギー、取り分け太陽熱の利用やエネルギーハーベスティングへの応用を拡大していくためには、低温域でビスマステルルを超える高 ZT 材料で、しかも非希少・無毒元素で構成された熱電変換材料の開発が不可欠である。

低温域 ZT が高い無機系材料を開発するのはこれまでの歴史を見ても大変困難である一方、最近有機系導電性ポリマーが低温域で比較的高性能な材料として登場してきた。PEDOT-PSSをはじめ、いくつかの導電性ポリマーやカーボンナノチューブ、グラフェン等とのコンポジット材料の熱電性能が次々に発表されている⁷⁾。有機熱電変換材料の合成プロセスは簡便かつ安価である。また、通常合成される厚膜シートは透明でフレキシブルなため、ウェアラブルデバイスや湾曲面への適用等、新しい熱電応用を拓くことが期待されている。しかし、室温近傍で比較的高い ZT を示す有機系材料は、今のところ p 型導電材料に限られており、高性能の n 型パートナー材料が求められているのが現状である。

我々は、単一の無機系材料において導電率・熱起電力・熱伝導率を同時に制御して高 ZT を低温域で実現するのは困難であるとの経験的認識に立って、無機／有機

2016年2月8日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

名古屋大学名誉教授、工学博士

専門分野：無機材料化学、熱電変換材料、バイオインスパイアード材料合成

**豊田理化学研究所研究員

を組み合わせた複合材料系で低温域高 ZT 材料を創製することを目指して研究を進めている。無機・有機の単なるコンジットではなく、無機層間に有機分子をインターカレートすることによって原子・分子レベルで異方周期構造を構築し、双方のシナジー効果によって高 ZT 化する戦略である。最近、 TiS_2 /有機分子の超格子構造を構築して、室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ で $ZT=0.21\sim 0.28$ を示すフレキシブル n 型材料の開発に成功した⁸⁾。 ZT はビスマステル系に比べると低い、無毒かつ資源豊富な安価な元素からなる材料で、しかも軽くてフレキシブルであるため、近年開発が進んできた p 型有機熱電変換材料と組み合わせた新概念デバイス・モジュールに応用展開できることを提案している。

2. TMDC ; TiS_2

MX_2 (M : 3d, 4d, 5d遷移金属, X : S, Se, Te) で表記される遷移金属二カルコゲン化合物 (TMDC ; Transition Metal Dichalcogenide) は層状構造を取り、その特異な電子構造に由来する多様な電磁気物性を示すことから、二次元性を利用したナノ構造材料・デバイス化に向けた研究が世界的に活性化している⁹⁾。我々は、TMDCの中でも電子構造の観点から高い熱電出力が期待できる TiS_2 に着目し、高出力を維持したまま熱伝導率を低減して高効率化するための研究を進めてきた。

TiS_2 は CdI_2 型層状構造 (三方晶系, 空間群 $\bar{P}3m1$) をとる。組成比が $\text{Ti}:\text{S}=1:2$ に厳密に制御された場合、バンド構造は半導体的ないし半金属的である (図1(a)~(c))^{10,11)}。しかし、通常合成される結晶は、過剰Tiが層間に自己インターカレーションした不定比化合物 $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ になっている。この過剰Tiがドナーとなって伝導帯に電子を供給するため、フェルミ準位が伝導帯中に入り込んだ n 型縮退半導体となり、金属的な性質を示すようになる。伝導帯の底付近は3重縮退した $\text{Ti}3d$ 軌道 (t_{2g}) からなるため状態密度が高くなっており、伝導帯に励起された電子は重い電子 (有効質量 $\sim 4m_0$) になって、比較的高い熱起電力 (ゼーベック係数) を発現させる。その結果、室温でも高いパワーファクター (電力因子; $S^2\sigma$) を持つ有望な熱電変換材料の候補になる。ただ、熱伝導率 κ が室温で $4\sim 5\text{ W/mK}$ と高いため単結晶の ZT は 0.16 と低く、即材料に供されるというわけにはいかない¹²⁾。

一方、 TiS_2 の層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため、比較的簡単に層間剥離してナノシートができる。ナノシートの厚みが減少するにつれてバンド構造の二次元性が高まり、伝導帯の状態密度がエネルギー変化に対して急峻に変化するようになる。 TiS_2 モノレイヤー (単層Tiサルフェン) まで薄くなると、図1(d)に示すように伝導帯底近傍のエネルギー分散が平坦化して伝導電子の有効質量が増加する。状態密度のエネルギー

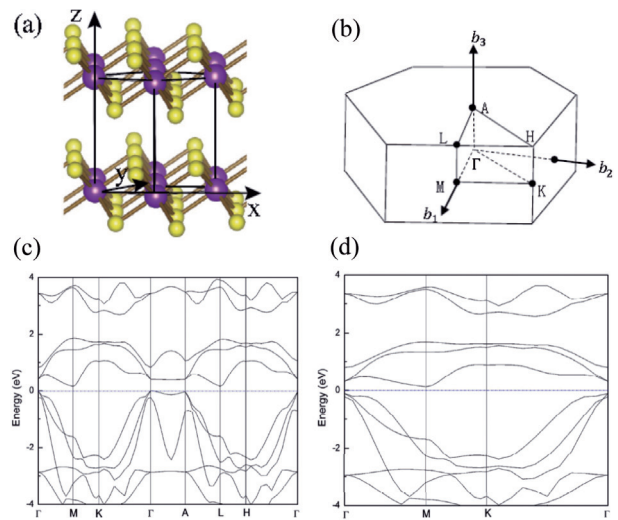


図1 (a) CdI_2 型 TiS_2 結晶構造の単位格子, (b) 対応するブリュアンゾーン, (c) バルク結晶のバンド構造, (d) TiS_2 モノレイヤーのバンド構造.¹¹⁾

微分は、図2(a)に示すようにバルク単結晶に比べて極めてシャープになる。そのため、ナノシート中の伝導電子は量子閉じ込め効果で2次元電子ガス化して、ナノシート面に沿う方向に大きな熱起電力を発生させる (図2(b))¹³⁾。したがって、単層Tiサルフェンを一つの機能ナノブロックとみなし、他の機能ナノブロックと組み合わせることで周期構造を構築してハイブリッド結晶 (超格子結晶) を作れば、それぞれのブロックあるいはそれらの界面で電子輸送 (導電率とゼーベック係数) 及びフォノン輸送 (格子熱伝導率) を独立に制御して、全体として高い ZT を実現することが可能になる¹⁴⁾。

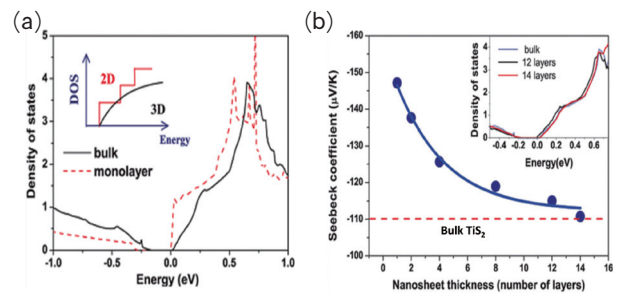


図2 (a) フェルミ準位近傍でのDOS変化と (b) TiS_2 ナノシートの層数に対するゼーベック係数変化.¹³⁾

この所謂ナノブロックインテグレーションの概念に基づいて、我々は無機/無機複合超格子をはじめに検討した。すなわち、 TiS_2 層間に SnS , BiS 等の硫化物層を挿入したミスフィット層状化合物を構築することによって熱伝導率を大幅に低下させることができ、金属硫化物材料としては当時世界最高の $ZT=0.37@700\text{K}$ を実現することに成功した¹⁵⁾。その後、元素ドーピングによって

ZT向上を試みてきたが、ドラスティックな高性能化には至らなかった¹⁵⁻¹⁷⁾、無機/無機から無機/有機複合超格子へと視点を変えて高熱電性能化にチャレンジしてきた。

3. 無機/有機複合超格子構築のメリット

無機/有機複合超格子に期待される効果として次の点が挙げられる。

- ・量子閉じ込め効果……2つの有機分子層にサンドイッチされたTiS₂層内の伝導電子が狭い二次元空間に閉じ込められるため、ゼーバック係数が増大する。また、TiS₂層内のフォノンも閉じ込め効果で動きを制限されるため、格子熱伝導率が低下する。
- ・化学的相互作用……TiS₂結晶の層間は弱いファンデルワールス (vdW) 結合で繋がっているが、複合格子では無機層—有機層がvdWとは異なる化学結合を形成するため、電子及びフォノン輸送の双方に影響を与える。
- ・物理的相互作用……TiS₂層内の伝導電子と層間の有機イオンとのクーロン力がキャリア移動度に影響する。TiS₂層内フォノンと層間有機分子の電気双極子との長距離相互作用がフォノン輸送に影響する。

これらの効果、相互作用が複雑に関係しあうため組成と構造の設計が難しいが、それぞれを高度に制御することにより高熱電性能化が可能になる。以下、順に無機/有機複合超格子の合成、構造、物性について述べる。

4. 電気化学インターカレーションによる複合超格子の構築⁸⁾

化学輸送法 (CVT法) によって、3–5 mm角、0.1–0.2 mm厚のTiS₂単結晶を合成した。次いで、合成した単結晶を負極、白金板を正極にし、ヘキシルアミン塩酸塩 (Hexylamine · HCl)を溶かしたDMSO (ジメチルスルフォキシド) 溶液中で定電流を一定時間流して、溶媒和したヘキシルアンモニウムイオン (HA) をTiS₂の

vdW層間へ電気化学的に挿入した (インターカレーション) (図3)。作製したTiS₂/有機分子複合結晶はTiS₂層と有機分子層が交互積層した2D超格子構造を有していて、挿入された有機カチオンのプラス電荷を補償するために負極から注入された電子がTiS₂層内のTi⁴⁺をTi³⁺に還元する。このため、伝導電子濃度が増加してn型導電率を上げることになる。この複合超格子を極性分子の溶媒に浸漬しておくと、溶媒交換反応によって極性分子がDMSO分子を置換することができる。したがって、HAなどの有機カチオンを層間に固定しておき、各種極性分子を層間に挿入して有機カチオンと共存させることができるため、膨大な数の無機/有機複合超格子を構築することができる。

5. TiS₂/有機分子複合超格子の組成と構造

電気化学インターカレーション及び溶媒交換によって合成された板状複合超格子であるTiS₂(HA)_x(H₂O)_y(DMSO)_zを例にとって、その組成と構造決定法を述べる⁸⁾。

TiS₂の層間に分子が挿入されると、層間が広がってXRDで観測される(00*l*)面からの反射が低角側に大きくシフトする。この結果から、TiS₂層間距離はHA + DMSOのインターカレーションによって0.569 nmから1.498 nmに大きく増加し、さらに溶媒交換でDMSOをH₂Oで置換すると0.965 nmまで狭まる。この複合超格子のHAADF-STEM像を図4(a)に示す。TiS₂単層と有機分子・水分子の層が交互に積層している様子が見られ、層間距離も0.965 nmでXRDから求めた値と一致している。しかも波状の超格子が形成されている。他の複合超格子の観察をいくつか行った中で、このケースだけが特異的に波状構造を取っているので大変興味深い。また、XPS (図4(b))から、HAイオンのインターカレーションと同時に負極から注入される電子がTiS₂層内のTi⁴⁺をTi³⁺に還元することが分かる。

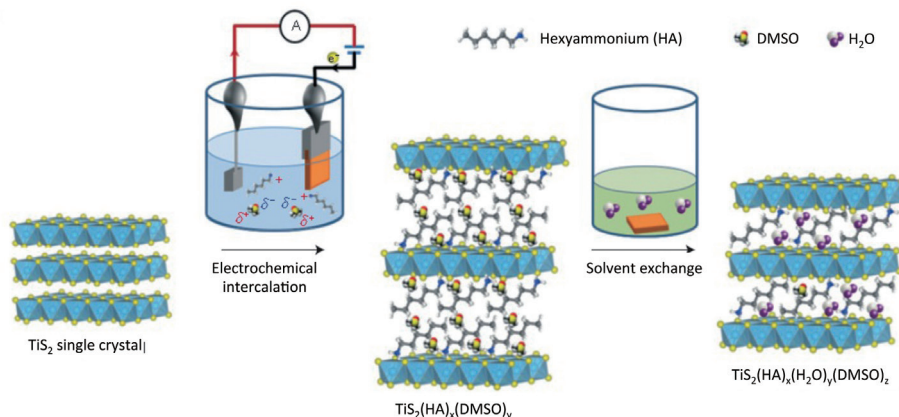


図3 電気化学インターカレーションと溶媒交換による複合超格子の構築。⁸⁾

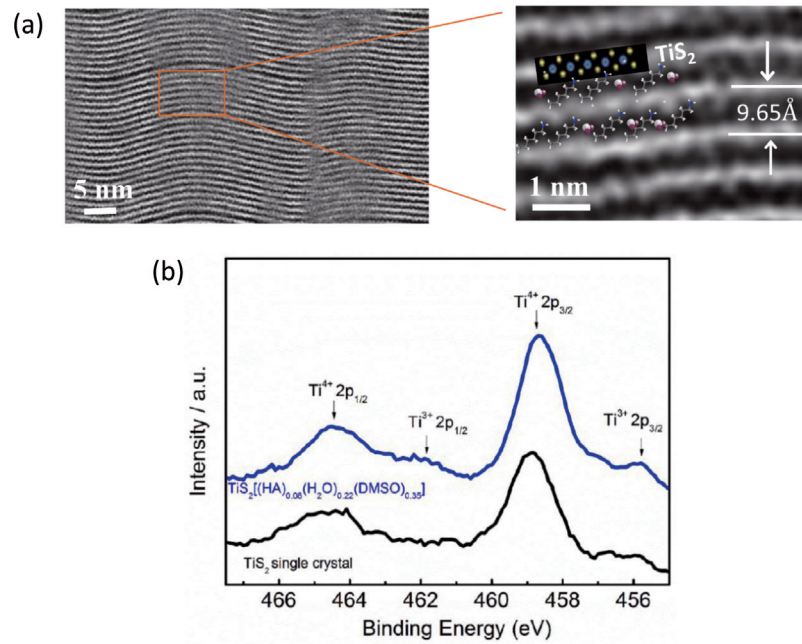


図4 (a) $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.08}(\text{H}_2\text{O})_{0.22}(\text{DMSO})_{0.03}$ の断面HAADF-STEM像, (b) X線光電子スペクトル (XPS); HAのインタカレーションにより Ti^{3+} が増加することを示している.⁸⁾

組成の決定は ^1H NMRにより行った。手順は次のとおりである。まず始めに、サンプルの表面をエタノールで十分洗い、真空乾燥機で1時間ほど乾燥させた後、総重量を測る。スクリー管にサンプルと重水を約0.3 ml入れ、スパチュラやソニケーターを用いて十分に粉碎・攪拌する(20分程度)。これを石英ガラス管にすべて移して封入した後、 180°C で2時間加熱する。これは、 TiS_2 とクーロン力で結合しているHAを引き剥がし、重溶媒中に溶出させるためである。その後、メンブレンフィルター(孔径 $0.45\ \mu\text{m}$)とシリンジを用いて溶液をろ過し、定量分析のために標準物質としてジメチルスルホン

を加えて溶解させる。以上の溶液をサンプルチューブに入れて測定した。測定結果より、複合超格子の組成は $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.08}(\text{H}_2\text{O})_{0.22}(\text{DMSO})_{0.03}$ と決定された。

ここで、有機分子が層間でどのような幾何学的配置をとるか、 $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.097}(\text{PEG1000})_{0.028}$ (PEG1000; 分子量1000のポリエチレングリコール)の例で見ておこう¹¹⁾。この試料を溶液中で超音波照射により薄膜小片化し、これを CaF_2 結晶基板に載せて偏光フーリエ変換赤外分光(Polarized FT-IR)測定を行った。その結果、HA分子は TiS_2 層面に対して 64° 傾斜して配置していることが分かった(図5)。断面HAADF-STEM像(図6(a))は

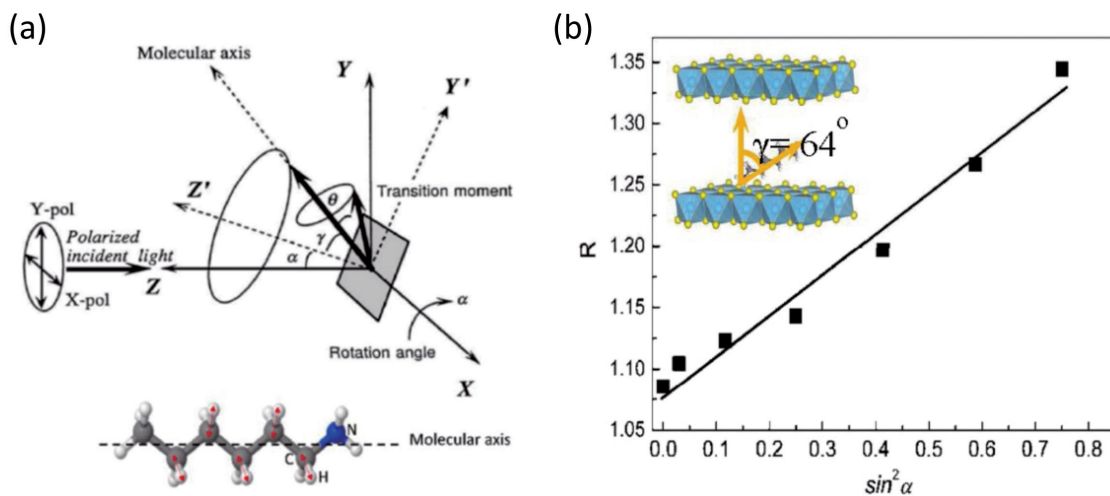


図5 (a) 偏光FT-IR測定; HA分子軸と直角方向のC-H伸縮振動を解析, (b) $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.097}(\text{PEG1000})_{0.028}$ に対するDichroic ratio (R)と $\sin^2\alpha$ の関係; 直線の傾きから分子の傾角 γ は次式から求まる。¹¹⁾

$$R_{yx} = \frac{(3\sin^2\gamma - 1)}{(2 - \sin^2\gamma)} \sin^2\alpha + 1$$

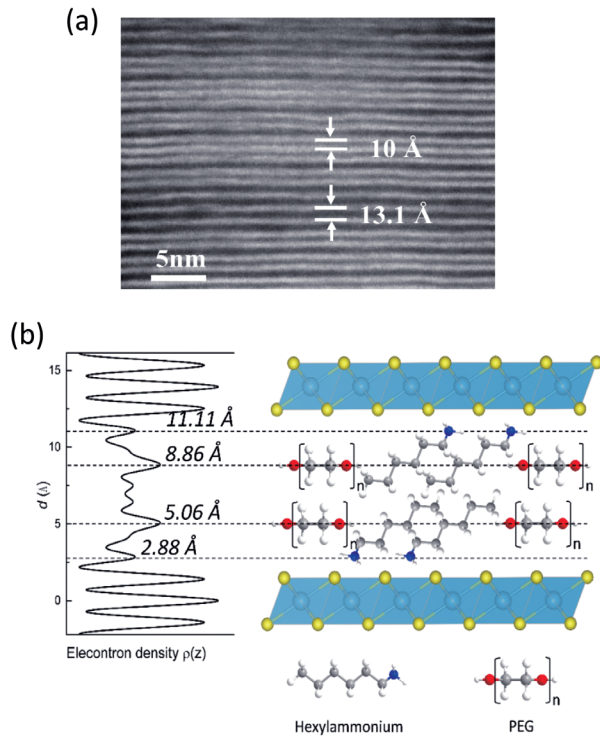


図6 (a) $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.097}(\text{PEG1000})_{0.028}$ の断面HAADF-STEM像（電子線損傷のため有機分子が一部除去されている）、(b) 1次元電子密度マップと分子配向。¹¹⁾

TiS_2 単層と有機層が交互に積層した平面状超格子構造を取ることを示している。また、XRDパターンのフーリエ変換から求めた1次元電子密度マップ（層に垂直な方向）（図6(b))を見ると、Ti層から測って2.88 Åと11.11 Åの位置にHAのN原子が配列していて、HA分子が64°傾いて互いに逆向きに並んだ2分子層を形成している。さらに、5.06 Åと8.86 Åの位置にPEG1000のO原子が配列していることから、PEG1000直線状分子も2分子層を形成していることが分かる。

6. 極性有機分子の静電遮蔽効果によるキャリア移動度のチューニング

複合超格子中で、有機カチオン分子は層間に固定されているが、キャリア電子は TiS_2 層内を動く。そのため、負電荷を持つキャリア電子は正電荷を持つ有機カチオン分子によるクーロン引力によって移動が制限されるため、 TiS_2 単結晶に比べて移動度が低下する。しかし、層間に極性分子が同時に存在すると、静電遮蔽効果によってキャリア電子と有機カチオンの間のクーロン力（次式参照； F ：クーロン力、 q_1 及び q_2 ：電荷、 r ：2つの電荷間の距離、 ϵ_0 ：静誘電率）を弱めるため、キャリア電子の移動度が上がると考えられる。

$$F = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{1}{\epsilon_0} q_1 q_2$$

これが本当だとすると、極性分子の誘電率を変えることによって電子の移動度をチューニングできることになる。

これを検証するため、誘電率の異なる極性分子を層間に挿入して、熱電物性の誘電率依存性を調べた。具体的には、有機カチオンにはHAを共通に使い、エチレングリコールのモノマー、ダイマー、ポリマーを極性分子として用いた。エチレングリコール系は分子量の増加とともに誘電率が減少するが、インターカレートしても TiS_2 層間の広がりほぼ一定に保たれるため、熱電物性の誘電率依存性を見るのに適している。

図7に、室温で測定したキャリア濃度、移動度、ゼーベック係数、導電率の誘電率依存性を示す。キャリア濃度は誘電率が変化してもほぼ一定の値を示すため、ゼーベック係数もほぼ一定である。それに対して、移動度は誘電率の増加とともに増加し、導電率も増加する。この結果は、上記の期待通り、伝導電子が受ける有機カチオンからのクーロン引力が極性分子の存在によって弱められることにより、クーロン引力の束縛から解放されて動きやすくなったためと解釈される¹¹⁾。いずれにしても、誘電率の大きな極性分子を層間に共存させることによって、伝導電子の移動度を増加できることが分かる。

7. 大誘電率の極性分子 H_2O のインターカレーションによるZTの向上

ZTを上げるためには大誘電率をもつ極性分子をインターカレートすれば良いとの前節の結果に基づいて、極性分子として静誘電率80をもつ水分子 H_2O をインターカレートして実際に高ZT化を達成した結果を紹介する⁸⁾。

極性分子として H_2O を含む複合超格子 ($\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.08}(\text{H}_2\text{O})_{0.22}(\text{DMSO})_{0.03}$) は、 TiS_2 単結晶に比べてキャリア濃度が増加するために導電率は向上する。しかし、ゼーベック係数は約1/2に低下する。一方、 TiS_2 単結晶の熱伝導率が室温で4.45 W/mKであるのに対し、複合超格子の室温熱伝導率は0.69 W/mKと6分の1以下に低下するため、室温ZTは0.07から0.21まで3倍に向上する。しかも、大気中で温度上昇とともにZTは単調に増加し、100℃で0.28に達する。この材料は大気中で約120℃以上になると酸化分解するが、100℃以下では熱的に安定である。

TiS_2 単結晶のin-plane格子熱伝導率は室温で4.45 W/mKであるが、 TiS_2 単結晶の層間にHAとPEG1000を挿入した場合は0.56 W/mKまで低下する。さらにPEGの代わりに H_2O 分子を挿入した場合、超格子が大きく波打った波状構造に変化すると、格子熱伝導率は0.12 W/mKまで低下する。波状超格子の形成は、 TiS_2 層の上下両側でHAと H_2O 分子が非対称な配列を取るために生じた応力分布が原因になっていると思われる。メカニズム

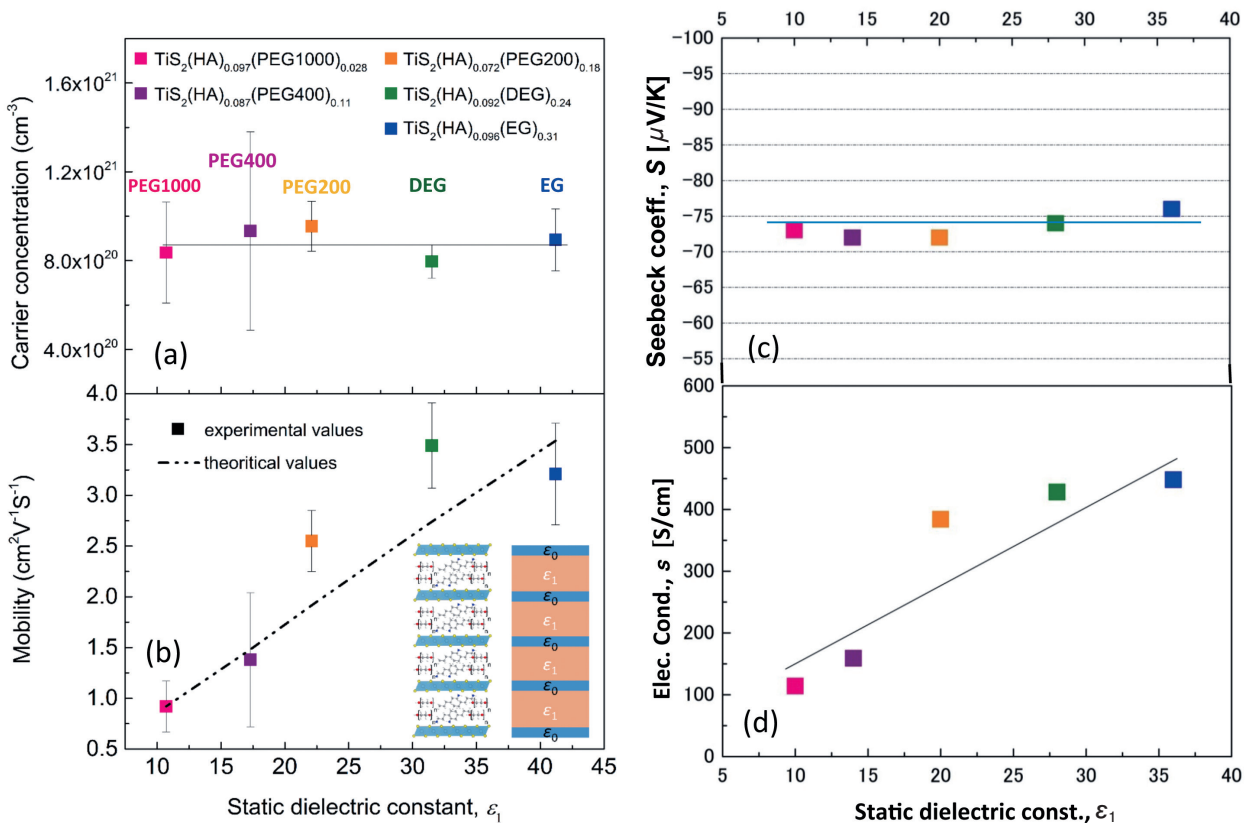


図7 極性分子 (PM= エチレングリコール系) の誘電率に対する $\text{TiS}_2(\text{HA})_x(\text{PM})_y$ 複合超格子の室温輸送特性⁽¹¹⁾ ;
(a) キャリア濃度, (b) キャリア移動度, (c) ゼーベック係数, (d) 導電率.

の詳細は不明であるが、有機分子の挿入によって格子熱伝導率を大幅に低減できるのは事実である。

ナノレベルでの無機/有機複合化により熱伝導率が大幅に低下する現象は初めて観測されたもので、複合超格子の全熱伝導率 (格子熱伝導率 + 電子熱伝導率) のうち、電子熱伝導率は導電率の上昇のために若干増加したが、格子熱伝導率が大幅に低下して全熱伝導率低減に役立った。したがって、“無機/有機ナノ複合化”は、熱電変換材料の高性能化戦略になり得る。

8. キャリア濃度の低減による高ZT化

TiS_2 層間に有機カチオンを電気化学的にインターカレートすると、上述のようにキャリア濃度が増加して導電率は上がるが、実はゼーベック係数が低下してパワーファクターも低下する。このことは、キャリア濃度が最適値よりも高くなりすぎていることを示しており、さらにZTを上げるためにはキャリア濃度を下げる必要がある。インターカレーション時に流す電気量を減少することによって有機カチオンの挿入量を減らせば、原理的にはキャリア濃度を減らすことができるのであるが、実際には超格子構造を壊さずに行うのは困難である。

そこで、一つの方法として、作製した複合超格子を真空中で加熱処理し、有機カチオンを追い出して濃度を減

じることを試みた。電気化学的インターカレーションで得られる $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.19}(\text{DMSO})_{0.35}$ を真空中 180°C で1 h 加熱すると $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.025}$ に変化して、キャリア濃度を $8.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ から $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に半減することができ、ゼーベック係数は $-70 \mu\text{V/K}$ から $-155 \mu\text{V/K}$ に倍増する。また、キャリア濃度の減少にもかかわらず移動度が上昇するため、導電率は増加する。しかし、真空加熱によって超格子構造が崩れてしまい、熱伝導率が 0.61 W/mK から 1.3 W/mK に倍増するためZTはそれほど上がらず、室温で0.2程度に留まった (図8)。

もう一つの方法として、熱安定性が異なる2種類の有機カチオンをインターカレートしたのち、真空加熱して熱的に不安定な有機カチオンを優先的に追い出し、超格子構造を保ったままキャリア濃度を減じる方法を試みた。すなわち、HAと熱安定性がより高いテトラブチルアンモニウム (TBA) をDMSOとともにインターカレートして $\text{TiS}_2(\text{TBA})_{0.016}(\text{HA})_{0.074}(\text{DMSO})_{0.079}$ とし、 180°C で1 h 真空加熱して $\text{TiS}_2(\text{TBA})_{0.011}(\text{HA})_{0.018}$ に変えた。その結果、キャリア濃度は半減、ゼーベック係数は倍増、導電率もほぼ倍増した。基本的な超格子構造は加熱処理後も維持されていたが、有機分子の減少に対応して複数層の TiS_2 と有機層が交互積層した構造に変化していた。そのせいか、熱伝導率は 1.15 W/mK にまでしか低下し

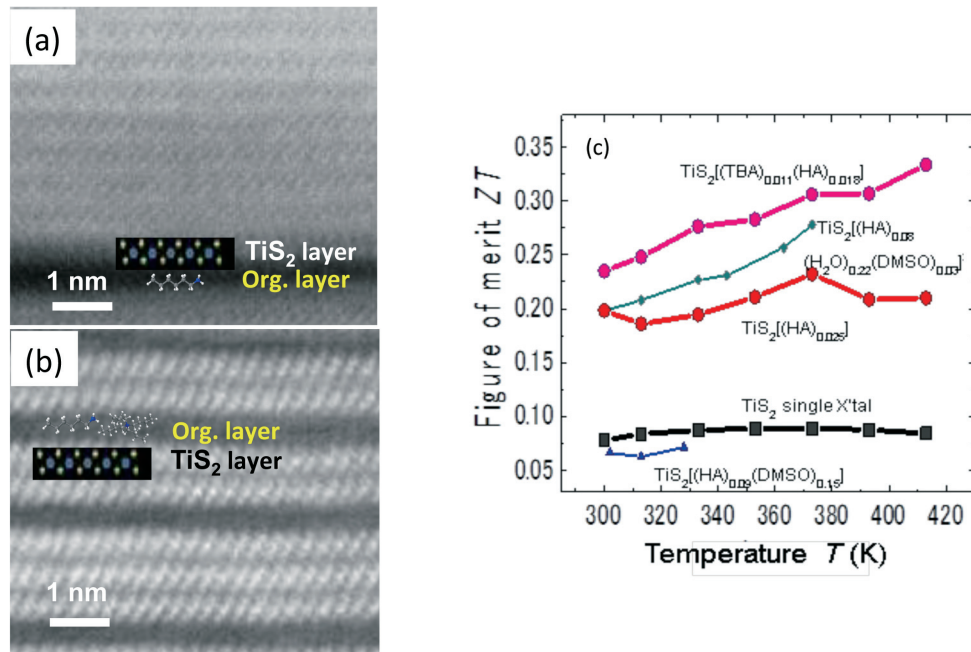


図8 (a) $\text{TiS}_2(\text{HA})_{0.025}$ の断面HAADF-STEM像, (b) $\text{TiS}_2(\text{TBA})_{0.011}(\text{HA})_{0.018}$ のHAADF-STEM像, (c) 各種複合超格子材料のZTの温度依存性.

なかったが、最終的なZTは室温で0.24、140℃で0.33まで向上した(図8)。

以上の結果は、ZTを上げるためにキャリア濃度の制御が重要なことを示している。しかし、低熱伝導率化のために必要なナノ構造を形成し、電子輸送を最適化するためのキャリア濃度の最適化と移動度の増進をすべて狙い通りに行うのは極めてチャレンジングであり、これをどのようなプロセスで実現していくか、今後更なる研究が求められる。

9. フレキシブルn型熱電変換材料の提案と新しい応用

得られた無機/有機複合超格子 $\text{TiS}_2(\text{HA})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{DMSO})_z$ は、曲げ弾性率が0.14 GPaのフレキシブルな板状固体である。テフロン約1/3程度の値である。 TiS_2 単結晶が10 GPa以上で固くてもろいのに対し、有機分子をインターカレートするとエポキシ樹脂やテフロンなどのポリマーより柔らかくフレキシブルになる^{8,11)}。また、曲げることによって若干抵抗率は変化するが、許容範囲内である。したがって、このn型無機/有機複合熱電変換材料とp型有機熱電変換材料⁷⁾を組み合わせれば、室温～100℃の低温熱を利用するフレキシブルな性質を生かした新しいタイプのデバイス、モジュールの設計が可能になり、今後マイクロ発電デバイス、ウェアラブルデバイス、フレキシブル太陽電池等、これまでにない新たな応用・用途が拓けると期待される。

ただし、これまで研究に採用してきた小さな単結晶片を用いて有機分子を電気化学的にインターカレーション

するプロセスは、原理検証のための研究には使えても、多大の時間と労力を要するため高コストであり、工業製造プロセスには向いていない。今後応用展開を図っていくためには、小さな単結晶ではなく大面積のフィルム、フォイル、ペーパー(紙)などの製造を可能にする安価で簡便な製造プロセスの開発が必要である。

そこで、 TiS_2 粉末を出発原料にして、液相へき開でナノシートに分解し、これを自己集合してセンチメートルサイズで厚みが数～数十マイクロメートルのフィルムないしフォイルを作製するプロセス(Exfoliation-Reassembly Process)を現在開発中である¹⁸⁾。

10. ま と め

無機/有機ナノハイブリッド化が次世代熱電変換材料開発の新しい戦略になることを提言し、 TiS_2 /有機ハイブリッド超格子が室温～100℃の低温領域で高性能材料になることを実証した。まず、 TiS_2 層状結晶の層間に挿入する極性分子の誘電率が大きいほど層間有機カチオンの電荷遮蔽効果が大きく、クーロン引力が弱められてキャリア移動度が上昇することを突き止めた。また、極性分子の電気双極子モーメントと TiS_2 層のフォノンとの長距離相互作用がフォノン熱伝導率を大幅に低減することを見出した。これらの知見に基づいて、高誘電率極性分子である水(H_2O)を層間に挿入することによって波状超格子構造の形成を可能にし、キャリア移動度の増加とともにフォノン熱伝導率を大きく低下させて高ZT化に成功した。さらに、キャリア濃度を低減するための処理を施すことによって改良を試み、 $ZT=0.24@300\text{K} \sim$

0.33@413Kまで高性能化することができた。こうして得られたTiS₂/有機ハイブリッド超格子はフレキシブルなため、p型有機熱電変換材料と組み合わせてフレキシブルな高出力熱電デバイス・モジュールに応用できることを提案した。

謝辞 本研究は、清華大学の万 春磊助理教授、コロラド大学のProf. R. G. Yang、南京工業大学の王 一峰教授、島根大学の笹井 亮准教授、ノースウェスタン大学のProf. G. J. Snyder、産業技術総合研究所の申 ウソク博士らの協力を得て行われました。記して感謝いたします。本研究は、NEDO「未利用熱エネルギー革新的活用技術研究開発」およびJSPS科研費25289226の助成を受けています。

文 献

- 1) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- 2) G. A. Slack, *Thermoelectrics Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA (1995).
- 3) C. B. Vining, ICT '92, Arlington, USA (1992).
- 4) ICT & ECT 2015, Dresden, Germany (2015).
- 5) L. D. Zhao *et al.*, *Nature*, **508**, 373 (2014).
- 6) S. Jin *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4037 (2011).
- 7) H. Yan and N. Toshima, *Chem. Lett.*, **28**, 1217 (1999); K. Suemori, S. Hoshino and T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 153902 (2013); G.-H. Kim *et al.*, *Nature Mater.*, **12**, 719 (2013); O. Bubnova *et al.*, *Nature Mater.*, **13**, 190 (2014); Q. S. Wei, T. Ishida *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **7**, 031601 (2014).
- 8) C. L. Wan, K. Koumoto *et al.*, *Nature Mater.*, **14**, 622 (2015).
- 9) M. Chhowalla *et al.*, *Nature Chem.*, **5**, 263 (2013).
- 10) A. K. Singh *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 174301 (2014).
- 11) C. L. Wan, R. G. Yang, K. Koumoto *et al.*, *Nano Lett.*, **15**, 6302 (2015).
- 12) Imai *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 241104 (2001).
- 13) R. Z. Zhang, C. L. Wan, K. Koumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 15644 (2012).
- 14) K. Koumoto *et al.*, *MRS Bull.*, **31**, 206 (2006).
- 15) C. L. Wan, K. Koumoto *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044306 (2010); *J. Electron. Mater.*, **40**, 1271 (2011); *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 101913 (2012).
- 16) Y. E. Putri, K. Koumoto *et al.*, *Scripta Mater.*, **66**, 895 (2012).
- 17) E. Guilmeau, K. Koumoto *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 24541 (2015).
- 18) R. Tian, K. Koumoto *et al.* in preparation for submission.

鉄混合原子価錯体における電荷移動相転移の動的挙動の研究

小 島 憲 道*

Study on the Dynamics of Charge Transfer Phase Transition
in Iron Mixed-Valence Complexes

Norimichi KOJIMA*



*小島憲道 フェロー

In the case of mixed-valence system whose spin states are situated in the spin crossover region, conjugated phenomena coupled with spin and charge are expected. Based on this viewpoint, we have developed a ferromagnetic mixed-valence system, $A[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($A = (n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$, spiropyran, etc.; $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$), and investigated the charge transfer phase transition (CTPT) induced by the synergetic effect between spin and charge. In the cases of $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3$ and 4), the CTPT takes place for $n = 3$ and 4 . At the CTPT, the iron valence state is dynamically fluctuated with a frequency of about 0.1 MHz from the analysis of μSR . Considering that the CTPT in this system is the first order phase transition, the dynamically fluctuated valence state of iron is regarded as the fluctuation of chemical potential between the high-temperature phase and the low-temperature one. Moreover, an anomalous enhancement of dielectric constant with thermal hysteresis appears at the CTPT across the whole measuring frequency range between 1 Hz and 1 MHz, which is attributed to the valence fluctuation between the Fe^{II} and Fe^{III} sites associated with the CTPT. This anomaly becomes apparent as the frequency is lowered, which is quite similar to the dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics.

1. INTRODUCTION

One of the most important targets in current research in the field of molecular solids is investigating the multifunctional properties coupled with transport, optical or magnetic properties. Among various multifunctional materials, in the case of mixed-valence system whose spin states are situated in the spin crossover region, it is expected that new types of conjugated phenomena coupled with spin and charge take place between different metal ions in order to minimize the Gibbs energy in the whole system. Based on this viewpoint, we have developed ferromagnetic organic-inorganic hybrid systems, $A[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($A = (n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$, spiropyran, etc.), and discovered the charge transfer phase transition (CTPT) for $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3$ and 4), where the thermally induced charge transfer between Fe^{II} and Fe^{III} occurs reversibly.¹⁾ Moreover, at the CTPT, we found the iron valence fluctuation with a frequency of about 0.1 MHz by means of muon spin relaxation (μSR).²⁾ The CTPT and the ferromagnetic transition temperature in $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$

$(\text{dto})_3]$ remarkably depend on the size of intercalated cation. Since this discovery, experimental approaches for understanding the mechanism and controlling of the CTPT for $A[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ have energetically been carried out.³⁾ In this report, the detailed dynamical behavior of the CTPT for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ by means of μSR and dielectric constant measurement techniques is presented.⁴⁾

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ was synthesized by the following way.¹⁾ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was treated with $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ in cold water, and the solution was filtered to remove iron sulfide. Then $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was added to the dark purple solution and $\text{KBa}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precipitated. The salt was recrystallized from water and dried. A solution of $\text{KBa}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in a $3:2$ methanol/water mixture was stirred. To this was added a solution of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NBr}$ in a $3:2$ methanol/water mixture, then a black powdered crystal precipitated. The compound $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ was separated as powdered crystals by suction filtration and washed first with a $1:1$ methanol/water mixture and then with methanol and diethyl ether. These samples were characterized by chemical analysis, powder X-ray diffraction analysis. From

2016年2月23日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

東京大学名誉教授, 理学博士

専門分野: 分子集合体の物性化学, 錯体化学, 無機化学

the analysis of single-crystal X-ray diffraction, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ has a two-dimensional honeycomb network structure of $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$, and the $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}$ cation layer is intercalated between two adjacent $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ layers. Judging from the bond lengths, the Fe^{II} sites are coordinated by six oxygen atoms, while the Fe^{III} sites are coordinated by six sulfur atoms under ambient pressure.⁵⁾

The temperature dependence of dielectric constant was measured by two-probe method with a pellet sample. A Hewlett Packard (Keysight) 4284A Precision LCR Meter with the frequency of 1 kHz – 1 MHz and a Solartron 1260 impedance gain phase analyzer equipped with a Solartron 1269 dielectric interface with the frequency of 1 Hz – 10 MHz were employed to measure the dielectric constant. The former is suitable for high frequency range and the latter has the advantage in wide frequency region, especially in the low frequency. The measurement temperature range was between 2 and 300 K.

The μSR experiments were carried out at the RIKEN-RAL Muon Facility at the Rutherford-Appleton Laboratory in the UK and PSI Laboratory for Muon Spin Spectroscopy at the Paul Scherrer Institut in Switzerland. Polycrystalline samples of about 200 mg were wrapped in silver foils and stuck to a silver plate. We used He-flow cryostats in the temperature range between 2 and 200 K.⁶⁾ The time dependence of the asymmetry parameter of muon-spin polarization (μSR time spectrum) was measured in zero field (ZF) and longitudinal field (LF). The asymmetry parameter is defined as $A(t) = [N_B(t) - N_F(t)]/[N_B(t) + N_F(t)]$, where $N_F(t)$ and $N_B(t)$ are total muon events of the forward and backward counters aligned in the beam line, respectively. The initial asymmetry, $A(0)$, is defined as the asymmetry at $t = 0$. The initial muon-spin polarization was parallel to the beam line and the direction of LF was parallel to the muon-spin polarization.

3. PHYSICAL PROPERTIES OF $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$

The most important physical properties in the series of $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ are the charge transfer phase transition (CTPT) and the ferromagnetic phase transition.¹⁾ Figure 1 shows the schematic representation of the CTPT for $n = 3$. The magnetic susceptibilities for all the complexes obey the Curie-Weiss law, $\chi_M T = CT / (T - \theta)$ in the range of 150–300 K.¹⁾ In the cases of $n = 3$ and 4, reflecting the CTPT, a small hump appears in $\chi_M T$ at around 120 K and 140 K for $n = 3$ and 4, respectively.¹⁾ The magnetic susceptibility and electron spin resonance measurements reveal that a thermal hysteresis loop appears between 60 K and 130 K for $n = 3$, between 50 K and 145 K for $n = 4$, respectively. All the

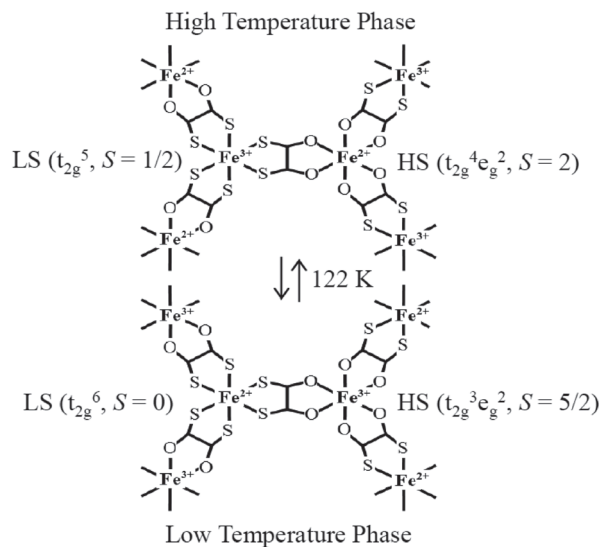


Figure 1. Schematic representation of the charge transfer phase transition (CTPT) in $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$.

samples of $n = 3\text{--}6$ undergo the ferromagnetic phase transition in the low temperature region. For the as-prepared sample of $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$, the Fe^{II} site surrounded by six oxygen atoms is situated in the high spin state ($\text{Fe}^{\text{II}} (S = 2)$), while the Fe^{III} site surrounded by six sulfur atoms is situated in the low spin state ($\text{Fe}^{\text{III}} (S = 1/2)$). The spin state with the combination between $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6 (S = 2)\text{-Fe}^{\text{III}}\text{S}_6 (S = 1/2)$ is named as high temperature phase (HTP). In the cases of $n = 3$ and 4, judging from the heat capacity measurement, the CTPT takes place at 122.4 K and 142.8 K for $n = 3$ and 4, respectively, where an electron transfers reversibly between the t_{2g} orbitals in the Fe^{II} and Fe^{III} sites. As a result of this CTPT, the coordination environment of Fe^{II} and Fe^{III} are exchanged with each other as like $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$. Additionally, the spin state of these two sites are changed as the low spin state of $\text{Fe}^{\text{II}} (S = 0)$ and the high spin state of $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2)$. The spin state with $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6 (S = 0)\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}_6 (S = 5/2)$ is denoted as low temperature phase (LTP), which was elucidated by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.^{1,3)} In the cases of $n = 5$ and 6, on the other hand, the CTPT does not take place in the whole measuring temperature range between 300 K and 2 K under ambient pressure. According to the temperature dependence of the field cooled magnetization (FCM), the zero-field cooled magnetization (ZFCM) and the remnant magnetization (RM) for $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3 \sim 6$), the LTP with $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6 (S = 0)\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}_6 (S = 5/2)$ configuration for $n = 3$ undergoes the ferromagnetic transition at 7 K, while the HTP with $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6 (S = 2)\text{-Fe}^{\text{III}}\text{S}_6 (S = 1/2)$ configuration for $n = 5$ and 6 undergoes the ferromagnetic transition at 19.5 and 22 K, respectively.¹⁾

4. MUON SPIN RELAXATION

Muon is a very useful elemental particle for sensing the magnitude, distribution and fluctuation of internal field. Therefore, the μ SR technique has been applied to the study of magnetic phase transitions, various kinds of spin frustrations, superconducting phenomena and so forth. The asymmetry parameter is defined as $A(t) = [N_B(t) - N_F(t)]/[N_B(t) + N_F(t)]$, where $N_F(t)$ and $N_B(t)$ are total muon events of the forward and backward counters aligned in the beam line, respectively. The initial asymmetry, $A(0)$, is defined as the asymmetry at $t = 0$. To analyze the time spectra, the following function with two components was used,

$$A(t) = A_0 G_Z(\Delta, H_{LF}, t) \exp(-\lambda_0 t) + A_1 \exp(-\lambda_1 t) \quad (1)$$

where A_0 and A_1 are the initial asymmetries of the slow and fast relaxation components and λ_0 and λ_1 are the respective muon spin depolarization rates. $G_Z(\Delta, H_{LF}, t)$ is the static Kubo–Toyabe function.⁷⁾ Δ/γ_μ is the distribution width of the nuclear-dipole fields at the muon sites, and γ_μ is the gyromagnetic ratio of muon spin. The H_{LF} is the longitudinal field. In the case of zero-field, H_{LF} is set to zero. Figure 2 shows the time scale and the schematic representation of muon spectroscopy.

Figure 3 shows the initial asymmetries and the depolarization rates as a function of temperature from 1.9 to 40 K for $n = 3 - 5$.⁸⁾ As shown in Fig. 3(a), when the temperature decreases from 40 K to the Curie temperature, the initial asymmetry shows a remarkable drop and reaches about 1/3 of that at 40 K, then it remains unchanged below the Curie temperature. The remarkable drop in the initial asymmetry between 30 K and the Curie temperature is attributed to the

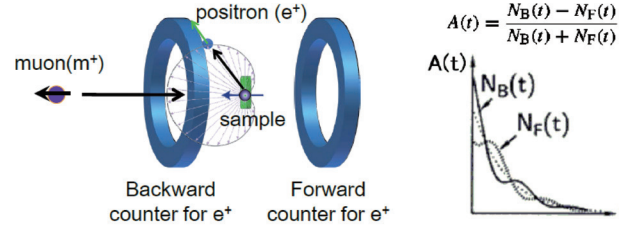


Figure 2. Time scale and the schematic representation of muon spectroscopy. $N_F(t)$ and $N_B(t)$ are the total muon events of the forward and backward counters aligned in the beam line, respectively.

development of 2D ferromagnetic short-range order, which is explained by the mechanism that the time scale of fast relaxation caused by the ferromagnetic ordering crosses the time window of μ SR measurement. As shown in Fig. 3(b), the depolarization rate of the ZF- μ SR exhibits an anomalous peak at around the inflection point in the drop of initial asymmetry as a function of temperature, which is due to the critical slowing down of the Fe spin fluctuation toward the ferromagnetic transition. In the case of $n = 4$, there is only one peak in the temperature dependence of the depolarization rate, while the ferromagnetic transition shows two peaks in the ZFCM. This inconsistency is caused by the difficulty to detect the muon spin depolarization rate of LTP, because the internal field of HTP accelerate the decay of spin-polarized muon which interacts with LTP ordering state.

In addition to the ferromagnetic transition for $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ ($n = 3 - 5$), the CTPT was also detected by μ SR in $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$. Figure 4 shows the time spectra of μ SR for $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ at several temperatures under zero-field.^{2,4)} In this figure, we can observe a difference between the time spectra of heating and

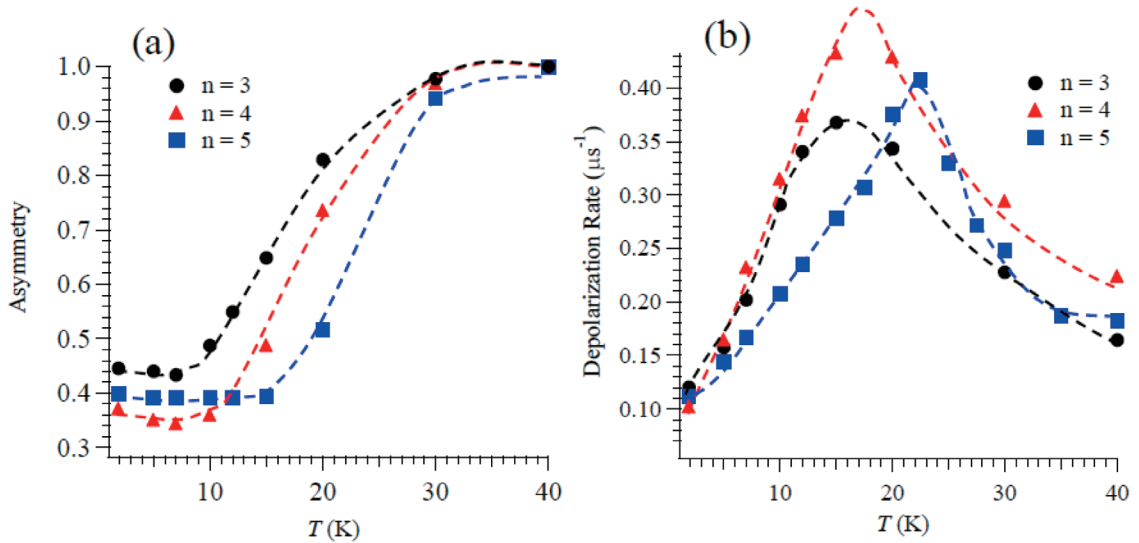


Figure 3. (a) Initial asymmetry and (b) depolarization rate as a function of temperature for $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ ($n = 3 - 5$). Dashed lines are guides for eyes.

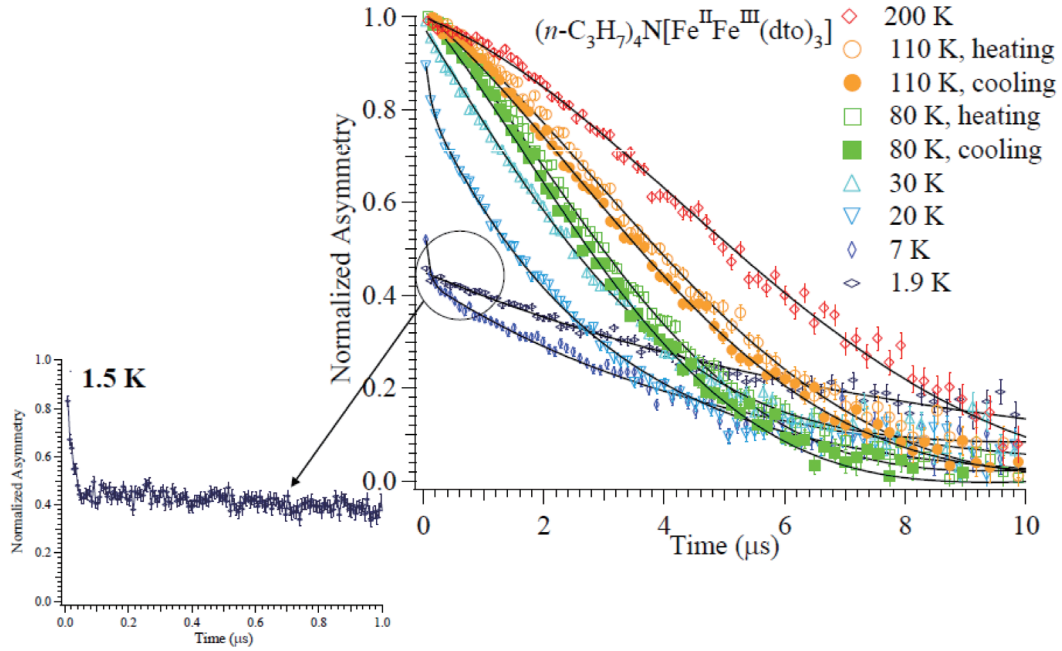


Figure 4. Time spectra of μ SR for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ at several temperatures under zero-field.

There are differences between the spectra under heating and cooling process only at 80 and 110 K.

cooling processes at 80 and 110 K, while no such difference is detected for the spectra above 200 K or below 30 K.

From the analysis of these spectra by using eq. (1), we can obtain the temperature dependence of the depolarization rate for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (see Fig. 5). The same analysis as $n = 3$ can be applied to the time spectra for $n = 5$, and the corresponding data for $n = 5$ is shown in Fig. 5. These depolarization rates as a function of temperature show the peaks at 15 and 22 K for $n = 3$ and 5, respectively, due to the critical slowing down of the fluctuations of Fe spins toward

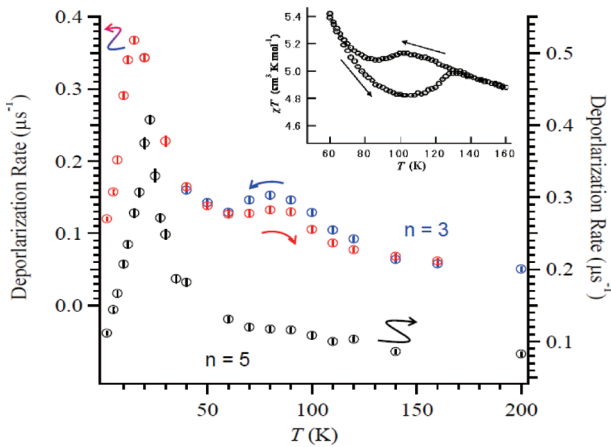


Figure 5. Temperature dependence of the dynamic muon spin depolarization rate, λ_0 , for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ in cooling and heating processes and $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$. The inset shows the temperature dependence of molar magnetic susceptibility multiplied by temperature for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$. Arrows denote the direction of the temperature change.

the ferromagnetic transition.⁹⁾ Moreover, in the case of $n = 3$, an anomalous enhancement of depolarization rate with thermal hysteresis between 60 and 140 K appears, while $n = 5$ shows no such anomaly. The temperature range where the anomalous enhancement of depolarization rate appears corresponds to the hysteresis loop of the CTPT for $n = 3$. Therefore, the anomalous enhancement of depolarization rate with thermal hysteresis around 80 K for $n = 3$ obviously originates from the CTPT. Taking into account that the CTPT is accompanied by the electron transfer and the HTP state is mixed with the LTP state around 80 K, it is concluded that the electron transfer between the Fe^{II} and Fe^{III} sites induces the fluctuating internal fields at the muon site, which enhances the depolarization rate. Therefore, the oscillation of electrons between the Fe^{II} and Fe^{III} sites is responsible for the dynamical nature of the CTPT.

Figure 6 shows the depolarization rate of muon spin as a function of temperature under various longitudinal magnetic field. In the case of $n = 3$, the anomalous peak around 80 K attributed to the CTPT decreases and disappears with increasing the longitudinal field. In the case of $n = 5$, on the other hand, no peak is observed between 200 and 40 K.

As shown in Fig. 6, the depolarization rates for both complexes decrease with increasing longitudinal field up to about 100 Oe and become constant above that field. The constant values increase with decreasing temperature. This behavior suggests the existence of two components. One component is easily suppressed by the weak longitudinal field

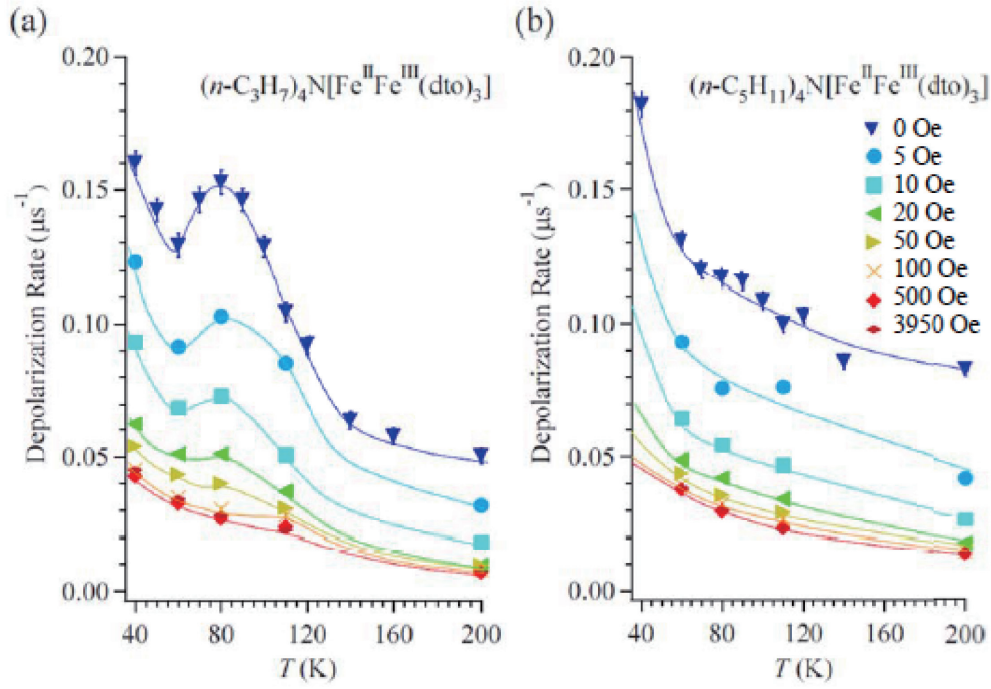


Figure 6. (a) Temperature and longitudinal-field dependence of the dynamic muon spin depolarization rate, λ_0 , for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$. (b) Temperature and longitudinal-field dependence of λ_0 for $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$. The solid lines are guides for the eye.

of 100 Oe, and the other one remains under the longitudinal field up to 4 kOe. The former component implies that there is a weak and slowly fluctuating internal field at the muon site, which is easily masked by the weak longitudinal field of 100 Oe. The origin of the former component is due to the fluctuating component of nuclear dipoles as has been observed in MnSi.¹⁰⁾ On the other hand, considering that the latter component increases with decreasing temperature and similar values of the depolarization rate are observed in both cases of $n = 3$ and 5 at the same temperature, it is suggested that the latter component originates from the dipole field of dynamically fluctuating Fe spins.

Turning to the anomalous enhancement of the depolarization rate of muon spin due to the CTPT, we extract the difference of depolarization rate between those of $n = 3$ and 5 to analyze the fluctuation of electrons between the Fe^{II} and Fe^{III} sites at the CTPT. The field dependence of this subtracted depolarization rate at 80 K is plotted in Fig. 7. Applying the Redfield's equation^{11–13)} to the longitudinal field (H_{LF}) dependence of the subtracted depolarization rate (λ_{CT}) between $n = 3$ and 5, we can evaluate the correlation time of muon spins (τ_c) and the amplitude of the fluctuating internal field (H_{loc}) at the muon site, respectively. The formula of this equation is expressed as follows,

$$\lambda_{\text{CT}} = \frac{2\gamma_\mu^2 H_{\text{loc}}^2 \tau_c}{1 + \gamma_\mu^2 H_{\text{LF}}^2 \tau_c^2} \quad (2)$$

where γ_μ is the gyromagnetic ratio of muon spin. These parameters at several temperatures are summarized in Table 1.

Table 1. Parameters obtained by fitting with Redfield equation to the subtracted depolarization rate.

T (K)	τ_c (μs)	H_{loc} (G)
60	—	0
80	5.7	4.0
110	10.6	1.9

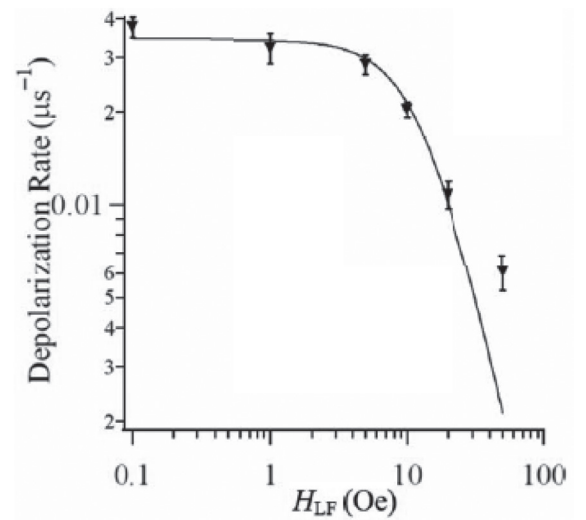


Figure 7. Longitudinal-field dependence of the dynamic muon spin depolarization rate, λ_{CT} , corresponding to the charge transfer phase transition for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ at 80 K in the cooling process.^{2,4)} The solid line shows the best fit of eq. (2).

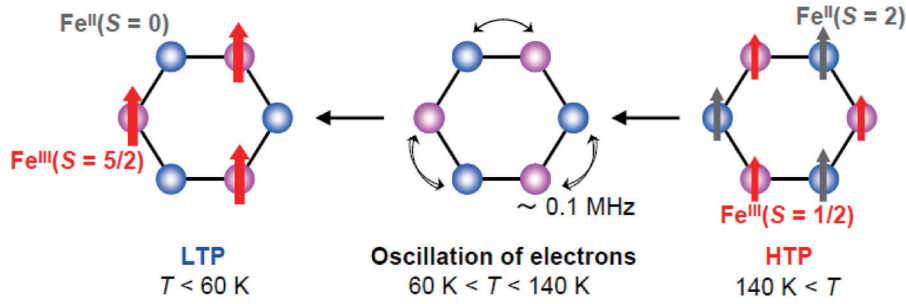


Figure 8. Schematic representation of the valence fluctuation between the Fe^{II} and Fe^{III} sites at the charge transfer phase transition (CTPT) for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$.

The frequency of the additional internal field at the muon site, which is given as $\nu = 1/\tau_c$, is the order of 0.1 MHz as the maximum at 80 K and zero at 60 K.^{2,4)} The magnitude of H_{loc} is between 1.9 and 4.0 G, which is larger than that of nuclear dipole field (~ 1 G). These results of μSR measurement suggest the existence of dynamic electron fluctuation between Fe^{II} and Fe^{III} sites with its frequency of 0.1 MHz at 80 K, which is schematically shown in Fig. 8. The time scale of τ_c is consistent with the result of the ^{57}Fe Mössbauer measurement which implies that the fluctuation between the HTP and LTP is slower than 10^{-7} s.⁴⁾ Considering the dynamic electron fluctuation between the Fe^{II} and Fe^{III} sites in $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ layer, the electron hopping conduction is induced by the CTPT. This behavior is consistent with the anomalous drop with thermal hysteresis in the electrical resistivity at the CTPT.⁴⁾ Considering that the CTPT in this system is the first order phase transition, the dynamically fluctuated valence state of iron is regarded as the fluctuation of chemical potential between the high-temperature phase (HTP) and the low-temperature one (LTP).

5. DIELECTRIC RESPONSE AT THE CTPT

Dielectric constant measurement is one of the most powerful methods to investigate dielectric materials. Recently, charge order driven ferroelectrics have been developed to realize a large dielectric constant, fast response to polarization inversion and high density of polarization domains.¹⁴⁾ Moreover, dielectric constant measurement is also useful for the investigation of characteristic properties of charge-transfer or proton-transfer molecular materials. For example, neutral-ionic transition between donor and acceptor molecules is responsible for the large dielectric response.¹⁵⁾ These results suggest that the dielectric constant measurement is valuable for its application to electron transfer phenomena. In the case of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$, it is expected that an anomalous enhancement of the dielectric constant is associated with the CTPT.

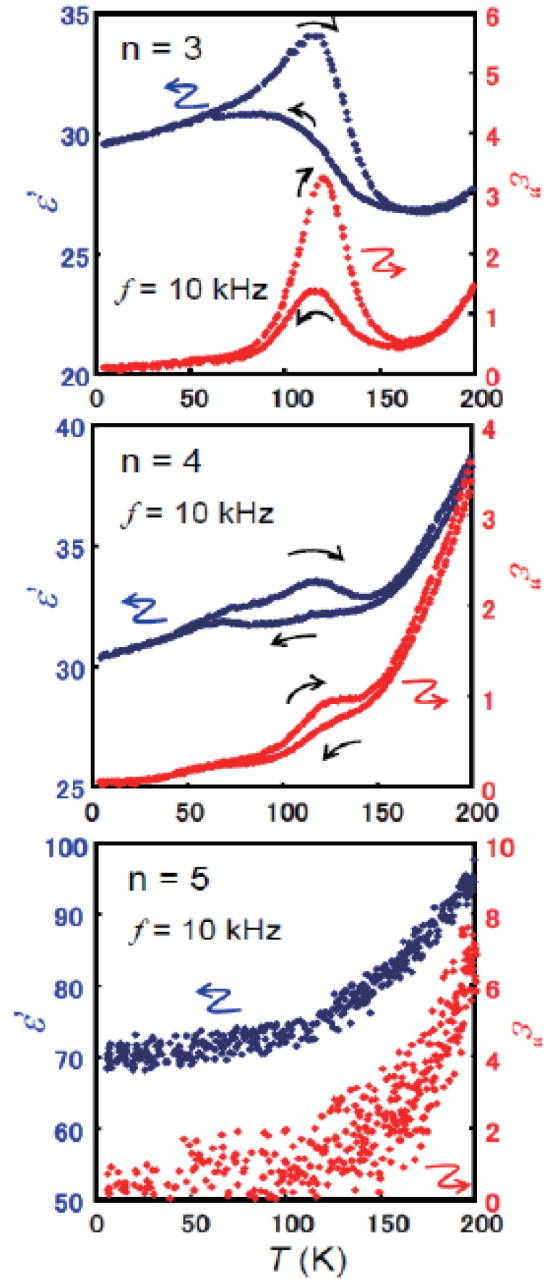


Figure 9. Temperature dependence of the in-phase (upper) and the out of phase (lower) parts of the dielectric constant with the frequency of 10 kHz for $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3 - 5$).

From the viewpoint of the characteristics of dielectric constant, we measured the temperature dependence of the dielectric constant to directly observe the CTPT in $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3 - 5$). As shown in Fig. 9, anomalous enhancements in the real and imaginary components of dielectric constants for $n = 3$ and 4 were observed in the same temperature range of CTPT, while no anomaly was observed for $n = 5$. The increments of ϵ' and ϵ'' above 150 K are attributed to the dynamical motion of $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$. The temperature range of the hysteresis loop is independent of the applied frequency. Judging from the results of μSR and dielectric constant measurements, the anomalous enhancement of dielectric constant is attributed to the dynamical fluctuation of electrons between the Fe^{II} and Fe^{III} sites. As shown in Fig. 10, the anomalous enhancement of the dielectric constant induced by the CTPT remarkably depends on the frequency of electric field and it becomes apparent as the frequency of electric field is lowered to 1 Hz, which is quite similar to the dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics. Such frequency dependence is considered to be caused by the slow relaxation of the electrons, due to the barrier of the electron hopping on the grain boundary of domains.

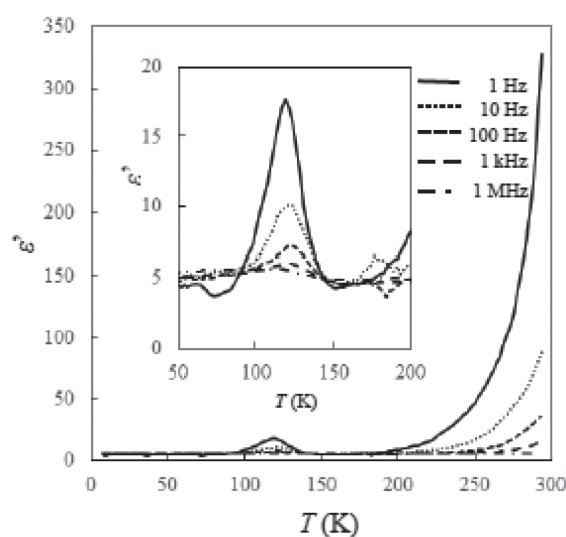


Figure 10. Temperature- and frequency-dependent dielectric constant under heating process for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$. Inset shows the magnified view in the vicinity of the CTPT.

6. CONCLUSION

We have developed a ferromagnetic organic-inorganic hybrid system, $\text{A}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{A} = (n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$, spiropyran, etc.), and discovered the charge transfer phase transition (CTPT) for $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3$ and 4), where the thermally induced charge transfer between the Fe^{II} and Fe^{III} sites occurs reversibly. In order to detect the dynamic

process of CTPT, we carried out the μSR and dielectric constant measurement techniques for these complexes. From the analysis of μSR , we revealed the dynamics of CTPT for $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$. In particular, it is notable that the hopping rate of electrons between the Fe^{II} and Fe^{III} sites at the CTPT is evaluated at 0.1 MHz by the analysis of the μSR under longitudinal magnetic field. On the other hand, the dielectric constant measurement is very sensitive for detecting the existence of CTPT. In the cases of $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$, an anomalous enhancement of dielectric constant with thermal hysteresis appears at the CTPT across the whole measuring frequency range between 1 Hz and 1 MHz, which is attributed to the valence fluctuation between Fe^{II} and Fe^{III} sites associated with the CTPT. This anomaly becomes enhanced as the frequency is lowered, which is quite similar to the dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics. Considering that the CTPT in this system is the first order phase transition, the dynamically fluctuated valence state of iron is regarded as the fluctuation of chemical potential between the high-temperature phase and the low-temperature one.

ACKNOWLEDGMENT

This research has been supported by the following collaborators, Dr. Masaya Enomoto (Tokyo University of Science), Dr. Isao Watanabe (RIKEN), Prof. Miho Itoi (Nihon University School of Medicine), Dr. Noriyuki Kida (Mitsubishi Chemical Co.). The author wishes to thank the collaborators for the muon spectroscopy and dielectric constant measurements.

REFERENCES

- 1) a) N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **120** (2001) 165, b) T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, M. Sorai, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **40** (2001) 4716, c) M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006** (2006) 1198.
- 2) N. Kida, M. Enomoto, I. Watanabe, T. Suzuki, N. Kojima, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 144427-1.
- 3) N. Kojima, M. Itoi, Y. Miyazaki, *Current Inorg. Chem.*, **4** (2014) 85.
- 4) M. Enomoto, I. Watanabe, N. Kojima, *Current Inorg. Chem.*, **6** (2016) 49.
- 5) M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko, J. Yamaura, *Solid State Commun.*, **130** (2004) 415.
- 6) I. Watanabe, Y. Ishii, T. Kawamata, T. Suzuki, F. L. Pratt, R. Done, M. Chowdhury, C. Goodway, J. Dreyer, C. Smith, M. Southern, *Physica B: Condensed Matter*, **404** (2009) 993.

-
- 7) R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, R. Kubo, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 850.
 - 8) M. Enomoto, N. Kida, I. Watanabe, T. Suzuki, N. Kojima, *Physica B: Condensed Matter*, **404** (2009) 642.
 - 9) O. Hartmann, *Hyperfine Interact.*, **49** (1989) 61, and references cited therein.
 - 10) R. Kadono, T. Matsuzaki, T. Yamazaki, S. R. Kreitzman, J. H. Brewer, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 6515.
 - 11) L. P. Le, A. Keren, M. I. Larkin, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. J. Uemura, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024432-1.
 - 12) W. Higemoto, H. Tanaka, I. Watanabe, K. Nagamine, *Phys. Lett. A* **243** (1998) 80.
 - 13) C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1978.
 - 14) S-W. Cheong, M. Mostovoy, *Nature materials*, **6** (2007) 13.
 - 15) K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012) 237601-1.

走光性を示す自己駆動油滴

鈴木 健太郎* 菅 原 正**

Phototactic Self-driven Oil Droplet

Kentaro SUZUKI* and Tadashi SUGAWARA**



**菅原 正 客員フェロー

Active soft matters, including energy dissipative self-propelled particles, have drawn recent concern of researchers in wide fields. In this report, we prepared oil-droplets with a diameter around 100 μm composed of a caged oleic acid, 2-nitrobenzyl oleate (NBO), a surface of which was covered with oleic acid/oleate as surfactants in a basic water solution (pH = 9.2). When UV light irradiated a fresh NBO droplet, the droplet started to move toward a light source, and a velocity of its one-dimensional movement was accelerated in a non-linear manner through still standing, induction, active stages. Accompanied with this macroscopic movement, the inner dynamic structure of the photo-irradiated droplet changes as visualized by the on-time optical microscopy. It means that the macroscopic movement is tightly linked with the inner dynamic structures created by UV irradiation. This characteristic movements of photo-irradiated NBO droplet would give a hint to reveal the mechanism of the taxis of a living system.

1. は じ め に

さまざまな生き物が、外場に応答した動きを見せる。例えば、光合成によってエネルギーを作り鞭毛虫の一種であるミドリムシ（ユーグレナ）は、明るさの勾配を感じ取り、自らより生育に有利な明るい方向に動く走光性を示す¹⁾。また、体内にバイオミネラリゼーションにより合成した磁石をもつ走磁性細菌は、地磁気レベルの弱い磁場を感じ取って、自らの動くべき方向を決める²⁾。これは、上下に関する情報が得にくい水中にあって、酸素濃度の低い場所を好む走磁性細菌に適した水底を目指すために、獲得した機能であるとされている。このような原始的な生物であっても、巧妙に外的環境の情報を感じ取って、指向性のある動き（走性）を示す生物が数多く知られている。一方で、生命とは無関係な微粒子が、外場を感じて特定の方向に動く「泳動」という挙動もまた広く知られている³⁾。水中にある荷電粒子は、電場の勾配をうけて、逆符号の方向に移動する電気泳動を示す。また、磁気ビーズは、逆磁極の方向へと磁気泳動する。このような外場に応答した生物の動き（走性）と、無生物の動き（泳動）は、一見同一の挙動のようにみえる

が、よく考えると明らかな違いがあることに気づく。電気泳動や磁気泳動といった無生物の動きは、外場が作り出したポテンシャル勾配を受けて、よりエネルギーの利得の大きい方に動く受動的なダイナミクスであり、まさに、ポテンシャルエネルギーを運動エネルギーへと直接変化することによって生ずる動きである。これに対し、生物の場合は、刺激を感じるセンサー部位が刺激を受け取ると、これが信号となって動きに関連した器官を活性化し、動きが開始する。従って、走光性や走磁性で見られる動きは、外場が直接動きを作り出しているのではなく、外場に合わせて生命が能動的に生み出した動きといえる。そのため泳動においては、動きの大きさは外場の大きさ（絶対値あるいは勾配）の影響を強く受け、大きな物体を動かす場合は、それに見合った大きな外場が必要とされる。一方、生命の見せる走性にとっては、外場は動きのきっかけに過ぎず、極めて小さな刺激であっても、そこに多段階のエネルギー変換、情報変換機構が存在するので、応答性や指向性の高い動きを誘導する。

そこで、外場応答する分子を用いて分子システムを作り、表面で受けた刺激を内部へ伝達し、自らの状態を変化させることで動き出す仕組みを実現すれば、泳動のような単純なエネルギー変換による運動とは性格の異なる、生物の走性に似た動きが実現できるのではないかと、本稿では、このような考え方にに基づき、最近我々が構築した、光を感じてその方向に自ら移動する、走光性を持った新しい分子システムについて紹介する⁴⁾。

2016年4月6日 受理

*神奈川大学理・東大院総合複雑系生命システム研究センター

**豊田理化学研究所客員フェロー

神奈川大学理・東大院総合複雑系生命システム研究センター

神奈川大学教授

東京大学名誉教授、理学博士

専門分野：有機物理化学、分子システム論、人工細胞、分子回路

2. 動きを示す分子システム

比較的原始的な生物であっても、その動きを作り出す機構はかなり複雑である。水中で水を掻くことの出来る鞭毛や繊毛は、分子モーターと呼ばれる極めて巧妙な分子機械で駆動されているが⁵⁾、これを人工的に再現することは現時点では難しい。そこで本題に入る前に、比較的単純な動きをもたらし分子システムについて、これまでに知られている事例を紹介する。その代表例が樟脳(しょうのう)船である。かつては着物の防虫剤として広く用いられていた樟脳(図1)を、紙やプラスチックで作られた小舟の尾部に付着させ、水に浮かべると、小舟は前方に向かって動き出す。これは、小舟の尾部から溶け出した樟脳が水面に被膜をつくり、表面張力を局所的に低下させることで、膜と水面の境界にある小舟が動き出すと言う原理に基づいている。



図1 樟脳の分子構造。

3. 水面あるいはガラス表面にある油滴の自己駆動

近年、ソフトマターの研究が活発に展開されるようになったことと相まって、水上や水中に形成された油滴に関する研究が、盛んに発表されるようになった⁶⁾。永井らは、ペンタノール水溶液上に浮かべたペンタノール油滴が、自発的にランダムな動きを示すことを報告した⁷⁾。この系では、油滴周辺にわずかに溶け出したペンタノールの濃度のムラが、油滴周辺の表面張力の不均一性を生みだし、油滴を動かす。運動により油滴がブーメラン状に変形すると、動きに一軸性の方向性が生まれるという⁸⁾。住野らは、カチオン性界面活性剤で覆われた水中のガラス表面上を、ヨウ化カリウム/ヨウ素を溶かし込んだニトロベンゼン油滴が、一方向に連続して移動することを見出した⁹⁾。その原因は、親油性の油滴が、界面活性剤は失われた油滴の通った跡にある親水性ガラス表面よりも、界面活性剤で覆われた疎水的な表面を好むことにある。

4. pH 勾配による油滴の駆動方向の制御

均一な場の中にあっても、さまざまな原因により油滴の内部や周辺に、不均一性が出現することで、ブラウン運動とは違った一方向性の動きが生み出されるという実験事実は興味深い。このような動きは、無生物に見られる泳動現象とは異なり、油滴の周辺の環境に明確な勾配がなかったとしても、油滴の駆動に方向性がもたらされていることを示している。しかし、その運動の方向は完全にランダムであり、向きを制御することは出来ない。

そこで、静止状態から駆動状態に移る際の対称性が破れる過程に、外場に対する応答性を付与してやれば、刺激に向かって自ら駆動する走性をもった自己駆動系が実現されるはずである。そのような実験系の1つとして、Grzybowskiらは、脂肪酸を溶解させたジクロロメタン油滴が、もっともpHが高い隘路にたどり着く自己駆動現象を報告した¹⁰⁾。

5. 三次元の水の中を泳ぐ油滴

ここまでは、水面やガラス表面上といった、二次元の界面(水/空気や水/ガラス)に置かれた油滴の示すダイナミクスについて紹介してきた。しかし、細菌類は水中を全方位的に動き回っていることを考えると、水中という三次元の世界を動き廻ることができる分子システムを構築することは意義があろう。そのような水中における自己駆動系として、塩基性水中で形成したオレイン酸無水物からなる油滴系がある¹¹⁾。オレイン酸無水物からなる油滴をpH 11程度の塩基性水中に形成すると、油滴表面では、塩基性条件における酸無水物の加水分解により界面活性のあるオレイン酸/オレートが形成される。生じたオレイン酸/オレートは、油滴表面の表面張力を低下させるので、油滴表面付近には、無数の小さな対流が出現する。次第に、相対的に強い対流が、より弱い対流を取り込みながら成長し、巨視的な対流にまで成長すると、この対流は未反応のオレイン酸無水物を油滴内部から油滴表面へ運び、対流の吹き出し口付近での加水分解反応を活性化させ、活性点周辺の油滴表面およびそこに接した油および水の表面張力を低下させる。この表面張力差により、油滴を押すような水の流れが生じ、油滴は反応点を前面とした駆動を始める。また油滴の後方では、過剰のオレイン酸/オレートがチューブ状の膜となって放出されるので、この油滴中の対流も、油滴周辺の水流も流れ続けることが可能となる。すなわち、本系は、反応が油滴の動きを作りだし、油滴の動きが、油滴前面が常にpHの高い新鮮な水に触れることを可能にするという正のフィードバック構造を持つ点で注目に値する。ただし、ここで見られる運動の方向は、先に示した均一場における自発運動と同様に、そのままでは制御できない。しかし、pH勾配のある水系では、油滴は高pHな環境に向かった走化性が見られる。これは、pHが大きいほど、無水オレイン酸の加水分解が速く進行すること、および酸解離平衡がオレート側に偏ることで、表面張力の低下が進むためと考えられる。

6. 水中にある動く油滴の外場による運動方向制御

外場に応答して自ら動く油滴系を研究する上で、油滴の運動に方向性を与える外場として、水相にpH勾配を

つくることは有望である。しかしながら、より精緻な運動制御を行うための外場としては、pH勾配には限界がある。ひとたび調整したpH勾配を水相から無くしたり、勾配の向きを変えたりすることは一般に困難である。また、拡散によってpH勾配は次第に拡がっていくので、油滴の運動の詳細を理解するには、その影響も考慮しなければならない。豊田らは、pHの勾配とオレイン酸無水物の運動とを詳細に観察するために、特別な装置を用いた実験について報告している¹²⁾。

7. 光によって水中を駆動する油滴

7.1. 紫外線に応答する分子からなる油滴

我々は、油滴の運動に影響を与える外場として、光に注目した。光は容易にオン／オフが可能であり、また光源の位置を変えることで、向きの制御も容易である。また、照射中、光の影響が勝手に拡散してしまうこともない。従って、光に応答するような油滴系を作製すれば、pH勾配にはない高い制御性をもつ運動系が実現できるのではないだろうか。

そこで、オレイン酸無水物の駆動系を参考に、光化学反応によってオレイン酸を生じる分子として、オレイン酸2-ニトロベンジル (NBO) を合成した (図2)。NBOは、オレイン酸のカルボン酸部位に、光分解性保護基である2-ニトロベンジル基が導入されたオレイン酸のケージド化合物である¹³⁾。この分子に、350 nm付近の紫外線を照射すると、光分解反応によってニトロソベンズアルデヒドが脱離し、オレイン酸が得られる。すなわち、紫外線を照射しない限り化学反応が起こらないので、塩基性水中で自発的に反応が進行するオレイン酸無生物系とは異なり、化学反応と運動との関係を明瞭にすることが出来る。

NBOは疎水性分子であるので、そのまま水に拡散しても完全に相分離してしまい油滴は形成されない。そこ

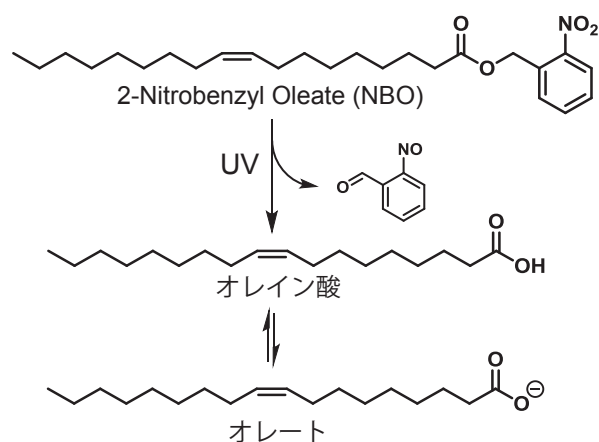


図2 オレイン酸のケージド化合物NBOの分子構造および、その光分解反応によるオレイン酸生成と、酸解離平衡によるオレートの生成。

で、NBOに2 vol%ほどのオレイン酸を混合し、これを、pH 9.2の塩基性水相に拡散することで、粒径100 μm ほどの油滴を含むエマルションを形成した。このような大きさの油滴を対象に、その紫外線応答性を顕微鏡観察により確認した。

7.2. 紫外線照射下におけるNBO油滴の運動

NBOからなる油滴に、紫外線の照射方向を変えながら側方から紫外線照射した際の挙動を図3に示す。紫外線照射すると、その直後から油滴は紫外線光源に向かった一軸性の運動を開始した。このような向きのある運動は、次のような機構で説明される。油滴に紫外線を照射すると、油滴の表面や内部での光分解反応によりオレイン酸が生じ、塩基性水相の影響により油滴表面に表面張力を低下させるオレートが生成される。ところが、照射される紫外線は、NBOからなる油滴によって効率的に吸収されるので、紫外線は完全には油滴を透過できない。実際、NBOの吸光係数から計算される紫外線の浸透率は、10 μm ほどで半減するため、光分解反応は紫外線が照射された面でのみ活発に進行し、その逆側ではほとんど起こらない。その結果、光が当たっている側の表面張力は、逆側と比較して低下することとなる。この表面張力差が、オレイン酸無水物からなる油滴の場合と同様に、表面張力の低い側を前方とする一軸性の駆動を生み出す。NBO油滴では、表面張力が低いのは、常に光が当たっている面に限られるため、運動は光源に向かって進行することとなる。紫外線の照射の向きを変えると、油滴はその方向へと運動方向を変える。また、照射をやめると、油滴は運動を停止する。

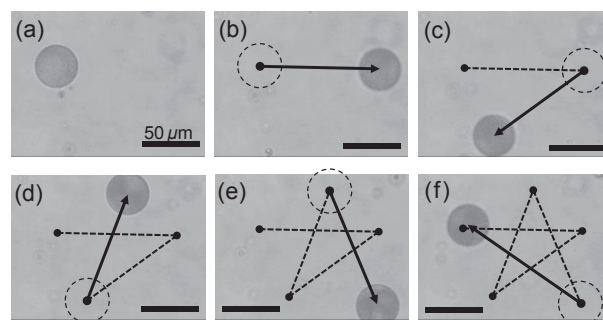


図3 紫外線照射による油滴の運動の様子。
油滴は紫外線光源の方向に向かった一方向性の運動を示すので、光源の位置を変えると、運動方向が変化する。

7.3. NBO油滴の運動にみられる非線形挙動

このように、オレイン酸のケージド化合物からなる油滴は、その表面での局所的な光分解反応によって走光性のある運動は確認されるが、その挙動を注意深く観察すると、さらに興味深いダイナミクスが見出された (図5)。運動中にある油滴に対し、同じ強度の紫外線を照射し続けていると、あるところで突然に油滴の速度の急激

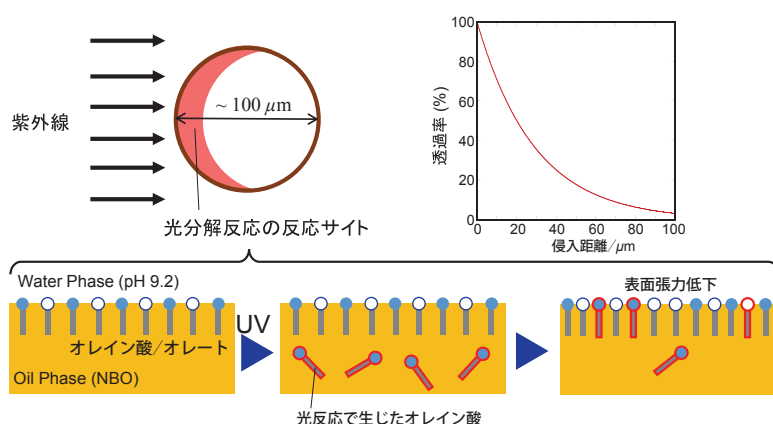


図4 紫外線源に向うNBO油滴の方向性駆動を説明する機構。

照射した紫外線 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) のNBO油相に対する透過率 (右上) は、NBOの吸光係数から算出されるように数十 μm ほどで1/5程度に低下する。従って、100 μm 程度の粒径を持ったNBO油滴の場合、紫外線は照射面付近のNBOだけを光分解し、非照射面にはほとんど影響を与えない (左上および下)。

な増大が観察された。さらに、速い動きが観察された後に照射をやめ、再度同じ強度の紫外線を照射したところ、一度目の照射で見られた遅い動きは観察されず、すぐに光に応答し速い動きが開始した。これは過去の紫外線照射の有無によってその挙動が変化することを意味しており、紫外線照射の経験を覚えているかのような振る舞いである。

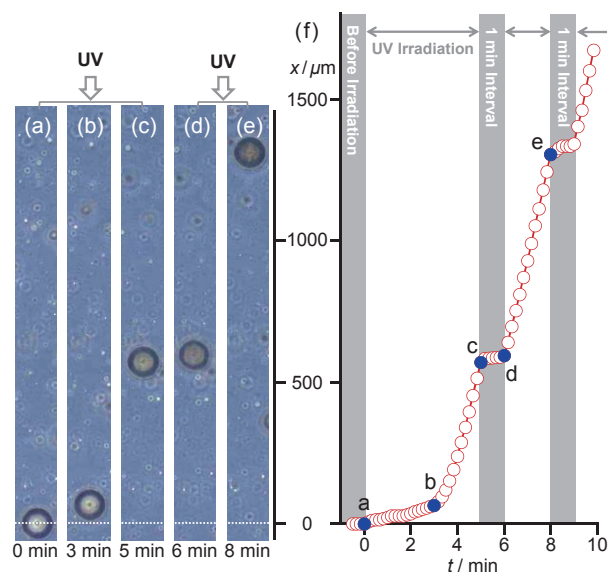


図5 紫外線照射を続けた際の、NBO油滴の挙動。

(a-e) 各紫外線照射時間における油滴顕微鏡像。(f) 油滴の位置と、紫外線照射時間との関係。図中のa-eは、右図の写真が撮影された点を示す。

このように非線形的な速度変化および、初期照射時と再照射時の運動状態の違いを与える原因として、最も単純には、何らかの原因により光分解反応の効率が変化したことが挙げられる。しかしながら、光分解反応の紫外線照射時間依存性を、NBOのUVスペクトル強度の時

間変化から測定した結果、NBOの反応効率は紫外線照射時間に比例しており、非線形な速度変化の原因となるような顕著な反応促進は見られなかった。

そこで我々は、紫外線照射下における油滴の非線形な速度変化は、油滴の内部状態の変化と関連づけられると推定した (図6)。油滴に紫外線を照射すると、先に示した機構によって、紫外線が照射された表面に界面活性剤であるオレイン酸/オレートが作られ、この不均一な界面活性剤分布が油滴駆動の原因になる (図6b)。この際、光反応で生成した界面活性剤は、油滴表面上の横拡散の影響により非照射面にも拡がるので、油滴表面上の実質的な表面張力差はそれほど大きくならず、移動速度も限られた値に留まる (図6c)。さらに紫外線照射を続けると、油滴前方での油滴内から外へのオレイン酸の流れは保たれる一方、油滴の後方では、拡散により前方より送られてきた界面活性剤の濃度が増大する。そしてこの濃度が臨界値を越えると、過剰の界面活性剤は外水相の水を覆う形で形成した水滴と共に、油滴内部に溶け込むようになる (図6d)。これによって、非照射面側の界面活性剤濃度が低下するので、照射面との表面張力差は再び増大し、油滴界面ではマランゴニ流が復活し、水相内での水の流れにより油滴の駆動速度は増大すると考えられる (図6e)。この油滴内部の対流は、油滴表面付近のマランゴニ流と流れの方向を一にするので、油滴の速い運動を安定化する働きがあると考えられる。

紫外線照射をやめると、油滴表面にあった表面張力差は横拡散によって均一化され、巨視的運動は停止するとともに、油滴内部の対流も静止する (図6f)。しかし、このときの油滴表面の界面活性剤濃度は、紫外線照射前の調整直後の油滴より大きく遙かに飽和値に近い。そのため、紫外線を再照射すると、速やかに油滴表面の界面活性剤濃度は飽和に達し、遅い運動を経ることなく、速

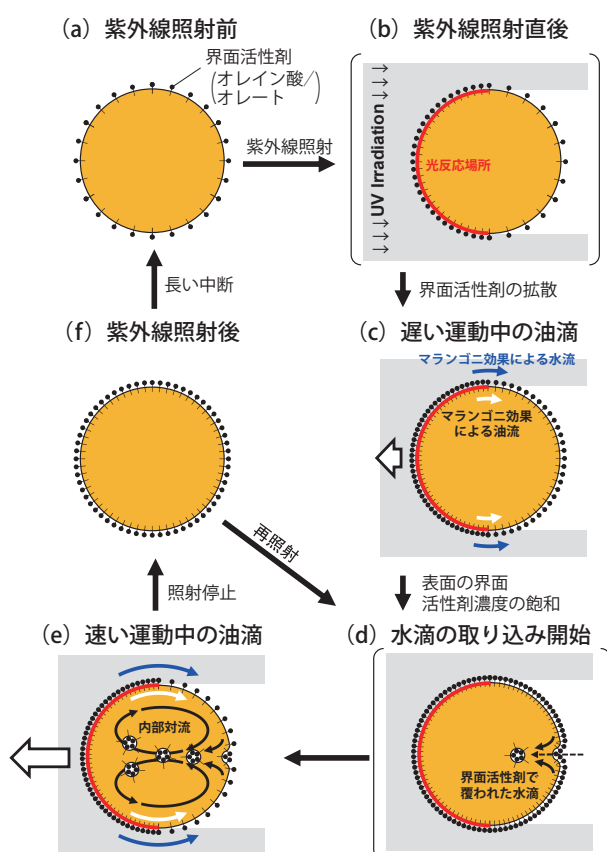


図6 紫外線照射下のNBO油滴が見せる非線形性のある駆動現象の推定機構。

い運動が再開されると考えられる (図6f→d→e)。これに対し、紫外線再照射までに数十分以上の時間を置いた場合は、再照射時に遅い運動が回復する。これは、時間を置くことで油滴表面にあったオレイン酸がゆっくりと水相あるいは油相に溶出し、油滴表面の界面活性剤濃度が初期状態 (図6a) に近づくためであろう。

8. ま と め

NBOからなる油滴は、単なる光に向かった一軸的な運動を示すだけでなく、自らの内部状態に連動した、特徴ある非線形な速度変化も引き起こされることが分かった。冒頭で示したように、無生物にはない生命の動きの特徴は、外部からの刺激のエネルギーを直接利用するのではなく、刺激に合わせて自らの状態を変えることによって能動的な運動に、向きを与えるところにある。今

回紹介した我々の油滴の運動の直接的な原因は、照射された紫外線により界面活性剤が生じる光化学反応であり、それだけを見れば、光のエネルギーを直接運動エネルギーに変換している系と見なすことも出来る。しかしながら、油滴という大きさを持った構造体起因する非対称な反応の進行や、油滴の表面や内部の動きと連動した運動モードの変調は、単純な化学反応だけにその原因を帰することはできない。むしろ界面活性剤の濃度勾配が大きな役割を担っており、その濃度勾配が作り出すマランゴニ効果を通じて、油滴内部状態と水中での油滴のマクロな運動が連動していると理解される。従って、本油滴は、生命の示す走光性運動に近い特性を持っていると言っても良いのではないだろうか？

引用文献

- 1) M. J. Carlile, *Primitive Sensory and Communication System, The Taxes and Tropisms of Macro-Organism and Cells*, Academic Press (1975).
- 2) 松永 是, 応用物理 **67** (1998) 1138.
- 3) D. Fermin, J. Riley, コロイドの科学 —基礎と応用— (T. Cosgrove 編, 大島広行 訳), 2章, 東京化学同人 (2014) 23.
- 4) K. Suzuki, T. Sugawara, *submitted*.
- 5) B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter, *細胞の分子生物学 第五版* (中村桂子, 松原謙一 監修), ニュートンプレス (2010) 1010.
- 6) H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, Y. Sumino, *Pattern Formations and Oscillatory Phenomena* (Ed.: S. Kinoshita), Elsevier (2013) 85-118.
- 7) K. Nagai, Y. Sumino, H. Kitahata, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* **71** (2005) 065301(R).
- 8) 太田隆夫, 豊田研究報告 **68** (2015) 113.
- 9) Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 068301.
- 10) I. Lagzi, S. Soh, P. J. Wesson, K. P. Browne, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 1198.
- 11) M. M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, N. Packard, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 9386.
- 12) S. Miura, T. Banno, T. Tonooka, T. Osaki, S. Takeuchi, T. Toyota, *Langmuir* **30** (2014) 7955.
- 13) J. E. T. Corrie, *Dynamic Studies in Biology: Phototriggers, Photoswitches and Caged Biomolecules* (Eds.: M. Goeldner, R. S. Givens), Wiley (2005) 1-28.

生物の設計原理についての考え方

美 宅 成 樹*

Design Principles of Biological Organisms

Shigeki MITAKU*



*美宅成樹 客員フェロー

The central dogma of amino acid sequence synthesis from DNA nucleotide sequence was elucidated more than a half century ago, but the principles of the structure formation of biological systems are not yet clear. I have published a text book, “Modern Approach to Biological Science” (Kyoritsu Shuppan, Tokyo) in November, 2015, in which the novel approach to big data analyses and the new concept of biological science were discussed for elucidating the principles of higher order structure of biological organisms. In this report, I briefly explain the essential part of the text book.

半世紀以上前にDNA塩基配列からアミノ酸配列を合成するセントラルドグマが明らかになった。しかし、生物の高度な秩序構造形成の原理を説明することはまだできていません。私が2015年11月に出版した教科書「モダンアプローチの生物科学」(共立出版、東京)では、生物系ビッグデータの新しい情報解析手法と生物科学の新しいコンセプトを提出し、生物の高次秩序形成の原理について議論しました。本報告書では、この教科書の本質的な部分を簡単に説明します。

1. はじめに

「生物の設計原理について考察し、それを軸とした新しい生物科学の教科書を出版する」ことが、私の研究課題です。客員フェローのほぼ全期間(3年間)をかけて執筆してきた教科書「モダンアプローチの生物科学」(共立出版)は、2015年11月に出版され、私の課題は一応完了しました(以下、新著と呼ぶことにします)¹⁾。新著の構成等の概要は昨年度の報告書に記述しましたので、ここでは新著が従来の生物科学の教科書とどのように違うのかを中心に説明したいと思います。

新著で述べたように、生物の設計原理は比較的単純で、現在の生物科学の常識からはかなり外れています。ただそれは現在の生物科学の常識と必ずしも反するわけではありません。生物系のビッグデータがない時代には、生物は簡単に原理を理解できるような存在ではありませんでした。そして、少ないデータから生物学的な意味をできるだけ多く得るために、今から見れば偏った情報解析手法を用いていました。しかし、生物系のビッグデータが得られるようになった現在、生物科学の常識の偏りを外し、より広い見地から新しいデータ情報解析の方法を開発し、生物の設計原理を解明すべき時代に入っていると思います。つまり、従来の常識がどのように偏っているかをビッグデータによって明らかにし、それ

を新しい考え方の中に正しく位置づけることが必要なのです。

以下に、現在の生物科学における5つの常識の偏りを挙げて、今後の研究の方向性を示したいと思います。

2. ホモロジー解析の死角

生物の設計図はDNA塩基配列なので、元々のDNA塩基配列およびそこから翻訳されたアミノ酸配列を用いて、できるだけ多くの生物学的意味を抽出することが、生物科学にとって非常に重要な課題です。広い意味でのホモロジー(相同性)検索は、この見地から見て現在最も有力な解析技術となっています。しかし、生物系ビッグデータの時代に入って、この解析技術に依存していることが、生物理解の飛躍に対する阻害要因になっているという面が否定できないのです。

次世代の生物個体が誕生する時、DNA塩基配列にはある確率でランダムな変異が導入されます。従って、世代交代を繰り返していくと、配列全体が結果的に大きく変化していきます。例えば、あるタンパク質のアミノ酸配列を、2つの生物で比較すると、その類似度は共通祖先からの世代数に従って次第に低下していきます。そこで配列の類似度によって生物間の進化的距離を推定することができます。また、配列中に相同性の強い断片があれば、それはおおむねタンパク質の機能に重要な部位に相当します。これによってタンパク質の機能予測が可能となります。多型性と呼ばれるタイプの配列の崩れも重

2016年2月22日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー

名古屋大学名誉教授、理学博士

専門分野：生物物理、バイオインフォマティクス

要な情報を与えてくれます。配列中の特定の位置に2種類以上の変異の頻度が高いとき、それを多型性と呼びます。そして、多型性と病気の発症と相関があれば、遺伝病のリスクの診断につながります。このように広い意味でのホモロジー解析は、配列から生物についての色々な情報を与えてくれるのです。

このようにホモロジー解析は有力な解析技術となっているのですが、ここで指摘したいことは色々なタイプのホモロジー解析には共通の弱点（死角）があるということです。あまりにホモロジー解析に依存すると、本来解明すべき生物の原理が見えなくなるのです。DNA塩基配列やアミノ酸配列の中で相同性がない部分は、ホモロジー解析では切り捨てられます。しかし、実際にはその部分に非常に重要な情報が含まれています。生物の原理（例えばタンパク質の立体構造形成の原理）は、むしろ文字配列としては相同性がない部分の物理的共通性として見出されるのです。配列の相同性がほとんどないタンパク質のペアでも、ほとんど同じ立体構造と機能を持つというようなことがしばしばおこります。新著の第4章などで、そのようなアミノ酸配列の特徴について議論したところですが、文字の配列としては相同性がない領域でも、物理的な性質の分布として類似性があると、同様の立体構造や機能を持つことになります。そこに生物の原理の一端があるとすれば、ホモロジー検索に過度に依存する研究体質は改められるべきでしょう。

そうすると次に、配列の相同性によらずに、原理と言えるような配列上のルールをビッグデータから抽出するには、どうすればよいかということが問題となります。次節以降は、この問題における常識を問うことになります。

3. 「ゲノム全体の秩序」と「遺伝子の機能」における《ニワトリと卵の問題》

20世紀の半ばに、DNA分子が遺伝情報の実体であるということが明らかになりました。そして、DNA塩基配列から翻訳されたアミノ酸配列が折れ畳まれ、分子機械であるタンパク質となるという、生物の分子の構成が明らかになりました。それ以来、多様なタンパク質のアミノ酸配列、立体構造、機能などを詳細に解析すること、およびそれを設計しているDNA塩基配列の変異と病気のリスクの相関などをしらみつぶしに解析することが、生物科学研究の主流となりました。そのプロセスで、個々のタンパク質やタンパク質複合体は実に巧妙に作られていること、それらの分子機械が絶妙に組み合わせられて生物個体のシステムができていくことなどが分かりました。そのことから、生物全体を理解するには、まず個々のタンパク質や複合体の構造や機能を徹底的に調べなければいけないと考えられるようになりました。

しかし、多くの生物ゲノムが得られるようになり、そこに含まれる各遺伝子の働きをしらみつぶしに調べていく中で、一見不思議なことが分かりました。個々の遺伝子をなくしてその影響を観察するノックアウトの実験を行ってみると、しばしば何の影響もなかったのです。個々のタンパク質は実に巧妙な構造・機能の形成を示すのですが、生物のシステムはそれがなくても差し支えないような挙動をするわけです。つまり、生物のシステムは個々の遺伝子やタンパク質の精巧な作りからは想像しにくいほどロバストなのです。また、進化的時間スケールで見ても、生物は大きな環境変化に対して非常にロバストに生き延びてきました。そのことを考慮すると、生物の設計図（DNA塩基配列）には、セントラルドグマという個々の遺伝子を形成する原理を超える、ロバストな生体システムの設計原理が存在していると考えられるのです（新著の第2章）。

ここでバカな疑問を一つ提起してみます。「生物ができるのに、個々の精巧なタンパク質の設計図である遺伝子が先にできたのだろうか？ それともできの悪いタンパク質ばかりであってもとりあえずシステム全体の設計図のセットが先にできたのだろうか？」現実はこの両方が同時に実現しています。この疑問は、いわば「ニワトリと卵のどちらが先か？」という疑問と似ていて、両方を一体のものとして認めなければなりません。ゲノム配列の情報解析の方針としては、個々の遺伝子を詳細に調べる立場と、生物システム全体に見られる高次の秩序を調べる立場の両方が同時に必要なのです。しかし、現在の生物科学では、前者の考え方に基づいて、精力的に個々の遺伝子・タンパク質の研究が進められています。現在は生物ゲノム全体の配列を解析できるようになったのですが、ゲノム配列全体の秩序を解明するというような考え方に、私たちはまだ慣れていないのです。そこで、後者の考え方に従って問題を設定し直してみると、

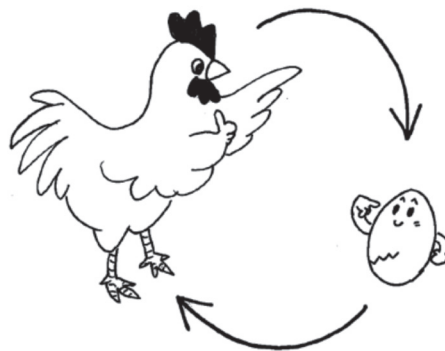


図1. 「ニワトリと卵」はどちらが先というものではなく、一つの設計図でできている。個々のタンパク質とシステムの関係もこれに似ている。

次のようになります。「ゲノム配列全体に何らかの秩序を導入する原理として、どのようなことが考えられるだろうか？」

4. 完全なランダムか？ 的のあるランダムか？

一次元の配列（ゲノムの場合は4種類の塩基ATGCの配列）に何らかの秩序を形成するということは、別の言い方をすると、無秩序という意味で一様な配列からの大きなゆらぎを発生させるということです。元々ゲノムの配列は、多くのランダムな変異が集積してできたものです。従って、体系的にゆらぎを形成するような仕組み（原理）がなければ、配列は完全な無秩序になるはずで、そして、配列に秩序を形成するような仕組みがあるとすれば、それは完全なランダム過程ではなく、的のあるランダム過程によって大きな揺らぎを発生させるというようなタイプのものであるはずで、そして、そのような仕組み（原理）を解明するには、多くのデータに対して大数の法則を用いて原理（ランダム過程に対する的）を浮き出させる必要があります。しかし、ホモロジー解析にあまりに依存していると、大数の法則で原理を抽出するときの基本となるデータセット自体に大きな偏りが入るので、どうしても正しい原理を得ることができなくなります。先の第2節で指摘したホモロジー解析の弱点の原因はここにあるのです。

さて、配列に対する変異が、完全なランダム過程か、的のあるランダム過程かという問題は、これまであまり提起されてきませんでした。人間社会の常識（あるいは倫理観）としては、用いるサイコロは偏りのないものでな

ければいけません。もしサイコロに偏りがあり、その偏りを知っている人と知らない人が勝負したら、必ず結果は偏ります。従って、用いるサイコロは厳密に偏りのないものだというのが要請されるのです。また自然科学のシミュレーションでもしばしば乱数が用いられますが、その場合も完全にランダムな数値を発生するような乱数が要請されます。そのせいだと思われそうですが、自然に起こる配列の変異も暗黙のうちに完全にランダムな過程だと思ひ込みがちです。そこで、完全なランダムからのずれの原因は、生物側ではなく環境からの圧力によると考えてしまうのです。

しかし、ここでも常識を疑う必要があります。人間は高々数百万年前に誕生した存在です。人間の常識（あるいは倫理観）以前に、30億年以上の細胞のプロセスがありました。配列の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によって起こっているとしても、何の不思議もないのです。もし的のあるランダム過程によってゲノムの配列が形成されているとしたら、細胞内の仕組みはどのような的を設定して変異を引き起こしているだろうかという疑問も、まじめに考えてみる必要があるのです。「ランダム過程に的があるとすれば、それにはどのような物理的意味があるのでしょうか？」

5. 実空間での粗視化と配列空間での粗視化

物理学には、ソフトマター物理という分野があります。具体的には、液晶、高分子、コロイドなどの柔らかい物質の構造と性質を扱う学術分野です。いわゆる液体と固体の間の様々な物質が全てソフトマターということになります。例えば、歯磨き、シャボン玉、色々な食品など、私たちの周りにはソフトマターがあふれています。さらに、私たち自身を含めた全ての生物が、物質的にはソフトマターと言えます。もちろんソフトマターも全て分子でできていて、それらの構造や性質について、すでに色々な研究が行われています。

ソフトマターを理解するための有力な考え方が物性分布の粗視化です。個々の分子とマクロな物質（物体）との間に、特徴的なサイズの（セミマイクロな）ユニットを設定し、その内部は一律なものとして物性を塗りつぶし、ユニット間の相互作用やユニットと周囲の環境との相互作用を解析すると、ソフトマターの性質をよく説明がつくのです。このセミマイクロなユニットに注目する考え方を、粗視化と呼びます。分かりやすい例は、コロイドです。例えば数百ナノメートルの粒子が溶媒に懸濁したものの性質は、分子にまで還元しなくてもセミマイクロな粒子の平均的な性質を知れば理解することができます。

さて、タンパク質の立体構造や性質を理解するには、立体構造解析を知ることが本質的だと考えられていま



図2. ゲノム配列における変異は、アーチェリーのように的のあるランダム過程となっている

す。タンパク質の形や、分子認識部位、電子分布など多くの重要な情報が、立体構造から導かれます。そして、それらのタンパク質の多くの性質を導くためには、空間分解能のできるだけ高い立体構造の情報が求められます。この事情を象徴する言葉として、「神は詳細に宿る」という表現が使われることがあります。構造の分解能が高ければ高いほど得られる情報も増えるからです。ただ現実には大きなシステムの高分解能の計算は難しく、最近粗視化シミュレーションがかなり行われるようになりました。しかし、それらの多くはソフトマター物理における粗視化（物質の本質をつかむための粗視化）とは異なり、必要悪という感覚で行われています。

タンパク質の立体構造に対する「神は詳細に宿る」考え方が常識となっている中、筆者は配列の物性分布の粗視化からゲノム配列の秩序を抽出するという研究を続けてきました。しかし、立体構造の粗視化はともかく、配列の物性分布の粗視化をして何か秩序が得られても、そもそも生物はそんなに単純ではないという見方をする人たちがほとんどでした（実は今もそうです）。ここで指摘しておきたいことは、ゲノム配列における一次元的な各種物性分布のゆらぎは、個々のタンパク質の詳細な立体構造のゆらぎに対応しているのではないということです。配列の物性分布のゆらぎは、むしろタンパク質集団における3次元構造の分布と対応すると考えるべきでしょう。新著の第3章、第9章などで具体的な解析の例を示したように、実際の生物系ビッグデータに対する解析では、今後配列の物性分布の粗視化が、生体システムの枠組みであるタンパク質集団の構造分布に対する有力な解析手法となると思います。ジグソーパズルでは、2次元の小さなピースを組み合わせることによって2次元の大きな絵を作るのですが、ゲノムでは配列のゆらぎでできた小さなピースを組み合わせ、全ゲノムの秩序が形成され、生物システムにおける部品の分布が形成されるというイメージになります。

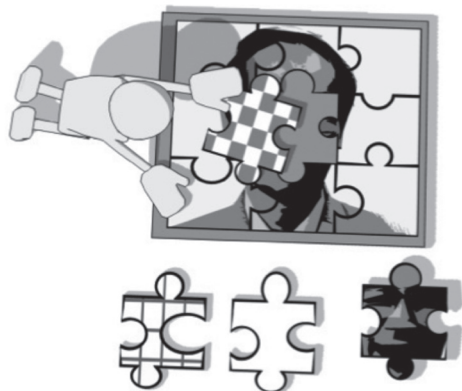


図3. 調和の取れたシステムでは、各ピースを見る見方と、合わせた全体を見る見方の両方が必要である

6. 表の遺伝暗号表と裏の遺伝暗号表

この報告書では、現在の生物科学の常識に対して多くの疑問を提起してきました。最後に遺伝暗号についての常識を考え直してみたいと思います。遺伝暗号表は、DNAの塩基配列からタンパク質のアミノ酸配列への変換（翻訳）ルールを示したものです。これは全ての生物に対して成り立つ強力なルールで、いわば生物の原理と言えるものです。従って、生物の分子的背景を議論している全ての生物科学の教科書は、このルールを記述しています。そのせいか遺伝暗号表は単なる2種類の文字配列系の変換表であるという考えが、常識化しているように思われます。もちろんこの常識は正しいのですが、文字配列系の変換表という見方を表の遺伝暗号表とすれば、アミノ酸配列の物性分布に対して体系的なゆらぎを積極的に発生させるという裏の遺伝暗号表も実は内包されているのです。

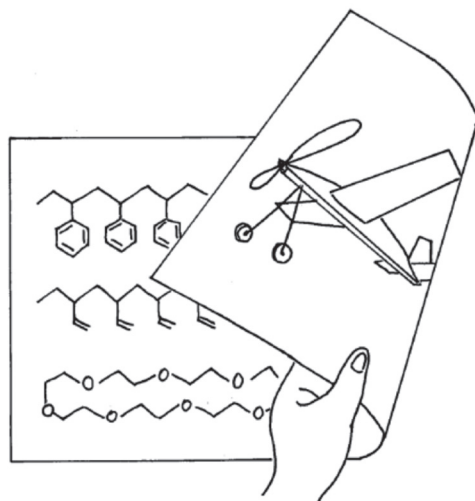


図4. 設計には材料の設計とシステム全体の設計が必要である。生物では、分子レベルの材料設計とシステムの両方が遺伝暗号表で設計されている

遺伝暗号表についてしっかり記述している生物科学の教科書では、表中のアミノ酸の配置が物性の上で大きく偏っているということをちゃんと指摘しています。例えば、3文字の塩基からなるコドンの2文字目がチミンとなっているアミノ酸はすべて疎水性の側鎖で特徴づけられているという事実があります。他にも、環状疎水性側鎖を持つアミノ酸が全て1文字目のチミンのグループに位置づけられているとか、正電荷は1文字目のC/Aかつ2文字目のA/Gにあり、負電荷は1文字目のGかつ2文字目のAの位置にあります。このように、アミノ酸の物性分布には、体系的な偏りが色々と存在しているのです（新著第3章）。これに対して、この事実の持つ生物学的な意味は謎だというのが多くの教科書の見解です。しかし、前節までに指摘したように、いくつかの常識を外し

てみると、遺伝暗号表が単なる2種類の文字配列系の変換表ではなく、色々なタイプのタンパク質のゲノム内分布を決める絶妙なアミノ酸配置になっているということが分ります。

4節で議論した「的のあるランダム変異」と、5節で議論した「配列空間での粗視化」を組み合わせると、裏の遺伝暗号表の意味を理解することができます。

個々のタンパク質の詳細な機能には、特定のアミノ酸の空間配置、あるいはそれを構成する特定の原子の配置などが非常に重要です。しかし、生物のシステム全体としては、どのようなタイプのタンパク質がどのくらいの割合で存在しているかというようなシステム構成の方がより重要だと考えられます。新著の第10章に記述したように、コドンの位置によるDNA塩基出現確率には体系的な偏りがあります。例えば、コドンの2文字目のチミンは比較的多く、かつゲノム全体にわたって一定になるように制御されています。これによって、ゲノムからできるアミノ酸配列における疎水性のゆらぎが制御されます。さらに疎水性のゆらぎの粗視化によって膜貫通領域が決まるので、ゲノムから作られるタンパク質中の膜タンパク質の割合が制御されることになります。実際、全遺伝子に対する膜タンパク質の割合は、生物種によらずほぼ一定（約1/4）となっています。このように、ゲノム配列におけるコドンの位置による塩基出現確率を制御するだけで、ゲノム全体における例えば膜タンパク質の割合を制御できるわけです。生物のシステム構成を決めるために、裏の遺伝暗号表（アミノ酸の物性配置とコドンの位置による塩基出現確率の偏りの組合せ）が非常に重要な役割を果たしているのです。

良く知られているように、遺伝暗号表の表側の意味は、個々の遺伝子の配列から個々のタンパク質のアミノ酸配列への変換です。これに対して、遺伝暗号表の裏の意味はゲノムの配列からアミノ酸配列の集団に変換したときに、タンパク質の特徴毎の分布を決めているというものです。裏の遺伝暗号表については、まだ十分研究が進んでいない状態ですが、今後ゲノムビッグデータの集積とともに解明が進むと考えられます。

7. 生物科学の常識の拡大へ

本報告では、生物科学についての多くの常識に対して、結果的に批判的な議論を展開することになりました。簡単にまとめると以下の通りです。(1) 現在は、配列のホモロジーの解析が常識的な解析法となっています。しかし、ホモロジー解析には死角があり、そこに生物の原理があると考えられます。(2) 全ゲノムを実験的に解析することは非常に容易になってきました。しかし、ゲノム配列全体に存在する秩序を解明する研究は遅れています。(3) ゲノム配列は大量のランダムな変異の

集積として形成されていて、変異は完全にランダムなプロセスだと考えられています。しかし、ゲノム配列の色々な特徴は、的のあるランダム変異によると考えると良く理解できます。(4) 生物が分子でできており、原子レベルできれいな立体構造を形成しているということが分っていて、生物の色々なプロセスはできるだけ詳細に調べるのが良いという常識があります。しかし、生命現象にはそれぞれ適切な粗視化の度合いがあり、解析もそれに合わせて行うことが重要です。特に、配列の物性分布の粗視化はゲノム配列の意味を理解するのに有効です。(5) 遺伝暗号表はDNA塩基配列からアミノ酸配列への変換ルールであり、全生物に成り立つ原理です。しかし、遺伝暗号表はそれだけのものではなく、全ゲノム中のタンパク質の分布を制御するという重要なルール、いわば裏の遺伝暗号表の原理が隠されているのです。

本報告で指摘した5つの暗黙裡の常識（偏見）は、現在の生物科学の基盤となる考え方で、お互い強く関係し合っています。そして、それらの常識は、次のように個々の遺伝子（タンパク質）の機能を中心としてつながっています。(タンパク質機能)⇔(ホモロジー解析)⇔(個々の遺伝子の解析)⇔(表の遺伝暗号表)⇔(立体構造の詳細な情報解析)。これに対して、本報告書で示した新しい考え方もお互い強く関係し合っています。そして、それらは次のように生物のシステム全体の秩序を中心としてつながっています。(生物システム全体の秩序)⇔(ホモロジーのない部分の物性分布の粗視化)⇔(裏の遺伝暗号表)⇔(的のあるランダム変異)⇔(ゲノムからの全タンパク質の分布)。現在の常識を一つ一つ個別に崩そうとすると、学問としての体系は脆弱なものになってしまいます。しかし、これら5つの常識（偏見）を一挙に崩し拡大すると、生物の生存戦略の体系が見えてくるのです。常識に囚われず最近得られるようになってきた



図5. トランプのゲームでは同じマークをそろえないと高いポイントは得られないが、生物科学の常識の革新でも複数の点で常識を一挙に拡大することで、生存戦略の体系が見えてくる。

生物系ビッグデータを解析すれば、生物における材料（配列）選択の原理、構造形成の原理、生物システム形成の原理、生物の設計図書き換えの原理などが明らかになってきます。そして、今回の研究課題がきっかけとなって、生物科学と物理科学が本当に融合されるようになれば、大変幸いです。

引用文献

- ¹⁾美宅成樹 著, モダンアプローチの生物科学, 共立出版, 2015年11月.

パラメータ制御可能な固体レーザーを目指して

植 田 憲 一*

Is it possible to control the parameters of solid state lasers?

Kenichi UEDA*



*植田憲一 客員フェロー

We need a novel concept on the solid state lasers in order to generate plane wave beams for coherent beam combining technique. The most serious problem of solid state lasers is a thermal lens, which introduces wave front distortion. A thermal lens compensation experiment in a hybrid laser of Nd:YVO₄ ($dn/dT > 0$) and Nd:SVAP ($dn/dT < 0$) was demonstrated. New laser ceramics Yb:CaF₂-LaF₃ laser was developed because the thermal lens effect should be several hundred times smaller than YAG. This is the first successful fluoride laser ceramics in the world. The scaling studies on the thermal lens in a thin disk laser design were carried out by thermal calculations for pulsed and CW pumping. Wave front correction by a ring heater control is possible to expand the thermal-lens-free area of a thin disk laser. Another potential of ring heater control is a spatial filtering effect. Some of the ideas were tested by 100 W-level Yb:LuAG thin disk laser experiments.

1. はじめに

固体レーザーの特性を調整して、レーザー作用に好適な条件を実現できれば、レーザーの特性が飛躍的に向上することは間違いない。そんなことができるだろうか。何とかして、固体レーザーのパラメータを制御可能にできないか、という課題に取り組んでいる。固体レーザー、つまり光学結晶のパラメータを制御可能にするなどという夢に将来を賭けるのは若手研究者にとってあまりに危険で、このような研究こそ年寄研究者に相応しいテーマといえよう。

Maimanが開発した最初のレーザーはルビー (Cr³⁺:Al₂O₃) レーザーであったが、その後、レーザーの世界は気体レーザー、液体レーザー、固体レーザーに広がり、各々の特長を活かしたレーザー装置が開発された。CO₂レーザーや紫外線を発生するエキシマレーザーのように、高出力、高効率な気体レーザーの特性は優秀であった。これらのレーザーが固体レーザーを凌駕していた時代が終わり、固体レーザーの時代になった。固体レーザーの特長は、他のレーザーに比べて、信頼性、安定性に優れていることで、レーザー装置の中身を熟知していなくても、いわばブラックボックス的に取り扱うことができる。このため産業応用などに急速に普及したといえる。同時に、Ti³⁺:sapphireレーザーが登場して、

フェムト秒パルスが発生できるようになった。PW (10¹⁵ W) の超高出力レーザーになると、広いバンド幅が必要なことからもっぱら固体レーザーが用いられ、大きな進歩を遂げている。これからの固体レーザーの励起源はランプからLDに移行する。問題はコストだけなので、ある日、分水嶺を超えて、高出力LDの大量生産が始まると、レーザーの世界はガラリと変わる。低コスト化が新たな固体レーザー需要を生み出すといった雪崩的な応用拡大が発生すると信じられている。そのためにも、現在の固体レーザーの問題を根本的に解決できる方向性を議論しておくことが重要である。

2. レーザー結晶の特長

固体レーザーには結晶レーザーとガラスレーザーがある。Table.1で比較したとおり、分光学的、熱的、機械的性質など物性的には圧倒的に結晶レーザーが優れている。問題は、元来が宝石であるレーザー結晶の問題は、Scalabilityと同時に、低価格で大量生産可能な生産技術がないことである。そのため、核融合用レーザーなど大口径が必要な高出力レーザーにはガラスレーザーを用いるしかなかった。この問題を解決したのは、我が国で開発された完全透明セラミックスである¹⁻³⁾。完全透明セラミックスの性能は2004年には単結晶を凌駕するまでに到達した⁴⁾。Glass-like fabricated polycrystalline materialであるレーザーセラミックの登場で、メートルサイズの結晶レーザーを大量生産することは現実的な課題となった。

2016年2月23日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー

科学技術振興機構さきがけ「光極限」研究総括

電気通信大学名誉教授、特任教授、理学博士

専門分野：量子エレクトロニクス、レーザー科学、レーザー核融合、重力波天文学

Table 1: Comparison of solid state lasers.

Crystal or Glass or Ceramics?			
 Ceramic laser: Glass-like fabricated crystal			
	Homogeneous line		Inhomogeneous line
	Nd:YAG crystal	Nd:YAG ceramics	Nd:phosphate glass
σ (cm ²)	○ 30×10 ⁻²⁰	○ 30×10 ⁻²⁰	× 4×10 ⁻²⁰
τ (μs)	○ 260	○ 260	○ 300
$\sigma\tau$ product (cm ² a)	○ 7.8×10 ⁻²³	○ 7.8×10 ⁻²³	× 1.2×10 ⁻²³
K (W/m K)	○ 12-13	○ 12-13	× 0.78
α (1/K)	○ 7.8×10 ⁻⁶	○ 7.8×10 ⁻⁶	× 7.6×10 ⁻⁶
Fracture limit (MPa)	○ 1.8	◎ 5.2	×
Thermal shock (W/m)	○ 790	◎ (2400)	× 140
Scalability (40 cm × 1 m)	× No	○ OK	◎ Easy
Mass production	× No	○ Possible	◎ Easy
Possible cost	× High	○ Medium	◎ Low

3. セラミックレーザー材料の発想原点

3-1 重力波検出用レーザーの開発

筆者は我が国のセラミック企業、神島化学と共同して、それまで人類史上に存在しなかった完全透明セラミックを開発した^{3,4)}。セラミックレーザーの開発の原点には2つのきっかけがあった。第1のきっかけは1991年に始まった重力波天文学の研究である。超新星SN1987の発生とともに、にわかに機運が盛り上がった重力波検出の研究、重点領域研究にレーザーの専門家として招聘された筆者は、重力波検出用大型レーザー干渉計の量子限界動作には少なくとも1 kWの量子限界高品質ビームが絶対条件であることを理解した。当時は10 W出力の固体レーザーであっても、空間モードが多モード化し、とても重力波アンテナ用光源とすることはできなかった。レーザー出力が大きくなればなるほど空間モードがガウス分布の単一モード化する方法はないものかと思案を重ね、Fig.1のように固体レーザーの内部にガウス形状利得分布を作ること考えた⁵⁾。利得分布を形成する方法は3つあり得る。1パス利得係数 g_0 は $g_0 = \sigma nL$ 、 σ は誘導放出断面積、 n は反転分布密度、 L は利得長である。 σ は一定だか

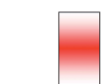
Request from Gravitational Wave Detection

KW, quantum limited beam

$$\text{Gain profiling } G = gL = \sigma nL$$

σ : constant
N: Pump & Doping
L: Active length

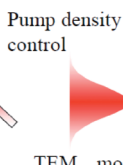
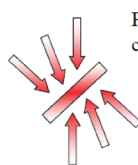
Doping control



Ceramic Laser



L-control



TEM₀₀ mode

Ceramic laser work started in 1991 for GW-measurement.

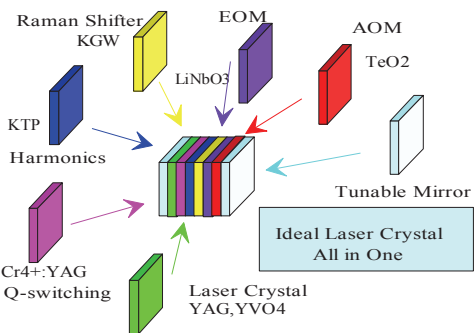
Fig. 1: Possibility of the gain-profile controlling.

ら、利得分布を制御するには、 n か L を制御するしかない。 L を制御するというはガウス形状の非球面レンズの挿入に相当するので論外であり、ドーピング制御か、励起密度制御の選択となる。しかし、単結晶成長の中で、必要な部分に任意の濃度分布を作るとは原理的に困難である。しかし、一旦、粉体を小説して結晶に焼成するセラミック技術では、任意の濃度分布を形成することが原理的に可能だと考え、神島化学と共同研究を開始した。

3-2 理想的レーザー材料についての考察

第2のきっかけは1997年、バブル崩壊の影響で神島化学との共同研究を中断していた時期だった。この時、ノボシビルスクで開催されたMPLPという国際シンポジウムで、最終日に中心メンバーによるRound Table Discussionが行われた。各自、OHP 1枚に将来の研究方向について発表するように要請された。この会議には多くの光学結晶の世界的な研究者が集まっており、ちょうど、この年のホットな話題は、Self Doubling Laser Crystalなどで、レーザー材料そのものの内部で波長変換も可能な結晶が発表された。欧米の研究者がその方向を打ち出すと推理した筆者は、材料研究者の立場ではなく、固体レーザー研究者の立場を代表して意見を出すことを求められた。その際に筆者が用いた図がFig.2である⁶⁾。

What is the ideal laser crystals?



Round Table Discussion in MPLP 1997

Fig. 2: What is an ideal laser crystal in future?

筆者の意見は以下のとおり。確かにレーザー結晶そのもので高調波発生やラマンシフトによって高効率に波長変換をすることは従来の固体レーザーの枠を超えた画期的な技術である。しかし、レーザーに必要な機能は波長変換だけではない。Fig.2に示したように、高効率レーザー発振、Qスイッチによる短パルス化、高調波、誘導ラマン散乱による波長変換、電気光学効果や光音響効果による光変調、さらには反射率の電気制御など、制御すべきたくさんの機能、パラメータが存在する。それらを全て一つの素子で実現してこそ、本当の理想的なレーザー結晶といえる。もちろん、これらの要素には互いに

矛盾する性質が必要で単結晶で実現することは不可能で、各々に適した結晶を複合させたハイブリッド結晶が必要になる。一つの結晶に複数の機能を出現させた場合に比べて、各々の機能で最大の能力を持つ結晶を組み合わせるほうが、優れた性能を発揮できるという考えの反映でもあった。

3-3 ハイブリッドレーザー材料の構想

単一の機能に限定すれば、その実現は比較的用意になる。Fig.3は dn/dT が正負の材料を積み重ねた場合の熱レンズフリーのレーザー材料を示す。複屈折材料も波長板を挟んで積み重ねれば、波面の位相歪みを補正できるようになる。第2高調波発生のための擬似位相整合技術と似た考えだといえる。光学材料の光学長の温度特性は屈折率の温度特性 dn/dT と光学材料の線膨張 α の影響を同時に受けるので、

$$\frac{dS}{dT} = l \frac{dn}{dT} + (n-1) \frac{dl}{dT} \quad (1)$$

となる。ほとんどの物質では温度が上昇すると膨張するので、アサーマル、すなわち熱の影響を受けない光学レンズなどを設計する場合には、 $dn/dT < 0$ である材料を組み合わせる必要がある。

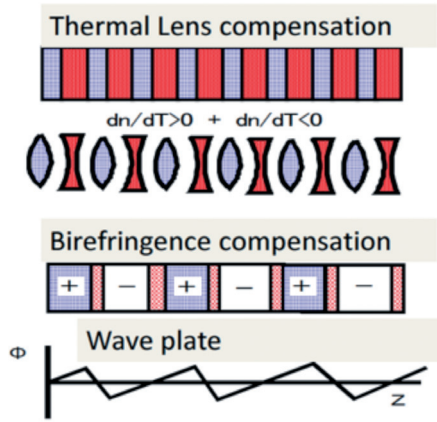


Fig. 3: Thermal lens and birefringence compensation by combined active media.

典型的な光学材料の dn/dT と線膨張係数をTable 2にまとめた。

Table 2の上半分は $dn/dT > 0$ で、下半分には $dn/dT < 0$ な材料を示した。式(1)に示したとおり、屈折率の温度変化と材料膨張の加算で光学長の変化は加算されるので、 $dn/dT > 0$ な材料はますます熱による光学長の変化は大きくなる。一方、 $dn/dT < 0$ な材料の場合、両者の影響は互いに逆方向に働く。そのため、 CaF_2 や SrF_2 などの熱レンズ効果はYAG結晶などの数100分の1となり、熱レンズ効果は大いに軽減される。さらに熱レンズ効果が凹レンズ型となるため、熱レンズ起因のビーム集光、光

Table 2: dn/dT and thermal expansion of optical materials

Material	dn/dT $\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$	Thermal Conductivity $\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$
Silica glass	10	0.52
Al_2O_3	13	8.4
BK7 glass	2.4	7.1
MgF_2	2.3/1.7	13.7/8.5
ZnSe	61	7.8
YAG	9.1	7.8
CaF_2	-10.6	18.85
SrF_2	-12	19.2
LiF_2	-12.7	37
NaCl	-36	44
KBr	-40.83	43

学損傷が発生しなくなる。このため、フッ化物結晶を超高出力レーザーに用いることは重要な方向である。ただし、これまでのところ、フッ化物結晶の大型、高品質な材料作成が困難であった。

3-4 Nd:YVO₄/Nd:SVAP レーザーによる実験

筆者は実際に上記アイデアの検証実験を計画した^{7,8)}。Nd:YVO₄ ($dn/dT > 0$) と Nd:SVAP ($\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$) ($dn/dT < 0$) という2種類の結晶を単一のレーザー共振器に挿入し、半導体レーザー励起で発振させた。2つのレーザー結晶は単に dn/dT の符号が異なるだけではなく、吸収波長、蛍光波長が異なり、同時に複屈折を持っているので、励起用LDを温度制御することで、どちらか一方だけ、または両者が互いに光結合をした状態でレーザー発振させることができ、Combined Active Mediaと呼ぶべき状態を実現できた。

同じNdイオンを添加しても、結晶場の違いから吸収スペクトル、発光スペクトルの双方とも、Fig.4(a), (b)のようにNd:SVAPの方がNd:YVO₄より僅かに長波長側にシフトする。励起用波長を温度制御によって長波長にシフトさせていくと、最初はNd:YVO₄が励起光を吸収、レーザー発振をする。その後、徐々に両方の結晶で吸収、利得を獲得するようになって、その後は主としてNd:SVAPが寄与した動作を行うようになる。この間、励起パワーはほぼ一定なので、総合出力を見ると、Fig.4(c)のように中心部で僅かに凹みが観測されるものの、 $805 \text{ nm} < \lambda_p < 809 \text{ nm}$ の励起波長範囲でレーザー出力は一定であった。その一方、レーザービームのビーム広がり角を測定すると、ちょうど、 $\lambda_p \approx 806 \text{ nm}$ 近傍、すなわちNd:YVO₄とNd:SVAPが等しい寄与をする条件で、ビーム広がり角は最小となった。総合利得が一定の条件でビーム広がり角が極小になっている。これはCombined Active Mediaを構成するレーザー結晶の熱レンズ効果が互いに相殺して、レーザー共振器に最適適合したことを意味している。Fig.4(c)において $\lambda_p < 805 \text{ nm}$, $\lambda_p > 809 \text{ nm}$ の励起でビーム広がり角が減少するのは、

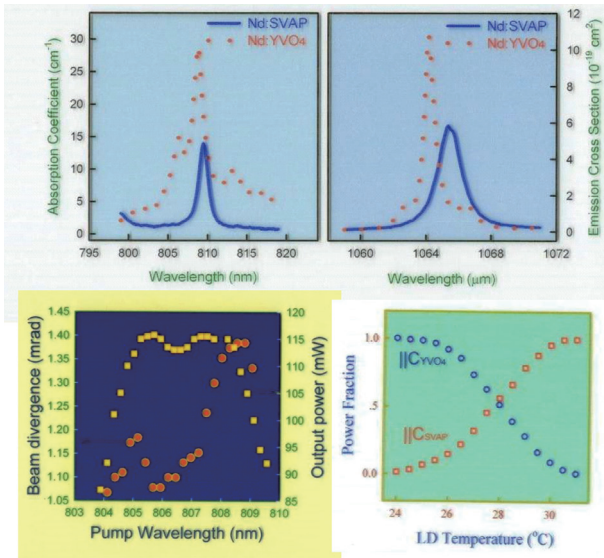


Fig. 4: Characteristics of Nd:YVO₄/Nd:SVAP combined active media laser, (a) absorption spectra, (b) emission spectra, (c) beam divergence and output power vs pump wavelength, and (d) polarization control by LD temperature.

出力が減少している通り、利得低下の影響である。この場合、励起波長を変化させることで、熱レンズ効果が原理的に制御できた。

ハイブリッド結晶レーザーの特性制御の例として、発振偏光面の制御を行ったものがFig. 4(d)である。この場合、Nd:YVO₄とNd:SVAPの結晶軸を直交させてあり、励起用LDの動作温度を変化させ、励起波長を掃引したところ、ハイブリッドレーザーの出力の偏光面はFig. 4(d)の通り、Nd:YVO₄からNd:SVAPへと正弦波的に変化した。この間、出力は一定なので、この結果は直線偏光のまま偏光面が回転したことを意味している。ハイブリッドレーザーにおけるレーザーの機能制御の実証例といえる。

3-5 Yb:CaF₂-LaF₃セラミックレーザー

前述のように、CaF₂は $dn/dT < 0$ であり、結晶の熱膨張と相殺することで、YAGレーザーなどに比べて熱レンズ効果が数100分の1と小さい。CaF₂に代表されるフッ化物結晶のセラミックス化はこれまで困難であったが、2015年には2つの成功例が発表された。第1の研究はフランスのMortier等による研究で、ナノ粒子製法からフォーミング過程に工夫をこらせることで、単結晶に匹敵する高効率発振（42.7%スロープ効率）を実現した⁹⁾。一方、筆者らはCaF₂-LaF₃セラミックスで3.76 W出力と>73%のスロープ効率を別個に達成した。この研究は2005年に同じくLCS会議で報告した研究の延長にあり、地道な研究が実を結び始めたといえる。これは民間企業との共同研究の成果で、研究開始から10年を経過して、全く新しい手法の開発に成功した。当初、Eu:CaF₂セラミックの開発から着手したが、CaF₂は多くの対称群を

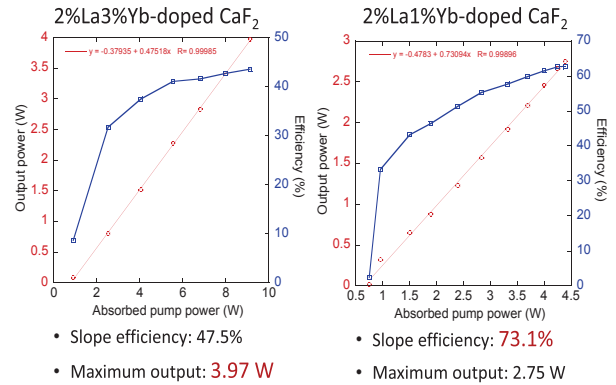


Fig. 5: High power and high efficiency output of Yb-doped CaF₂-LaF₃ ceramic lasers.

持つ結晶であり、Euイオン濃度が0.1%から3%に変わると、原子価がEu²⁺からEu³⁺に変わり、吸収、発光スペクトルが変化する結果を得た¹¹⁾。純粋なCaF₂結晶中では、希土類が入り込むサイトは2価のCaサイトのみであり、3価の希土類イオンが入り込むには無理があるからである。電荷補償と同時に、結晶の構造変化を考える必要がある。当然、Yb添加でも添加イオンを受け入れるためのクラスタリングのために結晶構造が微妙に変化する難しい材料であり、安定なCaF₂セラミックスの開発が難航した。この問題を、CaF₂-LaF₃セラミックを開発することで、安定で非常に高い内部量子効率のレーザー材料の開発に成功したものである。Mortierらの方法は、純粋なCaF₂セラミックスだと主張しているが、未だ製法については完全公開しておらず、次回、フランスで開催されるLCS2016で集中討論することになっている。両者とも、フッ化物セラミック製造を可能にした初めての技術で、その生成過程の解明と同時に、レーザーとしての発展が期待されている。さらにLaF₃の結晶構造への関与の条件によっては、ガラス材料と同じように、CaF₂の屈折率に影響を与え、結晶のパラメータ制御に道を開く可能性を期待している。

4. 熱レンズ効果のダイナミックな解析

4-1 結晶は光に対してソフトな系である

前節までは、重力波研究に始まり、理想レーザー結晶の在り方という概念的な研究から、レーザー材料そのものに熱レンズフリー特性を実現するための研究を紹介した。気体、液体、ガラス（固溶体）のような材料では、異なる性質を持った材料を混ぜ合わせることで、中間的な性質を生み出すことが可能で、材料調製ができる。一方、結晶は硬い系でこのような混合手法は使えない。その一方、局所的な圧力で複屈折が生じる光弾性に見るように、透明固体材料自身は光に対しては柔らかい系でもある。局所的物性値で特性が決定される電子結晶に比べて光学結晶は柔らかいのである。Fig. 6のような光弾性

は製造時の冷却の不均一性を保存することでも出現する。当然、透明光学材料に不均一な加熱をした場合、内部の温度分布に応じた屈折率分布が熱レンズ効果をレーザー増幅媒質中に生じることが避けられない。

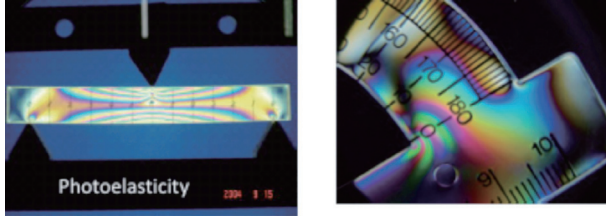


Fig. 6: Optical Material is soft for wave front distortion.

多結晶体からなるレーザーセラミックでは光学的に等方なYAGのような結晶が用いられる。しかし、これらの結晶も熱伝導の点では異方性を持っており、構成する単結晶ごとに異なった熱複屈折を誘起する。これらはグレインサイズ、すなわち構成単結晶サイズの関数であり、グレインサイズが極小になればガラスと同様に光学的均質性が高まる。レーザー結晶には短時間に大きな励起エネルギーが注入されるので、レーザー材料のダイナミックな特性解析には熱流の時間発展を含む解析が必要である。

4-2 Yb:LuAG Thin Disk Laserの実験

筆者が1991年に定式化したFig.7の冷却拡大則^{5,12)}を適用すると、Thin Disk Laser¹³⁾は薄ければ薄いほど冷却効率が増すが、薄い媒質を利用するには必然的にYb添加濃度を上げざるを得ない。レーザー増幅のためには同じだけの励起密度が必要だからである。一方、最も開発が進んだYb:YAG結晶では、Ybの添加濃度が上がると熱伝導係数が低下する問題がある。これは置換されるYbとYの原子サイズが異なるために、受け入れるYAG結晶に大きな歪を与えるためである。今回、Yb添加でも熱伝導の低下がないYb:LuAGのセラミック化に成功し実験を行った。

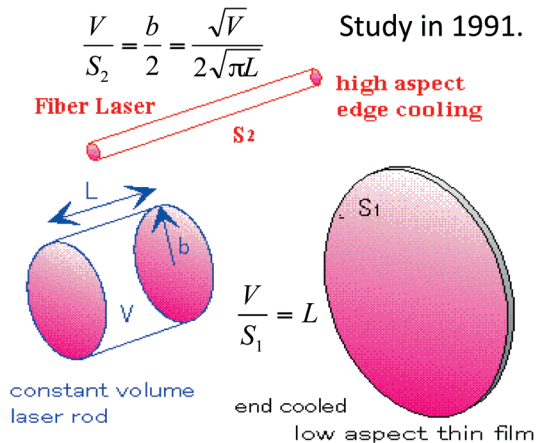


Fig. 7: Cooling scaling of solid state lasers.

実験配置図をFig.8に示す。Yb 10%添加、厚さ200 mmのYb:LuAGセラミックを波長940 nmのファイバー結合型半導体レーザー (LD) で24パスで励起し、最大励起密度3.7 kW/cm²を実現した。Fig.9に示したとおり、多モード発振で、CW出力101 W、スロープ効率64%を達成し、Yb:LuAGセラミックの高品質性を実証した¹⁴⁾。ただし、多モード発振の場合、測定されたビーム品質は24<M²<30と悪く、コヒーレントビーム加算に用いることはできない。これこそ、熱レンズ効果の問題点で、空間的単一モード動作のために解決しなければいけない。

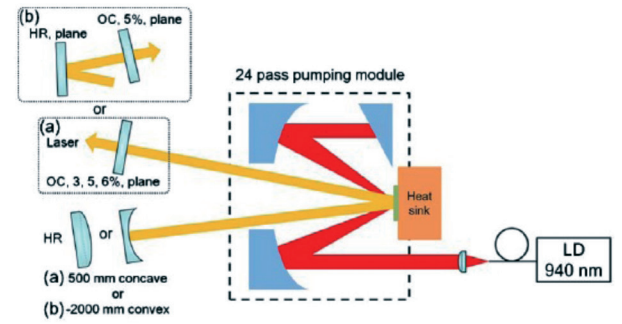


Fig. 8: Setup of a 24-pass-pumping Yb:LuAG thin disk laser for (a) multi-mode and (b) TEA₀₀ mode operation.

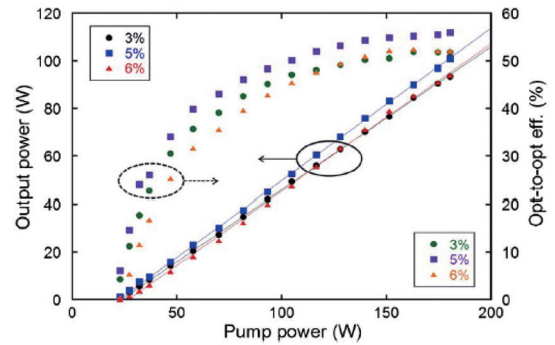


Fig. 9: Multi-mode output and efficiency of Yb:LuAG ceramic lasers for output coupling 3%, 5% and 6%.

次に、単一モード発振を実現するため、Fig.8(b)の光学系を挿入した。これによりThin Disk上のモード体積を拡大し、励起部分の直径がV型光共振器のモード直径の8割になるように調整した。この場合、励起部とレーザー発振体積の体積整合率は0.8²=0.64である。得られた結果はFig.10の通りで、きれいで安定な単一モードでレーザー発振するが、レーザー出力は49 Wと半減し、光・光効率も30%と低下した。これはモード整合比が0.64と低いためである。

セラミックレーザーの問題点の一つとして、熱複屈折による偏光損失が挙げられてきた¹⁵⁾。光学的に等方な立方晶系結晶も一定の温度勾配の中では熱複屈折を生じるが、ランダムに配列したグレイン結晶は各々、複屈折の発生軸が異なる。そのため、透過レーザー光の偏光度が

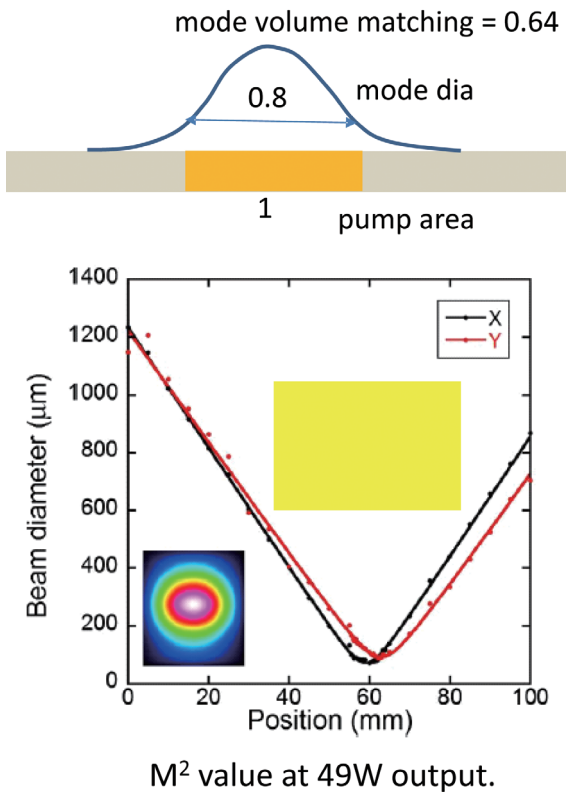


Fig. 10: TEM₀₀ mode operation of Yb:LuAG ceramic laser by 80% area pumping.

低下し、熱複屈折による損失が発生することが、セラミックレーザー材料の問題とされた。この問題はグレインサイズを微小化することで解決できる。一方、グレインサイズを微小化しながら、散乱損失を極小に抑えるのには、技術蓄積が必要である。今回作成したYb:LuAGはグレインサイズが平均3μmと小さい。このため、励起強度を変化させながら偏光度を計測すると、Fig.11に見る通り、99.5%の偏光純度を持ち、ブリュスター板の挿入による出力低下3%から計算された熱複屈折由来の損失はわずか1パス当たり0.15%と無視できる値であった。このことから、微細グレイン型のセラミックスでは

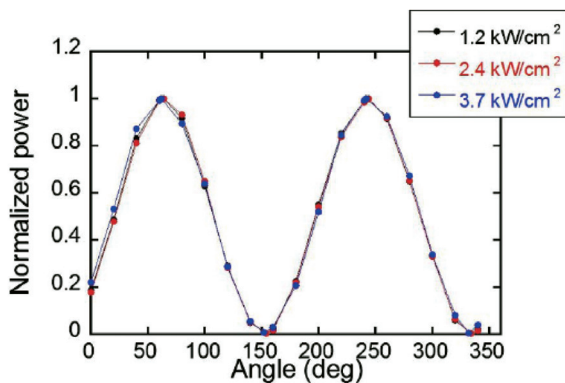


Fig. 11: Polarization purity of Yb:LuAG thin disk laser with 3 micron grain size.

当初心配された熱複屈折効果は無視できるくらい小さいことが実証された。

4-3 熱伝導方程式

筆者が1991年にFig.7で指摘したように、固体レーザーの高出力化を支配する冷却の拡大則は体積と冷却表面積の比で決まるので、ファイバーレーザーとThin Disk laserが究極の形とならざるをえない。当時は必ずしもすぐに受け入れられたわけではなかったが、その後のレーザー技術の発展はまさにそのとおりとなった。単純な原理ほど逃れられない。Thin disk Laserの場合、励起とレーザー発振はいずれもDiskに対して中心対称で行うので、熱伝導方程式も以下のように軸対称を仮定することが可能となる。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

ここで、 ρ は密度、 C_p は比熱、 α は熱伝導係数、 T は局所温度、 r 、 z は円筒座標系を表す。

超高出力レーザーに向けてコヒーレント加算技術にシフトしつつあるパルス励起について、熱レンズ効果のダイナミクスを計算した。Fig.12に示す通り、Ybの上準位寿命1 msと等しいパルス幅を持ったLD励起は、励起エネルギーを時間積分した反転分布料を生み出すと同時に、脱励起によってレーザー媒質の温度上昇をもたらす。温度上昇は励起終了後も上準位分布が存在する限り

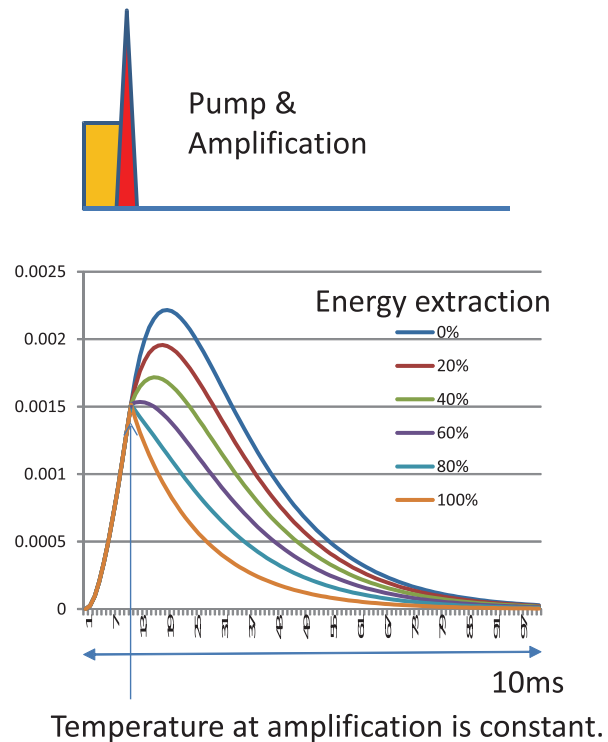


Fig. 12: Temporal characteristics of thermal lensing phase shift vs pump heating as a function of energy depletion by laser amplification.

継続して、Fig.8のようにレーザー増幅がない場合は励起時間の2倍程度、2 msで温度最大になり、その後も8 msまで加熱され続けている。レーザー媒質の冷却曲線はレーザー増幅によるエネルギー引き出しの関数であり、パワー増幅器の高効率動作条件は $\eta_{ext}=0.8$ が典型例である。引き出し効率が高い場合は、励起時間の終了時に温度は最高となる。この結果から、繰り返し動作時の温度の積分効果は20 Hz以上の場合に考慮する必要となる。

4-4 熱レンズフリーに向けた提案

ELI, ICAN, IZESTなど欧州の超高出力レーザー研究に協力する中で、各種のアドバイスを与えることを要求され、国際シンポジウムの中で発表してきた。その代表例をFig.13に示した。(a)はThin Diskの概念そのもので、薄くなればなるほど、軸方向冷却が支配的になるので、熱レンズ効果が減少する。(b)は2012年、CERNで開催したICAN kickoff meeting¹⁶⁾で提案したリングヒーターによる熱レンズ補正、(c)はFNP2013¹⁾およびMPLP2013¹⁷⁾で開示、議論した側面の熱遮蔽によって熱レンズ効果を抑制するという概念である。これらを通じて議論したことは、通常、高効率冷却を目標としてデザインされてきた歴史を転換して、均一温度を達成することを中心原理に据えるパラダイムシフトの必要性であった。これらの概念について、熱伝導方程式で温度分布を計算し温度分布の時間発展を検討することを行った。

4-5 全面励起端面冷却

ディスク全面を励起し、側面を熱絶縁した場合は、均一加熱で冷却は完全な軸方向1次元となるのでFig.13に示す通り、完全な熱レンズフリーの固体レーザーが実現する。ディスク内の温度勾配を見せるために、Fig.14では厚み方向を規格化して表現している。薄いディスクでは励起密度が高くなるので、温度そのものは高くなる、この方式の問題はレーザービームの外側まで励起するため、レーザー発振や増幅の効率そのものが減少してしまう。周辺部を励起したエネルギーがもっぱら熱レンズを補償するためだけに使われることになる。

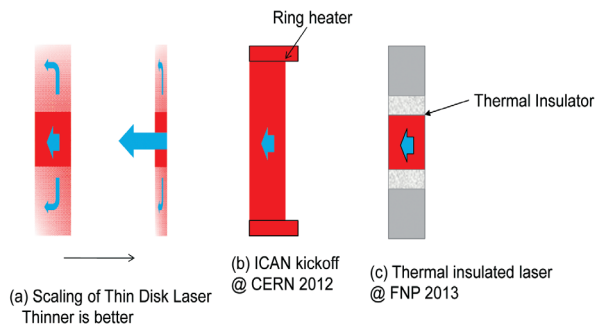


Fig. 13: Our proposals on thermal-lens-free thin disk laser in the European symposiums.

(a) thin disk laser concept, (b) thermal lens compensation by a ring heater, (c) thermal insulated disk laser.

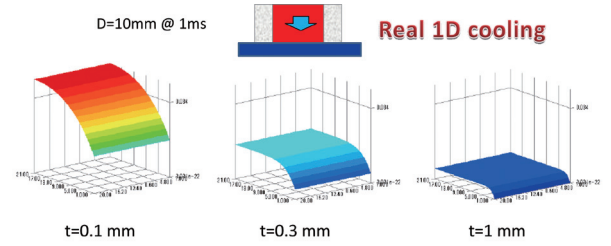


Fig. 14: Temperature profile of thermally insulated disk lasers.

4-6 中心部励起Thin Disk Laser

実情に即した熱分布を計算するためには、ディスクの中心部1/2を励起領域とし、温度分布を計算する。光の位相シフト量は光軸方向の積分温度に比例するので、軽方向の温度分布関数を解析することで熱レンズ効果を定量的に評価する。1 msの励起時間が終了した直後では軽方向への熱拡散の影響は軽微で、励起分布と同様の分布をしている。パルス励起レーザーの場合、励起部と非励起部の間に発生する大きな温度差が大きな熱レンズを発生させている。励起期間中に発生する熱レンズは、冷却過程で生じるのではなく、加熱の不均一性から発生しており、熱拡散などによる緩和効果は期待できない。この場合、熱レンズの大きさを決めているのは、1 msの励起期間中の加熱/冷却能力の差で決定される。ディスクの厚みを変えた計算結果をまとめるとFig.16となる。冷却効果が高密度励起を凌駕し、Thin Disk Laserの真価が発揮されるのは、 $T_{max} \propto t$, $TL \propto t^2$ の条件が満足される場合であるが、厚みが10 mmでは現実的でない。通常の

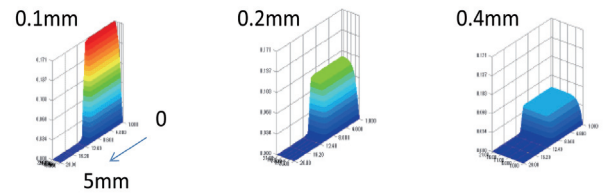


Fig. 15: Temperature distribution of Yb:YAG disk laser after 1 ms pumping vs disk thickness.

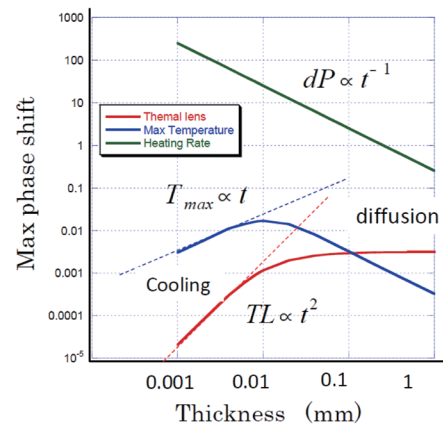


Fig. 16: Maximum phase shift vs thickness of Yb:YAG thin disk laser.

Thin Disk Laser条件, $t > 0.1$ mmでは熱入力密度は $dP \propto t^{-1}$ と厚みに反比例して減少し, それに伴い最高温度 T_{max} は減少するが, 熱レンズ TL はほぼ一定である. 単純に厚さを薄くしていけば冷却効率が上がり, 熱レンズ効果が軽減されることはないことがわかる.

4-7 誘電体多層膜ミラーによる限界

Thin Disk Laserでは冷却面との間に高反射ミラーを配置することが不可欠である. Active Mirrorと呼ばれる所以である. レーザーに用いる高反射ミラーは誘電体多層膜でYAG結晶に比べて1桁熱伝導が悪い. 誘電体多層膜ミラーの効果を含めた熱分布計算を行うとFig.17となり, ちょうどYAGレーザー結晶 $50\mu\text{m}$ に相当する熱抵抗が発生し, その分がオフセットとなることがわかる. この結果, 薄さを求めてますます高濃度, 薄いThin Disk Laserを開発する傾向が強まっているが, 薄さの限界は $100\mu\text{m}$ が限界であることが判明した.

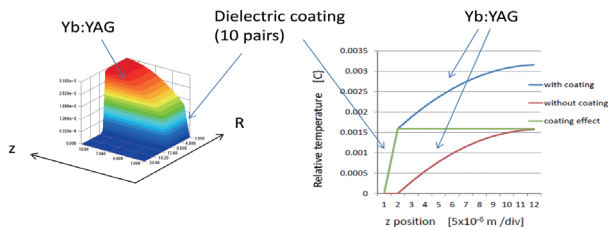


Fig. 17: Thermal resistance effect of backside high reflection coating.

4-8 リングヒーターによる熱レンズ補正

励起時間中に発生する過渡的熱レンズ効果を補正することは困難であるが, CW発振や高繰り返しパルス発振の場合, 熱レンズ効果は定常的熱分布で決定されるようになる. 定常的熱分布の計算には有限要素法が利用できる. 欧州の超高強度レーザー開発がスタートしたICAN Kickoff会議で筆者が提案したリングヒーターによる熱レンズ補正について, 定量的な数値計算を行った.

Fig.18に示した結果は $D=10$ mm, $t=2$ mmの端面冷却ディスクレーザーで端面冷却面積は7 mmの場合である. 中心部5 mmを均一励起した場合, 厚さが2 mmあるので, 定常的な熱分布としては径方向熱拡散の影響もあってガウス型になる. Fig.17に示した位相差の曲線は光軸方向に積分した結果の差を表現している.

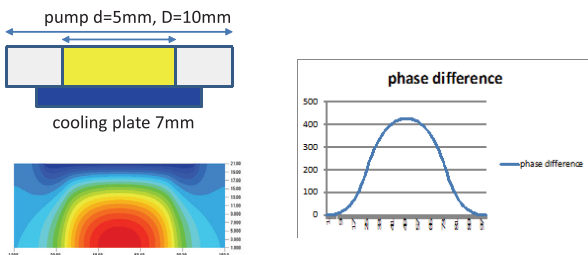


Fig. 18: Temperature distribution without ring heater: $D=10$ mm and $t=2$ mm.

同じ励起条件にディスクエッジ表面にコーティングしたリング状ヒーターを加熱して, 純粹の加熱を行って, 中心部分の温度分布がどの程度平坦にできるか検討してみた.

リングヒーター加熱によってディスクレーザー透過光の波面歪がどのように変化するかを計算したものがFig.19である. エッジ表面に設置したリングヒーターを加熱すると, リングヒーターからの加熱が熱のバリアを形成し, Fig.13に示したような側面の熱絶縁と同様の効果をもたらすことから, 中心部分(直径30 mm)に非常に平坦な熱分布を形成することができる. 励起部分 $d=20$ mmに比べて2.25倍大きな面積で熱レンズフリーな増幅が可能になる. この場合, レーザー発振器を例に取れば, 励起半径が共振器モード半径の67%の条件で熱レンズフリーのレーザー発振が可能になるという計算結果である.

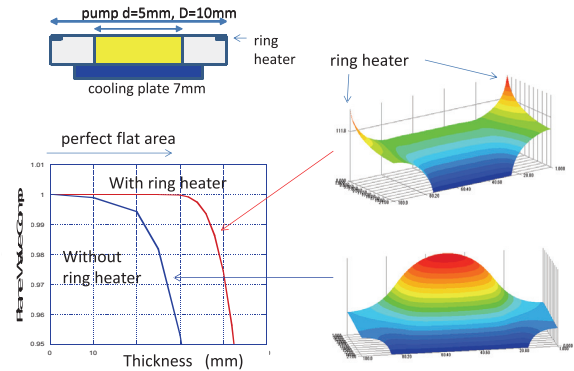


Fig. 19: Wave front correction by ring heater on the Yb:YAG thin disk laser.

リングヒーターによる熱レンズ補正効果は, Fig.20に見るようにある程度厚みのあるディスクレーザーのほうが効果的となる. 光の位相差を示したグラフにあるように, 中心加熱の熱拡散をちょうど打ち消すような条件が

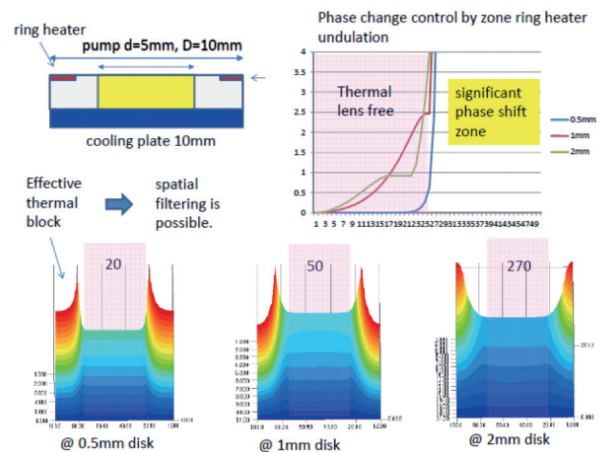


Fig. 20: Thickness dependence of ring heater correction effect. Thermal block by ring heater works as an effective spatial filter.

厚さ2 mmには存在して、中心部分の熱レンズ効果はほとんどゼロとすることができる。さらにこの結果から導かれる事実は、リングヒーターによる熱障壁は非常に高い温度勾配を形成している。外に向かって温度が急激に情報している部分の熱レンズは $dn/dT > 0$ な物質では凹レンズ効果をリング状に発生させている。これはレーザー媒質の内部に空間フィルターを形成していることに相当し、同じ物質内に形成された連続的な屈折率変化を持った空間フィルターはレーザー増幅器にとって理想的である。中心部分の熱レンズを補正するとともに、高次モードを効果的に除去する空間フィルターが発生することは高出力レーザーにとって非常に有利な条件だといえる。

4-9 Yb:LuAG thin disk laser実験結果の分析

前節で議論した熱レンズ補正と関連付けて4-2に示したYb:LuAG thin disk laserの実験結果を改めて分析する。

4-2ではレーザー発振モード半径の80%を励起することでTEM₀₀モード発振をさせ、高品質ビームを得た。この実験条件を前節の計算手法で温度分布を計算する。

0.2 mm厚のディスクレーザーの定常的温度分布はFig.21の通りで、半径25 mmの励起に対して、レーザーのモード体積20 mmの範囲内では、平坦な温度部分が多い。この温度分布から軸方向の位相シフトを計算し、その曲線をフーリエ解析することで完全平面波の成分の大きさを計算できる。実験条件のモード半径の80%を励起した場合、モード体積内の平面波成分は99%以上となり、安定なTEM₀₀モード発振をすることが保証された。しかし、モードマッチング係数は64%であり、モード体積外の励起光はTEM₀₀モード発振に寄与できなかったため、出力はマルチモード発振から半減した。何らかの方法で熱レンズが補正できれば、100 W以上のCW発振が可能であることは明白となった。

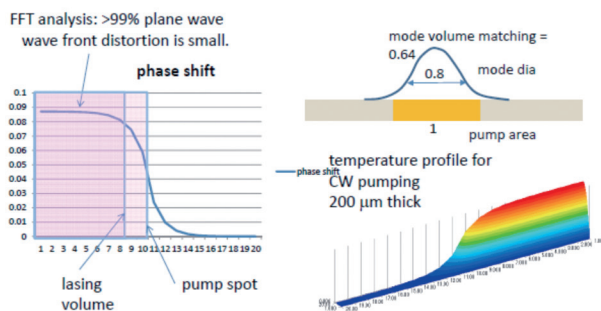


Fig. 21: Temperature distribution of Yb:LuAG of 0.2 mm thickness. Pump to lasing volume is 64%.

5. 高速回転型Thin Disk Laser

固定されたレーザー媒質を熱伝導だけで冷却しようとする場合、先に述べた熱伝導方程式から求まる $T_{1/10}(t)$ (温度が1/10になる時定数)はTable 3のようになり、最

も薄い100 μmディスクの場合でも3.55 msとYb³⁺イオンの励起寿命1 msの3倍以上もある。このためThin Disk Laserの薄さを極めたとしても、励起入力を超える冷却能力を生み出すことは不可能だという結論になった。一方、高繰り返し動作、高平均出力条件で熱レンズフリーのビーム出力が必要なことは変わらない。これまでの加熱冷却過程の検討の結果、単純な熱伝導だけでは熱レンズフリー固体レーザーにはならないことから、高速回転型のThin Disk Laserが必要だという結論となる。

Table 3: Temperature decay time vs disk thickness

Thickness [mm]	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
T1/10 [ms]	3.55	11.1	22.7	39.8	57.2

このアイデアはエクサワットレーザーを目指した欧州プロジェクト IZESTの発足記念シンポジウムをグラスゴーで開催した時に、筆者が提案したものである¹⁹⁾。翌年にノーベル物理学賞を受賞するビッグス先生を基調講演者に迎え、超高出力レーザーによる真空の破壊、物質生成からレーザーを用いた高エネルギー物理を開拓しようとする IZESTプログラムは現在より1000倍以上も高いピークパワーを高い繰り返しで発生させようという計画で、コヒーレント加算技術が不可欠となる。固体レーザーでコヒーレント加算可能なレーザーの概念を提案するように求められた筆者がシンポジウムに提案したものが、“レーザー発振するハードディスク (HD) ドライブ”というものである。パソコンの記憶素子としてハイテクノロジーの集積デバイスとなっているHDのプラットフォームは、Thin Disk Laserと同等の薄さ、光学精度を持ったセラミックスであり、これをレーザーセラミックスに交換することで、透過型Thin Disk Laserの新しい形を生み出すことができる。17200 rpmで回転するセラミックレーザーの冷却能率は、加熱領域と冷却領域を高速回転で分離することにより、理論的には1600倍の冷却効率を獲得できることを導いた。今年度の熱伝導解析を通じて、Thin Disk Laserの薄さはすでに限界に達し



Fig. 22: Lasing hard disk drive, future solid state lasers for coherent beam combining.

たことを示したので、次世代の固体レーザーの方向は Lasing HD の方向にあることが改めて確認された。

6. ま と め

定められたパラメータで安定動作することが特長の固体レーザー、中でも結晶レーザーのパラメータを制御したいという夢を目指した研究を行っている。本報告では、複数の異なった特性をもつレーザー結晶をレーザー増幅相互作用で結合して、熱レンズ効果を相殺する Nd:YVO₄・Nd:SVAP ハイブリッドレーザー、 $dn/dT < 0$ で熱膨張効果を相殺する Yb:CaF₂・LaF₃ セラミックレーザーの開発、さらに高い冷却能力を持つ Thin Disk Laser の熱解析を通じて、筆者が提案してきた新しい概念、側面断熱やリングヒーターによる熱障壁による熱レンズ効果抑制効果について計算機シミュレーションを行った。その結果、熱レンズ効果を数 100 分の 1 まで減少させる可能性を持った新しいセラミックレーザー材料 Yb:CaF₂・LaF₃ の開発に成功した。この材料の本当の結晶構造や各種物性については、今だ不明なところが多く、来年以降の研究に期待する。同時に、従来の Thin Disk Laser の概念については、パルス励起期間中の付近いつ励起に起因する熱レンズ効果は、単純な熱伝導冷却の原理的な限界に達したことが判明し、これ以上の冷却効率の向上には加熱媒質の移動冷却が必要になるという結論になった。ただし、CW 励起の条件では、リングヒーター加熱による中心部分の熱レンズ補正効果が示された。いずれもこれまで試されたことのないアイデアであり、さらなる検討が必要だが、このような積極的制御技術の導入が必要な段階に固体レーザー技術が達したことを反映している。

参 考 文 献

- [1] M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki, T. Yanagitani, *J. Appl. Phys.*, **69**, 3709 (1991).
- [2] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033 (1995).
- [3] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, Ch. Li, J. Xu, K. Ueda, A. Kaminskii, H. Yagi, T. Yanagitani, *Appl. Phys. B*, **71**, 469 (2000).
- [4] 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).
- [5] 植田憲一, 高安定レーザーの高出力化とその問題点, 重力波天文学シンポジウム「重力波天文学とその周辺」, pp. 18-38 (1991).
- [6] K. Ueda, Round Table Session, MPLP 1997, Novosibirsk, Russia, July **30**, 1997.
- [7] J. Song, D. Shen, A. Liu, Ch. Li, N. Kim, K. Ueda, *Appl. Opt.*, **38**, 5158 (1999).
- [8] D. Shen, J. Song, Ch. Li, S. Tam, N. S. Kim, K. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L468 (2000).
- [9] P. Aballea, A. Suganuma, F. Druon, J. Hostalrich, P. Georges, P. Gredin, M. Mortier, *Optica*, **2**, 288 (2015).
- [10] S. Kitajima, Y. Higashi, H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, Y. Ezura, H. Ishizawa, LCS 2015, Xuzhou, China, Dec. 4, 2015.
- [11] P. Samuel, H. Ishizawa, Y. Ezura, K. Ueda, S. M. Babu, *Optical Materials*, **33**, 735 (2011).
- [12] K. Ueda, N. Uehara, *Proc. SPIE*, **1837**, 336 (1992).
- [13] A. Giesen, H. Hügel, A. Voss, K. Wittig, U. Brauch, H. Opower, *Appl. Phys. B* **58**, 365 (1994).
- [14] H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, T. Yanagitani, B. Weichelt, K. Wentsch, M. Ahmed, T. Graf, *Opt. Lett.*, **39**, 2884 (2014).
- [15] E. Khazanov, *Opt. Lett.*, **27**, 719 (2002).
- [16] K. Ueda, ICAN kickoff meeting, CERN, Switzerland. Feb. 22, 2012.
- [17] K. Ueda, FNP 2013, Nizhny Novgorod, Russia, Aug. 2, 2013.
- [18] K. Ueda, MPLP 13, Novosibirsk, Russia, Aug. 23, 2013.
- [19] K. Ueda, IZEST 2012, Glasgow, UK, Nov. 15, 2012.

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*



*太田隆夫 客員フェロー

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。本稿では、培地上を這う生体細胞のモデル方程式を導入し、細胞の変形と並進の非線形相互作用が運動に与える影響を調べる。また、非平衡系の典型例である生物の形態形成のメカニズムとして有名である Turing パターンの 3 次元理論解析についても報告する。

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. Here we report our study of crawling motility of a single cell. It is shown that the nonlinear coupling between migration and deformations play a crucial role to the cell dynamics. As a related problem, we study Turing patterns in three dimensions, which is one of the famous mechanisms of morphogenesis in biological systems.

1. は じ め に

非平衡ソフトマターでは平衡系にはみられない豊富な構造とダイナミクスが現れる。その典型例が生体系である。分子モーター、細胞運動、組織形成、群れの運動などミクロからマクロまでさまざまな秩序や構造がある。それらが発現するメカニズムや機能を解明することは物理学、化学、生物学をまたぐ重要な研究テーマである¹⁾。

生体細胞やバクテリアのように、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⁾。柔らかなアクティブマター（特に、アクティブソフトマターという）では様々な変形モードの非線形相互作用のため、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1970年頃から行われているが²⁾⁻⁵⁾、培地上を「這う」運動についてはその並進と変形の相関や^{6,7)}、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⁶⁾。近年の実験技術の進歩によって、培地に及ぼす力の分布⁸⁾や運動に関与している化学物質の時空間変化の詳細な情報⁹⁾が得られるようになってきている。さらには、組織形成に関係する細胞集団の実験も行われている¹⁰⁾。

これらの知見に基づき数理モデルによる研究が行われるようになった。その一つに細胞の形をフェイズ場で表現し、細胞内部での化学反応を仮定し、反応物質と細胞表面との相互作用を導入したモデルがある^{11,12)}。もう一つはゲル内でミオシン分子の分布を仮定しそれが発生する力を計算することによって重心速度を求める理論が提案されている¹³⁾。

このように最近の細胞運動研究の発展にはめざましいものがあるが、これらの理論はある特別な生体細胞に着目して定式化されている。私たちは、生体細胞のダイナミクスをもっと包括的にとらえる立場で研究を進めてきた。本稿ではそのモデルの説明と得られた培地上の這走ダイナミクスについて報告する¹⁴⁾。

生体系の非平衡状態の重要なもう一つの課題として形態形成がある。いわゆる Turing パターン¹⁵⁾については、近年、理論、実験とも盛んに研究されている。しかし、そのほとんどは2次元空間に対するものである。2次元では基本パターンは縞模様と水玉模様であり、構造は単純である。一方、3次元では、2次元系では存在できない共連結ネットワーク構造が期待できる。しかし、そのことを明確にした研究は行われていなかった。われわれは架空のモデルではなく、実験で実際に実現できる化学反応系の数理モデルの3次元計算機シミュレーションを行い、どのような共連結構造が安定に存在できるかを明らかにした。この結果を第3節で報告する。なお、この

2016年2月12日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー

東京大学大学院理学系研究科客員研究員

京都大学名誉教授、理学博士

専門分野：非線形物理学、ソフトマター物理学、非平衡系物理学

節は科学雑誌「パリティ」に掲載の原稿¹⁶⁾を下敷きにしている。

2. 細胞の這走モデル

私たちは過去の研究として、反応拡散系でのドメインの並進運動¹⁷⁾やマランゴニ効果による油滴の自走などの現象に対して、重心運動と変形の両方を考慮したモデル方程式を導出した¹⁸⁻²¹⁾。この方程式の特徴は重心の運動方程式に慣性項があることである。しかし、培地上を這う細胞運動に慣性が作用することは考えにくい。そのため這走運動の発展方程式をあらためて導出する必要がある。

培地上の細胞の形を、簡単のため2次元で近似し、円形からの楕円変形を2階の対称テンソルで表わし、動いているときの前後の非対称性を表わすため3階の対称テンソルを導入する。基本変数はこの2種類のテンソルと重心の速度ベクトルである。生体細胞の這走は変形によってのみ起こるとすると2種類の対称テンソルと速度ベクトルの関係は一意的に決まってしまう。すなわち、速度ベクトルは2階と3階のテンソルの積（縮約）でのみ構成することができる。比例定数は細胞の移動度である。

変形テンソルの発展方程式は次の項をもつ。まず、円形が安定であると仮定して、それからの変形を緩和させる項、また、細胞内部のエネルギーを使って変形を起こす力、その過程で生じるノイズ項、さらに、並進運動が変形に与える効果を取り入れる。これは並進と変形の非線形相互作用であり、これを無視する場合を線形モデル、考慮する場合を非線形モデルとよぶ。

細胞運動をみてわかることは、変形はほぼ時間周期的に変化していることである。時間依存する変形力の起源を振動性とみるか⁸⁾興奮性とみるか⁹⁾の二つの立場があ

る。以下では興奮性として力の時間変化を考えた場合の結果を述べる¹⁴⁾。振動性として解析して造血幹細胞の実験²²⁾との比較も検討中である²³⁾。

上のようにして導出した這走方程式を数値計算した。線形モデルと非線形モデルで得られた細胞のスナップショットと重心の軌跡を図1に示してある。線形モデルの図1(a)の一辺の長さは16であるのに対し、非線形モデルの図1(b)は35であることに注意されたい。(a)では $x=-4$, $y=10$ の位置から出発して一旦下に動きそのあと上に動いていって $x=-12$, $y=15$ までの軌跡である。変形力に含まれるノイズのため、ランダムウォーク的運動になっている。(b)では左下から右上に移動した軌跡である。運動の大きな方向変換は頻繁には起こらず長い持続長をもつ軌跡になっている。さらに、細胞は速度方向に伸長していることがみてとれる。(a), (b)ではノイズ強度は同じに選んである。並進運動と変形の非線形相互作用が這走の様子を大きく変えることがわかる。粘菌の実験では栄養の豊富な培地上では粘菌はランダム運動をするのに対し、飢餓状態では細長く伸びて方向がパーシステントな運動をすることが知られている⁶⁾。図1のダイナミクスはこのことと対応している可能性がある。

3. 3次元チューリングパターン

チューリングは1952年に重要な論文“The Chemical Basis of Morphogenesis”（形態形成の化学的基礎）を公表した¹⁵⁾。この論文でチューリングは反応拡散系を扱っている。反応拡散系とは、溶液中での化学反応をモデル化した連立偏微分方程式であり、化学物質の拡散項と濃度を変数とする多項式で表現される反応項から構成されている。胚における形態形成を支配する化学因子モルフォゲンの存在を仮定し、それが反応拡散系で記述されるとした。十分広い領域での反応拡散系において、濃度

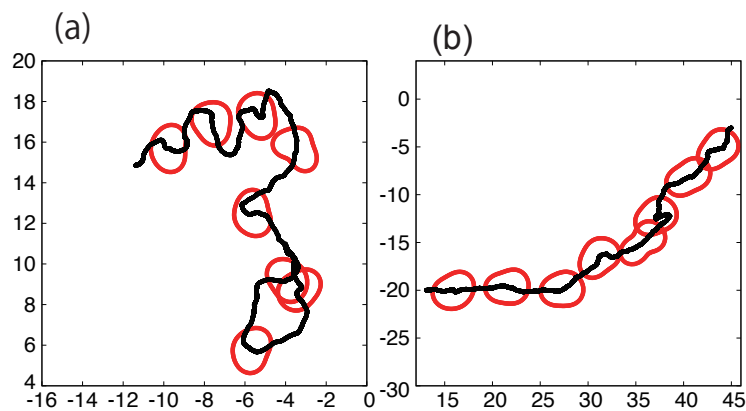


図1：這走する細胞の重心の軌跡（黒線）と形（赤線）のスナップショット¹⁴⁾。(a) 線形モデル、(b) 非線形モデル。

(a)と(b)で空間スケールが約2倍異なることに注意。見やすくするため、(b)の細胞を(a)の2倍の大きさで描いてある。(a)と(b)では非線形項があるかないかの違いであって、それ以外のパラメータ、たとえば、ノイズの強さと表示している時間は同じである。

が時間・空間変化しない一様状態が不安定化する条件と、不安定化したあと、どのような動的非一様状態が実現するかをこの論文では論じている。特に、今日的言葉で言うならば、自己触媒的に増殖する活性因子とそれを阻害する抑制因子があり（2変数に限る必要はないが）、抑制因子の拡散が活性因子のそれに比べて十分速い条件下では、濃度が空間周期的に変化する（時間変化しない）パターンが現れることを示した。これをチューリングパターンという。

3次元系の化学反応でのチューリングパターンの理論的研究が、最近、進展している。2次元でのチューリングパターンは縞模様と水玉模様が基本である。3次元系では2次元での縞模様は層状（ラメラ）構造に、水玉模様は円柱が規則正しく並んだ構造になることは容易にわかる。さらに球が周期的に配列した構造もある。しかし、2次元系との本質的な違いは、例えば、テトラポッドのような枝分かれした構造を単位にしてそれが無限に繋がって周期構造を形成することが期待できる点である。図2では共連結構造とよばれるそれらのパターンのうち、典型例であるシュワルツ（Schwarz）のP-surfaceとダブルジャイロイド構造を表示してある。

上の予想が実験可能な反応拡散系のモデル方程式の計算機実験で実現できたのはごく最近である²⁴⁾。周期境界条件のもとでの数値シミュレーションでは系の大きさ（辺の長さ）を出現する周期パターンの整数倍にとらなければならないが、非線形問題であるため、その周期があらかじめわからないのが困難の原因である。そのため、非常に注意深い数値計算が必要である。実際、図2の共連結構造などが出現することを確認した。その一例として、図3では濃度が一様な初期条件からシュワルツのP-surface構造の形成過程を表示してある。実験的には3次元では、今のところラメラ構造が実現できている程度である²⁵⁾。上述したようにチューリングパターンは均一系を前提としているが、反応に関与する物質を系の境界から定常的に供給する場合、境界付近と中心との間で濃度勾配が生じるのを避けられないのが主な困難である。また、3次元系では生成された（セミ）マクロな構造の同定が容易でないという事情もある。

共連結構造は生体細胞内にも存在する²⁶⁾。しかし、そのほとんどは非平衡チューリング機構によって出現したというよりも、いわゆるソフトマターとしての熱平衡構造²⁷⁾とみるのが妥当であろう。3次元チューリングパ

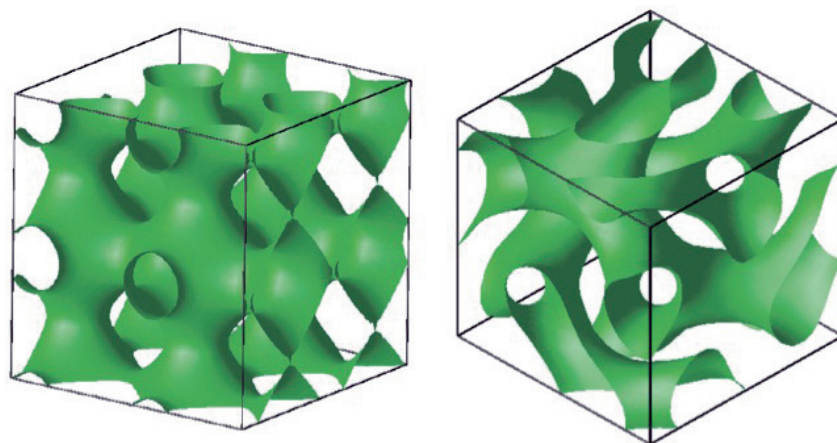


図2：共連結チューリングパターンの例。（左）シュワルツ（Schwarz）のP-surface。（右）ダブルジャイロイド構造。濃度の等高面を表わしている。

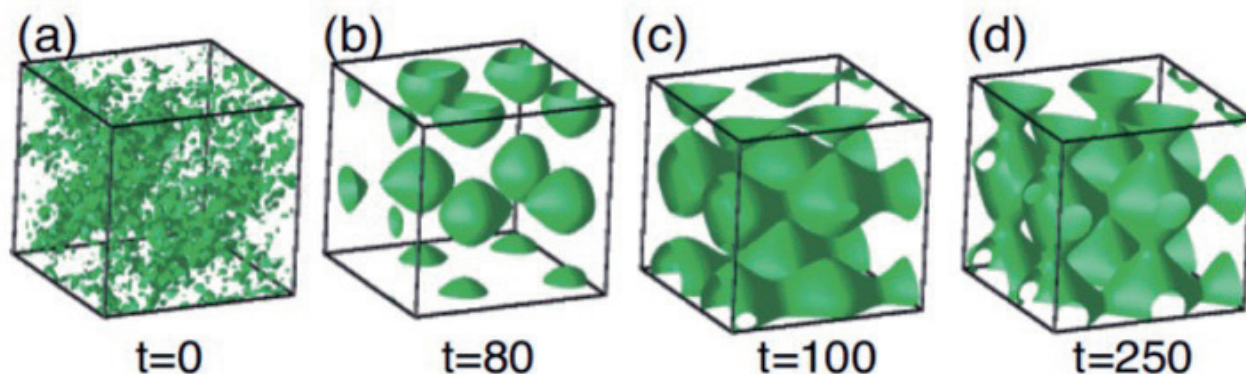


図3：一様な初期条件からシュワルツ（Schwarz）のP-surfaceの形成過程²⁴⁾。

ターン、特に、共連結パターンとしての生物の形態形成を探究するのは今後の重要なテーマである。

5. お わ り に

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。また、生体細胞集団の運動についても、組織形成などの実験が行われている。這走運動については偏微分方程式でモデル化する試みが始まっている。しかし、方程式の複雑さのために、様々な実験条件に対応できるような結果は得られていない。本報告では「這走」の簡潔な数理モデルを提出した。数個の変数に対する常微分方程式で表現された普遍性のあるモデルである。さらに、培地との摩擦の大きさをパラメータとしてもっており、培地の状況による細胞の動きの違いを理論的に追うことができる²³⁾。

ただし、このモデルは現象論的に導出したものであり、その正当性は分子レベルの情報から再構築して確認しなければならない。

チューリングパターンについては、初めて、3次元での数値シミュレーションを実験可能なモデルに対して行った。非生物系の結果であるが、将来的には生体系での3次元形態形成を視野に入れている。一方では、1個の細胞の這走モデルを細胞集団に拡張することによって組織形成ダイナミクスを研究することができる。このように本報告で述べた二つの成果は、将来、生物の組織形成と機能発現の問題に対して融合的につながることを期待できる。

参 考 文 献

- 1) S. Ramaswamy, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** (2010) 323.
- 2) J. R. Blake, *J. Fluid Mech.* **46** (1971) 199.
- 3) E. M. Purcell, *Am. J. Phys.* **45** (1977) 3.
- 4) A. Shapere and F. Wilczek, *J. Fluid Mech.* **198** (1989) 557.
- 5) A. Farutin, S. Rafai, D. K. Dysthe, A. Duperray, P. Peyla and C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 228102.
- 6) Y. T. Maeda, J. Inose, M. Y. Matsuo, S. Iwaya, and M. Sano, *PLoS ONE* **3** (2008) e3734.
- 7) T. Kaindl, H. Rieger, L. Kaschel, U. Engel, A. Schmaus, J. Sleeman and M. Tanaka, *PLoS ONE* **7** (2012) e42991.
- 8) H. Tanimoto and M. Sano, *Biophys. J.* **106** (2014) 16.
- 9) D. Taniguchi, *et al*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **10** (2013) 5016.
- 10) M. Tada and C.-P. Heisenberg, *Development* **139** (2013) 3897.
- 11) D. Shao, W.-J. Rappel and H. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 108104.
- 12) F. Ziebert and I. S. Aranson, *Eur. Phys. J. Special Topics* **223** (2014) 1265.
- 13) A. E. Carlsson, *New J. Phys.* **13** (2011) 073009.
- 14) T. Ohta, M. Tarama and M. Sano, *Physica D (in press)*.
- 15) A. M. Turing, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B* **237**, 37 (1952).
- 16) 太田隆夫, *バリティ*, 2016年1月号.
- 17) K. Krischer and A. Mikhailov, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 3165.
- 18) T. Ohta and T. Ohkuma, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 154101.
- 19) T. Ohta, T. Ohkuma, K. Shitara, *Phys. Rev. E* **80** (2009) 056203.
- 20) T. Hiraiwa, Y. Matsuo, T. Ohkuma, T. Ohta, M. Sano, *Europhys. Lett.* **91** (2010) 2001.
- 21) S. Yabunaka, T. Ohta and N. Yoshinaga, *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 074904.
- 22) Alexandra S. Burk, Cornelia Monzel, Hiroshi Y. Yoshikawa, Patrick Wuchter, Rainer Saffrich, Volker Eckstein, Motomu Tanaka, and Anthony D. Ho, *Scientific Reports* **5** (2015) 9370.
- 23) T. Ohta *et al*, *unpublished*.
- 24) H. Shoji and T. Ohta, *Phys. Rev. E* **91**, (2015) 032913.
- 25) T. Bansagi *et al*, *Science*, **331** (2011) 1309.
- 26) S. Andersson *et al*, *Biomathematics — Mathematics of Biostructures and Biodynamics —*, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- 27) T. Oka *et al*, *Langmuir*, **30**, 8131 (2014)

新規ナノ SnO₂/Pt₃Co/C 燃料電池触媒の調製と表面制御因子

岩 澤 康 裕*

Surface-regulated nano-SnO₂/Pt₃Co/C cathode catalysts for PEFCs by a new electrochemical Sn deposition method

Yasuhiro IWASAWA*



*岩澤康裕 客員フェロー

We have found how to improve significantly the oxygen reduction reaction activity and durability with new nano-SnO₂/Pt₃Co/C cathode catalysts in 0.1 M HClO₄, which were regulated by a new selective electrochemical Sn deposition method. The nano-SnO₂/Pt₃Co/C catalysts with different Pt/Sn ratios were characterized to have a Pt₃Co core — Pt skeleton skin structure decorated with SnO₂ nano-islands at the compressive Pt surface with the defects and dislocations by means of STEM-EDS, XRD, XRF, XPS, *in-situ* XAFS, and electrochemical measurements. It was suggested that the high performances of the nano-SnO₂/Pt₃Co/C electrocatalysts with Pt/Sn = 9/1 and 11/1 originate from two kinds of surface active sites (Site 1 and Site 2) produced by the SnO₂ nano-islands at the Pt-enriched surface; Site 1 is the Pt skin surface and Site 2 is the periphery sites around nano SnO₂ at compressive Pt skeleton-skin surface. The Pt skin surface (Site 1) is electronically modified efficiently by both Co of the Pt₃Co core and surface nano-SnO₂ and the Site 2 possesses the unique property of the periphery sites of the SnO₂ nano-islands, which were estimated to be much more active than expected from the *d*-band center values. The white line peak intensity of the nano-SnO₂/Pt₃Co/C revealed no hysteresis in the potential up-down operations between 0.4 V_{RHE} and 1.0 V_{RHE} unlike the cases of Pt/C and Pt₃Co/C, resulting in the high ORR performance and durability. The positive effect of nano SnO₂ was not observed on Pt nanoparticles. Further, when SnO₂ was supported on Pt₃Co/C by a conventional thermal supporting method, the supported SnO₂ did not show any significant promotion of the Pt₃Co/C electrocatalysis. The nano-SnO₂/Pt₃Co/C fabricated by the selective electrochemical deposition method is regarded as a new class of cathode catalysts with two different active sites.

Introduction

Development of next-generation polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) with high performance and durable cathode catalysts under harsh PEFC operating conditions is indispensable for widespread commercialization of PEFC vehicles even though TOYOTA MIRAI and HONDA CLARITY FUEL CELL were launched in market recently.¹⁻⁵ Various sorts of Pt-M alloys/C have been studied as one of the most promising candidates as cathode catalysts and many efforts have been devoted to fabrications of Pt-Co nanostructures with higher oxygen reduction reaction (ORR) activity and longer-term durability than Pt/C, while alloy nanoparticles are indicated to be unstable in acidic environments.⁶⁻¹² The Co additive effects on Pt/C have also been characterized by e.g.

transmission electron microscopy,¹³⁻¹⁵ *in-situ* time-resolved and spatially-resolved XAFS,¹⁶⁻²¹ and theoretical calculations.²²⁻²⁴ On the other hand, the Pt/C cathode catalysts have been modified by metal oxides such as SnO_x,²⁵⁻²⁸ MoO_x,²⁹ CeO_x,³⁰ TiO_x,³¹ and Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂³² to change the redox behavior and improve ORR activity of Pt nanoparticles. The CeO_x additives were indicated to suppress Pt oxide formation and mitigate Pt particle aggregation though CeO_x with basic surface character dissolves into acidic media. The Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ mixed oxide was demonstrated to promote the ORR activity of Pt/C by electron transfer from the oxide to Pt.³²

Recently, we found a new way to fabricate surface-regulated SnO₂/Pt₃Co/C cathode catalysts with SnO₂ nano-islands on the Pt skeleton-skin surface with compressive strain and defects/dislocations on Pt₃Co nanoparticle cores, which were much more active than expected from the *d*-band center values.³³ The structural arrangement created two different reaction sites (Site 1 at the Pt skin surface and more active Site 2 at the nano-SnO₂ periphery) in a tunable mode with

2016年3月23日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー

電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター

電気通信大学教授

東京大学名誉教授, 理学博士

専門分野: 触媒化学, 表面科学, X線分光学

different Pt/Sn ratios, resulting in much more ORR activity and durability than Pt/C catalyst at rotating disk electrodes (RDE) in 0.1 M HClO₄. This remarkable promotion effect of nano SnO₂ on Pt₃Co/C was not observed with nano SnO₂ on Pt/C. SnO₂ supported on Pt₃Co/C by a conventional thermal non-selective Sn supporting method did not show any significant promotion effect on the Pt₃Co/C ORR performance. Here the fabrication, performance and characterization of the nano SnO₂/Pt₃Co/C catalysts with different Pt/Sn ratios are summarized by showing several typical data.³³

Preparation of SnO₂/Pt₃Co/C catalysts³³

A given amount (0.144 g, 0.086 g, or 0.062 g) of SnCl₂ was dissolved to 0.1 M HClO₄ aqueous solution (100 mL), to which 1 g of Pt₃Co/C was added and suspended under stirring. After stirring for 30 min, the potential of -0.45 V vs. Ag/AgCl was applied to the solution for 5 days. The best reduction potential for achieving the selective deposition and fast reduction of Sn species on Pt₃Co nanoparticles with Pt enriched surfaces predominantly and the Sn⁰ deposition on the carbon can be neglected. After filtration of the solution, the obtained sample was washed with 50 mL of ultrapure water (Milli-Q water, Milli-Q Co.) 15 times, followed by drying at 313 K under vacuum for 2 days, and by subsequent gentle oxidation with O₂ at room temperature for 1 day to form SnO₂ nano-islands. SnO₂ is stable without significant dissolution to the acidic media.³⁴ A series of SnO₂/Pt₃Co/C catalysts with Pt/Sn = 4/1, 9/1, 11/1 and 15/1 were fabricated similarly by the selective electrochemical deposition of Sn metal (Sn⁰) on Pt₃Co/C (TEC36E52, Tanaka Kikinzoku Kogyo).

XRD patterns for the SnO₂/Pt₃Co/C samples identified the Pt₃Co alloy phase with *Pm3m* space group similar to the Pt₃Co/C. The white line intensity and feature of the normalized XANES spectra at Sn K-edge for the SnO₂/Pt₃Co/C samples (Pt/Sn = 4/1 and 9/1) coincided with those for SnO₂, and the XPS binding energies for Sn 3d_{3/2} and 3d_{5/2} levels (495.2 and 487.1 eV) for the SnO₂/Pt₃Co/C samples were essentially similar to those for SnO₂ and no metallic Sn 3d XPS peaks were observed. These results evidence that the Sn atoms electrochemically deposited on the Pt₃Co nanoparticle surface were oxidized to SnO₂ under O₂ atmosphere at room temperature for 1 day.³³ The binding energies of the Pt 4f_{5/2} and 4f_{7/2} XPS peaks (74.7 and 71.6 eV, respectively) for the Pt₃Co/C shifted by 0.2 eV to the lower binding energies compared to the values 74.9 and 71.8 eV for Pt/C, respectively, demonstrating electron transfer from Co to Pt due to Pt 4f–Co 3d hybridization.³³

A Pt/C catalyst with a similar Pt particle size to the Pt₃Co particle size of the Pt₃Co/C catalyst (TEC36E52, Tanaka Kikinzoku Kogyo) was also prepared for comparison. Commercial Pt/C (TEC10E50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo) with 2.5–3.0 nm Pt nanoparticles was heated from room temperature to 823 K at a heating rate of 4.2 K min⁻¹ and kept at 823 K for 2 h in a flow of N₂ at 5 mL min⁻¹.

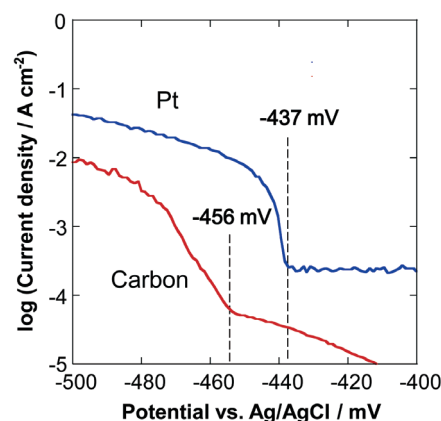


Figure 1. Tafel plots for Pt and carbon working electrodes at 60 s per 1 mV with Ag/AgCl reference electrode in 0.1 M HClO₄ solution involving 50 mM SnCl₂.³³

Characterizations³³

Field-emission transmission electron microscope (FE-TEM, JEM-2100F, JEOL) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) was used for line scans and point spectra of the catalyst nanoparticles. The FE-TEM was operated at 200 kV in the scanning mode. The EDS line analysis revealed a Pt-enriched surface, which is partly covered by SnO₂ nano-islands. The Co signal in the EDS profile was negligible near the surface. XPS Co 2p signals in Figure S4 were not detected for all the SnO₂/Pt₃Co/C samples (Pt/Sn = 11/1, 9/1 and 4/1) as well as the Pt₃Co/C sample, which also augments the fact of Pt surface-enriched nanoparticles. In the SnO₂/Pt₃Co/C prepared by the selective electrochemical Sn deposition method, all SnO₂ species observed by TEM were located on the nanoparticles. In general, adhesion of transition metal oxides on carbon induces depression of the electrical conductivity of the carbon. Hence, the selective nano-SnO₂ decoration on the Pt surface-enriched nanoparticles provides a significant advantage as a cathode catalyst. The interatomic distances in the lattice contrast profiles in an HR-TEM image obtained by 0.2 nm electron-beam scanning were estimated to be 0.194 nm, 0.198 nm and 0.334 nm for Pt₃Co(200), Pt(200) and SnO₂(110) planes, respectively. The TEM images for the as-fabricated SnO₂/Pt₃Co/C revealed the Pt surface-enriched Pt₃Co nanoparticles with two-three Pt surface layers,

similar to the case of a Pt₃Co/C sample. These results indicate that the SnO₂ nano-islands on the Pt skin in the as-fabricated SnO₂/Pt₃Co/C sample did not break the geometric feature of the Pt shell-Pt₃Co core structure.³³

Figure 2(a) and (c) are the HR-TEM images of the Pt₃Co/C and SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 9/1) after the aging, respectively, which show the atomic arrangements of typical (111) planes of Pt₃Co nanoparticles. The lattice contrast profiles of Figure 2(b) along the red and blue arrows in (a) for a Pt₃Co/C particle revealed the regular Pt₃Co(220) interplane distance (0.195 nm) for the Pt₃Co core and the Pt(220) interplane distances (two sorts of distances 0.196 nm and 0.199 nm) for the three surface layers, indicating heterogeneous Pt arrangements at the surface after the aging treatment.³³

The HR-TEM image for the SnO₂/Pt₃Co/C with Pt/Sn = 9/1 after the aging in Figure 2(c) exhibited that the Pt-enriched surface possessed many atomic defects and dislocations compared to the Pt₃Co/C surface as indicated typically by yellow arrows. The lattice contrast profiles in Figure 2(d) along the red, blue, and green arrows near the defects and dislocations (a–e) in Figure 2(c) showed the irregular intensities and intervals, which evidence a rough/skeleton surface morphology at the Pt surface layers. The atomic arrangements averaged with 10 surface atoms showed totally the 0.194–0.195 nm interplane distances, indicating the compressive strain at the Pt surface layers due to the effect of the underlying Pt₃Co core structure with the shorter lattice distance than that for pure Pt. The surface also involved the less compressive areas with the 0.198 nm interplane distance, indicating an inhomogeneous aspect of the Pt skeleton surface.³³

Figure 2(e) and (f) are a TEM image of the SnO₂/Pt₃Co/C catalyst (Pt/Sn = 9/1) (same particle as (c)) and EDS line profiles for Pt (blue), Co (red) and Sn (green) along the light blue line of the TEM image, showing the Pt-enriched surface with SnO₂ nano-islands. The surface inhomogeneity may be partly due to heterogeneous distribution of SnO₂ nano-islands with approximately 0.4–1.3 nm dimension at the Pt surface as shown in the EDS profile of Figure 2(f). The electrochemical Sn deposition on the Pt-skin surface of Pt₃Co nanoparticles at the potential of –0.45 V vs. Ag/AgCl induces surface Pt-Sn alloy formation as well as simple Sn adsorption, and the subsequent surface oxidation of the adsorbed Sn atoms at the surface and the alloyed Sn atoms in the surface layers to form SnO₂ nano-islands should make the surface layers to be rough. Further, the leaching of the remaining Sn⁰ atoms and a part of Co⁰ atoms in the Pt₃Co nanoparticles by the aging treatments in the voltage range between 0.05–1.2 V_{RHE}

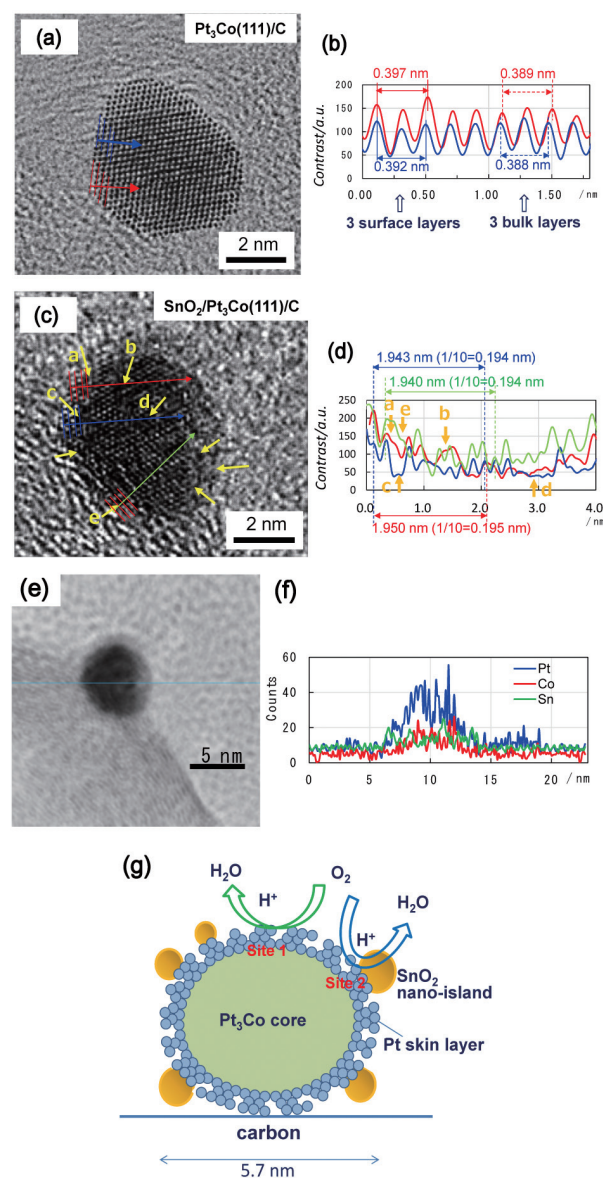


Figure 2. (a) Atomic arrangement of Pt₃Co(111) plane in a TEM image of the Pt₃Co/C after the aging. (b) Lattice contrast profiles for the interplane distances along the red and blue arrows of (a); The interplane distance around 0.195 nm in the Pt₃Co(220) direction and that around 0.199 nm in the Pt(220) direction. (c) Atomic arrangement of Pt₃Co(111) plane in a TEM image of the SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 9/1) after the aging. Yellow arrows show typical defects and dislocations. (d) Lattice contrast profiles for the interplane distances along the red and blue arrows of (c), showing surface skeleton arrangements with defects and dislocations of Pt atoms; The 10-interplanes distance corresponds to 0.195 nm for the Pt₃Co(220) direction. (e) A TEM image of the SnO₂/Pt₃Co/C catalyst (Pt/Sn = 9/1) (same particle as (c)) and (f) EDS line profiles for Pt (blue), Co (red) and Sn (green) along the light blue line of the TEM image, showing the Pt-enriched surface with SnO₂ nano-islands. (g) A model structure and proposed ORR sites (Site 1 and Site 2) for the nano-SnO₂-decorated Pt₃Co/C with Pt skeleton surface with compressive strain and defects/dislocations.³³

at 50 mV s⁻¹ in 0.1 M HClO₄ leaves many defects and dislocations behind their removal, and enhances the formation of a rough skeleton surface with increasing ECSAs as illustrated in Figure 2(g). The ECSAs of the SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 4/1, 9/1, and 11/1) did not decrease until the ADT 10,000 load cycles, showing high stability.

The atomic arrangement in Pt₃Co(111) plane and lattice contrast profiles for the Pt₃Co(220) interplane distances in an HR-TEM image (a) and lattice contrast profiles (b) for SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 9/1) after ADT 5,000 load cycles revealed the Pt-enriched skeleton-skin surface with defects and dislocations and with a compressive strain similar to the sample after aging.

Electrochemical and Material Properties of the Nano-SnO₂/Pt₃Co/C³³

The electrochemical properties of the catalysts were measured at RDE in 0.1 M HClO₄ by using 10 μ L of a mixture of absolute ethanol (1750 μ L), ultra pure water (750 μ L), 5% Nafion solution (25 μ L) and catalyst powder (4.4 μ g-Pt cm⁻²) deposited on glassy carbon (GC) electrode (ϕ = 5 mm) and dried at room temperature in ambient air. The catalysts at the RDE were treated by 50 aging cycles between 0.05–1.2 V vs RHE (V_{RHE}) at 50 mV s⁻¹ in N₂-saturated 0.1 M HClO₄

solution. Cyclic voltammetries (CV) were performed between 0.05–1.2 V_{RHE} at 50 mV s⁻¹ and liner sweep voltammetries (LSV) were carried out from 0.05 to 1.0 V_{RHE} at 10 mV s⁻¹. Accelerated durability tests (ADT) were performed by rectangular load cycles (upto 10,000 cycles) between 0.6 and 1.0 V_{RHE} (6 s for each cycle). The electrochemical surface areas (ECSA) were estimated using the integration of hydrogen absorption and desorption areas in CV curves.

The electrochemical properties of the SnO₂/Pt₃Co/C catalysts with different Pt/Sn ratios after the aging were measured at RDE in 0.1 M HClO₄. CV curves for SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 9/1) and Pt₃Co/C after the aging (ADT 0 cycle) and ADT 1,000–5,000 cycles. The addition of a small amount of Sn to the Pt₃Co/C (Pt/Sn = 11/1) showed a slight increase in the ECSA, and the more Sn addition (Pt/Sn = 9/1) increased the

ECSA (electrochemical surface area) 2.0 times compared to that of the Pt₃Co/C though their particle sizes are similar. The ECSA decreased a little by the further Sn addition (Pt/Sn = 4/1) due to increasing physical block of the nano-SnO₂.

Oxygen reduction reaction (ORR) activities of the fabricated cathode catalysts were estimated by linear sweep voltammetry (LSV) at 0.9 V_{RHE} (Figure 3(a) and (b)), and mass activities (MAs) and surface specific activities (SAs)

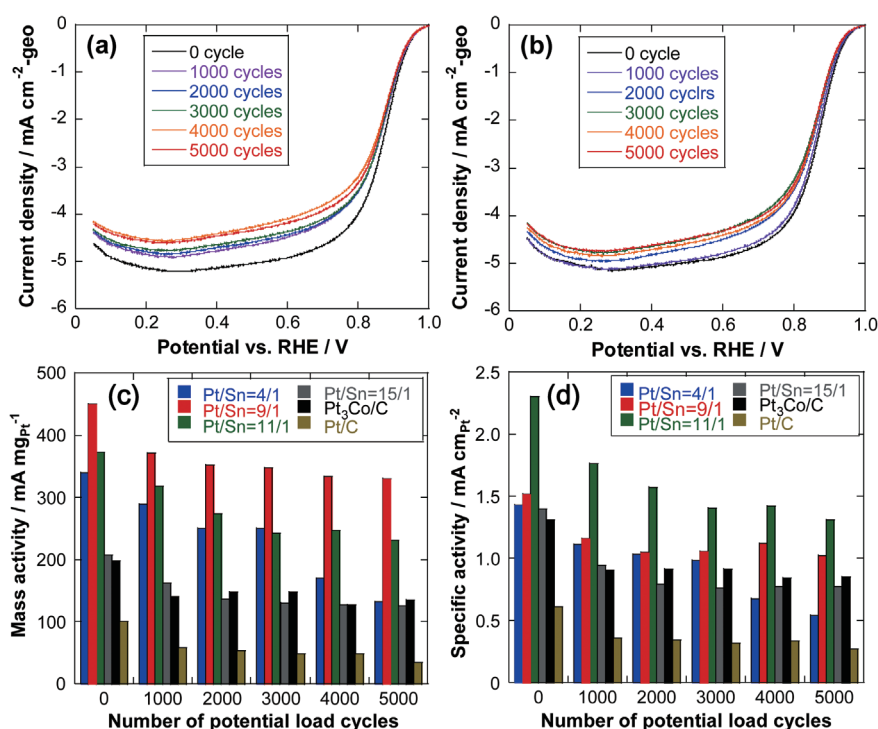


Figure 3. (a) and (b) Typical LSV curves at 1,600 rpm for the SnO₂/Pt₃Co/C catalyst with Pt/Sn = 9/1 and Pt/Sn = 11/1, respectively after the ADT 0–5,000 cycles at RDE (4.4 μ g-Pt cm⁻²) in 0.1 M HClO₄. (c) and (d): Mass activities and surface specific activities, respectively, at 0.9 V_{RHE} for the SnO₂/Pt₃Co/C with Pt/Sn = 4/1, 9/1, 11/1, and 15/1, Pt₃Co/C and Pt/C.³³ The ECSA, MA and SA values for 10,000 load cycles are shown in Ref.33 (supporting information).

for the SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 4/1, 9/1, 11/1 and 15/1), Pt₃Co/C, and Pt/C catalysts were estimated by the Koutecky-Levich plots calculated from the LSV curves as shown in Figure 3 (c) and (d), respectively. The MA of the Pt₃Co/C was 2.2 times larger than that of the Pt/C, which is among the MA values in the literature.^{8,11,13,15,19} It is to be noted that the MA of the Pt₃Co/C further 2.4 times increased by the SnO₂ addition (Pt/Sn = 9/1). Thus, the MA of the SnO₂/Pt₃Co/C catalyst (Pt/Sn = 9/1) was 5.4 times larger than that of the Pt/C catalyst. This is contrasted to the fact that SnO₂ nano-islands in a SnO₂/Pt/C sample without Co similarly fabricated did not promote the Pt/C performance. The surface atomic arrangement of SnO₂/Pt/C (Pt/Sn = 5/1) did not show any compressive strain though there were defects and dislocations. The advantage of the SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 9/1) also maintained after the 5,000 load cycles, where the MA of the SnO₂/Pt₃Co/C was 7.8 times larger than that of the Pt/C, showing the high durability of the SnO₂/Pt₃Co/C. Figure 6(c) reveals that there is an optimum SnO₂ amount for the ORR promotion and the durability improvement. The highest SA at 0.9 V_{RHE} among the SnO₂/Pt₃Co/C catalysts after the aging was observed with the Pt/Sn = 11/1 catalyst as a result of the relatively smaller ECSA. The SA of the SnO₂/Pt₃Co/C with Pt/Sn = 11/1 after the 5,000 load cycles was 5.0 times larger than that of the Pt/C. However, the SA of the Pt/Sn = 4/1 decreased almost linearly with the load cycles. Thus, the MA and SA of the SnO₂/Pt₃Co/C catalysts are most promoted around Pt/Sn = 9-11/1.

The activities of the nano-SnO₂/Pt₃Co/C catalysts with Pt/Sn = 9-11/1 were comparable to those of the top-level samples reported to date. The nano-SnO₂/Pt₃Co/C also showed the much better durability than Pt/C. Thus, the catalyst fabrication method by the selective electrochemical Sn deposition may be promising because the method can be applied to any bimetal systems.

Key issues of high performance and durability of the Nano-SnO₂/Pt₃Co/C³³

To examine the possibility that the promoting effect of the SnO₂ nano-islands may originate from adjustment of the *d*-band center of the catalysts we have measured CO stripping potentials. The CO stripping potentials at Pt and Pt-alloy nanoparticle surfaces correlate directly with Pt *d*-band center. The CO stripping potential peaks for Pt/C and Pt₃Co/C were observed at 800–900 mV as shown in Figure 4(a). As for the SnO₂/Pt₃Co/C with Pt/Sn = 15/1, 11/1, 9/1, and 4/1, the new peaks at the lower potentials in addition to the 800–900 mV peaks were also observed as discussed hereinafter. The surface

sites for the 800–900 mV peaks are assigned as Site 1 at the Pt surface in Figure 2(g). The SAs of the catalysts were plotted against the CO stripping peak potentials in Figure 4(b), which changed as follows, Pt/C < Pt₃Co/C < SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 15/1) < SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 11/1) > SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 9/1) > SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 4/1), resulting in the volcano relationship between the CO stripping peak potentials (relative *d* band centers) and the SAs as shown in Figure 4(b). The SAs of Pt-alloy catalysts have also been demonstrated to reveal a volcano relationship with their *d*-band center energies as shown in the green dotted line of Figure 4(b), where the two values reported in the literature for each Pt/C (1), Pt₃Ni/C (2), Pt₃Co/C (3), Pt₃Fe/C (4), Pt₃V/C (5) and

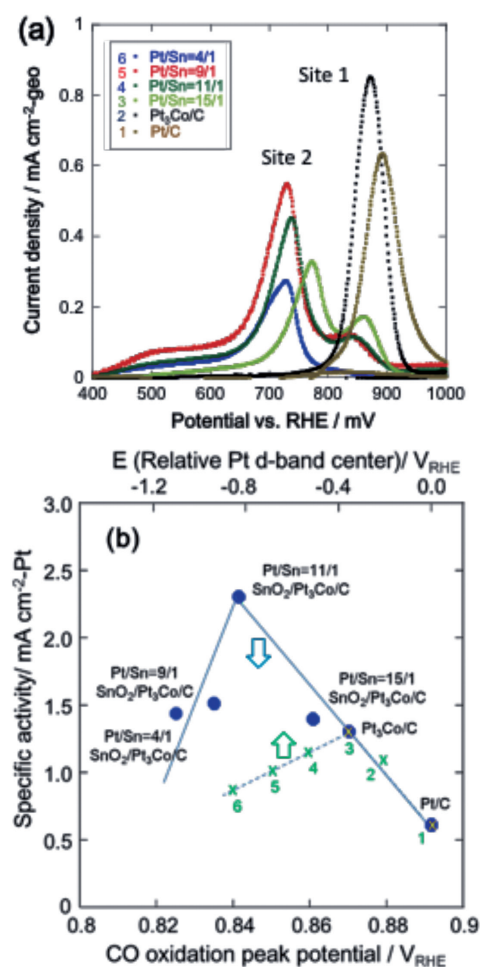


Figure 4. (a) CO stripping peak potentials for Pt/C (1), Pt₃Co/C (2), SnO₂/Pt₃Co/C with Pt/Sn = 15/1 (3), 11/1 (4), 9/1 (5), and 4/1 (6). (b) Correlation between the specific activity (SA) and the CO stripping peak potentials for the SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 4/1, 9/1, 11/1, and 15/1), Pt₃Co/C and Pt/C. The green dotted line: averaged from the data of two Refs. 20 and 34 for Pt/C(1), Pt₃Ni/C(2), Pt₃Co/C(3), Pt₃Fe/C(4), Pt₃V/C (5) and Pt₃Ti/C(6) was also shown by scaling of the relative *d*-band center, where the values of Pt/C and Pt₃Co/C (yellow x points) from Refs. 20 and 34 were normalized to the values in the present study.³³

Pt₃Ti/C (6) were averaged and the values for the Pt₃Co/C and Pt/C were normalized to the CO stripping peak potentials measured in this study for comparison.³³ Thus, it is to be noted that the nano-SnO₂ in the SnO₂/Pt₃Co/C with a compressive strain at the Pt skeleton surface layers electronically modified the 5*d* level to decrease the *d* band center, which leads to weaker oxygen adsorption and improvement of the ORR.

However, the same *d*-band center value did not show the same ORR activity (Figure 4(b)), which indicates the existence of another factor for the ORR promotion in case of the SnO₂/Pt₃Co/C catalysts in addition to the appropriate adjustment of *d*-band center at the Pt surface sites (Site 1). The additional CO stripping peaks at the much lower potentials (700–800 mV) appeared with the nano-SnO₂-decorated catalysts (Figure 4(a)), which are regarded to be due to the event at new surface sites (Site 2). The redox change of SnO₂ cannot be responsible for the promotion due to preferable Sn⁴⁺ states in the range 0.4–1.0 V_{RHE} from the redox potential of Sn atoms. Thus, we propose that the periphery sites of the SnO₂ nano-islands with proton affinity at the Pt skeleton surface may provide the lower potential CO stripping sites and hence new ORR sites (Site 2 in Figure 2(g)) for more weakly adsorbed O₂, facilitating the H⁺-O₂ interaction.

To obtain the electronic and structural information on the nano-SnO₂/Pt₃Co/C catalysts, we conducted *in-situ* XAFS

measurements at RDE in 0.1 M HClO₄ by using a home-made *in-situ* XAFS cell. XAFS measurements at Pt L_{III}-edge and Sn K-edge for the SnO₂/Pt₃Co/C catalysts were conducted by Si(111) and Si(311) double-crystal monochromators, respectively in a fluorescence mode using ion chambers (I₀: Ar 15%/ N₂ 85% for Pt L_{III} edge and Ar 75%/ Kr 25% for Sn K-edge; I_f: Ar 70%/N₂ 30% for Pt L_{III}-edge and Kr 100% for Sn K-edge) for incident and fluorescent X-rays, respectively at BL01B1 and BL40XU stations (for powder samples), and *in situ* Pt L_{III}-edge, Co K-edge and Sn K-edge XAFS spectra at rotating disk electrodes (RDE) in 0.1 M HClO₄ were measured by using a 21 Ge-elements detector at BL36XU station in SPring-8. X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra were normalized by Athena software.³⁵ The XAFS spectra were treated with the data analysis program IFEFFIT (version 1.2.11c).³⁶ Theoretical phase and amplitude functions were calculated from FEFF 8.20.³⁷

The white line peak intensity reflects the degree of the vacancy of Pt 5*d* orbitals near the Fermi level. In the potential gain processes from 0.4 V_{RHE} to 1.0 V_{RHE} the catalysts showed an increase of the white line intensity above 0.8 V_{RHE} (Figure 5), indicating a positive charge of the Pt surfaces due to Pt-O bonding.³⁸ In the potential down processes from 1.0 V_{RHE} to 0.4 V_{RHE} the white line responses for the Pt/C and Pt₃Co/C did not retrace those in the potential gain processes,

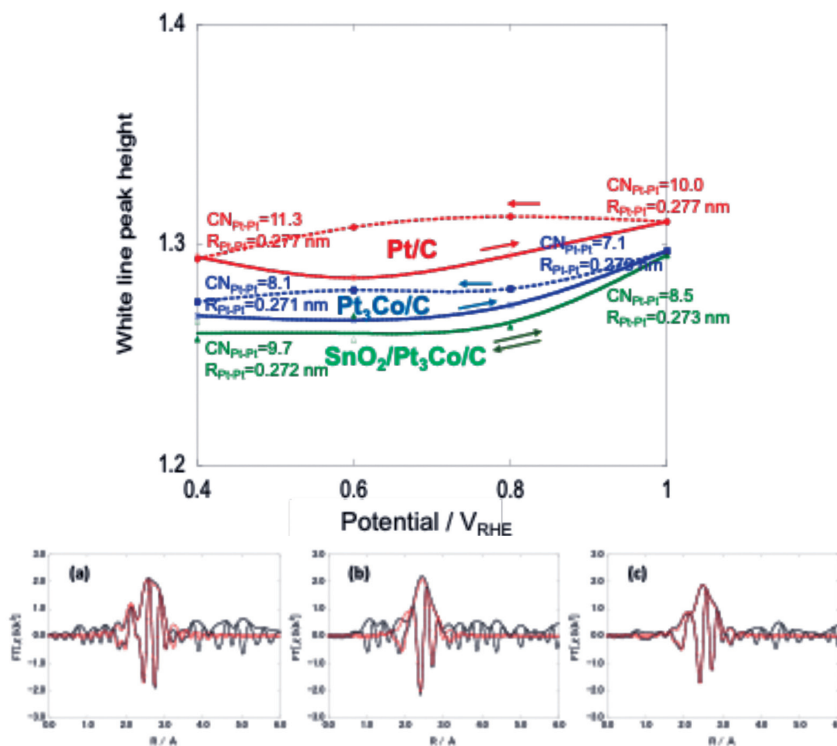


Figure 5. White line peak heights in the XANES spectra for Pt/C (red), Pt₃Co/C (blue) and SnO₂/Pt₃Co/C with Pt/Sn = 11/1 (green) in the potential gain and down processes every 0.2 V between 0.4 V_{RHE} and 1.0 V_{RHE}. CN_{Pt-Pt} and R_{Pt-Pt}: coordination numbers and bond distances for Pt-Pt at 0.4 V_{RHE} and 1.0 V_{RHE} (Table S1 and Figures S15–17.). (Bottom) EXAFS Fourier transforms and curve-fittings for Pt/C (a), Pt₃Co/C (b), and SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 11/1) (c) at 0.4 V_{RHE}.³³

showing a definite hysteresis. It is notable that the nano-SnO₂/Pt₃Co/C exhibited no hysteresis in the potential operations between 0.4 V_{RHE} and 1.0 V_{RHE}. Oxygen species adsorbed on the SnO₂/Pt₃Co/C surface at 1.0 V_{RHE} are readily reduced below 1.0 V_{RHE}, resulting in the higher ORR performance. The *in-situ* Co K-edge XANES spectra analysis for the SnO₂/Pt₃Co/C (Pt/Sn = 11/1) in the potential operations revealed no change in the Co states of the Pt₃Co core. *In-situ* Sn K-edge XANES spectra with good quality in the potential operations could not be tracked, but our previous study for the MEA Pt-Sn(oxidized)/C samples evidenced no change in the Sn states in 200 I-V load cycles, indicating a high stability under the PEFC operating conditions. The *ex-situ* XANES spectra and EXAFS oscillations and Fourier transforms at Pt L_{III}-edge, Co K-edge and Sn K-edge after aging and ADT 5,000 cycles did not change, respectively, which suggests that the electronic states and local structures of Pt, Co and Sn atoms in the SnO₂/Pt₃Co/C samples remained unchanged after the ADT 5,000 load cycles. These data also reveal the high durability of the SnO₂/Pt₃Co/C samples under the PEFC operating conditions.

The compressive strain at the Pt surface layers was also suggested by the shorter Pt-Pt bond distances (0.271–0.272 nm) for the Pt₃Co/C and SnO₂/Pt₃Co/C catalysts compared to 0.277 nm for the Pt/C catalyst with the similar Pt nanoparticle size (Figure 5 (a), (b) and (c)), which were decided by the *in-situ* EXAFS curve-fitting analysis in Figure 5 (a)–(c). The oxygen adsorption at 1.0 V_{RHE} caused the decrease in the coordination number of Pt-Pt bonds probably due to the distorted rearrangement of Pt atoms at the topmost layer by the Pt-O bonding. The ORR promotion by the SnO₂ nano-islands decoration is not referred to the down-shift of the *d*-band center for the Pt skeleton layers (Site 1) because the too much reduction of the *d*-band center level decreases the SAs for Pt₃V/C and Pt₃Ti/C (Figure 4 (b)), but rather to the new reactive periphery sites (Site 2) of the SnO₂ nano-islands at the Pt skeleton surface (Figure 2 (g)). The ECSA of the periphery sites is not clear at moment because the CO adsorption cannot simply be compared to the hydrogen adsorption in the case of the rough skeleton surface, but if the periphery area (Site 2) is provisionally one third or half of the ECSA, the SA of Site 2 in the SnO₂/Pt₃Co/C with Pt/Sn = 11/1 is estimated to be 7.8 times or 5.2 times, respectively, larger than the SA of Site 1 expected from the *d*-band center value.

Conclusions

In conclusion the significant improvements for the ORR activity and durability were achieved with the new nano-SnO₂/

Pt₃Co/C catalysts, which were regulated by a new selective electrochemical Sn deposition method and subsequent chemical treatments. The nano-SnO₂/Pt₃Co/C catalysts with Pt/Sn = 9/1 and 11/1 were among the samples with the highest level performances reported to date. The nano-SnO₂/Pt₃Co/C catalysts after the aging treatments possessed a Pt₃Co core/Pt skeleton-skin structure decorated with SnO₂ nano-islands at the surface. Their high performances originated from the unique reactive periphery sites of the SnO₂ nano-islands at the compressive Pt skeleton surface (Pt-Pt distance: 0.272 nm) with the defects and dislocations in addition to the compressive Pt skin surface. The ORR activity and durability of Pt₃Co/C were tuned by changing the amount of surface SnO₂ nano-islands. The white line peak intensity of the nano-SnO₂/Pt₃Co/C revealed no hysteresis in the potential up-down operations between 0.4 V_{RHE} and 1.0 V_{RHE} unlike the cases of Pt/C and Pt₃Co/C, indicating the weaker oxygen adsorption and higher ORR activity compared to the Pt/C and Pt₃Co/C. The present results provide a new insight into development of a new class of next-generation PEFC cathode catalysts with two different active sites.

Acknowledgments

The XAFS measurements were performed with the approval of SPring-8 subject number 2011B1597, 2012A1004, 2012B1023, 2012B1025, 2013B7802, 2014A7800, 2014A7805, 2014B7800, 2015A7803, and 2015B7800. Y.I thanks Toyota Physical and Chemical Research Institute for supporting researches of next-generation fuel cell and green sustainable catalysis. The part of this work was supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

References

- (1) Debe, M. K. *Nature* (2012) **486**, 43-51.
- (2) Rabis, A.; Rodriguez, P.; Schmidt, T. J. *ACS Catal.* (2012) **2**, 864-890.
- (3) Wu, G.; More, K. L.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. *Science* (2011) **332**, 443-447.
- (4) Strasser, P.; Koh, S.; Anniyev, T.; Greeley, J.; More, K.; Yu, C.; Liu, Z.; Kaya, S.; Nordlund, D.; Ogasawara, H.; Toney, M. F.; Nilsson, A. *Nat. Chem.* (2010) **2**, 454-460.
- (5) Wu, J.; Yang, H. *Acc. Chem. Res.* (2013) **46**, 1848-1857.
- (6) Xin, H. L.; Mundy, J. A.; Liu, Z.; Cabezas, R.; Hovden, R.; Kourkoutis, L. F.; Zhang, J.; Subramanian, N. P.; Makharia, R.; Wagner, F. T.; Muller, D. A. *Nano Lett.* (2012) **12**, 490-497.
- (7) Koh, S.; Strasser, P. *J. Am. Chem. Soc.* (2007) **129**, 12624-12625.

- (8) Loukrakpam, R.; Luo, J.; He, T.; Chen, Y. S.; Xu, Z.; Njoki, P. N.; Wanjala, B. N.; Fang, B.; Mott, D.; Yin, J.; Klar, J.; Powell, B.; Zhong, C. *J. Phys. Chem. C* (2011) **115**, 1682-1694.
- (9) Mani P.; Srivastava, R.; Strasser, P. *J. Power Sources* (2011) **196**, 666-674.
- (10) Wang, C.; Chi, M.; Li, D.; Strmcnik, D.; van der Vliet, D.; Wang, G.; Komanicky, V.; Chang, K.; Paulikas, A. P.; Tripkovic, D.; Pearson, J.; More, K. L.; Markovic, N. M.; Stamenkovic, V. R. *J. Am. Chem. Soc.* (2011) **133**, 14396-14403.
- (11) Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* (2007) **6**, 241-247.
- (12) Carlton, C. E.; Chen, S.; Ferreira, P. J.; Allard, L. F.; Shao-Horn, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* (2012) **3**, 161-166.
- (13) Wang, D.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Wang, H.; Yu, Y.; Muller, D. A.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D. *Nature Mater.* (2012) **12**, 81-87.
- (14) Yu, Y.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Wang, D.; Rus, E. D.; Mundy, J. A.; Muller, D. A.; Abruña, H. *Nano Lett.* (2012) **12**, 4417-4423.
- (15) Heggen, M.; Oezaslan, M.; Houben, L.; Strasser, P. *J. Phys. Chem. C* (2012) **116**, 19073-19083.
- (16) Tada, M.; Murata, S.; Asaoka, T.; Hiroshima, K.; Okumura, K.; Tanida, H.; Uruga, T.; Nakanishi, H.; Matsumoto, S.; Inada, Y.; Nomura, M.; Iwasawa, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007) **46**, 4310-4315.
- (17) Ishiguro, N.; Saida, T.; Uruga, T.; Nagamatsu, S.; Sekizawa, O.; Nitta, K.; Yamamoto, T.; Ohkoshi, S.; Iwasawa, Y.; Yokoyama, T.; Tada, M. *ACS Catal.* (2012) **2**, 1319-1330.
- (18) Ishiguro, N.; Kityakarn, S.; Sekizawa, O.; Uruga, T.; Sasabe, T.; Nagasawa, K.; Yokoyama, T.; Tada, M. *J. Phys. Chem. C* (2014) **118**, 15874-15883.
- (19) Saida, T.; Sekizawa, O.; Ishiguro, N.; Hoshino, M.; Uesugi, K.; Uruga, T.; Ohkoshi, S.; Yokoyama, T.; Tada, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2012) **51**, 10311-10314.
- (20) Takao, S.; Sekizawa, O.; Nagamatsu, S.; Kaneko, T.; Yamamoto, T.; Samjeské, G.; Higashi, K.; Nagasawa, K.; Tsuji, T.; Suzuki, M.; Kawamura, N.; Mizumaki, M.; Uruga, T.; Iwasawa, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2014) **53**, 14110-14114.
- (21) Takao, S.; Sekizawa, O.; Samjeské, G.; Nagamatsu, S.; Kaneko, T.; Yamamoto, T.; Higashi, K.; Nagasawa, K.; Uruga, T.; Iwasawa, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* (2015) **6**, 2121-2126.
- (22) Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Mayrhofer, K. J. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.; Rossmeisl, J.; Greeley, J.; Nørskov, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006) **45**, 2897-2901.
- (23) Matanovic, I.; Garzon, F. H.; Henson, N. J. *J. Phys. Chem. C* (2011) **115**, 10640-10650.
- (24) Friebel, D.; Viswanathan, V.; Miller, D. J.; Anniyev, T.; Ogasawara, H.; Larsen, A. H.; O'Grady, C. P.; Nørskov, J. K.; Nilsson, A. *J. Am. Chem. Soc.* (2012) **134**, 9664-9671.
- (25) Samjeské, G.; Nagamatsu, S.; Takao, S.; Nagasawa, K.; Imaizumi, Y.; Sekizawa, O.; Yamamoto, T.; Uemura, Y.; Uruga, T.; Iwasawa, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013) **15**, 17208-17218.
- (26) Samjeské, G.; Nagamatsu, S.; Nagasawa, K.; Imaizumi, Y.; Takao, S.; Sekizawa, O.; Yamamoto, T.; Uruga, T.; Iwasawa, Y. *ECS Transactions* (2012) **50**, 1651-1657.
- (27) Uemura, Y.; Inada, Y.; Bando, K. K.; Sasaki, T.; Kamiuchi, N.; Eguchi, K.; Yagishita, A.; Nomura, M.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *J. Phys. Chem. C* (2011) **115**, 5823-5833.
- (28) Uemura, Y.; Inada, Y.; Bando, K. K.; Sasaki, T.; Kamiuchi, N.; Eguchi, K.; Yagishita, A.; Nomura, M.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011) **13**, 15833-15844.
- (29) Ioroi, T.; Fujiwara, N.; Siroma, Z.; Yasuda, K.; Miyazaki, Y. *Electrochem. Commun.* (2002) **4**, 442-446.
- (30) Masuda, T.; Fukumitsu, H.; Fugane, K.; Togasaki, H.; Matsumura, D.; Tamura, K.; Nishihata, Y.; Yoshikawa, H.; Kobayashi, K.; Mori, T.; Uosaki, K. *J. Phys. Chem. C* (2012) **116**, 10098-10102.
- (31) Selvaganesh, S. V.; Selvarani, G.; Sridhar, P.; Pitchumani, S.; Shukla, A. K. *J. Electrochem. Soc.* (2010) **157**, B1000-B1007.
- (32) Ho, V. T. T.; Pan, C. J.; Rick, J.; Su, W. N.; Hwang, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* (2011) **133**, 11716-11724.
- (33) Nagasawa, K.; Takao, S.; Nagamatsu, S.; Samjeské, G.; Sekizawa, O.; Kaneko, T.; Higashi, K.; Yamamoto, T.; Uruga, T.; Iwasawa, Y. *J. Am. Chem. Soc.* (2015) **137**, 12856-12864.
- (34) Sasaki, K.; Takasaki, F.; Noda, Z.; Hyashi, S.; Shirotori, Y.; Ito, K. *ECS Trans.* (2010) **33**, 473-482.
- (35) Newville, M.; Ravel, B.; Haskel, D.; Rehr, J. J.; Stern, E. A.; Yacoby, Y. *Physica B* (1995) **154**, 208-209.
- (36) Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Rad.* (2005) **12**, 537-541.
- (37) Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D. *Phys. Rev. B* (1998) **58**, 7565.
- (38) Nagamatsu, S.; Arai, T.; Yamamoto, M.; Ohkura, T.; Oyanagi, H.; Ishizaka, T.; Kawanami, H.; Uruga, T.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *J. Phys. Chem. C* (2013) **117**, 13094-13107.

有機超伝導体と量子スピン液体の開発

齋藤 軍治^{*1}
吉田 幸大^{*2}
前里 光彦^{*4}
伊東 裕^{*6}

平松 孝章^{*2}
大塚 晃弘^{*3}
清水 康弘^{*5}
岸田 英夫^{*6}



^{*1} 齋藤軍治 客員フェロー

Development of Organic Superconductors and Quantum Spin Liquids

Gunzi SAITO^{*1, *2}, Takaaki HIRAMATSU^{*2}, Yukihiro YOSHIDA^{*2}, Akihiro OTSUKA^{*3},
Mitsuhiko MAESATO^{*4}, Yasuhiro SHIMIZU^{*5}, Hiroshi ITO^{*6} and Hideo KISHIDA^{*6}

The spin entangled quantum state — specifically, a quantum spin liquid (QSL) — that originates from the geometrical spin frustration in a triangular magnetic lattice was proposed theoretically in 1973. In 2003, a QSL candidate, κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃, was manifested in a two-dimensional dimer-type Mott insulator with a triangular spin lattice, where ET is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene. In the family of ET conductors κ -(ET)₂X (X=anion), ET dimer has a spin unit ($S=1/2$) and forms a triangular spin lattice which exerts strong spin frustration. We newly developed a QSL candidate (X=Ag₂(CN)₃), a QSL candidate which showed a transition into a valence-bond-solid state at low temperatures (X=B(CN)₄), an antiferromagnet (X=CF₃SO₃), and a superconductor (X=Ag(CN)[N(CN)₂]). Here, we describe the comprehensive aspects of κ -(ET)₂X: crystal and electronic structures, physical properties, and design of the QSL candidates neighboring the metal and superconducting states.

1. 量子スピン液体の探索

反強磁性 (AF) 相互作用の2個のスピンを、図1aの正三角形の2つの頂点に置くと3つ目のスピンは上下どちらの方向にも秩序化できず、極めて大きなスピン間フラストレーションを持つ。正三角形イジングスピン格子は絶対零度まで凍結することなく、また三次元的長距離

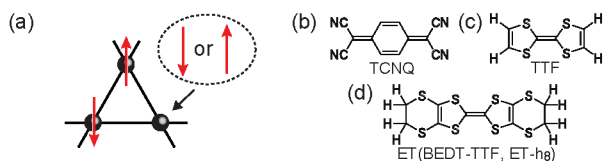


図1. (a) スピン正三角格子での反強磁性的相互作用スピンの配列。
(b) TCNQ, (c) TTF, (d) ET (BEDT-TTF, ET-h₈)。

秩序を持たず、系は残留エントロピーを持つ縮退状態にある。¹⁾ この状態を量子スピン液体 (quantum spin liquid: QSL) という。この相の予測は1973年P.W.アンダーソン (ヴァン・ヴレック、モットと共に1977年ノーベル物理学賞) により resonating valence bond (RVB) を用いてなされ、²⁾ それ以降、理論が先行する形でモデル物質の開発が進行した。QSLの基底状態はRVB状態であり、後に、高温酸化超伝導体の超伝導機構のモデルとして提唱され、多くの研究者の興味を惹き付けた。

物質設計として、①スピン格子が正三角形であり、②スピン間距離が適度に短くフラストレーションが大きいことが不可欠である。スピン間距離が非常に長い正三角形スピン格子では個々のスピンは孤立キュリースピンとして存在する。スピン間距離が短くなると、スピン間でのフラストレーションが大きなQSL状態、またはフラストレーションを避けた120°構造の反強磁性秩序スピン配置状態 (120°スパイラル、8節参照) となり、更に短いスピン間距離での正三角形スピン格子では、スピン間交換相互作用 J がスピン間のトランスファー積分 t の関数 (式1) であり、バンドを形成し遍歴電子と成る。これはスピン間距離制御による孤立キュリースピン、QSL, 120°スパイラル配置、遍歴電子の競合を示す。

2016年2月18日 受理

^{*1} 豊田理化学研究所客員フェロー

名城大学教授

京都大学名誉教授、理学博士

専門分野: 材料科学, 有機物性化学, 有機機能性材料の開発研究

^{*2} 名城大学農学部

^{*3} 京都大学低温物質科学研究センター

^{*4} 京都大学理学研究科

^{*5} 名古屋大学理学研究科

^{*6} 名古屋大学工学研究科

$$J \propto 4t^2/U \quad (1)$$

(U : オンサイトクーロン反発エネルギー, $J > 0$ で強磁性的相互作用, $J < 0$ で反強磁性的相互作用)

スピン格子が正三角形から幾何学的にずれると, ずれの程度を反映した温度でネールのなすスピン整列が可能となる. 従って, 遍歴電子 (金属, 超伝導) と局在電子 (孤立キュリー, Mott 絶縁体, スパイラル, QSL, ネール) が複雑に絡み合った電子相の獲得が可能となる. “フラストレーションが大きい系は, 絶対零度までスピン秩序化相を持たない QSL となるか” という課題は, 固体科学の未だ理論的解決を見ない大きな問題として, 数多くの理論的研究が行われた. しかし, 理想的な物質の獲得には, ダイマー型 Mott 絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の QSL 相の発見 (2003 年) まで 30 年を要した.³⁾ この発見を契機に他の研究グループより ZnCu₃(OH)₆Cl₂ (カゴメ格子, $|\theta_{CW}| = 314$ K, $|J|/\kappa_B = 170$ K),⁴⁾ Na₄Ir₃O₈ (ハイパーカゴメ格子, $|\theta_{CW}| = 650$ K)⁵⁾ を含む無機 7 種, 有機 2 種 {EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]} (三角格子, $|\theta_{CW}| = 325 \sim 375$ K, $|J|/\kappa_B = 220 \sim 250$ K),⁶⁾ H₃(Cat-EDT-TTF)₂ (三角格子, $|\theta_{CW}| = 120 \sim 150$ K, $|J|/\kappa_B = 80 \sim 100$ K)⁷⁾ が開発され, また, 我々のグループでは上記 Cu₂(CN)₃ 錯体の他, 2 種を開発した. キュリー・ワイス温度 θ_{CW} は AF 相互作用の強さを表し, QSL 状態への到達のし易さの目安になる.

$$\theta_{CW} = 2zS(S+1)J/3\kappa_B \quad (2)$$

(z : 最近接スピンサイト数, S : スピン量子数, J : スピン間交換相互作用, κ_B : ボルツマン定数)

上記物質中, 超伝導に隣接する QSL 相は ET 系でのみ観測されている. QSL 相は非常に低温 (約 $|J|/10^3$ K) までのスピン状態の観測が必要で, より低温でスピン秩序化が起こるかも知れず, 上記 QSL 物質は正規には QSL 候補と言われる (ゼロ K での測定は実質的に不可能であり, これらの物質は永久的に候補物質であり続けよう). 本文では, “候補” を省略し, 有機導体の展開から, 電子の局在と遍歴の絡み合いの様子, QSL の設計と探索を解説する.

2. 有機導体・超伝導体の発展

1950 年代, 日本人化学者により有機半導体・導体が開発され, “有機物は絶縁体” との考えは一変した.⁸⁾ 1960 年代には, DuPont 社を始めとする民間研究機関が参入し, 有機電子材料の視点で開発が進められ, 電子を強く引き付けるアクセプター分子 TCNQ (図 1b) を用いた多くの TCNQ 導電体が開発された.⁹⁾ 現在, TCNQ は有機コンデンサーに用いられている. 1970 年代初頭, 電

子を強く押し出すドナー分子 TTF (図 1c) と TCNQ との間の電荷移動 (CT) 錯体 TTF·TCNQ が開発された.¹⁰⁾ これが, 金属的挙動を示す最初の有機物で, 電子は結晶中を一方方向に流れ (一次元金属), 59 K に金属-絶縁体 (M-I) 転移を持つ. 1970 年代に, 金属的挙動を示す多くの錯体が開発され, それらの構造・物性を基に, 有機導体開発の設計指針は①~③にまとめられた. ①キャリアとなるラジカル電子を持ち, ②それが移動可能な伝導パス (一般に分子間 π 電子重なり) が必要である. 更に, 有機系は強相関系であり, バンド幅 W と U の制御が鍵となり, 等間隔に 1 電子が配置した系 (電荷移動量が 1 の系) は Mott 絶縁体となるので, ③キャリアの遍歴性を, 電荷移動量を 1 より小さくした部分 CT 状態で得る.

有機超伝導体は上記の金属的錯体の発展系である. その設計指針は, “低次元金属が必然的に遭遇する電子-格子相互作用による M-I 転移 (パイエルズ転移) を抑制する” ことで, 結晶の電子次元性を二~三次元とする分子が開発対象となる. TTF 分子の硫黄を Se に換え, H を CH₃ 基にした TMTSF 分子は擬 1 次元フェルミ面の導電体を与え, 初の有機超伝導体 (TMTSF)₂PF₆ が誕生した (1980 年).¹¹⁾ 我々は, TTF 分子の外縁をさらに S 原子で修飾した ET 分子 (図 1d) が二次元導体の母体になることを実証し (1982 年), 超伝導転移温度 (T_c) が 10 K 級の ET 超伝導体 κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ を開発した (1988 年, $T_c = 10.4$ K).¹²⁾ 図 2a に, その結晶構造と図 2b に抵抗の温度依存性 (曲線 n) を示す. 化学修飾及び加圧を高次元化の手段として, これまで約 210 種の有機超伝導体が開発されている. 24 種の TTF 系ドナーを用いた CT 型超伝導体は約 150 種あり, 最高 T_c は常圧下で 12.3 K, 加圧下で 13.4 K (8.2 GPa) である. C₆₀ 分子の三重縮退 t_{1u} 対称 LUMO を用いた三次元 CT 錯体が 1991 年に出現し (18 K), 現在 38 K (加圧 ca. 0.7 GPa) に上昇している.¹³⁾

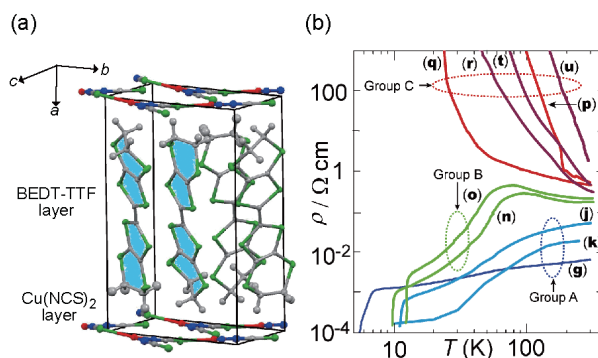


図 2. (a) κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ の結晶構造

(b) 幾つかの κ -(ET)₂X の抵抗温度変化

Group A: X = Ag(CN)[N(CN)₂](g), Cu(CN)[N(CN)₂](j), Ag(CN)₂·H₂O(k); Group B: X = Cu(NCS)₂(n), Cu[N(CN)₂]Br(o); Group C: X = CF₃SO₃(p), Cu[N(CN)₂]Cl(q), Cu₂(CN)₃(r), Ag₂(CN)₃(t), B(CN)₄(u).

3. 2次元超伝導体 κ -(ET)₂X, 遍歴と局在の境界

錯体(ET)₂X (Xは1価陰イオン)のET分子は+0.5価の部分CT状態にある。 κ -(ET)₂Cu(NCS)₂の結晶中、ET^{0.5+}分子の二量体(1スピンの相当、図2a青色)が互いに直交した(これを κ -型積層様式という)二次元金属層と、ポリマー化した陰イオン絶縁層が交互に積層する。二量体間の相互作用の大きさに基づくバンド幅 W と二量体のクーロン反発エネルギー U の大きさの比により、電子の遍歴性が決定される。有機 π 電子の重なりでのバンド幅 W は狭い(約0.5 eV)。一方、孤立分子の U は極めて大きい(約5 eV)ので、これを様々な工夫により小さくし、電子の遍歴性($U/W < 1$)を獲得する。ET二量体を単位とする錯体では二量体形成エネルギーが U で近似でき、ほぼ W 程度の値になる。常温常圧下での(ET)₂X錯体は、一～二次元の金属、Mott絶縁体、パイエルス絶縁体、電荷秩序絶縁体、磁性体など様々で、約80種の超伝導体が開発されている。¹⁴⁾ 表1(脚注に幾つかの錯体の表記アルファベットを示す)及び電気抵抗の温度依存性(図2b)に示すように、 κ -(ET)₂Xは金属→超伝導を示すAグループ、半導体→金属→超伝導のBグループ、半導体(Mott絶縁体)のCグループの3種に大別される。表1の t, t', W, U は結晶構造に基づき拡張ヒュッケル法で求めた値であり、錯体の室温における U/W の大きさの順に各グループ内で並べる。図2bの伝導挙動は主に電子相関の値 U/W を反映し、 U/W の増加につれA→B→Cグループに変化する。しかし、錯体X=Cu(NCS)₂やCF₃SO₃の室温の U/W 値は小さく、低温における U/W の値と伝導挙動との対応を検討した。

図3aは、低温での結晶構造より得た U/W の温度変化である(他研究グループの結晶解析結果を用いてデータ

を補強している。また、金属-電荷分離絶縁体錯体(a, b)、金属-超伝導錯体(d, e)、金属-絶縁体-加圧超伝導錯体(m)を含む)。これらを含め遍歴性の高い錯体は青～緑色、局在系Mott錯体は茶(基底状態はAF)～赤(基底状態はQSL, VBS)で示す。室温において金属挙動を示す錯体は $U/W=0.89$ 以下に位置する。局在電子系は $U/W \geq 0.85$ に位置し、 $U/W=0.87 \sim 0.89$ の領域は局在と遍歴の混合領域にある。特に、錯体X=Cu[N(CN)₂]BrのET h₈-体(図1d)結晶は、図2bの曲線oのBグループに属すが、重水素置換したETでの錯体はCグループの挙動を示し、この錯体が境界領域にあることを示す。これらの事実を基に、例外を含むものの、室温での電子の局在と遍歴のMott境界は $U/W=0.89$ と決定できる。

U/W の温度変化は錯体によって様々である。錯体nやqは室温から100 KまでAグループと変わらない U/W を持つが、低温で U/W は急増し、電子相関の強い系であることを示す。QSL及びVBS錯体r, t, uは温度低下に伴い電子相関が急増する。これらのMott絶縁体r, t, uは全て低温におけるAF錯体qの U/W (15 Kで0.944)より大きな U/W を持つことから、遍歴-局在のMott境界は低温で $U/W=0.94$ とした。AF錯体pは複雑な挙動を示す。室温における電子相関は小さいが半導体である。温度低下にともない U/W は大きく増加する。230 K、190 Kで構造相転移を示し、190 Kより低温では冷却速度に依存した結晶構造、物性を示す。図2b中の電気抵抗は徐冷での結果である。徐冷により190 K以下で6倍周期構造が出現するため、結晶構造解析は急冷試料でのみ可能である。図3a中の200 K以下の U/W 値(p1, p2)は、急冷下での2種のET伝導層(Layer 1, Layer 2)のデータで

表1. κ -(ET)₂Xの物性パラメータ (U/W , t'/t は室温データ, U/t は100 Kでの値)

グループ	X	錯体記号	T_c / K	U/W	t'/t	U/t	基底状態
A	I ₃	c	3.6	0.80	0.58	6.49	超伝導
	Ag(CN)[N(CN) ₂]	g	6.6	0.84	0.63	7.08	超伝導
	Cu(CN)[N(CN) ₂]	j	11.2	0.87	0.69	7.30	超伝導
B	Cu(NCS) ₂	n	10.4	0.84	0.88	7.79	超伝導
	Cu[N(CN) ₂]Br	o	11.6	0.89	0.67	7.26	超伝導
C	CF ₃ SO ₃	p	4.8*	0.85	1.79	9.01 11.4	AF
	Cu[N(CN) ₂]Cl	q	12.8*	0.89	0.72	7.43	AF
	Cu ₂ (CN) ₃	r	3.9*	0.93	1.09	9.12	QSL
	Ag ₂ (CN) ₃	t	5.2*	1.04	0.97	9.68	QSL
	B(CN) ₄	u		1.11	1.42	13.3	VBS

*加圧下での T_c 。陰イオンの後ろのアルファベットは錯体の記号で、図2b, 3, 4c, 6b, 8中の記号に対応。QSL: 量子スピン液体, AF: 反強磁性体, VBS: Valence-bond-solid. 本文に現れる表1以外の錯体はa: κ -(ET)₂Hg[(SCN)₂Cl], b: κ -(ET)₂Hg[(SCN)₂Br], d: κ -(ET)₂Cu(CF₃)₄(TCE), e: κ -(ET)₂Ag(CF₃)₄(TCE), f: β -(ET)₂IBr₂, h: β -(ET)₂I₃, i: β -(ET)₂AuI₂, m: κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]I, s: κ -(ET)₂[Ag_{1.14}Cu_{0.86}(CN)₃], v: ET · TCNQ (triclinic phase), w: β' -(ET)₂BrICl, x: β' -(ET)₂ICl₂, y: β' -(ET)₂AuCl₂. 錯体p: 文献15, 錯体t: 文献16, 錯体u: 文献17.

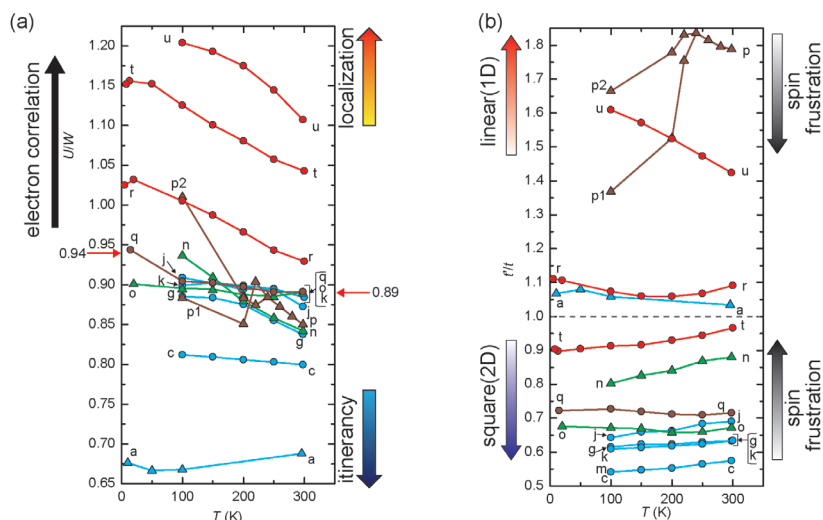


図3. κ -(ET)₂Xの U/W (a) と t'/t (b) の温度変化. 図中のアルファベットは表1及び脚注を参照.

錯体a, eのデータ及び t'/t 以外の100 Kより下のデータは報告された結晶構造より算出.

青色系: 室温で金属, 緑色系: ファジーな金属-常圧超伝導体 (fuzzy metal-SC), 茶, 赤: Mott 絶縁体 (茶: 反強磁性体 (AF Mott), 赤: 量子スピン液体 (QSL VBS Mott)).

ある. 両層ともに電子相関の増加を示し, 100 KでLayer 1 (p1) の U/W は遍歴領域にあり, Layer 2 (p2) の U/W は局在領域に侵入する. 但し, 輸送現象 (抵抗異方性など) で両層の区別はついていない.

4. 三角スピン格子異方性 t'/t と量子スピン液体相

QSL相の領域を明確にするため, t'/t の温度変化を求めた (図3b). 二等辺三角スピン格子の $t'/t < 0.9$ の弱スピンプラストレーション領域に, 常温金属の他Mott絶縁体qが位置する. 錯体qはスピンプラストレーションが弱いため低温でAFとなる. $t'/t \approx 1$ が強スピンプラストレーションの領域である. 錯体aは小さな U に起因する遍歴性を持ち, 且つ, スピンプラストレーションの強い特異な金属である. $t'/t \geq 0.9$ の領域にQSL相を持つ錯体r, t, u及び, AF錯体pが位置する. uの開発により, 大きな $t'/t (\leq 1.70)$ においてもQSL相が安定に存在することが明確になった. 但し, uの t'/t は1に比べ大きく, プラストレーションは低温で弱くなり, スピン秩序化状態 (VBS) となる. 錯体pのLayer1 (p1) の t'/t は低温で急減する. バンドパラメータだけを見ると, あたかも錯体aのようなスピンプラストレーションの大きい遍歴性層に接近し, 他方, p2はp1に比べスピンプラストレーションは弱くスピン秩序化を起こし易く思われる. 図3b及び分光実験の結果を踏まえ, κ -(ET)₂XのQSL相の存在領域は $0.89 \leq t'/t \leq 1.70$ である.

詳述する紙面はないが, t'/t の温度変化は三角スピン格子が配置する結晶格子の熱収縮に依存する. 従って, 嵩高い孤立陰イオンの錯体p, u以外の温度変化は“二次元ET+ポリマー陰イオン面”の等方的熱変化に対応しており, 温度変化は小さい. それに比べ, 嵩高い孤立陰

イオンの錯体p, uの t'/t 温度変化は極めて大きい. 一方, U/W の温度変化は7節で記述するET 2量体幾何構造の温度変化に大きく依存する. 図3a中で大きな増加 (室温~100 Kで8~19%) を示すのは嵩高い孤立陰イオンの錯体u, p2, ポリマー陰イオン錯体n, r, tがあり, それらの起因を探り物質設計を導出するのは今後の課題である.

5. Mott絶縁相NMR, 磁化率

Mott絶縁体の確認は, ①等間隔に位置したスピン種 (結晶構造解析), ②電子相関が強くスピンは局在 (電気伝導性・磁性解析), ③電子相関以外の絶縁性の起因, 例えば, 電荷が不均一 (電荷分離状態; ラマン測定など) の検討, などにより行う. さらにQSL相の確認は固体NMR測定 (線形, 半値幅, 緩和時間 T_1) により実証する. 上記Cグループ錯体は全て半導体であり, スピンサイト (ET二量体) が等周期に配列し, 磁氣的にプラストレーションの大きいMott絶縁体系である. ここでは¹H NMR測定での結論を記す. 錯体qは27 K以下で大きく線形が分裂する. 緩和率 T_1^{-1} (図4) は180~40 K領域に温度依存性の小さい量子臨界現象が見られ, それ以下で見られる発散的な増加はAF秩序化の確証である (ネール温度 $T_N=27$ K). CF₃SO₃錯体pの緩和率 T_1^{-1} は120~10 Kで量子臨界現象を経て, 2.5 Kで発散的ピークを示し, 基底状態はAF ($T_N=2.5$ K) である. 他の3錯体 (r, t, u) の線形, 半値幅は極低温まで変化を示さない. T_1^{-1} は広範囲の温度で量子臨界挙動 (図4b) があり, 錯体r, tは1 K近傍に幅広い山を示す. この山の起因は解明されていない. 錯体uの T_1^{-1} は6 K以下で急減する. 半値幅は錯体r (≥ 0.03 Kで0.049~0.050

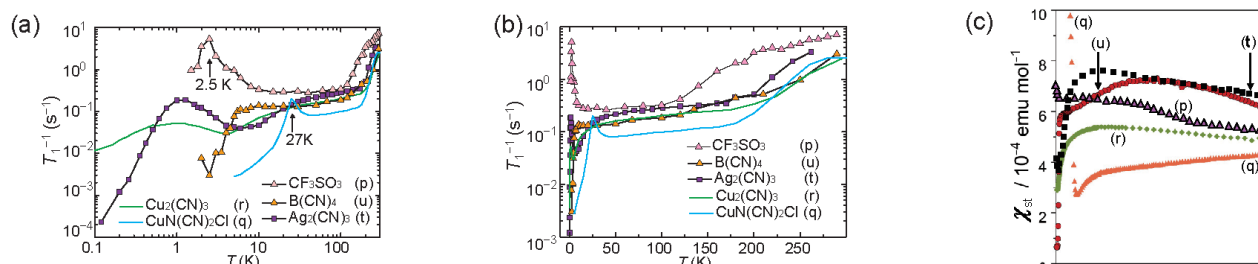


図4. κ -(ET)₂X (X=Cu[N(CN)₂]Cl (p), Ag₂(CN)₃ (t), Cu₂(CN)₃ (r), B(CN)₄ (u), CF₃SO₃ (p)) の¹H NMR T_1^{-1} の温度変化:

(a) log T プロット, 1 K 近傍の膨らみの理由は未解決である.

(b) linear T plot. 温度非依存量子臨界挙動 (p: 10~120 K, q: 40~180 K, r: 30~200 K, t: 30~200 K, u: 6~135 K) を示す.

(c) 錯体 κ -(ET)₂XのSQUIDによる静磁化率温度変化 (多結晶).

MHz), t(≥0.12 Kで0.048 MHz), u(≥1.5 Kで0.052 MHz)と一定で, スピンの秩序化はない. これらのデータはr, t, u錯体が低温でQSL状態にある強い証拠である. 以上, スピンフラストレーションの強いMott絶縁体 κ -(ET)₂Xは, スピンが秩序化する直上の広範囲の温度領域に亘りNMR T_1^{-1} が温度非依存の特徴的な量子臨界の挙動を示す (図4b, 金属では T_1T =一定のKorringa則).

SQUIDによる静磁化率 χ_{st} を図4cに示す. 錯体qは27 K以下のスピント弱強磁性相の出現により χ_{st} が発散する. 錯体t, rでは共に低温で磁化率が増加したのち50 K近傍にこぶを持った後減少するが, QSLの特徴としてゼロ Kでも磁化率が残る. 錯体uは150 K近傍にピークを示した後漸減し, 5 K以下で磁化率ゼロに向かって急減する. これは錯体uが5 Kで相転移QSL→VBSを起こし, 基底状態はspin-singletにあることを示す. 錯体pは160~180 K以下でフラストレーション系特有の膨らみを示した後, χ_{st} は増加する. 基底状態はAFであるから, 低温での χ_{st} 増加は, 錯体qと同様なスピント弱強磁性相によるのか, またはキュリー不純物成分によるのか結着がついていない. 温度変化を理論式にfitさせJを算出した. 錯体t, r, pではS=1/2 Heisenberg三角スピン格子AFモデル [7/7] Pade近似¹⁸⁾を高温側でフィットし, $|J|/\kappa_B=250$ K, 175 K, 230 Kを得た. 錯体uはS=1/2 Heisenberg 異方的三角スピン格子AFモデル¹⁹⁾を用い $|J|/\kappa_B=118$ K, $|J|/\kappa_B=236$ Kを得た. この値の比 $J'/J=2.0$ は表1のバンド計算での結果と良い一致を示す ($|t'/t|^2=2.02$).

6. 結晶構造, 鍵-鍵穴, U & t'/tの分子化学的制御法

図5aに錯体tのb軸方向から見た結晶構造を示す. Ag₂(CN)₃はAg¹⁺にCN基が平面三配位しポリマーを形成する (図5e). a, b以外のポリマー陰イオンの錯体及び孤立陰イオンI₃の錯体(c)は, 図5aのような平坦なET二次元伝導層を持つ. ET分子の長軸方向からの分子積

層様式図5bでは, ETの2量体 (図5b中の楕円) が直交し均一配列をなす. 1個のスピが存在するET二量体を黒丸で表すと, 図5cに示す三角形のスピン幾何構造となる. このように, κ -(ET)₂Xは全てが三角スピン格子を形成し, その三角形の幾何形状は二量体間の相互作用の大きさの比 t'/t で表せる. 表1に示すように, t'/t は0.58~1.79の二等辺三角形スピン格子で, $t'/t \sim 1$ に近いほど幾何的スピンフラストレーションが大きくスピン秩序化は困難になり, それから外れるほどフラストレーションは緩和され秩序化し易い. 分子間相互作用を用いると, $t'=|t_{b2}|/2$, $t=(|t_p|+|t_q|)/2$ である. 従って, 陰イオン種を変化させ個々の分子間相互作用を制御することで, スピン三角格子形状が制御可能となる. 図5bのET分子配列様式は, 陰イオンが形成する穴 (鍵穴) の周期

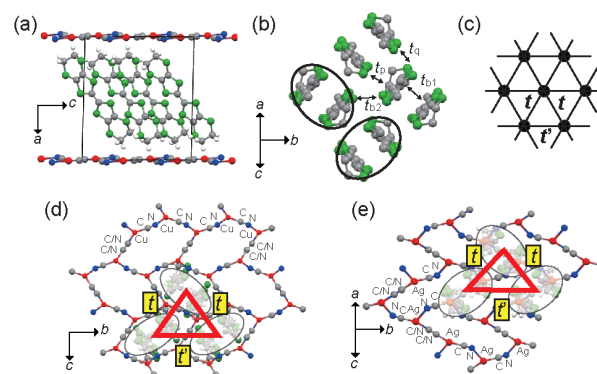


図5. (a) 100 Kでの κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃結晶構造, 平坦な二次元ET伝導層と薄い平坦な二次元ポリマー絶縁層を示す.

(b) ET分子長軸方向から見た分子積層の様子. 分子間相互作用 t_{b1} , t_{b2} , t_p , t_q . 楕円で示すET二量体が1個の電子スピンを持つ.

(c) ET二量体を黒丸で示したスピン幾何構造 (平行二量体間の相互作用 t' , 直交二量体間相互作用 t).

(d) κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃

(e) κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃の100 Kでの結晶構造.

楕円に囲まれるET二量体は陰イオンの構築する鍵穴の上下 (d) か, 穴の縁の上下 (e) に位置する. b軸方向に延びる一次元ジグザグ鎖 (-M-CN-M-CN-又は-M-NC-M-NC-)を配向無秩序のCN¹⁻ (C/Nで示す) 基が連結し, (d) M=Cuでは六角形の, (e) M=Agでは長方形の鍵穴を構築する.

パターンとET二量体（鍵）の鍵—鍵穴の関係で定まる。図5d, eは、錯体 $\mathbf{r}$, $\mathbf{t}$ の鍵—鍵穴の関係で、二量体を囲む楕円の中心を結ぶ三角形がスピン格子形状を決定する。

上記の“平坦陰イオン層+平坦二次元ET伝導層”と異なり、嵩高い孤立陰イオンの錯体（ $\mathbf{p}$, $\mathbf{u}$ ）と嵩高いポリマー陰イオンの錯体（ $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ ）は、非平坦なET伝導層を持つ。図6aに錯体 $\mathbf{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ （ $\mathbf{p}$ ）のET層の波打つ様子を示す。これらの陰イオンは嵩張った分厚い分子または部位を持ち、その嵩張りに同期してET分子がずれるため、ET分子の長軸の先端が波状となる。ET層の波打ちは、バンドパラメータ U , W , t'/t に大きな影響を与える。図6bは100 Kでの W と単位胞中で陰イオン層の占める面積の関係で、平坦ET層の錯体（Group 2）と波打ちET層の錯体（Group 1）に明確に分割される。Group 1の錯体は、小さな陰イオン層面積と小さな W を持つ。特に錯体 $\mathbf{p}$ の低温構造Layer 1は小さな W を持つ。また、 $\text{B}(\text{CN})_4$ 錯体 $\mathbf{u}$ の W も小さい。 W が小さくなる起因は、陰イオンがET分子を上下にずらし、ET分子間のトランスファー積分（図5b, 5c）を減少させることであり、 W の減少はMott絶縁体領域への接近を示す。図6cに示す錯体 $\mathbf{t}$ の隣接直交する2個のET二量体（ET分子A, Bの二量体と、C, Dの二量体）を用いて、 U , t'/t の分子化学的制御法を解説する。

① U の制御因子：ET AとET BのET間相互作用 t_{b1} （図5b, 6c）、つまりET二量体の重なり様式が $U(=2|t_{b1}|)$ を決める。ET分子の長軸方向のずれ、短軸方向のずれ、二量体面間距離の大きさが増加すると、二量体形成エネルギー U が減少する。錯体 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ は面間距離が大きく、

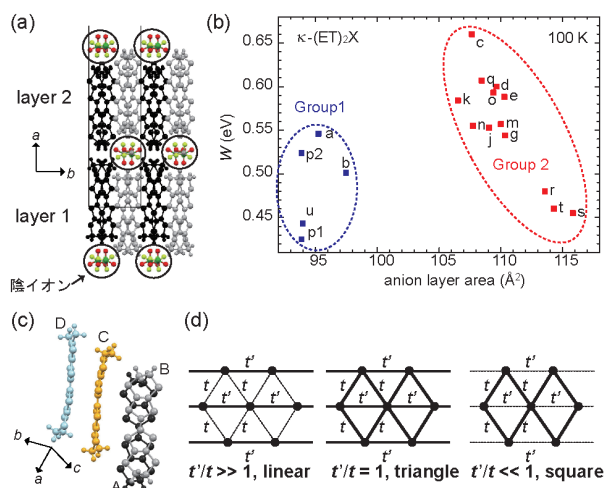


図6. (a) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ の結晶構造。ET分子は丸で囲む陰イオンにより上下にずれ（ $a=0$ の黒色ETは上に、灰色ETは下に）、波打つET層を形成する。

(b) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ 錯体のバンド幅 W と陰イオン層面積の関係。錯体 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ 以外は100 Kのデータ。

(c) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ の2個の隣接二量体のET分子積層様式。

(d) t'/t の大きさとスピン格子の次元性。

且つ長軸方向へのずれが大きく、極めて小さい U を持つ。錯体 $\mathbf{p}$ のLayer 1は、短軸方向へのずれが大きく U が小さい。一方、Layer 2は、他錯体と類似の重なり様式で $\mathbf{p1}$ に比べ大きな U を持つ。

② t' , t , t'/t の制御因子： t'/t 値を制御するのは、二量体内ET分子の上下のずれと、それに伴う隣接二量体ET分子の相対位置である。ET分子が上下にずれ、 t_p （ET BとET C間相互作用）と t_q （ET AとET C間相互作用）が変化し、 $t=(|t_p|+|t_q|)/2$ が増減する。錯体 $\mathbf{p}$, $\mathbf{u}$ は大きな t'/t を持つ（ $1.424 \sim 1.778 >$ 他錯体 $0.575 \sim 1.034$ ）。この結果は、小さな t_p による t の減少と、 t_{b2} が少し増加した効果による。

以上、嵩高い孤立陰イオンを用いると、波打ET層が構築され、ET分子のずれによりET二量体の U は減少し、大きな t'/t のスピン三角格子が得られるというストーリーが展開できる。 κ -型錯体の電子状態は二次元であるが、三角スピン格子の次元性は t'/t の値に大きく依存し、 $t'/t=1$ の場合二次元正三角、 $t'/t \gg 1$ で一次元直線形、 $t'/t \ll 1$ で二次元正方格子へと変化する（図6d）。ダイマー型ET錯体で $t'/t \ll 1$ の系は幾つか知られ、典型的なMott絶縁体 $\beta'\text{-(ET)}_2\text{X}$ （ $\text{X}=\text{BrI}(\mathbf{w})$, $\text{ICl}_2(\mathbf{x})$, $\text{AuCl}_2(\mathbf{y})$ ）は二次元正方スピン格子を持つ（ $t'/t=0.16 \sim 0.17$ ）。他方、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ で $t'/t \gg 1$ の錯体は $\mathbf{p}$, $\mathbf{u}$ が最初の例である。

7. 量子スピン液体相に隣接する遍歴電子相（金属または超伝導相）

図2bに、Cグループの錯体の常圧での抵抗温度依存性を示した。以下に、QSL錯体 $\mathbf{r}$, $\mathbf{t}$ の加圧下での抵抗温度依存性、それに基づく温度—圧力（ T - P ）相図を紹介する。図7a, bに錯体 $\mathbf{r}$ の一軸歪圧での結果を示す。²⁰⁾ 錯体 $\mathbf{r}$ のQSL相を加圧すると金属相・超伝導相が出現する。一軸歪圧をb軸にかけた結果（図7a）に見られるように、0.1 GPaで金属相・超伝導相が現れる。Mott転移温度（ T_M ）は加圧とともに高温側に移動し、圧力に対して正の傾きを持つ。一方、 T_c は初期加圧領域で増加を示した後に、さらなる加圧で減少する。c軸加圧で T_c の最高は7 Kを超える。全ての方向で、 T_c は静水圧における値より高く、3軸で異なる。図7bに10 K以下での T - P 相図を示す。左側がc軸加圧で t'/t は低温における値より減少、右側がb軸加圧で t'/t は増加する。共に加圧とともに、スピンフラストレーションは弱くなり、AF相を経ることなく超伝導体となる。 T_c が極大を示した後に減少するのは、圧力の増加により W が増し、式3に従って状態密度が減少するためであろう。

$$T_c \propto \Theta \exp(-1/gD(\epsilon_F)), D(\epsilon_F) \propto 1/W \quad (3)$$

(Θ : デバイ温度, g : 電子—格子相互作用ポテンシャル)

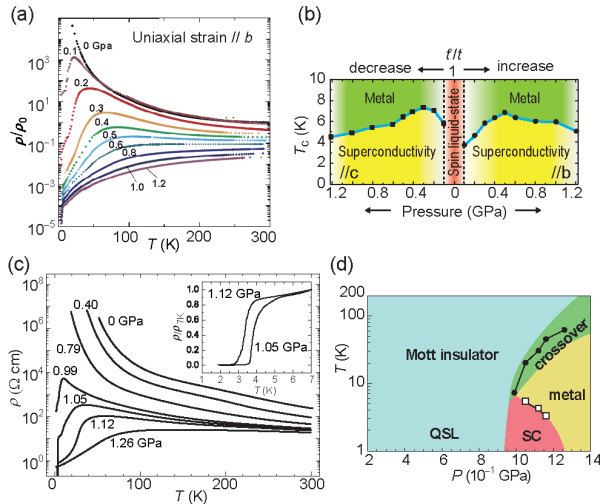


図7. κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃の一軸歪圧(//b)での抵抗温度変化 (a), 一軸歪圧(//c, //b)でのT-P相図 (b).²⁰⁾ κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃の静水圧での抵抗温度変化 (c) とT-P相図 (d).

一軸歪圧は静水圧実験に比べ、①高い T_c を与え、②初期加圧領域で T_c が上昇し、③異方的な圧力依存性を示し、④より高圧まで超伝導相が存在する。一方で静水圧実験と同様に、⑤QSL相と超伝相の間にAF相は存在しない。

T_{MI} の圧力依存の傾き dT_{MI}/dP は正である。クラシウス・クラペロンの一次相転移に対する式4は、この傾きが絶縁相と金属相の体積 V とスピントロピー S の差であることを示す。

$$dT_{MI}/dP = \Delta V/\Delta S = (V_{in} - V_m)/(S_{in} - S_m) \quad (4)$$

(in : insulator, m : metal)

加圧による絶縁相→金属相の変化は、 $V_{in} > V_m$ つまり $\Delta V > 0$ である。傾きが正であるから、 $S_{in} > S_m$ で絶縁相の方が大きい。つまり、錯体rの絶縁相はスピン秩序化した

AF相ではなく、QSL相であることを支持する。図7bを高圧側から眺める。高圧側から $t'/t \rightarrow 1$ に近づくにつれ $D(\epsilon_F)$ の増加に伴い T_c は上昇する。単純に $D(\epsilon_F)$ の増加のみが効くなら、常圧近傍まで $dT_c/dP < 0$ となり、高い T_c が期待できる。 dT_c/dP が極大を示す高圧側は、 $D(\epsilon_F)$ が支配する通常の超伝導相、低圧側はスピンフラストレーションにより T_c が抑制される領域と区分できよう。

図7c, dに錯体tの静水圧での抵抗変化と相図を示す。0.99 GPaでMott転移、1.05 GPaで超伝導体化を示す。錯体rに比べ1桁大きな加圧であり、図7dの相図に見られるようにQSL相は幅広い圧力領域に存在する。これは、錯体tが錯体rよりも、遍歴電子相から遠くに位置することを示し、伝導活性化エネルギーの比較[50~88 meV(t) > 36~43 meV(r)], U/W の比較[1.04(t) > 0.93(r)]と一致する。錯体rと同様に dT_{MI}/dP は正であり、 $t'/t \sim 0.9$ のQSL相が安定に存在する。オンセット T_c は1.05 GPaで5.2 Kであり、静水圧下でのオンセット $T_c = 3.9$ Kに比べ高い。今後、一軸歪圧実験を予定している。

8. 相図、物質探索図

ET二量体を単位とする錯体(κ -, β -, β' -型)のバンドパラメータに基づき錯体の電子状態を分類する相図の作成は新規錯体探索の基本である。理論ではゼロKでのバンドパラメータ U/t と t'/t の値を用いてスピンの遍歴・局在・フラストレーションの競合を議論している。²¹⁾ 図8aに、実験結果(多くは100 Kの値)を U/t と t'/t でプロットし、以下に特徴をまとめる。

①：点線の楕円(1~4)に囲まれた領域の錯体はまだ開発されていない。②：錯体記号は図3と同様である。Mott絶縁体相→AF相を示す典型的Mott絶縁体w, x, yは予想通り、 U/t が大きく、 t'/t の小さい二次元平方

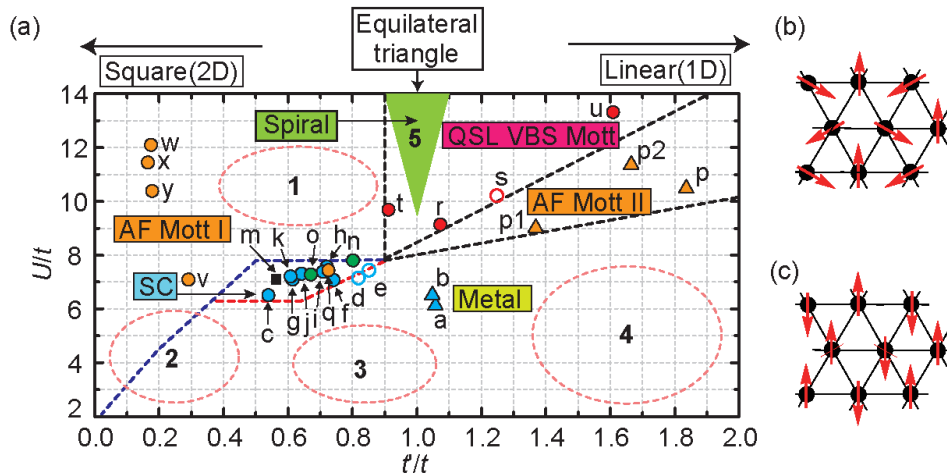


図8. (a) ET二量体を単位とする錯体の U/t と t'/t のプロット(100 Kデータ)。(b) 120° spiral スピン構造。(c) Collinear スピン構造。

格子に近い領域 (AF Mott I 領域) に位置する。遍歴性のある Mott 絶縁体で、 t'/t がそれほど大きくない $\mathbf{q}$ は Mott 絶縁体相 $\rightarrow$ AF となるが、 $U/t=7.43$ であり、金属性の高い錯体 (主にグループ A の錯体) に埋没しており、 U/t が錯体 $\mathbf{q}$ を区別化する良い指標でないことを意味する。③: Mott 絶縁体相 $\rightarrow$ AF 相を示す錯体 $\mathbf{p}$ は、大きな電子相関 ($U/t=9.01$ ($\mathbf{p1}$), 11.4 ($\mathbf{p2}$)) でスピンフラストレーションの小さい 1 次元直線スピン格子領域 (大きな t'/t) に位置する (AF Mott II 領域)。図中の $\mathbf{p}$ は 240 K での構造より得られた値で、参考として加えた。QSL 相を持つ Mott 絶縁体 $\mathbf{r}$, $\mathbf{t}$, $\mathbf{u}$ は、QSL VBS Mott と記した大きな U/t (>9.1) で、 $t'/t > 0.91$ の領域に位置する。 $t'/t \sim 1$ となる錯体 $\mathbf{r}$, $\mathbf{t}$ が QSL 相を持つことは妥当であるが、一次元直線スピン格子系 $\mathbf{u}$ ($t'/t=1.64$ (50 K), 1.70 (4K)) が QSL 相をとるのは、一次元系の特徴である。このような例として、0.62 K より高温側で QSL 相を持つ一次元スピン系 Cs_2CuCl_4 (室温で $t'/t=1.73$, $T_N=0.62$ K の AF)²²⁾ があり、 Cs_2CuCl_4 は 2.1 T 以上の磁場で 30 mK まで磁気秩序を持たない (磁場誘起 QSL)。錯体 $\mathbf{u}$ においても、9 T 以上の高磁場は VBS 相 $\rightarrow$ 量子臨界挙動 $\rightarrow$ AF 相 (AF Mott II) の転移を誘起しており、磁場は図 8a 中の錯体の U/t を変化させる働きを示す。④: $t'/t \sim 1$ で大きな U/t の領域に、 120° スピン格子 (図 8b) が理論的に予測されている。^{21a,d,f, 23)} 120° スピン格子は無機系で幾つか見出されているが、有機系では未開発である。これは、図 8a の仮想的領域 5 に位置すると考えられるので、 $\mathbf{t}$, $\mathbf{r}$ の t'/t を保ったまま、 U/t をさらに大きくすることが必要である。 $\mathbf{t}$ と $\mathbf{r}$ の混晶、 $\kappa\text{-(ET)}_2[\text{Ag}_{1.14}\text{Cu}_{0.86}(\text{CN})_3](\text{s})$ におき、室温でのバンドパラメータは $U=0.423$ eV, $W=0.448$ eV, $U/W=0.944$, $t'/t=1.176$, $U/t=8.93$ と新規 QSL の候補物質ではあるものの、 120° スピン格子とするには U/t は十分な大きさでない。錯体 $\mathbf{u}$ 程度の U/t が必要である。また、 120° スピン格子と同様に、スピンフラストレーションを持たない三角格子として collinear スピン秩序 (図 8c) があり、大きな t'/t の領域で、金属と QSL の間に位置すると予測されている。^{23b)} 従って、錯体 $\mathbf{p}$ のスピン格子が collinear 系である可能性がある。⑤: 金属—超伝導、ファジー金属—超伝導、加圧下で超伝導を示す金属は、狭い範囲の U/t ($6.49 \leq U/t \leq 7.79$) で、0.9 より小さな t'/t ($0.54 \leq t'/t \leq 0.85$) の領域に密集している。図 8a 中の SC 領域の錯体全てが超伝導体となる。これらのうち、超伝導対称性が錯体 $\mathbf{n}$, $\mathbf{o}$, $\mathbf{r}$ で d 波と確認されており、錯体 $\mathbf{n}$, $\mathbf{o}$ は $d_{x^2-y^2}$ を持つ。²⁴⁾ ⑥: 金属 & 超伝導 (図中 SC), 金属 (図中 Metal), AF Mott (図中 t'/t の小さい AF Mott I と t'/t の大きい AF Mott II), QSL VBS Mott の相境界を破線で示す。全体像は、Kyung-Tremblay が理論的に提案した相図に類似している。^{21b)} より明確な相図の作成のためには、未開領域 1-5 の錯体開発が必須であ

る。また、“QSL VBS Mott” 領域や “AF Mott II” 領域の新規錯体の探索、一軸歪や磁場などにより相境界をまたいで相転移を誘起する実験、特に SC 領域に持ち込む手法の開発を、図 8a を用いて進めている。

スピン三角格子系である $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ 錯体では、①局在したフラストレート電子相 (Mott, AF, QSL, VBS), ②遍歴電子相 (金属), ③クーパー対形成相 (超伝導) の競合が見られた。状態①と②の境界近傍に位置する有機 CT 錯体は超伝導体開発の開拓につながる。遍歴電子系近傍の QSL の設計指針・測定指針を以下にまとめる。

①: 低スピン状態 ($S=1/2$) の系が最適。②: 出発点は Mott 絶縁体 ($\kappa\text{-ET}$ 系では室温で $W < 0.57$ eV, $U/W > 0.89$, 低温で $U/W > 0.94$)。③: 遍歴電子相近傍に位置し小さな Mott ギャップを持つ (C_{60} 系以外では部分 CT 状態が必要条件)。④: 強いスピンフラストレーションを有するスピン格子である (三角スピン格子が基本形, $0.89 < t'/t < 1.7$)。⑤: 大きな AF 相互作用 (大きな $|\theta_{\text{CW}}|$ や $|J|$) を持つ。⑥: 良質単結晶で測定し、二次元系の場合、低温 ($|J|/10^3$ K) までスピン間相互作用が二次元であること。

9. おわりに

本稿では、スピン三角格子およびそれを舞台とする金属、超伝導体や QSL などの特異機能物質の開拓を紹介した。超伝導相に隣接する電子相を調べることは、超伝導機構やクーパー対形成機構を知る上で極めて重要である。AF 相に隣接する超伝導相を持つ酸化物や C_{60} 系と異なり、局在スピンが磁気秩序化できない幾何構造を持つ ET 系 QSL 相は、直接、超伝導相に隣接する。スピン三角格子を舞台とした物質開発は始まったばかりであり、スピン幾何構造を維持したまま、電子の遍歴性や局在性の制御を電子—格子相互作用の大きな分子系超伝導体で行うことは挑戦的な課題である。

謝 辞

本研究成果は、科学研究費補助金 基盤研究 (S) 23225005 「有機スピン三角格子を基盤とする複合電子機能の開発研究」(平成 23 年—平成 27 年) の援助による。記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **79** (1950) 357.
- 2) P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.*, **8** (1973) 153.
- 3) Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 107001.
- 4) P. Mandels and F. Bert, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 011001.
- 5) Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 137207.

- 6) T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** (2007) 145247.
- 7) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **112** (2014) 177201.
- 8) H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature*, **173** (1954) 168.
- 9) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 6408.
- 10) J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 948.
- 11) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41** (1980) L95.
- 12) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, and J. Tanaka, *Chem. Lett.*, (1988) 55.
- 13) A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, *Nat. Mat.*, **7** (2008) 367.
- 14) G. Saito and Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80** (2007) 1.
- 15) H. Ito, T. Asai, Y. Shimizu, H. Hayama, Y. Yoshida, and G. Saito, *to be submitted*.
- 16) *a)* T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, H. Kishida, *to be submitted*. *b)* Y. Shimizu, T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, M. Yoshida, M. Takigawa, A. Ono, M. Itoh, H. Yamochi, Y. Yoshida, G. Saito, *to be submitted*.
- 17) Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, and G. Saito, *Nature Phys.* **11** (2015) 679.
- 18) N. Elstner, R. R. P. Singh, and A. P. Young, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 1629.
- 19) W. Zheng, R. R. P. Singh, R. H. McKenzie, and R. Coldea, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 134422.
- 20) Y. Shimizu, M. Maesato, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80** (2011) 074702.
- 21) *a)* T. Watanabe, H. Yokoyama, Y. Tanaka, and J. Inoue, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 074707. *b)* B. Kyung and A.-M. S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 046402. *c)* T. Watanabe, H. Yokoyama, Y. Tanaka, and J. Inoue, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 214505. *d)* T. Yoshioka, A. Koga, and N. Kawakami, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 036401. *e)* B. J. Powell and R. H. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.*, **74** (2011) 056501. *f)* L. F. Tocchio, C. Gros, R. Valentif, and F. Becca, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 235107.
- 22) R. Coldea, D. A. Tennante, and Z. Tylczynski, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 134424.
- 23) *a)* P. Hauke, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 014415. *b)* A. Yamada, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 195108.
- 24) *a)* T. Arai, K. Ichimura, and K. Nomura, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 104518. *b)* K. Ichimura, M. Takami, and K. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 114707. *c)* Y. Shimizu, H. Kasahara, T. Furuta, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 224508.

光応答性デンドリマーを用いた界面制御と液晶系への応用

竹 添 秀 男*

Interfacial Control Using Photoactive Dendrimers and Application to Liquid Crystal Systems

Hideo TAKEZOE*



*竹添秀男 客員フェロー

Dendrimer molecules with azo linkages are adsorbed at interfaces, when they are dissolved in liquid crystals and mixed with incompatible liquids or microparticles, and act as photoactive interfaces (command surfaces). Namely, liquid crystal orientation at interfaces can be controlled by ultraviolet/visible (UV/VIS) light irradiation; homeotropic (normal) orientation to the interface without UV light or under VIS light and planar (parallel) orientation to the interface under UV light. In this report, three topical systems were studied; (1) liquid crystal droplets in glycerol, (2) nematic liquid crystal containing microspheres, and (3) nematic liquid crystal containing microrods. In (1), microdroplets of the nematic, cholesteric, and smectic A phases were formed and the changes of molecular orientation structures were observed upon UV light irradiation and termination. In (2), molecular orientation structures containing defects in the vicinity of microspheres were observed and their changes were studied upon UV light irradiation and termination. In (3), in addition to the orientation change of liquid crystal molecules, two types of dynamic motions (lateral and rotational motions) of microrods in liquid crystals were observed. They are unique because the controlled dynamic motions are conducted using unpolarized light irradiation. Qualitative explanation for these motions is given.

1. は じ め に

液晶は異方性を持つ流動性のある物質であり、他の物質との界面の形状や界面エネルギーに依存して、一般には欠陥構造を含むさまざまな分子配向状態を示す。したがって、液晶をディスプレイ等のデバイスに用いる際には、そのデバイスに必要な配向状態をあらかじめ界面に付与する必要がある。一般的で代表的な配向は水平配向と垂直配向で、液晶分子が界面にそれぞれ水平及び垂直に配向する。液晶ディスプレイにおいてもその動作モードにしたがっていずれかの配向を実現する必要がある。通常この界面配向は前処理によって決まり、液晶と接触後に変化させることはない。

通常、基板表面に高分子を塗布し、表面を一方向にこする（ラビング処理）ことにより高分子鎖に平行な水平配向が実現される。一方、垂直配向は直鎖状の低分子や高分子の側鎖を界面に垂直に配することにより実現される。このように、液晶分子が界面にどのように配向しているかの状態をアンカリング状態と呼び、アンカリング強度を水平強アンカリング、垂直弱アンカリングなどと

区別する。これらを支配するのが表面アンカリングエネルギーである。本研究で界面での液晶の配向に寄与するのは液晶性のデンドリマー分子である^{1,2)}。本研究で用いるデンドリマー分子は少量（0.01～0.1%）液晶中に含ませておくだけで、セルに導入すると自発的に界面に吸着し、垂直配向を促す働きをする。このデンドリマーにアゾ基を導入し、光応答性を付与すると、紫外（UV）光照射によってトランス体からシス体に光異性化する。光異性化によって液晶の界面配向は垂直配向から水平配向へと変化する。

用いたデンドリマー分子の化学構造を図1に、デンドリマーの界面への吸着状態、及び、光異性化による液晶分子の配向変化の様子を図2に示す。このような表面はしばしばコマンドサーフェスと呼ばれる³⁾。今回、本報告で紹介するのは（1）非相溶性の液体中での液晶のマイクロドロプレット⁴⁾、（2）球状のシリカ粒子を含む液晶系⁵⁾、（3）棒状のシリカ粒子を含む液晶系⁶⁾の3つの系である。特に（1）の系では界面の前処理は不可能なので、自発的に界面を修飾するデンドリマーはとりわけ有効である。（1）の系ではUV光照射によるドロプレット内での液晶の配向変化、（2）ではUV光照射によるシリカ粒子周りの液晶分子配列の欠陥構造の変化、（3）ではUV光照射によるシリカ棒の並進及び回転運動を報告する。

2016年2月8日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー

東京工業大学名誉教授、理学博士

専門分野：有機機能性材料、液晶の科学と応用、光物性

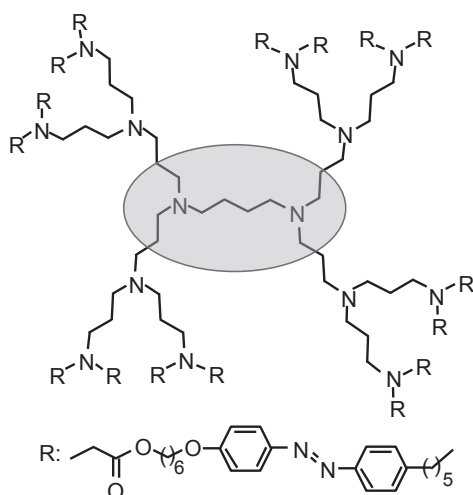


図1 光応答性アゾ dendrimer の化学構造.

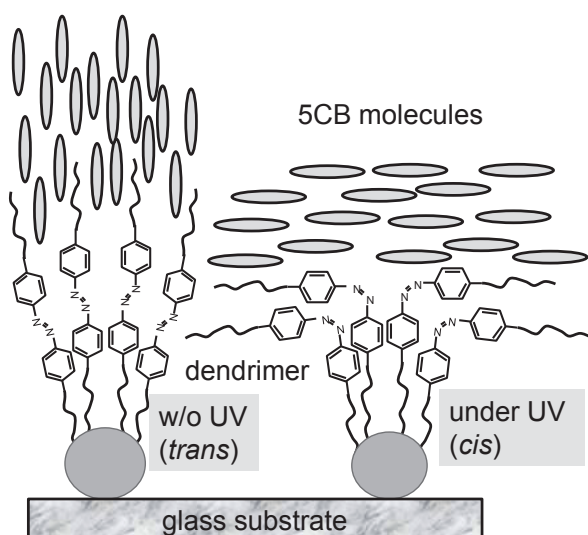


図2 アゾ dendrimer 分子の無照射時 (左) と UV 光照射時 (右) の基板吸着状態と液晶分子配列.

2. 液晶のマイクロドロプレット⁴⁾

液晶を非相溶の水、グリセロールなどと混合し攪拌すると容易に図3のような液晶のマイクロドロプレットが形成される。界面の違いによる様々なマイクロドロプレットの形成は古くから興味の対象であり⁷⁻⁹⁾、多くの研究がなされてきた。しかし、界面のアンカリング状態を変化させ、マイクロドロプレット内での液晶分子配向変化を観察した例はない。

図4はグリセロール中に (a) ネマチック液晶 (5CB)、(b) dendrimer を少量含む5CBを導入した時のドロプレットの (左) 顕微鏡写真、(右) 分子配向モデルである。親水性のグリセロール界面では液晶分子は平行になろうとするので2極性の配向を示すが (a)、dendrimer を加えたものでは dendrimer が界面に吸着し、垂直配向を促すので放射状の配向 (b) となる。

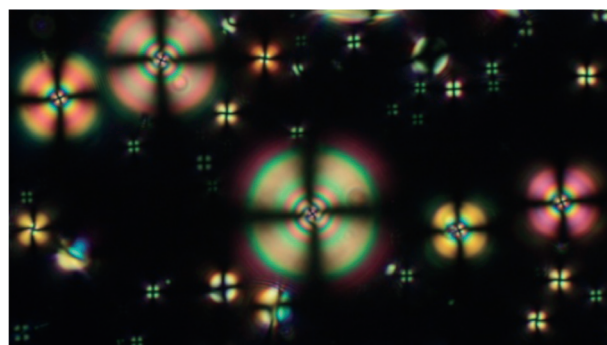


図3 ネマチック液晶のマイクロドロプレット.

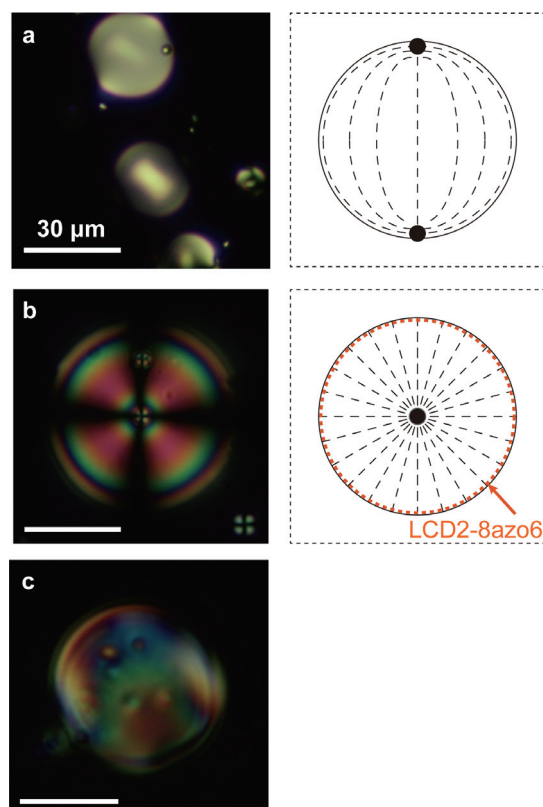


図4 グリセロール中の5CB ネマチック液晶のマイクロドロプレット.

(a) dendrimer なし、(b) dendrimer あり、(c) UV 光照射時. 参考文献4) より転載.

これに UV 光を照射すると、界面は水平配向に変化し、(c) のように2極性の配向へと変化する。このように、dendrimer はコマンドサーフェストして機能することが明らかになった。

次にコレステリック液晶ドロプレットに対する光応答性を検討した。5CB に少量キラルドーパントを添加しコレステリック液晶を調整し、ドロプレットを形成した。図5に (a) UV 光照射前、(b) UV 光照射時、(c) 可視 (VIS) 光照射時のドロプレットの顕微鏡写真を示す。光照射前と比較して、UV 照射時に液晶分子は (e) のように界面で水平配向になっているため放射状にらせん

軸を持つらせん構造が形成され、ピッチが縞模様となって観察される。この様子は、キラルドーパントの量を調整し、ピッチを伸ばした試料を高倍率で観察すると (d) のようにらせんピッチをはっきりと観察することができる。VIS 光を照射し、垂直配向に戻すと、らせんが崩れている様子が多くの太い暗線によって示されている。

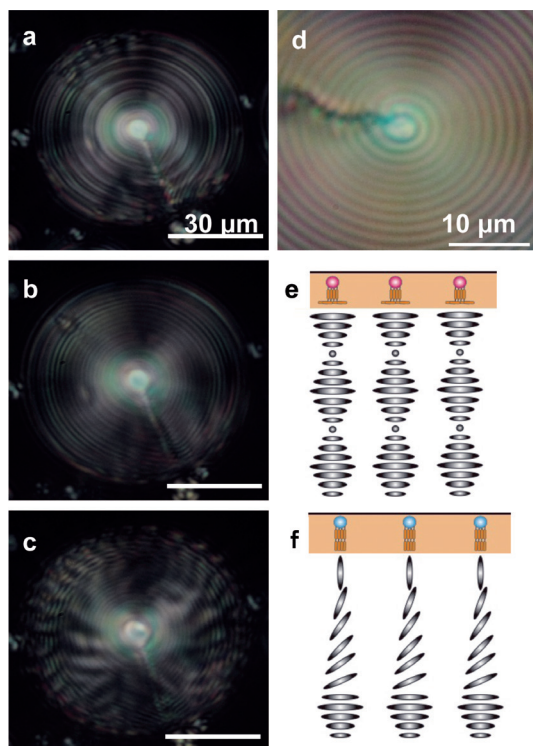


図5 グリセロール中のコレステリック液晶のマイクロドロプレット。
(a) 無照射時, (b) UV 光照射時, (c) VIS 光照射時, (d) UV 光照射時, (d) はらせん周期の長いコレステリック液晶を用いた, (e) UV 光照射時と, (f) VIS 光照射時の分子配向の模式図。参考文献4) より転載。

スメクチック A 相の変化はさらにはっきりしている。図6は室温でスメクチック A 相を示す 8CB のドロプレットの観察結果である。(a) 光照射前, (c) VIS 光照射時の界面は垂直配向になっているため, (d) のように円心状のスメクチック相が形成され、ネマチック相と同様の組織 (a) が観察される。UV 光を照射すると (b) のように複雑に乱れた組織を呈する。(e) のように層構造の乱れた状態が形成されていると推察される。

このように、液晶と相溶性のない他の液体という配向処理が不可能な界面でも、液晶中に少量のデンドリマーを添加するだけで、デンドリマーが界面に自発的に吸着し、UV 光照射によりアンカリング転移を起こさせることができることをネマチック、コレステリック、スメクチック液晶で確認した。

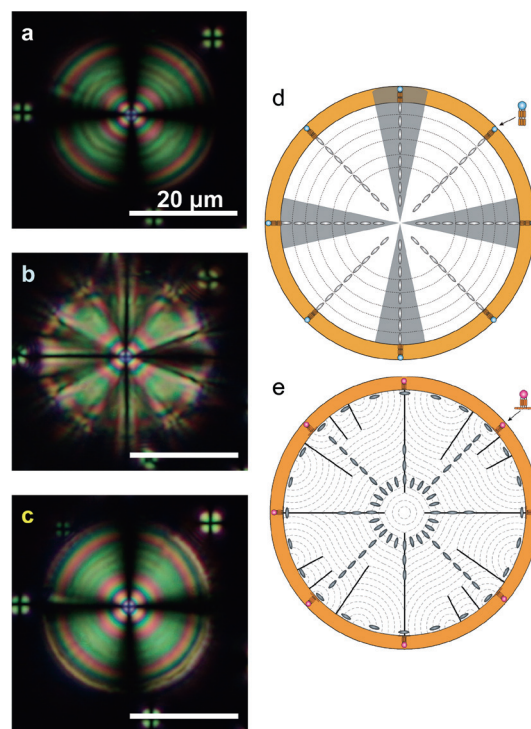


図6 グリセロール中のスメクチック A 液晶のマイクロドロプレット。
(a) 無照射時, (b) UV 光照射時, (c) VIS 光照射時, (d) 無照射時と, (e) UV 光照射時の分子配向の模式図。参考文献4) より転載。

3. マイクロ球を含む液晶系⁵⁾

一様に配向した液晶中にマイクロ球を添加すると、その周りに様々なトポロジカル欠陥が形成される。これらの欠陥の構造¹⁰⁻¹⁶⁾や欠陥間に働く引力¹⁷⁻²⁵⁾などは古くから興味の対象として研究がおこなわれてきた。一方、外場によってマイクロ球やその周りの欠陥構造を操作しようとする研究も広く行われてきた。外場としては電場^{22,28)}、レーザートラッピング^{19,20,26,27)}、温度場³⁰⁾などが用いられてきたが、光応答性の界面を用いた例はほとんどない^{31,32)}。我々はアゾデンドリマーを含む液晶系にマイクロ球を添加し、界面の光誘起アンカリング転移によって誘起されるトポロジカル欠陥の構造変化を研究した。

ネマチック液晶中にあるマイクロ粒子周りの欠陥構造として3つの代表的なものが知られている。図7の (a) ヘッジホック欠陥と (c) サターンリング欠陥は界面が垂直配向の場合, (b) プージャム欠陥は水平配向の場合に発生する。図の実線は配向ベクトル (平均の分子配列方向) である。実験では (d) にみられるように、最初、ヘッジホックが観測される。UV 光を照射すると, (e) のように黒い十字の欠陥構造が現れ、UV 光を切ると, (f) のようにさらに新たな欠陥に変化する。これだけでは欠陥構造を特定することは難しいが、直交偏光子と45度の方向に波長板 (左下から右上方向が遅走軸) を

挿入すると新たな知見が得られる。その結果が (g)–(i) である。遅走軸と配向ベクトルが平行であればオレンジ色を、垂直であれば青色を呈する。この情報により、顕微鏡像と欠陥構造の対応が理にかなっていることがわかる。このように、UV 光のオン/オフによって、マイクロ粒子周りに現れる3つの欠陥を観測することができた。なお、UV 光照射によっていったんブージャムが形成されると、照射切断後にはヘッジホックには戻らず、サターンリングに緩和し、その後のUV 光のオン/オフによって、この2つの欠陥間を往復する。

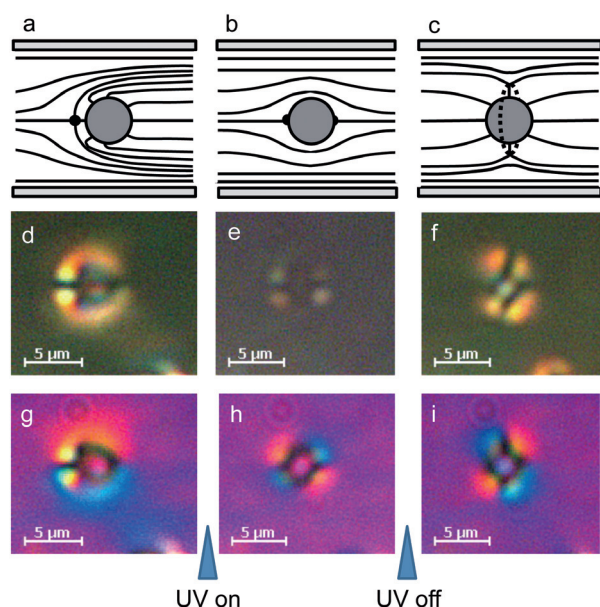


図7 液晶中のマイクロ球周りの欠陥構造。

(a) ヘッジホック、(b) ブージャム、(c) サターンリング欠陥の模式図。(d), (e), (f) それぞれの欠陥の直交偏光子下での顕微鏡写真。(g), (h), (i) それぞれの欠陥の波長板挿入時の偏光顕微鏡写真。(d), (g) はUV 光照射前、(e), (h) はUV 光照射時、(f), (i) はUV 光遮断後に撮影。参考文献5) より転載。

さて、気になるのは応答の速さである。応答はもちろんUV 光強度に依存するが、その一例を図8に示す。(a), (b), (c) はそれぞれ、ヘッジホックからブージャム (UV 光照射)、ブージャムからサターンリング (UV 光遮断)、サターンリングからブージャム (UV 光照射) への変化である。ビデオのこまどり写真の1フレームは66 ms であるが、いずれの場合も、1フレームか少なくとも2フレームで変化は完結していることがわかる。

応答速度を定量化するためにオレンジ色を呈する微小領域の透過光強度の時間変化を測定した。図9の挿入図に示すように、変化はおおむね指数関数的であり、その時定数の逆数をUV 光強度に対してプロットしたのが図9である。最大の $140 \text{ } \omega\text{W}/\text{mm}^2$ 程度で50 ms 程度の応答速度が得られた。UV 光照射によるトランス→シス光異性化過程は非常に速いことが知られている。したがっ

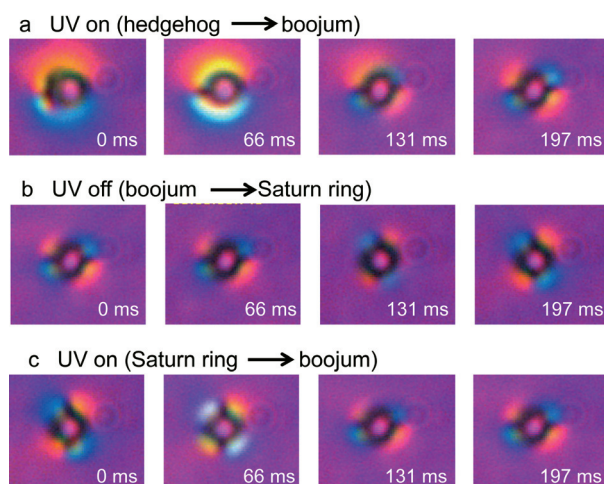


図8 欠陥構造の経時変化。

(a) UV 光照射後のヘッジホックからブージャムへの変化。(b) UV 光遮断後のブージャムからサターンリングへの変化。(c) 再度のUV 光照射によるサターンリングからブージャムへの変化。参考文献5) より転載。

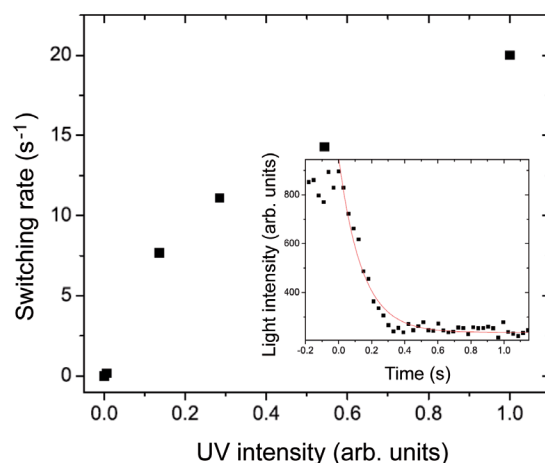


図9 応答速度の逆数 (switching rate) のUV 光強度依存性。

局所部分の光透過率の時間変化を挿入図に示した。参考文献5) より転載。

て、応答速度のUV 光強度依存性はトランスとシスの存在比の違いによるアンカリングエネルギーの違いによるものと考えられる。

4. マイクロ棒を含む液晶系⁶⁾

液晶中のマイクロ棒の研究はマイクロ球に比べてはるかに少ない^{33–35)}。我々はアゾデンドリマーが表面に吸着したマイクロ棒がUV 光照射によって並進、回転運動をすることを見出した。光照射による表面のトランス/シス変化が、制御された液晶の配向変化をもたらし、これが力学トルクとなり、このような運動が生じる。

4.1. 実験結果

本研究では長さ10~20 ミクロン、直径約1.5 ミクロンのシリカ棒を用いた。まず、ガラス基板界面を垂直処

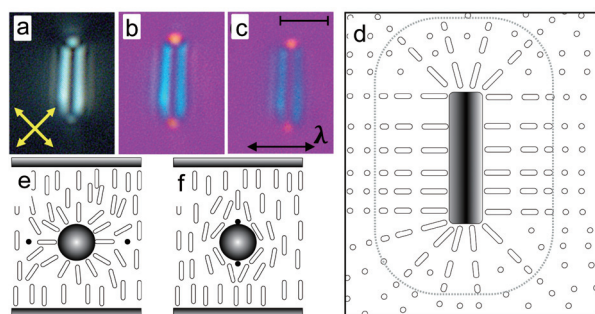


図10 垂直配向基板を用いた時の基板に平行なマイクロ棒の様子。(a) 無照射時の直交偏光下での顕微鏡写真。(b) 無照射時の波長板挿入時の偏光顕微鏡写真。(c) UV光照射時の波長板挿入時の偏光顕微鏡写真。(d) 無照射時のマイクロ棒周りの液晶分子の配列の正面図。(e) 無照射時、(f) UV光照射時の液晶分子の配列の側面図。

理した試料の結果を図10に示す。直交偏光子((a)中の矢印)で挟んだ試料を見ると、垂直配向ゆえ、バックグラウンドは(a)のように暗視野であり、偏光子と配向ベクトルが45度近い角度をなしている領域が複屈折のために明視野になる。図の水平方向に波長板を挿入すると(b)のような色が見え、(d)の配向ベクトル分布と矛盾しない。(e)はこの状態の試料側面図である。黒点のところ、紙面垂直方向に欠陥線が存在する。UV光を照射すると青色が薄くなる。青、オレンジ色の色味が変わらないことから、配向ベクトルはマイクロ棒の長軸方向ではなく、短軸方向の水平配向を取ることが予想される。このことは、側面図(f)に示されるように、周りの配向ベクトルの中においてみれば合理的である。この図からわかるように、セル垂直方向から観察した時、マイクロ棒側面の実効的な複屈折が小さくなるため色味が薄くなる。このように、垂直配向試料の場合、特にマイクロ棒の動的な挙動は観察されない。

次に、水平配向処理したガラス基板界面を持つ試料を用いた時の結果を示す。垂直配向試料の場合は基板に水平に位置するマイクロ棒を含む系の自由エネルギーはマイクロ棒の方位に依存しないが、水平配向試料の場合は配向ベクトル方向に対してマイクロ棒がどちらを向くかによって配向ベクトルの弾性エネルギー、欠陥エネルギーが異なるので、配向ベクトルの向きに分布が現れる。実験的に観察した分布を図11に示す。0度付近(配向ベクトルが配向軸と平行)と60度付近に分布の極大が見られる。配向ベクトルの弾性エネルギーの評価はともかく、欠陥構造のエネルギーの評価が難しく、この分布を理論的に予測することは容易ではない。

図12に水平配向試料中のマイクロ棒とその周辺の配向ベクトル場を示す。(a)、(c)は光を照射する前で、マイクロ棒界面が垂直配向している場合である。各図の左上隅に実際の顕微鏡写真を示す。波長板を挿入してい

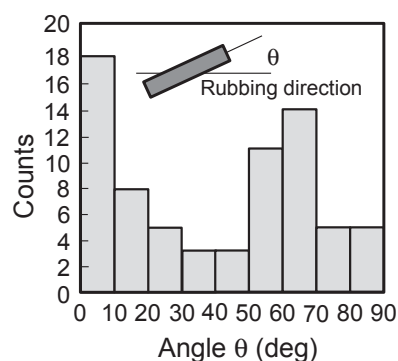


図11 水平配向基板を用いた時の基板に平行なマイクロ棒の方位分布。

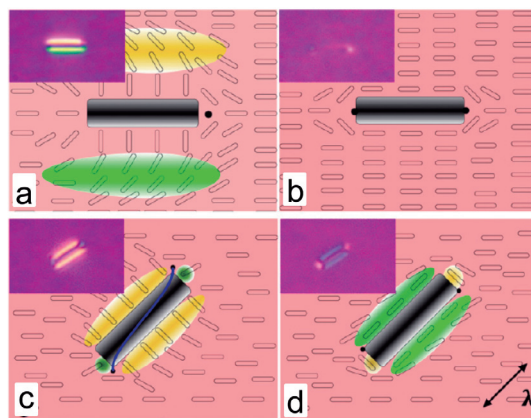


図12 水平配向基板を用いた時の基板に平行なマイクロ棒の様子。(a)、(b) マイクロ棒が液晶の配向ベクトル場とほぼ平行な場合と(c)、(d) マイクロ棒が液晶の配向ベクトル場と約45度をなす場合の液晶分子配列と、波長板挿入図に予想される偏光顕微鏡色。実際の偏光顕微鏡写真はそれぞれの挿入図に示す。参考文献6)より転載。

るので、配向ベクトルの方向が緑色、黄色で可視化されている。対応関係は明らかであろう。UV光を照射するとマイクロ棒表面での配向ベクトルは水平配向に変化する。マイクロ棒が配向ベクトルとほぼ平行の場合(b)では、マイクロ棒近傍でもバックグラウンドと同様の配向となるためほとんどマイクロ棒は認識されない。一方、マイクロ棒が配向ベクトルと45度程度をなす場合、波長板の遅走軸と垂直な配向から平行な配向に変化するのでマイクロ棒周りの色が黄色から緑へと変化する。棒の両端部分では逆に緑から黄色に変化する。

次にマイクロ棒の2種類の動的挙動を図13に示す。マイクロ棒が配向ベクトルと平行に近い場合、UV光照射によってマイクロ棒の並進が観察される場合がある。その様子を図13(a)、(b)に示す。またある場合は、図13(c)、(d)のように、マイクロ棒の長さが変わるように見える挙動をする。これはマイクロ棒が基板と平行方向でマイクロ棒と垂直な軸(短軸)の周りに回転運動をしていることを表している。一方で、図13(e)のように、マイクロ棒が配向ベクトルに対して大きな角度をなしている場合、マイクロ棒は配向ベクトルと平行方向に向

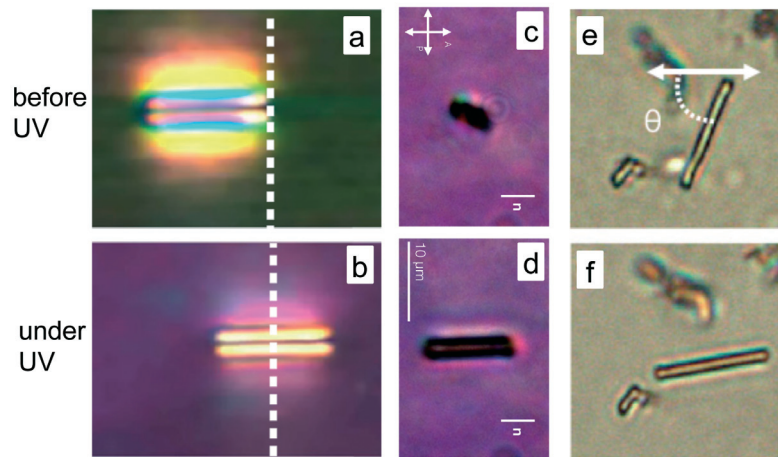


図13 UV光照射によるマイクロ棒のダイナミクス。

(a), (b) 並進運動. (c), (d) セルの深さ方向への回転運動. (e), (f) セル面内での回転運動. 参考文献6) より転載.

かって回転する (f). UV 光を遮断すると元の配向 (e) に戻る. マイクロ棒はUV光の照射, 遮断によって, このようなフリップフロップ挙動を示す.

面内のフリップフロップ挙動に関してもう少し定量的に見てみよう. 図14(a) は回転角の時間依存性を示している. UV光照射後, マイクロ棒は回転を始め, 回転角は配向ベクトル方向 (0度) に近づき, UV光を遮断す

ると元の方位に戻ってゆく. 図14(b) に示すように, この回転の応答速度はUV光強度を増すにつれて速くなり, 到達できる回転角も大きくなる. 図14(b) の実線は理論曲線である. 回転角と応答時間の逆数 (switching rate) をそれぞれ図15(a), (b) に示す. UV光強度とともに, 回転角が増し, 応答速度が速くなってゆく様子が見て取れる.

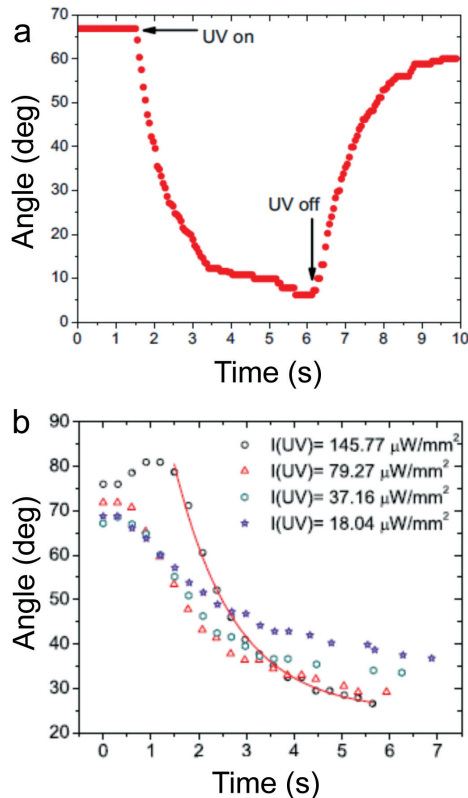


図14 (a) UV光照射, 遮断時におけるセル面内での回転角の経時変化. (b) 異なったUV光強度照射時の回転角の経時変化. 参考文献6) より転載.

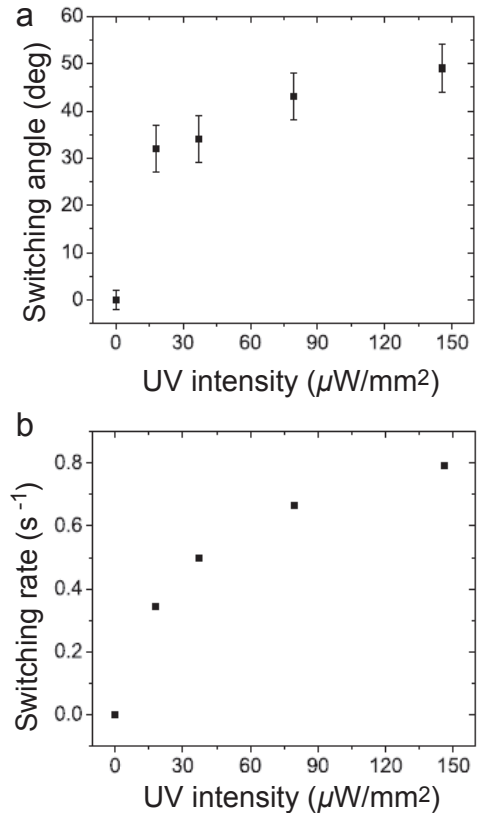


図15 UV光照射時の回転角, 応答速度の逆数のUV光強度依存性. 参考文献6) より転載.

4.2. 考 察

図13に示した並進、回転運動に対する定性的な解釈を試みる。これまでのコマンドサーフェストと異なる点は照射UV光に偏光が必要ないことである。通常のコマンドサーフェスの場合、直線偏光を照射し続けると、偏光を吸収しない方向にアゾ基方向が偏ってゆくため、照射偏光と垂直な配向が得られる。しかしながら、本研究の系では無偏光UV光を用いている。偏光に代わりシスの曲り方向を支配しているのはマイクロ棒周りの配向ベクトル場である。

図16に並進と回転の定性的な説明の模式図を示す。マイクロ棒が並進運動をするためには配向ベクトル場の棒長軸方向が対称ではなく、図16(a)のように非対称である必要がある。この時、トランスからシスに異性化する際、アゾ分子鎖（茶色）は配向場に沿って左側に優先的に倒れることが期待される。これにより、液晶分子（青色棒）は1, 2, 3, 4のように回転し、マイクロ棒にトルクを及ぼし、マイクロ棒は右に並進移動する。一方、回転運動の場合は棒の両側で配向ベクトル場が逆方向に変形しており、アゾ分子鎖は棒の両側で逆方向に倒れ、左右の界面近くでの液晶分子は逆方向に回転する。この回転がマイクロ棒に及ぼすトルクが棒の回転を誘起することになる。

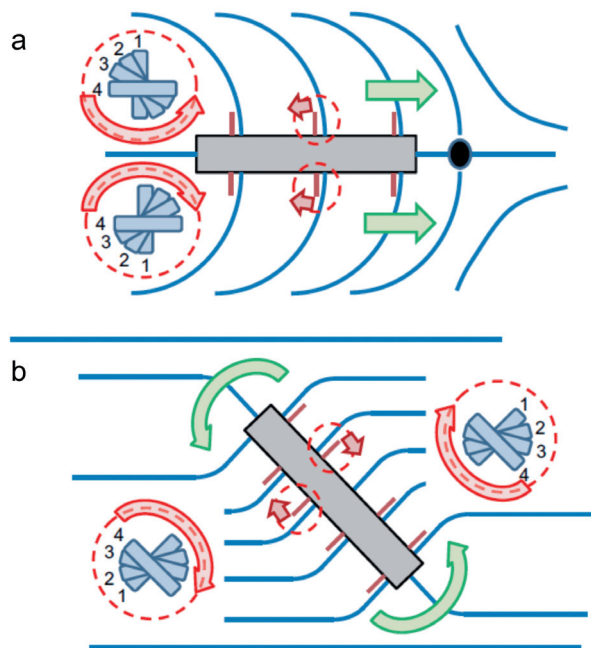


図16 (a) 並進運動, (b) 回転運動の定性的な説明. 参考文献6より転載.

5. ま と め

アゾデンドリマーを界面に持つ液晶系の構造変化、ダイナミクスに関する3つの話題を提供した。アゾデンドリマーを少量液晶に加えるだけで、自発的に界面に吸着

し、アンカリングの光制御が可能になった。界面の前処理の不可能な、液晶と非相溶性液体の界面はもちろんのこと、液晶中に導入するマイクロ粒子も前処理なく、界面での垂直配向が形成され、UV光照射によって水平配向が実現できる。液体中の液晶ドロプレットの系やマイクロ球を含む液晶系では、液晶の分子配向の再配列がUV光照射／切断によって制御できることを示した。また、マイクロ棒を含む液晶系では、その周りの分子配向の再配列がマイクロ棒にトルクを及ぼし、並進運動、回転運動を誘起することを報告し、定性的にそのダイナミクスを考察した。無偏光UV光を用いているにもかかわらず、周りの液晶場によってシスの屈曲方向が制御されるという初めての例である。このような運動は現在活発に研究がおこなわれているマイクロフルイディクスの分野で、マイクロ粒子の移動を制御するマイクロシャッター、マイクロ分岐弁などへの応用が考えられる。

謝辞 本研究報告はアゾデンドリマーを含む液晶に関する3つの論文をまとめたものである。アゾデンドリマーを提供いただいた山形大学の米竹教授、羽場教授に感謝する。また、多くの方に実験や議論でお世話になった。2節は東工大在籍中に行ったもので、G. Lee博士（現KAIST研究員）の博士論文の一部になっている。3節と4節は筆者がドイツMagdeburgのOtto von Guericke大学に滞在中に行った研究で、特にA. Eremin博士、N. Chattham博士、H. Nadashi博士、P. Herakittiwong氏には実験、議論両面でお世話になった。その他の共同研究者は文献4～6に記載されている通りである。

文 献

- 1) K. Yonetake, T. Masuko, T. Morishita, K. Suzuki, M. Ueda, and R. Nagahata, *Macromolecules*, **32** (1999) 6578.
- 2) W. Li, T. Dohi, M. Hara, S. Nagano, O. Haba, K. Yonetake, and T. Seki, *Macromolecules*, **45** (2012) 6618.
- 3) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4** (1988) 1214.
- 4) G. Lee, F. Araoka, K. Ishikawa, Y. Momoi, O. Haba, K. Yonetake, and H. Takezoe, *Part. Part. Syst. Charact.*, **30** (2013) 847.
- 5) P. Hirankittiwong, N. Chattham, J. Limtrakul, O. Haba, K. Yonetake, A. Eremin, R. Stannarius, and H. Takezoe, *Opt. Exp.*, **22** (2014) 20087.
- 6) A. Eremin, P. Herakittiwong, N. Chattham, H. Nadashi, R. Stannarius, J. Limtrakul, O. Haba, K. Yonetake, and H. Takezoe, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **112** (2015) 1716.
- 7) O. Lehman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **66** (1921) 323.
- 8) M. J. Press and A. S. Arrott, *Phys. Rev. Lett.*, **33** (1974) 403.

-
- 9) A. Golemmé, S. Zumer, and D. W. Alender, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2937.
- 10) E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E*, **51** (1995) 1330.
- 11) H. Stark, *Phys. Rep.*, **351** (2001) 387.
- 12) R. P. Trivedi, D. Engstrom, and I. I. Smalyukh, *J. Opt.*, **13** (2011) 044001.
- 13) U. Tkalec and I. Musevic, *Soft Matter*, **9** (2013) 8140.
- 14) C. Blanc, D. Coursault, and E. Lacaze, *Liq. Cryst. Rev.*, **1** (2013) 83.
- 15) O. D. Lavrentovich, *Soft Matter*, **10** (2014) 1264.
- 16) N. Abbott, *Science*, **342** (2013) 1326.
- 17) P. Poulin and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E*, **57** (1998) 626.
- 18) O. Mondain-Monval, J. C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki, and P. Poulin, *Eur. Phys. J. B*, **12** (1999) 167.
- 19) I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, and P. N. Prasad, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 157801.
- 20) I. Musevic, M. Skarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, and S. Zumer, *Science*, **313** (2006) 954.
- 21) M. Ravnik, M. Skarabot, S. Zumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babic, N. Osterman, and I. Musevic, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 247801.
- 22) O. P. Pishnyak, S. V. Shiyanovskii, and O. D. Lavrentovich, *J. Mol. Liq.*, **164** (2011) 132.
- 23) P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz, *Science*, **275** (1997) 1770.
- 24) P. Poulin, V. Cabuil, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 4862.
- 25) F. Mondiot, R. Botet, P. Snabre, O. Mondain-Monval, and J.-C. Loudet, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **111** (2014) 5831.
- 26) I. I. Smalyukh, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, P. N. Prasad, and O. D. Lavrentovich, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 021913.
- 27) C. P. Lapointe, T. G. Mason, and I. I. Smalyukh, *Science*, **326** (2009) 1083.
- 28) Y.-K. Kim, B. Senyuk, S.-T. Shin, A. Kohlmeier, G. H. Mehl, and O. D. Lavrentovich, *Soft Matter*, **10** (2014) 500.
- 29) I. I. Smalyukh, D. S. Kaputa, A. V. Kachynski, A. N. Kuzmin, and P. N. Prasad, *Opt. Exp.*, **15** (2007) 4359.
- 30) M. Skarabot, Z. Lokar, and I. Musevic, *Phys. Rev. E*, **87** (2013) 062501.
- 31) T. Yamamoto, Y. Tabe, and H. Yokoyama, *Colloids & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **334** (2009) 155.
- 32) T. Yamamoto, Y. Tabe, and H. Yokoyama, *Thin Solid Films*, **5091** (2006) 8.
- 33) C. Lapointe, A. Hultgren, D. M. Silevitch, E. J. Felton, D. H. Reich, and R. L. Leheny, *Science*, **303** (2004) 652.
- 34) U. Tkalec, M. Skarabot, and I. Musevic, *Soft Matter*, **4** (2008) 2402.
- 35) A. T. Juhl, D.-K. Yang, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. White, and T. J. Bunning, *Opt. Mater. Exp.*, **1** (2011) 1536.

超分子化学的アプローチに基づく厚さ 1 nm の 革新的金属ナノシート合成

石 田 洋 平*

Novel preparation of ultra-thin metal nanosheets via supramolecular approach

Yohei Ishida*

In this paper, positively charged fluorescent gold nanocluster was successfully prepared for the first time using the shortest cationic thiolate ligand, thiocholine chloride. By introducing oppositely (negatively) charged surfactant to minimize electrostatic repulsion between the thiocholine ligands on the surface of the gold clusters during nucleation, we could obtain non-plasmonic particles, which showed blue emission at around 448 nm. Without the oppositely charged surfactant, on the other hand, only large plasmonic nanoparticles were obtained. Using these positively charged Au clusters in the interface of negatively charged inorganic nanosheets, we now investigate the formation of ultrathin Au nanosheets by supramolecular approaches.

1. Introduction

Nanocluster synthesis is an interesting field of study, and various researchers are aiming at manipulating individual atoms, molecules, or groups of molecules to produce novel hybrid materials with unprecedented structures and properties. A typical example is the synthesis of gold nanoclusters with a non-metallic structure, whose distinctive optical properties are derived from the constituent gold nanoparticles, which generally show surface plasmon resonance at relatively larger diameters (> 3 nm). The optical properties of the gold nanoclusters are hypothesized to originate from the particle core, and they can be altered depending on the attached ligand. Unlike the collective oscillation of conduction electrons in the gold nanoparticle, a single electron transition results in molecule-like absorption and emission from the UV to NIR region in a gold nanocluster. Experimentally, it has been determined that the sharp contrast between the optical properties of the gold nanocluster and gold nanoparticles become observable when the particle size is below 2.4 nm and the gold particles no longer exhibit metallic properties.

In this regard, there are two commonly exploited methods involving the use of anionic and neutral thiol ligands such as alkylthiols, tiopronin, phenylethylthiolate, and thiolate cyclodextrin. However, there is no established method for the synthesis of fluorescent gold nanoclusters by means of conventional chemical reduction using cationic thiols. Such nanoclusters are expected to play a significant role in bioimaging¹⁷ and sensing as cellular proteins show high affinity for positively charged nanocomposites than for neutral and anionic nanocomposites. In particular, quaternary ammonium-terminated thiols have rarely been used for the preparation of gold nanoparticles. Quaternary ammonium groups are always positively charged under any pH conditions. The main limitation of cationic thiolate-protected gold nanoclusters is that the electrostatic repulsion between the cationic ligands on the surface of the nanoparticles hinders the formation of small clusters ($< ca. 2$ nm) during nucleation in solvents. Our objective is the utilization of the shortest cationic thiolate ligand, thiocholine ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$), to synthesize fluorescent gold nanoclusters. This paper reports the first successful synthesis of positively charged nanoclusters by the conventional chemical reduction method.

2. Results and Discussion

In order to suppress the electrostatic repulsion between thiocholine (TC) ligands on the surface of Au nanoclusters during the nucleation, we added sodium dodecylsulfate (SDS) to form a Au(I)-TC-SDS complex before the reduction, which may neutralize the cation on TC and minimize the repulsion between the TC molecules. To verify this concept, we synthesized Au nanoclusters at Au:TC:SDS molar ratios of 1:3:3, 1:5:5, and 1:7:7. In a typical experiment (1:7:7 mol ratio of HAuCl_4 :TC:SDS), we dissolved 0.0218 g of TC and 0.0404 g of SDS in 5 mL methanol followed with the addition of (1 mL, 20 mM) HAuCl_4 stock aqueous solution. The resulting solution was diluted with 3 mL distilled water and sonicated for 60 minutes until the solution becomes white indicating the

2016年2月26日 受理

*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

formation of Au-thiolate complexes. The colour change from yellow to pale yellow/white indicated the reduction of Au(III) to Au(I) by the excess thiol compounds. NaBH_4 (1 mL, 20 mM) was then added and the resulting solution was sonicated for another 60 minutes.

We observed the TEM images to determine the particle sizes (Figure left). The sample showing plasmon absorption had particles with diameters larger than 3 nm. The samples that did not exhibit plasmon absorption (Au:TC:SDS = 1:5:5 and 1:7:7), on the other hand, had particles with diameters well below 2 nm, indicating successful Au nanocluster formation. It is difficult to determine the exact diameter of such small clusters (~ 1 nm of diameter) by conventional TEM; however, we observed a clear decreasing trend in the particle size with an increase in the mol ratios of TC and SDS.

Under irradiation at 300 nm, we observed blue fluorescence, as shown in Figure right. The maximum excitation wavelength was around 357 nm, which was in good agreement with that for Au nanoclusters comprising 11 Au atoms and fewer, particularly those reported for Au_4 (~ 313 nm) and Au_3 (~ 303 nm), respectively, and for Au_5 (330 nm) and Au_8 (~ 384 nm). Moreover, the maximum fluorescence wavelength (~ 448 nm) agreed well with that of the Au_8 cluster (455 nm). Hence, we hypothesized that the observed emission wavelength originates from the Au_8 nanocluster or a Au nanocluster with a similar size.

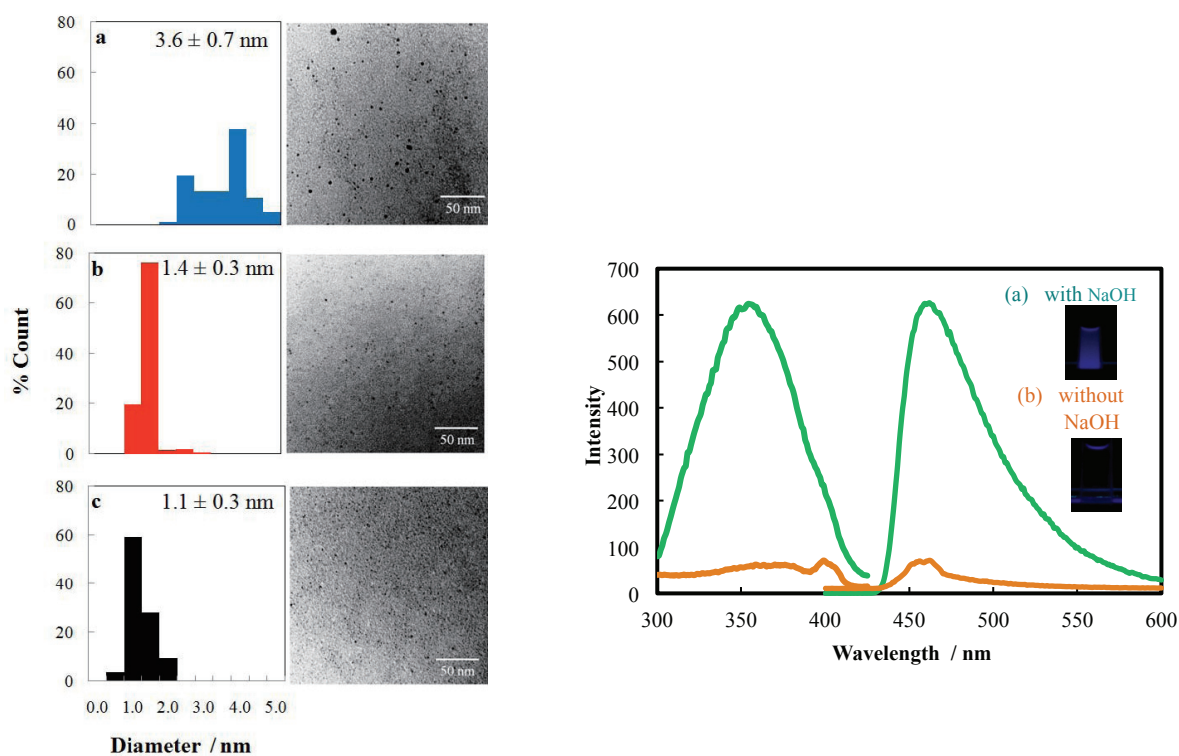


Figure. Left: TEM images and particle size distributions of Au nanoparticles or nanoclusters synthesized at Au:TC:SDS mol ratios of (a) 1:3:3, (b) 1:5:5, and (c) 1:7:7 (mol/mol/mol). Right: Fluorescence emission and excitation spectra of synthesised Au nanoclusters (excitation wavelength = 300 nm, Au:TC:SDS = 1:7:7 (mol/mol/mol)).

3. Future plans

Using these positively charged Au clusters in the interface of negatively charged inorganic nanosheets, we now investigate the formation of ultrathin Au nanosheets by supramolecular approaches. One of anionic charged inorganic nanosheets, saponite type clay minerals are used for the template of Au nanosheet synthesis. By mixing solutions of our positively charged gold clusters and negatively charged clay nanosheets, we will prepare sandwiched structure of gold clusters by 2 clay nanosheets, and then growth them in the regulated nano-space for ultrathin nanosheet preparations.

抵抗変化メモリ応用に向けたナノ構造下における 電場誘起型モット転移物質の物性探索

福 地 厚*

Exploration of Electric-Field-Induced Resistive Switching Effect in Nanostructured Mott Insulators

Atsushi Tsurumaki-Fukuchi*

Metal-insulator transition by electric field application has been recently demonstrated in Mott insulators with a significant pressure effect on the transition. This suggests the potential applications of these materials for novel resistive switching memory with a purely electronic mechanism. In the bulk materials, however, reliable control of the resistance state cannot be obtained by electric fields because of the metastable nature of induced metallic phase. To address this issue, I tried to develop nanostructured devices of Mott insulators and investigated the size effects on the transition. This study revealed that Mott-insulating Ca_2RuO_4 has suitability for nanostructure fabrication. A new measurement apparatus based on in-situ transmission electron microscopy was also developed for the observation of field-induced Mott transition.

1. 研究背景

従来の半導体デバイスがその物理的性能限界に近づくに伴い近年、新材料・新原理を用いた電子デバイスに注目が集められている。抵抗変化型メモリは電気抵抗状態の変化によってデータ記録を行うメモリ素子であり、次世代不揮発メモリの有力候補として精力的な研究開発の対象となっている。一方既報の抵抗変化型メモリでは、電気抵抗の書き換えが素子材料の化学的変質(酸素欠陥の移動等)により行われるため、信頼性において原理的な弱点を持つ事が指摘されている。このことから現在、材料の化学的変質によらない純電子的な動作機構を持つ抵抗変化メモリの実現が期待されている。

Ca_2RuO_4 , GaTa_4Se_8 等の圧力誘起型のモット転移物質では近年、モット絶縁体から金属への電子相転移が電場印加によっても誘起可能である事が実験的に見出されている。これらのモット絶縁体の抵抗変化メモリ材料としての利用は、純電子的な抵抗変化メモリの開発を目指す上で有望な手段であると考えられる。しかしこれらの物質における電場誘起金属相は、結晶内において準安定な微小ドメインとしてのみ発現する事が観測されており[図 1(a)], その安定性の低さのために、バルク体においては不揮発メモリ動作のために必要な不揮発・可逆的な抵抗変化は誘起する事が出来ない。

これらの背景を基に本研究では、純電子的な抵抗変化メモリの実現に向けた新たなアプローチとして、電場誘起モット転移物質を用いたナノ構造の作製と、それに伴う相安定性の向上を提案する。以下ではナノ構造の作製実験の結果と、電場誘起モット転移の直接的評価に向けて開発した新たな測定システムについて報告する。

2. 電場誘起型モット転移物質の薄膜作製

一次転移物質における相転移では一般に、境界エネルギーの寄与によって相ドメインの安定性に対し、試料サイズが顕著に影響する事が理論的・実験的に導かれている。この性質を基に本研究では、電場誘起モット転移では試料のナノ構造化によって、電場誘起金属相の安定化が可能である事に着目した、既報の電場誘起モット転移物質(Ca_2RuO_4 , GaTa_4Se_8 等)における誘起金属相の不安定性は、金属相と絶縁体相の間の結晶構造の不一致に由来する事から、試料の単一ドメイン化(相境界の除去)は金属相の安定化に対し有効な手段であると考えられる。図 1(b)に示す 100 nm 幅ナノチャネルを作製した場合、チャネル部において金属層の安定ドメインを誘起可能となる事が期待される。これまで電場誘起モット転移が観測されたのは各物質の単結晶試料であるが、ナノチャネルの作製のためにはより小体積の材料が必要である。そのため本研究ではまず電場誘起モット転移物質を用いた高品位エピタキシャル薄膜の作製を実施した。

2016年3月5日 受理

*豊田理研スカラー

北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻

数種類の電場誘起型モット絶縁体を候補物質として用い、各物質におけるエピタキシャル薄膜の作製を試みた。その結果、パルスレーザー堆積法によって、多ドメインではあるが Ca_2RuO_4 の配向膜[図1(c)]の作製を達成する事が出来た。この結果により今後 Ca_2RuO_4 に対し、走査プローブ顕微鏡及び後述の測定システムを用いたナノ構造下での特性評価を実施する事が可能となった。

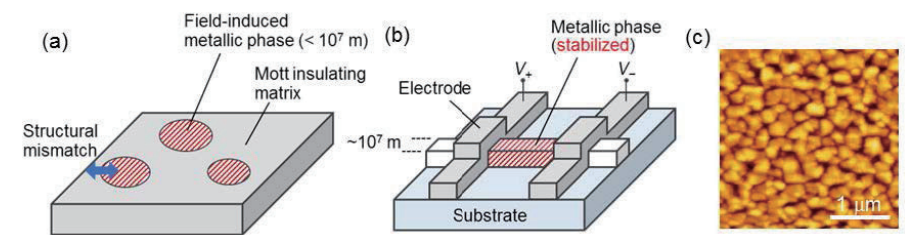


図 1. (a) パルク体中と(b) ナノ構造下における電場誘起金属相の模式図. (c) 作製した Ca_2RuO_4 薄膜の原子間力顕微鏡像。

3. 電場誘起モット転移用評価システムの開発

電場誘起型モット転移物質では絶縁体相と金属相との間で結晶構造が大きく変化する事から、結晶構造の観察によって転移の発現を確認する事が可能であり、また動作機構に関する直接的な情報も得る事が可能である。そのため電場誘起モット転移物質においては、透過型電子顕微鏡(TEM)による構造観察が特に重要な研究手段となる。本研究では電場誘起モット転移の直接的な観測を実現するために、試料への電場印加が可能な新たな TEM 観察システムの開発を試みた。開発した測定システムの模式図を図 2(a) に示す。このシステムでは TEM 像の映像処理系に加えて piezo 制御による電気測定探針が備えられており、ナノ構造試料に対して TEM 像と電気特性の実時間同時測定を行う事が可能である。開発したシステムでは、従来型抵抗変化メモリにおける実時間動作観察に成功しており[図 2(b), [1]], Ca_2RuO_4 の観察へと向けた明確な見通しを得る事ができた。また電気特性評価系に関しては、強誘電体を用いた抵抗変化メモリにおいて連続的な分極ドメイン成長の誘起に成功しており[2-5], 電場誘起ドメインの制御に向けた測定手法を構築する事が出来た。

4. 総括

電場誘起型モット転移を用いた純電子的な抵抗変化メモリの創製を目指し、電場誘起モット転移物質によるナノ構造の作製と、モット転移による安定な抵抗変化動作の実証を試みた。各種のモット絶縁体に対して検討を行った結果、 Ca_2RuO_4 において結晶性薄膜の作製を達成する事が出来た。また電場誘起モット転移の直接的な評価に向けて、TEM 像と電気特性の実時間同時観察が可能な自作の TEM その場観察システムを開発した。将来的な純電子的抵抗変化メモリの実現に向けて、重要な成果を得る事が出来た。

REFERENCES

- (1) M. Arita, A. Takahashi, Y. Ohno, A. Nakane, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, "Switching operation and degradation of resistive random access memory composed of tungsten oxide and copper investigated using in-situ TEM", *Scientific Reports* **5**, 17103 (2015).
- (2) L. Liu, A. Tsurumaki-Fukuchi, H. Yamada, and A. Sawa, "Ca doping dependence of resistive switching characteristics in ferroelectric capacitors comprising Ca-doped BiFeO_3 ", *Journal of Applied Physics* **118**, 204104 (2015).
- (3) A. Sawa, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Toyosaki, and H. Yamada, "Resistive switching in ferroelectric junctions with engineered interfaces", *2015 MRS Fall Meeting and Exhibit*, KK8.01, Boston U.S.A., Dec. 2015..
- (4) H. Yamada, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Toyosaki, and A. Sawa, "Impact of interface structures on ferroelectric resistive switching characteristics", *the 15th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS 2015)*, Beijing China, Oct. 2015.
- (5) H. Yamada, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Kobayashi, T. Nagai, Y. Toyosaki, H. Kumigashira, and A. Sawa, "Surface-termination effect on electroresistance in ferroelectric tunnel junctions", *the 22nd International Workshop on Oxide Electronics (WOE22)*, Paris France, Oct. 2015.

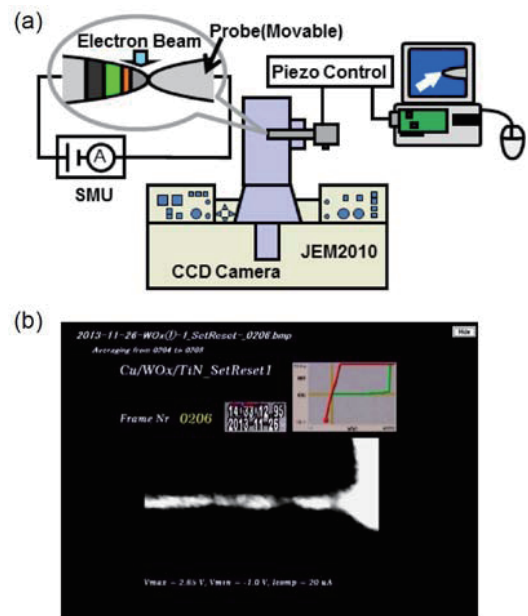


図 2. (a) 抵抗変化メモリ用 TEM その場観察システムの概略. (b) TEM 像と電気特性の実時間同時測定の結果 (WO_x 抵抗変化メモリ)。

静電的相互作用を駆動力とした ストレプトアビジンの結晶化現象の解明

南 畑 孝 介*

Evaluation of electrostatic interaction-mediated rapid crystallization of streptavidin

Kosuke Minamihata*

We serendipitously found that simply mixing streptavidins (SAs) possessing either a positively or negatively charged peptide at their C-terminus generates a new crystallization zone at low salt concentration in the crystallization phase diagram, facilitating setting up the initial conditions to attain the nucleation zone. As a result, co-crystals of the SAs with oppositely charged peptides formed within a few hours, and the concentration of the remaining SAs in the supernatant was as low as 1 μM . In addition, mixing SAs with oppositely charged oligo-DNA, and oligo-peptides, yielded hybrid SA crystals with small charged molecules.

1. 緒言

タンパク質結晶は、内部にタンパク質分子が規則的に並んだ多孔質構造を有しており、X線結晶構造解析の用途以外にも、反応場や任意の分子を配列させる基板材料として用いるなどの利用が期待できるナノマテリアルである¹。しかし、タンパク質結晶の調製には、高純度で高濃度なタンパク質溶液が必要とされ、さらに蒸気拡散などによりタンパク質溶液を徐々に濃縮し、結晶核形成および結晶成長を行うため多大な時間を要する。従って、一般にタンパク質結晶は非常に希少なものであり、タンパク質結晶を迅速かつ簡便に調製する手法を確立することが、タンパク質結晶の機能性材料としての価値を高めるために強く求められている。これまでに迅速なタンパク質結晶化手法について複数の報告がなされてきたが、それらはタンパク質固有の特性や機能を利用したものであり、汎用的な技術は存在しないといえる^{2,3}。そんな中、我々の研究グループにおいて、ストレプトアビジン（以下、SA）が静電的相互作用を駆動力として、極めて低濃度な条件において、迅速に結晶化する現象を偶然に発見した。具体的には、SAのC末端にRRRRYまたはDDDDYという正電荷または負電荷に富むペプチド配列を導入したSA組換え体を調製し、両者を混合するだけで、数時間以内に確実に結晶が析出するというものである（図1）。そこで本研究では、この静電的相互作用駆動のSA結晶化現象について検討を行い、結晶化条件の解明ならびに本手法の汎用性について評価を行った。

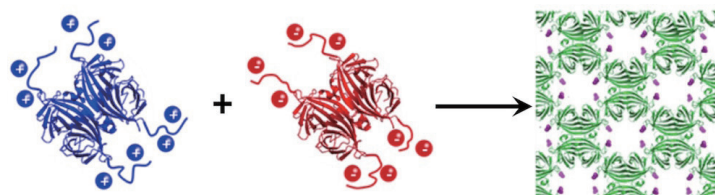


図 1. ペプチドタグの静電相互作用を利用した SA の結晶化

2. 実験方法

SAのC末端にペプチド配列 X_n (Y)を導入したSA組換え体の発現プラスミドを構築した。ここで $X=R, K, D, R$ ならびに $n=2, 4, 6$ とした。発現は *E. coli* BL21 Star (DE3) で行い、封入体として得られた各種 SA 組換え体をリフォールディングし、イオン交換カラムおよびサイズ排除カラムを用いて精製した。正電荷と負電荷のペプチドタグを有する各種 SA 組換え体のペアを 5 μL のバッファー中で等モル比で混合し、結晶化条件の検討を行った。溶媒は 10 mM Tris-HCl (pH 8.0) とし、塩濃度 (NaCl 0~100 mM) および SA 濃度 (合計 2~10 μM) を変化させ結晶化実験を行った。各 SA を混合した後、25°C、12 時間静置し、光学顕微鏡を用いて観察を行い、相図の作成を行った。また、得られた SA 結晶に対して、高エネルギー加速期研究機構の Photon Factory のビームラインを用いて回折データを収集し、結晶構造解析を行った。さらにオリゴ DNA、ペプチドなどの電荷を有する小分子と、各種 SA 組換え体を混合することでの結晶化を検討した。

2016年3月9日 受理

*豊田理研スカラー

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻

3. 結果および考察

まず, SA-R_nY ならびに SA-D_nY (n=2, 4, 6) のペアで混合したところ, n=2 以上の組換体を用いた全ての組合せで図2に示すような平板上の SA 結晶を得られることが明らかとなった. 従って, 結晶化を誘起するのに必要な電荷数は少なくとも 3 以上であることが明らかとなった. 続いて, 末端に付与した Y 残基の影響を評価するために, SA-R₄Y/D₄Y のペアならびに SA-R₄/D₄ のペアで, それぞれ結晶化の相図を作成し, 比較を行った(図3). その結果, 静電相互作用が支配的になる低塩濃度条件において, 2 μ M という極めて低濃度 SA 溶液からでも結晶形成が起き, 末端に Y を持つペプチドタグ配列において, より幅広い塩濃度条件において結晶が得られることが明らかとなった. Y の付与によって何故, 結晶化が促進されるかは明らかになっていないが, Y 残基側鎖のフェノール構造は, 疎水性相互作用, 水素結合, π - π 相互作用ならびに π -カチオン相互作用など様々な相互作用に与与することが出来るため, これが一因になっていると考えられる. いずれの条件においても SA の結晶化は, 正と負の SA 組換体を混合後, 6 時間以内に観察され, 最も短い SA-R₄Y/D₄Y のペアでは 1 時間で結晶が生じた. また, R および D の代わりに K および E を用いた場合でも, 同様に SA の迅速な結晶化が起きることを確認した.

SA-R₆Y/D₆Y のペアで作成した結晶について結晶構造の解明に成功した. 得られた結晶構造の空間群は C2 であり, 電荷を有するペプチドタグを付与した C 末端を互いに向かい合わせる形で SA が 2 次元平面を構成し(図4), その面が 3 次的に積み重なった結晶構造を有していた. 図4中で隣り合う C 末端 Ser 間の距離を測定すると約 32Å となり, 構造が見えないペプチドタグ部位の 10 アミノ酸残基の長さ, 約 31Å とほぼ一致した. これより SA 分子がペプチドタグの電荷を介して互いに近接し合い, それが引き金となって結晶化が誘起されていることが示唆された.

ここで, 結晶内部における各 SA 分子は互いに相同であることから, 正電荷と負電荷のペプチドタグを有する 2 種類の SA が結晶化に必須ではないことが示唆された. すなわち, ペプチドタグ以外の小分子を用いて, SA 分子間に静電的な引力を働かせることが出来れば, SA の結晶化を誘起できると考えた. そこで, オリゴ DNA (9 base) ならびにペプチド (YD₈Y, YR₈Y) をそれぞれ逆の電荷を有するペプチドタグを付与した SA 組換体と混合し, 結晶化を検討した. その結果, いずれの小分子を用いた場合でも結晶が生成し(図5), SA と小分子の共結晶を得ることに成功した.

4. 結言

静電的相互作用駆動型の SA 結晶化挙動について評価した結果, SA の C 末端に 4 以上の正電荷または負電荷のペプチドタグを導入した場合において結晶化が生じることを明らかとした. 2 μ M という低濃度の SA 溶液からの結晶化に成功し, また最短で 1 時間程の極めて短時間で結晶形成が起きることを確認した. さらに SA-R₆Y/D₆Y 結晶の構造解析の結果から, ペプチドタグを付与した C 末端を互いに向き合わせてパッキングしていることが明らかとなった. さらにオリゴ DNA やペプチドなどの電荷を有する小分子を用いて, SA の結晶化をすることにも成功した. 今後, その他のタンパク質への応用や, 小分子とタンパク質の両方の特性を持つ新規機能性材料の創製が期待される.

REFERENCES

- (1) Margolin, A. L., & Navia, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2204-2222 (2001)
- (2) Sakai, F. *et al. Nat. Commun.* **5**, doi:10.1038/ncomms5634 (2014).
- (3) Tsutsui, H. *et al. Mol. Cell* **58**, 186-193 (2015)

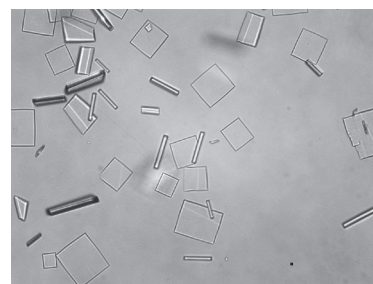


図2 SA-R₄Y/D₄Y の結晶(scale: 200 μ m)

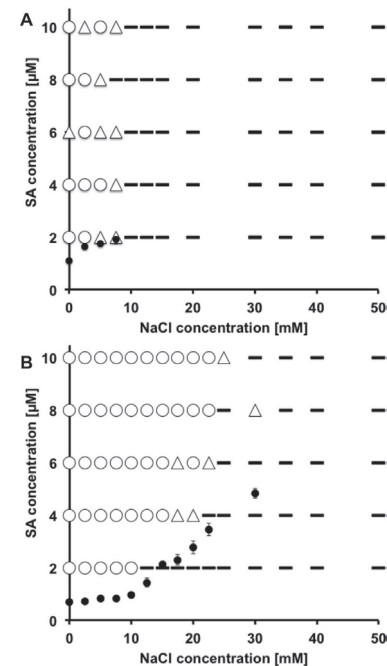


図3 SA 組換体の相図

A: SA-R₄/D₄; B: SA-R₄Y/D₄Y.
5 well 中で結晶が生成した well 数;
○: ≥3; △: 1-2; -: 0; ●: SA 溶解度

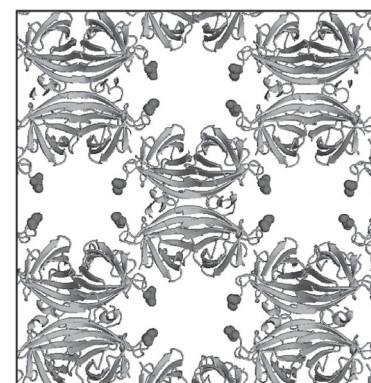


図4 SA-R₆Y/D₆Y 結晶構造解析結果
C 末端 Ser 残基を CPK モデルで表示

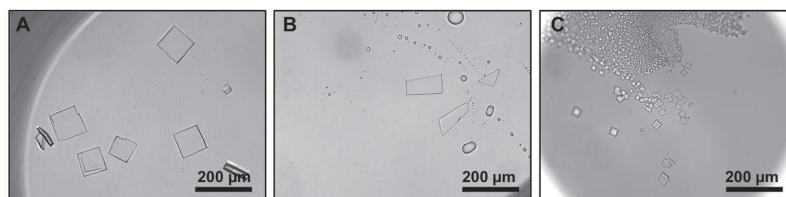


図5 SA 組換体と小分子の共結晶.

A: SA-R₆Y/9 base DNA oligo; B: SA-R₄Y/YD₈Y; C: SA-D₄Y/YR₈Y

分子状金属酸化物クラスターを利用した 高性能分子磁性材料の開発

鈴木 康 介*

Development of High Performance Magnetic Materials Based on Metal Oxide Clusters

Kosuke Suzuki*

A series of structurally well-defined hetero-pentanuclear metal-oxide clusters were successfully synthesized by sequential introduction of metal cations into a trivacant lacunary silicotungstate. The magnetic interactions in the hetero-pentanuclear clusters could be controlled by the arrangements of metal cations, and the clusters showed large uniaxial magnetic anisotropy and single-molecule magnet behavior. In particular, the pentanuclear {FeMn₄} cluster with spin ground state of $S = 11/2$ showed the slowest relaxation and the highest energy barrier for magnetization relaxation.

1. 緒言

複数種の金属イオンが配位子を介して隣接する異種金属多核クラスターは、金属間の相互作用や協同効果のため単核の金属イオンにはない特異な磁気特性や触媒特性を示す。特に、高密度磁気記録材料への応用が期待される高性能単分子磁石⁽¹⁾の開発に向けて、常磁性金属種の配位構造や架橋構造、軸方向の設計などを制御可能な材料開発が求められている。しかし、類似した配位構造を有する金属からなる異種金属多核クラスターの合成では、複数種の金属の位置、配列、相互作用を制御することが困難であるため、合理的な合成手法の開発が望まれていた。これまでに、我々は分子状金属酸化物クラスターである欠損型シリコタングステートが無機多座配位子として利用し、その欠損部位に複数の金属イオンを導入することにより、様々な触媒特性や磁気特性を示す金属多核クラスターを合成することに成功している^(2,3)。分子状金属酸化物クラスターは立体的に嵩高い構造であり、分子間の磁氣的相互作用を低減できることから、単分子磁石の開発に適した材料であると考えられる。本研究では、逐次的な遷移金属イオンの導入により異種金属多核クラスターを選択的に合成する新たな手法を確立し、金属イオンの磁気異方性や相互作用を制御することができる高性能単分子磁石を開発することを目指した。

2. 結果と考察

我々が最近合成した三欠損型シリコタングステート $\text{TBA}_4\text{H}_6[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ (**SiW9**, $\text{TBA} = [(\eta\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$)⁽⁴⁾ は、金属イオンを導入可能な配位サイトを有しており、多核金属構造を構築可能な無機多座配位子として機能すると考えられる。まず、**SiW9** と二種類の金属イオンを一段階で混合することにより異種金属多核構造の合成を試みたが導入される金属の種類や数を制御することはできず、様々な生成物が混合物として得られた。そこで、段階的に金属イオンを導入することにより、

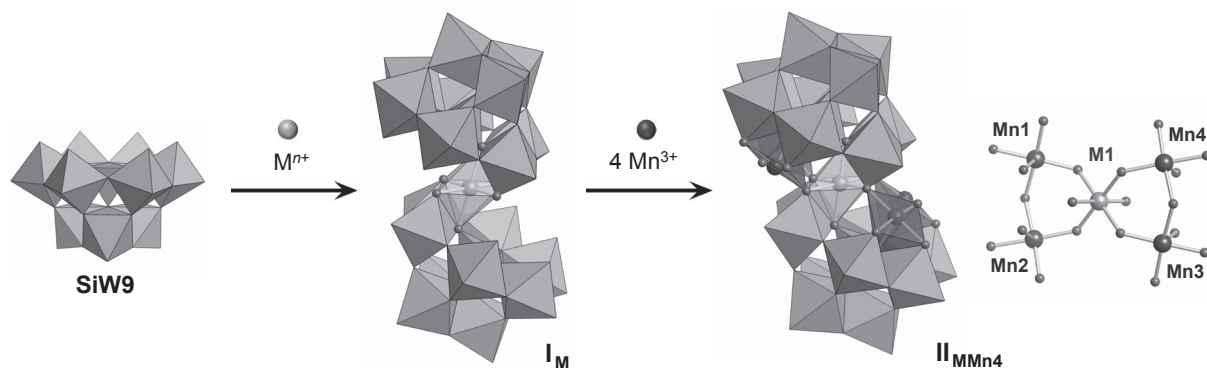


図 1. 逐次的な金属イオンの導入による異種金属五核構造の合成

2016年3月9日 受理

*豊田理研スカラー

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

選択的に金属イオンを配列させることを検討した。有機溶媒中において **SiW9** と各種金属塩を混合して室温で反応させたところ、金属イオンが1つ導入された構造体 **I_M** が生成した (図 1)。単結晶 X 線構造解析より、導入された金属イオンの配位構造は大きく歪んだ八面体型六配位構造であることが明らかとなった。超伝導量子干渉計を用いた交流磁化率測定において、鉄(III)またはコバルト(II)の単核構造 (**I_{Fe}** または **I_{Co}**) は直流磁場を印加した場合に遅い磁化緩和を示し、単一の常磁性金属イオンに由来する単分子磁石であることが明らかとなった。特に、鉄単核構造 **I_{Fe}** は八面体型六配位の鉄(III)に由来する初めての単分子磁石の報告である。

これらの構造体はさらに金属イオンを導入可能な欠損部位を残していることから、第二の金属としてマンガン(III)を導入することにより異種金属多核構造の合成を検討した。**I_{Fe}** と 4 当量のマンガン(III)アセチルアセトナトを反応させたところ、中心の鉄(III)の周囲に 4 つのマンガン(III)が配置された五核構造 **II_{FeMn4}** が選択的に生成した。単結晶 X 線構造解析、元素分析、高分解能質量分析により構造を決定した。**II_{FeMn4}** の中心構造である {**FeMn₄**} クラスタは、中心の鉄(III)とマンガン(III)の軸方向が揃った特異な平面状五核構造であった。直流磁化率測定より、周囲のマンガン(III)間には強磁性的相互作用、鉄(III)とマンガン(III)間には反強磁性的相互作用が働き、 $S_T = 11/2$ の高基底スピンであることが分かった。同様にして、中心の金属イオンが異なる様々な異種金属五核構造を合成することにも成功した。**II_{FeMn4}** や **II_{CoMn4}** は、交流磁化率測定において直流磁場を印加することなく遅い磁化緩和を示し、単分子磁石として機能することが明らかとなった。また、これらの構造体はマンガン(III)五核構造と比較して高い基底スピンを示し、磁化反転の活性化障壁も向上することを見出した。最も高い活性化障壁を示した **II_{FeMn4}** について詳細に解析を行い、 $D = -0.73 \text{ cm}^{-1}$ の大きな磁気異方性を有することを明らかにした。

3. まとめ

本研究では、欠損型シリコタングステートの配位サイトに遷移金属イオンを逐次的に導入する手法を開発し、異種金属多核クラスターの選択的な合成と一軸磁気異方性に基づく単分子磁石特性の制御に成功した^(5,6)。単核の鉄(III)やコバルト(II)などの常磁性金属イオンを有する構造体は、常磁性金属イオンの配位構造が軸方向に大きく歪み、その結果生じた大きな磁気異方性により、単分子磁石として機能することが明らかになった。さらに、4 当量のマンガン(III)を導入することにより、金属の配列や数を制御した異種金属五核構造を選択的に合成することに成功し、これらの構造体が優れた単分子磁石として機能することを見出した。今後、さらなる多核化や異種金属の導入により特性の向上も期待できる。本合成法で得られる金属多核構造は磁性材料としての利用だけでなく、様々な触媒特性や酸化還元特性を示す材料への応用も期待できる。

REFERENCES

- (1) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.
- (2) K. Suzuki, R. Sato, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 596.
- (3) K. Suzuki, F. Tang, Y. Kikukawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5356.
- (4) T. Minato, K. Suzuki, K. Kamata, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5946.
- (5) R. Sato, K. Suzuki, T. Minato, M. Shinoue, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4081.
- (6) K. Suzuki, R. Sato, T. Minato, M. Shinoue, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14220.

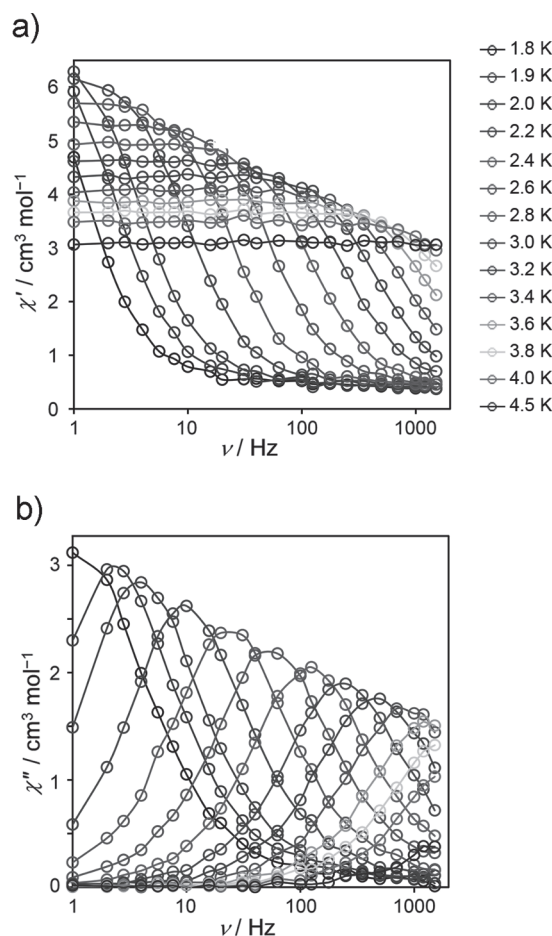


図 2. **II_{FeMn4}** の交流磁化率 a) χ'' , b) χ' .

隣接炎の共鳴現象：燃焼場の非定常ダイナミクス

中 村 祐 二*

Synchronized Dynamic Behaviors of Interacting Two Burner-jet Flames

Yuji Nakamura*

The synchronized dynamic behavior of interacting adjacent two jet diffusion flames is studied experimentally and numerically. By changing the distance between burners, the degree of interaction of hot plume formed over the diffusion flame is varied and corresponding dynamic response of flickering flame is identified. Flickering motion is characterized as the flickering frequency, measured by thermocouple(s) to track the thermal field dynamics. In-phase and out-phase modes are both observed depending on the distance, and the transition one phase to another occurs at 20 mm distance. 3-D numerical simulation is performed in order to understand precisely the occurrence of the transition, and characteristic dynamic behaviors via interaction of flames are successfully reproduced. Based on the numerical parametric study, it is understood that the radiation shall not be the essential factor to have transition.

1. 背景・目的

スケールの大きな炎（例えば、石油タンク火災等で起こるプール火災）においては、浮力による火炎の不安定現象の結果として周期変動する「フリッカリング」が観察される。そのようなフリッカリングする炎が隣接した場合、互いに干渉し合い、あるときには共鳴して大きな火炎に急成長するなど火災の被害を加速させる方向に働き得る。火炎干渉に関して、Toong らは火炎の 2 つの拡散火炎を用いて火炎同士の距離によって同位相・逆位相が現れることを示した[1]。干渉により変動周波数が変化する等の実験事実は示されているものの、その詳細な物理については言及・調査されていない。火炎干渉がもたらす共鳴現象に関して物理的解明を試みた事例は著しく限られており、現状 2 例しか存在しない。そのうちの一つである福田らは立体的に配置したプール火炎の相互干渉について実験的に調べて干渉には輻射の寄与が少ない可能性を示した[2]。一方、Kitahara らは輻射熱輸送を含めた簡易的な数学モデルを構築し変動周波数の変化には輻射項が重要な役割を果たし得ることを示した[3]。これらの主張は明らかに矛盾しており、この現象の理解に関して系統的な解釈が必要であることを示唆している。その理由は、実験では詳細な非定常流れ場を正確に知ることは難しく、数学モデルを立てる際には大胆な仮定を行うため、その過程で重要な物理が欠落する可能性があるからである。

以上を鑑み、本研究では火炎の同期振動を精密に観察する為の実験を設計・実施し、系統的に干渉する火炎における同期挙動について精査した。また、相当する非定常 3 次元数値解析を実施し、上記現象に関する系統的な理解を試みる。

2. 調査対象（実験方法および解析モデル）

本研究で用いた実験装置の概略図を図 1 に示す。2 本の独立した内径 10.8mm (d) のバーナーを用い、バーナー間距離 (L) を 0.0 mm から 100.0 mm まで光学ステージにより任意に変更することが可能である。燃料には工業用メタンガスを用い、一定の流量 ($Q=500\text{cc/min}$: 1 本当たり) で均等に両バーナーへと供給される。外部からの擾乱混入を排除するため、実験装置外周部は網戸用の網で覆った。火炎の振動挙動は高速度カメラ (CASIO EX-F1: 300fps) で記録した。K 型熱電対 (接合部径 0.25mm) を用いて振動する火炎近傍の温度変動を調べ、熱電対からの電圧信号を高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform: FFT) することで得る。

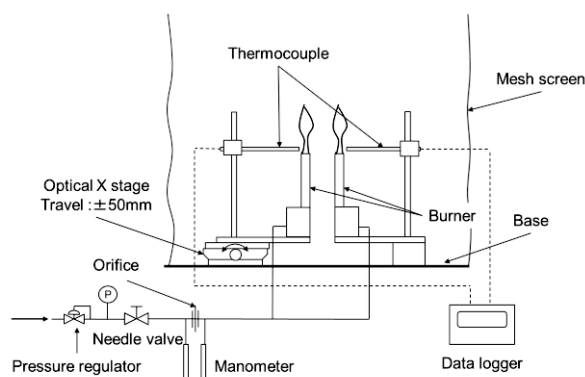


図 1. 実験装置の概要

2016年3月7日 受理

*豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科機械工学系

解析には NIST の開発した Fire Dynamics Simulator (v. 6. 3. 0) を用いた。バーナーは実験と類似にすべく、内径 10 mm、外径 12 mm 長さ 60 mm とした（解析の都合上、実験の数値と一部異なることに留意）。バーナー出口端面から z 方向に 125 mm、 x 方向および y 方向には、バーナーの外側 100 mm のところに数値境界を設けた。

3. 結果および考察

図 2 にバーナー間距離に依存した振動モードの変化を変動周波数の変化としてまとめたものを示す。グラフより、バーナー間距離の増加と共に、「同位相モード」⇒（遷移）⇒「逆位相モード」⇒「単独バーナーとして振動」と移り変わることがわかる。変動周波数よりバーナー間距離 $L=20\text{mm}$ のところで急激な遷移が起こり、同位相モードから逆位相へと変化する。この変動挙動は数値計算からも再現されている。逆位相モードになると変動周波数は増加し、距離に依存して変動周波数が変化する。このようなことは同位相モードではあまり顕著に観察されなかったが、精密に観測すると同位相モードの際も（若干ではあるが）バーナー間距離に依存して変化する。その変化の様子は位相に関わらず類似していることは興味深い。

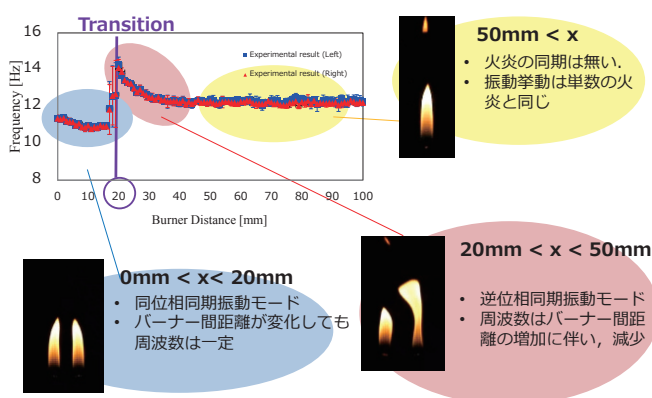


図 2. バーナー間距離に依存した振動モードの遷移

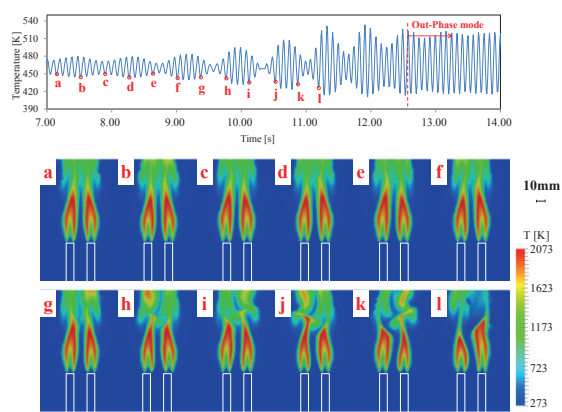


図 3. 数値計算による遷移の非定常過程

いろいろな物理現象が複数観察される本現象のうち、最も特徴的なものは不連続的に起こる遷移にある。そのメカニズムを探るべく、図 3 に数値計算結果から同じ位相角における温度分布のうち遷移前から遷移後までを並べて比較している。これによれば、遷移前は左右のバーナー炎ともに相似であるが、時刻の経過と共に、同位相角において擾乱が下流の高音部から下方に伝播してくることがわかる。一旦大きなフリッカリング変動をしてその擾乱を流しきることができずに系の内部に残り、それが下流の炎の位置まで降りてくると逆位相へと遷移する。この遷移から、逆位相の方が安定であることが示唆されており、そのきっかけとなる擾乱が下流から伝わってくることは興味深い。

なお、ここでは紙面の関係上図として示していないが、解析において輻射モデルを考慮した場合としない場合で結果を比較した。その結果、輻射の有無に関わらず同位相から逆位相への遷移が起こることから、輻射が干渉による共鳴現象に対して必須アイテムであるという解釈はそぐわないことがわかる。むしろこの共鳴現象は流体力学的なものであり、流体現象としての不安定性（K-H 型、R-T 型など）が強く関わるものと考えられる。

また、面白い現象として同位相から逆位相に遷移するときに「変動しない」物理的な不安定状態を通過する。共鳴現象は不安定モードの遷移をもたらすと共に、ある条件では「通常不安定化しているものを安定化できる」ことを示唆しており、浮力を強く受ける燃焼の安定化を検討する基礎問題としての活用も可能であろう。

4. まとめ

2 つのフリッカリング火炎の干渉による共鳴現象を実験的および解析的に調べた結果、変動現象は距離に依存して同位相と逆位相の 2 種類の変動モードが存在すること、遷移時には下流に存在する擾乱の発達が要因となり得ることなどが示された。本共鳴現象は本質的には流体力学的な問題として扱うべきことが示唆された。今後も現象の解明に努めたい。

REFERENCES

- (1) Toong, T.-Y. et al., Proc. Combust. Inst. 10 (1965) 1301
- (2) 福田真弓ら他 3 名, 火災学会論文集 56 (2006) 45
- (3) Kitahara, H et al., J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 8164

ナノメートルサイズの単一ソレノイドコイルの インダクタンス測定

須 田 善 行*

Measurement of inductance of single solenoidal coils with nanometer scale

Yoshiyuki Suda*

Carbon nanocoil (CNC) is a carbon nanofiber with helical shape. Because of their helical geometry, CNCs are expected for many applications. However, the electromagnetic induction phenomena using CNCs have not been reported yet. In this study, we focused on their solenoidal coil geometry and tried to observe the electromagnetic induction phenomena between two single CNCs. Two single CNCs were fixed on electrodes with several-hundred-nanometer space by focused ion beam system. In the measurement, we applied a high frequency signal using a function generator to the device. As a result, we confirmed the propagation of signal between two single CNCs.

1. 研究目的

現在、集積回路の中で利用するインダクタは平面基板上に配線を渦巻き型に配置するなどの方法で作製されている。微細化が進む集積回路では平面型のインダクタは微細化への障害となる。そのため、従来と異なるインダクタンス素子が求められている。ナノメートルサイズの螺旋状炭素繊維であるカーボンナノコイル (CNC, 図 1) は、その特徴的な形状から電磁波吸収材料など様々な分野への応用の可能性が示されてきた¹。しかし、現状では、CNC のソレノイドコイル形状に由来したインダクタンス成分については報告されていない。もしインダクタンス成分の検出や、ソレノイドコイルとしての動作を確認することができれば、ナノサイズの DC/DC コンバータや磁気センサ、エネルギー変換デバイス等様々な分野への CNC の利用が期待できる。本研究では CNC のソレノイドコイルとしての利用を目的を掲げ、2 本の CNC を利用した電磁誘導現象実験デバイスを試作し、CNC のソレノイドコイルとしての動作を確認した。

2. 実験方法

実験に利用した CNC は報告した手順により研究室で作製した²。電磁誘導現象実験デバイスの作製にあたっては、CNC に適用できる微細な電極パターンを作製し、さらに合成した CNC 凝集体から単一の CNC を抽出した上で、それを任意の位置に固定する必要がある。このため CNC の物性測定と同様に集束イオンビーム加工観察装置(FIB)を用いた。この装置は基板上に収束させた Ga イオンビームを照射することによって、ナノメートルスケールで試料の観察、エッチング、金属膜のデポジションをするこ

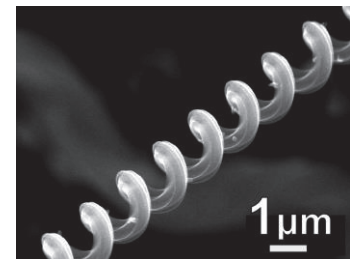


図 1. カーボンナノコイル

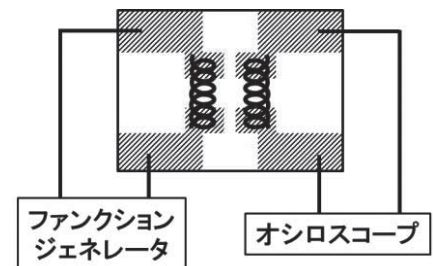


図 2. 作製基板と測定系概略図

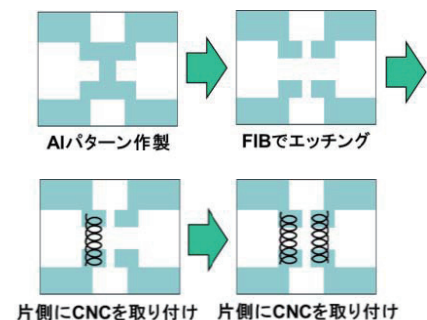


図 3. デバイスの作製手順

2016年3月10日 受理

*豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子情報工学系

とができる。また、FIB 装置には 3 次元的に動作可能なマニピュレータが据え付けられており、単一 CNC の抽出が可能である。実験に際し、図 2 に示すようなデバイスを作製した。図 3 に本デバイスの作製手順を示す。まず、ガラス基板にフォトリソグラフィを用いて Al パターンを形成した。このパターンに対して、FIB 装置を用いて CNC 取り付け部を形成した。次に以前の物性測定と同じ方法で、2 本の CNC を Al 電極間に取り付けた³。図 4 に作製したデバイスを示す。電磁誘導現象の観察にはファンクションジェネレータ(WF1967, NF 回路ブロック, Japan)とオシロスコープ(TBS1102B, テクトロニクス, USA)を用いた。ファンクションジェネレータから高周波信号を印加し、オシロスコープを用いて信号が 2 本の CNC 間を伝搬するかを確認した。

3. 結果と考察

表 1 に測定対象の CNC の形状データを示す。CNC1 に高周波信号を印加し、CNC2 に信号が伝搬するかを確認した。図 5 に周波数 10 MHz の正弦波を印加した場合の測定結果を示す。出力側の CNC から正弦波が出力された。なお、電極間への直流電圧測定により、2 本の CNC のそれぞれが電極と良好なコンタクトが取れていること、また CNC 間で絶縁が確保されていることを事前に確認している。この結果から、2 本の CNC 間で信号が伝搬していることが確認された。なお、入力電圧振幅 0.5 V に対して出力電圧振幅は約 0.14 V であった。同様に周波数 100 kHz の矩形波印加時の測定結果を図 6 に示す。矩形波は高周波の信号の重なり合わせと考えることができる。電圧印加方向が切り替わった際に出力電流として反応するかを測定することで、CNC 間の電磁誘導現象を確認することができると考えた。結果をみると、電圧の極性が変わったときのみ、出力側に流れた電流に起因する電圧変動が確認された。これは本デバイスの CNC が電圧の変化に敏感に反応していることを示している。これらの結果より、電磁誘導現象を発生できたことが示唆された。しかし、電磁誘導現象において、入出力の電圧比と各 CNC の巻き数比とが対応するはずであるが、今回は明確な関係がみられなかった。今後はサンプル数を増やして実験の再現性を確認し、本測定における電磁誘導現象の要因を検証する必要がある。

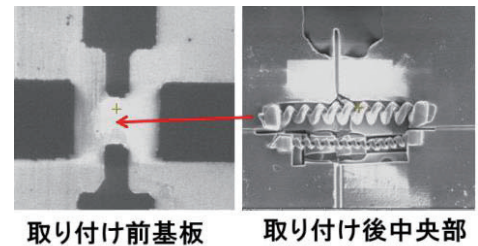


図 4. 作製デバイス

表 1. 測定対象の CNC の形状データ

	巻き数	長さ [μm]	コイル径 [nm]	抵抗 [kΩ]
CNC 1	8.1	10.0	713	2.9
CNC 2	3.9	6.4	1331	2.6

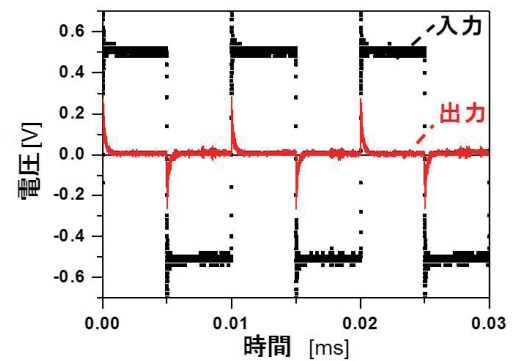


図 5. 周波数 10 MHz の正弦波印加時

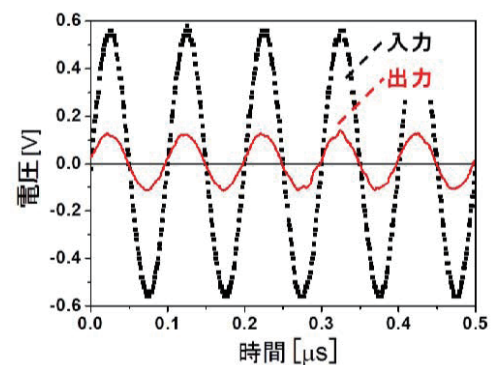


図 6. 周波数 100 kHz の矩形波印加時

REFERENCES

- 1 N. J. Tang, W. Zhong, C. T. Au, Y. Yang, M. G. Han, K. J. Lin, and Y. W. Du, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19316 (2008).
- 2 M. Yokota, Y. Hosokawa, Y. Shinohara, T. Kawabata, K. Takimoto, Y. Suda, S. Oke, H. Takikawa, Y. Fujimura, T. Yamaura, S. Itoh, H. Ue, and M. Morioki, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3910 (2010).
- 3 T. Yonemura, Y. Suda, H. Shima, Y. Nakamura, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, and Y. Umeda, *Carbon* **83**, 183 (2015).

単層カーボンナノチューブ内における オリゴチオフエンイオンの合成

小山 剛 史*

Synthesis of Oligothiophene Ions in Single-Walled Carbon Nanotubes

Takeshi Koyama*

We present a new synthesis method for oligothiophene ions based on thermal condensation reaction of single-species molecules. Composites of 5,5"-dibromo-2,2':5',2"-terthiophene ($\text{Br}_2\text{-3T}$) molecules and single-walled carbon nanotubes were prepared by vapor phase reaction, and further thermal treatment for the composites was carried out for condensation reaction of $\text{Br}_2\text{-3T}$ molecules. Raman scattering spectra suggest success in the synthesis of sexithiophene (6T) and/or $\text{Br}_2\text{-6T}$ molecules. Optical absorption spectra support the synthesis of them. In addition, formation of 6T (and/or $\text{Br}_2\text{-6T}$) ions is suggested by the emergence of absorption bands of them in the near-infrared region.

1. はじめに

導電性高分子はキャリアドーピングにより、高い電気伝導性および可視光領域の高い光透過性を示す。構造のやわらかさもあり、キャリアドーピングされた導電性高分子のフレキシブルな透明電極材料への応用が期待されている。導電性高分子を合成する方法として、電解重合や触媒を用いた化学重合が一般的であるが、熱重合を活用すると、電解液や触媒を必要としないため、原材料を軽減できる利点がある。合成速度を上げるために適度に高温での反応が望まれるが、高温では分子運動が乱雑になること、様々な部位で縮合反応が起こることにより、分子の一次元的な重合度が高くない。そのため、導電経路となる π 共役領域の拡張が抑えられ、高い伝導特性をもつ高分子が得られない[1]。

一方、ナノメートルスケールの円筒状物質に分子を内包し、この一次元テンプレートに沿った一次元的分子重合による高分子の合成が提案されている。具体例として、カーボンナノチューブ内でのペリレンやコロネンの熱重合によるグラフェンナノリボンの合成[2]、同じくカーボンナノチューブ内でのオリゴチオフエンの熱重合によるポリチオフエンの合成[3]が報告されている。さらに後者の研究では、イオン液体を用いた電気化学ドーピングによって、カーボンナノチューブ越しでもポリチオフエンにキャリアドーピングが起こることが示唆されている。

本研究では、一種類の前駆体分子とカーボンナノチューブを用いることによって、熱重合による導電性高分子の合成だけでなく、合成と同時に起こる自発的なキャリアドーピング（つまり、キャリアドーピングの操作を必要としない）を達成する新たな導電性高分子の合成方法を開拓することを目的としている。この目的を達成するため、縮合重合によってポリチオフエンおよびハロゲンが生成するハロゲン化オリゴチオフエンに注目した[4]。ハロゲンは高い電気陰性度をもつため、導電性高分子との接触により、高分子の化学ドーピングが期待される。実際、ハロゲンによるポリチオフエンの正キャリアドーピングが知られている[5]。本研究では、一次元的にチオフエンの重合が進む部位（チオフエン環2位と5位）がハロゲン置換されたハロゲン化オリゴチオフエンとして、図1の構造式をもつ5,5"-ジブromo-2,2':5',2"-ターチオフエン（以下、 $\text{Br}_2\text{-3T}$ と表記する）を用い、単層カーボンナノチューブ（以下、SWNTと表記する）内での縮合反応を試みた。

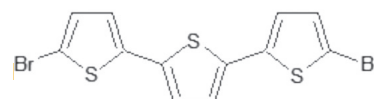


図 1. $\text{Br}_2\text{-3T}$ の構造式

2. 試料作製

分光測定に適した薄膜試料の作製を次の手順で行った．平均直径 1.0 nm あるいは 1.4 nm の SWNT の薄膜を吸引る過法により作製し，石英基板上に転写した．この SWNT 薄膜/石英基板を $\text{Br}_2\text{-3T}$ 粉末とともにガラス管に真空封じし (10^{-5} torr)，電気炉内で 160°C に加熱した．加熱後，SWNT 薄膜/石英基板を取り出し，トルエンを用いて余剰の $\text{Br}_2\text{-3T}$ 分子を除去した．こうして得られた試料を $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ とよぶ．続いて，この試料中の $\text{Br}_2\text{-3T}$ 分子の縮合反応を起こすため， $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ をガラス管に真空封じし (10^{-5} torr)，電気炉内で 265°C に加熱した．得られた試料を $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT(HT)}$ とよぶ．

3. 分光測定による試料評価

図 2 に $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ および $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT(HT)}$ のラマン散乱スペクトルを示す． $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ のスペクトル (グレー) に注目すると， 1455 cm^{-1} と 1527 cm^{-1} にピークがある．これらピークは，それぞれチオフェン環の C=C の対称，逆対称伸縮モードに帰属される [6]．これらのモードの振動数と重合度には相関があるため，重合度の評価に使うことができる．観測されたピーク位置は 3T 分子のそれに近いので [6]， $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ では $\text{Br}_2\text{-3T}$ 分子が縮合することなく単量体として存在していることが示唆される．次に， $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT(HT)}$ のスペクトル (黒) に注目すると，チオフェン環の C=C の対称，逆対称伸縮モードに帰属されるピークが，それぞれ 1459 cm^{-1} と 1505 cm^{-1} に位置していることがわかる．これらのピーク位置は，セキシチオフェン (6T) において対応する振動モードの振動数と近く [6]，6T ($\text{Br}_2\text{-6T}$) 分子が生成されたことを示唆する．

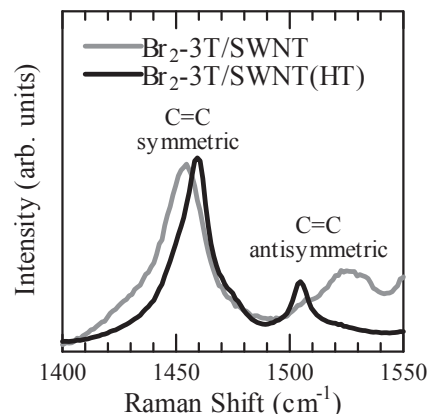


図 2. ラマン散乱スペクトル．グレー： $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ ，黒： $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT(HT)}$

$\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ における $\text{Br}_2\text{-3T}$ 分子の存在および $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT(HT)}$ における 6T ($\text{Br}_2\text{-6T}$) 分子の生成は，光吸収スペクトルによって支持される (データは省略)． $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT}$ の光吸収スペクトルには，3.1 eV に $\text{Br}_2\text{-3T}$ 由来の吸収帯があり， $\text{Br}_2\text{-3T}$ 分子が単量体のままで存在していることがわかる (SWNT との相互作用による低エネルギーシフトはある)．一方， $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT(HT)}$ の光吸収スペクトルでは，2.6 eV に吸収帯が現れる．この低エネルギー位置での吸収帯の出現は，縮合反応に伴う π 共役の拡張による遷移エネルギーの低下によって説明される．実際，SWNT との相互作用による低エネルギーシフトを考慮すると，2.6 eV の吸収帯は 6T 分子の吸収帯と一致する．この結果は， $\text{Br}_2\text{-3T/SWNT(HT)}$ における 6T ($\text{Br}_2\text{-6T}$) 分子の生成を支持する．さらに重要な特徴は，およそ 0.7 eV および 1.6 eV (近赤外光領域) に吸収帯が出現することである．これら吸収帯のエネルギー位置は，6T の一価陽イオンのそれと一致することから [7]，生成した 6T ($\text{Br}_2\text{-6T}$) 分子がイオン化していることが示唆される．このイオン化には，縮合反応によって生じた臭素が (ポリ) 臭素イオンとなり，ドーパントとしてはたらいっている可能性がある．

4. おわりに

本研究では，キャリアドープされた導電性高分子を一種類の分子から合成する方法の開拓を目指し，SWNT 内での $\text{Br}_2\text{-3T}$ 分子の縮合反応について調べた．その結果，縮合によって生成する 6T ($\text{Br}_2\text{-6T}$) 分子がイオン化していることが示唆された．今後，内包条件および加熱温度を調整することにより，SWNT 内にてキャリアドープされた導電性高分子の合成も可能となることが期待される．

謝辞

本研究は，佐々木淳，岸田英夫，吉田幸大，齋藤軍治，各氏との共同研究です．ここに記して感謝を申し上げます．

REFERENCES

- [1] H. Meng, D. F. Perepichka, and F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 658 (2003).
- [2] A. V. Talyzin, I. V. Anoshkin, A. V. Krashennnikov, R. M. Nieminen, A. G. Nasibulin, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, *Nano Lett.* **11**, 4352 (2011).
- [3] K. Miyaura, Y. Miyata, R. Kitaura, and H. Shinohara, *The 45th FNTG General Symposium*, 1-12 (2013).
- [4] M. Sasaki, T. Koyama, H. Kishida, Y. Yoshida, and G. Saito, *The 50th FNTG General Symposium*, 3P-24 (2016).
- [5] Y. Cao, D. Guo, M. Pang, and R. Qian, *Synth. Met.* **18**, 189 (1987).
- [6] Y. Furukawa, M. Akimoto, and I. Harada, *Synth. Met.* **18**, 151 (1987).
- [7] G. Horowitz, A. Yassar, and H. J. von Bardeleben, *Synth. Met.* **62**, 245 (1994).

低負担ヘルスケアに向けた低電圧バイオセンシング技術の開発

新 津 葵 一*

Development of Low-voltage Biosensing for Human-harmonic Healthcare

Kiichi Niitsu*

Development of low-voltage biosensing technology for human-harmonic healthcare is reported. Low-voltage operation enables low power consumption, which allows small battery size. For developing low-voltage biosensing, we have introduced time-domain circuit architecture. Comparing with conventional voltage-domain circuit architecture which requires high-voltage-operation analog circuitries using stacked transistors, time-domain circuit architecture can be composed by low-voltage-operation and digital circuitries. Since digital circuitries are familiar with CMOS device scaling, the proposed time-domain biosensing circuit can be improved its performance by introducing scaled CMOS process.

1. はじめに

本研究においては、CMOS(シーモス、相補型金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ)集積回路製造プロセスの微細化に適応した時間分解能回路を用いて低電圧動作が可能なバイオセンシングを実現し、低負担なヘルスケアへの発展を目指す。健康社会の礎となる医療技術は目覚ましい発展を遂げており、長寿化に貢献しているが、健康寿命はあまり向上しておらず平均寿命との差である不健康期間は近年拡大傾向にある。その主要因が生活習慣病であり、特に近年社会問題となっているのが糖尿病である。糖尿病は、血糖値の調整機能が低下する疾病であり、その治療・予防においては血糖値の継続的な計測が重要である。しかしながら、既存技術は高消費エネルギーならびにバッテリー駆動であるが故にサイズが大きく、患者負担が大きいためにあまり普及にはいたっていない。

本研究においては、常時血糖計測を行うバイオセンシングの回路技術の改良によ

り、熱や電磁波といった環境からの発電による起電圧で動作可能でバッテリー不要なバイオセンシングの実現を目指す。従来バイオセンシングに用いられていた電圧領域回路はトランジスタの縦積み段数の多いアナログ回路が用いられており、低電圧動作は困難であった。我々がこれまでに取り組んできた時間分解能回路はデジタル回路で構成されるためにトランジスタの縦積み段数が少ないため、低電圧動作が可能となる。さらに、デジタル回路が微細化との親和性が高いため半導体製造プロセスの微細化に伴って性能の向上が可能となる。環境発電での動作が実現可能となる水準(0.5V)まで低電圧動作化を行い、低負担な常時血糖計測の実現を目指す。

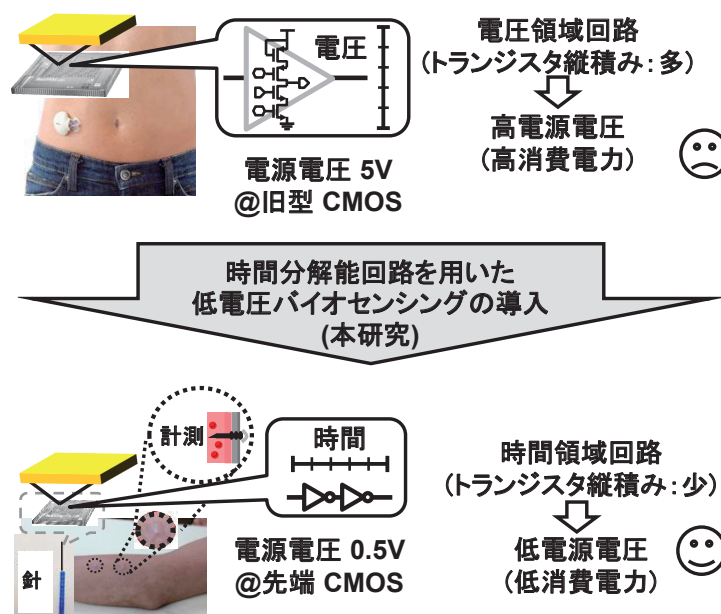


図1. 時間分解能回路を用いた低電圧バイオセンシング：低負担ヘルスケアの実現を目指す

2016年3月11日 受理

*豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻

2. 実験手法

時間分解能回路による低電圧バイオセンシング(血糖値からデジタル値への変換)の可能性を確かめるために低電圧・血糖値—パルス幅変換回路技術の確立を行う。図2に血糖値—パルス幅変換回路の回路図ならびにその動作をしめす。パルス入力によってトランジスタ M1 がオンし、キャパシタ C に電荷が充電されキャパシタの端子電位 V_n が上昇する。 V_n はトランジスタ M3 のゲート端子に接続されており、 V_n がしきい値電圧 V_{th} を下回るタイミングによって出力パルス幅が決まる。C からの放電電流を引き抜くトランジスタ M2 をサブスレッショルド領域で動作させると、C から放電される電流量は電極電圧(M2 のゲート電圧)の指数関数となるため、放電時の傾きは電極電圧の指数関数となる。ネルンストの式より電極電圧は血糖値に対数比例することが知られているため、線形での血糖値—パルス変換が可能となる。我々は当該回路を 600nm CMOS プロセスで試作・実証済みである²⁾

が、より先端のプロセスで実装することによりさらなる低電源化が期待される。バイオセンシングにおいては、酸化還元法を用いる。我々は酸化還元電流を用いたがん細胞検出³⁾や酸化還元電位を用いたDNA検出⁴⁾、グルコース検出⁵⁾に成功しており、今までに培った技術を活用して取り組む。

3. 結果と考察

先端プロセスでの半導体集積回路の試作・評価を行った結果、時間領域回路での動作を確認した。

4. 将来展望

本研究を発展させ、さらなる低電源化ならびに低電力化に取り組みたい。また、血清等のより実用に近いケースを想定しての実験・実証を行い、社会実装への足掛かりとしたい。複数世代での半導体集積回路の設計・試作を通して、バイオセンシングにおける半導体集積回路製造プロセス微細化との親和性を理論的に検証し、将来にわたる高性能化への道筋を示したい。

REFERENCES

- (1) K. Niitsu, M. Sakurai, N. Harigai, T. J. Yamaguchi, and H. Kobayashi, "CMOS Circuits to Measure Timing Jitter Using a Self-Referenced Clock and a Cascaded Time Difference Amplifier with Duty-Cycle Compensation," *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 47, no. 11, pp. 2701-2710, Nov. 2012.
- (2) M. Takihi, K. Niitsu, and K. Nakazato, "Charge-Conserved Analog-to-Time Converter for a Large-Scale CMOS Biosensor Array," in *Proc. IEEE Int. Symp. on Circuits and Systems (ISCAS 2014)*, Jun. 2014, pp. 33-36.
- (3) K. Niitsu, S. Ota, K. Gamo, H. Kondo, M. Hori, and K. Nakazato, "Development of Microelectrode Arrays Using Electroless Plating for CMOS-Based Direct Counting of Bacterial and HeLa Cells," *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, vol. 9, no. 5, pp. 607-619, Nov. 2015.
- (4) H. Komori, K. Niitsu, J. Tanaka, Y. Ishige, M. Kamahori, and K. Nakazato, "An Extended-Gate CMOS Sensor Array with Enzyme-Immobilized Microbeads for Redox-Potential Glucose Detection," in *Proc. IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS 2014)*, Oct. 2014, pp. 464-467.
- (5) H. Ishihara, K. Niitsu, and K. Nakazato, "Analysis and Experimental Verification of DNA Single Base Polymerization Detection Using CMOS FET-Based Redox Potential Sensor Array," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 4S, 04DL05 (6 pages), Mar. 2015.

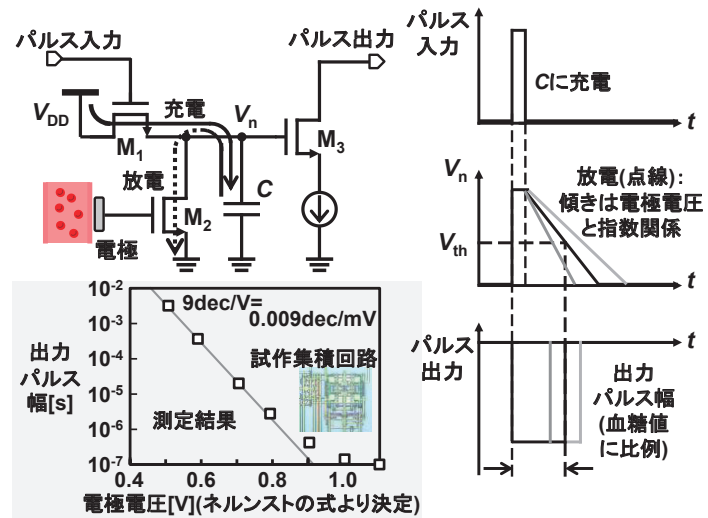


図2. 低電圧血糖値—パルス幅変換回路:
電極電圧が血糖値に対数比例し、パルス幅(放電の傾き)が電極電圧と指数関係にあるため、線形での血糖値—パルス幅変換が可能となる

強相関電子系準結晶に着目した新物性材料開発

出口 和彦*

Search for novel properties of strongly correlated electron quasicrystals

Kazuhiko Deguchi*

Quasicrystals possess long-range, quasi-periodic structures with diffraction symmetries forbidden to crystals. Recently, a new type of icosahedral Yb quasicrystal and approximant was discovered: the Au-Al-Yb quasicrystal exhibits novel quantum critical behavior as observed in Yb-based heavy fermion materials with intermediate Yb valence, while the Au-Al-Yb approximant shows heavy Fermi liquid behavior. To obtain a deeper understanding of this new material, we searched for other Tsai-type cluster materials. We report that the metal alloys $\text{Pd}_{30}\text{Ga}_{55}\text{Yb}_{15}$, $\text{Pd}_{45.6}\text{Ge}_{38.9}\text{Yb}_{15.5}$, $\text{Au}_{64.0}\text{Ge}_{22.0}\text{Yb}_{14.0}[\text{AGY(I)}]$, $\text{Au}_{63.5}\text{Ge}_{20.5}\text{Yb}_{16.0}[\text{AGY(II)}]$, $\text{Au}_{44}\text{Ga}_{41}\text{Yb}_{15}$ and $\text{Ag}_{47}\text{Ga}_{38}\text{Yb}_{15}$ are members of the 1/1 approximant to the Tsai-type quasicrystal. We suggest that the Au-Al-Yb system is located near the border of the divalent and trivalent states of the Yb ion; we also point out a possible origin of magnetism, associated with the valence change, by the substitution of the constituent elements. We have found bulk superconductivity in AGY(I) and AGY(II) below 0.68 and 0.36 K, respectively. This is the first observation of superconductivity in Tsai-type crystalline approximants of quasicrystals.

1. はじめに

私たちは様々な機能性物質・構造素材として「結晶」または「アモルファス」という形の固体を利用している。原子が規則正しく等差数列的に整列している結晶は携帯電話や太陽電池に使われている半導体のシリコン、宝石のダイヤモンドなどの絶縁体、金・銀・銅などの金属があります。逆にランダムに原子が並んでいるアモルファスはガラスが身近なものである。準結晶は、周期的ではない特殊な規則（準周期性）に従って原子が並んだ固体である。結晶と似た回折像が現れるが、その回転対称性は結晶では許されないものである。発見当初は第3の固体と呼ばれた準結晶も現在では広義の結晶と定義されている。結晶では様々な電子状態が解明されている。例えば、希土類元素・アクチノイド元素を含む結晶では、物質を様々な方法で f 電子の状態を制御することにより、長距離磁気秩序の近傍に量子臨界点を作り出し、重い電子液体や異方的超伝導など強相関電子物性に関係した多様な秩序状態を作り出すことができる。一方、準結晶についてみると、その特殊な原子配置の構造についての研究は大きく進展したが、準周期性に特有な電子状態に起因する物性（周期的長距離秩序や超伝導、電子間の斥力が重要になる強相関電子物性などに関するもの）は未解明の部分が多いと考えられている。我々はこれまで大前提として考えられていた周期性に着目し、強相関電子系における並進対称性の役割の研究を始めた。その結果、希土類元素 Yb が中間価数状態にあり、Tsai 型クラスター構造（図1）をもつ Au-Al-Yb 準結晶[1]において初めて準結晶における量子臨界現象を発見した[2]。Au-Al-Yb 準結晶では常圧・ゼロ磁場で Yb の 4f 電子が関係した非従来型の量子臨界現象が発現しており、さらに結晶系とは異なる点として、準結晶の量子臨界現象は準周期性・回転対称性を変えないような静水圧に対して「硬さ」を示す。（対照的に Au-Al-Yb 近似結晶は結晶における量子臨界点近傍の物質と同様に圧力に「敏感」な性質を示す[3]。）Tsai 型クラスター構造をもつ物質系は物質の多彩なバリエーション、局所構造の違いと準周期・周期の並進対称性を利用して電子状態と強相関電子物性を制御できると考えられる。

2. 実験結果と考察

希土類元素 Yb を含む Tsai-type のクラスター構造をもつ新しい強相関電子系の準結晶・近似結晶の開発を行った。3 元系の $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})_{85}\text{Yb}_{15}$ の Tsai-type のクラスター構造をもつ近似結晶（A: 遷移金属, B: 典型金属）: $\text{Pd}_{30}\text{Ga}_{55}\text{Yb}_{15}$, $\text{Pd}_{45.6}\text{Ge}_{38.9}\text{Yb}_{15.5}$, $\text{Au}_{64.0}\text{Ge}_{22.0}\text{Yb}_{14.0}[\text{AGY(I)}]$, $\text{Au}_{63.5}\text{Ge}_{20.5}\text{Yb}_{16.0}[\text{AGY(II)}]$, $\text{Au}_{44}\text{Ga}_{41}\text{Yb}_{15}$ and $\text{Ag}_{47}\text{Ga}_{38}\text{Yb}_{15}$ についてアーク炉を使用し単相の多結晶試料の作成し、低温物性測定を行った。図2のように Au-Ge-Yb 近似結晶[AGY(I), AGY(II)]はクラス

2016年3月7日 受理

*豊田理研スカラー

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

ター構造の違いにより 2 タイプの超伝導体があることがわかった [4-6]。図 1 に示すように、① 4 面体タイプ: 非磁性の超伝導体 AGY(I)、② 希土類ラットリングタイプ: 磁性と共存する超伝導体 AGY(II) である。2 つの系の磁性の比較から、正 20 面体を形成する Yb 原子は磁気モーメントを持たず、中心に位置する Yb 原子は磁性を持つと考えられる。AGY(I) と AGY(II) における超伝導転移温度の違いも局所構造の違いとそれに関連した磁性の違いに起因する可能性が高い。特に AGY(II) の磁性は Au-Al-Yb 近似結晶 (重い電子系) と類似しており、量子臨界現象との関係が興味深い。また、この結果は Tsai 型クラスター構造をもつ物質系が局所構造の違いで電子状態を制御できることを示唆するものであり、本研究の重要な結果と考えられる。

磁性に着目して、電気抵抗・磁化率・比熱の温度依存性を極低温まで測定し、Yb を含む Tsai-type のクラスター構造をもつ新しい強相関電子系の近似結晶を他の Tsai-type のクラスター構造をもつ準結晶・近似結晶と比較すると、局在電子系の Au-Al-Tm 系準結晶・近似結晶では通常の磁性体でみられる振る舞いが観測されたのに対し [7]、Yb を含む準結晶・近似結晶では非従来型の磁性が観測され、f 電子が局在・遍歴の中間状態にある中間価数の Yb の価数ゆらぎが原因であることを示唆する結果が得られた。Au-Al-Yb 系準結晶で観測された準結晶の量子臨界現象を理解するための重要な手がかりとなり、準結晶の特殊な原子配置の規則と関係した「局在」でも「遍歴」でもない準周期系特有の電子状態「Critical State」と関係した強相関準結晶の電子状態の解明につながると考えている。また、Yb 以外の元素置換により Yb の磁性を制御することが可能になった。磁気長距離秩序の有無について調べ、Yb と Pd を含む近似結晶で 20 面体の Yb を頂点とする正三角形に起因する幾何学的フラストレーションをもつ金属磁性体の興味深い磁気状態を示唆する結果が得られた。

3. まとめと展望

希土類元素 Yb を含む Tsai-type のクラスター構造をもつ新しい強相関電子系の準結晶・近似結晶の開発を行った。Tsai-type のクラスター構造をもつ初めての超伝導体である Au-Ge-Yb 近似結晶を見つけ出し、局所構造の違いで電子状態を制御できることがわかった。Yb 以外の元素置換により Yb の磁性を制御することが可能になり、Yb を含む準結晶・近似結晶では非従来型の磁性が観測され、f 電子が局在・遍歴の中間状態にある中間価数の Yb の価数ゆらぎが原因であることを示唆する結果が得られた。この研究で開発した系で準結晶も作成可能な系がいくつかあり、準結晶・近似結晶における磁気的な秩序・基底状態と並進対称性の関係を調べる研究に発展させたいと考えている。

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の助成で遂行されたものであり、ここに深謝の念を表します。この研究課題を主題にした豊田理研主催の国際ワークショップ Toyota RIKEN International Workshop 2015 "Strongly Correlated Electron System: Open Space between Heavy Fermion and Quasi-crystals" <http://www.sces.toyotariken.jp/index.html> (三宅和正教授、蔡安邦教授、石政勉教授、佐藤憲昭教授) を名古屋大学で開催・参加させていただいたことに感謝します。

REFERENCES

- (1) T. Ishimasa, Y. Tanaka, and S. Kashimoto, *Phil. Mag.* **91**, 4218 (2011).
- (2) K. Deguchi, S. Matsukawa, N. K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura, and T. Ishimasa, *Nature Materials* **11**, 1013 (2012).
- (3) S. Matsukawa, K. Deguchi, K. Imura, T. Ishimasa, and N. K. Sato, in preparation for publication.
- (4) K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Imura, K. Tanaka, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 023705 (2015).
- (5) K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa, K. Imura, K. Tanaka, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 015002 (2015).
- (6) 出口和彦, 佐藤憲昭, 石政勉, *固体物理* **50**, 497-507 (2015).
- (7) M. Nakayama, K. Tanaka, S. Matsukawa, K. Deguchi, K. Imura, T. Ishimasa, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024721 (2015).

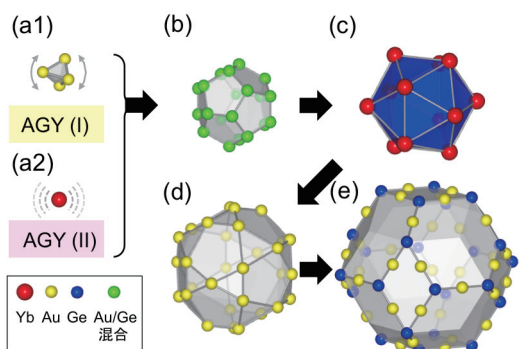


図 1. Au-Ge-Yb (AGY) 1/1 近似結晶の Tsai 型の多重殻クラスター構造。(a1) AGY(I) の回転の自由度を持つ Au の正 4 面体。(a2) AGY(II) のラットリングの自由度を持つ希土類 Yb 原子。(b) 第 2 殻の正 12 面体。(c) 第 3 殻の希土類 Yb 原子の正 20 面体。(d) 第 4 殻の 20・12 面体。(e) 第 5 殻の菱形 30 面体。

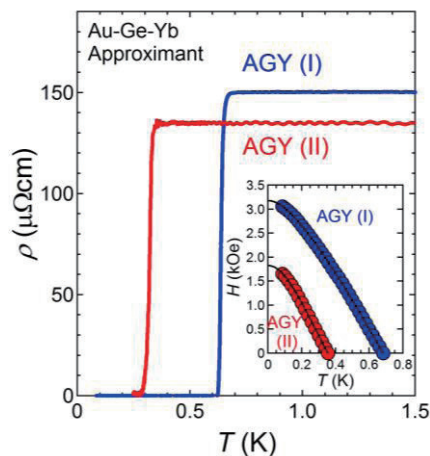


図 2. Au-Ge-Yb 1/1 近似結晶の電気抵抗の温度依存性。非磁性の AGY(I) と磁性を持つ AGY(II) はそれぞれ 0.68 K と 0.36 K で超伝導が現れる。内挿図は上部臨界磁場の温度依存性。

酸化還元反応を示す補酵素結合型 DNA 酵素の作製

岩 田 達 也*

Construction of deoxyribozyme (DNAzyme) that binds flavin as a cofactor

Tatsuya Iwata*

Flavins (riboflavin, FMN and FAD) are yellow pigments known as vitamin B2 and its derivatives. Flavins act as cofactors in enzymes so that flavin-binding enzymes have diverse functions. In biomolecules which show enzymatic activities, there are RNA (ribozymes) and DNA (deoxyribozymes). My goal is to construct flavin-binding deoxyribozymes (DNAzyme) that functions as a redox-active enzyme. Here, using already reported nucleotide sequences which bind flavins, spectroscopic characterization of DNA-flavin complexes was carried out. "Lauhon_DNA" could bind riboflavin by mixing them at room temperature. Lauhon_DNA-flavin complex was longer-wavelength shifted and highly fluorescence-quenched. On the other hand, "Fan_DNA" did not bind FMN. Possible structures of DNA-flavin complexes are discussed.

1. はじめに

フラビン（リボフラビン, FMN, FAD）は黄色を呈した補酵素であり、ビタミン B2 及びその誘導体として知られる。フラビンを補酵素とするタンパク質には様々な種類が存在し、ポリペプチドだけではなしえない酵素反応を触媒する。2011 年の総説¹によると、フラビン結合タンパク質 276 種類のうち 9 割は酸化還元酵素であるが、転移酵素・脱離酵素・異性化酵素・合成酵素に分類されるものが存在し、その機能の多様性をうかがい知ることができる。

私はフラビンタンパク質のうち、フラビンを光吸収の色素として機能する青色光センサータンパク質を対象として研究を行ってきた。研究対象であるクリプトクロム・LOV ドメイン・BLUF ドメインは、光反応はそれぞれ異なる。私はそれぞれの青色光センサータンパク質が特定の反応を誘起するフラビン周囲の環境に興味を持ち、それぞれの反応に必須のアミノ酸残基の構造や水素結合環境をフーリエ変換赤外 (FTIR) 分光法を用いて明らかにしてきた²。

ところで、これまでに知られている酵素活性を発現する生体分子は、そのほとんどがポリペプチド鎖からなるタンパク質である。酵素活性を持つ RNA（リボザイム）も知られているが、同じく核酸である DNA は酵素活性を持つのだろうか？

DNA 酵素（デオキシリボザイム, DNAzyme）は *in vitro* スクリーニングの結果として 1994 年に最初に報告された³。報告されている DNA 酵素は種類も限られ活性も低い。そこで、補酵素を結合して機能する DNA 酵素であればより高活性なものになると考えた。補酵素としてフラビンを選び、複合体を作製することを目的として研究を開始した。フラビンは酸化還元伝達体として知られており、タンパク質に結合した状態では一電子還元型（アニオンラジカル型, 中性セミキノン型）が安定に存在するものが報告されている。一電子還元型が安定に存在するフラビン-DNA 複合体が作製できれば、これは酵素といって差し支えないだろう。フラビンなど低分子を結合する核酸には、RNA アプタマーやリボスイッチが知られており、DNA-フラビン複合体の形成についても根拠のない話ではない^{4,5}。現在までに目的とする DNA 酵素の作製には至っていないが、DNA-フラビン複合体の興味深い分光学的特性を見出したので報告する。

2. 実験手法

既にフラビンと結合することが知られている核酸の配列のうち、フラビンを結合する DNA として同定された配列⁴と立体構造が報告されている RNA-フラビン複合体⁵の RNA を DNA に置き換えたものを選んだ。後者については DNA がフラビンと複合体を形成するかどうかを調べた。結合の検出は紫外・可視分光と蛍光分光測定を用いて行った。前者と後者の DNA をそれぞれ "Lauhon_DNA", "Fan_DNA" と呼ぶことにする。塩基配列は以下の通りである。

Lauhon_DNA	5' -GGAACGACGGGTGGGTGGGAGGGAGATCGTTCC-3'
Fan_DNA	5' -GGCGTGTAGGATATGCTTCGGCAGAAGGACACGCC-3'

上記 DNA オリゴヌクレオチドは企業の合成サービスにより入手した。また、リボフラビンと FMN は企業より購入した。

リボフラビンと Lauhon_DNA は以下の組成の緩衝液 (300 mM KCl, 5 mM MgCl₂, 20 mM HEPES·KOH, pH7.5) に、FMN と Fan_DNA は緩衝液 (150 mM NaCl, 4 mM MgCl₂, 10 mM NaH₂PO₄·NaOH, 0.1 mM EDTA, pH6.5) にそれぞれ溶解し、フラビンと DNA の濃度をそれぞれ 8.3 μ M (O.D._{450nm} = $\sim$ 0.1), 1 mM に調製した。

蛍光分光測定用キュベットに 2 mL のリボフラビンとスターラーバーを加え、DNA 溶液を加えてスターラーで混合し、紫外・可視吸収と蛍光スペクトルを測定 (それぞれ JASCO V550, FP-6500 分光器を使用) した。

3. 結果と考察

Lauhon_DNA : 図 1 はリボフラビン溶液に対して Lauhon_DNA 溶液を加えていったときの紫外・可視吸収と蛍光スペクトルを示す。Lauhon_DNA の終濃度が 0–20 μ M の範囲 (リボフラビンに対して最大 DNA2.4 当量) で、リボフラビンの吸収極大が 445 nm から 451 nm に長波長シフトし、その吸収強度も減少した (図 1, 左)。このことから、DNA とリボフラビンは室温で混合するだけで複合体を形成していることを示唆している。この試料に対して蛍光スペクトルを計測すると、その蛍光強度は DNA の添加に伴い減少していった (図 1, 右)。紫外・可視吸収スペクトルが長波長シフトしたので蛍光スペクトルも長波長シフトする (すなわち DNA-リボフラビン由来の蛍光が観測される) ことを期待したが、スペクトルの形に違いが観測されなかった (図 1, 右挿入図)。このことは蛍光を発しているフラビンは全て DNA 非結合型のものであって、DNA 結合型は蛍光を発さない (非蛍光性の) 可能性を示唆している。このことから、蛍光を発する成分が全て遊離のフラビンと仮定して解離定数と算出すると、K_d=2.1 μ M と計算された。この値は報告されている K_d=1.2 μ M と近い値である⁴。一方、報告されている K_d=1.2 μ M として DNA-フラビンの蛍光強度を見積もると、水溶液中の遊離のフラビンの蛍光強度の約 8.1% であると見積もられた。

タンパク質中に結合したフラビンの蛍光強度が減少する例は知られているが、Fan_DNA-リボフラビン複合体が何故複合体が蛍光を示さなくなったのだろうか？ グアニンは蛍光消光作用を示す核酸塩基であることが知られている。この DNA-リボフラビンがどのような構造を形成しているかの報告はないが、高い消光作用を示すことからグアニン残基がリボフラビンのイソアロキサジン環の周囲にグアニンが位置していることが強く示唆された。

なお、この複合体は還元剤 DTT 存在下で穏やかな還元を示したが、反応産物はフラビン単体でも観測される二電子還元型であり、一電子還元型は観測されなかった。また、光照射による変化も見られなかった (データは示さず)。

Fan_DNA : 同様の実験を Fan_DNA に対して行った。しかしながら、Fan_DNA が FMN と複合体を形成する様子は紫外・可視分光 (図 2) や蛍光分光計測 (データは示さず) で観測することはできなかった。同じ配列の RNA は室温での混合で FMN との結合が観測されたことから、DNA と RNA の糖-リン酸骨格の柔軟性が異なるためだと推定された。

4. 将来展望

本研究において、酵素活性を示す DNA-フラビン複合体の作製には至らなかった。今後、FTIR 分光法を用いて Lauhon_DNA の水素結合構造を明らかにすることで反応性を変異体を作製していきたい。また、Fan_DNA について、塩基の変異導入によりフラビンを結合する DNA を作製したい。

REFERENCES

- (1) Macheroux, P. et al. (2011) *FEBS J.* 278, 2625–2634.
- (2) Breaker, R. R. and Joyce, G. F. (1994) *Chem. Biol.* 1, 223–229.
- (3) Iwata, T., et al. (2011) *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 1015–1019.
- (4) Lauhon, C. T. and Szostak, J. W. (1995) *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1246–1257.
- (5) Fan, P. et al. (1996) *J. Mol. Biol.* 258, 480–500.

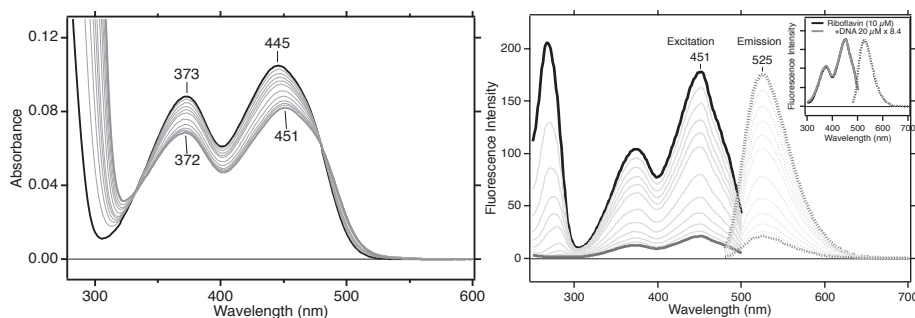


図 1. リボフラビン溶液に Lauhon_DNA を終濃度 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 μ M となるように加えたときの紫外・可視吸収スペクトル (左) と蛍光励起 (右, 実線) 蛍光発光 (右, 破線) スペクトル。右図の挿入は DNA の濃度が 0 μ M と 20 μ M のときの蛍光スペクトルを規格化したもの。

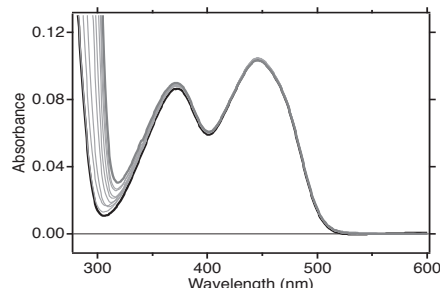


図 2. FMN 溶液に Fan_DNA を加えたときの紫外・可視吸収スペクトル。加えた DNA の濃度は図 1 と同じである。

環状有機化合物の構造を利用する 円偏光発光材料の開発

高 木 幸 治*

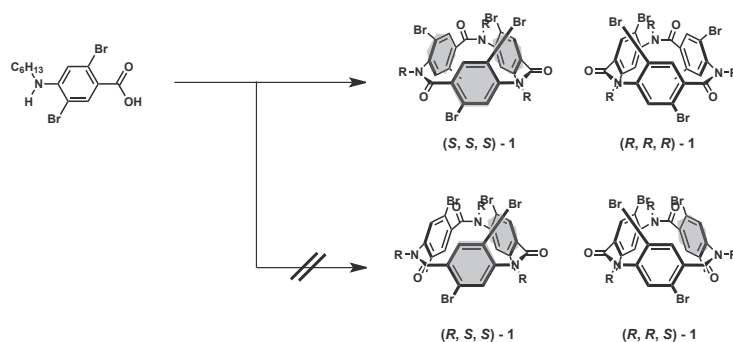
Development of circularly polarized light emission materials
using cyclic organic compounds as a scaffold

Koji Takagi*

We synthesized 4-alkylaminobenzoic acid derivatives bearing two alkoxy groups at the 2- and 5-positions and performed the cyclic oligomerization thereof. It was found that the steric factor of the substituent impacted on the effectiveness and diastereoselectivity of the cyclic trimerization. The quantum chemical calculation was carried out to discuss the experimental results. Unfortunately, the obtained cyclic trimers gradually decomposed probably due to the π -electron rich system confined in the nano space.

1. 緒言

炭素-炭素あるいは炭素-ヘテロ元素をつなぐ合成化学の躍進により、近年では、非常に多彩な有機 π 電子系が得られるようになった。しかし、 π 電子系の真なる性能や機能は、単分子レベルではなく、薄膜や結晶において複数分子が相互作用しあって発揮されることが殆どである。従って、空間に π 電子系を自在かつ精密配列すること、その際に得られる物性との関係を理解することが重要である。他の環状化合物（シクロデキストリン、カリックスアレーン、ピラーアレーン）と比較して、*N*-アルキルアミノ安息香酸誘導体の反応で得られる環状化合物（以下、カリックス[3]アミド）はサイズが小さく、複数の π 電子系を相互作用可能な距離に空間配置できる優れた骨格である。申請者はこれまでに、これを鋳型として用い、 π 電子系の自己集合化 [1]、超分子錯体形成 [2]、プロペラ状配列 [3]、キラル結晶化 [4]、動的な螺旋状配列 [5] などを報告してきた。特に、2,5-位にブロモ基を有するアルキルアミノ安息香酸誘導体の縮合環化反応では、高収率で環化三量体が得られること、ほぼ完全なジアステレオ選択性が見られることを明らかにした [式 1、6]。本研究では、ジアステレオ選択的な環化三量化の一般性を確認するとともに、新たな官能基の導入を念頭において、2,5-位にアルコキシ基を有するアルキルアミノ安息香酸誘導体の反応を検討した。



式 1 ブロモ基を有するアルキルアミノ安息香酸誘導体のジアステレオ選択的な環化三量化

2. 縮合環化反応と構造解析

式 2 に示す行程に従って、メトキシ基を有する **M1**、オクチルオキシ基を有する **M2** を合成した。既知の 2,5-ジヒドロキシ-4-ニトロ安息香酸メチルを Williamson 合成によってエーテル化合物へと誘導し、ニトロ基の還元、アミノ基の還元的ヘキシル化、エステル加水分解を順次行った。最終化合物の構造と純度は、NMR スペクトルと元素分析にて確認した。モノマー **M1**, **M2** に対して、先に報告している $\text{SiCl}_4/\text{Pyridine}$ 触媒を用いた縮合環化反応を行った。モノマー **M1** を用いた場合、シリカゲルクロマトグラフィー後に GPC 測定を行った結果、メインピークに加えて、高分子量側にもピークが観測されたため、分取 GPC によって分離精製した。

単離した **CTA1** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、芳香環とメトキシ部分に複数の小さなシグナルが観測されたため、NOESY スペクトル測定を行った (図 2)。一部ピーク分離できていない箇所があるものの、いずれの領域にも 6 つのマイナーピークがあり、それらの間に良い相関が見られた。従って、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで観測されたメインピークは、*R,R,R* 体と *S,S,S* 体由来のものであり、マイナーピークは、*R,R,S* 体と *R,S,S* 体に帰属されると考えられる。実際に **CTA1** の構造を見ると、ひとつの芳香環が反転することにより磁氣的に非等価な 6 つのシグナルが観測されると考えられ、実験事実とよく一致する。一次元 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分強度比より、(*R,R,R* 体 + *S,S,S* 体) : (*R,R,S* 体 : *R,S,S* 体) = 60 : 40 と算出した。すなわち、メトキシ基を有する **M1** では、ジアステレオ選択性は非常に低いことが分かった。この理由を明らかにすべく、理論計算を行った。Spartan '08 プログラムで *R,R,R* 体と *R,R,S* 体の配座解析 (MMFF レベル) を行い、得られた配座をもとに、Gaussian '09 プログラムで DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d) レベル) を行って、最安定構造とエネルギーを算出した。両者のエネルギー差は 8.1 kcal/mol であり、さほど大きくないことが低いジアステレオ選択性の一因であると思われる。一方、モノマー **M2** を用いた場合も、収率 20% で **CTA2** が得られた。一次元 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分強度比より (*R,R,R* 体 + *S,S,S* 体) と (*R,R,S* 体 : *R,S,S* 体) の存在比を算出した結果、89 : 11 であった。マシンタイムの問題から理論計算は行っていないが、大きな立体障害からエネルギー差が大きくなったため、ジアステレオ選択性が向上したと考えられる。なお、当該環化反応においては、**CTA1** の合成時に見られた GPC の高分子量側ピークが非常に小さいことから、環化三量化も高選択的に進行したと思われる。

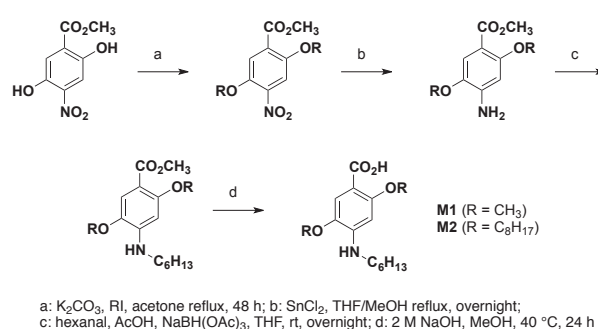
3. まとめ

置換基の種類によってジアステレオ選択的な環化反応に差異が見られることを明らかにした。得られた **CTA1** や **CTA2** は空气中で不安定であり、本来の目的である円偏光発光材料を合成するに至らなかったが、ナノ空間に電子豊富な π 電子系を集積させた特徴を反映する貴重な知見が得られた。

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、ここに記して感謝いたします。

REFERENCES

- (1) Koji Takagi, Shinri Sugimoto, Ryohei Yamakado, and Katsuya Nobuke *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2471.
- (2) Ryohei Yamakado, Shinri Sugimoto, Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki, Yasuhiro Funahashi, and Koji Takagi *Chem. Lett.* **2012**, 41, 249
- (3) Ryohei Yamakado, Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki, Koji Takagi, Kosuke Katagiri, and Isao Azumaya *Tetrahedron* **2013**, 69, 1516
- (4) Ryohei Yamakado, Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki, Daisuke Takeuchi, Hyuma Masu, Isao Azumaya, and Koji Takagi *RSC Adv.* **2014**, 4, 6752
- (5) Ryohei Yamakado, Koichiro Mikami, Koji Takagi, Isao Azumaya, Shinri Sugimoto, Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki, Kosuke Katagiri, Masanobu Uchiyama, and Atsuya Muranaka *Chem. -Eur. J.* **2013**, 19, 11853
- (6) Ryohei Yamakado, Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki, Daisuke Takeuchi, Hyuma Masu, Isao Azumaya, and Koji Takagi *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 5710



式 2 モノマー **M1** と **M2** の合成ルート

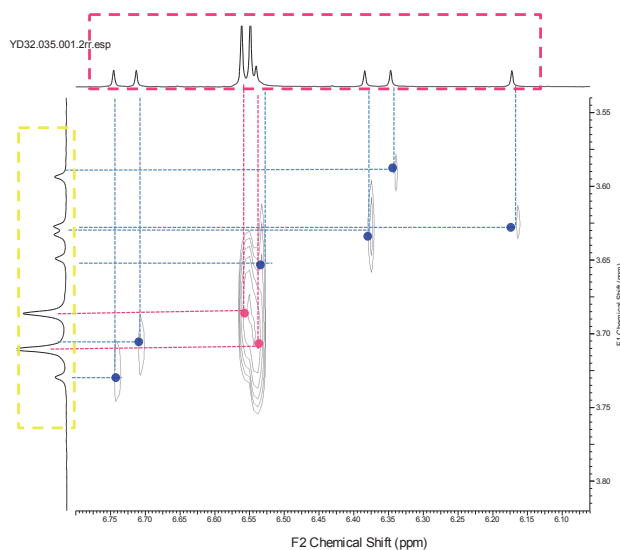


図 2 **CTA1** の拡大 NOESY チャート (CDCl_3)

量子力学計算とインフォマティクスを融合した アプローチによる新規誘電性材料の探索

中山 将 伸*, 大 竹 将 成

Exploration of perovskite-type dielectric materials
by ab initio calculations and machine learning

Masanobu Nakayama* and Masanari Ohtake

We investigated dielectric constants of perovskite-type compounds, ABO_3 , over 420 structures comprising of 30 compositions and 14 space groups. The results are analyzed by partial least squares (PLS) method to evaluate quantitatively the relationship between dielectric constants and structural parameters (descriptor), such as lattice parameters, electric negativities, radial distribution function (RDF), and so on. It is found that increasing of dielectric constants caused by iconicity of B cation and presence of empty d band of B cation. Accordingly, we interpreted these statistical results as follows; (i) high ionicity of B cation leads to enhance ionic polarization, and (ii) presence of empty d band of B cation indicates second ordered Jahn-Teller effect.

1. 緒言

誘電体セラミックスはコンデンサなどとして電子機器に用いられている。誘電体セラミックスは 1942 年に $BaTiO_3$ が発見され、応用上化学的に安定であることから注目が集まった[1]。また、 $BaTiO_3$ は組成式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を持つ一連の物質のうちのひとつであり、周期律上の類似元素置換による材料探索が行われ、高い誘電特性、圧電特性等を示す材料が多く発見されてきた。しかし、現在に至るまで誘電体材料は $BaTiO_3$ が主流として用いられており、近年の電子機器の小型化・高性能化から新規な誘電体材料の発見が求められている。

上述したように、ペロブスカイト構造は高い誘電特性を示す材料が多く発見されているため、網羅的な探索を行うことにより $BaTiO_3$ より高性能な誘電体材料の発見が期待される。しかし、カチオンの組成と配列の組み合わせが膨大であるため、網羅的な材料探索は時間・物質的コストが増大すると考えられる。したがって、誘電特性と組成・構造の関係を記述する記述子を整理することは今後の材料探索の上で重要であると考えられる。そこで本研究では、誘電率について第一原理計算と多変量解析を組み合わせた手法を用いることにより誘電率と相関が高い組成・構造に起因する記述子を評価した。

2. 実験方法

本研究の対象材料には、 ABO_3 ($A = Ba, Ca, Mg, Sr, Zr$; $B = Ge, Si, Sn, Ti, Zn$) 全 30 通りの組み合わせの組成に対して、($Pm\bar{3}m, R\bar{3}r, R\bar{3}h, R3ch, R\bar{3}ch, P4mm, P4/mmm, P6_3/mmc, R\bar{3}mr, R3mr, Pnma, Pbnm, Imma, Fmmm$) 全 14 種類の空間群を想定した 420 サンプルについて考慮した。まず、それぞれの組成・空間群を持つ物質の誘電率を密度汎関数摂動論 (Density functional perturbation theory, DFPT) に基づく第一原理計算によって算出した。その後、各物質に対して、組成・構造に起因する記述子 (説明変数) である Cohesive Energy、電気陰性度、イオン半径、結合長、Bulk modulus、Bader Charge、動径分布関数 (Radial distribution function, RDF)、状態密度 (Density of states, DOS) を算出し、多変量解析の一つである PLS 回帰分析を用いて誘電率を予測した。また、誘電率を予測するための予測式を作成する際に、誘電率と相関が高い記述子を射影重要度 (variable importance in the projection, VIP) により評価した。第一原理計算を行う計算ソフトウェアには Vienna *Ab-initio* simulation package (VASP) を使い、k 点メッシュは原子数と x, y, z に対する k メッシュの積が約 1000 になるように調整した。平面波のカットオフエネルギーは 500 eV とし、電子交換相互作用には GGA 近似法を用いた。PLS 回帰分析を行うソフトウェアには、SAS Institute 社の JMP Pro 11 を用いた。

2016年3月8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

3. 結果と考察

図1に第一原理計算(DFT法)により算出した一部の組成の誘電率について実験値と比較した結果を示す[2~7]。誘電率は式(1)で示した誘電率テンソルの対角成分の平均値について評価を行った。図1より、第一原理計算により実験値を精度よく一致していることが示唆された。しかし、SrTiO₃については第一原理計算では量子常誘電性が考慮できないことから誘電率が実験値に比べて小さな値を示していると考えられる。

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}}{3} \quad (1)$$

次に、誘電率を実験方法の項で述べた、組成・構造に起因する記述子によって予測した。図2に第一原理計算(DFT法)により算出した誘電率と PLS 回帰分析によって予測した誘電率を2変量解析した結果を示す。相関係数 R の2乗が 0.80 であることから PLS 回帰分析によって誘電率を精度よく予測できていることがわかる。また、誘電率を予測する予測式を作成する際に、誘電率への寄与が大きい組成・構造に起因する記述子を調査したところ、誘電率と相関の高い記述子は B カチオンの Bader Charge と B カチオンの伝導帯の状態密度(DOS)であるとわかった。B カチオンの Bader Charge はイオン性を示す。これは、イオン性が大きくなると、共有結合性の強いカチオン種に比べイオン分極時の双極子モーメントが大きくなることにより誘電率が大きくなることを表していると考えられる。また、B カチオンの状態密度については図3に誘電率の大きかった SrTiO₃ の状態密度を示す。灰色で囲まれた部分は誘電率と相関が高いと示された部分であり、SrTiO₃ の空の d バンドを示していると考えられる。このことは、空の d バンドの存在により誘電率が大きくなることを示唆していると考えられ、空の d バンドを持つ物質は2次のヤーンテラー効果により八面体歪みが導入され、誘電率が大きくなる可能性を示唆していると考えられる。ただし、本研究では B カチオンの遷移金属については空の d バンドをもつカチオンしか考慮していないため、B カチオンの DOS については他の価数状態も含めた場合についても考慮する必要があると考えられる。

4. 結言

誘電率を PLS 回帰分析により DFPT 計算と同程度に予測できることを示した。また、VIP 評価により定量的に誘電率と相関をもつ構造因子を明らかにすることが出来た。具体的には B カチオンのイオン性が高く、また B カチオンが空の d バンドを持つことが重要であることが示唆された。

REFERENCES

- (1) 高重正明, 物質構造と誘電体入門, 裳華房 (2003).
- (2) A. Feteira *et al.*, Am. Ceram. Soc. **91**, 893 (2008).
- (3) I. Levin *et al.*, J. Solid State Chem. **175**, 5134 (2003).
- (4) V. V. Lemanov *et al.*, Solid State Commun. **110**, 611 (1999).
- (5) X. B. Lu *et al.*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **A77**, 481 (2003).
- (6) A. A. Sirenko *et al.*, Nature London. **404**, 373 (2000).
- (7) G. Lupina *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 062906 (2008).

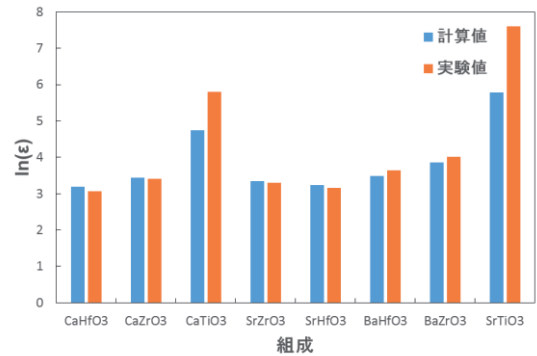


図 1. 第一原理計算(DFT法)と実験による誘電率の比較

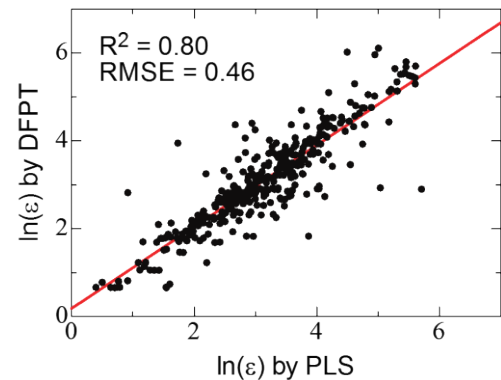


図 2. PLS 回帰分析の結果

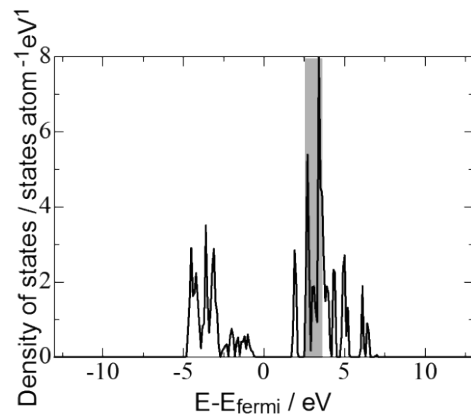


図 3. SrTiO₃ の Ti の DOS

化学還元法を用いた還元性酸化チタンの合成

才 田 隆 広*

Synthesis of titanium sub-oxide using the chemical reduction

Takahiro Saido*

Titanium sub-oxide was synthesized from three types titanium-dioxide which has a rutile structure or an anatase structure, ultrafine particles. In this study, the chemical reduction process using a sodium borohydride was employed in order to develop of new synthesis method with the low cost and the high versatility. After the chemical reduction process, all samples were colored to black from white. Thus, the oxygen vacancy site may be introduced to all samples. In this time, rutile type and anatase type titanium dioxides were kept their crystal structures. On the other hand, ultrafine particle of titanium dioxide changed to rutile structure.

1. 緒言

現在、酸化チタンは白色顔料への利用に始まり、脱硝触媒用担体、イオン交換吸着材、紫外線吸収剤、プラスチックの補強材、光触媒など多岐に渡る用途にて既に利用させている。これらの用途での機能向上および既存の用途以外への更なる応用展開を目的とし、近年、還元性酸化チタンが注目を集めている。還元性酸化チタンは、酸素欠損サイトの存在により、通常の白色酸化チタンと異なり、黒色を呈しており電気伝導性にも優れている。また、バンドギャップもドナー準位が形成されるため通常の白色酸化チタンと比べて狭い。加えて、通常の白色酸化チタンと同様に化学的安定性に優れている。このため、水分解反応の光触媒および固体高分子形燃料電池用の非貴金属系触媒や触媒担体、リチウムイオン二次電池の電極材料などへの応用利用を目的とした研究開発が行われている。一般的な還元性酸化チタンの作製法は、水素雰囲気下における熱処理または強力な還元剤を用いた化学還元、強力な UV レーザの使用が求められる。このため、形態の制御が難しく、均質な還元性酸化チタンを大量に合成することが難しい。更なる高機能化による酸化チタンの利用用途の拡充を促す意味では、低コストかつ汎用性を有する還元性酸化チタンの新規合成手法の開発が重要な検討項目の1つである。この解決策の1つとして、近年、酸化チタンをトポタクティクスに還元する手法⁽¹⁾が報告され注目を集めた。他方で、水分解反応の光触媒としてアナターゼ構造を維持したままの還元性酸化チタン⁽²⁾やルチル構造を有する還元性酸化チタン⁽³⁾も報告されている。これらが注目を集めた理由として、還元性酸化チタンにおいても、形態および結晶構造を制御することが可能となることが挙げられる。しかしながら、これら既報の手法では各合成手法に対して特定の結晶構造のみ合成され汎用性に乏しい。一方で、これら報告の注目の高さから判断すると、安価な手法での還元性酸化チタンの形態および結晶構造の制御法の確立が望まれていると言える。そこで、本研究では、市販の三種類の酸化チタンを出発物質とした化学還元法を用いた簡便かつ安価な手法にて還元性酸化チタンの合成を目的とした。

2. 実験手順

市販のルチル型(和光純薬工業㈱; ~5 μm , 99.9%)およびアナターゼ型(Sigma Aldrich Corporation; ~325 mesh, $\geq 99\%$), 超微粒子状(石原産業㈱; ST-01, ~7 nm, $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)の酸化チタンを出発物質とした。市販の酸化チタンに酸素欠損サイトを導入させるため還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いた。重量比 1 : 8 の割合で酸化チタンと水素化ホウ素ナトリウムを窒素雰囲気下にて 30 分間混合した後、坩堝に移して蒸留水を加え、蓋をした状態で窒素雰囲気下から取り出した。その後、大気中にて 100℃で 1 時間保持し、所定の温度まで昇温し 12 時間焼成を行なった。焼成後に蒸留水で洗浄し、残留ナトリウムを除去した。乾燥後に得られた粉末を評価試料とした。

3. 結果と考察

水素化ホウ素ナトリウムを用いた化学還元処理を行なうことで、ルチル型およびアナターゼ型、超微粒子の三種類全ての TiO_2 において黒色化が確認された。一般に TiO_2 に酸素欠損サイトが導入されると黒色を呈することが知られているため、三種類の TiO_2 にも酸素欠損サイトが導入されたと考えられる。加えて、紫外-可視領域における拡散反射スペクトル

から、バンドギャップを見積もると化学還元処理によりバンドギャップエネルギーが小さくなっていた。これは、酸素欠損サイトが導入されることで、ドナー準位が形成されバンドギャップエネルギーが減少したと考えられる。化学還元処理前後における長距離間秩序をXRDにより調査した(図1)。ルチル型TiO₂およびアナターゼ型TiO₂では、化学還元処理後においても明らかに出発物質の結晶構造を維持していた。しかしながら、ピーク強度はルチル型TiO₂およびアナターゼ型TiO₂ともに減少しており、化学還元処理を行なうことで長距離間秩序が低下することが示唆された。また、ピーク強度の減少率は、アナターゼ型TiO₂の方が大きい。他方、超微粒子であるST-01では、化学還元処理を行なうと長距離間秩序が失われ明確な回折ピークを観察することが出来なかった。さらに、中長距離間秩序に化学還元処理が与える影響をラマン分光法により調査した(図2)。ただし、超微粒子TiO₂であるST-01を測定する際に異なるレーザ強度を用いたため、本報告では強度の議論は行なえない。XRDの結果と同様に、ルチル型TiO₂およびアナターゼ型TiO₂では、出発物質と同じ結晶系であることが示された。しかし、超微粒子状のTiO₂であるST-01では出発物質がアナターゼ構造であるに関わらず、化学還元処理後にはルチル構造へと相転移していることが示された。XRDおよびラマン分光の結果から、最安定構造のルチル型TiO₂の方が、酸素欠損サイト導入後も結晶構造を維持しやすく、アナターゼ構造では粒径が小さい場合にルチル構造に相転移することが示唆された。

酸素欠損サイト導入前後の酸素還元反応に対する触媒能を電気化学的手法により比較すると、酸素欠損サイトの存在により触媒能が向上することが確認された。

4. まとめ

市販品の三種類の酸化チタン(ルチル型構造およびアナターゼ型構造、超微粒子状)を出発物質として水素化ホウ素ナトリウムを還元剤とした化学還元法を実施した。その結果、ルチル型構造およびアナターゼ型構造では、酸素欠損サイトを導入後にも出発物質の結晶構造を維持していた。今後、還元処理条件の最適化を行ない酸素欠損量の制御を目指したい。

謝辞

本研究は、名城大学大学院機能工学専攻の岩田圭史君との共同研究によるものである。ここに記して謝意を表する次第である。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申し上げます。

REFERENCES

- (1) S. Tominaka, *Chem. Commun.*, **48**, 7949 (2012).
- (2) M. Setvín, U. Aschauer, P. Scheiber, Y.-F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold, *Science*, **341**, 988 (2013).
- (3) Z. Zhao, H. Tan, H. Zhao, Y. Lv, L.-J. Zhou, Y. Song, Z. Sun, *Chem. Commun.*, **50**, 2755 (2014).

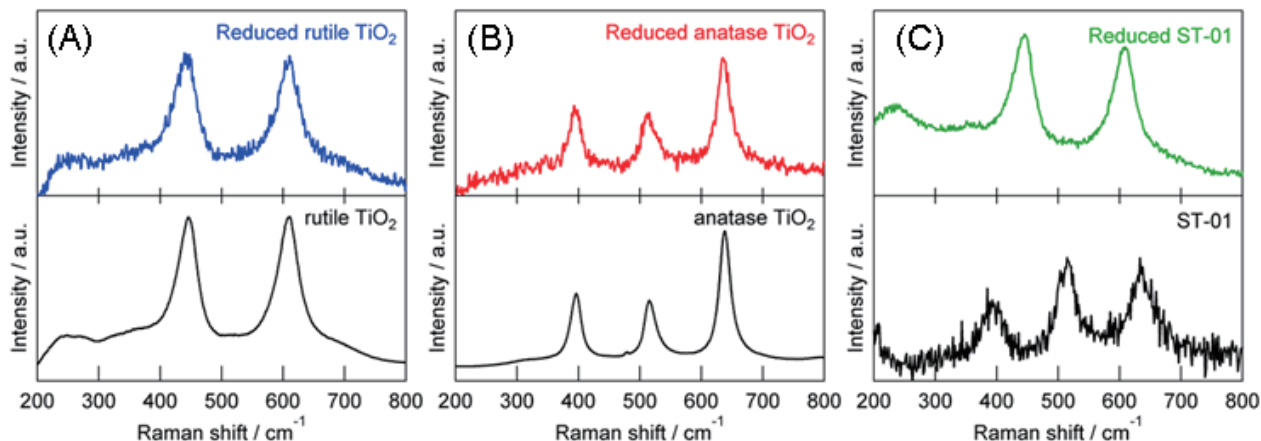


図 1. 化学還元処理前後におけるルチル型 TiO₂ およびアナターゼ型 TiO₂, 超微粒子 TiO₂ の XRD パターン。

図 2. 化学還元処理前後におけるルチル型 TiO₂ (A) およびアナターゼ型 TiO₂ (B), 超微粒子 TiO₂ (C) のラマンスペクトル。

反跳粒子検出法を用いたリチウム酸化物水素吸蔵貯蔵材料中の水素輸送機構評価手法の確立

土 屋 文*

Establishment on Estimation Method of Hydrogen Migration Process in Hydrogen-absorbed and -stored Lithium Oxide Materials Using Elastic Recoil Detection Technique

Bun Tsuchiya*

Hydrogen (H)- and water (H₂O)-storage and desorption characteristics of Li₂ZrO₃ materials with various densities of 2.53~3.78 g/cm³, exposed to normal air at room temperature, have been investigated by means of weight gain (WG) measurement, elastic recoil detection (ERD), and thermal desorption spectroscopy (TDS) techniques. The fraction of WG gradually increased with an increase of air exposure time and subsequently reached to saturation. The increasing rate and saturation WG were the highest values for the lowest density. In particular, the largest fraction of WG for Li₂ZrO₃ with 2.53 g/cm³ was approximately 24 wt% at the air exposure time of 1500 hrs. It was confirmed using ERD and TDS that the H was absorbed into Li₂ZrO₃ in air at room temperature and some gases such as H₂ and CO₂ as well as H₂O were desorbed from it in vacuum at much low temperatures less than approximately 373 K, respectively. These results indicate that oxygen vacancies may play an important role for the water dissociation, H storage, absorption and desorption characters of H into the Li₂ZrO₃ bulk.

1. 諸言

現在、自動車用燃料電池の水素(H)供給源に求められるH貯蔵材料のH吸収、貯蔵および放出特性は、常温貯蔵、5wt%以上のHの重量貯蔵容量および150℃以下の放出温度である¹⁻³⁾。本研究室では、これまで、常温および大気中において安定でHの拡散係数の高いリチウムチタネート(Li₂TiO₃)、リチウムジルコネート(Li₂ZrO₃)、リチウムシリケート(Li₄SiO₄)セラミックス材料のH吸蔵特性を調べた結果、Li₂ZrO₃およびLi₄SiO₄の材料において、材料の重量が室温において空気に曝すだけで時間とともに増加することを発見した^{4, 5)}。この重量の増加は、空気中の水蒸気が材料中に取り込まれ、Hとして貯蔵されていることを意味しており、常温水分分解を利用した新規な燃料電池用H供給源の開発へと繋がる可能性がある。しかしながら、リチウム酸化物セラミックス材料中のHを直接観測する手法がないため、このリチウム酸化物セラミックス材料中のH吸収、貯蔵および放出に関与するメカニズムについては明らかにされていない。このH吸蔵貯蔵機構の解明およびH吸収、貯蔵および放出に関与する素過程の反応定数を求めることは燃料電池のH供給源の開発において極めて重要である。

本研究では、反跳粒子検出(ERD)法および熱脱離(TDS)法を用いて、室温で空気に曝されたLi₂ZrO₃試料中のH濃度、真空雰囲気において加熱された試料からのH₂放出量をその場で測定し、H吸蔵貯蔵材料のH吸収、貯蔵および放出機構のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

1373~1673 Kの各温度で焼結された寸法φ8.0x1.0 mm³、2.53~3.78 g/cm³の密度、単斜晶(蛍石型構造)のLi₂ZrO₃試料を使用した。これらの試料を約1x10⁻⁵ Pa以下の真空雰囲気中で623 Kまで加熱して残留Hを取り除いた後、約286~297 Kの室温および約30~55% R.H.の相対湿度において約1x10⁵ Pa(1気圧)の空気に曝しながら、精密電子天秤を用いた重量増加(WG)法により各空気暴露時間に対する各密度の試料の重量を測定した。また、1.7 MV タンデム型加速器からの2.8 MeVHe²⁺イオンをプローブビームとしたERD法を用いて、試料中のH濃度を測定した。さらに、重量が一定になった後、これら

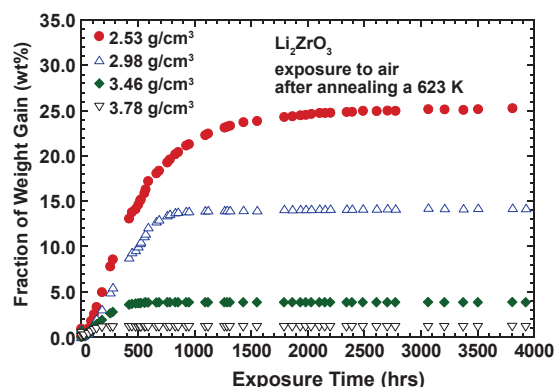


図1. 室温で空気に曝されたLi₂ZrO₃の重量変化

2016年3月8日 受理

*豊田理研スカラー

名城大学理工学部教養教育

の試料を真空雰囲気中で室温から約 673~773 K の各温度において 10 分間の等時加熱 (isochronal annealing) を行い、ERD 法を用いて、各温度における試料中の H 濃度の変化について調べた。また、四重極型質量分析計 (Q-mass) を用いた TDS 法により、試料から放出されるガス種を判別するとともに、H の解離温度を決定した。

3. 結果

真空内で残留 H を取り除いた Li_2ZrO_3 試料を室温において大気中に曝した。空気暴露時間に対する試料の重量増加の割合 (wt%) を図 1 に示す。試料の重量増加の割合は、どの密度に対しても急激に増加した後、ある時間で一定に達した。その到達重量増加の値は密度の減少 (即ち、表面積の増加) とともに増加した。特に最も密度 (2.53 g/cm³) の低い試料の重量増加は、約 1500 hrs (約 2 ヶ月) で約 24 wt% まで達した。次に、2.53 g/cm³ の Li_2ZrO_3 試料を空気に曝しながらその場で測定して得られた ERD スペクトルを図 2 に示す。横軸は反跳された H⁺ イオンのエネルギーに相当し、試料表面からの深さの情報を与える (測定限界深さ: 約 400 nm)。縦軸は反跳された H⁺ イオンの個数であり、 Li_2ZrO_3 試料中のある深さに対する H 濃度を表す。各密度の Li_2ZrO_3 試料中の H 濃度は、500~3523 hrs の空気暴露時間の増加とともにどの深さに対してもほぼ一様に増加した。図 3 は、空気暴露時間に対する各密度の Li_2ZrO_3 試料中の H 濃度変化を示す。縦軸は、図 2 中の各 ERD スペクトルからの全カウント数を表す。図 3 中の H 濃度の空気暴露時間依存性の結果は、図 1 の重量増加の結果に対応することがわかる。従って、重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであることが判明した。次に、空気暴露により重量変化がほぼ一定になった

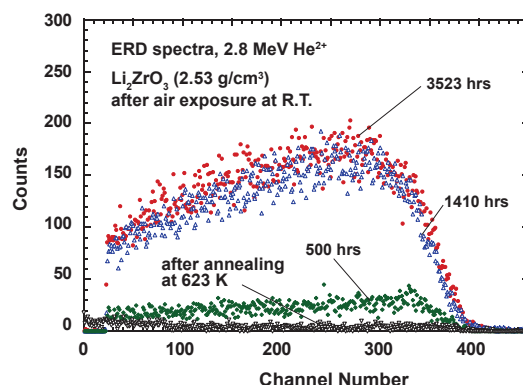


図 2. 室温で空気に曝された Li_2ZrO_3 の ERD スペクトル

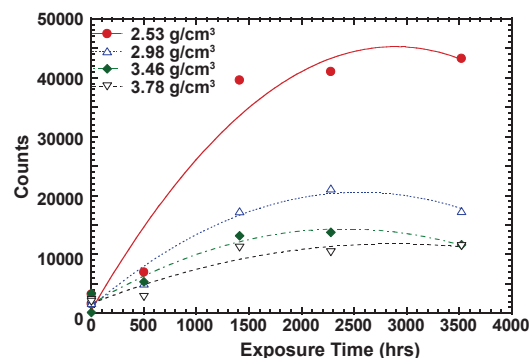


図 3. Li_2ZrO_3 中の H 濃度の空気暴露時間依存性

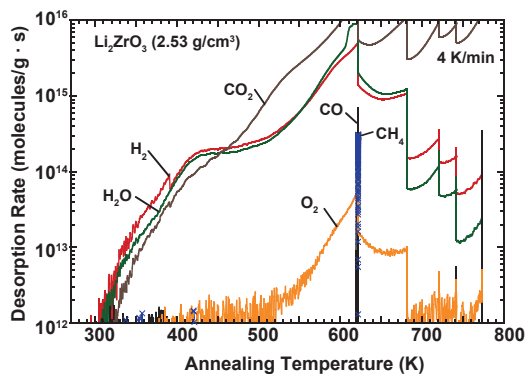


図 4. 空気暴露された Li_2ZrO_3 における TDS スペクトル

4. まとめ

真空内で 623 K まで加熱して残留 H を取り除いた Li_2ZrO_3 を室温で空気に放置した。WG 法および ERD 法により、2.53 g/cm³ の Li_2ZrO_3 の重量が約 1500 hrs の空気暴露時間で約 24 wt% まで増加し、飽和捕捉 H 濃度は密度の減少 (即ち、表面積および 0 空孔の増加) とともに増加することがわかった。また、ERD 法および TDS 法により、H₂ が約 373 K 以下の低温で放出されることが判明した。 Li_2ZrO_3 中に存在する 0 空孔が水分解、H 吸蔵、貯蔵および放出過程に大きく関わると考えられる。

REFERENCES

- (1) C.C. Folonari, G. Lemmi, F. Manfredi, and A. Rolle, J. Less-Common Met. 74 (1980) 371.
- (2) B. Tsuchiya, T. Ishigami, S. Nagata, and T. Shikama, J. Phys. Conf. Ser. 417 (2013) 012027.
- (3) J. Yang, A. Sudik, D.J. Siegel, D. Halliday, A. Drews, R.O. Carter III, C. Wolverton, G.J. Lewis, J.W.A. Sachtler, J.J. Low, S.A. Faheem, D.A. Lesch, and V. Ozolins, J. Alloys Compd. 253-254 (1984) 345.
- (4) B. Tsuchiya, S. Nagata, and K. Morita, Solid State Ionics 192 (2011) 30.
- (5) B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga, and K. Morita, Physics Procedia 66 (2015) 287.

合成生物学的に構築した光合成細菌によるバイオエチレンの高生産と Ethylenome の相乗機構の解明

神 藤 定 生*

Engineering a chimeric complex of plant enzymes to improve photosynthetic production of bio-ethylene by cyanobacterium

Sadanari Jindou*

Current society relies on large-scale production of plastics such as polyethylene, polystyrene, polyethylene terephthalate. Ethylene is a significantly important industrial raw material for manufacturing plastics, and used to produce various petrochemical products. However, ethylene production is limited to their availability of petroleum oil, and is emitting large amount of CO₂ which is one of the major green house gases. We therefore engineered a cyanobacterium using a synthetic biological approach to construct a photosynthetic system producing ethylene from carbon dioxide. Furthermore, we attempted to improve the efficiency of ethylene-biosynthesizing enzymes with an enzyme complexation technology that mimics biomass decomposition systems found in anaerobic microorganisms. Specifically, 1-amino-cyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) synthase (ACS) and ACC oxidase (ACO), which are plant-derived enzymes involved in ethylene biosynthesis, were converted to enzyme complexes by cellulosome engineering to construct a multi-enzyme machinery chimera (Ethylenome SOC2), which was introduced into the cyanobacterial cells. In this study, we changed the enzyme composition of Ethylenome to further improve the efficiency of bio-ethylene production. Specifically, *Arabidopsis thaliana*-derived methylthioadenosine (MTA) nucleosidase (MTAN) 1 or 2 was newly incorporated in addition to ACS and ACO constituting the existing enzyme complex (SOC2). Herein, we report the bio-ethylene production activity of cyanobacteria that have enzyme complexes retaining these three enzymes (SOC3D1 and D2).

1. はじめに

現在の社会は、石油資源の大量消費、特にプラスチック製品の大量生産によって支えられている。しかし、石油は有限資源であり、さらにその燃焼によって地球温暖化ガス（二酸化炭素）が過剰に排出される。よって、二酸化炭素の削減による低炭素社会の基盤構築が喫緊の課題である。本研究は、光合成細菌の光合成産物をバイオエチレンとして効率よく回収する研究である。さらに、嫌気性微生物のバイオマス分解システムを模倣した酵素複合体化技術(1)により、エチレン生合成酵素を光合成細菌で効率よく機能させる事を目的とした。すなわち、植物由来のエチレン生合成に関わる1-アミノシクロプロパン-1-カルボン酸(ACC)合成酵素(ACS)およびACC酸化酵素(ACO)を、セルロソームエンジニアリングで複合体化させ、Ethylenomeを構築した(図1)。これを合成生物学の手法によりシアノバクテリアへ導入した結果、本細菌はバイオエチレンを3.4 nL/ml/0. D.₇₃₀/hの効率で生産した。さらに、Ethylenomeの形成により3.7倍高いバイオエチレン合成活性を得た(2)。さらなるバイオエチレン生産効率の向上を目的として、本研究では、Ethylenomeの酵素反応系および発現の最適化を行った。具体的には、メチルチオ

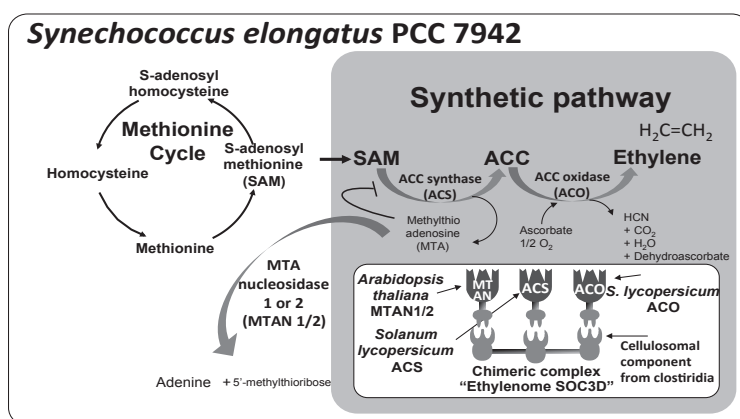


図1. Ethylenome を保持するシアノバクテリアのバイオエチレン合成経路

よび ACC 酸化酵素 (ACO) を、セルロソームエンジニアリングで複合体化させ、Ethylenome を構築した (図1)。これを合成生物学の手法によりシアノバクテリアへ導入した結果、本細菌はバイオエチレンを 3.4 nL/ml/0. D.₇₃₀/h の効率で生産した。さらに、Ethylenome の形成により 3.7 倍高いバイオエチレン合成活性を得た(2)。さらなるバイオエチレン生産効率の向上を目的として、本研究では、Ethylenome の酵素反応系および発現の最適化を行った。具体的には、メチルチオ

2016年3月10日 受理

*豊田理研スカラー

名城大学理工学部教養教育

アデノシン (MTA) による ACS の活性阻害を回避させるため MTA ヌクレオシダーゼ (MTAN) (3) を Ethylenome の酵素反応系へ新たに組み込み、これを保持するシアノバクテリアのバイオエチレン生産効率を検討したので、これを報告する。

2. Ethylenome の酵素組成改良によるエチレン生成効率の向上

理研 BRC より提供された *Arabidopsis thaliana* 由来 cDNA クローンから MTAN 遺伝子を、*Clostridium josui* ゲノム DNA から Ce18A 由来ドックリン遺伝子を、それぞれ PCR 法で増幅させ、これらを融合させたキメラサブユニットを構築した。上記で得たキメラサブユニットを保持するキメラ骨格タンパク質、既存の Cip2 へ *C. josui* CipA 由来コヘシン 2 を 1 つ追加した Cip3C、を構築した。以上、構築したキメラ遺伝子 ORF を既存の pUC303-SOC2 ベクターへ In-Fusion 法で連結させ、これら構築プラスミドを用いて *Synechococcus elongatus* PCC7942 (R2-PC) 株を形質転換し、得られた組換え体を SOC3D2 とした。Ethylenome の酵素組成の違いによるエチレン生成効率の比較を strain SOC2 および SOC3D2 を用いて検討した。結果、strain SOC3D2 は strain SOC2 の 1.9 倍のバイオエチレン生産効率向上を観察した。

3. バイオエチレン生成効率の既存競合株との比較

本研究と競合する既存のバイオエチレン生産系 (EFE 株) との生産能力を比較した。その結果、strain SOC3D2 は EFE 株の 60% の効率でバイオエチレンを生産することを明らかとした。さらに、本研究で得られた知見によるバイオエチレン生産効率の理論値より、ACS:ACO:MTAN=1:2:1 の組成を持つ酵素複合体は SOC2 比 3.2 倍のバイオエチレンを生産可能であると考えられる。すなわち、本シアノバクテリアが、競合の EFE 株を 190% 上回る効率でバイオエチレンを生産することが強く示唆され、EFE 株を超える生産効率を見込める結果となった。

4. 二酸化炭素からバイオエチレンへの物質変換効率を検討

CO₂ 削減効果の定量化に係る、二酸化炭素からバイオエチレンへの物質変換効率を検討した結果、CO₂ からバイオエチレンへの物質変換効率は 0.64% と算出され、バイオエチレン生産量と CO₂ 吸収量の間で正に比例することを明らかにした。さらに、本研究で開発されたシアノバクテリアによるバイオエチレン製造法は、野生株より大量に CO₂ を消費し、かつ連続培養が不可能であるという既存競合株の欠点を克服することに成功した。

5. おわりに

本研究は現在地球温暖化の原因として問題となる CO₂ を組換えシアノバクテリアによって固定化し、地球温暖化の解決策を探ると同時に、新規なエチレン製造法の確立によって、継続的な供給が可能な資源 (CO₂) からプラスチック原料のエチレンを得られるよう、サステナブルマテリアルとしてのバイオエチレン生産を実現し、脱石油依存社会の実現を目的としたものである。2030 年までの CO₂ 削減目標に間に合わせるべく、本研究ではさらに合成能を高めた組換えシアノバクテリアを開発する。

REFERENCES

- (1) Caspi, J., Irwin, D., Lamed, R., Li, Y., Fierobe, H. P., Wilson, D. B., and Bayer, E. A. (2008) Conversion of *Thermobifida fusca* free exoglucanases into cellulosomal components: comparative impact on cellulose-degrading activity. *Journal of biotechnology* 135, 351-357
- (2) **Jindou, S.**, Ito, Y., Mito, N., Uematsu, K., Hosoda, A., and Tamura, H. (2014) Engineered Platform for Bioethylene Production by a Cyanobacterium Expressing a Chimeric Complex of Plant Enzymes. *ACS synthetic biology*
- (3) Parveen, N., and Cornell, K. A. (2011) Methylthioadenosine/S-adenosylhomocysteine nucleosidase, a critical enzyme for bacterial metabolism. *Molecular microbiology* 79, 7-20
- (4) **神藤 定生**, 石川 克也, 増井 寛, 武藤 和馬, 細田 晃文, 田村 廣人. (2015) 合成生物学的手法によるエチレン生成シアノバクテリアの改良—Ethylenome の反応系最適化によるエチレンの高生産. 第 67 回日本生物工学会大会. 鹿児島

文書の柔軟な検索に向けた キーワードと文書の意味表現の獲得

三 輪 誠*

Acquiring Semantic Representation of Keywords and Documents for Flexible Document Retrieval

Makoto Miwa*

Recently, neural language models have received a wide attention in natural language processing and speech recognition. Such models map linguistic units like words, phrases, and sentences into a vector space, but they do not treat non-linguistic information like attributes of documents. This research extends a neural language model for modeling the relations between the units and attributes, and uses the model for semantic search. In the experiments with scientific bibliography data, our model shows reasonable performance in predicting authors from the remaining part of the bibliography. The model also allow the users to search for similar authors, papers, etc., which could not be queried to keyword-based search systems.

1. はじめに

近年、ニューラル言語モデルが自然言語処理や音声認識などの分野において注目を集めている。ニューラル言語モデルは、文脈の似通った単語は似たような意味を持つという文脈類似度に基づいて、似たような意味を持つ単語同士の距離が近くなるように、単語を意味のベクトル空間に配置する。このようなニューラル言語モデルは、単語のみならず、段落などより大きな言語単位にも拡張できることが示されている(1)。しかし、このモデルは文書そのものの以外の情報の表現には使われていない。

Google など既存の検索システムや PubMed のような文献検索システムのほとんどはキーワードやフレーズベースのクエリに近い表層・表現を含んだ文書を検索結果として表示する。このような方法は莫大な文書の中で効率よくクエリに近いものを見つけるのには適しているが、そのクエリの意味・内容を考慮しているわけではなく、柔軟な検索を行うことは難しい。

このような背景から本研究では柔軟な検索システムに向けた、ニューラル言語モデルを用いたキーワードと文書の意味表現を獲得する手法を提案する。具体的には、ニューラル言語モデルを拡張することで文書とその属性すべてを同じベクトル空間に配置し、文書やその属性の意味の近さを意味ベクトル空間上で測ることができるようにする。これにより、図1のように単純な表層の一致だけでなく、クエリに意味・内容の近いものを発見することができるようになると考えられる。この提案手法を自然言語処理の文献情報に適用し、文献情報に対して一部の著者を隠し、その文献の他の情報から著者を推定するという問題を用いて評価を行った。結果として、このベクトル空間への割り当ての性能は、単純な共著者との共起頻度を利用した場合に比べ、その正解率を約40%から約60%へと大幅に向上でき、提案手法の有用性が明らかになった。



図 1. 意味ベクトル空間を用いた検索

2. 提案手法

本研究では文書の様々な要素(単語・文書属性)を同じベクトル空間に配置する手法を提案する。(1)において提案された単語や段落などを同じベクトル空間に配置する手法を拡張し、文書の様々な要素それぞれについて、その要素を除

いた文書の要素から、その要素を推定するモデルを考える．図2に提案手法の学習の構造の例を示す．図2では文書の属性としてそのID（識別子）と著者がある場合に、単語と文書IDから著者を推定する、もしくは、属性と他

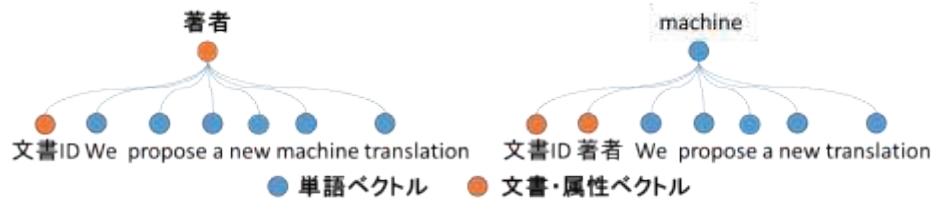


図2. 提案手法による文書の単語・属性に対応したベクトルの学習

の単語から単語 machine を推定する様子を示している．具体的なベクトルはそれぞれの要素について次のような更新を繰り返すことで学習する．まず、対象の要素を除いたそれぞれの要素のベクトルに、その位置もしくは属性の種類に対応する重みを掛けたものを足し合わせることで周辺文脈のベクトルを計算する．次に、この周辺文脈のベクトルと対象とする要素のベクトルの内積が大きくなるように、重みと要素のベクトルを更新する．

3. 実験結果と考察

評価には自然言語処理の英語文献情報約 21,000 件（2）を用い、1 件の文献情報を 1 文書として利用した．文献にはそれぞれ、内容としてタイトルと概要があり、属性として文献 ID・著者リスト・出版年・学会名・参考文献 ID リストが付随している．文献の内容は、小文字化し、空白で分割することで、小文字の単語のリストとして扱った．また、属性については、著者の表記ゆれを修正するなどの前処理を行ったが、単語には分割せずまとまりとして扱った．

評価は次のような文献情報から著者を推定する問題を作成し、システムに解答させることで行った．まず、文献全体において 5 件以上出版している著者が含まれており、かつ、2 人以上著者がいる文献 1,000 件をランダムに選び、それぞれの文献から 5 件以上出版している著者を 1 名取り除く．著者を取り除いた文献について、その著者以外の著者と共起頻度が高い 3 名を不正解とし、システムが計 4 名の中から 1 名選んだ場合に正解の著者を見つけれられたものを正解とする．

提案手法はプログラミング言語 C++を用いて実装し、上記の著者を取り除いた文献についてベクトルを 200 次元として学習を行った．

結果としては、共著者との共起頻度のみの情報では 1,000 名中 383 名（38.3%）しか正しく著者を見つけれなかったのに対し、提案手法では 603 名（60.3%）について正しく著者を見つけることができ、22pp（percent point）の正解率向上となった．このように共著者との共起頻度のみを用いた場合に比べて、大きく正解率が向上したことから、著者間の関係や著者と文献との関係を捉えた学習の有用性がわかった．

また、この結果を人手で解析することはこの 1,000 名について知識がなければ不可能なため、恣意的に選んだ 10 人の著者について検索を行い、上位 10 件の検索結果について人手で解析した．結果として、その共著者や近い分野の研究者、同じ会議に出席した研究者が検索結果に含まれていることが分かった．また、文献についても著作以外にも著者が対象とする分野の文献が含まれていることが分かった．このように著者だけで検索をすることで著者の表層にはない情報を検索することができることが確認できた．一方で、検索結果には著者が研究の対象としている複数の分野の文献や単語が混じって現れており、何らかのクラスタリングが必要であることがわかった．

4. おわりに

本報告書では、文書を構成する様々な要素にベクトルを割り当て、更新することで、それらの要素を意味の近さに応じてベクトル空間に配置する手法を提案した．自然言語処理の文献を用いた評価では、共起頻度のみを用いた場合に比べ、20pp 以上の正解率の向上を得ることができた．また、著者を用いた検索では著者の表層だけでなく、その著者の対象とする研究分野や共著者などの関係について検索することができることを確認した．一方で検索結果には複数の分野の文献や単語が混在する結果となった．今後は、検索結果をより正確に、明確にするために、著者や単語等の分野をモデルの中に表現する必要がある．また、他の様々な文書についても提案手法を適用できるようにプログラムを汎用にし、実際の検索システムとして利用してもらうようにすることも課題の 1 つである．

REFERENCES

- (1) Quoc Le and Tomas Mikolov, “Distributed Representations of Sentences and Documents,” In the Proceedings of The 31st International Conference on Machine Learning, pp. 1188–1196, 2014.
- (2) Dragomir R Radev, Pradeep Muthukrishnan, Vahed Qazvinian and Amjad Abu-Jbara, “The ACL Anthology Network Corpus,” Language Resources and Evaluation, pp. 1–26, Springer Netherlands, 2013.

非酵素系高感度遺伝子検出法の開発

柴 田 綾*

Development of the gene detection method using the chemical reaction probes

Aya Shibata*

The technologies of nucleic acid detection are used for disease diagnosis, virus screening, food or environment inspection and others. As one of its methods, the chemical probes, which were based on templated reaction, were reported. These probes can amplify the signal under isothermal conditions. However, the detection limit of these probes is not enough to the gene detection in the living cells. In this research, we challenge the development of the new gene detection method consist of the two chemical reaction. One is templated reaction based on the target gene. The other is deprotection reaction which is triggered by singlet oxygen. We designed and synthesized the two chemical reaction probes.

1. 研究背景

細胞内の特定の遺伝子を検出する技術は、遺伝子組み換え食品や食品への異物混入検査から、疾患遺伝子やウイルス、ガンなどの早期発見、遺伝子自身の研究にまで幅広く応用されている。従来の遺伝子診断ではポリメラーゼ連鎖反応 (Polymerase Chain Reaction; PCR)法を用いるのが一般的である。この DNA 合成酵素を利用した方法は実施する際に専用の装置が必要となる。また、サンプルから RNA の抽出、さらに RNA を cDNA へと変換した後に特定遺伝子の有無の検出という煩雑な工程を行う必要がある。加えて生体サンプルは不安定であるため、一連の操作を行う中で遺伝情報が消失してしまう恐れがある。それに加え、DNA 増幅反応を阻害する物質が存在した場合、定量値が正確に測定できない等の問題点がある。

細胞から RNA を取り出すのではなく、生細胞内の遺伝子を直接検出する方法が実現すれば、少量の遺伝子を、正確に定量することができる。しかし、生細胞内での遺伝子検出は、過剰量の試薬を洗浄・除去することができないため、標的的特異的に蛍光シグナルを発生させる必要がある。その方法の一つとして、標的遺伝子を鋳型とした化学反応プローブを利用したものが、これは反応サイクルを繰り返すことでシグナルを増幅できるというメリットがある。しかし現在のところ、生細胞内で検出できる遺伝子は発現量の多いものに限られており、検出感度の向上が求められている。

我々はこれまでに芳香族求核置換反応を利用したプローブを用いて 0.5 pM の微量遺伝子のシグナルを 1500 倍に増幅することに成功した(参考文献 (1))。細胞内の 1 コピーの RNA 濃度は約 1 pM であるため、このプローブは検出感度としては十分な値であった。しかし、青色蛍光のクマリンを用いていたため生体物質のバックグラウンド蛍光と重なりやすいことに加え、検出に 15 時間もかかるため実用的ではなかった。そこで、本研究では芳香族求核置換反応を引き金とした一重項酸素の発生と一重項酸素によりシグナルが「ON」になる色素を組み合わせた新たな高感度遺伝子検出法の開発を試みることにした。

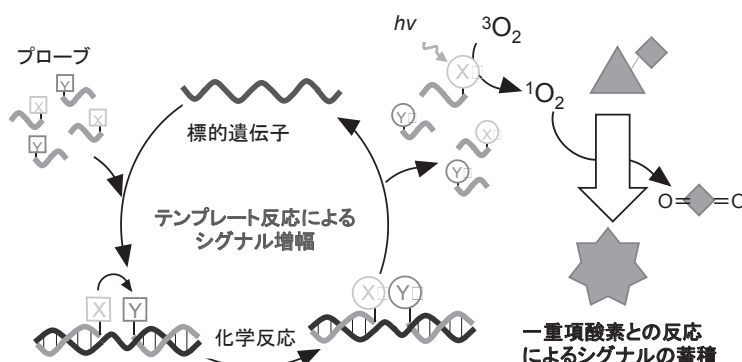


図 1. 化学反応プローブと一重項酸素検出プローブを組合わせた遺伝子検出

2. 結果

本研究では、芳香族求核置換反応を引き金とした化学反応プローブと一重項酸素によりシグナルが「ON」になる分子

2016年3月10日 受理

*豊田理研スカラー

岐阜大学工学部化学・生命工学科生命化学コース

の合成を目指した。

・化学反応プローブの転移部位の設計・合成

芳香族求核置換反応を利用した検出プローブは、転移部位を連結したプローブと求核攻撃を行う求核プローブの2本1組からなる。我々の以前の研究から芳香族求核置換反応を行う場合、求核基はチオフェノール基が最適であることが分っている。そこで本研究では転移部位の設計・合成を試みた。

まずは簡単な構造として化合物1を合成した。化合物1をDNAプローブに導入した後に、アジド化合物とのClick反応の検討を行った。得られたClick体を用いてチオフェノール修飾DNAプローブとのテンプレート反応を検討したが、反応の進行は見られなかった。これは、芳香環に結合した置換基の求電子性が低いことが原因と考えられたので、ジニトロ体である化合物2を新たに合成した。得られた化合物2をチオフェノールと反応させたところ、速やかにスルホンアミド結合部位が切断されることが確認できた。化合物2をDNAプローブに導入した後に、アジド化合物とのClick反応の検討を行ったが、反応の進行は確認できなかった。現在、Click反応の条件検討を行っているところである。

・一重項酸素によりシグナルが「ON」になる色素の設計・合成

一般的なpH指示薬は分子形(HIn)とイオン形(In⁻)の平衡を利用しており、それぞれの形で吸収波長が異なるため色調が変化する。本研究では一重項酸素により除去可能な保護基を用いることで、平衡を分子形に偏らせた誘導体の合成を試みた。色素としてはp-ニトロフェノールを用いた。この色素はpH 7.0以下で無色、7.1以上で黄色となる。p-ニトロフェノールの変色機構は水酸基がケトン型に変化することで起こることから、水酸基に保護基を導入することで中性条件下でも無色を示すようになると考えられた。そこで、p-ニトロフェノールを出発原料とし、アントロンと反応させることで、水酸基を保護した化合物3を合成した。得られた化合物3とp-ニトロフェノールのpH 7.5溶液中での吸収スペクトルを測定した。結果、p-ニトロフェノールはイオン型で特徴的な400 nm付近での吸収が見られたのに対し、化合物3では400 nm付近での吸収は全く見られなかった(図3)。このことから、p-ニトロフェノールの水酸基を保護することで、イオン型への構造変化を抑制できることが分かった。実際、水溶液の色もp-ニトロフェノールでは黄色を呈色したのに対し、化合物3は無色のままであった。

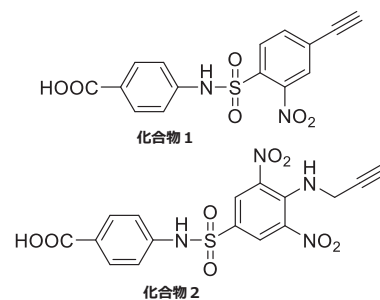


図2. 設計した化合物の構造

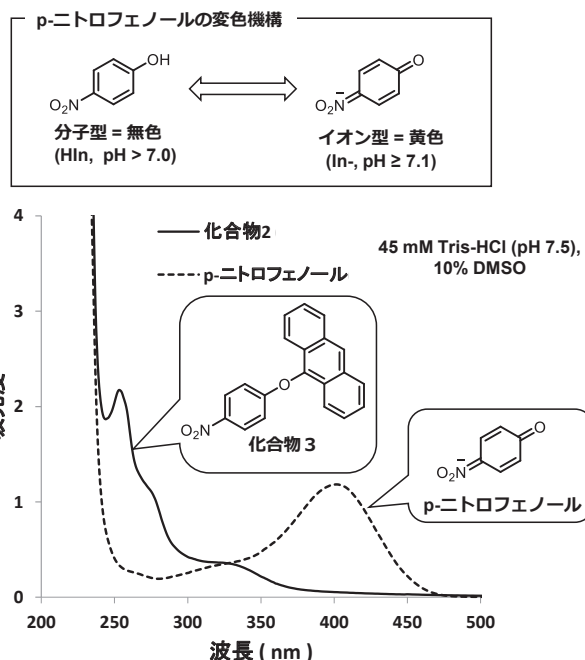


図3. 化合物3のpH 7.5水溶液中でのUVスペクトル

3. 展望

本研究では酵素を用いない新規遺伝子検出法の開発に取り組んだ。本手法が開発できれば、カスケード反応を利用したシグナル増幅により効率よく微量の遺伝子を検出することが可能となると考えられる。

4. 謝辞

本研究は、平成27年度豊田理研スカラーにより行われました。ここに深く感謝の意を表します。

REFERENCES

- (1) Aya Shibata, Takanori Uzawa, Yuko Nakashima, Mika Ito, Yukiko Nakano, Satoshi Shuto, Yoshihiro Ito, Hiroshi Abe, Very Rapid DNA-Templated Reaction for Efficient Signal Amplification and Its Steady-State Kinetic Analysis of the Turnover Cycle, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14172-14178 (2013).

補助情報を用いるテンソル因子化法における雑音モデルの一般化

志 賀 元 紀*

Gifu University

Motoki Shiga*

Recently developed technologies on measurement engineering, such as scanning transmission electron microscopes, have enabled us to monitor characterizations simultaneously. Thus analyzing such large datasets recorded in tensors (multi-dimensional data arrays) is becoming more and more important. This research project has developed nonnegative tensor (or matrix) factorization methods to combine auxiliary information sources and physical conditions and to extend noise models from an additive Gaussian model to more general models including a Poisson noise model. Numerical experimental results using a STEM-EELS microscopy dataset demonstrated effectiveness of the developed method.

1. 研究の背景と目的

科学や産業におけるデータ計測技術の発展は目覚しく、多様なデータを網羅的に同時計測する技術が様々な分野で発達している。例えば、Web データ解析においてレストラン批評など流行り物の Web ページ上の単語の生起が時系列で記憶されたり、脳科学分野において多チャンネル脳波 (EEG/MEG など) が時系列に同時計測されたり、また、材料科学の分野においても走査型透過電子顕微鏡により評価試料面上の各点の特性が多数チャンネルで分光計測されたりしている。これらの観測・計測データは、複数の変数をもっており、各変数を軸とする多次元配列に記録される。この多次元配列はテンソルとよばれ、その観測サイズは肥大化し続けている。そこで、テンソルの背後に隠れた規則や関係（つまり、低ランク構造）を発見するための技術が必須なものとなっている。著者らは、2 次元配列（行列）において、補助グループ情報を取り入れることによって、低ランク構造の発見精度を高める方法を開発してきた[1]。この発展研究として本課題では、応用に適切な多様な補助情報の導入法および雑音モデルの一般化における研究に取り組んできた。続く 2 章において、開発した方法[2, 3]の概要を述べ、3 章では走査型透過電子顕微鏡データを解析した結果を述べる。

2. 手法

非負値テンソル因子化 (Non-negative Tensor Factorization; NTF) とは、非負値要素からなるテンソル（高次元配列）を低ランク行列およびコアテンソルのテンソル積で近似する手法である。近似精度が高い低ランク表現を発見することによって、テンソル構造のデータに潜む重要な構造の発見につながるデータ解析である。以下、問題設定を簡単にするために、2 次元テンソル（行列）の場合で説明する。例えば、観測点数 N およびチャンネル数 E の走査型電子顕微鏡による分光計測が行われたとすれば、計測データは、サイズ $N \times E$ の行列 X にまとめることができる。非負値行列分解は、行列 X をサイズ $N \times K$

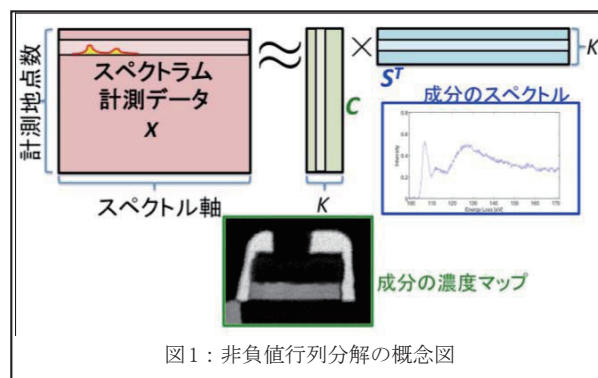


図1：非負値行列分解の概念図

の成分濃度行列 C とサイズ $E \times K$ の基底スペクトル行列 S を用いて $X \approx CS^T$ と近似する手法である（図1）。行列 S の各列は同定された化学構造スペクトルと対応し、行列 C はその成分の空間濃度分布に対応する。通常、2 乗誤差 $\|X - CS^T\|^2$ を

最小化することによって行列 C と S を得る．本研究では，従来法における以下の問題解決をする方法を開発した[2, 3]．

1. 非負値行列分解（テンソル因子化）の最適化は，凸最適化問題でなく，大域最適解が1点に定まらない．また，本来の行列 C および S がスパースでない場合に不自然な分解結果が出力される．この問題を解決するために，重み付き直交制約を導入する手法を提案し，解空間の絞込みおよび不自然な分解の解消を実現した．
2. 観測データに内在する化学成分の数を客観的に決定できない．2乗誤差などの近似誤差を成分選択の基準に用いると，データに対する過剰フィッティングを引き起こす．Automatic Relevance Determination (ARD) 事前分布による確率モデルの学習によって，成分数の自動選択法を開発した．
3. エネルギー分散型 X 線スペクトル (EDX) 計測のようなカウント（整数）データに対して，ガウス雑音の仮定は不自然である．そこで，ポアソン雑音を含む一般的な雑音モデルを取り扱うためにモデルを拡張した．

紙面の都合上，本報告書では上記項目 1 および 2 を取り入れた手法の実データ解析のみを示す．

3. 数値実験

シリコン半導体デバイスの断面試料に対して走査型電子線エネルギー損失スペクトル計測 (STEM-EELS) したデータから化学成分の空間濃度分布および成分スペクトルを自動同定する解析に開発手法を適用した．図 2 (a-1), (a-2) は，人手で直接検証された結果の計測試料断面の化学状態の分布，その参照スペクトルである．窒化物，酸化物，単体の 3 つの化学状態の Si が空間的には重複せずものの，スペクトル成分ゼロ以上の帯域が重複しておりスパースではない．このデータに対する本手法の

解析結果を図 2 (b-1), (b-2), (b-3) に示す．図 2 (b-1) は学習回数と成分強度の関係を示す．図より，初期段階では成分数を 10 個と設定しているものの，学習の結果としてデータに含まれる成分数が 3 個と判定されている．この数は参照成分数と一致しており，正しい成分数が自動的に得られている．図 2 (b-2) は同定された成分濃度分布，(b-3) は成分スペクトルである．本手法によって得られた成分濃度分布とスペクトルは，図 2-1 の参照成分のものと一致しており，正しい結果を得られていることが分かる．ここでは結果を掲載していないが，従来法の結果では成分分布において不自然なオーバーラップが生じていたが，直交制約を課した本開発法ではこうしたオーバーラップを取り除けることを確認できた[2-4]．

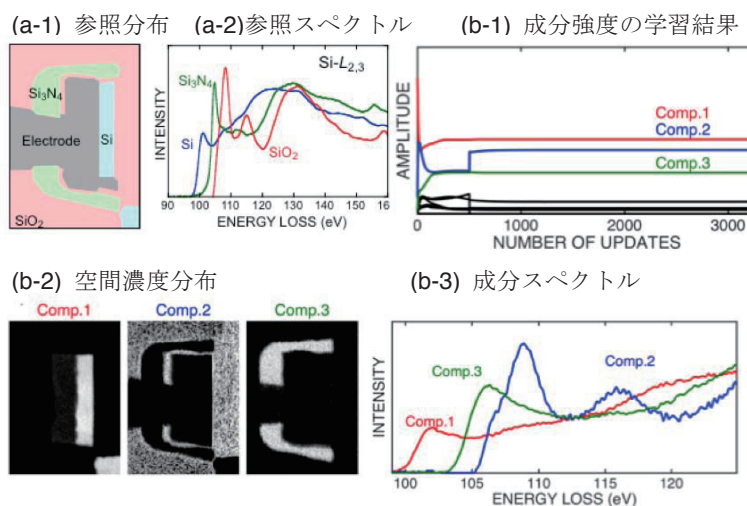


図 2：開発法による STEM-EELS データの成分自動同定結果

4. まとめ

本研究では，非負値行列分解（テンソル因子化）において，既存の制約および補助情報を導入ための拡張法を開発した．特に，走査型電子顕微鏡データ解析において有効と考えられる，直交制約および有効ランク数に関する補助情報に特化した手法に取り組んだ．また，観測雑音モデルとして，通常のガウス雑音の他にポアソン雑音などを含むより広範囲な雑音モデルを扱える一般的なモデルへの拡張を行った．走査型透過電子顕微鏡データ（特に，STEM-EELS データ）を用いた解析において，従来の行列分解法よりも優れた結果を得られた．

REFERENCES

- (1) Motoki Shiga, Hiroshi Mamitsuka, Non-negative Matrix Factorization with Auxiliary Information on Overlapping Groups, IEEE Trans. on Knowledge and Data Engineering, 27(6), 1615-1628, 2015.
- (2) 武藤俊介, 志賀元紀, 巽一蔵, 津田宏治, ナノ電子顕微分光における情報処理技法の応用, 日本セラミックス協会「セラミックス」, 50(7), pp. 527-530, 2015.
- (3) Motoki Shiga, Kazuyoshi Tatsumi, Shunsuke Muto, Koji Tsuda, Yuta Yamamoto, Toshiyuki Mori and Takayoshi Tanji, Sparse Modeling of EELS and EDX Spectral Imaging Data by Nonnegative Matrix Factorization, 投稿中.
- (4) 志賀元紀, 巽一蔵, 津田宏治, 武藤俊介, 走査型電子顕微鏡データ解析のためのスパース制約に基づく非負値行列分解法, 日本金属学会 2015 秋期講演大会, 九州大学 伊都キャンパス, 9 月 16 日-18 日, 2015.

サファイア基板上への Na 内包 Ge クラスレート膜の合成

大 橋 史 隆*

Synthesis of Na Doped Ge Clathrate Films on Sapphire Substrates

Fumitaka Ohashi*

Type II Ge clathrates are the materials structured by Ge₂₀ and Ge₂₈ atomic cages. In the cages, metallic atoms are generally included during the synthesis as guest atoms. However, in the case of Na included type II Ge clathrate, atomic concentrations of Na are decreased from the cage structure by an annealing process after the synthesis. Na removed type II Ge clathrates is known to have a semiconductive properties with 1.2 eV of direct band gap. Such characteristics arouse interests as a novel photo-absorption material for solar cells. However, the general preparation process results in the powder shapes of type II Ge clathrates. The powder shapes cause difficulties on characterizations of semiconducting properties and fabrication of electronic devices. In this work, formations of type II Ge clathrate film on sapphire substrate were conducted using a-Ge films deposited by sputtering. In addition, optimization works were conducted by changing the annealing conditions for the precursor preparation in order to reduce the amorphous phase in the films.

1. はじめに

IV 族クラスレートは、Si や Ge などの IV 族元素の籠構造により構成される結晶構造を持つ。籠構造には通常 Na 等の金属原子をゲストとして内包している。図 1 は Na を内包する IV 族クラスレートの結晶構造である。籠構造の種類には IV₂₀, IV₂₄, IV₂₈ があり、それぞれの組み合わせの違いにより、I 型 (IV₄₆: IV₂₀ × 2, IV₂₄ × 6) および II 型 (IV₁₃₆: IV₂₀ × 16, IV₂₄ × 8) に分類される。IV₁₃₆ に内包される Na は合成後に除去する事が可能であり、Na 等の金属原子を内用しないゲストフリー IV 族クラスレートは半導体とされ、IV 族元素の同素体であると考えられる。また、通常の Si や Ge のダイヤモンド構造と比較してワイドバンドギャップになるとされ^{1,2,3}、直接遷移型半導体であると計算されていることから³、太陽電池等の光吸収材料として期待されている。しかしながら、通常 IV 族クラスレートは粉末として合成されることから、その詳細な電子物性は明らかになっていない。

これまでに出発材料として Si および Ge 基板を出発材料として用いる事により、基板表面において膜状 IV 族クラスレートの合成技術の開発を行ってきた⁴。しかし、Si および Ge 基板の影響により詳細な電子物性評価は依然として困難な状況である。

本研究では、IV 族クラスレートの多様な基板上への膜状合成として、まず Si 比較して低温で合成可能な Ge に注目した。透明基板としてサファイア基板上にスパッタ法により成膜したアモルファス Ge (a-Ge) 膜を出発材料とし、Na_xGe₁₃₆ (x = 0 - 24) の膜状合成を目指すとともに、その合成条件の最適化を行った。

2. 実験方法

Ge クラスレート膜の出発材料として高周波マグネトロンスパッタ法により成膜した、a-Ge を用いて Ge クラスレートの合成を行った。基板は Na と反応しにくいとされるサファイア基板を用いた。a-Ge を成膜したサファイア基板は、Ar 雰囲気中の Ta ルツボ内において、Na 小片上部に橋渡しし、ステンレス容器内に密閉した。密閉した容器は電気炉を用いて

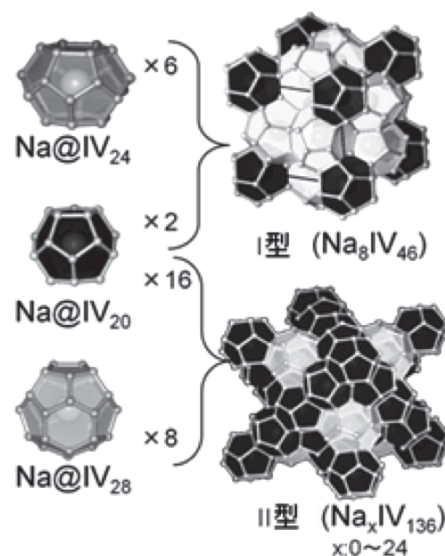


図 1, IV 族クラスレートの結晶構造

2016年3月10日 受理

*豊田理研スカラー

岐阜大学工学部電気電子・情報工学科

400°C, 3-6 h 加熱した (Ar 熱処理)。この処理により、サファイア基板上に $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ の前駆体である NaGe (Zintl 相) を膜状合成した。また合成した NaGe 膜を Ar 雰囲気下において取り出し、石英管内に封入し、300°C, 12 h, $>10^{-2}$ Pa において再び加熱処理を行った (真空熱処理)。この熱処理により前駆体膜中から Na が蒸気として減少し、その過程において前駆体膜が $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜に変化する。評価方法として、Raman 分光法等を用いた。

3. 結果と考察

異なる Ar 熱処理時間を用いてサファイア基板上に $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜の合成を行った。図 2 は、3 h の Ar 熱処理時間によりサファイア基板上に合成した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜および出発材料として用いた a-Ge 膜のラマンスペクトルである。300 cm^{-1} 以下において $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ に起因するピークを確認したことから、膜状の $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ が合成されたと考えられる。しかしながら、a-Ge 膜のラマンスペクトルと比較して、80, 260 cm^{-1} 付近においてブロードなピークを確認した。同様なブロードなピークは膜裏面からのラマンスペクトル測定においても確認したことから、作製した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜の膜中には、一様に a-Ge 相が存在していると考えられる。

a-Ge 相の低減を目指し、前駆体膜合成時の Ar 熱処理時間を 3 h から 6 h に変更した。図 3 は 6 h の Ar 熱処理時間によりサファイア基板上に合成した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜のラマンスペクトルである。測定は膜の表面およびサファイア基板を通した裏面から行った。表面および裏面において、a-Ge に起因すると考えられるブロードなピークが確認出来ないことから、3 h の Ar 熱処理時間により作製した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜と比較して結晶性が向上したと考えられる。これは、3 h の Ar 熱処理では、出発材料である a-Ge が十分に Na と反応せずクラスレートに変化可能な前駆体の形成が不十分であるのに対し、Ar 熱処理時間を延長することにより、より高品質な前駆体膜が合成されたと考えられる。

これらの結果から、サファイア基板上に合成した a-Ge 膜を用いた $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜の合成では、Ar 熱処理時間の最適化が必要不可欠であると考えられる。今後、異なる膜厚を持つ a-Ge 膜を用いた $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜の合成において、最適な Ar 熱処理時間を見出す必要がある。

4. まとめ

出発材料としてスパッタ法により成膜した a-Ge 膜を用いて、透明基板であるサファイア基板上に $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜の合成を行った。前駆体合成時の Ar 熱処理時間が不十分な場合は、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜中に a-Ge 相が残存し、Ar 熱処理時間を 3 h から 6 h に延長することにより、a-Ge 相の低減を行った。これらの技術は、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜の電子物性評価およびデバイス化を行うにあたり、重要な知見であると考えられる。

REFERENCES

- (1) J. Gryko, et al., Phys. Rev. B **62**, R7707 (2000).
- (2) A. M. Guloy, et al., Nature **443**, 320 (2006)
- (3) K. Moriguchi, et al., Rev. B **62**, 7138 (2000)
- (4) F. Ohashi, et al., J. Phys. Chem. Solids, **75**, 518 (2014)

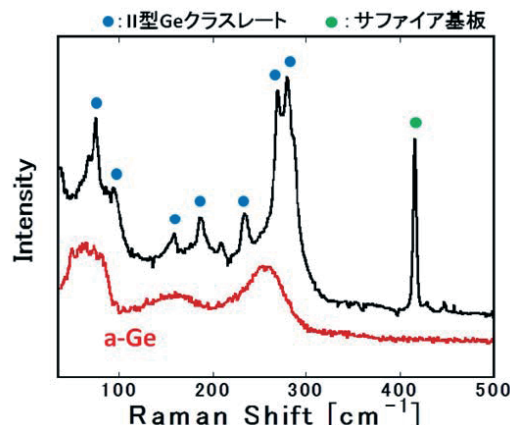


図 2, 3 時間の Ar 熱処理によりサファイア基板上に合成した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜および a-Ge のラマンスペクトル

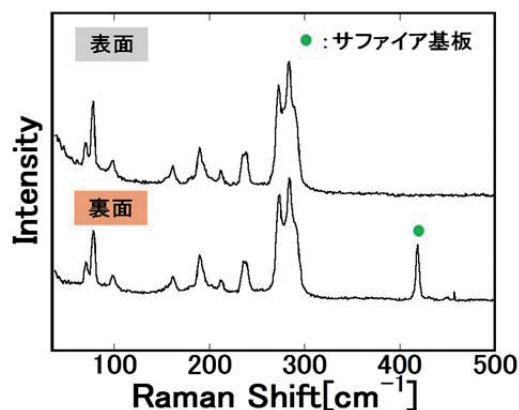


図 3, 6 時間の Ar 熱処理によりサファイア基板上に合成した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 膜表面および裏面におけるラマンスペクトル

GPGPU用高性能プログラミング処理系の スレッド・マッピング自動最適化手法

大 野 和 彦*

Automatic Optimization of Thread Mapping for GPGPU Programming Framework

Kazuhiko Ohno*

Although recent GPUs are widely used for high-performance computing, standard programming frameworks such as CUDA require low-level specifications and are difficult. Thus we are developing an easier framework named MESI-CUDA, which automatically generates optimized low-level code. However, the optimization of thread mapping is still insufficient; dynamic optimization depending on the execution environment is not possible because our current scheme is based on a static code transformation. In this report, we propose an implicit dynamic thread mapping scheme. In our scheme, the compiler converts user's thread invocations into job submissions. The runtime scheduler dynamically partitions each job into tasks and executes on available GPU devices. The evaluation result shows that our scheme can automatically utilize heterogeneous devices without user's additional specifications.

1. はじめに

近年、グラフィック処理用プロセッサである GPU を汎用の高性能計算に用いる GPGPU が注目されている。現在の標準的なプログラミングフレームワークである CUDA は低レベルな記述でハードウェアを直接制御するため、高度なチューニングが可能な反面、難易度が高い。そこで我々はプログラミングを簡略化しつつ高性能を達成できるフレームワーク MESI-CUDA を開発している[1]。MESI-CUDA では、ユーザは仮想共有変数や論理スレッド・マッピングを用いて抽象度の高いプログラミングを行い、コンパイラが物理資源へのマッピングやホスト/デバイスメモリ間のデータ転送といった低レベル操作のコードを自動生成する。また、自動最適化を行うことにより、高度なチューニングを施した CUDA コードと同等の性能を達成することを目指している[2]。

現在の主な問題点として、スレッド・マッピングの自動最適化が不十分な点が挙げられる。これまでの最適化はコンパイル時にプログラムを静的解析し、コード変換を施すことで実現してきた。このため実行時のオーバーヘッドを最小化できる反面、GPU デバイス上のメモリが不足する場合に処理を分割実行したり、複数のデバイスが利用可能な場合に処理を適切に割り当てたりといった、実行環境に応じた柔軟な動作が実現できない。

2. 提案手法

CUDA や MESI-CUDA では、GPU 上の並列処理を並列スレッドとしてユーザが明示的に起動する。この際に、CUDA では使用デバイスの切り替えやデバイス上の物理資源へのマッピングを直接指定するが、MESI-CUDA では論理的なマッピングを用いる。このためユーザは物理環境に依存しないプログラムを書けるが、処理系が物理マッピングを適切に行う必要がある。そこで本研究では、暗黙のジョブ・タスクを導入することにより、従来のプログラムとの互換性を維持したまま動的スケジューリングを行う手法を提案した[3]。

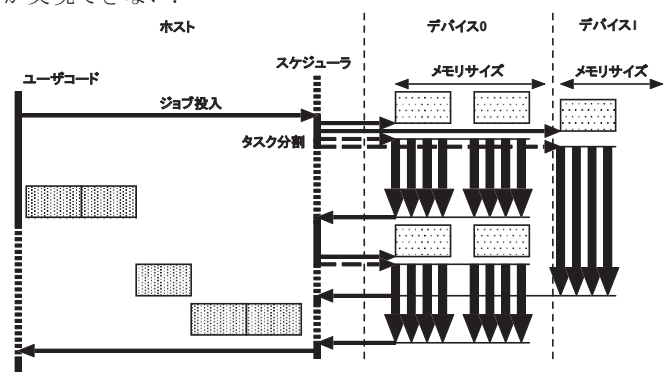


図 1. GPU スレッドの動的マッピング

従来の手法では、コンパイラはユーザの論理マッピングを静的に物理マッピングに変換している。この際にメモリアクセスパターンなどを考慮した最適化を行うが、実行時の物理環境は考慮できない。これに対し本手法では、コンパイラはユーザのスレッド起動を実行時スケジューラへのジョブ投入にコード変換する。スケジューラはランタイムライブラリとしてユーザプログラムにリンクされ、実行時には投入されたジョブを適切な大きさのタスクに分割し、利用可能な GPU デバイスに割り当てる(図 1)。これにより、ユーザのプログラミングモデルを変更することなく、処理系内部で実行時の動的スケジューリングを実現する。また、この方式ではユーザコードに対して GPU 上の処理が非同期に行われるため、データ依存関係を保証する機構が必要となる。そこで静的解析を用いて必要な箇所のみ同期コードを静的に挿入することで、不要なオーバーヘッドを生じずに正しい実行が保証されるようにした。

本手法を単純に適用した場合、従来手法では生じなかった冗長なデータ転送が生じる場合がある。たとえば同種の並列計算を繰り返し GPU 上で実行するプログラムでは、途中の計算結果を CPU 側で参照しないにも関わらず、タスクの独立性を保証するために毎回ホストにデータを転送する。そこでデバイス上に転送済のデータセグメントを記録して冗長なデータ転送を省略するとともに、転送済データの再利用率が高くなるようにタスクをスケジューリングする手法を開発した。

3. 性能評価

複数の GPU デバイスを搭載した実行環境上で、従来手法と提案手法で生成した実行コードの実行時間を比較した。評価プログラムは行列積計算(行列サイズ 8192^2)および熱伝導のステップ・シミュレーション hotspot(平面サイズ 8192^2 , 1000 ステップ)を用いた。結果をそれぞれ図 2, 3 に示す。K80(1), K80(2)は、同一性能のデバイスをそれぞれ 1, 2 台使用した結果である。TITAN, 680 は異なる性能のデバイスそれぞれを単体で、TITAN+680 は同時使用した結果である。複数デバイス使用時、従来手法では処理を単純に 2 等分するよう手動でプログラムを変更しており、提案手法では動的スケジューリングが自動的に実行される。

行列積は単純かつ大規模な並列処理を 1 回だけ行うものであり、性能均質な K80(2)では動的スケジューリングが必要ない。このため提案手法ではわずかに実行時間が増加しているが、これは同手法のオーバーヘッドが実用上十分小さいことを示している。性能非均質な TITAN+680 では動的スケジューリングにより負荷のバランスが補正されるため、提案手法により実行時間が減少した。

一方、ステップ・シミュレーションでは 2 章で述べた理由により、実行時間が大幅に増加した。提案する最適化手法を適用した結果、冗長な転送が抑制され、性能非均質な TITAN+680 では従来手法より実行時間を削減できた。

4. おわりに

本研究では、開発中の GPGPU 用プログラミングフレームワーク MESI-CUDA を対象に、動的スレッド・マッピングを実現した。本手法では暗黙のジョブ・タスクを導入し、ユーザの静的なスレッド起動コードをジョブ投入コードに自動変換することで、従来の簡易なプログラミングモデルを維持したまま動的スケジューリングを可能にした。さらに、不要なデータ転送を抑制する最適化手法を提案した。この結果、性能の異なるデバイスが混在する環境においても計算資源を自動的に有効利用できる機構を実現した。今後は大規模な実プログラムの性能向上を目指し、最適化手法を改良していく。

REFERENCES

- (1) Kazuhiko Ohno, Dai Michiura, Masaki Matsumoto, Takahiro Sasaki, and Toshio Kondo, "A GPGPU Programming Framework based on a Shared-Memory Model", Parallel and Distributed Computing and Networks, ACTA Press, Vol. 3, 1-14, 2013.
- (2) Kazuhiko Ohno, Tomoharu Kamiya, Takanori Maruyama, and Masaki Matsumoto, "Automatic Optimization of Thread Mapping for a GPGPU Programming Framework", International Journal of Networking and Computing, Vol. 5, No. 2, 253-271, 2015.
- (3) Kazuhiko Ohno and Rei Yamamoto, "Dynamic Task Scheduling Scheme for a GPGPU Programming Framework", 2015 Third International Symposium on Computing and Networking (CANDAR'15), 181-187, 2015.

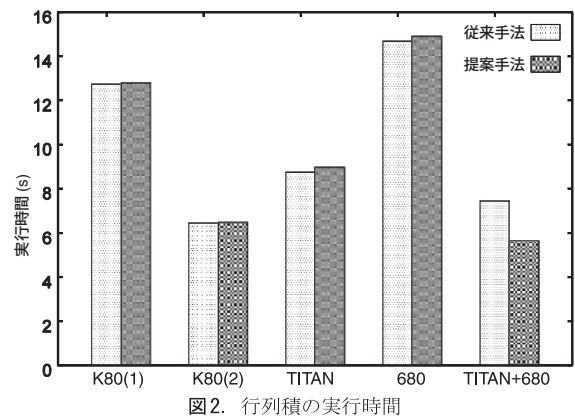


図2. 行列積の実行時間

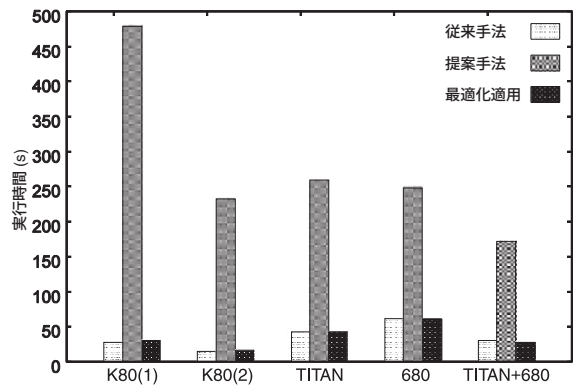


図3. ステップ・シミュレーションの実行時間

遠隔内視鏡手術用触覚鉗子のための腱駆動機構の開発

矢 代 大 祐*

Development of Tendon-Driven Mechanism for Haptic Forceps for Remote Endoscopic Surgery

Daisuke Yashiro*

Although minimally invasive endoscopic surgeries have been attracted attentions, the quality of a surgery depends on surgeon's skill. The reason comes from the fact that an endoscope has narrow viewing angle and surgical tools in patient body have low-degree-of-freedom. One of the approaches to solve the issue is utilization of a surgical robot such as da Vinci. Since downsizing of an end-effector is required for surgery robots, a tendon-driven joint is effective. However conventional tendon-driven joints for surgery robots do not achieve force control. This research therefore develops a force control system using a tendon-driven joint with one-degree-of-freedom which consists of an ultrasonic motor, two linear springs, a wire, and a pulley block to downsize the whole system. In addition, a force control system using a tendon-driven joint with two-degrees-of-freedom is also developed. The validity is verified by experiments.

1. はじめに

近年、遠隔操作の実用化事例として da Vinci Surgical System (米 Intuitive Surgical 社)が注目されている。da Vinci は低侵襲性内視鏡手術用ロボットであり、日本国内においても 2012 年に前立腺ガンの手術において保険が使えるようになるなど広く普及しつつある。しかしながら、da Vinci は操作対象からの反作用力を術者が知覚できないため、人が直接操作しているかのような繊細な動作が難しい。この問題に対して、力覚フィードバック機能を持つマスタ・スレーブ型遠隔操作ロボット(以下、バイラテラル制御系と呼ぶ)の研究がおこなわれているが(1)、鉗子先端部の外径の小型化が難しいために、内視鏡手術用ロボットへの適用には至っていない。

そこで著者らは、把持部と 4 自由度の能動関節を有し、かつ力制御が可能な小型触覚鉗子の開発を進めている。関節にアクチュエータを用いると大型化し、低侵襲性を満たせない。そこで、関節に糸をとりつけアクチュエータで糸を引っ張ることで関節を駆動する腱駆動機構を用いることでアクチュエータを関節から離して配置することができ、術具先端の多自由度化と小型化が達成できる。本研究では小型触覚鉗子のための要素技術を開発したので以下に紹介する。

2. 線形バネと超音波モータからなる腱駆動機構

一般的に力制御を実現するためには出力トルクを制御できるアクチュエータが必要であるが、線形アクチュエータは推

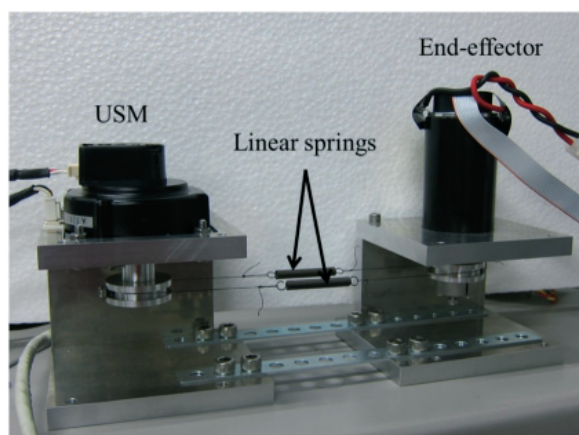


図 1. 線形バネと超音波モータからなる腱駆動機構

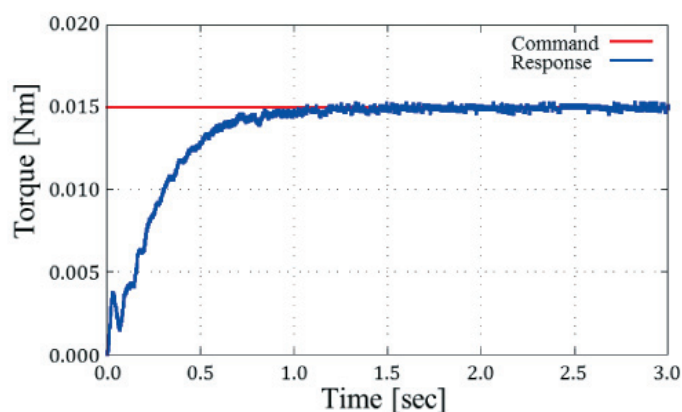


図 2. トルク制御の実験結果

力重量比が低い。推力重量比が高いアクチュエータとしては圧電モータや誘電エラストマなどがあるが、非線形性が強い
ため直接的に力制御することは難しい。そこで非線形アクチュエータを用いた間接力制御手法が研究されてきた。間接力
制御とはアクチュエータと環境の間に線形バネを配置しバネの変位をアクチュエータで制御することにより力制御する
手法である。ただ、このばねを含む制御系は二慣性系となるため共振周波数が低く不安定化しやすい。

そこで本研究では、非線形アクチュエータ、線形バネ、エンドエフェクタからなる腱駆動機構のための共振比制御器を
提案した(2)。具体的には非線形アクチュエータである超音波モータ(USM)、線形バネ、プーリ、ワイヤからなる腱駆動
機構に対してトルク制御器を設計した。実験機を図1に示す。環境とエンドエフェクタは電磁モータのトルク制御により
模擬し、任意の環境剛性を設定できるものとした。線形バネがエンドエフェクタとUSMの間に配置されている。図2に
実験結果を示す。指令値に対して優れた追従性を示している。

3. 腱駆動型回転2自由度関節

本研究では、エンドエフェクタの小型軽量化のため1関節に回転2自由度を有する腱駆動機構(腱駆動型回転2自由
度関節)を制御対象とした。2自由度関節は1つのプーリに4つの糸をつなぎアクチュエータで引っ張る構造を持つ。こ
れまでに腱駆動型回転2自由度関節の応用例として、2自由度関節を複数組み合わせで作ったシリアルマニピュレータ
を位置制御した例や、4つのリニアモータで2自由度関節を駆動して力制御をおこなった例があるが、両者とも機構の
動力学を考慮せずに制御器を設計しているため高速あるいは精密な力制御ができない。

そこで、本研究では2つの回転モータと2つの定荷重バネを用いた腱駆動型回転2自由度関節を制御対象とし、機構
の動力学を考慮した力制御器を設計した(3)。接触環境には発泡スチロールのブロックを使用した。指令値は、 $t=10.0s$
でY軸周りのトルク指令値を $-0.30Nm$ から $-0.35Nm$ に変更した。また、Z軸周りのトルク指令値は常に $0Nm$ とした。Y軸
とZ軸周りのトルク応答をそれぞれ図4と図5に示す。Y軸周りの指令値の変化がZ軸周りの応答値に影響する現象(軸
間干渉)が確認できるが、補償をおこなうことで軸間干渉が低減されている。

4. おわりに

非線形性が強いが推力重量比が高いアクチュエータと線形バネを併用することで、小型・高推力・広制御帯域を両立す
る力制御系を開発した。また、腱駆動型2自由度関節の力制御をおこなった。1関節が2自由度を有しているために単位
体積当たりの自由度が多く、近接するプーリが直交しておりワイヤ同士が経路を共有しないためにワイヤ同士の摩擦によ
る干渉も少ない。今後の課題としては、腱駆動型2自由度関節を超音波モータで制御すること・腱駆動型2自由度関節を
2層構造にした5自由度触覚鉗子を開発すること・マスタに5自由度ロボットを、スレーブに触覚鉗子を用いたバイラテ
ラル制御系を構築すること、などが挙げられる。

REFERENCES

- (1) W. Motooka, D. Yashiro et. al., "Development of 16-DOF telesurgical forceps master/slave robot with haptics", Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society, pp. 2081-2086, Nov., 2010.
- (2) T. Aoyama, D. Yashiro et. al., "Torque Control Using Resonance Ratio Control for Tendon-Driven Mechanism Including USM and Linear Spring", Proceedings of 2nd IEEE international workshop on Sensing, Actuation, Motion Control, and Optimization, Mar., 2016.
- (3) 門脇, 矢代, 他, "動力学を考慮した腱駆動型回転2自由度関節の力制御", 電気電子情報関係学会東海支部連合大会, Sep., 2015.

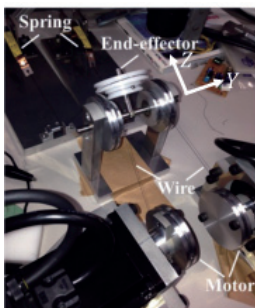


図 3. 腱駆動型2自由度関節

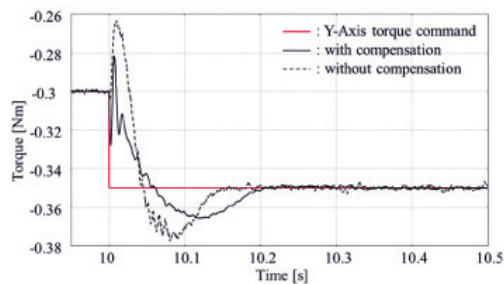


図 4. Y軸周りのトルク制御の実験結果

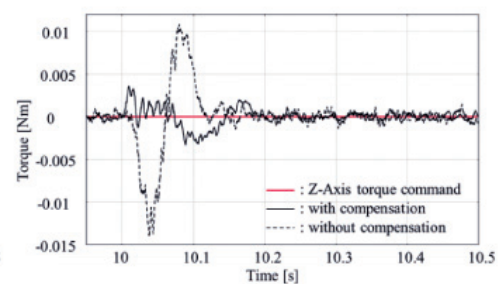


図 5. Z軸周りのトルク制御の実験結果

新規磁性探索に供する高輝度電界放出型 スピン偏極電子源の開発

永 井 滋 一*

Development of High-brightness Spin-polarized Field Emitter for Searching New Magnetic Materials

Shigekazu Nagai*

In this study, we attempted to develop a high-brightness spin-polarized field emitter for investigating new magnetic materials. For improving brightness and spin polarization, Pt emitter covered with a thin Co film was used as emitter material. Field emission microscope image revealed that a nano-protrusion was formed on the apex of emitter by annealing above 150°C for 100 s. The maximum spin polarization of electrons field-emitted from the emitter was 30% after that the emitter was annealed at 450°C. The optimization of annealing conditions may be required to obtain higher the spin polarization.

1. はじめに

電子が持つ電荷とスピンの両方を活用したスピントロニクス分野において、物質内部および表面のスピン状態を探る必要がある。その評価プローブとして、スピン偏極電子線は強磁性材料の表面磁区構造観察にとどまらず、スピン注入などによるスピン制御なども期待されている。しかしながら、現在用いられている GaAs フォトカソード(1)は、高偏極度であるものの、輝度が低いため極微小径のプローブ形成が困難である上、既存の電子顕微鏡や分析装置との互換性が低い。そこで、本研究では既存の電子顕微鏡および分析機器に容易に搭載可能であり、さらに本質的に高輝度である電界放出型スピン偏極電子源の開発を目的とした。

電子源の輝度は、単位立体角当たりの放出電流を、電子が放出されるソースサイズで除したものと定義される。そのため、ソースサイズが小さいほど輝度が向上する。そこで本研究では、一般的な電界放出型電子源よりも高輝度特性が期待されるナノ突起を電子源先端に形成するために、Co/Pt 電子源の作製と評価を行った。先行研究では、先鋭化した Pt ワイヤーに Co を堆積させた後にアニールを施すことによって先端にナノ磁性構造体の構造観察のみにとどまっておき、スピン偏極度などに関しては明らかで無い。

2. 実験方法

電界放出には、表面に数 V/nm の強電界を発生させる必要があるため、まず電解研磨による Pt tip の作製方法を検討した。研磨液として質量濃度 5% の CaCl_2 水溶液を選定して、研磨電界に交流電圧を用いることで、先端曲率半径数 10~100nm 程度の Pt tip を作製することができた。作製した Pt tip を 10^{-8} Pa 台に排気されたスピン偏極度評価装置内で、フラッシングによる表面清浄化を行った。その後、in-situ で、コイル状に形成した Co ワイヤーの通電加熱によって室温で Co を 20 Å 堆積させた。さらに、ナノ構造体形成のために、150~700°C までのアニールを 100s 間行った。蒸着前後、およびアニール毎の表面状態を観察するために、電界放出顕微鏡(FEM)像で電子放出パターンを観察すると共に、放出電流を測定した。放出電子のスピン偏極度は、加速電圧 25kV で金薄膜をターゲットとした Mott 散

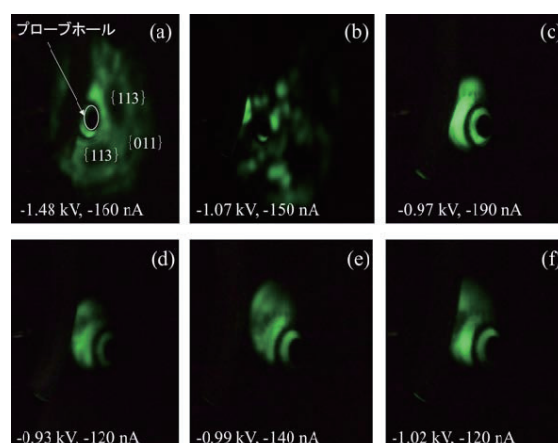


図 1. Co/Pt の電界放出顕微鏡像。(a) 下地 Pt tip, (b) Co 蒸着後、アニール温度 (c) 150°C, (d) 300°C, (e) 450°C, (f) 700°C。

2016年3月10日 受理

*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

乱スピン検出器を用いた。Mott 検出器では、電子線に対して垂直な成分のスピンしか検出できないので、電磁場重畳セクター型スピン回転器を用いて、3 軸方向すべてのスピンを計測した。

3. 実験結果および考察

蒸着前後およびアニール温度ごとに観察された FEM 像を図 1 に示す。図 1 (a) に示す Co 蒸着前の FEM では、Pt<001>に起因した 4 回対称性を持つ像が観測され、蒸着後 (図 1 (b)) では、堆積された Co に起因するランダムな FEM 像に変化した。さらにアニールを施す事で、図 1 (c)~(f) に示すように、電子放出サイトが制限された。FEM 像は tip 先端の局所的な仕事関数および曲率半径を反映するので、局所的な曲率半径が小さくなっていると推察され、先端にナノ突起が形成されたことを示唆している。FEM 像は単原子電子源で観られる完全な円形ではないため、本実験の条件下では単原子終端されているとは言いがたい。しかしながら、十分に制限された領域から電子放出が生じており、既存の電界放出型電子源よりも数倍の輝度の向上が認められる。

アニール温度毎に、室温での放出電子のスピン偏極度を、電子源への印加電圧 1.0 kV において測定した結果を図 2 に示す。アニール無しでは偏極度が 20%であったが、アニール温度の増加に伴って偏極度が向上した。450°C で最大の偏極度 30%であったが、750°C では 25%に減少した。この値は、目標値 50%には到達しないものの、市販の GaAs フォトカソード (25%) 以上の値であり、 10^8 オーダーの輝度を考慮すれば十分な性能である。また、偏極度を測定している間の 10 分程度では、偏極度の値に変動は観られず安定であり、従来報告されてきた超常磁性による偏極度の変動 (3) を回避できる陰極材料であることが判った。アニール温度 450°C で最大偏極度が得られた要因は、CoPt 合金化が促進されたことによるものであると推定される。一方で、750°C 以上では、Co が内部にまで拡散することで表面の Co 濃度が低下して、表面の Co/Pt の組成比が変化することで、偏極度が低下したものであると考えられる。今後、偏極度を向上させるには、温度、時間などのアニール条件の最適化が必要であり、それぞれの条件における Co/Pt tip の深さ方向組成分析をアトムプローブ法で検証して、電界放出電子のスピン偏極度との相関を解明する必要がある。

4. まとめ

本研究では、ナノ磁性評価に供する、高輝度・高偏極度電界放出型スピン偏極電子源の実現に向けて、Co/Pt 電子源の作製技術の確立、および評価を実施した。まず、母材となる Pt tip を簡便かつ再現性よく作製する技術を確認し、Co を蒸着してアニールを施す事によるナノ構造体の形成を確認した。作製した電子源からの放出電子のスピン偏極度は、アニール処理温度に依存しており、450°C、100 秒間のアニール処理が最適であることが判明した。今後、さらなる偏極度の向上には、アニール条件の最適化、および CoPt の組成分析が必要であり、偏極度との相関の解明を目指す。

REFERENCES

- (1) X. Jin, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, T. Kato, M. Tanioku, T. Ujihara, Y. Takeda, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, T. Saka, H. Horinaka, T. Kato, T. Yasue, and T. Koshikawa, "Super-high brightness and high-spin-polarization photocathode," *Applied Physics Express*, 1, 045002 (2008).
- (2) T. Y. Fu, C. L. Chiang, R. J. Lin, J. L. Hou, I. S. Hwang, and T. T. Tsong, "Fabrication of CoPt Ultra-Sharp Single Atom Tips," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 10687 (2011).
- (3) Y. R. Niu and M. S. Altman, "Superparamagnetic limit to spin-polarized vacuum tunneling from Fe-coated W(001) tips," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, 203113 (2009).

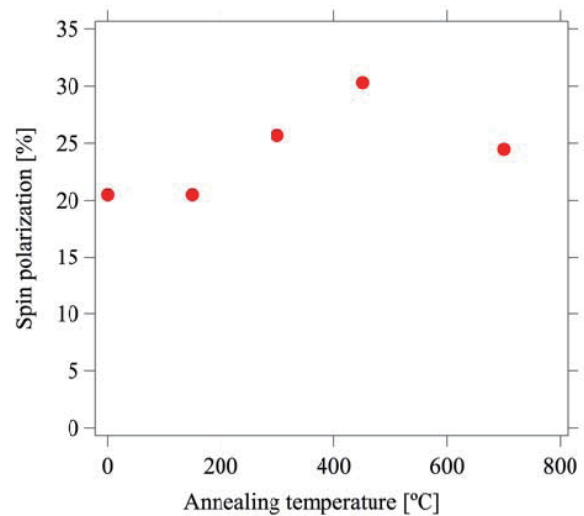


図 2. アニール温度に対する電界放出電子のスピン偏極度

ナノスケールのエレクトロニクス・スピントロニクス材料の局所物性量による材料特性評価

瀬 波 大 土*

Analysis of nanoscale electro- and spintronics material by local physical quantities

Masato Senami*

The purpose of our project is the establishment of the analysis method of electro- and spintronics materials using local physical quantities in quantum field theory. For electronics, it is shown numerically that the tension force is the counter force to the Lorentz force, and a new method to clarify the relation between the local conductivity and the conductance of a material is proposed. For spintronics, the relation between the symmetry of a material and the distribution of spin torque is shown, and it is proposed that spin Hall effect can be understood in terms of spin vorticity.

1. 序論

近年の電子デバイス材料はナノメートルの領域まで微細化した。ナノ材料の物性量は全体の平均的效果ではなく、欠陥等の不純物や界面の効果に支配される。例えば、半導体素子中のリーク電流の場所依存性が観測されており、それが酸素空孔により増大する可能性も指摘されている。この特質を無視して素子全体の性質だけに注目した観測では材料間の性能の違いの原因を解明できない。ナノ材料では、物性量に対し局所的な領域がどのように寄与するのかの理解が重要である。

この目的に対し場の量子論に基づいて定義された局所物性量を第一原理計算から評価することが有効である。不純物の有無による変化を調べ、全体の物性量への影響を定量的に検討できる。そして、材料内の各点における物性量を評価し、材料内のどの領域がどの程度寄与するかも理論的に明らかにできる。これらの結果として、どのような物理現象から物性量が影響を受けるかを理論的に明らかにできる。

本研究では、エレクトロニクス材料に向けてベンゼンジチオール(BDT)分子内の局所的な電気伝導特性に関する研究と将来のスピントロニクス材料についての局所的な材料特性評価に向けた基礎研究を行った。4本の査読論文⁽¹⁻⁴⁾の出版と多数の学会発表を行った。以下にその概要を記す。

2. エレクトロニクス材料の局所物性量による材料特性評価

ローレンツ力と拮抗する力が場の量子論において電子テンション密度であることを数値的に実証した。定常電流に対して、ローレンツ力による加速は何らかの力と釣り合っていないとではない。古典的には摩擦力として取り扱われ、量子力学では散乱による状態遷移として定式化されるが、複雑な式になるため結局のところ緩和時間という現象論パラメータにより記述される。本研究ではテンション密度がその拮抗する力であり、状態ベクトルを用いた簡単な計算から知ることができることを数値的に示した。⁽¹⁾

図1がその結果の一例である。この計算は非平衡グリーン関数法を用いてBDTを例として行ったが、そのような多くの仮定に依存した計算であっても、非平衡定常状態における2つの力の釣り合いが確認できることを示した。

次に局所的な電気伝導率とコンダクタンスとの関係を解析する方法の研究を行った。⁽²⁾局所電気伝導率テンソル演算子 $\hat{\sigma}$ は、次のように定義されている。

$$\hat{j}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{ext}(\vec{r})\hat{D}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{ext}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{int}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r}) \quad (1)$$

ここで、 $\hat{j}(\vec{r})$ は電流密度演算子であり、 $\hat{D}(\vec{r})$ は外部電場演算子、 $\hat{E}(\vec{r})$ は電場演算子である。このとき $\hat{E}(\vec{r})$ は $\vec{r}$ における局所誘電率テンソル演算子である。ここで、電流 I とバイアス電圧 V_B によって表現されるコンダクタンス $G=I/V_B$ の関係式

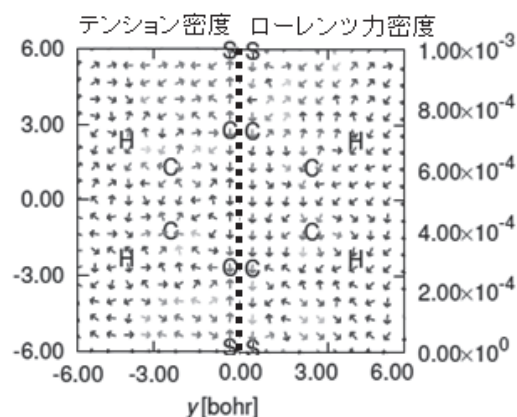


図 1. テンション密度とローレンツ力密度の釣り合い

を出発点として次の2種類の評価方法を提案した。直方体領域中で、外部電場の方向に対する領域の長さを L 、直交する面の面積を S として、(1)式を平均化した式 $I/S = \sigma_{ave} V_B / L$ に対し、 $\langle \hat{\sigma}_{ext}^i(\vec{r}) \rangle$ の平均を考えたもの $\sigma_{ave}^{ij} = 1/V \int_V \sigma_{ext}^{ij}(\vec{r}) d\vec{r}$ と合わせることで導かれるものを **method1** とし、領域の両端を流れる電流の平均を用いて $G = I/V_B$ の関係から計算したものを **method2** とする。

図2は0.5～4.0[V]のバイアス電圧を印加した際のコンダクタンスである。コンダクタンスのバイアス電圧依存性は、定義の違いによる相違がでている。今後も詳しく調べる必要がある。また、この定義では負のコンダクタンスが現れえるのも特徴である。これは分子内の局所的領域では外部電場方向に対して逆の方向へ電子の運動が加速されることがあり得ることに対応している。

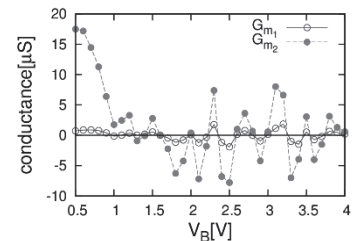


図2. 局所量からのコンダクタンス

3. スピントロニクス材料の局所物性量による材料特性評価に対する基礎研究

場の量子論に基づいて電子スピンに対する局所的な描像を採用し理論的研究を行った。このスピンの局所的描像の理解が将来スピントロニクス材料の新たな特性評価手法の確立につながると考えている。場の量子論の電子スピン角運動量密度演算子の運動方程式では電子スピンの働くトルクは、従来の量子力学のスピントルクと、カイラリティの空間的分布に起因するツェータ力という局所的トルクがある。スピン定常状態では、スピントルクがツェータ力と拮抗することで定常な状態を実現しているという描像が場の量子論によって予言されている。

まず、定常状態の分子内のスピントルクを調べた。⁽²⁾ これまで量子力学で考慮されていなかったツェータ力の効果が、分子内では大きな寄与をもつことを明らかにした。また、空間対称性に関する議論から、ツェータ力のポテンシャルであるツェータポテンシャルの分布は分子の回転対称性と同一対称性を持ち、分子の鏡映面に対して符号が逆転することを示し、ベンゼン分子に対して数値的に実証した。分子軌道ごとの局所物理量の分布から、軌道エネルギーにはほとんど影響を与えない相対論的な相互作用が局所描像に対しては強い影響を与えることを示した。

次に、電子の永久電子双極子モーメント(EDM)の存在下におけるスピンについての理論的研究を行った。⁽³⁾ EDMの観測は時間反転対称性の破れの直接確認に加えて、素粒子の標準模型の拡張理論の検証に重要である。近年は重原子を含む極性分子(YbF, ThO, BaF)が広く用いられており、これら分子内の大きな有効電場は局所的なスピン分布に起因することを明らかにした。さらに、EDMの存在によりスピンの運動方程式に新たな局所的スピントルクが生じることを示した。

また、一般相対性原理に基づく量子スピン渦理論によるスピンホール効果の力学的局所描像についての理論的研究を行った。⁽⁴⁾ スピンの微分で書かれたスピンの渦度は全空間で積分を行うとゼロとなることから、これまで注目されていなかったが、スピン角運動量密度が空間的に分布する局所領域では重要である。この研究ではスピンホール効果を量子スピン渦理論に基づいて新たな描像が得られることを指摘した。そして、非平衡グリーン関数法により、定常電流下における1次元炭素鎖に対して、スピンの局所描像を示した。これにより、バイアス電圧印加後に定常状態に至る過程において、電子は動的運動量に加えてスピン渦度を生じることを示した。

4. まとめ

場の量子論に基づく局所物性量を用いてエレクトロニクス・スピントロニクス材料の材料特性評価法の確立に向けて第一原理計算を用いた理論研究を進めた。ベンゼンジチオール分子を用いて、ローレンツ力と拮抗する力がテンション力であることを示すとともに局所的な電気伝導率と材料全体のコンダクタンスとの関連を明らかにする手法を提案した。スピントロニクス材料に対しては、材料内部のスピントルク分布についての基礎研究を進め、材料の持つ対称性とトルク分布の関係を示すとともに、スピントロニクスで重要なスピンホール効果を新たなスピン渦という描像で理解することが可能であることを示した。

REFERENCES

- (1) H. Nozaki, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- (2) M. Fukuda, K. Soga, M. Senami, A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem., in press.
- (3) M. Fukuda, K. Soga, M. Senami, A. Tachibana, Phys. Rev. A 93, 012518 (2016).
- (4) M. Fukuda, K. Ichikawa, M. Senami, A. Tachibana, AIP Advances 6, 025108 (2016).
- (5) 中西 真, 埜崎 寛雄, 瀬波 大土, 立花 明知, P-21 「局所電気伝導率を用いたコンダクタンス評価方法」, 第21回電子デバイス界面テクノロジー研究会, 2016/1/22, 東レ研修センター(神奈川).

ナノポーラススピネルの室温水溶液合成

北 田 敦*

Room Temperature Hydrosynthesis of Nanoporous Spinel

Atsushi Kitada*

Attempts have been made to obtain a nanoporous spinel have been via room temperature aqueous solution process. A mild oxidation of a lithium titanate spinel LiTi_2O_4 with pure water resulted in the introduction of 67% lithium vacancies and subsequent migration of 28% titanium to 16c octahedral site. Electron diffraction measurements using transmission electron microscopy suggested that vacancy clustering may not take place.

1. 緒言

スピネル酸化物は AB_2O_4 の組成で表され、 A サイトおよび B サイトに様々な元素の組み合わせが可能である。これらは多様な電気磁気物性を示し、磁石材料やリチウムイオン電池材料として実用化されているものもある。電池材料としての機能は A サイトの Li イオンの高い伝導性によるが、その A サイトが欠損した「ナノポーラススピネル」 B_2O_4 (図 1) は、 $B = \text{Mn}$ において報告されている (1)。ナノポーラスマンガンスピネルはまず母体化合物として LiMn_2O_4 スピネルを従来の高温固相反応によって合成したのち、それを $\text{pH} < 2$ の硫酸に浸漬し、脱リチウム化することで得られる。しかし $B = \text{Mn}$ 以外の遷移金属酸化物では報告されておらず、材料探索および機能探索の余地がある。そこで本研究では新しいナノポーラススピネルの合成を、「 B サイトの酸化による A サイトの脱離」というアプローチで、低コストで産業展開が容易な室温水溶液プロセスに特化して試みた。

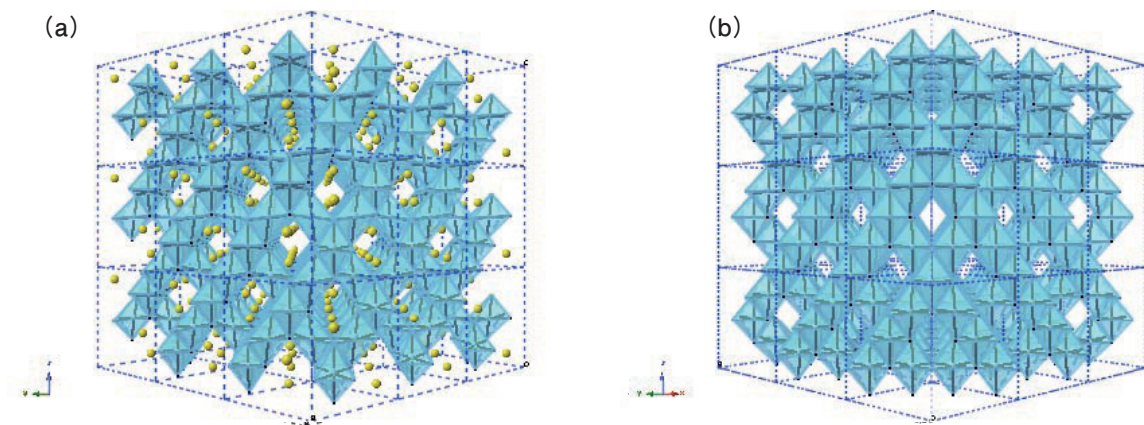


図 1 (a) 通常のスピネル AB_2O_4 および (b) ナノポーラススピネル B_2O_4 の結晶構造。
黄色丸は A サイトカチオンを、水色は BO_6 八面体を表す。

2. 実験方法

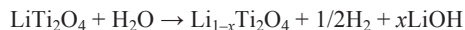
母体化合物として A サイトにイオン電導性の高い Li 、 B サイトに卑な金属である Ti を選択し、 LiTi_2O_4 を合成した。合成は既報の手法を参考にし、 Ti 、 TiO_2 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を化学量論比で混合し、石英管に真空封入したのち 750°C で 1 週間保持することで合成した (2)。

2016年3月8日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

この LiTi_2O_4 を、純水中で 2 週間保持したところ、水素発生と思われる気泡が発生し、溶液が pH12 の強塩基性に変化した。すなわち、



の反応が起こったと考えられる。この試料について粉末 X 線回折測定および透過型電子顕微鏡測定を室温にて行った。同様の浸漬実験を、pH7 緩衝溶液 (NaH_2PO_4 水溶液) および 0.1 M NaOH 水溶液を用いて室温で数日から 1 週間行った。

3. 結果と考察

粉末 X 線回折測定の結果、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ の単相が得られたことがわかった。リチウム量 x は、反応後の水溶液についての ICP 発光分析測定から $x = 0.33$ と決定した。燃焼法による重量分析を行った結果水素は検出されず、Li イオンとプロトンのイオン交換等は起こっていないことも確認した。母体化合物を pH7 緩衝溶液または 0.1 M NaOH 水溶液に室温で 1 週間浸漬した場合、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ のほかに不純物として $\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ が見られ、Na と Li のイオン交換によって構造が不安定化し分解が起こった可能性が示唆された。

通常のスピネル構造における結晶学的サイト (Li が 8a サイト、Ti が 16d サイト、酸素が 32e サイト) を仮定した場合、X 線回折強度比の実験値と計算値が一致しなかった。すなわち Ti 原子について 16d サイトからの移動があることが示唆された。リートベルト解析を行ったところ、格子定数 $a = 0.8261$ nm の立方晶で、Ti のうち 28% が元の 16d サイトから 16c サイトに移動しているという結果が得られた。

この 16c サイトへの移動は通常の AB_2O_4 の組成をもつスピネル化合物では起こらない。なぜなら、16c サイトの最近接イオンが 8a サイト (2 個) であり、カチオン同士の大きな静電反発により 16d のカチオンは 16c のサイトに近づけないためである。しかし、上記の $\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_2\text{O}_4$ のように 8a サイトに欠損が生じたことで静電反発が弱まる。またスピネル構造において、酸素の立方最密充填レイヤーの間にある 16d サイトの Ti 原子は 3:1 の割合で交互に積層しているが、 $\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_2\text{O}_4$ では 16d サイトに一部が移動することで積層方向の原子比は 0.61:0.39 となり、均等配列に近づいている。リチウムが完全に欠損した場合の多形構造であるアナターゼ型二酸化チタンも酸素原子が立方最密充填構造をとって積層しているが、積層方向の Ti 原子の比率は 1:1 と均等である。よって、Li 欠損の導入による Ti 原子の移動が起こったと結論した。

リチウム空孔のクラスタリングの可能性について検証するため、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた電子線回折測定を室温にて行った。もしクラスタリングが存在する場合、短距離秩序の形成に伴うストリークが回折スポット付近に観測されるはずである。しかし図 2 に示すように、回折図形はリートベルト解析の結果から計算された図形と一致し、ストリークは観測されなかった。このようにクラスタリングを示す証拠は今回得られなかったが、再度検証が必要である。

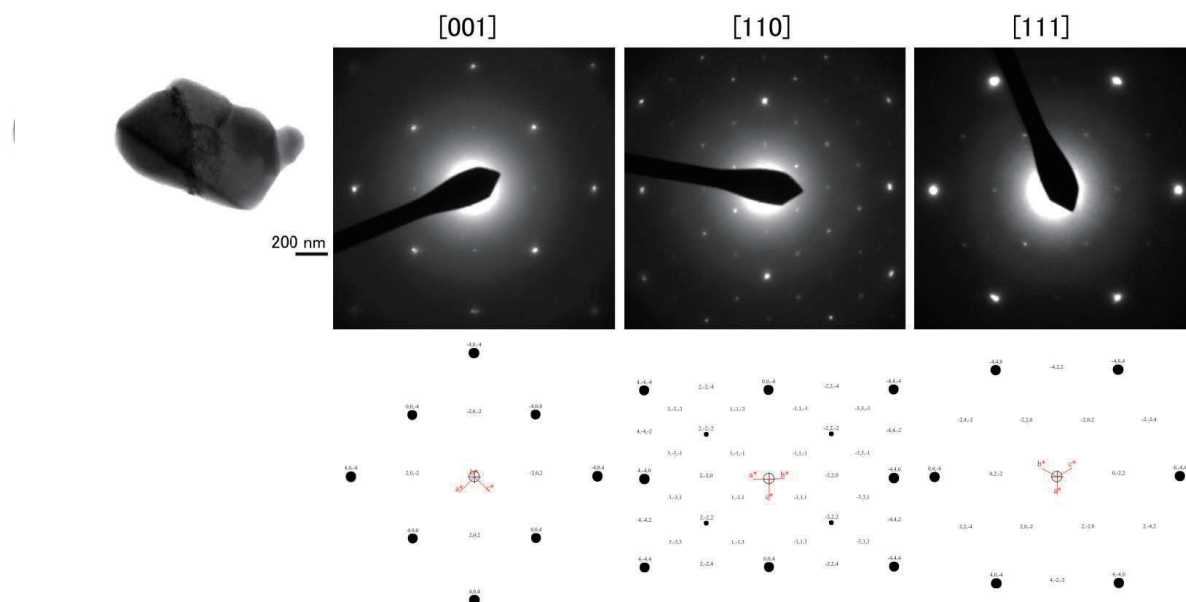


図2 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ の TEM 観察試料の実体像、および [001], [110], [111] 方向の電子線回折像

REFERENCES

- (1) J. C. Hunter, J. Solid State Chem., **39**, 142 (1981).
- (2) Y. Ueda, T. Tanaka, K. Kosuge, M. Ishikawa and H. Yasuoka, J. Solid State Chem., **77**, 401 (1988).

蓄電池・燃料電池を活用したマルチエネルギー マネジメントの研究開発

薄 良 彦*

Research on Multi-Energy Management Using Battery and Fuel Cell

Yoshihiko Susuki*

This research aimed to develop methodology and tool for designing the system for managing multiple types of energy using battery and fuel cell. For a prototype residential power system with battery, we synthesized a mode switching law for leveling of output power of the system to its outside (commercial distribution grid) from a set of linear temporal logics representing specifications for dynamic operations of power apparatuses. The effectiveness of the synthesized switching law was established with a laboratory simulator and a mathematical model. Also, we developed a mathematical model for dynamic operation of a commercial fuel cell using input-output data measured experimentally, which would be used for designing a system for managing the three-types of energy---electricity, heat, and hydrogen---in a single residential household with battery and fuel cell.

1. 住宅内エネルギーマネジメントのための制御アルゴリズムの構築と検証

本研究では、蓄電池・燃料電池を活用した住宅内エネルギーマネジメントのための制御アルゴリズムを提案し、リチウムイオン組電池を含む実機シミュレータならびに数式モデルを用いて、提案制御アルゴリズムの有効性検証ならびに性能評価を行った。

近年、太陽光 (PV) に代表される分散型電源の出力電力平準化への蓄電池の活用が検討されている。このような蓄電池の活用技術は分散型電源と既存系統との調和という観点で現在必要とされている。現状において、再生可能エネルギーに由来する分散電源として住宅向け PV パネルが主流である。PV パネルが導入された住宅内電力システムは小規模であることから、天候に伴う PV 出力の変動に加えて、居住者の行動に伴う電力消費の変動が電力システムの動作に直接影響を与える。よって、天候や居住者行動といった電力システムを取り巻く物理的環境の変化を前提に、これに柔軟に対応可能なエネルギーマネジメントの確立が必要とされる。本研究では、航空機内電力システムに適用されたモードスイッチング制御器の設計方法 (1) に着目し、この方法に基づいて出力電力平準化という住宅内電力システムの制御目的に対してモードスイッチング制御器を設計した (2, 3, 4)。

図 1 に本研究で対象とした住宅内電力システムの構成を文献 (2) から転載示す。ここでの制御目的は、住宅内電力システムの既存系統への出力電力 P_0 を一定目標値に追従させることにある。図中の赤枠で示された PV アレイ及び負荷機器は、出力 (入力) の変動予測が困難である。一方、青枠で示された蓄電池、パワーコンディショナ (PCS)、及び電気自動車 (EV) を想定した負荷機器は、出力の制御が可能な電力機器であり、以下で可制御機器と呼ぶ。本研究では、出力平準化という制御目的の達成に向けて、PV アレイ及び負荷機器の出力 (入力) 変動に応じて可制御機器群の運用方策 (以下、運用モードと呼ぶ) をリアクティブに切り替える制御器を設計した。この設計は文献 (1) の方法に基づき、制御目的の

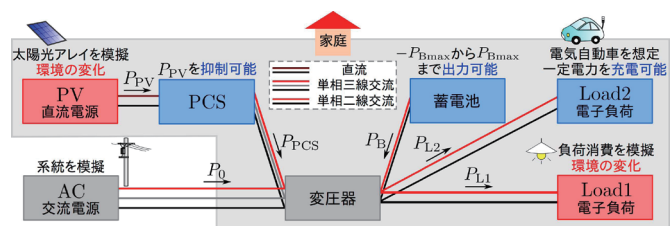


図 1. 蓄電池を含む住宅内電力システムの構成。文献 (2) より転載。

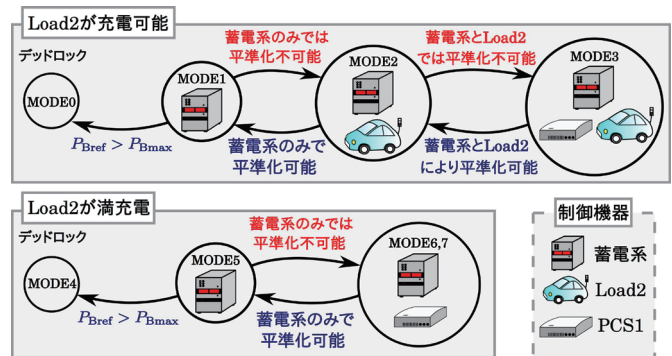


図 2. モードスイッチング制御の概要。文献 (2) より転載。

2016年2月17日 受理

*豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科電気工学専攻

達成ならびに安全性確保のために要求される各機器の動作仕様を線形時相論理 (Linear Temporal Logic: LTL) により記述した上で, LTL から運用モードの切り替えルールを自動生成する. この自動生成された切り替えルールをモードスイッチング制御器として実装することにより, 各可制御機器の動作仕様を満足する (即ち, 安全性も含めて動作を厳密に保証する) 制御器を設計できる. 図 2 に本研究で設計したモードスイッチング制御の概略を文献 (2) から転載示す. なお, 本制御器は燃料電池を含む住宅内エネルギーシステムに対しても設計可能であり, 本研究の目的にあるマルチエネルギーマネジメントの制御アルゴリズムとして活用できる.

本研究では, 上記設計したモードスイッチング制御の有効性検証ならびに性能評価を行った. 図 3 に実機による有効性検証に用いた研究室内シミュレータの外観を文献 (3) から転載示す. PV アレイを模擬する直流電源 (PV), 既存系統を模擬する交流電源 (AC), 住宅内の負荷機器を模擬する電子負荷 (Load1 及び Load2), リチウムイオン組電池 (Storage) などから本シミュレータは構成されている. 図 4 にモードスイッチング制御の実験例を文献 (3) から転載示す. PV アレイの出力電力 P_{PV} や負荷消費電力 P_{L1} の変動に応じて, 動作仕様に従い蓄電池の充電電力が調整されるとともに, 運用モード (MODE) が変化することにより, 出力電力 P_0 が目標値の 0.7kW 付近に維持されている. また, 図 1 の住宅内電力システムの有効電力の時間応答を表す数式モデルを導出し, モードスイッチング制御の性能評価を数値的に行った (4).

2. マルチエネルギーマネジメントに向けた燃料電池のモデリング

さらに, 燃料電池を活用した電気・熱・水素エネルギーのマネジメントのために, 本研究では燃料電池の動特性のモデリングを行った. 燃料電池の実機から得た燃料流量, 電気出力, 熱出力などのデータに基づいて, 実測データに内在する動特性の数式モデルを同定した. データの利用に関わる秘密保持規定より, 本報告に数式モデルの詳細を掲載することは叶わないが, 得られた成果を外部発表すべく現在調整を進めている. この数式モデルを図 3 の研究室内シミュレータならびに前節の最後に述べた数式モデルに組み込むことにより, 蓄電池・燃料電池を活用した住宅内マルチエネルギーシステムのモードスイッチング制御器の実機実験及び性能評価が可能となった.

REFERENCES

- (1) H. Xu, Design, specification, and synthesis of aircraft electric power systems control logic, California Institute of Technology, PhD Dissertation, 2013.
- (2) 齋藤司, 薄良彦, 引原陸士, 家庭内電力システムのモードスイッチング制御に関する実験的検討, 平成 27 年電気学会産業応用部門大会講演集, 2015 年 9 月.
- (3) ---, 家庭内電力システムの出力平準化のためのモードスイッチング制御の実機実験, 第 58 回自動制御連合講演会講演集, 2015 年 11 月.
- (4) ---, 家庭内電力システムの出力平準化のためのモードスイッチング制御: 実機実験と性能評価 (仮題: 学術論文として準備中).



図 3. 蓄電池によるモードスイッチング制御の実験的検証に向けた研究室内シミュレータの外観. 文献 (3) より転載.

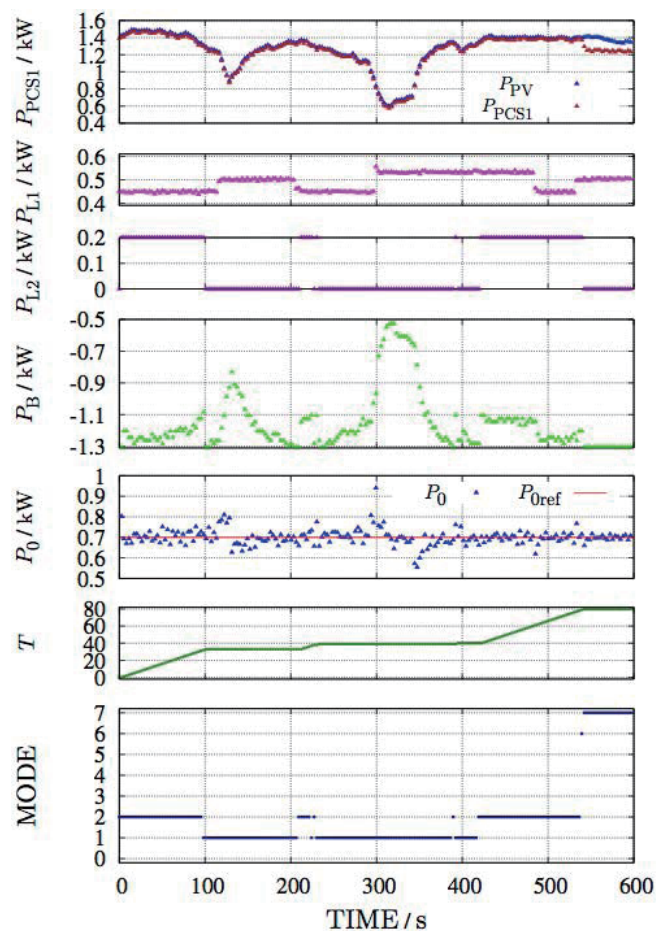


図 4. 蓄電池によるモードスイッチング制御の実験結果の一例. 文献 (3) より転載.

環化付加による 1,5-ベンゾチアゼピンの迅速不斉構築

浅野 圭 佑*

Facile Asymmetric Construction of 1,5-Benzothiazepines via Net Cycloadditions

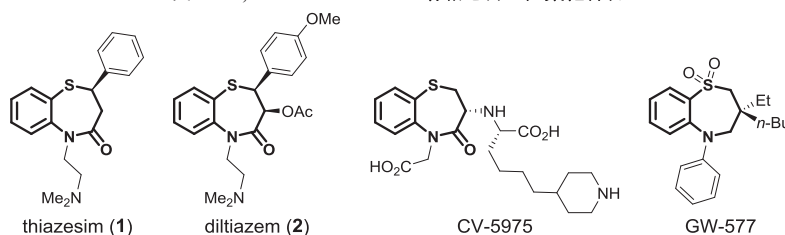
Keisuke Asano*

1,5-Benzothiazepines are representative candidates of pharmaceuticals. Thus, it is of significance to develop a facile method to construct such derivatives enantioselectively. In this context, a cycloaddition approach is desirable. In this study, we accomplished highly enantioselective synthesis of 1,5-benzothiazepines via organocatalytic net cycloadditions. This method allows for the synthesis of 1,5-benzothiazepines with various substitution patterns; this protocol would be useful for a library construction of 1,5-benzothiazepines for drug discovery.

1. 緒言

1,5-ベンゾチアゼピンは抗うつ剤や狭心症薬として有名で、医薬品候補の代表格である (図 1). 中でも、今や世界 100 カ国以上で利用されているジルチアゼム (2, ヘルベッサ[®]) は、日本で開発され世界的に有名になった初めてのくすりと言われる日本にゆかりの深い医薬品である. またジルチアゼムは、ランダムスクリーニングの過程で本来抗うつ薬の探索研究をする目的で合成された化合物にカルシウム拮抗作用が見つかり、結果的に抗狭心症薬、降圧剤として開発された経緯があり、迅速で幅広い誘導体合成に基づくハイスループットスクリーニングから新たな医薬品が誕生する可能性は高い. すなわち、多様な 1,5-ベンゾチアゼピンの迅速不斉構築法は医薬品開発を支える重要な技術になる. そこで本研究では、迅速な医薬品探索につながる基盤技術を確立すべく、1,5-ベンゾチアゼピン類を環化付加により位置・立体選択的に合成できる手法の開発を行った.

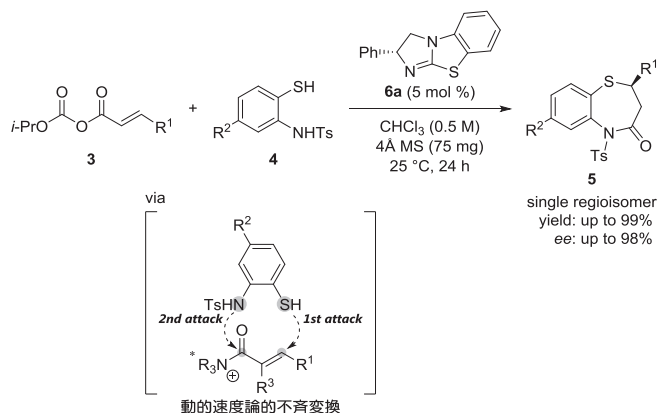
図 1. 1,5-ベンゾチアゼピン骨格を持つ医薬化合物



2. β -一置換ベンゾチアゼピンの合成¹

我々は本研究に着手するまでに既に、 α , β -不飽和アシルアンモニウム中間体を利用した不斉合成反応の研究を行っていた. この中で、 α , β -不飽和アシルアンモニウム中間体が 2 種のヘテロ原子求核剤と逐次的に反応できること、また β 位では硫黄原子を優先的に捕捉することを見いだしていた². そこで、有機触媒により発生させた同中間体を 2-アミノチオフェノールと反応させることで、1,5-ベンゾチアゼピンを形式的環化付加により合成する反応を設計した. まずはカルボニル基の β 位に置換基を持つ基質 3 と触媒 6a を用いて反応を行ったところ、完全な位置選択性と高いエナンチオ選択性で対応する 1,5-ベンゾチアゼピン 5 が得られた (図 2). 適用範囲は

図 2. β -一置換ベンゾチアゼピンの不斉合成



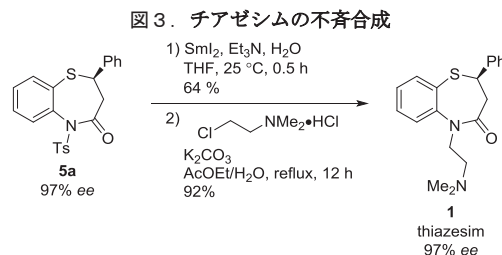
2016年3月10日 受理

*豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

単な変換をすることで、抗うつ剤として知られるチアゼシム (1) の不斉合成も行った (図 3)。

反応機構の解析により、エナンチオ選択性の決定段階はマイケル付加反応の後、アミド結合を形成しながら環化をする段階であることが明らかになった。すなわち硫黄のマイケル付加反応には可逆性があり、これを利用した動的速度論的不斉変換³によりエナンチオ選択性が決定されていることが分かった。



3. α -置換ベンゾチアゼピン, α, β -トランス二置換ベンゾチアゼピンの合成⁴

上記の 2 で述べたように、本手法では動的速度論的不斉変換によりエナンチオ選択性が決定される。そこでこれを利用して、 α -置換体の合成に研究をさらに展開した。すなわち、この場合マイケル付加反応により β 位には不斉炭素を生じないが、その後の環化の段階が立体選択性には重要なので、この置換形式の合成にも適用できると考えた (図 4)。実際に反応はエナンチオ選択的に進行し、最適化した基質 7 と触媒 6b を用いることにより、対応する 1,5-ベンゾチアゼピン 8 が高エナンチオ選択的に得られた (図 5)。なお、ここでも位置異性体の副生は全く見られなかった。この反応も適用範囲は広く、幅広い誘導体の合成を可能にしている。また、同様の条件のもと触媒 6c を用いれば、 α 位と β 位にひとつずつ置換基を持った基質 9 からの反応により、 α, β -トランス二置換ベンゾチアゼピン 10 を単一のジアステレオマーで高エナンチオ選択的に合成することもできた (図 6)。

図 4. 動的速度論的不斉変換による α -置換体の不斉合成

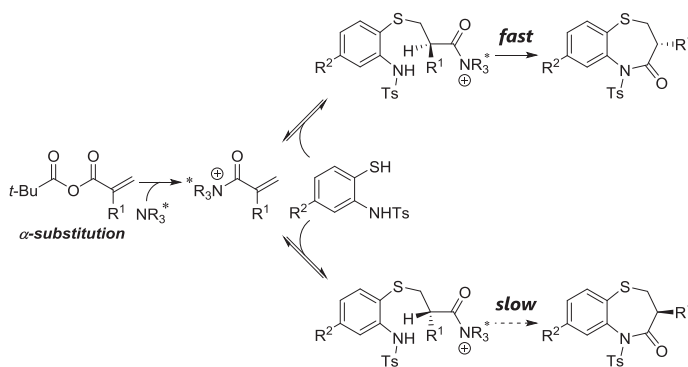


図 5. α -置換ベンゾチアゼピンの不斉合成

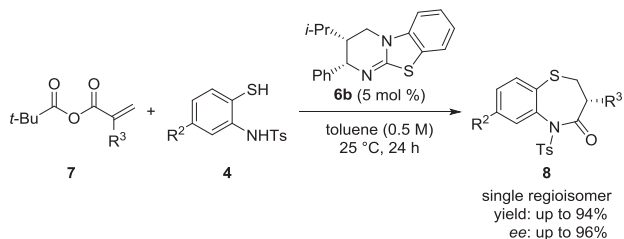
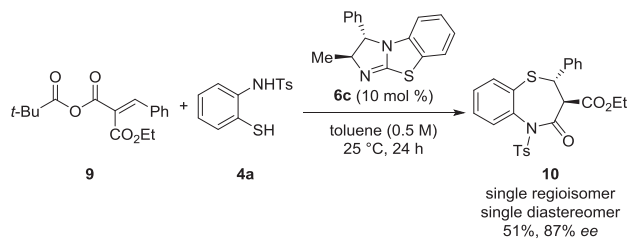


図 6. α, β -トランス二置換ベンゾチアゼピンの不斉合成



4. 結言

以上のように、 α, β -不飽和アシルアンモニウム中間体を經由する動的速度論的不斉変換を利用することで、様々な置換形式の光学活性 1,5-ベンゾチアゼピンを形式的環化付加により位置・立体選択的に合成できる手法を開発した。本手法によりこれらの誘導体の迅速なライブラリー構築が実現できるため、医薬品探索の研究を加速させられると期待できる。しかし、ジルチアゼム (2) に見られるような α, β -シス二置換ベンゾチアゼピンの環化付加合成はまだ達成できていない。医薬品として非常に有望なこの置換形式の合成が次の課題である。

最後になりましたが、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ます。この紙面をお借りいたしまして、心より感謝を申し上げます。

REFERENCES

- (1) Fukata, Y.; Asano, K.; Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5320.
- (2) Fukata, Y.; Okamura, T.; Asano, K.; Matsubara, S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2184.
- (3) Trost, B. M.; Bunt, R. C.; Lemoine, R. C.; Calkins, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5968.
- (4) Fukata, Y.; Asano, K.; Matsubara, S. *submitted for publication*.

有機ケイ素ヘテロ環化合物を用いた触媒特性に優れる 卑金属ナノ構造材料の創出

劔 隼 人*

Generation of base-metal nano-particle catalysts by using organosilicon-based reductants

Hayato Tsurugi*

Nanoparticles (NPs) of transition metals are unique and versatile catalysts that have attracted special interest because of their boundary and bilateral nature between homo- and heterogeneous catalysts, and their application for many organic transformations. Notably, NPs of noble transition metals such as Pd, Au, and Rh NPs catalyze several C-C bond forming reactions; however, NPs of base metals have been less investigated due to their relatively larger particle size, smaller surface area and sensitivity to oxidation damage. Herein, we found that organosilicon reductant, 1,4-is(trimethylsilyl)-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dihydropyrazine (Me₄-BTDP), served as unique salt-free and mild reductant of base metal complexes, such as Cu(II), Ni(II), Co(II), and Fe(II), to produce the corresponding metallic particles. Among them, we found that Ni NPs derived from the reduction of Ni(acac)₂ by Me₄-BTDP were highly active catalysts for reductive C-C coupling reactions, such as Ullmann coupling and arylation of arylaldehyde, in the presence of an excess amount of Me₄-BTDP.

1. はじめに

近年、数個～数十個の金属から形成される金属ナノ粒子が従来の均一系・不均一系触媒に代わる新しい触媒系として注目されており、貴金属については数ナノメートルの金属粒子がさまざまな触媒のカップリング反応に対して高い触媒活性を示すことが知られている。一方、入手容易な卑金属錯体はナノ粒子の酸化耐性が低いことから、貴金属ナノ粒子と比較して有機合成反応触媒としての応用が大きく遅れているのが実情である。今回、ナノ粒子合成においてわれわれが最近開発した有機ケイ素化合物を用いてニッケル錯体を還元することで、触媒活性を示す「非晶質性」ニッケルナノ粒子の合成に成功した。また、各種基質・配位子を用いてカップリング反応を行う事で触媒活性の発現機構を解明した¹⁾。

2. 芳香族ハロゲン化物を基質とした還元的カップリング反応

ゼロ価金属錯体や金属粉末を用いた芳香族ハロゲン化物を原料とする還元的カップリング反応は、非常に強力な炭素-炭素結合形成反応の一つである。この反応では、ゼロ価の金属が触媒として作用して生成物を与える一方、ハロゲンに由来する金属塩を副生するため反応系が不均一となり、触媒活性が低下することが従来から問題となっている。われわれはこれまでに、金属塩を副生を抑制可能な還元剤として有機ケイ素化合物を開発し、触媒反応への応用に関する研究を進めてきた²⁾。その過程で、ニッケル錯体を用いた還元的カップリング反応に応用したところ、高収率で対応するカップリング生成物が得られることを見出した(図1)。興味深いことに、ニッケル錯体以外を触媒として用いた場合には低収率にとどまる、もしくは反応が進行しない、など、ニッケル錯体に特異的な反応であることが分かった。

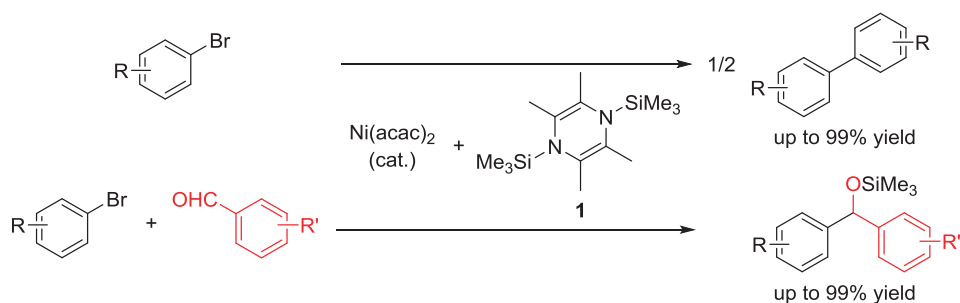


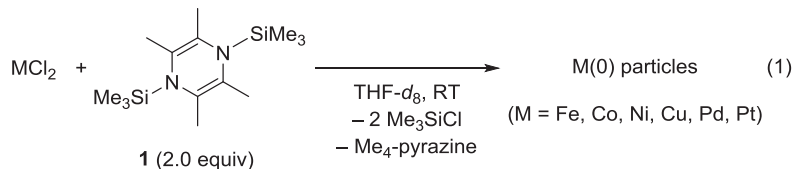
図1. 有機ケイ素化合物を還元剤としたニッケル触媒による還元的カップリング反応

2016年3月10日 受理

*豊田理研スカラー

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

有機ケイ素化合物が還元剤として効率的に作用することから、一般に還元的カップリング反応の触媒として用いられる種々の後周期遷移金属錯体との反応を行ったところ、いずれの場合にも還元反応の進行による金属ナノ粒子の形成が確認された(式1)。そこで、触媒活性を示したニッケルナノ粒子に関してさらなる解析を行ったところ、通常の金属ナノ粒子と異なり、「非晶質性」ナノ粒子であることが明らかとなった。ニッケルナノ粒子の合成に関しては過去にも多数の報告例がある一方、それらの手法で得られるナノ粒子はいずれも結晶性を示すとともに還元的カップリング反応には触媒特性を示さないことから、有機ケイ素化合物を用いた還元反応が特異的に触媒活性を発現するニッケルナノ粒子を与えることが分かった。



3. 「非晶質性」ニッケルナノ粒子における触媒活性の発現機構

前項目に記載の通り、「非晶質性」ニッケルナノ粒子は還元的カップリング反応に活性を示すことから、触媒活性の発現機構の検証として種々の芳香族ハロゲン化合物を基質とした Ullmann カップリング反応を行った。その結果、芳香族ヨウ化物や芳香族臭素化物は触媒活性を示す一方、芳香族塩化物を基質とした場合には全く活性を示さないことが分かった。一方、単離した「非晶質性」ニッケルナノ粒子に対して配位子の添加効果を検討した結果、4,4'-ジ(tert-ブチル)ピピリジルを加えることで芳香族塩化物においても触媒反応が進行することを見出した。同様の現象は「結晶性」ナノ粒子を用いた場合には確認されない。このように、「非晶質性」ニッケルナノ粒子を触媒とした反応において配位子の顕著な添加効果が見られることから、「非晶質性」ニッケルナノ粒子から反応活性なゼロ価ニッケル種が放出されることで基質と反応し、特に、4,4'-ジ(tert-ブチル)ピピリジルを添加した場合にはゼロ価ニッケル種と反応して高活性なニッケル錯体が形成し、芳香族塩化物を基質とした場合においてもカップリング反応が進行するものと考えている(図2)。一方、「結晶性」ニッケルナノ粒子を用いた場合には、その高い結晶性に由来してゼロ価ニッケル種の放出が無く、触媒活性を全く示さない。このように、「非晶質性」に由来してナノ粒子が活性化学種の reservoir としての作用し、効率的に触媒反応を進行させることを初めて明らかとした。

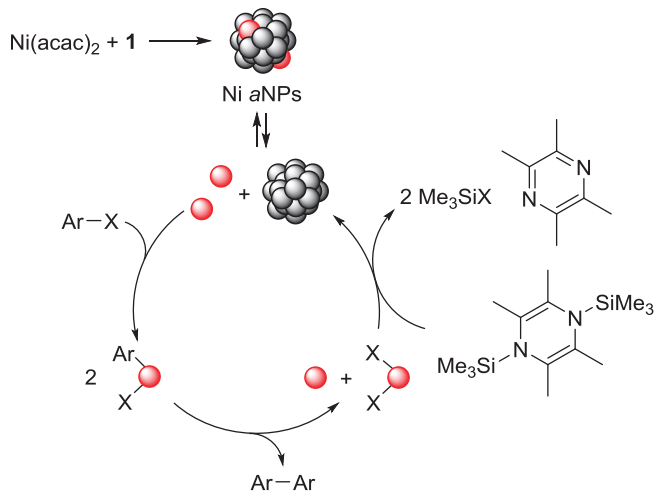


図2. 「非晶質性」ニッケルナノ粒子による触媒活性の発現機構

4. 今後の展望

有機ケイ素還元剤を用いた金属錯体の還元法の中でも、特に卑金属に着目して触媒活性を検討する中で「非晶質性」を示すニッケルナノ粒子の生成と特異的な触媒機能発現を見出した。ニッケルナノ粒子自体が触媒活性を示す化学種の可逆的な放出と吸蔵を繰り返すことで触媒活性を発現する本触媒系は、卑金属ナノ粒子触媒の新しい設計指針となる非常に興味深い成果であると考えている。このように、還元方法によりナノ粒子の結晶性を巧みに制御することで、従来とは大きく異なる反応性を発現する新規ナノ触媒の開発が可能になると期待している。

5. 謝辞

本報告書に記載の研究は大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻真島研究室で行われたものであり、本研究に関してご指導くださいました基礎工学研究科真島和志教授にこの場を借りて御礼申し上げます。さらに、ナノ粒子の物性解明に関してご助言、ご指導頂きました産業技術総合研究所の佐藤一彦博士、清水禎樹博士、田中真司博士に篤く御礼申し上げます。また、本研究を援助していただいた(公財)豊田理化学研究所に感謝申し上げます。

REFERENCES

- (1) H. Tsurugi, K. Mashima *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *127*, 14437–14441.
- (2) H. Tsurugi, K. Mashima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5161–5170.

外場により on/off の制御可能な 単一分子電気伝導体の理論設計

北 河 康 隆*

Theoretical design of single molecular switch by external field

Yasutaka Kitagawa*

In recent years, the research of single-molecule conductance has attracted a great deal of attention since it gives promising candidates for an essential component of future molecular quantum devices, namely “molecular wire” or “nano wire”. In addition, if the conductivity can be changed by the external field, there is a possibility of the single molecular switch. In this research, the electronic conductivities of several molecules that have open-shell electronic structures are examined, and the possibility of switching behavior is discussed.

1. 研究の背景と目的

近年のナノリソグラフィーの発達、非常にミクロな集積回路の作成に多大な貢献を行った。実際、インテルの Ivy Bridge は 22nm 技術という微細加工技術を用いたものである。他方、リーク電流によるロスや微細加工技術の限界といった、トップダウンアプローチの限界も見え始めている。そのような中、さらなる集積回路の微細化として、1 分子を 1 素子として使用する、ボトムアップ的なアプローチの確立が急務の課題となっている。これら分子デバイスを使用し電気回路を作成する、つまりナノサーキットを作成するならば、分子によるワイヤー、スイッチ、コンデンサ、バッテリーなど様々なものが必要となるが、もっとも重要となるのはスイッチとワイヤーである。より効率よく電子を伝達し、かつ的確に on/off を切り替えることがナノサーキットの必須の条件となる。他方、申請者らはこれまでに、フロンティア軌道が擬縮退し局在スピンの出現する系（開殻分子系）の磁性と伝導性を量子化学計算に基づきシミュレーションするスキームを確立し、実験結果を再現することに成功した。^(1,2) さらにごく最近、分子の僅かな電子状態の違いにより、伝導度が大きく変化することを発見した。⁽²⁾ 申請者はこの結果より、外場により on/off 制御できる単一分子電気伝導体の着想を得た。分子ワイヤーとしてはこれまでもカーボンナノチューブや 1 次元錯体など様々なものが提案されている。しかし、もし外部磁場や電場で電気伝導性を制御できる 1 次元分子が存在するならば、導線とスイッチを兼任できる。外場の刺激に伴う物性変化を用いたデバイス作成の試みは古くからある。しかしながら、分子ワイヤーとスイッチを同一の分子で行う試みはまだない。そこで本研究では、量子化学計算により、効率的なスイッチ機能を有する伝導分子を設計することを目的とした。本研究では具体的な対象として、外場の影響を受けやすい、フロンティア軌道の擬縮退した 1 次元多核遷移金属錯体と、ポリアセンに着目した。

2. 1 次元金属錯体を用いた分子設計

まず、1 次元多核遷移金属錯体の結果から述べる。本研究では、1 次元錯体として台湾大学の Peng らのグループによって合成・物性測定の結果がなされている Ni 錯体を取り上げた（図 1）。この錯体は、両端の Ni イオン上に局在したスピンがあり磁気的性質を有するが、その磁性や伝導性が実験によって実際に測定されている唯一の 1 次元錯体である。本錯体を電極に結合した構造を構築し、まず電子状態を DFT 計算で求め、その分子軌道や軌道エネルギーから伝導性を計算した。錯体の構造としては X 線構造解析の座標を使用した。

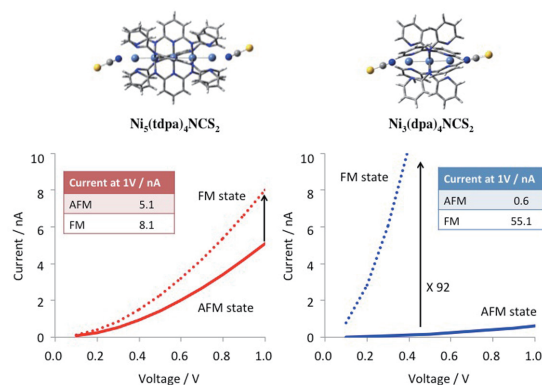


図 1. 計算した Ni 錯体と得られた I-V 曲線

2016年3月2日 受理

*豊田理研スカラー

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域

金電極は Au dimer で近似し、NCS 配位子が Au(111) 面の bridge site に結合していると仮定した。汎関数としては B3LYP を使用し、基底関数は Ni イオンには MIDI+p を、NCS 配位子には 6-31+G* を、そして他の原子には 6-31G を使用した。開殻電子状態の考慮のためにスピン非制限 (U) 計算を使用した。DFT 計算には Gaussian09 を、伝導性の算出には独自開発したプログラムを使用した。まず、計算によって得られた Ni 3 核および 5 核錯体の I - V 曲線を図 1 に示した。基底状態である反強磁性的相互作用 (AFM) 状態において、5 核錯体の 1V での電流は 5nA 程度となったが、これは実験値 (8nA) と半定量的に一致した。他方、強磁性的相互作用 (FM) 状態においても同様に伝導性を調べたところ、AFM 状態に比べ 5 核錯体では約 1.6 倍とより高い値を示した。さらに 3 核錯体では FM 状態は AFM 状態に比べ約 90 倍も高い伝導性を示すことが明らかとなった。分子軌道を解析したところ、伝導性に寄与している軌道は主に σ 型の軌道と、硫黄と金電極の接合部に局在した軌道であることが明らかになった。特に、電極との接合部の分子軌道は、AFM 状態では NCS-Au 部分に局在しているが、FM 状態では非局在化し、そのために伝導性が異なることが明らかになった。また、3 核錯体では、非常に高い対称性のために、軌道が擬縮退しやすくなり、AFM 状態では軌道がより局在しているためであることも示唆された。以上の結果から、外部磁場でスピン状態を変化させることによる、スイッチング素子の可能性を提案することができた。これらの成果は分子科学討論会で口頭発表を行い、また現在論文を執筆中である。

3. ポリアセンを用いた分子設計

次に対象系として、やはり擬縮退した軌道を有し、より現実に近い物質という点からポリアセンに着目し、両端にチオール基を配し、金クラスター電極に接合させたモデルを構築した (図 2)。ポリアセンは六員環数が 3, 6, 9, 12 のものを対象とし、それぞれ RB3LYP/6-31G* で構造最適化した。上記の系と同様、接合は金(111)表面の bridge site を仮定した。電子状態計算は LC-UBLYP 法を用い、基底関数として 6-31G*(C, H), 6-31+G*(S), LANL2DZ(Au) を採用した。まず、ポリアセン単体の電子状態を計算したところ、ポリアセンの鎖長が伸びるにつれ HOMO-LUMO gap が減少し、短軸方向にスピン分極を起こすことが明らかになった。一般的に分子内の電子の透過確率 T は

$\exp(-\beta R)$ に従う形で極板間距離 R に依存して減衰することが知られているが、これを対象系に対して適用すると、*trans* 型に電極を配置したモデルでは

$\beta=0.68$ となり、他方 *cis* 型では $\beta=0.20$ となった。これは、それぞれ一般的な alkene、 π 共役系に対応する値である。ついで、これらのモデルに約 1.0×10^9 V/m 程度の外部電場 (F) を与えた。すると *trans* 型では $\beta=0.48$ に、*cis*-type では $\beta=0.18$ となり、*cis* 型に比べて外場に対する応答が大きいことが明らかになった。つまり、*trans* 型では外部電場により、伝導特性をよく変化させ得ることを示している。これは、*trans* 型ではポリアセンのスピン分極により、左右両末端サイトに局在していた電子分布が、外場により非局在化する傾向にあるのに対し、*cis* 型ではもともと非局在した電子分布を持つため、外場による影響が小さいためと考えられる。これらの結果は、ポリアセンの単分子電気伝導の外場制御の可能性を示唆するものと考えられる。これらの結果は分子科学討論会での口頭発表を行い、現在論文を執筆中である。⁽⁴⁾

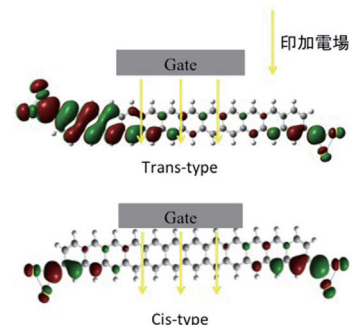


図 2. *trans* 型と *cis* 型の電場印加時の分子軌道

4. まとめ

以上のように、本研究では、外場により電気伝導度の on/off の制御可能な単分子スイッチの理論設計を目指し、基礎的な視点から構造、電子状態そして電気伝導度の関係性を明らかにすることに成功した。特に、擬縮退した軌道を有する 1 次元金属錯体とポリアセンを具体的対象系とし、磁場や電場により、どのように伝導度に変化するかを実際にシミュレーションにより予測することにより議論した。その結果、1 次元錯体では磁場によりスピン状態を変化させることにより、劇的に伝導性を変化させることができることが明らかになった。他方、ポリアセンにおいても電場によりスピン分極を変化させ、伝導性を変化させ得ることが示された。これらの結果は、単分子素子への設計指針として大変有効になると考えられる。また、本稿では頁数のため述べなかったが、光による物性の変化の可能性の議論も行い論文にて発表した。⁽⁵⁾

REFERENCES

- (1) Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, K. Yamaguchi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, *84*, 366-375.
- (2) Y. Kitagawa, T. Matsui, Y. Nakanishi, Y. Shigeta, K. Yamaguchi et al., *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 16200 - 16208.
- (3) 北河康隆, 竹林拓 他, 分子科学討論会, 口頭発表 (1B14), 2015 年 9 月 16 日, 東工大; 論文執筆中.
- (4) 竹林拓, 北河康隆 他, 分子科学討論会, 口頭発表 (4E14), 2015 年 9 月 19 日, 東工大; 論文執筆中.
- (5) Y. Kitagawa, M. Asaoka, et al., *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 771-779.

オイラー・ラグランジュ連携型物理シミュレーションに基づく機能構造の創成設計

山 崎 慎太郎*

Creative Design of Functional Structures Using Numerical Computation Based on Eulerian and Lagrangian Methods

Shintaro Yamasaki*

In this research, we propose a new creative design method for three-dimensional functional structures on the basis of structural optimization by incorporating Eulerian and Lagrangian methods. Here, the main difficulty of this research is how generate three-dimensional Lagrangian meshes while keeping the mesh quality. This issue is resolved by constructing some numerical methods, and as a result, the basic framework is established. The established framework will be applied various structural design problems which are valuable in the engineering viewpoint.

1. 研究の背景

従来にない画期的な機能や性能を有する構造を創成設計するアプローチとして、数理的根拠に基づく構造最適化法が近年盛んに研究されている。構造最適化により創成された機能構造の例としては、文献⁽¹⁾に挙げられている、マクロスケールでポアソン比が負になる機能構造や、同じくマクロスケールで線膨張係数が負になる機能構造がある。これらはいずれも、構造設計問題を材料配置問題に置き換え、マクロスケールでのポアソン比あるいは線膨張係数を最小化すべき目的関数として定式化し、定式化された材料配置問題を数理計画法を用いて解くことで得られたものである。このように、数理的根拠に基づく構造最適化法は、従来にない画期的な機能や性能を有する構造を創出できる可能性をもつ。

構造最適化により創成設計を行うために、密度法に基づくトポロジー最適化法⁽²⁾がよく用いられるが、この方法は、構造物表面に明示的に境界条件が与えられない（言い換えると、構造物表面に法線微分がゼロとなるノイマン境界条件が与えられる）構造設計問題には適しているものの、それ以外の構造設計問題への適用には本質的に大きな困難を伴う。例えば、電極間に働く静電引力により駆動する静電駆動型 MEMS や、回転子に生じる電磁力によりトルクを得て回転運動を行うモーターなど、電磁気学的な力を機械運動に変換する装置の構造最適設計では、構造物表面に電磁気学的な力が明示的に与えられるため、密度法に基づくトポロジー最適化の適用は困難である。

上述の問題を抜本的に解決する方法として、著者らは、境界追跡型レベルセットトポロジー最適化法⁽³⁾⁽⁴⁾を提案している。これは、オイラー記述に基づくオイラーメッシュを用いて明確に構造境界を表現し、その構造境界に適合するラグランジュメッシュを生成し、ラグランジュメッシュと有限要素法を用いて物理特性の評価を行う構造最適化法である。ここで重要なのは、オイラーメッシュとラグランジュメッシュを組み合わせることにより、構造物表面における任意の境界条件の取り扱いが可能となったという点である。境界追跡型レベルセットトポロジー最適化は、静電駆動型 MEMS 設計問題や金属導波管設計問題、光透過フィルター設計問題等、幾つかの先進的な機能構造物の設計問題に適用されている。しかしながら、現在までに発表されている適用事例は、専ら 2 次元問題を対象とするに留まり、そのままでは実際の製品設計への展開は難しい。

2. 研究の目的

上述の研究背景に対し、本研究では、これまでの境界追跡型レベルセットトポロジー最適化法の研究で得られた知見を基に、3 次元のオイラーメッシュとラグランジュメッシュを連携させて物理特性評価を行う構造最適化法を構築する。なお、本研究では基礎的な方法論の確立に主眼におき、確立された方法論を基に静電駆動型 MEMS やモーターの構造設計へ展開する応用研究は今後の課題としたい。

2016年3月7日 受理

*豊田理研スカラー

大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻

3. 研究成果

「研究の目的」で述べたとおり、本研究では、今までに得られた境界追跡型レベルセットボロジー最適化法の知見を基に、3次元のオイラーメッシュとラグランジュメッシュを連携させて物理特性評価を行う構造最適化法を構築する。2次元のオイラーメッシュとラグランジュメッシュを連携させて物理特性を評価することに関しては、既存の研究⁽³⁾⁽⁴⁾にてその実用性は十分に示されている。一方、既存研究における方法論を単純に3次元問題に拡張すると、構造境界に適合するラグランジュメッシュの要素品質が十分に確保できないため適切な物理シミュレーションが実行できず、この点が本研究における最大の問題点となる。これを解決するため、「強制変位節点の適切な選択法」と「2段階ラプラシアンスムージング法」という数値計算手法を確立した。図1にこれらの手法を組み合わせた、3次元問題における境界適合メッシュ生成アルゴリズムの概念図を示す。図1(a)は3次元のオイラーメッシュで表現される構造物の形状を示している。これに対し、オイラーメッシュを構成する4面体要素の接続関係に着目した、強制変位節点の適切な選択法により、全体的な要素の歪みが最小化されるように構造境界に強制的に移動させる節点（図1(b)中の黒丸の点）を選択する。次に構造境界を表現する点群（図1(c)中の白丸の点）を3次元的に作成し、その点群情報をもとに強制変位節点を構造境界に移動させ、最後に構造境界面内での2次元的なラプラシアンスムージングと、領域全体での3次元的なラプラシアンスムージングを行うことにより、図1(d)に示す境界適合メッシュ（ラグランジュメッシュ）が得られる。

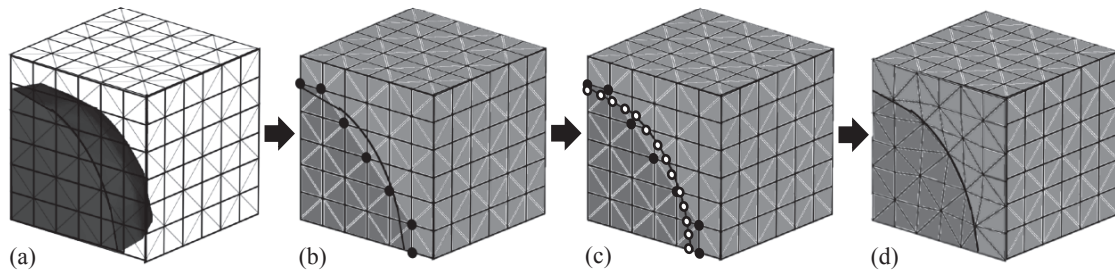


図1. 3次元問題における境界適合メッシュ生成アルゴリズムの概念図

上述の方法により、高品質な3次元境界適合メッシュが得られるため、目的とする構造最適化が可能となった。以上により確立された基本的方法論に基づき、よく知られている剛性最大化問題を解いてみたところ、図2(a)に示す初期構造に対して、図2(b)に示す最適構造が得られた。図2(b)に示す構造自体は既知であるものの、今回、3次元のオイラーメッシュとラグランジュメッシュを連携させて適切な最適化結果が得られた事が大きな成果であり、本研究の成果を基に、より実用的な価値の高い構造設計問題へ適用することにより、工学的に価値の高い機能構造物の創成設計が実現できると期待される。

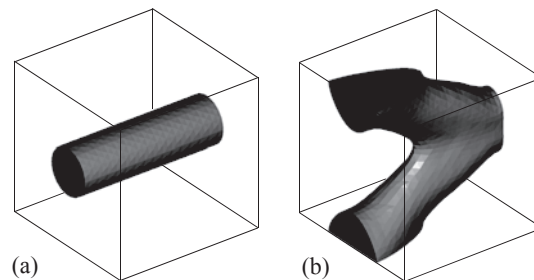


図2. 剛性最大化問題への適用事例

4. 対外発表

上述の研究成果を公表するために、国際学術雑誌に1件、国際会議に2件の発表を予定している。

REFERENCES

- (1) Sigmund O. Systematic design of metamaterials by topology optimization. IUTAM Symposium on Modeling Nanomaterials and Nanosystems, pp. 151-159
- (2) Bendsoe M. P. and Sigmund O. Topology optimization: Theory, methods and applications, Springer, 2003.
- (3) Yamasaki S., Nomura T., Kawamoto A., Sato K., and Nishiwaki S. A level set-based topology optimization method targeting metallic waveguide design problems. International Journal for Numerical Methods in Engineering, Vol. 87, No. 9, pp. 844-868, 2011
- (4) Yamasaki S., Kawamoto A., Nomura T., and Fujita K. A consistent grayscale-free topology optimization method using the level-set method and zero-level boundary tracking mesh. International Journal for Numerical Methods in Engineering, Vol. 101, No. 10, pp. 744-773, 2015

高反応性ルイス酸-ルイス塩基付加体を用いた温室効果ガスの吸着・分解と医薬品合成への応用

星 本 陽 一*

Yoichi Hoshimoto*

N-Phosphine oxide substituted imidazolyliidenes (PoxIm)s have been synthesized and fully characterized. These species can undergo significant changes to the spatial environment surrounding their carbene center through rotation of the phosphine oxide moiety. Either classical Lewis adducts (CLAs) or frustrated Lewis pairs (FLPs) are thus formed with $B(C_6F_5)_3$ depending on the orientation of the phosphine oxide group. A strategy to reactivate FLPs from CLAs by exploiting molecular motions that are responsive to external stimuli has therefore been developed. The reactivation conditions were successfully controlled by tuning the strain in the PoxIm- $B(C_6F_5)_3$ complexes so that reactivation only occurred above ambient temperature. The PoxIm- $B(C_6F_5)_3$ complexes reacted with H_2 and CO_2 efficiently, which would lead the further development on the utilization of these abundant gas reagents in organic synthesis.

1. 熱潜在性 Lewis 酸-塩基錯体の設計：如何にして高反応性酸・塩基会合状態の発生を制御するか¹

化学結合は電子の授受によって形成される。電子対を受け取る分子を Lewis 酸 (LA), 電子対を供与する分子を Lewis 塩基 (LB) と呼ぶ。Lewis 酸と Lewis 塩基は化学反応を理解するための基本的かつ重要な概念の一つである。つまり, Lewis 酸は Lewis 塩基と反応し化学結合の形成を伴いながら熱的に安定な酸・塩基付加体 (classical Lewis adduct, CLA) を形成する (図 1A)。しかし, CLA の用途はその高い安定性故に少なく、『化学産業における廃棄物』としばしば見なされている。一方, 2006 年に Lewis 酸と Lewis 塩基の新たな反応が発見された。² 即ち, 反応活性部位の周辺を嵩高い置換基で覆われた Lewis 酸と Lewis 塩基は錯体を形成することができず, 二次的な相互作用を通して高反応性酸・塩基会合状態になる (図 2B)。この分子対は Frustrated Lewis Pairs (FLPs) と名付けられ, 分子間に働くフラストレーション (結合を形成したいが, 立体障害のために形成できない) のために, 構成成分である Lewis 酸, Lewis 塩基のそれぞれの反応性からは考えられない程に高い反応性を示すことが見出された。³ FLP を用いることで, 従来は金属を用いなければ困難であった分子変換反応を金属フリーの条件にて達成することが可能となった。³ これは環境調和性の高さ及び元素戦略の観点からも好ましく, FLP 化学の発展が及ぼす学術的・社会的意義は大きいと期待される。しかし, FLP はその高い反応性故に単離・保存することが難しく, 時には容易に分解してしまうため, 実用性の面で大きな課題を残していた。

本研究では, CLA のもつ『高い安定性』と FLP のもつ『高い反応性』の双方を一つの Lewis 酸, Lewis 塩基対から発現させることが出来れば, より実用的な FLP 活用法を確立できると考え, これの開発に着手した。その結果, 外部刺激に応じて活性部位周辺の立体環境を激変させることが出来る Lewis 塩基を開発し, これを組み込むことで CLA と FLP の相互変換を誘起・制御することを達成した (図 1C)。¹

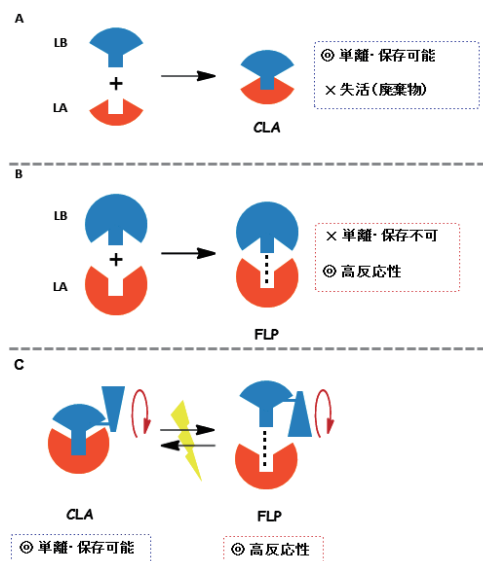


図 1. Lewis 酸と Lewis 塩基の反応。

2016年3月1日 受理

*豊田理研スカラー

大阪大学大学院工学研究科附属高度人材育成センター

目的とする反応系を実現するために、新たな Lewis 塩基として PoxIm (**1a**) を合成した (図 2A). **1a** は Lewis 酸である $B(C_6F_5)_3$ と反応して速やかに CLA である B-Pox (**2a**) を与える. 注目すべきことに **2a** の形成時に **1a** のホスフィンオキシド部位が 180 度回転することで, **1a** の反応点 (カルベン炭素) 周辺の反応空間が極度に狭い状態 (**1a**) から $B(C_6F_5)_3$ と反応出来る程十分な広さを獲得していることが伺われる (図 2B). 続いて, 種々の PoxIm を合成し, それらを用いて **2a**, **2b**, **2c** の B-Pox を合成した. これらの化合物と水素の反応を検討したところ, 全ての反応は室温下においては全く進行しなかった (図 2C). つまり, B-Pox は CLA として十分に高い安定性を示している. しかし, 興味深いことに, **2a** は 60 度, **2b** は 80 度, そして **2c** は 120 度において, それぞれ FLP が再生し水素と定量的に反応した. 即ち, B-Pox から熱刺激を駆動力として FLP の再生条件を精密に制御することに成功した. 本再生機構は図 2D に示すように, B-Pox において熱刺激によりホスフィンオキシドの回転が誘起され, これにより Lewis 酸部位 ($B(C_6F_5)_3$) が追い出されるように再生していると推定している. これらの結果により, 高反応性酸・塩基会合状態 FLP を自在に発生させる手法を確立することに成功した.

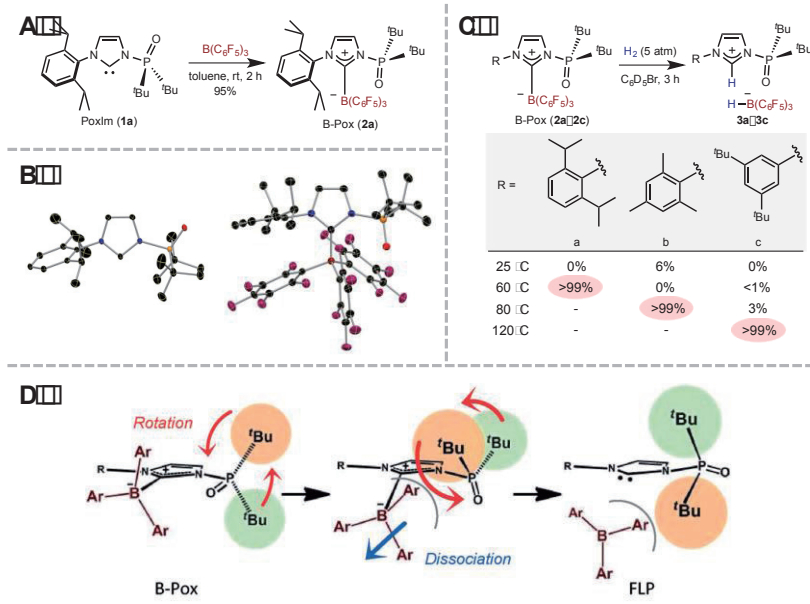


図 2. PoxIm, B-Pox の合成と反応性.

2. 謝辞と今後の展望：地球温暖化ガスの固定化と有機合成への応用を目指して

本研究は次のステージとして, B-Pox を用いた二酸化炭素やその他の地球温暖化ガスの固定化と有機合成への応用開発へと進んでいる. 近い未来に, 本報告内容が礎となった応用反応系を報告したい. 本研究を遂行するに当たり, テーマの重要性に理解を示して戴き, 多大なる援助を戴いた豊田理研スカラーに深謝の意を表したい.

REFERENCES

- (1) Y. Hoshimoto,* T. Kinoshita, M. Ohashi, S. Ogoshi,* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11666. 論文の表表紙に選出された (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11583.). 紹介記事が報告された: (a) *Altas of Science*, 2015, November 18th; (b) 現代化学 (東京化学同人 出版) 2016 年 3 月号.
- (2) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- (3) (a) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306; (b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400.

新規三次元細胞培養プラットフォームの開発と共有知財化

藏 田 耕 作*

Development of a New Device for 3-D Cell Culture and its Digital Data to Share under Creative Commons License

Kosaku Kurata*

Continuous supply of nutrients and oxygen is an important factor for successful proliferation and differentiation of cells cultured deep inside a three-dimensional scaffold. This study aimed to develop a new cell culture device that provides medium perfusion and mechanical stimulation to the cells in a porous scaffold using a rotary bending mechanism. Osteoblastic cell line MC3T3-E1 cells were soaked in a silicone sponge and cultured for 3 weeks with and without the rotary bending. The device developed in this study promoted cell proliferation and formation of mineralized nodules inside the scaffold, while static culture failed to maintain the cell survival except at the surface of the scaffold. Further improvements of the device are in progress to share the digital data for fabrication under a Creative Commons license.

1. 緒言

生体組織の再建のために、スポンジ状の担体に細胞を播種して三次元培養する試みが多くなされている。三次元培養では、細胞の増殖や栄養分の交換を促す手法が重要であり、そのために培養液を灌流したり担体に繰り返し変位（物理刺激）を与えたりする方法が用いられている⁽¹⁾。しかし、これらの培養装置は高価なポンプや複雑な流路系が必要であったり、定量的な物理刺激を与えるために回転-直線運動の変換機構や装置のプログラミングが必要であったりして、生物医学系研究者が容易に製作・使用できるものではない。

そこで本研究では、これらの問題を解決する回転曲げを用いた新たな三次元培養プラットフォームを開発し、培養実験を行って効果を実証することを目的とした。また、その装置の設計図面（CAD と 3D プリンター用データ）を広く公開・共有化することを試みる。

2. 回転曲げ培養装置の設計と製作

考案した三次元細胞培養プラットフォームでは、曲げた培養担体を回転させるだけ（図 1）で培養液の持続的交換と定量化された物理刺激の負荷が同時に行える。円柱形状の担体を曲げると凹側には圧縮、凸側には引張りが付与される。この状態で回転させると、担体に伸張圧縮を繰り返し付与できる。ひずみ量と負荷周期はそれぞれ曲げ量と回転数によって容易に変更でき、曲げ伸ばしによるポンピング効果は担体内部の培養液の交換を促す。つまり、明瞭に定義された物理刺激を与えながら、養液灌流の効果も同時に得られる培養系が実現される。

本研究では、培養装置の試作を行った。図 2(a)は培養部分の拡大写真である。直径 8 mm、長さ 24 mm の円柱状担体を把持し、曲げた状態で回転を付与できる構造である。担体表面に最大 2% の引張り・

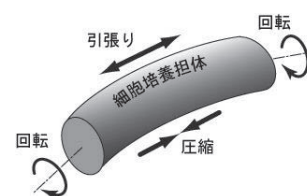


図 1. 回転曲げ培養の概念図

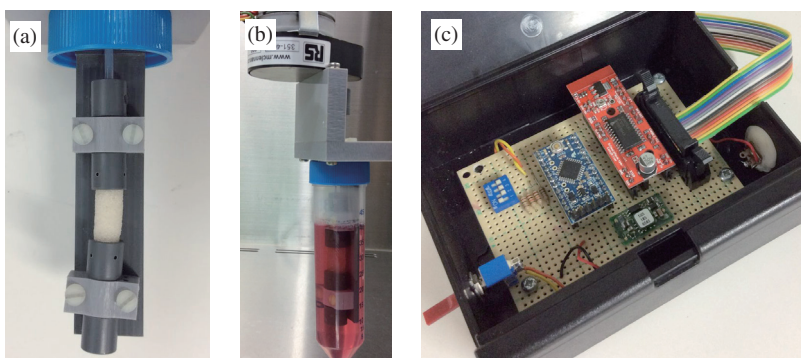


図 2. 回転曲げ培養装置。(a) 培養部分拡大写真, (b) 培養中の写真, (c) 制御装置。

2016年3月3日 受理

*豊田理研スカラー

九州大学大学院工学研究院機械工学部門

圧縮ひずみを与えられるよう、曲げた担体の曲率半径を 800 mm に定めた。図 2(b)のように、培養部分全体を 50 ml チューブに挿入できるように設計されており、上部には回転運動を与えるステッピングモータを設置した。モータは AVR マイコンボード Arduino (図 2(c)) と自作プログラムによって制御した。

3. 実験方法

培養担体は、PDMS シリコン樹脂 (SYLGARD184, 東レ) と砂糖 (粒径 0.5~0.73 mm) を混合して硬化させたブロックを内径 8 mm のポンチで打ち抜き、水中で砂糖を溶出させることによって作製した (Particle bleaching 法⁽²⁾)。このシリコンスポンジに骨芽細胞樹立株 MC3T3-E1 細胞の懸濁液 (密度 5×10^5 cells/ml) を含浸させて 1 時間培養したものを、回転曲げ培養装置に取り付けた。回転数 30 rpm で回転曲げを与えながら 3 週間の培養を行った。培地は 1 週間に 1 度、全量交換した。3 週間の培養後、シリコンスポンジをメス刃で薄切し、カルセイン AM とヨウ化プロピジウムによる蛍光染色、アルカリフォスファターゼ (ALP) 染色、von Kossa 染色を行い、細胞の生死と骨形成能を評価した。

4. 結果および考察

図 3 にカルセイン AM による染色結果を示す。回転を与えなかった静置培養群 (図 3(c)) では、生細胞は担体表面に多く分布しており、深部にはほとんど認められなかった。一方、回転曲げ群 (図 3(a)) および単純な回転群 (図 3(b)) では生細胞は担体表面にほとんど見られず、内部でよく増殖していた。表面に細胞がいないのは、流体せん断による細胞損傷が原因と思われる。担体内部の細胞は、単純な回転群よりも回転曲げ群の方が多く、特に後者では大きな凝集体を形成して分布していた。回転曲げによって培養液の交換や酸素の供給が滞ることなく行われた効果であると考えられる。

コラーゲン基質産生に伴う酵素産生を反映する ALP 染色の結果は、いずれの実験群でも陰性であった。培養期間が 3 週間に達しているため、骨形成が石灰化の段階に移行していることが推察された。

図 4 に石灰化骨結節を染色する von Kossa 染色の結果を示す。静置培養群 (図 4(c)) では担体表面の一部が黒変しただけであったが、回転曲げ群 (図 4(a)) では担体内部でも黒色の石灰化像が認められた。

5. 結言

回転曲げを用いた新たな三次元細胞培養法を考案し、骨様組織の形成を促進する効果があることを確かめた。開発した培養装置を用いれば、簡単な構造で物理刺激を繰り返し与えながら三次元培養することが可能になる。担体の把持や取り外しに改良の余地があるので、これらを改良した後に装置の CAD データ (図 5) および 3D プリンター用データ (図 6) を公開する準備を始める予定である。

REFERENCES

- (1) 例えば, G. Vunjak-Novakovic et al. (2005), Z.Y. Zhang et al. (2010), A.B. Yeatts et al. (2011) など。
- (2) A. G. Mikos, et al., Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering, *Biomaterials*, 14, pp. 323-330, 1993.

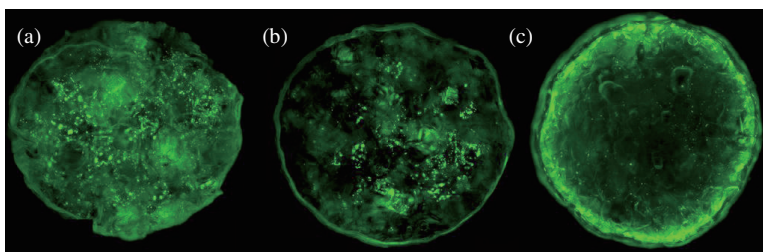


図 3. カルセイン AM 染色したシリコンスポンジの断面像。
(a) 回転曲げ培養, (b) 単純な回転, (c) 静置培養。

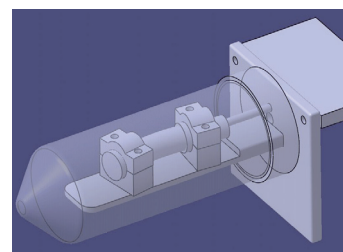


図 5. 培養装置の CAD データ。

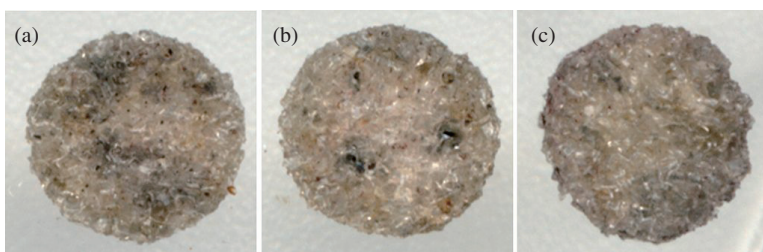


図 4. Von Kossa 染色したシリコンスポンジの断面像。
(a) 回転曲げ培養, (b) 単純な回転, (c) 静置培養。



図 6. 担体把持部の 3D プリンティング結果。

微粒子誘電泳動を用いた電気的多検体同時 DNA 検出法の開発

中 野 道 彦*

Fundamental Study of Simultaneous Electrical Detection of Multiplex DNA Samples Using Microbeads Dielectrophoresis

Michihiko Nakano*

New DNA detection method based on dynamic change of dielectric microbeads dielectrophoresis (DEP) by attaching DNA was proposed. In this study, to enable size determination of the attached DNA by the method, dependence of the DEP property of the DNA attached dielectric microbeads on the DNA size was investigated. The crossover frequency of DEP and zeta potential were measured. From the results of determined crossover frequency of DEP and zeta potential of the DNA attached microbeads, it was suggested that not only the charge amount of the DNA but also the permittivity of the DNA could affect DEP of the microbeads.

1. 研究背景と目的

病原性細菌やウイルスの検査と医療分野や加工食品などに含まれる食材の検査などに、polymerase chain reaction (PCR)を代表とする遺伝子を連鎖的なDNA合成反応で増幅して検出する核酸増幅検査(nucleic acid amplification test, NAT) が用いられている。様々な検査法がある中で、NAT は最も感度が高く、選択性も高い手法の一つであると言える。PCR によって増幅された対象 DNA は、何らかの方法で検出されなければならない。一般的に、増幅された DNA は、ゲル電気泳動によるサイズ分離とその後の蛍光染色によって検出される。この工程は煩雑で長時間の作業が必要である。そこで、筆者らの研究グループは PCR 増幅後の DNA を電氣的に迅速かつ簡便に行う方法を考案した⁽¹⁾。この方法は、誘電体微粒子に検出対象 DNA を結合させて、それによって生じる微粒子の誘電泳動特性の変化を利用し、DNA 結合微粒子のみを誘電泳動に捕集し、その捕集に伴う電極間のインピーダンス変化を計測する (図 1)。これ

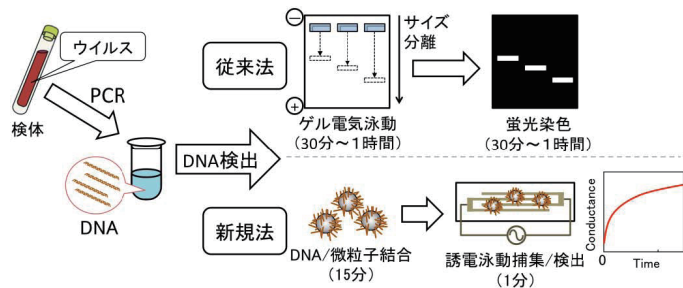


図 1. PCR 法におけるゲル電気泳動と微粒子誘電泳動を用いた DNA 検出法の比較

によって、従来は数時間かかっていた DNA 検出の作業が 15 分程度の簡単な操作で可能になった。

ところで、微粒子誘電泳動を用いた新しい DNA 検出法は、検出対象 DNA の有無を確認できる手法である。すなわち、ゲル電気泳動では得られる対象 DNA のサイズ (塩基長) の情報を得ることができない。そこで、本研究では DNA サイズの情報を得るための微粒子誘電泳動を用いた DNA 検出法の改良について検討した。ここでは、微粒子誘電泳動の特性が DNA 結合によって変化するという測定原理から、その特性の変化が DNA サイズによっても異なるのではないかと考え、DNA サイズに依存する微粒子誘電泳動特性の変化を測定した。

ここで示す基礎的検討から将来的に、複数の対象 DNA を同時に増幅する PCR 法である Multiplex PCR に本法を適用することを目指す。

2. 実験方法

DNA 結合微粒子の誘電泳動特性を詳細に調べるために、微粒子誘電泳動のクロスオーバー周波数および DNA 結合微粒子のゼータ電位を測定した。誘電泳動力とは、不平等電界中に置かれた誘電体粒子に働く力であり、粒子と周りの媒体の誘

電率および導電率と印加電界の周波数に依存してその向きや大きさが変化する。クロスオーバー周波数とは、その誘電泳動力がゼロになる周波数のことで、誘電泳動特性を評価する指標として用いられている⁽²⁾。また、ゼータ電位は微粒子の表面電荷量に依存する値であるため、これを測定することで DNA の電荷量が DNA 結合微粒子の電気的特性にどの程度寄与しているかを推定できると考えた。

実験には 3 種類のサイズが異なる DNA を用いた (204 bp、391 bp、796 bp)。PCR 時に増幅 DNA の片端にビオチンが結合するようにした。微粒子には、直径 2.8 μm と 1 μm のストレプトアビジン修飾微粒子を用いた。ストレプトアビジンとビオチンは選択的に結合する性質があり、この性質を利用して PCR 増幅 DNA を微粒子に結合した。誘電泳動のクロスオーバー周波数の測定は、誘電泳動を直接顕微鏡で観察することにより行い、ゼータ電位は電気泳動法に用いて測定した⁽³⁾。

3. 実験結果と検討

1 個の微粒子あたりの DNA 数を固定 (微粒子 : DNA = 1 : 10^6) して、DNA サイズによる誘電泳動のクロスオーバー周波数の違いを調べたところ、DNA サイズが大きいほどクロスオーバー周波数が大きくなった。図 2 に懸濁液の導電率が $2 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ の時の DNA サイズとクロスオーバー周波数との関係を示す。微粒子の大きさに関しては、直径 1 μm のほうが 2.8 μm の場合よりもクロスオーバー周波数が大きくなった。この結果は、DNA 結合微粒子を検出する際に、印加電圧の周波数を調整することで、対象 DNA サイズが結合した微粒子のみを検出できることを示唆している。

一方で、ゼータ電位は、DNA 未結合時は約 15 mV であったものが、DNA 結合時には図 3 に示すように負電位を示した (微粒子 : DNA = 1 : 10^6)。そして、DNA サイズに対してクロスオーバー周波数のように大きな変化を示さなかった。また、微粒子の直径に対しても大きな変化を示さなかった。

これらの結果は、DNA が持つ電荷量だけが微粒子の電気的特性に影響しているわけではなく、DNA の誘電率も影響を及ぼしていることを示唆している (詳細は Ref. (4) を参照)。

4. まとめ

微粒子誘電泳動を用いた新しい DNA 検出法で DNA サイズの同定するために、その基礎検討として DNA 結合微粒子の DNA サイズに依存した誘電泳動のクロスオーバー周波数およびゼータ電位の変化を測定した。その結果、クロスオーバー周波数は DNA サイズに依存して大きく変化するものの、ゼータ電位は DNA サイズに対する依存性は見られなかった。誘電泳動のクロスオーバー周波数の変化から、印加電圧の周波数を調整することによって DNA サイズを同定できる可能性が示された。

REFERENCES

- (1) M. Nakano, Z. Ding, H. Kasahara, J. Suehiro, "Rapid microbead-based DNA detection using dielectrophoresis and impedance measurement," *Europhys. Lett.*, 108 (2014) 28003.
- (2) R. Pethig, "Dielectrophoresis: Status of the theory, technology, and applications," *Biomicrofluidics*, 4 (2010) 022811.
- (3) 古澤邦夫, "ゼータ電位の測定", *ぶんせき*, 5 (2004) 247-254.
- (4) 中野道彦, 笠原弘道, 丁震昊, 末廣純也, "DNA 結合に伴う誘電体微粒子の誘電泳動特性変化の測定", *静電気学会誌*, 40 (2016) 20-25.

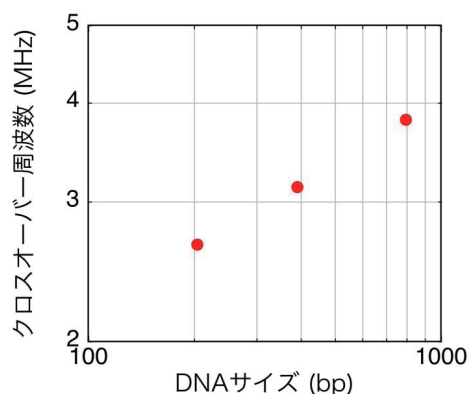


図 2. DNA 結合微粒子における DNA サイズとクロスオーバー周波数の関係

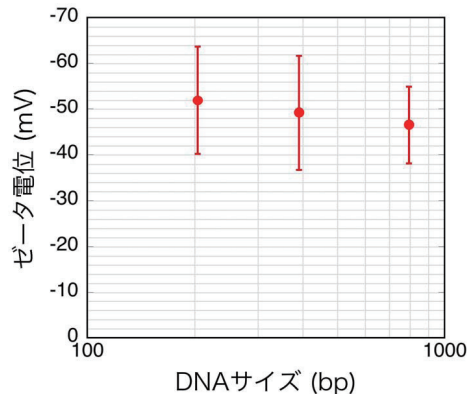


図 3. DNA 結合微粒子における DNA サイズとゼータ電位の関係

特定課題研究1

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・研究領域リーダー〉）

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た。前年度（平成26年度）は6回の研究会を開き、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議論を行った。本年度も6回の研究会を開催し、前年度に議論された問題点を克服や、新しい計測アイディアの提案など自由な議論を行った。

第7回研究会（於 東京・JAXA調布航空宇宙センター 平成27年5月22日）

参 加 者：江上泰広，浅井圭介，三ツ石方也，中北和之，松田 佑，坂村芳孝，天尾 豊，沼田大樹（東北大），Markus Pastuhoff（東北大），亀田正治（東京農工大），野田貴宏（東京農工大），蒲池利章（東京工業大），飯島由美（JAXA），栗田 充（JAXA），Henny Bottini（JAXA），小澤啓伺（首都大），小幡 誠（山梨大），亀谷知宏（鳥羽商船高専），森 英男（九州大），半田太郎（九州大）

招 聘 講 師：Tianshu Liu（Western Michigan University），（以上21名）

最初に東北大学に長期滞在中であったLiu教授に“Global skin friction diagnostics based on surface mass-transfer visualizations”と題して、PSPを用いた新しい技術展開について話題提供していただいた。これまでPSPを用いて模型表面の圧力計測が行われてきたが、同時に摩擦抵抗も計測しようという野心的な試みである。参加者からの関心も高く、活発な質疑応答がなされた。続いて、JAXAの栗田氏とDr. Bottiniからもオイル薄膜を用いた表面摩擦の面計測に関する話題提供があった。摩擦抵抗の計測はこれまで決定的な

方法が提示されていないので、PSP技術を応用した方法が適用できれば、大きなブレイクスルーになると考えられ、今後の大きな研究テーマになると考えられる。

続いて東京工業大の蒲池先生より細胞内の酸素濃度分布イメージングについて話題提供があった。直径10–20 nmのPSのマイクロビーズにPtOEPを入れた酸素センサを作成し、細胞近傍の酸素濃度をイメージング計測する試みである。測定例では、ミトコンドリア分布と酸素濃度分布には相関があることが示された。マイクロスケールでの酸素濃度／圧力計測はPSPの得意とするところであり、今後生物分野への応用も進んでいくものと考えられる。

富山県立大の坂村先生からは、SAMによって酸素センサ分子を基板表面上に均一に分布させた圧力センサについての話題提供がなされた。スプレーやスピコートによる塗布と比較して、SAMで作成したセンサ薄膜はセンサ分子の分布の一様性が高いため、特にマイクロスケールの現象を測定するのに有効である。

東北大のDr. Pastuhoffからは“Basic SVD filtering for lifetime PSP measurement”と題してPSPの寿命法のノイズ除去にSingular Value Decomposition (SVD) フィルタを適用した研究に関する報告がなされた。現在取り組まれている微小圧力の計測では、計測自体だけでなくその後の画像処理が精度を向上させるうえでキーとなっている。これまで紹介されているFFT解析などの手法と合わせ、データのポスト処理は重要な研究課題であるという共通認識が得られた。

さらに研究会の前にJAXA風洞センターの大型遷音速風洞の見学をさせて頂いた。実際のPSP計測装置や風洞模型のセットアップや、自動データ取得システムを見せていただきながら、JAXAにおけるPSP計測の現状や、大型風洞で計測を行う上で留意すべき点などを、JAXAの中北氏と満尾氏に解説していただいた。

第8回研究会（於 東京・首都大・秋葉原サテライトキャンパス 平成27年6月19日）

出席者：江上泰広、浅井圭介、三ツ石方也、中北和之、松田 佑、坂村芳孝、蒲池利章（東京工業大）

満尾和徳（JAXA）、小澤啓伺（首都大）、小幡 誠（山梨大）、森英 男（九州大）、（以上11名）

今回は化学分野の2名の先生から話題提供をしていただいた。まず、東北大の三ツ石先生から「チオール系修飾剤を使用した水溶性金ナノクラスター」と題して話題提供をしていただいた。金ナノクラスター（AuNC）は直径1–2 nm程度で、Q-dot（4–5 nm）よりもさらに小さい。フォトルミネッセンスの他に磁性、キラリティ、触媒作用などを呈し、近年盛んに研究がなされている。粒径により発光波長は変化するが、チオールを用いて作成したAuNCは直径1.5–2 nmで発光は820 nmの近赤外であった。量子効率はまだ低いものの、注目の新規センサである。

次に、山梨大学の小幡先生から感圧塗料の温度依存性についてポリマーに観点から理論的な提起がなされた。PSP計測における最大の誤差要因はPSPの温度依存性である。小幡先生は温度感度を酸素消光過程と無輻射失活過程に分解した実験を行い、酸素消光過程の温度感度は全酸素消光過程の活性化エネルギーと相関があり、無輻射失活過程の温度感度はガラス転移温度が高いほど低くなることを示した。これにより、温度依存性の低いPSPを開発する際のポリマー選択の指針が得られた。

第9回研究会（於 東京・首都大・秋葉原サテライトキャンパス 平成27年8月21日）

出席者：江上泰広、浅井圭介、三ツ石方也、中北和之、松田 佑、天尾 豊、染矢 聡（AIST）

小澤啓伺（首都大）、小栗一将（JAMSTEC）、小幡 誠（山梨大）、田口正人（名古屋大）

招聘講師：半田太郎（九州大）、（以上12名）

第9回研究会は「高速応答PSPについて」と題してPSPの時間応答性について集中的な議論を行った。まず、九州大学の半田先生より、陽極酸化型PSP (AA-PSP) の応答遅れを、拡散方程式を用いて補正する方法について報告がなされ、周波数の位相遅れと振幅減衰率より元信号を再構成する事ができることが示された。

愛知工業大の江上からはスプレー型高速応答PSP (PC-PSP) の開発の現状について報告があった。PC-PSPの色素溶液塗装時の溶媒の影響を調査し、バインダー層を溶解しないものに変更することで時間応答を従来の1/10～1/6とほぼAA-PSPと同レベルまで向上させる事ができることを示した。

続いてJAXAの中北氏からPC-PSPの表面粗さの境界層遷移位置への影響が報告された。PC-PSPの表面粗さ ($Ra > 1 \text{ mm}$) により乱れが生じ、実際よりも遷移位置が前方に移動していることが確認された。以上の結果より、遷音速風洞での計測にPC-PSPを適用する際には表面粗さを $Ra < 1 \text{ mm}$ にする必要があるという共通認識が得られた。

次に名古屋大の松田先生より、市販のインクジェットプリンタを用いて高速かつ精細な複合塗料を作成する試みが報告された。さらに塗布する基盤のシート材によりセンサ特性や塗布性が変化することも報告された。この方法が確立され、シート状のPSPが簡単に作成できるようになれば適用範囲も大いに広がると考えられる。

第10回研究会 (於 つくば・産総研・つくば中央第1 平成27年9月24日-26日)

出席者：江上泰広、浅井圭介、三ツ石方也、中北和之、松田 佑、天尾 豊

招聘講師：Christian Kähler (UniBW München), Martin Bitter (UniBW München)

Jürgen Quest (ETW), Daisuke Yorita (DLR), Christian Klein (DLR), Jonathan Ost (DLR)

亀田正治 (東京農工大), 半田太郎 (九州大), 長谷川靖哉 (北海道大学), 小澤啓伺 (首都大)

小幡 誠 (山梨大), 染矢 聡 (AIST), 蒲池利章 (東京工業大)

その他、参加者 31名 (日本側44名, ドイツ側6名)

第10回研究会は、5th Japanese-German Joint Seminar Molecular Imaging Technology for Interdisciplinary Research及びPSP/TSP Workshopとの共催で行われた。3日間のプログラムで口頭発表が20件、ポスター発表が23件なされた。

Keynote lectureは3件行われ、まずUniBW MünchenのKähler教授がPSPとPIVの複合計測について発表された。複合計測を行うことで、それぞれ単独では明瞭でない現象がはっきりと認識できることが示された。また、同時計測を行った際の信頼性についても検討が加えられた。

次に東北大学の浅井教授からはWestern Michigan UniversityのLiu教授が第7回研究会の後、東北大での議論から考案した全く新規の表面摩擦力の計測法について紹介があった。第7回研究会の項でも述べたが、表面摩擦力の計測は産業界から強い要望があるものの、依然チャレンジングな課題である。Liu教授は表面圧力と表面摩擦は本質的にBEF (boundary enstrophy flux) という名のvorticity-dynamic quantityで関係づけられ、PSP計測より表面摩擦力が求められることを理論的に導いた。この実証例として過去のPSPの計測データを用いて表面摩擦力を求めた結果を示した。今後、様々な模型や流れ条件での検証が必要であるが、PSP計測法を用いた新しい応用として大きな研究課題になっていくものと考えられる。

3つめのKeynote lectureは“Image based measurement techniques applied at Cryogenic Conditions in ETW”と題して、ケルンのEuropean Transonic Windtunnel (ETW) のQuest氏が行った。ETWは液体窒素を気

化させることで気流温度を -196°C まで下げ、実機レイノルズ数を縮尺模型で実現できる世界的な大型遷音速低温風洞である。ETWではCryoTSPを用いた翼上の境界層遷移の可視化を始め、PIVや翼の変形計測など多くの計測法が用いられている。これらの計測はEUプロジェクトの一環として行われており、その活動は非常に参考になるものであった。特にCryoTSPによる計測はJAXAからの技術協力を契機として始まったものであり、今後とも日独間での情報交換、技術協力が重要であることが認識された。

その他の講演やポスター発表でも、日独の参加者の間で活発な議論がなされ、非常に充実した3日間となった。

第11回研究会（於 東京 平成27年12月21日）

出席者：江上泰広、浅井圭介、坂村芳孝、松田 佑、永井大樹（東北大）、沼田大樹（東北大）

杉岡洋介（東北大）、小澤啓伺（首都大）、亀谷知宏（鳥羽商船高専）、（以上8名）

第11回研究会は「誤差低減のための測定技術・ポスト処理」というテーマで議論を行った。本課題では音波のような1 Paを下回る微小な圧力変動の計測を実現することを目標にしている。そのためには高感度のPSP、TSPの開発だけではなく、測定技術やデータ取得後のポスト処理によるノイズ低減が重要であり、集中的な議論を行った。

まず、名古屋大学の松田先生よりヘテロダイン法による高精度計測法について話題提供をしていただいた。これは計測現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。

また東北大の杉岡君からはポスト処理で、時系列画像の現象以外のノイズ成分をFFT処理で予め除去したうえで、第7回で示されたSVDフィルタを適用すると、非常にS/Nを向上できることを示した。ただしSVDフィルタの物理的意味や、どの段階でフィルタ処理を行うのが有効なのかについて議論が交わされ、今後も引き続き検討が必要であるとの結論に達した。

最後に首都大の小澤先生より、TSPを用いた衝撃波管における1 MHzの超高速温度計測とそれによる熱流束計測結果が示された。熱電対とほぼ同等の速度及び精度で温度の面計測が可能であることが示された。赤外線カメラのデータ取得レートはせいぜい数kHzであり、1 MHzでの温度の面計測は大きな進歩と言える。

第12回研究会（於仙台・秋保温泉 平成28年2月28日-29日）

参加者：江上泰広、三ツ石方也、中北和之、松田 佑、坂村芳孝、天尾 豊、小栗一将（JAMSTEC）

杉岡洋介（東北大）、Lee Taekjin（東北大）、野田貴宏（東京農工大）

招聘講師：永井大樹（東北大）、亀田正治（東京農工大）、森 英男（九州大）、（以上13名）

最終回の第12回研究会は1泊2日の合宿形式で仙台・秋保温泉の旅館に宿泊して行われた。

一日目は、まず名古屋大の松田先生よりPC-PSPの混合粒子として、 TiO_2 の代わりにポリマ（PS）の微粒子を用いる方法が提起された。ポリマーの微粒子を用いることで色素劣化を低減することができ、さらに比重が軽いため塗布性も向上できるとの提案である。時間応答性も従来のPC-PSPと遜色なく、有望な提案である。

次に東京農工大の野田君より「非定常PSP計測データのノイズ低減法」について発表がなされた。データのポスト処理をSVD法とロックイン法で行いその比較を行った。SVD法では第11回でも議論になった

SVD処理を行う手順を工夫し、前処理を行うことで $\Delta p \sim 20 \text{ Pa}^2$ の現象を明瞭に捉えることに成功したことが報告された。またロックイン法ではフィルタリングする周波数を厳密に管理することでノイズを劇的に減少させることができ、 $\Delta p \sim 0.6 \text{ Pa}^2$ を達成した。最終目標の騒音計測 ($\Delta p \sim 0.1 \text{ Pa}^2$) にはまだ届いていないものの、従来よりも大きく精度の向上させることに成功しており、大きな成果と言える。

JAXAの中北氏からはPSPのスプレー塗装条件によるセンサ特性の変化について話題提供がなされた。PSPは同じ調合でも、スプレー塗装時の模型までの距離や、スプレー速度などの塗布パラメーターで温度感度や表面粗さなどが大きく変化するとのがデータが示された。今後PSPの普及を図る上で、塗装法においても数値化することで塗装工程の標準化を行い、人的依存性による特性のバラつきをなくすことは非常に重要であるとの指摘がなされた。

東北大の杉岡君からは第9回で提起されていたPC-PSPの表面粗さ低減に関する続報がなされた。色素の溶媒を混合溶媒にし割合を最適化することで、PC-PSPの時間応答性を保ちながら表面粗さを $Ra < 0.1 \text{ mm}$ に低減させる手法が示された。またこのPC-PSPを用いた、実証試験を行い境界層遷移位置にも影響がないことを示した。

九州大の森先生よりは、高速応答PSPを回転するファン上の圧力分布計測に適用した例が報告された。ファン上では場所により温度が異なるので、その補正が非常に重要であることが示された。さらに東北大の三ツ石先生からは金ナノクラスターの発光特性について第8回研究会の続報が紹介された。水中の酸素濃度測定に適用された例が示され、JAMSTECの小栗氏から、海底における高時間応答酸素センサに応用できるのではないかと意見が出された。

二日目は富山県立大の坂村先生より、wavelet変換を用いたノイズ除去法について話題提供があった。計測する現象が既知であり母関数として用いることができる場合、これを利用してノイズを大きく除去できることが示された。

また、東北大の永井先生から高温衝撃風洞HIENTにおける空力加熱計測の現状について報告がなされた。HIENTは世界最大の衝撃風洞で、超高温になった気流が発光するため光計測が困難である。この風洞においてTSPを用いた空力加熱計測を行った結果と解決すべき課題が提起された。さらに東北大のTaekjin君から第7回のLiu教授が提案したオイル薄膜の膜厚と移動量を計測しOptical flow equationを解くことによる表面摩擦応力計測に関する研究の進捗報告がなされた。研究を進める中で問題として浮かび上がってきた諸課題について検討を行い、活発な意見が交わされた。

また、愛知工業大の江上からは、陽極酸化型PSP (AA-PSP) の細孔径と応答時間、発光強度との関係を網羅的に調査した結果についての報告がなされた。その結果応答時間が頭打ちになる孔径が存在する事、またその大きさは用いる色素の蛍光寿命によって異なることが示された。

全体のまとめ

2年間にわたり合計12回の研究会を行い、延べ195名の参加者を得ることができた。ほぼ2か月に一度の頻度で、和気あいあいとした自由な雰囲気の中で活発な議論や新しいアイデアの交換を行ったことになる。現在は、通信が非常に発達してメールや電話でも簡単にコンタクトを行うことは出来るが、実際に集まり膝を突き合わせて議論することに勝ることはないというのが実感であった。このような貴重な機会を作っていただいたことは、コアメンバー及びPSP/TSPに関する研究を行う一般参加メンバーにとってもかけがえのないものになった。それぞれの大学や研究所において現在進行形で行われている研究の成果をこ

の研究会にぶつけ、様々な分野の参加者が喧々諤々に様々な角度から議論や検討を行うことができたことは、非常に刺激のかつ有益であった。またこの良いサイクルを高頻度で繰り返すことで、大いに研究を進めることができた。

特に高速応答PSP (PC-PSP) を用いた非定常計測では、PC-PSPの開発とデータのポスト処理の両面で目覚ましい進歩を遂げることができた。時間応答の面では10 kHz 台の計測も実施可能になり、圧力計測の精度も $\Delta p \sim 26$ Pa が達成されるなど大幅な向上が実現され、この分野では世界をリードする技術水準にまで到達する事ができたと自負している。これもこの学際的な研究会で議論を深める場を作っていただけたからであると深く感謝する次第である。

特定課題研究としての活動を通じて構築された学際的なネットワークは今後も維持し、様々な機会をとらえて、大いに議論する場を設けていきたいと考えている。これにより感圧・感温塗料のフロンティアをさらに押し広げ、新たな分子センサの可能性を見出し、幅広い分野への展開に貢献していきたい。

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理事及び事務局の方々、熱心に研究会にご参加いただいたコアメンバー及び諸先生方にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

当研究会以外での活動（学会におけるオーガナイズドセッションの企画）

この研究会に参加しているメンバーが中心となって以下のオーガナイズドセッションを企画した。

2015年 7月 可視化情報学会シンポジウム（新宿）
 「OS4 蛍光・燐光を用いた熱流体計測」
 （発表件数 11 件）

2015年 11月 日本機械学会第93期流体工学部門講演会（葛飾）
 「OS10 蛍光燐光を用いた熱流体可視化技術とその応用」
 （発表件数 31 件）

2016年 11月 日本機械学会第94期流体工学部門講演会にても OS を予定している。

特定課題研究2

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 ～「エントロピクス」創成への展開～

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無機機能材料研究部門）

村上 恭和（九州大学大学院工学研究院）

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には、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12 ppm/Kで、これは長さ10 cmの鉄棒が、温度1 K上がると1.2 μ m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が、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^[1,2]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。

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平成26年度の活動^[3]を受け、平成27年度ではその具体化に取り組んだ。

第3回研究会（平成27年8月5日 於 東京工業大学・田町キャンパス）

講演者：竹中康司（名古屋大学）、東 正樹（東京工業大学）、森 茂生（大阪府立大学）

招聘講演者：勝藤拓郎（早稲田大学）、竹内恒博（豊田工業大学）、中 惇（東北大学）

望月維人（青山学院大学）

平成26年度の2回の研究会に続いて、第3回の研究会を8月に開催した。

固体中の電子は、電子間斥力（電子相関）と、電子軌道の個性や結晶格子など他の自由度が絡み合って、

多彩な状態相を形成する。それは、電子が固体の中で結晶のように規則正しく配列したり、粘りの強い液体になったりすることに相当し、「電子相」と呼ばれる。電子相では、電荷、スピン、軌道、結晶格子といった様々な自由度が絡み合っており、相変態に際して時として巨大なエントロピー変化が生じる。このエントロピー変化は、巨大な負熱膨張や熱量効果をはじめとする特異な熱・体積機能を物質に賦与する。例えば最近のトピックスとして、フラストレーション効果による「高エントロピー状態」の存在と、それによる特異な物性の発現が注目を集めている^[4]。熱輸送、熱電変換、蓄熱・蓄冷、冷凍、さらには熱膨張・形状・歪の制御などの熱・体積機能は、例えば廃熱を有効活用するシステムの構築など、工学的視点からも、極めて関心が高い。これら新しい時代に求められる機能性材料の強力な開発指針を提示することを目指して、電子相ならびにその変態をエントロピーの視点から議論した。

日本物理学会2015年秋季大会シンポジウム（平成27年9月17日 於 関西大学）

講演者：竹中康司（名古屋大学）、東 正樹（東京工業大学）、森 茂生（大阪府立大学）
沖本洋一（東京工業大学）、勝藤拓郎（早稲田大学）、川村 光（大阪大学）
妹尾仁嗣（理研）、竹内恒博（豊田工業大学）

第3回研究会をベースにして、9月に開催された日本物理学会2015年秋季大会において、「複合自由度が生み出す巨大エントロピーとその制御」と題したシンポジウムを開催した。コアメンバーに加えて、フラストレーションの研究で実績のある理論家・川村光大阪大学教授や、熱整流の研究で知られる竹内恒博豊田工業大学教授らを講演者に迎え、活発な議論を行った。約300名の来聴者があり、関心の高さがうかがえた。

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17回行った。これらの活動を通じ、機能・現象の核には「固体材料のエントロピー」があるとの着眼に至り、以下の提案に発展した。

「エントロピクス」創成の提案

我々の暮らしは様々な機能を持つ材料に支えられている。現代のエレクトロニクスが、Siをはじめとする半導体の物理から花開いたことは、技術革新に果たす新材料の本質的な役割を如実に物語る。社会の発展に新材料は不可欠である。現代社会が抱える諸問題、とりわけエネルギー・環境問題の解決に、熱輸送、熱電変換、蓄熱・蓄冷、冷凍、さらには熱膨張・形状・歪の制御といった熱と体積のマネジメントに資する熱体積機能性材料の革新が求められている。例えば、工場や家庭の廃熱を熱電変換等に有効活用する熱マネジメント・システムは、エネルギー・環境問題の解決に大きな役割を果たすと期待される。また、複数の素材からなるシステムやデバイスでは、構成素材それぞれの熱膨張の違いが、界面剥離や断線といった深刻な障害を生む。そのため、プロセス、光学、計測、電子デバイスなど、産業の幅広い分野で、熱膨張制御が不可欠である。それらを実現する、独創的で、かつ基礎学理に裏打ちされた骨太の応用開発研究に対する社会の要請は極めて強い。

しかし、この強い要請に応えるべき、熱体積機能性材料の開発を支える体系的な学術が、現在のところ存在していない。現代社会を支える電子・情報通信技術に対比させるなら、半導体物理学や磁性物理学を基礎としたエレクトロニクス、スピントロニクスに相当する学術がないのである。材料の熱量効果や体積効果を決めているのは巨視的熱力学量・エントロピーである。熱体積機能性材料の革新には、材料におい

て、この巨視的物理量とそれを支配している微視的因子の相間を理解し制御することが求められる。本研究の提案は、この新たな学術を興そうとするものであり、本研究ではそれを「エントロピクス」と名付ける。すなわち、エントロピクスとは、**固体材料のエントロピーを制御し、熱体積機能として利用する工学**である。電子状態や幾何学的フラストレーションに代表される原子空間の特異性など、固体材料のエントロピーを決める微視的物理状態の理解・制御から、材料機能の創出・最適化を可能とする材料工学・プロセス技術までを含む、革新的イノベーションを可能とする総合学術領域を創成する必要性を提起する。

文 献

- [1] K. Takenaka *et al.*, “Magnetovolume effects in manganese nitrides with antiperovskite structure”, *Science and Technology of Advanced Materials* **15** (2014) 015009.
- [2] M. Azuma *et al.*, “Negative thermal expansion induced by intermetallic charge transfer”, *Science and Technology of Advanced Materials* **16** (2015) 034904.
- [3] 竹中康司, “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”, *豊田研究報告* **68** (2015) 189.
- [4] D. Matsunami, A. Fujita, K. Takenaka, and M. Kano, “Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn_3GaN ”, *Nature Materials* **14** (2015) 73.

特定課題研究3

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
小 林 徹 也

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）

杉山 友規（東京大学生産技術研究所）

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, (2) 制御性能限界・ロバストネスの解析, (3) 生体システムへの応用。これらの課題を解決するため、研究組織は分野を超えた研究者から構成されている。昨年度に引き続き本年度も、クローズド・オープン研究会・ワークショップ・ミニコースレクチャー等を開催し、議論を通して課題解決を図る。以下は具体的活動内容。

第7回クローズド研究会（平成27年6月3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）, 大橋 郁（東京大学大学院理学系研究科）

宮原英之（東京大学大学院情報理工学系研究科）

メンバーの舟橋が2時間、研究紹介を行い、本研究会テーマの観点から議論した。タイトルと内容は以下の通り。

舟橋：「システム生物学における基盤技術開発」遺伝子ネットワーク、細胞等における化学反応系の動的な振る舞いをシステムティックにシミュレートするための、数理モデルの表現の標準化と、対応するシミュレータの開発について説明があった。反応系の大規模化に伴う並列処理、多分解能モデリング等の課題についても説明があった。

第8回クローズド研究会（平成27年7月8日 東京大学 本郷）

出席者：津村幸治, 小林徹也, 井上正樹, 杉山友規, 横田 亮（東京大学生産技術研究所）

宮原英之（東京大学大学院情報理工学系研究科）

東京大学大学院情報理工学系研究科博士課程の宮原氏が2時間、関連論文の解説を行った。論文タイトルと内容は以下の通り。

宮原：「H. J. Kappen, “Path integrals and symmetry breaking for optimal control theory” の紹介」あるクラス確率システムの最適制御問題を扱い、その最適解が経路積分を用いて表現されることを説明した。このような定式化や理論は、強い確率的ノイズの環境下における生物システムの動的振る舞いの解析に有用であることが説明された。

第3回講演会（平成27年7月15日 東京大学 本郷）

出席者：津村幸治、杉山友規

招聘講演者：Elisa Domínguez Hüttinger (Imperial College London)

他、一般参加者（出席者内訳 一般：3名、学生：5名 計8名、招聘講演者：1名、コアメンバー：2名 以上総計11名）

オープンな講演会を開催した。生物システムの数理モデルの開発で活躍している外部招待講演者1名（Hüttinger）による講演を行い、本研究会テーマの観点から議論した。講演時間は90分とした。講演の概要は以下の通り。

Hüttinger：「Mathematical investigation of the mechanisms underlying the gradual aggravation of atopic dermatitis and its prevention」アトピー発症のメカニズムとその多様性を説明する数理モデルに関する最近の研究成果が説明された。より詳しくは、数理モデルを導入し、その動的ダイナミクスの非線形特性・ヒステリシスによって健康状態・発症状態等の多様で複数の平衡状態がもたらされ、環境・遺伝が原因となり、それらの状態間を遷移することが説明された。またそのモデルが実データと整合することが解説された。さらにこの数理モデルを元に、アトピーに対する適切な対処法が提案された。

第9回クローズド研究会（平成27年7月27日 東京大学 生産技術研究所）

出席者：津村幸治、小林徹也、黒田真也、舟橋 啓、東 俊一、井上正樹、杉山友規

招聘講演者：谷内江望（東京大学先端科学技術研究センター）、藤井雅史（東京大学大学院理学系研究科）

横田 亮（東京大学生産技術研究所）、梶田真司（東京大学大学院情報理工学系研究科）

堅山耀太郎（東京大学大学院工学系研究科）、金子和正（東京大学大学院工学系研究科）

宮原英之（東京大学大学院情報理工学系研究科）

生物システムの計測技術の分野で活躍している外部招待講演者1名（谷内江）と、メンバー2名（小林、杉山）による研究紹介を行い、本研究会テーマの観点から議論した。講演時間は谷内江氏60分、他は各30分とした。各タイトルと内容は以下の通り。

谷内江：「DNA バーコードによる分子・細胞計測技術の跳躍」人工的な塩基配列をコードとしてDNAに埋め込むDNAバーコードを用いて、細胞の世代交代に伴うフェノタイピングの様相を高速に測定する「バーコードフュージョン法」が紹介された。この技術により、数十の条件下における生体内分子間相互作用の解析を、一人の研究者が短期間で実行可能であることが解説された。このような計測技術は、生物システムの動的モデルの開発に極めて有用であるものと考えられる。小林：「細胞増殖系の数理と1細胞計測技術との接続」増殖する細胞系は一般に微分方程式などのモデルによって表現されるが、個々の細胞の増殖や表現形・遺伝形変異の履歴に着目をして、経路積分を用いて理論を再定式化することにより、その多

様性が説明され、また様々な数理分野と共通の変分構造を有することが説明された。さらに近年開発が進む、1細胞超長期追跡系のデータを解釈するための数理的基礎となり、谷内江氏の紹介にあった計測技術との関係についても説明があった。杉山：「定常状態熱力学を用いた集団増殖率の制御」非平衡統計物理学の分野で培われた定常状態熱力学（SST）の手法を用いて、細胞集団の環境の切り替わりに伴う余剰増殖率を評価するための理論が紹介された。さらに熱力学におけるエントロピーに対応する lineage fitness という概念が導入され、余剰増殖の上限が、この fitness を観測することにより計算できることが紹介された。谷内江氏の計測実験への理論の応用・発展の可能性についても議論された。

第4回講演会（平成27年9月1日 東京大学 本郷）

出席者：津村幸治、井上正樹、杉山友規

招聘講演者：堀 豊（Caltech）、横田 亮（東京大学生産技術研究所）

他、一般参加者（出席者内訳 一般：8名、学生：8名 計16名、招聘講演者：2名、コメンター：3名 以上総計21名）

オープンな講演会を開催した。遺伝子ネットワークの数理モデルの開発で活躍している堀氏、細胞集団の振る舞いの数理モデルの開発で活躍している横田氏を招き、最近の研究についての招待講演を行い、本研究会テーマの観点から議論した。講演時間はそれぞれ90分とした。講演の概要はそれぞれ以下の通り。

堀：「Biomolecular feedback control theory for engineering biocircuits: From modeling to prototyping」制御理論の観点に基づく、振動的挙動を示す遺伝子制御ネットワークの数理モデルについて説明があった。また、生体分子ブレッドボードと呼ばれる、遺伝子ネットワークにおける化学反応系の挙動が観察できる装置の紹介があり、数理モデルの解析により予想される周期現象の特性と、後者の装置を用いた実験結果とが整合することが解説された。横田：「学習による神経集団の情報表現の変化」一般に細胞は様々な環境下におかれ、不確実で大きなノイズにさらされる状況にあるが、そのような細胞の集団としての振る舞いの多様性・環境適応性・頑健性を説明する数理モデルが紹介された。特に学習による相互情報量の変化に注目することにより、細胞集団の上記項目についての性質が説明できることが紹介された。

第5回講演会（ワークショップ：「制御／情報理論によって生物システムをとらえる」）

（平成27年12月21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、井上正樹、杉山友規

招聘講演者：木村英紀（早稲田大学／理化学研究所）、John C. Doyle（Caltech）

田中玲子（Imperial College London）

他、一般参加者（出席者内訳 一般：22名、学生：26名 計48名、招聘講演者：3名、コメンター：6名 以上総計57名）

システムバイオロジーの開拓者で活発な研究活動を続けておられる木村英紀氏、John C. Doyle氏、田中玲子氏を招き、コメンターの研究紹介と併せて、システムバイオロジーにおける問題の本質や最近の結果について、本研究会がテーマとする情報・ロバストネスという観点で議論する公開の講演会を開催した。講演時間は招待講演者60分、コメンター30分とした。講演の概要は以下の通り。

木村：「Analysis of pharmacological process in the treatment of sepsis based on the integrated model of immune and cardiovascular systems」敗血症が引き起こされるメカニズムが、心臓血管と免疫反応からなる

数理モデルを用いて説明できることが紹介された。実データを用いてその有効性が示されると共に、モデルに基づいた適切な輸血方法による治療法について解説された。Doyle:「A new theory for brain sensorimotor layered control architectures」生体システムのみならず、ネットワークシステムなど、多くのシステムに普遍的に共通する階層性に注目し、人体の運動神経系が性能限界およびロバストネスを確保するために、その階層的構造が自然に導かれることを説明した。Tanaka:「Roles of balanced positive and negative feedbacks in inflammatory and infectious disease」研究グループが携わってきたアトピーの発症を説明する数理モデルを紹介した。特に制御論的思考に基づき、外的刺激となる感染を抑制するための、皮膚近辺における反応系のネガティブフィードバックとポジティブフィードバックのバランスの崩れにより、アトピーが引き起こされることが説明された。またこのモデルに従った治療法についても紹介された。Kobayashi:「Thermodynamic structure of population dynamics in changing environment」変化する環境下で世代交代し、環境に順応するため様々な亜種を発生させる細胞群について、その亜種の個体数の動的変化を説明する熱力学に基づく数理モデルが紹介された。このモデルによって、変化する環境下において種が生存し続けるメカニズムが説明された。Tsumura:「Information in biosystems: networked control perspective」単一の細胞における細胞内のタンパク質濃度を制御する遺伝子ネットワークにおいて、その情報伝達に関する制約が制御性能限界を与えることを制御論的見地に基づき説明し、一方で細胞集団によって、その制約が緩和されることが説明された。

第10回クローズド研究会（平成28年1月7日 東京大学 生産技術研究所）

出席者：小林徹也，津村幸治，杉山友規

招聘講演者：Thierry Mora（ENS France）

他，研究室関係者数名

招聘研究者であるMora氏が、獲得免疫系のレパートリーの生成機構を、次世代シーケンサーを用いたデータから推定する数理的手法について説明した。また内容について本研究会テーマの観点から議論した。

第6回講演会（ワークショップ：「Entropy, Information & Control」）

（平成28年1月8日 東京大学 生産技術研究所）

出席者：小林徹也，津村幸治，黒田真也，井上正樹，杉山友規

招聘研究者：森下喜弘（QBiC 理化学研究所），豊泉太郎（BSI 理化学研究所）

沙川貴大（東京大学大学院工学系研究科），Thierry Mora（ENS France）

Olivier Rivoire（CNRS & LIPhy）

他，一般参加者（計80名程度）

当研究会研究テーマである情報と制御、そしてエントロピーの生命現象における役割に着目し、国内から3名、国外から2名の招待講演者を招聘し、ワークショップを開催した。各講演者が30分から40分の研究紹介を行った。各タイトルと内容は以下の通り。

黒田:「Information coding of cellular signaling networks」シグナル伝達系における情報伝達効率やそのロバスト性を、情報量を用いて定量解析する実験研究について講演した。豊泉:「Brain state control by environmental closed-loop feedback」神経情報処理において、脳と外界の間に存在するフィードバックループの影響を、リプレイシステムを用いて実験・理論の両面から検証する研究を紹介した。小林:

「Fluctuation, information and feedback in biochemical networks」細胞内反応系について、フィードバックの効率を特徴化する量としてループゲインを導入し、それを実験的に計測するシステムの提案を行った。沙川：「Thermodynamics of information and its application to biological signal transduction」情報熱力学の理論を概説し、その理論を細胞のリガンドセンシングに応用した結果を紹介した。Mora：「Physical limit to concentration sensing in a background of competing ligands」細胞の環境センシングにおいて、分子反応の確率性によって規定される感知限界の理論を講演した。森下：「Differential-geometrical formulation reveals a general equation for optimal encoding of spatial information during organ development」発生における位置情報形成について、微分幾何学と情報幾何学を融合した独自理論を概説し、その実際の四肢発生について応用を示した。杉山：「Thermodynamics structure in population dynamics」変動環境下における細胞増殖系の振る舞いについて、定常状態熱力学の理論を応用し、変動環境に対する適応度が一定環境下での適応度で評価できることを示した。Rivoire：「Models of information processing in evolving populations」変動環境下の増殖モデルを用い、遺伝的・非遺伝的要素が世代間での情報伝達にどのような優位性があるかを体系的に示した。

第11回クローズド研究会（平成28年1月11日 東京大学 生産技術研究所）

出席者：小林徹也，杉山友規

招聘研究者：Olivier Rivoire（CNRS & LIPhy）

他，研究室・駒場関係者10名程度

招聘研究者であるRivoire氏が、合成抗体ライブラリーとその*in vitro*選択の実験系を用いて、抗体ライブラリーに形成される多様性を解析する方法について紹介した。またExtreme valueの理論を用いてこの多様性が適切に表現されうることについても説明された。さらに内容について本研究会テーマの観点から議論した。

第7回講演会（Mini-course of Lectures）（平成28年3月23日 東京大学 本郷）

出席者：津村幸治，秋山泰身，井上正樹，杉山友規

招聘講演者：Peter Wellstead（National University of Ireland, Maynooth and Manchester University）

他，一般参加者（出席者内訳 一般：8名，学生：3名 計11名，招聘講演者：1名，コメンター：4名 以上総計16名）

パーキンソン病について工学的知見に基づく数理モデルを立て、その解析に基づく研究で知られているPeter Wellstead氏を招聘し、その研究内容についてのMini-course of Lecturesを開催した。また内容について本研究会テーマの観点から議論した。講演の概要は以下の通り。

Peter Wellstead：「Parkinson's disease seen through the eyes of an engineer」

Lecture 1：“Thinking of neurodegeneration as a systems”

パーキンソン病の症例・原因の多様性が説明され、その仕組みを説明する、脳内エネルギー代謝（BEM）に基づく数理モデルが有効であることが紹介された。

Lecture 2：“Modelling and simulation of the lead up and onset (pathogenesis) of Parkinson's disease”

BEMに基づく数理モデルが紹介され、それに基づくシミュレータによる数値解析により、実データが説明されることが説明された。

Lecture 3 : “Analysis of the model pathogenic mechanism for Parkinson’ s and a theory for the transmission of Parkinson’s”

上記数理モデルを簡略化したモデルにより, パーキンソン病発症が, 非線形系の平衡点移動によって説明されることを紹介された.

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.

Tetsuya J. Kobayashi, Ryo Yokota, Kazuyuki Aihara, Feedback Regulation and its Efficiency in Biochemical Networks, *Journal of Statistical Physics*, **162**(5), 1425-1449, MARCH 2016.

特定課題研究 4

マルチプローブ融合利用による新奇強誘電体材料 の物性解明

木 村 宏 之

研究代表者：木村 宏之（東北大学多元物質科学研究所）

コアメンバー：津田 健治（東北大学多元物質科学研究所）

岩田 真（名古屋工業大学大学院工学研究科）

狩野 旬（岡山大学工学部化学生命系学科）

大和田謙二（日本原子力研究開発機構）

塚田 真也（島根大学教育学部）

第 1 回研究会「コアメンバースタートアップミーティング」（2015年4月17日 於 名古屋工業大学）

2年間の研究のスタートアップという位置づけで、コアメンバー 6 人のみで集まり、研究テーマについて共通理解を深める事を目的とした研究会を名古屋工業大学にて開催した。

まず東北大多元研の木村が本研究テーマの主旨と目標について説明し、引き続き「超精密構造解析で目指すこと」という題目で、中性子・X線・放射光を相補的に用いた精密構造解析の重要性と可能性について発表した。

続いて「Ti濃度傾斜を持つPMN-PT大型単結晶のX線回折実験」という題目で、原子力機構の大和田氏が発表した。マクロな物性とミクロな構造をつなぐメソスコピックスケールの物性と構造について、コヒーレント光という最先端の放射光源を用いることで理解するという試みが紹介された。

次に「STEM-CBED法による強誘電体の局所構造揺らぎの解析」という題目で、東北大多元研の津田氏が発表した。ナノメートルに電子線を集光する事で、ナノスケールの局所構造についての知見を得ることができる、STEM-CBED法とその適用例が紹介された。

次に「High- T_c 強誘電体材料の作成と評価」という題目で、島根大の塚田氏が発表した。新規材料の開発とその評価についての内容で、誘電率等のマクロ測定や、偏光回転ラマン散乱によるフォノンモードの実空間マッピング手法等が紹介された。

次に「強誘電分極揺らぎにアシストされる触媒作用」という題目で、岡山大の狩野氏が発表した。酸化触媒や還元触媒に強誘電体を用いるという、従来とは異なる機構に基づく新規材料開発の最新の成果について紹介された。

最後に「 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ 混晶の構造相転移とリラクサー強誘電体」という題目で、名工大の岩田氏が発表した。リラクサー強誘電体を示す大きな誘電・圧電応答の起源がMPBにあるという観点で、ラマン散乱と現象論からの起源解明のアプローチが紹介された。

第2回研究会「構造解析の最近の進展と量子ビーム融合利用による今後の可能性を探る」

(2015年7月31日 於 東北大学)

「構造解析の最近の進展と量子ビーム融合利用による今後の可能性を探る」というサブテーマを設定し、巨視的物性の根幹である物質の静的構造を微視的に研究する手段として、中性子・放射光・X線・電子線回折による逆空間計測、STEMによるナノ領域の実空間計測に焦点を当て、構造解析研究の最前線で活躍されている研究者5名を招聘し、研究会を東北大学にて実施した。

最初の講演は「ペロブスカイト酸化物強誘電体の電場印加放射光構造物性」という題目で広島大学の黒岩氏により行われた。シングルバッチの放射光と外部電場を同期した時分割測定を強誘電体に適用し、分極反転の際の原子変位について新たな知見を得た事が紹介された。

2番目は「A-site秩序ペロブスカイト型マンガ氧化物における電荷秩序誘起強誘電性」という題目で、KEKの佐賀山氏の講演であった。電子線回折、放射光回折、中性子回折を一つの物質に適用し、マルチプローブを相補的に移用した構造物性研究の重要性と今後の進展の可能性について紹介された。

3番目は「価電子の空間分布を捉えるX線回折技術の開発」という題目で、東北大多元研の坂倉氏が講演した。実験誤差を与える補正項を最小限にし、正しい強度測定を実現する事で、価電子1個の確率密度を可視化することに成功した事例について紹介された。

4番目は「分割検出型STEMによる材料局所電磁場観察」という題目で、東京大学の柴田氏が講演を行った。従来の検出器を分割型にする事で、超高分解能実空間イメージングを実現し、原子スケールで局所電場、局所磁場を可視化する試みが紹介された。

5番目は東北大多元研の津田氏の講演予定だったが、急用で講演ができなくなったため、急遽東北大多元研の野田氏による講演に変更した。氏の題目は「中性子2次元検出器の開発とその構造解析への応用」であった。構造解析実験のスループットを飛躍的に向上させるために、氏が、韓国原子炉研究所との国際共同研究の下で開発してきた中性子2次元検出器の性能と、幾つかの物質への応用例が紹介された。

第3回研究会「KDPの強誘電性発見80年」(2015年11月24日 於 岡山大学)

ロッシェル塩に引き続き、世界で2番目にBuschとScherrerにより発見された強誘電体KDP(KH_2PO_4)について、発見80年を記念して岡山大学にて研究会を行った。「KDPの強誘電性発見80年」というサブタイトルを設定し、KDPの強誘電性研究の黎明期から精力的に研究し、世界的な成果を挙げて来られた先生方を講師に招いた。

最初は「Slater-Takagi理論と私」という題目で、名古屋大学の石橋氏により講演が行われた。KDP研究の簡単な歴史と、Slater-Takagi理論を発展させて、反強誘電性を示すADP相転移が説明できた研究が紹介された。

2番目は「KDP相転移のモデル —トンネリングへの疑問から出発して—」という題目で、北海道大学の徳永氏の講演であった。Transverse Ising Modelからの結論が紹介され、トンネルの存在が実験と一致しないことと幾何学的同効果の可能性が紹介された。

3番目は山口大の増山氏が「KDPをめぐる議論に接して —トンネリングは秩序・無秩序—」という題目で講演した。重水素置換による同位体効果は幾何学的効果と連動していること、幾何学的効果が起こる理由はHとDの質量差によるトンネル振動数の差が本質であると等を結論した。

4番目は、お茶の水女子大学の富永氏が「KDPとH₂Oのラマン散乱分光 ―スペクトルに潜む四面体の影―」という題目で講演を行った。光散乱から見たKDPとH₂Oの水素結合について紹介された。

5番目は「水素結合結晶（KDP, 氷XI相）のラマンスペクトル」という題目で、電気通信大の重成氏が講演した。対称性を基にした格子振動モードと内部振動モードの解析が紹介された。

最後は東北大多元研の野田氏により「実験家から見たトンネルモデル」という題目で講演が行われた。KDPを含む水素結合性物質のトンネルモデルについての総括が行われた。

第4回研究会「量子ビームを用いた時分割顕微計測の現在と未来」（2016年2月22日 於 関西学院大学）

放射光・電子線による時分割回折・散乱研究や、近接場ラマン分光による、ナノスケール領域のダイナミクス研究、光散乱と中性子散乱における観測ギャップである、GHz領域をカバーする新しい中性子分光器建設の紹介、理論的考察による時分割計測の提案、などについて議論する事を目的に研究会を関西学院大学にて開催した。「量子ビームを用いた時分割顕微計測の現在と未来」というサブテーマを設定し、この分野で活躍されている研究者を講師として招待した。

最初は「近接場ラマン分光法：最近の話題」という題目で、大阪大学の齊藤結花先生により講演が行われた。近接場ラマン散乱や紫外共鳴レイリー散乱など光の回折限界を超えるナノ顕微分光法の最前線が紹介された。

2番目は「放射光neV分光法の現在と未来」という題目で、日本原子力研究開発機構三井隆也先生の講演であった。核散乱を利用したバンド幅neVに達する超単色X線が可能とする最新の実験結果が紹介された。

3番目は「J-PARCにおけるスローダイナミクス計測の現在と未来」という主題のもと、「BL06 VIN-ROSEで展開されるサイエンス」というタイトルで、高エネルギー加速器研究機構の遠藤仁先生が、「BL02 DNAを用いたダイナミクスの高精度測定」というタイトルで総合科学研究機構（CROSS）の松浦直人先生がそれぞれ講演した。それぞれの中性子分光器が得意とする運動量（空間）、エネルギー領域（時間）が、世界の中性子分光器群の中での位置付けと共に紹介され、建設状況と共に最新の実験結果が紹介された。

4番目は、兵庫県立大学の田中義人先生が「時間分解X線回折法を用いた光物性研究とその展望」という題目で講演を行った。SPring-8/SACLAにおける光ポンプX線プローブによる光励起ダイナミクス研究の最前線が紹介された。

5番目は「時間分解電子線回折法を用いた有機・無機結晶から液晶にわたる光誘起構造変化」という題目で、岡山大学・さきがけの羽田真毅先生が講演した。光ポンプ電子線プローブによる有機物の光励起ダイナミクス研究の最前線が紹介された。

最後は東北大学の石原純夫先生により「強相関電子系における動的構造物性」という題目で講演が行われた。多自由度が競合する領域において光励起により発現する新奇状態（hidden state）の理論的解明等が紹介された。

今後の予定

2016年度は、2015年度に議論された計測手法の融合利用を、どのような物理、どのような物質に適用していくか、具体的な検討を始める。マイクロ～メソ～マクロスケールの階層的構造を顕著に持つ典型的な物質（例えばリラクサー等）でも、次元性の違いなどでその複雑性は大きく変わってくる。物性開拓と計測

手法の進化は表裏一体であるが、計測手法に焦点を当てるならば、対象とする系はまずはシンプルな方が良い、というのが我々の立場である。その為、第5回の研究会は物質開発の専門家を招聘し、ターゲットとなる物質材料をある程度絞り込み、組織的・融合的研究の展開を検討する予定である。開催は2016年5月11日を予定している。更に、計測技術の持続的発展という意味で人材育成も必須であり、学生や若手研究者を集めて、様々な計測手法をチュートリアル的に学んでもらう機会も作る予定である。この時には、異分野間の融合を目的に、物理学会領域10で開催されている誘電体若手の学校や、応用物理学会の若手研究者で構成されている「強的秩序とその操作に関わる研究グループ」とのジョイントによる開催を予定しており、現在調整を進めている。開催は2016年8月26-27日を予定している。

2016年度最後には、コアメンバーによる総括の研究会を行う予定である。これまでの研究会を振り返り、本課題研究を今後どのように発展させていくか議論し、新学術領域等の大型グラントの獲得に向けて、テーマと人材の絞り込みを行う。

特定課題研究5

生体アクチュエーターを用いた持続可能な 動力供給システムの創出

長 森 英 二

研究代表者：長森 英二（大阪大学大学院工学研究科・専任講師）

コアメンバー：藤田 英明（大阪大学免疫学フロンティア研究センター・准教授）

森島 圭祐（大阪大学大学院工学研究科・教授）

秋山 佳文（信州大学繊維学部・准教授）

松崎 典弥（大阪大学大学院工学研究科・准教授）

竹内 昌治（東京大学生産技術研究所・教授）

森本 雄矢（東京大学生産技術研究所・助教）

福田 淳二（横浜国立大学大学院工学研究院・准教授）

古川 英光（山形大学大学院理工学研究科・教授）

蓮沼 誠久（神戸大学大学院工学研究科・教授）

招へい研究者：井藤 彰（九州大学大学院工学研究科・准教授）

清水 一憲（名古屋大学大学院工学研究科・准教授）

生体筋は太陽エネルギーを元手に植物によって炭素固定された糖（常温常圧で安定な化学物質）をエネルギー源として、多量の熱発生を伴うことなく高効率に動力を生み出す機能を有し、太古の昔から地球環境との共存を果たしてきた実績を有する動力源である。しかしながら現状の技術レベルでは生体筋を自在に作り利活用することには技術的課題が極めて大きい。本研究課題は生物プロセス工学、細胞組織工学、機械工学といった分野を超えた専門分野の若手研究者により構成するチームにより、生体筋を活用した持続可能な社会の実現の可能性や実現に向け必要な技術や手順について議論・発想すると共に、新しい研究領域の創出を志向するものである。以下に平成27年度の具体的活動について述べる。

第1回クローズドミーティング（平成27年7月15日 於 大阪大学工学部 C2棟4階会議室）

出席者：森島圭祐，松崎典弥，藤田英明，長森英二

まず実務者によるキックオフミーティングとして大阪大学に在籍するコアメンバーが参集した。まず長森から本研究課題の主旨・目的・方向性の紹介・確認をおこなった。2006年頃から主にMEMS分野において心筋や骨格筋を動力源として用いる研究例が報告されるようになったこと、その工学応用を考えた場合の骨格筋の特徴・魅力について説明がなされた。筋肉は糖を燃料に常温常圧で高効率に運動エネルギーを生み出すカーボンニュートラルな動力源であり、高いエネルギー貯蔵密度、高いエネルギー変換効率に加え、軽量でしなやかに動く（変速機無しに幅広いレンジの動力を自在に生み出す）ことからウェアラブルモビリティや生体内発電など従来にない移動手段や動力活用用途を生み出す可能性がある。動力源とし

てコンパクトである一方で、動力の絶対値は既存のモビリティ等に使用される内燃機関や電気モーターよりも低いレベルであり、既存インフラの代替動力源としてではなく、骨格筋に相応しい動力活用法も併せて創出していく事が重要であるとの見解が述べられた。続いてメンバーにより本研究課題の位置付け、クリアにすべき課題や全体の方向性、最終的に達成する新しい学術領域のイメージについて議論された。

第1回研究会（2015年8月20日 於 豊田理化学研究所 2階会議室）

出席者：森島圭祐，松崎典弥，藤田英明，秋山佳丈，森本雄矢，福田淳二，蓮沼誠久，清水一憲
長森英二

本特定課題研究のキックオフミーティングとしてコアメンバーと招へい研究者が参集した。まず長森から本研究課題の主旨・目的・方向性の紹介・確認をおこなった。骨格筋を動力源とする使用用途に関する具体的なアイデアや、骨格筋アクチュエーターを独立したシステムとして成立させるための技術的困難性について多角的な指摘と議論、アイデア提示が行われた。

第1回研究講演会（2015年8月20日 於 豊田理化学研究所 2階会議室）

前述の研究会に引き続き、出席者の相互理解を目的とした講演会を実施した。森島は「細胞を用いた生命機械システム構築の試み」について講演した。生物の最小単位である細胞そのものを用いたデバイスやシステムに関する研究分野の開拓を目指し、心筋細胞、骨格筋細胞、昆虫細胞等を用いて化学エネルギーから動力を得る技術や超感覚センサの実現に取り組む研究例が紹介された。秋山は「ラベルフリー磁気アセンブリ法による微小構造体上での3次元組織構築」と題して、磁気アルキメデス効果を利用した非標識型の細胞集積法について紹介した。森本は「骨格筋の3次元培養による拮抗筋アクチュエーターの構築」として、筋肉と神経が有機的に接合した三次元筋肉様組織の構築について紹介した。神経伝達物質を介した筋肉への刺激により筋収縮を制御することができた。福田は「立体組織構築のための血管構造の導入技術」と題して電気化学的原理を用いた細胞接着および脱接着のスitchングやこれを応用した血管様構造を有する複雑三次元組織構築技術や再生医療への応用展開について発表した。松崎は「ナノバイオマテリアルを用いた組織構築」として、細胞外マトリックス（ECM）成分であるフィブロネクチンとゼラチンのナノ薄膜（FN-G薄膜）を細胞表面へ形成することで、細胞の種類や配置を制御して積層化する細胞積層法やその創薬スクリーニングへの展開（動物実験大規模技術としての可能性）について紹介した。蓮沼は「代謝工学による微生物の開発とバイオリファイナリーへの応用」と題して、細胞表層提示技術や合成生物学といった考え方と高度な代謝分析技術のマッチングによるバイオリファイナリー技術の進展について紹介した。各発表において活発な質疑も行われ、初回研究会の目的であるコアメンバーの相互理解の醸成がなされた。

第2回クローズドミーティング（平成27年11月30日 於 大阪大学工学部 U1M棟1階会議室）

出席者：森島圭祐，松崎典弥，藤田英明，長森英二

第2回研究会を控え、大阪大学のコアメンバーが参集した。長森から生体筋アクチュエーターの用途や独立型システムとして実現するための課題・方策についてアイデアとマイルストンの提示をおこない、活発な協議をおこなった。機能的で複雑な筋組織を作り上げる技術は、次世代型再生医療の実現やより高度な創薬支援技術や生体医工学技術の実現にとっても重要な共通の課題であり、その先に生体アクチュエー

ターとしての活用が見えてくる。新しい生物プロセス工学技術として目指すべき学理・体系化の方向性についても意見交換をおこなった。

第2回研究講演会（2016年1月5-6日 於 みのお山荘風の杜 会議室）

出席者：森島圭祐，松崎典弥，藤田英明，秋山佳丈，森本雄矢，福田淳二，古川英光，蓮沼誠久
清水一憲，山名 慶，近西俊洋，長森英二

前回の講演会に引き続きコアメンバーによる研究内容紹介として長森が「組織内の動的な細胞挙動を理解し複雑組織や移植材の設計へ活かす」と題し、複雑組織を作り上げる生物プロセスの実現に向けて足りない技術や道具についての認識を述べると共に、組織内に含まれる異種細胞挙動を観て操る技術の開発について紹介した。井藤は「磁性ナノ粒子を用いた骨格筋ティッシュエンジニアリング」と題し、マグネティックカチオニックリポソーム（MCL）を用いた細胞磁気ラベリングと磁力による集積技術と骨格筋組織形成へ向けた試みについて紹介した。清水は「物理刺激と機能評価のためのバイオマイクロデバイス」と題し、マイクロデバイス上で微小な骨格筋組織を作り機能的アッセイを行う技術の開発の一連について述べた。古川は「ゲルメカニクス，ゲルフォトリクス，ゲルロボティクスの開拓」と題し、三次元プリンター技術を用いたゲルプリンティング技術や三次元細胞プリンティング（配置操作）技術への展開について述べた。藤田は「ラマンスペクトルから細胞の状態を知る」と題し、新しい細胞モニタリングツールとしてのラマンスペクトルの可能性について幹細胞を対象とした研究を題材に述べた。山名は「物理刺激の臨床応用に関する世界動向」として古いようで新しい物理的治療技術の最近の世界的動向について紹介した。

第2回研究会（2016年1月5-6日 於 みのお山荘風の杜 会議室）

前述の講演会に前後する形で合宿形式の議論を行った。生体アクチュエーターの実現の前段階として、生体に存在する物理や不均一性を測って理解し、制御して操るという新しい生物プロセス工学の必要性、可能性について議論した。生体機能を試験管環境で意のままに作り制御して活用する技術、その技術の延長としての生体制御や生体アクチュエーター技術の実現を目指す新しい研究領域の創生について方針確認すると共に、チーム分け、タスクフォースの設定を行った。

次年度は生体医工学会大会（富山）のオーガナイズドセッションや化学工学会秋季大会（徳島）のシンポジウムを共催先として講演会および研究会を開催することが決まった。

第10回豊田理研懇話会報告

現代の宇宙観とTMT

林 正 彦

(自然科学研究機構国立天文台台長)

1. は じ め に

現代の私たちは、地球が太陽のまわりを公転しており、太陽は天の川銀河（「銀河系」とも言う）という星の大集団の片隅にいることを知っています。また、宇宙には天の川銀河のように星が1000億個以上もあるような銀河が、これも1000億個以上も存在することを知っています。さらに、宇宙は膨張しており、138億年前にビッグバンによって始まったことも知っています。

私たちの持つこのような「宇宙観」は、人類が誰から教わったものではなく、この世界を理解しようとして、紆余曲折の果てに自らたどり着いた考えです。

ただ、ほとんどの人にとっては、このような宇宙観は誰かから、たぶん先生や教科書などから教わったものです。多くの人は、教わった結果は知っていても、なぜ人類がそういう宇宙観をとらざるを得なかったか、あまり理解する機会がないのではないのでしょうか。たとえば、なぜ太陽系は銀河系の中心にないと分かったのか……。

地球が太陽のまわりを回っていることは、約400年前にガリレオが望遠鏡で木星を見たところから実証が始まりました。上に述べた現代の宇宙観のなかで、それ以外のことが分かるようになったのは、実はごく最近のことです。ここでは、その概要を紹介しましょう。

2. 銀河系の本当の姿

「天の川」にも「銀河」にも「かわ」という字がついているので、昔の人は天の川が何か流体的なものだと思っていたのだと思います。実際に天の川を見ると、白くぼやーっとしていて、私には雲のように見えます。天の川が流体ではなく、星の集まりだと初めて明らかにしたのはガリレオでした。望遠鏡で天の川を見たのです。星からなる天の川が私たちの住む世界だ、という宇宙観が成立しました。

では、天の川という宇宙はどうなっているのか。1800年ころ、ハーシェルという天文学者は、天の川の方にはずっと遠くまで星が存在していると仮定して、天の川、すなわち当時の宇宙のモデルを考えました。天の川は天球上を一周するようにつながっているのです、その方

向には星の分布がずっと遠くまで続いており、それと垂直な方向では星の分布がすぐに途切れてしまう。レンズ状の星の分布からなる宇宙です。太陽は、その中心付近にありました。

この宇宙モデルは、その後精密化されていきましたが、20世紀に入っても、これが私たちの宇宙観でした。その中心付近には、太陽がありました。

銀河系には、「球状星団」という100万個くらいの星の集団が数十個あります。この星団の中には、「セファイド」と呼ばれる変光星が発見されていました。長い周期、たとえば1か月くらいで明るさが変化するセファイドは本来的に明るく、逆に短い周期、たとえば1日くらいで明るさの変化するセファイドは、本来的に暗いことが分かっていました。この関係を使うと、セファイドまで、すなわち球状星団までの距離が分かります。

シャプレーという天文学者は、このような方法を用いて多くの球状星団までの距離を測りました。その結果、球状星団の分布がいて座の方向に偏っており、その分布の中心は太陽系からいて座方向に4万光年ほどのところにあると推定しました。1918年のことです。そして、そこが私たちの天の川銀河の本当の中心ではないかと考えたのです。

シャプレーの主張は、その後の観測によって裏付けられていき、太陽系は天の川銀河の片隅にあるという宇宙観が確立したのです。

3. 銀 河 の 発 見

シャプレーが天の川銀河のなかにおける太陽系の位置を確認しても、あいかわらず天の川銀河が私たちの宇宙そのものでした。19世紀の中ごろには直径2 m近い大望遠鏡が建設され、これを用いて「渦巻星雲」が発見されます。シャプレーは、渦巻星雲は天の川銀河の中にあると考えました。

19世紀後半になると写真技術が発展し、渦巻星雲の写真も撮影されるようになりました。もっと重要だったのは、渦巻星雲のスペクトルを撮影して、その速度が測れるようになったことです。スライファーは、渦巻星雲のスペクトルが回転運動を示すことを明らかにしました。さらに、多くの渦巻星雲のスペクトルが赤方偏移を

示すこと、つまり太陽系から遠ざかる運動をしていることを発見します。中には、毎秒1000 kmもの速さで遠ざかっている渦巻星雲もありました。そこでカーティスという天文学者は、渦巻星雲は天の川銀河の重力ではつなぎとめることができず、その外にあると主張します。

渦巻星雲が天の川銀河の中にあるのか外にあるのか、このふたつの説をめぐって、1920年にシャプレーとカーティスは大論争と呼ばれる議論を行います。決着は着きませんでした。

1923年、カリフォルニアのウィルソン山に建設された直径2.5 mの望遠鏡を使って、ハッブルはアンドロメダ星雲が「雲」のような流体ではなく、星の集まりであることを発見します。さらに、アンドロメダ星雲の中にセファイドを発見するのです。これを利用して、ハッブルはアンドロメダ星雲までの距離を決定しました。それは天の川銀河の大きさをはるかに超えるものだったのです。これによって、天の川銀河の外にはそれと同じような星の大集団である「銀河」が無数に存在するという宇宙観が確立するのです。渦巻星雲は、渦巻銀河と呼ばれるようになりました。

4. 膨張宇宙とビッグバン

ハッブルは、アンドロメダ星雲までの距離を測定する方法を使って20個ほどの銀河までの距離を測定します。そして1929年に、これらの銀河の遠ざかる速度が距離に比例しているという、有名なハッブルの法則の論文を発表します(図1)。銀河からなり膨張している宇宙という考えが確立していきます。

しかし、ハッブルの法則はたいへん困った法則でした。なぜなら、時間を遡ると100億年くらい前にはすべての銀河が一点に集まってしまう必要があったからです。「宇宙は無限の過去から無限の未来まで、変わることがない」と多くの天文学者は信じていました。そこで、たとえ宇宙が膨張して薄まっても、そこにはまた新

しい物質が生まれ、星や銀河ができ、結果として宇宙の姿は永遠に変わらないという「定常宇宙論」の考え方が提案されました。

これに対して、昔の宇宙では本当に銀河どうしが近づきあっていただと考えたのがガモフです。そういう宇宙は必然的に温度が高くなるので、宇宙の歴史を極限まで遡ると、星も銀河も無く非常に熱かったというわけです。

この、いわゆる「ビッグバン宇宙モデル」は、あまり支持されていなかったようです。しかし、プリンストン大学のディッケらは、そのような熱い宇宙からの放射が、現在では短波長の電波となって観測されるはずだと考え、それを検出しようとしています。ところが実際にこれを検出したのは、同じニュージャージー州の大西洋岸にあるベル研究所のペンジアスとウィルソンで、1965年のことです。彼らは、人工衛星からの電波を効率よく受信するために電波雑音の研究をしていたのですが、あらゆる地球起源の雑音を取り去っても残る雑音があり、それが宇宙起源であると気づいたわけです。この「宇宙マイクロ波背景放射」の発見によって、宇宙はビッグバンでできたという、現在我々のもっている基本的な宇宙観が確立していきます。

宇宙マイクロ波背景放射の発見によって、我々に見ることのできる宇宙のほとんど果てが見えたことになります。その宇宙、すなわちビッグバン直後の宇宙は、我々の知っている宇宙とは大きく異なっていました。それは温度が約3000度でほとんど一様(電波強度の濃淡は0.1%以下)なガス(プラズマ)でした。

5. 銀河宇宙の拡大と宇宙の大規模構造

そのころ、カリフォルニアのパロマー山に直径5 mの望遠鏡が完成しましたが、我々が可視光で観測できる最も遠い銀河は、宇宙の果てまでのわずか1%程度の距離にあるものでした。

このころには電波望遠鏡の研究が進み、イギリスのケンブリッジ大学でライルらが開口合成法という、現在の電波干渉計の基本となる技術を確認しました。ケンブリッジ大学は電波源のカタログを出版するようになりますが、その中に3C273という電波源がありました。その位置に可視光では星のように見える(銀河のように広がってはいない)天体があったのですが、そのスペクトルを観測してみると大きな赤方偏移を示していることが分かりました。秒速5万 km という大きな速度で我々から遠ざかっており、ハッブルの法則によれば約20億光年の距離にあることを意味します。宇宙の果てまでのうち、15%くらいまでが見えたことになります。

このような大きな赤方偏移を示す星のように見える天体は、その後次々に発見されていき、「準星状天体」(Quasi-Stellar Object)あるいは「準星」(Quasar)と呼

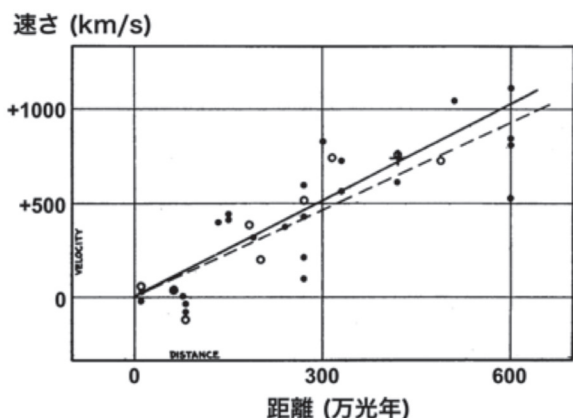


図1：ハッブルが1929年の論文で発表した銀河の距離と後退速度の関係図。

ばれるようになります。現在では、クエーサーは銀河の中心核にある超巨大ブラックホールだと考えられています。

1970年代の後半になると、世界で4 m級の高性能光学望遠鏡が稼働を初めます。同時に、それまで写真に頼っていた天体画像やスペクトルの記録方式が、CCDによるデジタル記録方式へと変わります。CCDは写真と比べると感度が約100倍良いので、より遠方の銀河やクエーサーが検出できるようになりました。我々に観測できる宇宙の果てまでの約80%までが見えるようになりました。その結果、重力レンズが発見されたり、宇宙の大規模構造が発見されたりしたのです(図2)。現在では、すばる望遠鏡を使った観測などにより、宇宙の果てまでの約94%が見えています。

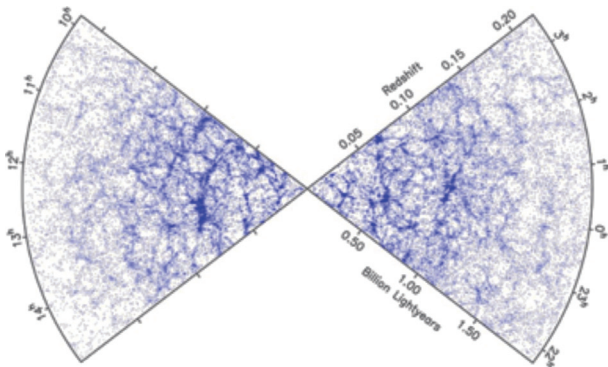


図2：宇宙の大規模構造。
個々の微小な点が銀河を表す。2dF銀河赤方偏移サーベイによる。

宇宙の大規模構造というのは、銀河の分布が網の目のようにつながっている構造を言います。銀河の分布は、10億光年(宇宙全体の数%程度の距離)というような極めて大きなスケールで見ると一様ですが、1億光年くらいのスケールでは大きな濃淡があり、銀河が集中しているところとほとんどないところがあるのです。銀河の集中しているところは互いにつながって、網の目構造を作っているのです。天の川銀河からアンドロメダ銀河までの距離は230万光年ですから、1億光年というのはその40倍程度の距離です。

宇宙の大規模構造はどうやってできたのか。1990年ころには、宇宙の年齢は100から200億年程度だと考えられていたのですが、その間に3000度でほとんど一様なガスから、星と銀河と宇宙の大規模構造を作らねばなりません。

ビッグバンの勢いで広がっていくガスで満ちた初期宇宙が、もし完璧に一様であったら、宇宙はそのまいつまで経っても一様で、天体は形成されません。しかし自然界ではそのようなことは現実には起こらず、初期宇宙にはほんのわずかですが密度の濃淡があったはずで

最初に密度がわずかに高いと、そこは重力がわずかに強く、また密度がわずかに低いと、そこは重力がわずかに弱くなります。そのため時間の経過とともに、初期にわずかに密度が高かった場所には周囲からガスが引きつけられ、ますます密度が高くなっていきます。このようにして、宇宙初期のほとんど一様なガスから星や銀河が作られ、さらに宇宙の大規模構造まで作られていったと考えられます。

このシナリオがうまくいくかどうかは、宇宙膨張の速さと、宇宙全体での重力の強さの微妙なバランスによります。1990年代には、スーパーコンピュータを用いて、宇宙の大規模構造をつくるシミュレーションが盛んに行われました。その結果、現在銀河として見えている物質だけでは重力を十分大きくすることができず、宇宙の大規模構造ができないことが分かり、以前から存在が言われていた、見えないけれども重力だけ及ぼすダークマターの存在が必要不可欠であることが分かってきました。さらに、宇宙の大規模構造の「種」として、宇宙初期には10万分の1程度の密度の濃淡が無くてはならないことや、宇宙が「平ら」らしいことが分かってきました。

6. 平らな宇宙とインフレーション

宇宙初期のガスに10万分の1程度の濃淡があったことは、1990年代前半に打ち上げられたCOBE衛星によって明らかになりました。COBE衛星は、宇宙マイクロ波背景放射に、10万分の1程度の強弱があることを検出したのです。

続くWMAP衛星の観測により、宇宙マイクロ波背景放射の強弱は、角度で概ね1度程度の変動が一番大きいことが分かりました(図3)。今から10年ほど前のことです。詳細は省きますが、これは宇宙が平らであることの大きな証拠です。宇宙が平らとは、宇宙に大きな三角形を描いたとしたら、その内角の和が180度になるような宇宙です。

「そんなことは当たり前」と思われるかもしれませんが、しかし、たとえば昔の人は地球は平らだと思っていたの

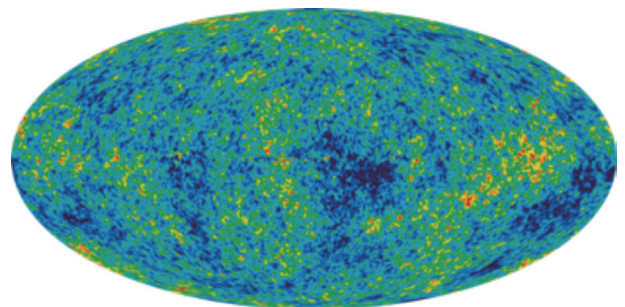


図3：宇宙マイクロ波背景放射の強度分布。
絶対温度2.73 Kに相当する平均強度成分と、その0.1%程度の双極子成分を除き、10 μ K程度の温度変化に相当する電極強度の変化のみを示してある。NASA/WMAPによる。

に、実は球状でした。地球の表面に沿って大きな三角形を描くと、その内角の和は180度より大きくなります。ですから、宇宙が平らかどうかは、ちゃんと調べて決めるてはならないことなのです。

私たちに見えている宇宙が全体として平らかどうかは、見えている宇宙全体のエネルギーに依存することが、今から100年前に提案されたアインシュタインの一般相対論で分かっています。ところが、宇宙にある星やガスなど「普通」の物質やダークマターの質量を、 $E=mc^2$ の公式を使ってエネルギーに直して全部足しても、宇宙を平らにするエネルギーには足らず、4分の1くらいにしかありません。残りは何だかわからないのですが、エネルギーが存在しなければならないことは確かなので、これをダークエネルギーと名づけたわけです。

ところで、宇宙が平らであるというのは、見えている宇宙全体のエネルギー、あるいは専門的には「宇宙のエネルギー密度」と言いますが、それがあある特別な値をとる場合に限ります。138億年の歴史のなかで、宇宙のエネルギー密度が自動的にその特別な値に近づいて行くなれば、宇宙は自然に平らになって現在に至ります。しかし、それが起こるのは宇宙が加速膨張（膨張速度が時間とともに大きくなる場合）している場合に限られることが知られています。実は、ダークエネルギーは宇宙を加速膨張させる働きをもつのですが、70億年前に始まった現在の宇宙の加速膨張は、宇宙を平らにするのに十分ではなく、マイクロ波背景放射を出す時点（宇宙開闢後約40万年経過した時点）で宇宙はすでに平らでした。もし開闢後40万年間、宇宙が減速膨張（膨張速度が時間とともに減少する場合）してきたとすれば、宇宙が平らであることはほとんど説明不可能となります（平坦性問題）。これを解決するのが、国立天文台も所属する自然科学研究機構の佐藤勝彦機構長が、1980年に提唱されたインフレーション理論です。この理論によれば、宇宙はできた直後に急激に加速膨張して自動的に平らになります。

7. 宇宙における生命、そしてTMTへ

天文学にとどまらず、暗闇の中を手探りで進むという研究の面白さに気づいてから、私もすでに30年経ちましたが、最近、特に「天文学」というのはすごい学問だと自画自賛に陥りつつあります。この広大な宇宙のしくみのごくわずかを知るにつけ、この地球も含めて、宇宙のすべてが天文学の対象であることが実感できてきました。

私は、次に天文学が目指すものは、宇宙における生命だと思っています。1995年に太陽系外の恒星を公転する惑星（系外惑星）が検出されてから、すでに2000個以上の系外惑星が発見されています。これらの惑星に

は、地球に似たような惑星もあるでしょうし、そこには生命が存在しているかもしれません。ただひとつ残念なのは、そこに行って確かめることができないことです。もっとも、それができるようになると、その分野はもはや天文学とは呼ばれなくなるのですが……。

系外惑星は2000個以上発見されていると言っても、実際にそれらの写真を見た方は少ないのではないのでしょうか。それは、これらの「発見」が系外惑星そのものを直接写真撮影したものではなく、惑星が公転している主星を観察したのだからです。あるものは、惑星が主星の前を通過するときに、主星がほんのわずかに暗くなる現象（「トランシット」と言う）を捉え、またあるものは、惑星が主星に及ぼす重力のために、主星の視線速度が変化するのを検出したものです。

ところが、今までに6件ほど、系外惑星を直接写真撮影した例があります。実は、そのうち3例は、すばる望遠鏡によって撮影されたものです。これらの惑星は、木星のような巨大なガス惑星だと考えられています（図4）。今の望遠鏡の性能では、巨大ガス惑星を撮影するのが精一杯のところでは。

多くの天文学者は、地球のような岩石惑星を直接撮影したいと思っています。なぜなら、そこには生命が存在

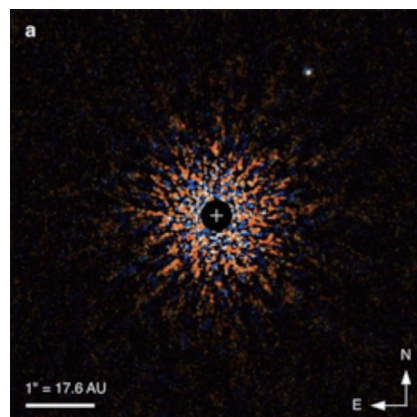


図4：すばる望遠鏡で撮影した惑星 GJ504b.

中央がコロナグラフマスクで隠した主星で、右上の小さな点が惑星。惑星の質量は木星の約4倍、表面温度は510 K。



図5：TMTの想像図。

背景にすばる望遠鏡と2台のケック望遠鏡が見える。

する可能性があるからです。たとえば惑星のスペクトルを撮れば、惑星大気中にオゾンの吸収線が見つかるかもしれません。あるいは、光合成植物に特有の赤外線反射スペクトルが見つかるかもしれません。

地球型の惑星を直接撮影して、宇宙における生命の証拠を検出したい。そのためには、直径30 m級の大型望

遠鏡が必要になります。国立天文台では、現在アメリカ、カナダ、中国、インドと協力して、ハワイ島マウナケア山にTMT (Thirty Meter Telescope) の建設をめざしています(図5)。完成はまだ10年ほど先になりますが、人類の大きな夢を糧に、建設を進めていきたいと思っています。

第11回豊田理研懇話会報告

クロマグロの完全養殖達成と産業化への現況

宮 下 盛

(近畿大学水産研究所)

はじめに

クロマグロは世界のマグロ類8種中最大種で、漁獲量2%以下の希少種である。最高級の刺身食材として人気が高く、市場価格は最上位にランクされ、その養殖は永年の夢であった。水産庁が1970年から始めた3ヶ年のプロジェクト研究「マグロ類養殖技術開発企業化試験」に8研究機関が参画した。しかし、天然幼魚（ヨコワ）を生簀に飼い付けることから始まった研究は、活け込み後1ヶ月以内にほとんどが斃死し、長期飼育できないまま終了した。近畿大学では独自に研究を続行し、32年を要したが完全養殖を達成した。

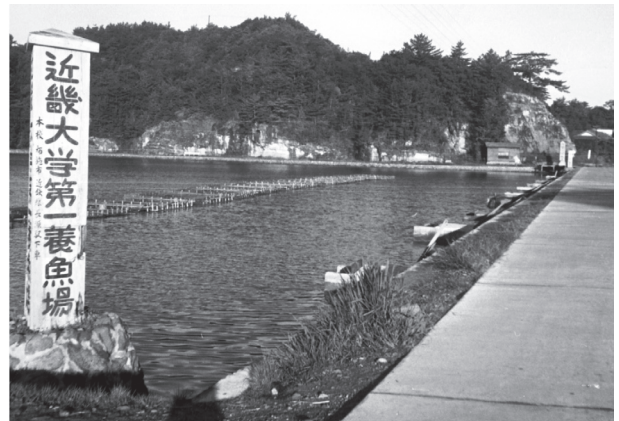


写真1 近畿大学水産研究所の築堤式養殖場内に設置された世界初の小割式網生簀（1955年）。

1) なぜ近畿大学だけが成し得たのか

近畿大学だけがなぜ？と良く訊かれるが、永年に亘る巨額の研究費捻出を可能にしたのは、他に例を見ない水産研究所の体制にあった。戦後間もない昭和23年、世耕弘一初代近畿大学総長は、「日本の復興の基盤は食料」との考えから「海を耕す!!」と宣言し、水産研究所を設置した。それは大学創立の前年、農学部開設の10年前のことである。ところが、大学には資金がなく、水産研究所の運営は養殖魚の販売による独立採算制以外に選択肢はなかった。それに応えたのが、後に第二代所長となった原田輝雄であり、この先見性と経済的必然性が

養殖業界におけるパイオニアとしての原動力となった。すなわち、原田は、世界に先駆けて開発した網生簀式養殖法（写真1）をブリ養殖技術と平行して開発し、日本の海産魚類養殖の振興を図る（図1）とともに、主要海水養殖魚の完全養殖達成や高成長マダイ品種の開発とそれらの全国供給（販売）などによって収入を得、生産一経営の中から豊富な供試魚とともに、人件費を含む総ての資金を捻出する体制を確立した。

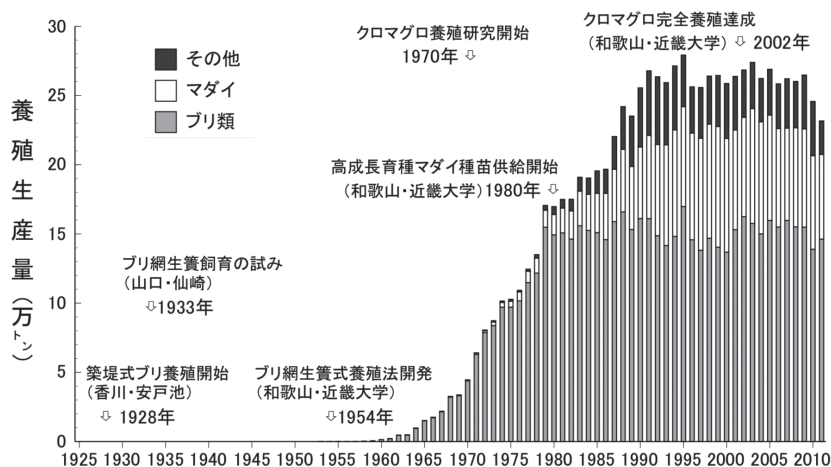


図1 網生簀式養殖法の開発と海面魚類養殖生産量の推移。

出典：水産技術，第1巻第1号，13-19（2008）。

2) 養殖技術開発と親魚養成

当初より「マグロは生簀で飼えない」と漁業者から言われていた。しかし諦めずに、ヨコワの採捕・輸送方法、網生簀のサイズと構造、網交換方法等を試行錯誤によって一つずつ改良した。その結果、1974年の活け込みから長期飼育を可能にし、養殖から親魚養成への道を拓いた。この技術を報道で知った泰東製鋼(株)(大洋漁業の子会社)からの要請により、研修員の受け入れや技術員の現地派遣に応じ、カナダ・ハリファックスでのマグロ成魚の畜養事業が拓かれた。この畜養事業はその後、大手水産会社や商社によって、地中海、豪州、メキシコへと世界に伝播し発展した。

3) 世界初の自然産卵成功と仔稚魚飼育での挫折

1974年に活け込んだヨコワは、体重70 kg前後に成長し満5歳を迎えた79年6月、多くの魚種で産卵直前に観られる追尾行動(雄が雌を追う)が観察され、初の自然産卵が確認された。その浮上卵約160万粒を採取して人工孵化と飼育を試みたが、稚魚期に入ってから減耗は激しく、全長5.9 cm、孵化後47日で全滅した。「全長2~3 cmまで育てれば成功」といえたブリやマダイなどに比べると、異常とさえ思える結果だった。その後1982年までに2回の飼育に挑戦する機会を得たが、結果は同様に全長10 cm以上に育てることは出来なかった。さらにその後の産卵が1994年までの11年間途絶え、研究は休止状況に陥った。

4) 斃死原因究明により養殖用実用種苗生産に成功

1987年に活け込んだヨコワは、満7歳を迎えた1994年の産卵期には体重21~140 kgに成長し、7月3日から自然産卵が始まった。稚魚にまで育てながら全滅を繰り返したそれまでの結果から、クロマグロの特異性が窺わ

れたことにより、改めて、体形、筋肉および各鰭等、遊泳に関する諸器官の発達過程や遊泳速度などの基礎知見の集積を図った。その結果、本種の飼育過程には、ふ化後10日目までの初期減耗、稚魚期の共食い、およびそれ以降の衝突死など、重大な減耗期が連続することが明らかとなった(図2)。そして翌1995及び1996年の飼育では、陸上水槽で飼育した30日齢(体長約6 cm)の稚魚を海上生簀へ移す「沖出し」に初めて成功、その2年後に17尾および35尾を生存させ、初めて養殖用実用種苗の生産に成功した。

また、衝突死については、遊泳推進力を担う尾鰭と遊泳制御を行う他の鰭の発達過程について、同じサバ科のマサバと比較したところ、マサバでは、総ての鰭が成魚レベル付近に沿って変動・発達するのに対して、体長50 mmのクロマグロでは、遊泳制御を担う胸鰭と腹鰭の発達割合が成魚の50%以下であることが分かった。これが成魚レベルに達するのは、体長250 mm以上であり、このサイズは従来の天然採捕のヨコワと同一である。すなわち、旋回や停止などの遊泳制御能力が推進力の発達に伴わない発育段階、すなわち、全長約5~25 cmの間は、特に、衝突し易い時期であることが示唆された(図3)。そこで、陸上水槽から海面への移動(沖出し)にあたっては、生簀の大きさを順次大きくし、生残率の向上を図った。

5) 世界初の完全養殖達成

1995、96年に人工孵化したクロマグロは、2001年にはそれぞれ6尾および16尾に減少していたが、それぞれ満7および6歳を迎えた2002年の産卵期に、推定体重110~150および70~120 kgに成長していた。これらの親魚が6月23日から産卵を始め、32年を要した完全養殖を達成した。

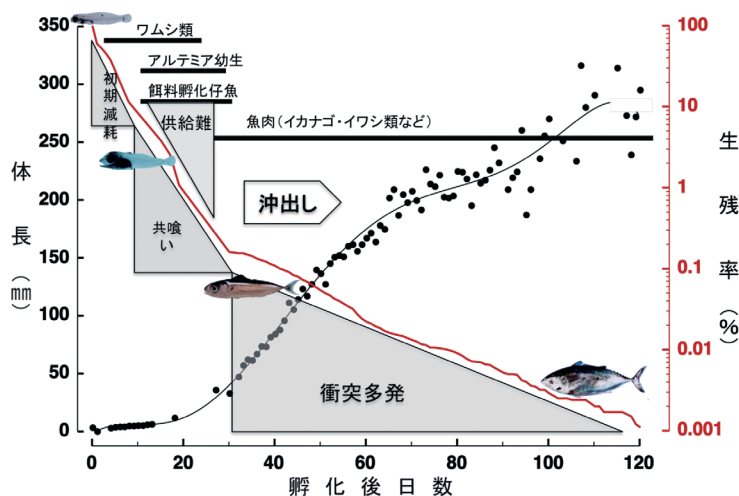


図2 クロマグロの餌料系列、成長および三大減耗期(1996)。

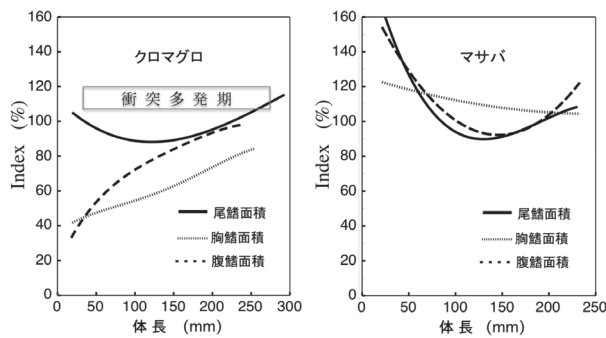


図 3 クロマグロとマサバにおける体長に対する鰭面積比の対成魚指数の変化。

各個体の体長の二乗に対する鰭面積の割合を、成魚の平均値に比した指数でプロットし、近似曲線に表して比較した。ゆえに、Y 軸の 100% が成魚の水準。

6) 完全養殖産業化への現況

1996 年産クロマグロの卵からヨコワまでの生残率はわずか 0.0016% であった (図 2)。その後、初期減耗の原因である浮上死および沈降死のメカニズム解明とその対策、配合飼料開発などによる共食いの低減、前述のような衝突死の原因究明とその対策などが進み、陸上水槽における 30 日齢までの生残率を 0.1% から 3% 前後に、以降の海面網生簀ではほぼ全滅していたヨコワまでの生存率を 30% 前後にまでそれぞれ改善した結果、卵からヨコワまでの通算生残率は約 1% に向上した (図 4)。まだ十分とは言えないものの、数年前から 6~7 万尾の人工ヨコワを生産できる水準に達してきた。現在、我が国のクロマグロ養殖生産量は約 1 万トンで、その養殖用原魚となる種苗は約 60 万尾前後と推定されることから、その約 1 割を人工種苗で賄えるまでになったといえる (図 5)。

しかし、通算生残率はマダイの 50~60% に比べると未だ著しく低く、さらなる改善が必要である。ところで、クロマグロの許容飼育密度は、マダイやブリの場合

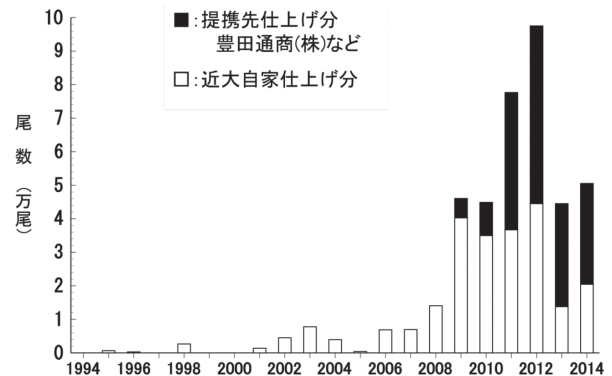


図 5 近畿大学における人工クロマグロ幼魚 (ヨコワ) 生産量の推移 (総合)。

の 1/100 以下と極めて低く、単位飼育許積当たりの生産尾数は著しく少ない。マダイなどの在来種では、完全養殖の道さえ拓けば、民間での産業化は容易であった。しかし、クロマグロの特異性を考えると、民間養殖業者だけの産業化は難しく、近畿大学単独ではさらに困難と考えられた。本種の場合には、産業化のためには、陸上生産施設および海面中間育成漁場のさらなる拡大が必要となり、企業との連携が不可欠である。そこで 2010 年、マグロ養殖企業に提携を呼びかけたが断られた。時を前後して、トヨタ自動車 (株) グループの豊田通商 (株) から提携の申し出があり、以来、同社との提携によって産業化への道を歩んでいる。

7) 養殖業の現況と課題

昭和後期までのマイワシの豊漁による餌料の安価安定供給と配合飼料の開発に支えられて発展した養殖業であるが、高度経済成長に伴って人件費等の生産コストは上昇を続けた。その一方で、円高により、畜肉や魚介類は

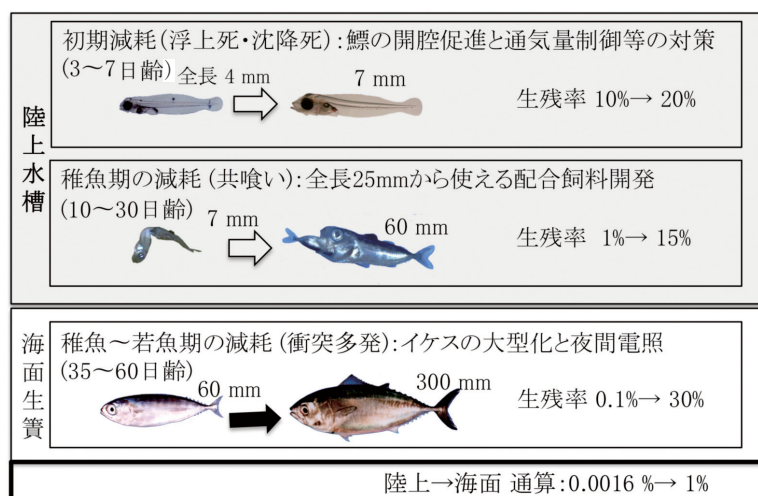


図 4 三大減耗期におけるこれまでの生残率改善

勿論のこと、あらゆる食品が世界中から安価に輸入されるようになり、それらとの競合を余儀なくされた国内生産魚介類の市場価格は低下の一途を辿った。

さらに、追い打ちをかけるように、世界の養殖業の発展に伴う魚粉市況の高騰により、飼料価格も値上がりを続けている。以上の背景から、平成以降の養魚経営は悪化の一途を辿っているのが現状である。この窮状を打開するためには、輸出による販売先の拡大と国内の販売促進が重要と考えられる。特に、後者について、養殖魚に対する消費者の評価には、天然信仰とともに昭和時代後半の養殖業大発展期に負ったマイナスイメージを引き

ずっている側面があるので、この払拭が重要課題である。

現在の養殖魚は、トレイサビリティによって安全・安心が確保され、餌飼料の研究によって肉質は格段に改善されている。そこで近畿大学では、「近大マグロ」を起爆剤に養殖魚のイメージアップに少しでも貢献出来ればと考え、2013年から大阪駅前のグランフロント大阪と東京銀座にそれぞれ、養殖魚専門料理店「近畿大学水産研究所」を出店した。また、養殖業界の浮揚策としては輸出が重要であるが、豊田通商（株）との提携によって業界の活性化を図れればと願っている。

第12回豊田理研懇話会報告

新元素の探索 ―現代の錬金術―

森田浩介

(九州大学理学研究院／理化学研究所仁科加速器研究センター)

1. 人工核変換による新元素の探索



ニールス・ボーア
博士
1885－1962

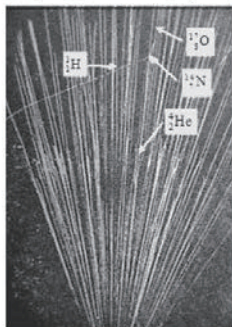
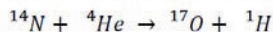
仁科芳雄博士
1890－1951

科学の課題は、我々の経験の範囲を拡大すること、およびわれわれの経験を秩序立てること、の双方であるが、この課題はこの両者が互いに分かち難く結びついて、さまざまな様相を呈示する。

ニールス・ボーア著、井上健訳「原子理論と自然記述」序論的な概観 冒頭から 1929

素粒子研究の黎明期

人類初の人工核変換 1919 by
Ernest Rutherford (1871 - 1937)



1928年 α崩壊の量子理論 G. ガモフ、
E. U. コンドン、R. W. ガーネイ

1930年～
バンデグラーフ、線形加速器、
コッククロフト・ウォルトン、サイクロトロン
シンクロトロン

現代の錬金術（人工核変換）

朝日新聞 2009年6月24日 夕刊 14ページ 東京本社

コペルニクス様、元素112番です

【ワシントン＝藤田孝雄】この世に存在する元素の数が112に達した。ドイツで見つかった原子番号112の元素の存在が日本の研究で正式に認められ、国際機関が正式に認定した。名前が決定された。この元素は、ワシントン州立大学の研究チームが、2006年に発見した。この元素は、ワシントン州立大学の研究チームが、2006年に発見した。この元素は、ワシントン州立大学の研究チームが、2006年に発見した。

朝日新聞社 無断複製転載を禁じます。
すべての内容は日本の著作権法並びに国際条約により保護されています。

次は113番だ!!!

112番元素の合成!!

2. 新元素探索競争とIUPAC

え!!

2011年6月1日、IUPACが原子番号114、116を新元素と認定!!!
ロシア・アメリカ(ドブナ・ローレンス・リバモア) 共同研究グループに
元素発見のプライオリティ(=元素命名権)が与えられた。

そんな…………!!

113番は飛び超された。こんなことは初めて。

114, 116番元素の合成認定

Pure Appl. Chem., ASAP Article
doi:10.1351/PAC-REP-10-05-01
© 2011 IUPAC, Publication date (Web): 1 June 2011

Discovery of the elements with atomic numbers greater than or equal to 113 (IUPAC Technical Report)*

Robert C. Barber¹, Paul J. Kuroi^{2,4,5}, Hiromichi Nakahara³,
Emanuele Vardaci⁴, and Erich W. Vogt⁵

¹Department of Physics and Astronomy, University of Manitoba, Manitoba, R3T 2N2, Canada; ²Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA; ³Chemistry Department, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-03, Japan; ⁴University of Naples "Federico II", Naples, Italy; ⁵TRIUMF, Vancouver, BC V6P 5E6, Canada

Abstract: The IUPAC/IUPAP Joint Working Party (JWP) has reviewed the discovery of new elements 113–116 and 118 has reviewed several claims. In accordance with the criteria for the discovery of new elements established by the IUPAC/IUPAP JWP, subsequent IUPAC/IUPAP JWP discussions, it was concluded that the discovery of these elements is confirmed. The synthesis of these elements is a major achievement in the field of nuclear chemistry and the discovery of these elements is a major achievement in the field of nuclear chemistry.

The Periodic Table has been evolving!



IUPACからのテクニカルレポート



Georgi Nikolaevich Flerov
1913-1990



Yuri Tsolakovich Oganessian



Flerov Laboratory of
Nuclear Reaction

Joint Institute for
Nuclear Research

Dubna, Moscow region

JWP ASSESSMENT: The work of the collaboration of Morita et al. is very promising but has not met the criteria for discovery owing to the paucity of events, the absence of firm connection(s) to known nuclides, and the inconsistencies noted above.

出るまでやろう!!

114, 116番元素の命名



IUPAC:化学の国連

20 April 2012

Dear Colleagues,

The Presidents of IUPAC and IUPAP have appointed a new Joint Working Party to consider claims for the discovery of new elements. The names of the members of this JWP are set out in Appendix I. You will be aware that the discoveries of all elements up to and including copernicium, atomic number 112, and also those of elements with atomic numbers 114 and 116, which are currently awaiting finalisation of the naming process, have been assigned.

IUPACからのメール



RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science
2-1, Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan
Tel +81-(0)46-467-9432
Fax +81-(0)46-461-3301
URL: <http://www.nishina.riken.jp/>

31 May 2012

Mrs. Enid Weatherax
Administrative Assistant
IUPAC Secretariat

Dear IUPAC/IUPAP JWP members,

Re: Claiming priority to the discovery of element 113

Please find the attached article entitled "Priority claim for the discovery of element 113" submitted to the new Joint Working Party of IUPAC/IUPAP for the consideration on the priority of claims to the discovery of new elements.

On behalf of the authors of the relevant articles [1-4], I wish to claim priority to the discovery of element 113 based on the experimental results obtained at the RI-beam Factory of RIKEN Nishina Center, RIKEN in Wako-shi, Japan.

IUPACへの113番目元素合成の優先権の主張



113番目元素の3度目の合成に成功

古代	C	S	Fe	Cu	Ag	Sn	Pt	Au	Hg	Pb
中世—1750	Zn	As	Sb	Bi	P	Co				
1751-1775	Ni	H	F	N	O	Cl	Mn	Ba		
1776-1800	Mo	W	Te	Cr	Zr	U	Sr	Y	Ti	Be
1801-1825	Nb	Ta	Pd	Ce	Os	Ir	Rh	Na	K	B
1826-1850	Br	Th	V	La	Tb	Er	Ru			
1851-1875	Rb	Cs	Tl	In	He	Ga				
1876-1900	Yb	Sc	Sm	Ho	Tm	Pr	Nd	Gd	Dy	Ar
1901-1925	Eu	Lu	Pa	Hf	Re					
1926-1950	To	Fr	At	Np	Pu	Am	Pm	Cm	Bk	Cf
1951-1975	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg		
1976-2000	Bh	Mt	Hs	Ds	Rg	Cn	Fl	Lv		
2001-2012	118	115	113	117						

自然界の物質から発見

スウェーデン	22
イギリス	20
フランス	15
ドイツ	10
オーストリア	3
デンマーク	2
ロシア	1
スイス	1

人工合成によって発見

イタリア	1
アメリカ	13
ドイツ	7
ロシア	1
露・米共同	2
日本	0

元素発見の歴史と国別発見数

3. 新元素発見の歴史

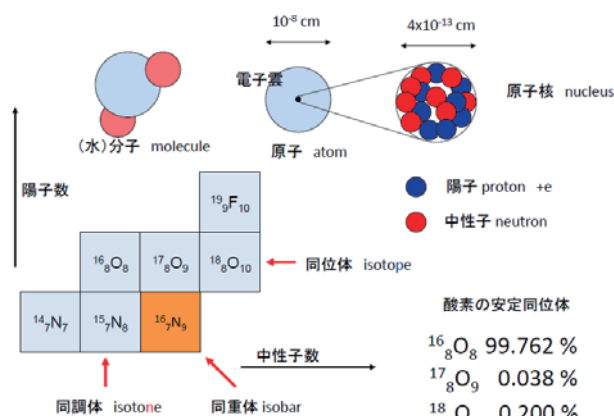
メンデレーエフの周期表(1869年)

H=1	Li=7	Na=23	K=39	Rb=85.4	Cs=133	Tl=204	Pb=207
Be=9.4	Mg=24	Zn=65.2	Cd=112				
B=11	Al=27.4	?=68	U=116	Au=197?			
C=12	Si=28	?=70	Sa=118				
N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?			
O=16	S=32	Se=79.4	Te=128?				
F=19	Cl=35.5	Br=80	J=127				
Ca=40	Sr=87.6	Ba=137					
?=45	Ce=92						
?Er=56	La=94						
?Yt=60	Di=95						
Th=75.6							

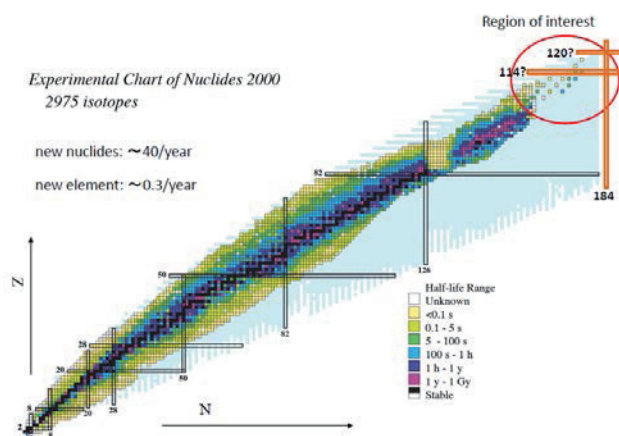
元素を原子量の順に並べると周期性が現れる!!
表には穴がある → 未発見元素が存在する!! (予言)
(*希ガスHe, Ar, Kr, Xe等はまだ発見されていない)

メンデレーエフの最初の周期律表

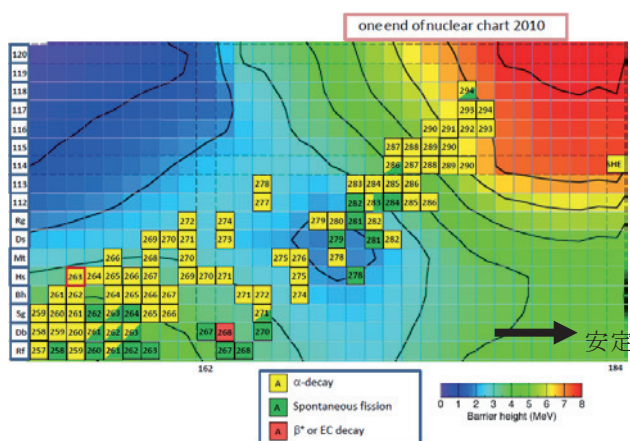
4. 原子核変換



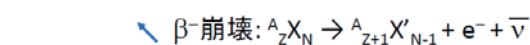
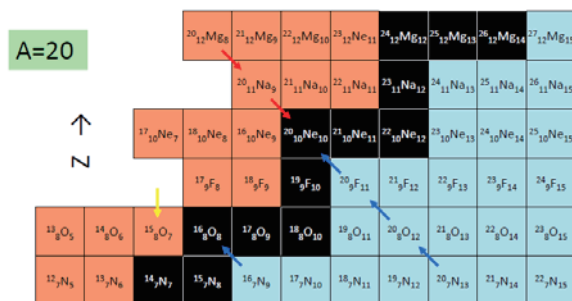
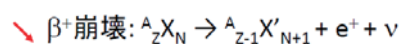
分子・原子・原子核



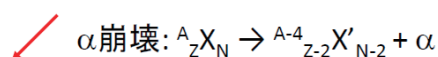
2000年までに発見された核種の核図表



原子番号の大きなところの元素の安定領域


$$N \rightarrow$$

β 崩壊による原子核変換

$${}^A_ZX_N: \begin{array}{l} \text{質量数} \\ \text{原子番号} \end{array} \text{元素記号} \begin{array}{l} \\ \text{中性子数} \end{array}$$
[illegible]

α 崩壊による原子核変換

新しい元素を作るには？

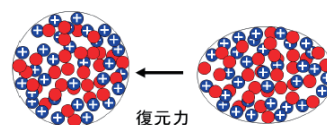
今までにない陽子の数の原子核を作ればよい！！

1940年頃から元素の人工合成が始まった

人工合成元素の話をする前に

なぜ自然界には94番までの元素しか存在できないの？

新元素の探索

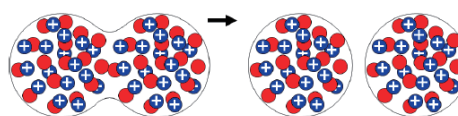


陽子と中性子は強い力で結びついており、原子核は**球**になろうとする(水滴)
⇒ 体積が一定の場合表面積が一番小さくなるのが球

原子番号が大きくなる⇒陽子の数が増える

陽子はプラスの電荷をもつのでお互いに遠ざかろうとする力が増す
⇒ 原子番号の大きな核は核分裂を起こしやすい

分裂！



大きな元素が合成できにくい訳

6. 113番元素の合成に向けて

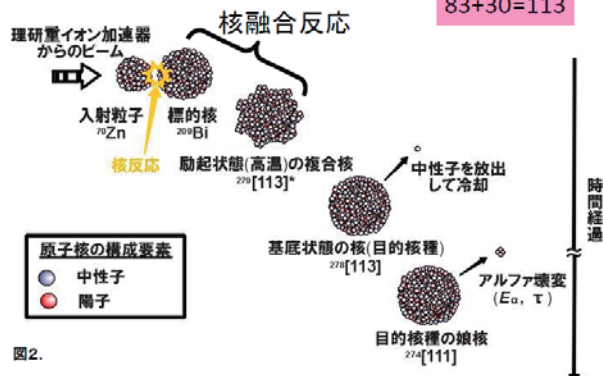
112番元素までは作られてしまっている

ならば

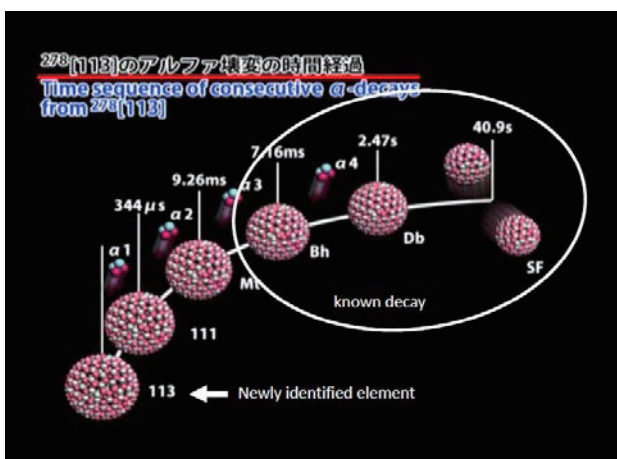
113個の陽子を持った原子核を作ろう！！

原子番号83のビスマスと原子番号30の亜鉛を衝突させ融合させる

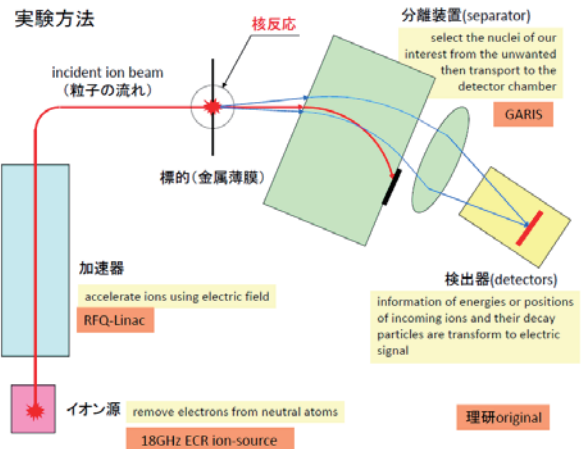
$$83+30=113$$



113番元素の合成に向けた核反応の進行



113番元素の α 壊変の時間経過



理化学研究所の実験系



理化学研究所線形加速器
リニアック RILAC

水素(原子番号1)から
ウラン(原子番号92)
までの元素の原子を
最大光速の10%にまで加速

線形加速器 RILAC

なぜ加速器が必要なのでしょう？

十の電荷を持った原子核同士の電気的反発力
に打ち勝って、原子核同士を接触させるため

どれくらいの速度にまで加速するのでしょうか？

光の速度の10分の1(秒速3万km)

その速度が適当な理由は？

衝突する速度が速過ぎると分裂を起こしやすくなって
大きな原子核が合成できない。

遅すぎると原子核同士が接触できなくてやっぱり
大きな原子核は合成できない

どれだけ実験したの？

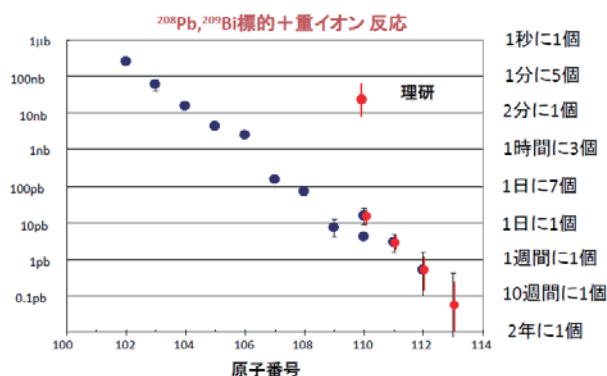
$^{265}\text{Hs}(Z=108)$	3 日 (10)
$^{271}\text{Ds}(Z=110)$	40日 (14)
$^{272}\text{Rg}(Z=111)$	50日 (14)
$^{277}\text{112}$	29日 (2) + 60日 (1)
$^{278}\text{113}$	97日 (1)
	93日 (1)
	300日 (0) !!!

中々融合してくれないんだ！

() 内はできた原子核の数

113番元素合成への道のり

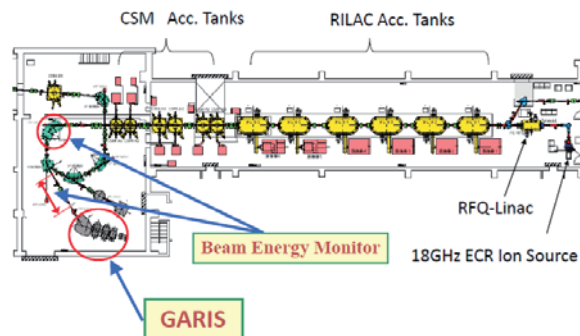
合成のしやすさ(し難さ)



原子番号と合成の難易度の関係

線形加速器施設

Linear Accelerator Facility



回転式標的

基盤技術部極限環境技術室 白石 明氏 設計



New Rotating Target $\phi = 300 \text{ mm}$, $\omega = 3000 \text{ rpm}$
cf. old one $\phi = 125 \text{ mm}$, $\omega = 1000 \text{ rpm}$

線形加速器施設

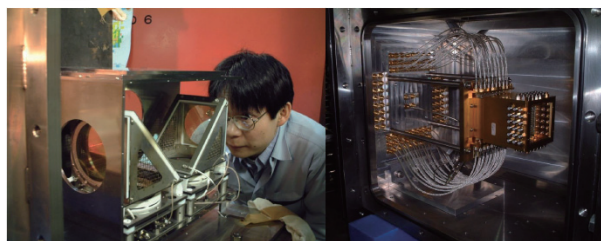
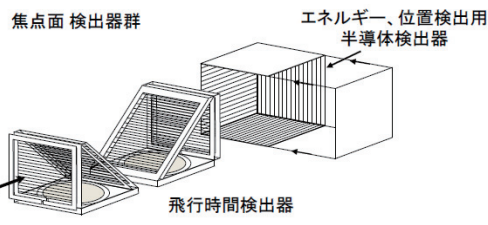
- 大強度ビーム＋長期ビームタイム
 - Ring Cyclotron → RILAC へ引越し
 - CSM(新たな加速タンク) CSM
 - ECR Ion Source
 - 周波数可変RFQ
- 大強度ビームに耐える標的
回転式標的
- 大効率、低バックグラウンドの反跳分離器
GARIS upgrade, fine tuning

4. 体力と忍耐力のある実験メンバー

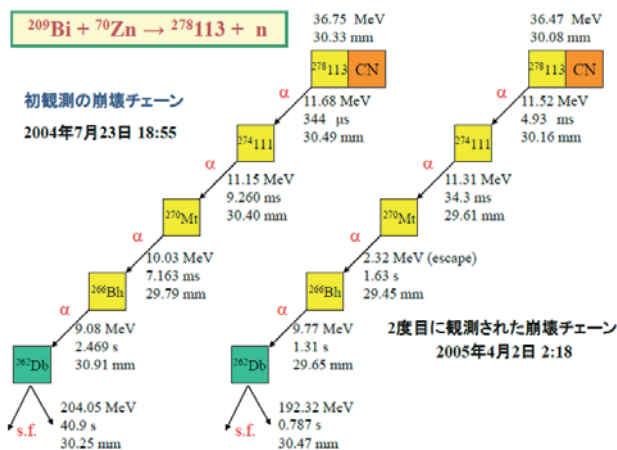
設定した実験条件の確からしさ

←step by step で愚直に押える所を押えましょう

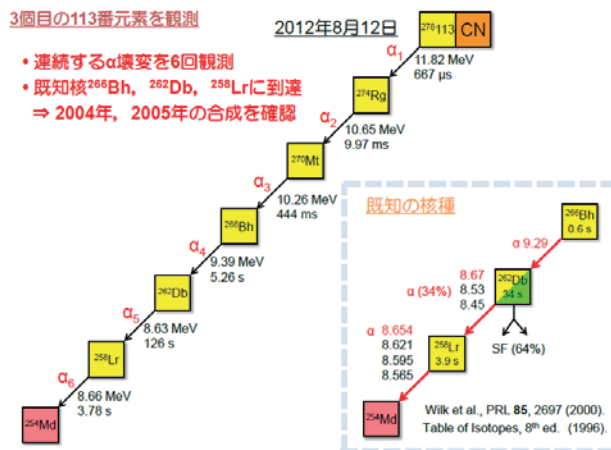
極小断面積の実験に必要な要件



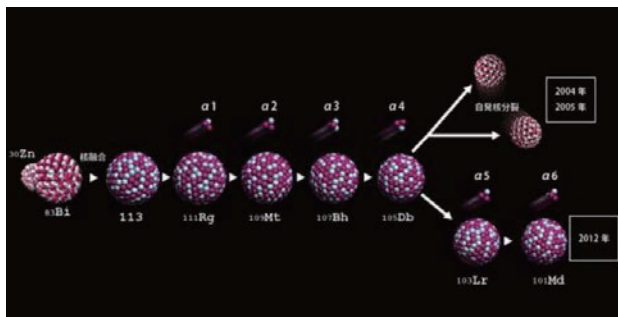
検出器



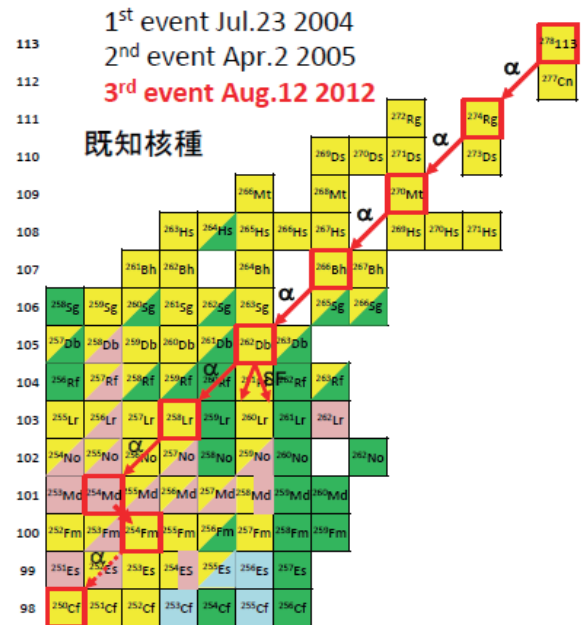
観測された崩壊チェーン I, II



3回目の113番元素の観測

3回目の実験での α 崩壊の時間経過

観測された崩壊のまとめ

観測された α 崩壊のまとめ

ビームタイムのまとめ

年	月/日	ビームタイム [日数]	照射時間 [日数]	照射量/和 [$\times 10^{19}$]	観測事象の数
2003	9/5 - 12/29	57.9	57.9	1.24/1.24	0
2004	7/8 - 8/2	21.9	21.9	0.51/1.75	1
2005	1/20 - 1/23	3.0	3.0	0.07/1.82	0
2005	3/20 - 4/22	27.1	27.1	0.71/2.53	1
2005	5/19 - 5/21	2.0	2.0	0.05/2.58	0
2005	8/7 - 8/25	16.1	16.1	0.45/3.03	0
2005	9/7 - 10/20	39.0	39.0	1.17/4.20	0
2005	11/25 - 12/15	19.5	19.5	0.63/4.83	0
2006	3/14 - 5/15	54.2	54.2	1.37/6.20	0
2008	1/9 - 3/31	70.9	70.9	2.28/8.48	0
2010	9/7 - 10/18	30.9	30.9	0.52/9.00	0
2011	1/22 - 5/22	89.8	89.8	2.01/11.01	0
2011	12/2 - 12/19	14.4	14.4	0.33/11.34	0
2012	1/15 - 2/9	25.0	25.0	0.56/11.90	0
2012	3/13 - 4/17	33.7	33.7	0.79/12.69	0
2012	6/12 - 7/2	15.7	15.7	0.25/12.94	0
2012	7/14 - 8/18	32.0	32.0	0.57/13.51	1
Total		553	553	13.51	3

113番目元素合成の時間経過



理化学研究所

東京理科大学

埼玉大学

新潟大学

近代物理研究所

東京大学

東北大学

原子力機構

山形大学

筑波大学

高能物理研究所

113番元素の合成



森田浩介, 森本幸司, 加治大誠, 羽場宏光, 大関和貴, 工藤祐生,
若林泰生, 米田晃, 吉田敦, 大西哲哉, 笠松良崇, 長谷部裕雄,
Minghui HUANG, Rituparna KANUNGO, 鹿取謙二

住田貴之, 田中謙伍

山口貴之, 秋山 隆宏, 酒井隆太郎, 山本さやか

工藤久昭, 後藤真一, 村上昌史, 村山裕史, 刈屋佳樹

Hushan XU, Tianheng HUANG

井手口栄治

須田利美, 菊永英寿

佐藤望, 小浦 寛之, 光岡 真一

門叶冬樹, 森谷透, 眞山圭太, 武山美穂, 生井沙織, 増子亮博

小沢颯, 末木啓介

Yuliang ZHAO

Journal of the Physical Society of Japan, **73** (2004) 1593 – 1596.Journal of the Physical Society of Japan, **76** (2007) 045001.Journal of the Physical Society of Japan, **81** (2012) 103201.

$^{248}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{296}\text{Lv}^*$ Experiment at RIKEN GARIS
Dec. 1 – 12, 2013

RIKEN

K. Morimoto, D. Kaji, H. Haba, Y. Wakabayashi, M. Huang, J. Kanaya,
A. Yoneda, A. Yoshida, K. Katori

Tokyo U. Sci.

K. Tanaka(M2)

Yamagata U.

M. Takeyema(D3), F. Tokanai, T. Yoshida

Saitama U.

S. Yamaki(D1), T. Yamaguchi

Niigata U.

M. Murakami(D3)

IMP Lanzhou

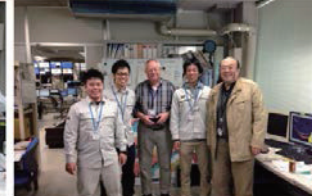
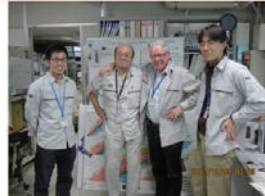
Z. Gan, L. Ma

GSI

H. Geissel, S. Hofmann, Y. Maurer, S. Heinz

Kyushu U.

K. Morita, K. Fujita, Y. Narikiyo(M2), T. Tanaka(M1), S. Yamamoto



大勢の仲間の協力を得て

119 番, 120 番元素の合成に向けて

講演後記

豊田理研での講演後の平成 27 年 12 月 31 日に, 理化学研究所の研究グループが発見した「113 番元素」が, 国際機関*に新元素として認定され, 発見者として命名権が与えられた。欧米諸国以外の研究グループに命名権が与えられるのは初めてで, 元素周期表にアジア初, 日本初の元素が加わることになる。

*国際純正・応用化学連合 (IUPAC) と国際純粋・応用物理学連合 (IUPAP) が推薦する委員で組織された
合同作業部会「JWP」

研究メモ

ガラス平板内におけるガスの拡散と反応

石 橋 善 弘*

Diffusion and Reaction of Gases in Glass Plates

Yoshihiro ISHIBASHI*

The transmission of gases through a thin glass plate and the reaction with the constituent ions in the glass can be described by the diffusion equation supplemented by the reaction term. The exact solution is found for the equation under the given boundary and initial conditions. When the reaction rate R is small, the correction to the no-reaction case of the transmitted quantity until time t , $Q(t)$, and the time t_D , to be obtained by the linear extrapolation of the $Q(t)$ - t relation, should be proportional to R . The product of reaction is found to be proportional to R for thin glass plates, and to $R^{1/2}$ for thick ones.

豊田理研報告68号(2015年5月)55頁に掲載された野上正行フェローの論文「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」(以下では野上論文と略記する)を興味深く読ませていただいた。氏は測定したガラス内でのガスの移動現象を拡散方程式の解を用いて解析しているが、氏の論文によって、筆者ははじめて拡散方程式に興味深い解がある事を知った。それはさておき、ガスがガラス平板中を拡散・移動する際、ガラスを構成するイオンと反応するらしいが、氏が用いた方程式にはそのような反応は考慮されていない。最近筆者はこの反応を取り入れた拡散方程式の厳密解を得たが、当該分野に関しては全くの門外漢であり、先行研究、研究の現状等についての知識は皆無のため、論文にする能力はない。そこで、得られた結果を研究メモの形で報告し、諸賢のご批判を仰ぎたい。もし、すでに同様の解が得られている場合には、門外漢の自己満足としてお許しいただきたい。

十分に広い面積で厚さが L の平板の片面(入射面)を検知ガスにさらすと、ガスは平板内を反対面(出射面)に向かって移動する。面に垂直に x 軸をとると、時刻 t 、入射面からの距離 x におけるガスの濃度 c は、拡散のほかに反応によるガス濃度の減少を考慮した方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - Rc \quad (1)$$

で記述できる(本メモでは式番号を野上論文にあわせている)。ただし、 D は拡散係数、 R は反応率である。この方程式を初期条件

$$t=0 \quad \text{で} \quad c=0, \quad 0 < x \leq L \quad (2)$$

および $t \geq 0$ における境界条件

$$x=0 \quad \text{で} \quad c=c_0 \quad (3)$$

$$x=L \quad \text{で} \quad c=0 \quad (4)$$

の下で解けば良い。十分長い時間のあと平衡状態に達すると、(1)式の左辺は0となるので、平衡状態の解として

$$c = c_0 \frac{\sinh \theta \left(1 - \frac{x}{L}\right)}{\sinh \theta} \quad (*)$$

が得られる。ここで

$$\theta = \sqrt{\frac{R}{D}} L \quad (**)$$

である。(*)式のフーリエ変換と座標・時間の変数分離に基づく時間依存性を考慮すると、時刻 t 、座標 x における濃度 c が

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\sinh \theta \left(1 - \frac{x}{L}\right)}{\sinh \theta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n\pi}{(n\pi)^2 + \theta^2} \sin \frac{n\pi x}{L} \exp \left[- \frac{(n^2 \pi^2 + \theta^2)Dt}{L^2} \right] \quad (5)$$

が得られる。ここで、(5) 式は厳密解ではあるが、 $x=0$ と $x=L$ は除外しなければならない。その事と関係して、ここに示した解は、 t が小さいところでは全体的に数値計算には適さないということを指摘しておきたい。また、(5) 式において、 R (従って θ^2) を 0 に近づけると、野上論文の (5) 式に帰着する。反応は、(5) 式右辺第 2 項からわかるように各正弦波成分の振幅を小さくし、時間的に減衰を早めるという効果を与える $[\exp(-\theta^2 Dt/L^2) = \exp(-Rt)]$ に注意]。

次に、時刻 t までに射出面から出ていくガスの量は、その面での拡散量として

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

与えられる (本メモでは野上論文の (6), (7) 式に対応する式は省略されているので、ここで式番号が (5) から (8) にとんでいる)。具体的には

$$\frac{Q(t)}{c_0} = \frac{D}{L} \frac{\theta t}{\sinh \theta} - 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (n\pi)^2}{[(n\pi)^2 + \theta^2]^2} \left\{ \exp \left[-\frac{(n^2 \pi^2 + \theta^2) Dt}{L^2} \right] - 1 \right\} \quad (9)$$

となる。

十分時間が経過したあとでは

$$\frac{Q(t)}{c_0} = \frac{D}{L} \frac{\theta t}{\sinh \theta} + 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (n\pi)^2}{[(n\pi)^2 + \theta^2]^2} \quad (10)$$

と与えられる。 $\theta \ll \pi$ のときには、(10) 式は

$$\frac{Q(t)}{c_0} = \frac{D}{L} \left(1 - \frac{\theta^2}{6} \right) t - \frac{L}{6} \left(1 - \frac{7\theta^2}{60} \right) \quad (10')$$

によって近似できる。したがって、 $Q(t)$ が直線的に増加する部分を延長した直線が 0 をきる時刻 t_D は、

$$t_D = \frac{L^2}{6D} \left(1 + \frac{\theta^2}{20} \right) \quad (11)$$

と与えられる。

以上は、ガラス平板内でのガスの反応をとりいれたガスの透過・移動の理論である。当然のことながら、(1) ~ (5), (8) ~ (11) の諸式で R (従って θ^2) を 0 に近づけた極限では、野上論文の同じ式番号の諸式と一致する。

これらの諸式からわかるように、反応があるときの効果は、 θ^2 、従って反応率 R に比例する補正となってあらわれる。それを調べるには、 θ を変えて (従って試料の厚さ L を変えて) $Q(t)$ や t_D を測定する事が考えられるが、その補正効果は小さく、検出しにくいかもしれない。

それに対して、反応による生成物の量を測定すると、補正としてではなく、直接 R に関係する量がえられる可能性がある。たとえば、十分時間が経過したあとでは、(5) 式右辺第 2 項は無視できるので、単位時間あたりの生成物の量は時刻 t によらず、

$$I = R \int_0^L c dx = c_0 \sqrt{RD} \tanh \frac{2}{L} \sqrt{\frac{R}{D}} \quad (***)$$

に比例している筈である。実験でコントロールできるのは試料の厚さ L であるが、それが小さいときは生成物の量は R に比例し、大きいところでは $R^{1/2}$ に比例する事がわかる。生成物量の R 依存性が変わるのは、厚い平板では入射面から一定の距離内で反応が起ってしまい、それ以遠へ到達するガスの量が減る事による効果である。

最後に、天下りのではあるが、たとえば $x=L/2$ の点に着目して、(5) 式に従って時刻 t におけるガス濃度 c を考えてみよう。先に指摘した様に正確な数値を求める事は困難であるが、有限の c がえられるのは自明である。時刻 t を無限小とすると、その無限小の時間内にガスが $L/2$ という有限の距離を移動した事になる。しかも、理論的には L はいかようにも大きくできるのであるから、ガスが無限大の速度で移動した事になるが、それは不自然である。実はこれは、個々のガスが、ガス同士またはガラス中のイオンなどとあちこちで衝突を繰り返しながら平板内を移動・透過していく微視的な過程を祖視化して、巨視的な拡散方程式で記述したことによるもので、拡散方程式に準拠するかぎり、避けられない不自然さなのである。

冒頭にも述べた様に、筆者がこのような面白い問題があるのを知ったのは野上論文によってである。その後、野上フェローにはいろいろ教えていただいた。また、数学的諸問題については愛知工業大学金田行雄教授に多くのご助言をいただいた。両氏に感謝の意を表する。

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
若 林 肇	<i>NEW GLASS</i> 31 (1) (2016) (Serial No.117)	ガラス工芸雑感
水谷宇一郎, 佐藤洋一	内田老鶴圃 (2015) 10月1日発行	ヒューム・ロザリー電子濃度則の物理学
U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, Y. Nishino, E. S. Zijlstra	<i>Inorganic Chemistry</i> 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
T. Tsugawa, H. Furutachi, M. Marunaka, T. Endo, K. Hashimoto, S. Fujinami, S. Akine, Y. Sakata, S. Nagatomo, T. Tosha, T. Nomura, T. Kitagawa, T. Ogura, M. Suzuki	<i>Chem. Lett.</i> 44 (2015) 330-332	Oxidation reactivity of a structurally and spectroscopically well-defined mononuclear peroxocarbonato-iron (III) complex
T. Ohta, T. Soulimane, T. Kitagawa, C. Varotsis	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 17 (2015) 10894-10898	Nitric oxide activation by caa ₃ oxidoreductase from <i>Thermus thermophilus</i>
S. Nagatomo, Y. Nagai, Y. Aki, H. Sakurai, K. Imai, N. Mizusawa, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Nagai	<i>Pros One</i> , August 5, 2015 DOI: 10.1371/ journal.pone.0135080	An origin of cooperative oxygen binding of human adult hemoglobin; Different roles of the α and β subunits in the $\alpha_2\beta_2$ tetramer
S. Nakashima, T. Ogura, T. Kitagawa	<i>Biochim. Biophys. Acta</i> 1847 (2015) 86-97 DOI: 10.1016/ j.bbabo.2014.08.002	Infrared and Raman spectroscopic investigation of the reaction mechanism of cytochrome c oxidase
J. Jarvinen, J. Ahokas, S. Sheludyyakov, O. Vainio, S. Vasiliev, D. Zvezdov, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, M. Gwak, Sangap Lee, Soonchil Lee, L. Vlasenko	<i>Phys. Rev. B</i> 90 (2014) 21440	Efficient dynamic nuclear polarization of phosphorus in silicon in strong magnetic fields and low temperatures
J. Jarvinen, D. Zvezdov, J. Ahokas, S. Sheludyyakov, O. Vainio, L. Lehtonen, S. Vasiliev, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, M. Gwak, SangGap Lee, Soonchil Lee, L. Vlasenko	<i>Phys. Rev. B</i> 92 (2015) 121202 (R)	Microscopic control of ²⁹ Si nuclear spins near phosphorus donors in silicon
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto	<i>Chemistry Letters</i> 44 (2015) 712-714	A Prism Carbon Molecule C ₂₀
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto	<i>Chemical Physics Letters</i> 633 (2015) 120-125	Prism-C _{2n} Carbon Dimer, Trimer, and Nano-Sheet: A Quantum Chemical Study
H. Isobe, K. Nakamura, S. Hitosugi, S. Sato, H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno, H. Kono	<i>Chemical Science</i> 6 (2015) 2746-2753	Theoretical Studies on a Carbeneous Molecular Bearing: Association Thermodynamics and Dual-mode Rolling Dynamics

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
S. Maeda, T. Taketsugu, K. Ohno, K. Morokuma	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 137 (2015) 3433-3445	From Roaming Atoms to Hopping Surface: Mapping out Global Reaction Routes in Photochemistry
H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno	<i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> 88 (2015) 1284-1290	Isomer of benzene on its global network of reaction pathways
K. Ohno, H. Tokoyama, H. Yamakado	<i>Chemical Physics Letters</i> 635 (2015) 180-184	A Quantum Chemical Study of Novel Carbon Structures: Prism Carbon Tubes
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, H. Tokoyama, H. Yamakado	<i>Chemical Physics Letters</i> 639 (2015) 178-182	Wavy Carbon: A New Series of Carbon Structures Explored by Quantum Chemical Calculations
H. Satoh, T. Oda, K. Nakakoji, T. Uno, S. Iwata, K. Ohno	<i>J. Comput. Chem. Japan</i> 14 (2015) 77-79	“Maizo”-Chemistry Project: toward Molecular- and Reaction Discovery from Quantum Mechanical Global Reaction Route Mapping
T. Tokiwa, N. Kishimoto, K. Ohno	<i>Chemical Physics Letters</i> 641 (2015) 97-103	Automated Exploration of Isomerization and Dissociation Pathways of Ethylene Sulfide by the Global Reaction Route Mapping Method
H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno	<i>Chemical Physics Letters</i> <i>In press</i>	An Automated Exploration of Hexagonal Boron Nitride Structures by using Quantum Chemical Calculations
N. Nakashima, K. Yamanaka, M. Saeki, H. Ohba, S. Taniguchi, T. Yatsushashi	<i>J. Photochem. Photobiol. A Chem.</i> 319 (2016) 70-77	Metal Ion Reductions by Femtosecond Laser Pulses with Micro-Joule Energy and their Efficiencies
K. Yakushi, K. Yamamoto, T. Yamamoto, Y. Saito, A. Kawamoto	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 (2015) 084711 (5 pages)	Raman Spectroscopy Study of Charge Fluctuation in the Spin-Liquid Candidate κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu ₂ (CN) ₃
Y. Oka, N. Matsunaga, K. Nomura, A. Kawamoto, K. Yamamoto, K. Yakushi	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 (2015) 114709 (5 pages)	Charge Order in (TMTTF) ₂ TaF ₆ by Infrared Spectroscopy
T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura	<i>J. Lumin.</i> 169 (2016) 645-648	Ultrafast excitation energy transfer from encapsulated quaterrylene to single-walled carbon nanotube
A. Nakamura, T. Koyama, Y. Miyata, H. Shinohara	<i>J. Phys. Chem. C</i> 120 (2016) 4647-4652	Ultrafast energy transfer from fluorene polymers to single-walled carbon nanotubes in wrapped carbon nanotube bundles
Y. Fujimoto, K. Miyake, H. Matsuura	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 (2015) 043702-1-5 (Papers of Editors' Choice)	Deformation of the Fermi Surface and Anomalous Mass Renormalization by Critical Spin Fluctuations through Asymmetric Spin-Orbit Interaction
K. Miyake, A. Tsuruta	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 (2015) 094708-1-5	Compact Representation for Specific Heat of Interacting Fermion Systems in Terms of Fully Renormalized Matsubara Green Function
A. Tsuruta, S. Yukawa, K. Miyake	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 (2015) 094712-1-11	Intrinsic Angular Momentum and Intrinsic Magnetic Moment of Chiral Superconductor on Two-Dimensional Square Lattice
A. Tsuruta, K. Miyake	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 (2015) 114714-1-14	Non-Fermi Liquid and Fermi Liquid in Two-Channel Anderson Lattice Model: Theory for PrA ₂ Al ₂₀ (A = V, Ti) and PrIr ₂ Zn ₂₀
K. Ishida, M. Manago, T. Yamanaka, H. Fukazawa, Z. Q. Mao, Y. Maeno, K. Miyake	<i>Phys. Rev. B</i> 92 (2015) 100502 (R)-1-5 (Editors' Suggestion)	Spin Polarization Enhanced by Spin-Triplet Pairing in Sr ₂ RuO ₄ Probed by NMR

論文リスト (平成27年度分)

発表者	掲載誌	題名
S. Watanabe, K. Miyake	<i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 400 (2016) 13-16	Quantum Criticality and Emergence of the T/B Scaling in Strongly Correlated Metals
S. Yotsuhashi, K. Miyake, H. Kusunose	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 85 (2016) 034719-1-8	Anomalous Local Fermi Liquid in f^2 -Singlet Configuration: Impurity Model for Heavy Electron System UPt_3
松浦弘泰, 三宅和正	固体物理 第51巻, 第2号, 2016年, 109-125頁	スピン軌道相互作用と多体効果の協奏
森永正彦	までりあ 54 (5) (2015) 207-217	分子軌道法による合金設計
S. Motozuka, M. Tagawa, K. Hayashi, M. Morinaga	<i>AIP Advances</i> 5 (2015) 207-217	Texture Formation in Iron Particles Using Mechanical Milling with Graphite as a Milling Aid
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 本間智之, 鎌土重晴, 石川敦之, 中井浩巳	DV-X α 研究協会会報 28 (2015) 印刷中	マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪と電子状態
M. Morinaga	<i>Materials Transactions</i> 57 (3) (2016) 213-226	Alloy Design Based on Molecular Orbital Method
Y. Kawasaki, R. Morioka, Y. Kishimoto, K. Nakamura, K. Nishiyama, T. Koyama, T. Mito, T. Baba, T. Yamauchi, M. Isobe, Y. Ueda	<i>Journal of Physics: Conference Series</i> 592 (2015) 012042/1-6	^{51}V -NMR study of low-temperature phase in $\delta\text{-Ag}_{2/3}\text{V}_2\text{O}_5$
Y. Shimizu, S. Aoyama, T. Jinno, M. Itoh, Y. Ueda	<i>Phys. Rev Lett.</i> 114 (2015) 166403/1-5	Site-Selective Mott Transition in a Quasi-One-Dimensional Vanadate V_6O_{13}
A. Grzechnik, Y. Ueda, T. Yamauchi, M. Hanfland, P. Hering, V. Potapkin, K. Frieze	<i>Phys. Rev. B</i> 91 (2015) 174113/1-8	Structural stability of the Wadsley-type bronzes $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ on compression: A breakdown of the two-leg ladder system in the nonsuperconducting high-pressure phase of $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$
T. Hawai, Y. Nambe, K. Ohgushi, F. Du, Y. Hirata, M. Avdeev, Y. Uwatoko, Y. Sekine, H. Fukazawa, J. Ma, S. Chi, Y. Ueda, H. Yoshizawa, T. J. Sato	<i>Phys. Rev. B</i> 91 (2015) 184416/1-11	Temperature and composition phase diagram in the iron-based ladder compounds $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$
上田 寛	固体物理 50 (5) (2015) 271-281	ホランダイト：電子相関とパイエルス不安定性の交錯
H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu, T. Yamauchi, Y. Hirata, T. Kawakami, M. Avdeev, K. Matsubayashi, F. Du, C. Kawashima, H. Soeda, S. Nakano, Y. Uwatoko, Y. Ueda, T. J. Sato, K. Ohgushi	<i>Nature Materials</i> 14 (2015) 1008-1012	Pressure-induced superconductivity in the iron-based ladder material BaFe_2S_3

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
P. A. Bhobe, A. Kumar, M. Taguchi, R. Eguchi, M. Matsunami, Y. Takata, A. K. Nandy, P. Mahadevan, D. D. Sarma, A. Neroni, E. Şaşıoğlu, M. Ležaić, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Ishizaka, M. Okawa, S. Shin, K. Tamasaku, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, A. Chainani	<i>Phys. Rev. X</i> 5 (2015) 041004/1-9	Electronic Structure Evolution across the Peierls Metal-Insulator Transition in a Correlated Ferromagnet
T. Yamauchi, K. Hasegawa, H. Ueda, M. Isobe, Y. Ueda	<i>Phys. Rev. B</i> 92 (2015) 165115/1-7	Competing electronic states under pressure in the double-exchange ferromagnetic Peierls system, $K_2Cr_8O_{16}$
Y. Zhang, T. Yamamoto, M. A. Green, H. Kageyama, Y. Ueda	<i>Inorg. Chem.</i> 54 (2015) 10925-10933	Interlayer Communication in Aurivillius Vanadate to Enable Defect Structures and Charge Ordering
T. Yamauchi, Y. Hirata, Y. Ueda, K. Ohgushi	<i>Phys. Rev. Lett.</i> 115 (2015) 246402/1-5	Pressure Induced Mott Transition Followed by a 24 K Superconducting Phase in $BaFe_2S_3$
A. Grzechnik, Y. Ueda, T. Yamauchi, M. Hanfland, P. Hering, V. Potapkin, K. Frieze	<i>J. Phys.: Condens. Matter</i> 28 (2016) 035401/1-9	Pressure-induced non-superconducting phase of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and the mechanism of high-pressure phase transitions in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ at room temperature
N. V. Long, Y. Yang, T. Teranishi, C. M. Thi, Y. Cao, M. Nogami	<i>J. Nanoscience and Nanotechnology</i> 15 (2015) 10091-10107	Biomedical Applications of Advanced Multifunctional Magnetic Nanoparticles
G. H. Pan, T. Hayakawa, M. Nogami, Z. Hao, X. Zhang, X. Qu, J. Zhang	<i>RSC Adv.</i> 5 (2015) 88590-88601	Zinc titanium glycolate acetate hydrate and its transformation to zinc titanate microrods: synthesis, characterization and photocatalytic properties
Y. Cao, Y. Yang, Y. Shan, C. Fu, N. V. Long, Z. Huang, X. Guo, M. Nogami	<i>Nanoscale</i> 7 (2015) 19461-19467	Large-scale template-free synthesis of ordered mesoporous platinum nanocubes and their electrocatalytic property
N. V. Long, Y. Yang, T. Teranishi, C. M. Thi, Y. Cao, M. Nogami	<i>Materials & Design</i> 86 (2015) 797-808	Synthesis and magnetism of hierarchical iron oxide particles
N. V. Long, Y. Yang, T. Teranishi, T. M. Cao, Y. Cao, M. Nogami	<i>RSC Adv.</i> 5 (2015) 56560-56569	Related magnetic properties of CoFe_2O_4 cobalt ferrite particles by polyol method with NaBH_4 and heat treatment: New micro and nanoscale structures
X. Zhang, T. Hayakawa, Y. Ishikawa, L. L. Yang, M. Nogami	<i>J. Alloys and Compounds</i> 644 (2015) 77-81	Structural Investigation and Eu^{3+} Luminescence Properties of $\text{LaF}_3\text{:Eu}^{3+}$ Nanophosphors
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, B. T. Hang, Y. Cao, M. Nogami	<i>Colloid Polymer Sci.</i> 293 (2015) 49-63	Controlled synthesis and characterization of iron oxide micro-particles for Fe-air battery electrode material

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
N. V. Long, T. Teranishi, Y. Yang, C. M. Thi, Y. Cao, M. Nogami	<i>Int. J. Metal Mater. Eng.</i> 1 (2015) 119	Iron Oxide Nanoparticles for Next Generation Gas Sensors
C. L. Wan, X. K. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. F. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, R. G. Yang, K. Koumoto	<i>Nature Mater.</i> 14 (2015) 622-627	Flexible <i>n</i> -type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS_2
E. Guilmeau, A. Maignan, C. L. Wan, K. Koumoto	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 17 (2015) 24541-24555	On the effects of substitution, intercalation, non-stoichiometry and block layer concept in TiS_2 based thermoelectrics
C. L. Wan, Y. Kodama, M. Kondo, R. Sasai, X. Qian, X. K. Gu, K. Koga, K. Yabuki, R. G. Yang, K. Koumoto	<i>Nano Lett.</i> 15 (2015) 6302-6308	Dielectric Mismatch Mediates Carrier Mobility in Organic-Intercalated Layered TiS_2
Y. S. Ba, Y. F. Wang, C. L. Wan, W. Norimatsu, M. Kusunoki, D. C. Ba, K. Koumoto	<i>J. Alloys Compd.</i> 664 (2016) 487-491	Thermoelectric properties of Nb-doped $(\text{Nd}_{0.55}\text{Li}_{0.36})\text{TiO}_3$ bulk ceramics with superlattice structure
河本邦仁, 万 春磊	セラミックデータブック 43 (2015) 55-60	無機/有機複合超格子熱電変換材料
河 本 邦 仁	日本熱電学会誌 12 (2) (2015) 2-3	無機/有機複合超格子熱電変換材料の創製
河本邦仁, Ruoming Tian, 万 春磊	機能材料 36 (1) (2016) 5-14	インターカレーションによる無機/有機複合熱電変換材料
A. T. Sunaryono, E. G. R. Putra, A. Okazawa, I. Watanabe, N. Kojima, S. Pratapa, Darminto	<i>J. Superconductivity and Novel Magnetism</i> 28 (2015) 2855-2863	Nanoscale Clustering and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Particles Prepared from Natural Magnetite
N. Tanaka, A. Okazawa, A. Sugahara, N. Kojima	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 88 (2015) 1150-1155	Development of a Photoresponsive Organic-Inorganic Hybrid Magnet: Layered Cobalt Hydrides Intercalated with Spiropyran Anion
M. Enomoto, I. Watanabe, N. Kojima	<i>Current Inorg. Chem.</i> 6 (2016) 49-60	Dynamical Behavior of the Charge Transfer Phase Transition in Dithioxalato-Bridged Iron Mixed-Valence System
A. T. Sunaryono, A. Taufiq, E. G. R. Putra, A. Okazawa, I. Watanabe, N. Kojima, S. Rugmai, S. Soontaranon, M. Zainuri, Triwikantoro, S. Pratapa, Darminto	<i>Nano, World Scientific</i> 11 (2016) 1650027-1-12	Small-Angle X-Ray Scattering Study on PVA/ Fe_3O_4 Magnetic Hydrogels
K. Nomura, P. de Souza, S. Hirai, N. Kojima	<i>J. Radioanal. Nucl. Chem.</i> 303 (2015) 1259-1263	Mössbauer Analysis of Iron Ore and Rapidly Reduced Iron Ore Treated by Micro-discharge Using Carbon Felt

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
Yoshiyuki Kageyama, Tomonori Ikegami, Natsuko Hiramatsu, Sadamu Takeda, Tadashi Sugawara	<i>Soft Matter</i> 11 (2015) 3550-3558	Structure and growth behavior of centimeter-sized helical oleate assemblies formed with assistance of medium-length carboxylic acids
Kensuke Kurihara, Yusaku Okura, Muneyuki Matsuo, Taro Toyota, Kentaro Suzuki, Tadashi Sugawara	<i>Nature Commun.</i> 6 (2015) Article Number 8352	A Recursive Vesicle-based Model Protocell with a Primitive Model Cell Cycle
美 宅 成 樹	共立出版 (2015)	モダンアプローチの生物科学
美 宅 成 樹	日本バイオインフォマティクス学会ニュースレター 30 (2015) 2	特集「大容量情報時代の次世代生物学」 配列空間の解析から生物の高度な秩序を考える
美 宅 成 樹	パリティ 31 (2016) 72-73 特集 物理学, この1年, 「生物物理」	生物がロバストである理由
Y. Higashi, A. Shirakawa, K. Ueda	<i>Optics Letters</i> 40 (2015) 3818-3821	Femtosecond mode-locked Nd ³⁺ -doped Ba(Zr,Mg,Ta)O ₃ Ceramic Laser
I. Kuznetsov, I. Mukhin, O. Vadimova, O. Palashov, K. Ueda	<i>Applied Optics</i> 54 (2015) 7747-7752	Thermal effects in Yb:YAG single-crystal thin-rod amplifier
植 田 憲 一	光技術コンタクト 1月号 (2016) 22-28	光技術・光産業——日本のこれから ～日本の光学技術の底力を どうして継続するか～
Takao Ohta	<i>Forma</i> 30 (2015) S59-S61	Interfacial Instability and Pattern Formation
T. Ohta, M. Tarama, M. Sano	<i>Physica D (in press)</i>	Simple model of cell crawling
S. Takao, O. Sekizawa, G. Samjeské, S. Nagamatsu, T. Kaneko, T. Yamamoto, K. Higashi, K. Nagasawa, T. Uruga, Y. Iwasawa	<i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 6 (2015) 2121-2126	Same-View Nano-XAFS/STEM-EDS Imagings of Pt Chemical Species in Pt/C Cathode Catalyst Layers of a Polymer Electrolyte Fuel Cell
L. Wang, S. Yamamoto, K. Hayashizaki, S. Nagamatsu, S. Malwadkar, T. Sasaki, Y. Iwasawa	<i>ChemCatChem</i> 7 (2015) 3248-3253	Selective Phenol Synthesis from Benzene with O ₂ by Switchover of the Reaction Pathways from Complete Oxidation to Selective Hydroxylation by NH ₃ on Ir/ β and Ni/ β Catalysts
T. Sasaki, M. Tada, L. Wang, S. Malwadkar, Y. Iwasawa	<i>Chem.-Asian J.</i> 10 (2015) 2283-2291	Structure of the Active Platinum Cluster and Reaction Pathway of the Selective Synthesis of Phenol from Benzene and Oxygen Regulated with Ammonia on a Platinum Cluster/ <i>b</i> -Zeolite Catalyst Studied by DFT Calculations
G. Samjeské, K. Higashi, S. Takao, S. Nagamatsu, K. Nagasawa, O. Sekizawa, T. Kaneko, T. Uruga, Y. Iwasawa	<i>ChemElectroChem</i> 2 (2015) 1595-1606	Effects of Anode or Cathode Gas Exchange Cycles on Deterioration of Pt/C Cathode Catalysts in PEFCs Characterized by <i>In-Situ</i> Time-resolved XAFS, TEM, and Electrochemical Techniques

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
K. Nagasawa, S. Takao, S. Nagamatsu, G. Samjeské, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Yamamoto, T. Uruga, Y. Iwasawa	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 137 (2015) 12856-12864	Surface-Regulated Nano-SnO ₂ /Pt ₃ Co/C Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Fabricated by a Selective Electrochemical Sn Deposition Method
S. Takao, O. Sekizawa, Y. Iwasawa	<i>SPRING-8 Research Frontiers 2014</i> , pp.62-63 (2015)	Pt Chemical Species Mapping in polymer Electrolyte Fuel Cells by Spatially-resolved Nano-XAFS Techniques
Y. Takagi, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	<i>SPRING-8 Research Frontiers 2014</i> , pp.64-65 (2015)	<i>In situ</i> Observations of Fuel Cell Electrodes by Ambient-pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
S. Nagamatsu, S. Takao, G. Samjeské, K. Nagasawa, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Uruga, S. Gayen, S. Velaga, M. K. Saniyal, Y. Iwasawa	<i>Surf. Sci.</i> 648 (2016) 100-113	Structural and Electronic Transformations of Pt/C, Pd@Pt(1 ML)/C and Pd@Pt(2 ML)/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells during Potential-step Operating Processes Characterized by <i>In-situ</i> Time-resolved XAFS
岩 澤 康 裕	レアメタルニュース (THE RARE METAL NEWS), アルム出版社, No.2695, pp.4-5 (2016)	Pt ₃ Co 表面に SnO ₂ ナノアイランドを配した独自構造
岩 澤 康 裕	<i>Isotope News</i> , 日本アイ ソトープ協会, No.742 (2月号), pp.10-13 (2016)	燃料電池触媒の2次元同視野イメージング
T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, H. Kishida	<i>J. Mater. Chem. C</i> 3 (2015) 1378-1388	Quantum Spin Liquid: Design of a Quantum Spin Liquid next to a Superconducting State based on a Dimer-Type ET Mott Insulator
Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, G. Saito	<i>Cryst. Growth Des.</i> 15 (2015) 1389-1394	Structure-Property Relationship of Supramolecular Rotators of Coronene in Charge-Transfer-Solids
Y. Yoshida, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, G. Saito	<i>Chem. Lett.</i> 44 (2015) 709-711	Charge-Transfer Complex Formed with Bowl-Shaped Corannulene as Electron Donor and Planar 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane as Electron Acceptor
Marina Servol, Nicolas Moisan, Eric Collet, Hervé Cailleau, Wawrzyniec Kaszub, Loïc Toupet, Davide Boschetto, Tadahiko Ishikawa, Alain Moréac, Shinya Koshihara, Mitsuhiko Maesato, Mikio Uruichi, Xiangfeng Shao, Yoshiazki Nakano, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, Maciej Lorence	<i>Phys. Rev. B</i> 92 (2015) 024304/1-9	Local response to light excitation in the charge-ordered phase of (EDO-TTF) ₂ SbF ₆

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. I. Troyanov, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Dalton Trans.</i> 44 (2015) 9672-9681	Anionic coordination complexes of C ₆₀ and C ₇₀ with cyclopentadienyl and pentamethylcyclopentadienyl molybdenum dicarbonyl
D. V. Konarev, S. I. Troyanov, K. A. Ustimenko, Y. Nakano, A. F. Shestakov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Inorg. Chem.</i> 54 (2015) 4597-4599	Formation of {Co(dppe)} ₂ { μ_2 - η^2 : η^2 - η^2 : η^2 -(C ₆₀) ₂ } Dimers Bonded by Single C-C Bonds and Bridging η^2 -Coordinated Cobalt Atoms
D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, M. A. Faraonov, M. Ishikawa, S. S. Khasanov, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Chem. Eur. J.</i> 21 (2015) 1014-1028	Synthesis, Structures, and Properties of Crystalline Salts with Radical Anions of Metal-Containing and Metal-Free Phthalocyanines
D. V. Konarev, S. I. Troyanov, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Organometallics</i> 34 (2015) 879-889	Coordination Complexes of Pentamethylcyclopentadienyl Iridium (III) Diiodide with Tin(II) Phthalocyanine and Pentamethylcyclopentadienyl Iridium(II) Halide with Fullerene C ₆₀ ⁻ Anions
Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, G. Saito	<i>Cryst. Growth Des.</i> 15 (2015) 5513-5518	Improved Dynamic Properties of Charge-Transfer-Type Supramolecular Rotor Composed of Coronene and F ₄ TCNQ
H. Akiyoshi, H. Goto, E. Uesugi, R. Eguchi, Y. Yoshida, G. Saito, Y. Kubozono	<i>Adv. Electron. Mater.</i> 1 (2015) 1500073/1-5	Carrier Accumulation in Graphene with Electron Donor/Acceptor Molecules
T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, Y. Shimizu, Y. Hattori, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito, K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin	<i>J. Mater. Chem. C</i> 3 (2015) 11046-11054	Spin frustration in antiperovskite systems: (TTF ^{•+} or TSF ^{•+}) ₃ [(Mo ₆ X ₁₄) ²⁻ Y ⁻]
Y. Yoshida, H. Hayama, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito, M. Maesato, G. Saito	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 (2015) 123801/1-5	Ambient-Pressure Organic Superconductor κ -(ET) ₂ Ag(CN)[N(CN) ₂] Formed with Polymeric Silver(I) Complex Anion

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, G. Saito	<i>Nat. Phys.</i> 11 (2015) 679-683	Spin-disordered quantum phases in a quasi-one-dimensional triangular lattice
齋藤軍治, 吉田幸大, 前里光里, 伊東 裕, 平松孝章, 大塚晃弘, 清水康弘, 岸田英夫	Journal of Research Institute of Meijo University (名城大学総合研究所 「総合学術研究論文集」) 14 (2015) 75-84	有機超伝導体と量子スピン液体
吉田幸大, 齋藤軍治	Bulletin of Research Institute of Meijo University (名城大学総合研究所紀要) 20 (2015) 249-252	ボウル型多環芳香族炭化水素コランニュレンから成る電荷移動錯体の開発
吉田幸大, 齋藤軍治	Bulletin of Research Institute of Meijo University (名城大学総合研究所紀要) 20 (2015) 253-256	電荷移動型超分子ローターにおける分子配列と回転挙動の相関関係
吉田幸大, 齋藤軍治	Bulletin of Research Institute of Meijo University (名城大学総合研究所紀要) 20 (2015) 257-260	分離積層構造を有するコロネン陽イオンラジカル塩の開発
吉田幸大, 齋藤軍治	Scientific Reports of the Faculty of Agriculture Meijo University (名城大学農学部学術報告) 51 (2015) 43-53	クロミックイオン液体
C. Li, J.-I. Cho, K. Yamada, D. Hashizume, F. Araoka, H. Takezoe, T. Aida, Y. Ishida	<i>Nature Commun.</i> 6 (2015) 8418-1-9	Macroscopic Ordering of helical pores for arraying guest molecules noncentrosymmetrically
K. V. Le, S. Aya, S. Ogino, K. Okano, F. Araoka, H. Takezoe	<i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> 614 (2015) 124-127	Large Twist Elastic Constant in Diphenylacetylene-Core-Based Liquid Crystals
E. Gorecka, N. Vaupotic, A. Zep, D. Pociecha, J. Yoshioka, J. Yamamoto, H. Takezoe	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 54 (2015) 10155-1015	A twist-bend nematic (N_{TB}) phase in chiral materials
S. M. Jeong, J.-H. Kim, S. Song, J. Seo, J.-I. Hong, N. Y. Ha, H. Takezoe, J. Jeong, H. Kim	<i>RSC Adv.</i> 5 (2015) 51086-51091	Conductive, flexible transparent electrodes based on mechanically rubbed nonconductive polymer containing silver nanowires

論文リスト (平成27年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
M. Uehara, H. Takezoe, N. Vaupotic, D. Pociecha, E. Gorecka, Y. Aoki, J. Morikawa	<i>J. Chem. Phys.</i> 143 (2015) 074903-1-7	Thermal diffusivity anisotropy measured by a temperature wave method in the homologous series of (<i>p</i> -alkoxybenzylidene)- <i>p</i> '-octylaniline (nO.8)
M. Ryu, H. Takezoe, O. Haba, K. Yonetake, J. Morikawa	<i>Appl. Phys. Lett.</i> 107 (2015) 221901-1-4	Photo-controllable thermal diffusivity and thermal conductivity driven by the orientation change of nematic liquid crystal with azo dendrimers
H. Choi, H. Takezoe	<i>Soft Matter</i> 12 (2016) 481-485	Circular flow formation triggered by Marangoni convection in nematic liquid crystal films with a free surface
H. Takezoe	<i>Material Science and Materials Engineering</i> , Ed. by S. Hashmi, Oxford, Elsevier (2016) 1-14	Ferroelectric, antiferroelectric, and ferrielectric liquid crystals: applications
J. Matraszek, N. Topnani, N. Vaupotic, H. Takezoe, J. Mieczkowski, D. Pociecha, E. Gorecka	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 55 (2016) 3468-3472	Monolayer filaments versus multilayer stacking of bent-core molecules
N. Vaupotic, S. Curk, M. A. Osipov, M. Cepic, H. Takezoe, E. Gorecka	<i>Phys. Rev. E</i> 93 (2016) 022704-1-5.	Short-range smectic fluctuations and the flexoelectric model of modulated nematic liquid crystals

講演リスト (平成27年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
T. Kitagawa	3 rd Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy: Plenary Lecture	Distorted Heme of an NO Sensor Protein, sGC, Revealed by Resonance Raman Spectroscopy	2015-6
T. Kitagawa	Taiwan International Summer School on Raman Spectroscopy	Resonance Raman Elucidation of Structural Mechanism of Cooperative O ₂ Binding of Human Hemoglobin	2016-7
T. Kitagawa	FACSS SciX (Nat'l. Meeting of Soc. Appl. Spectry, USA), Symposium Organizer	Opening Remarks: Advances in Infrared Spectroscopy of Proteins	2016-10
小森 剛, 森本和也, 藤井 裕, 光藤誠太郎, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田 昭, 松原 明, 山森英智, S. Lee, S. Vasiliev	日本物理学会	希釈冷凍機を用いた高周波 ESR/NMR 二重磁気共鳴測定装置	2015-9
藤井 裕, 光藤誠太郎, 水崎隆雄, 田中俊大, 菊池彦光, 上野智弘, 松原 明, 福田 昭, SangGap Lee, Minchan Gwak, Soonchil Lee, Sergey Vasiliev	第51回 電子スピンサイエンス学会	希薄ドーピング Si:P の動的核偏極と核スピン偏極コントロール	2015-11
石川裕也, 小森 剛, 大矢健太, 森本和也, 藤井 裕, 光藤誠太郎, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田 昭, 松原 明, 山森英智, S. Lee, S. Vasiliev	日本物理学会	動的核偏極 NMR 測定のための超低温高周波磁気共鳴装置の開発	2016-3
大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明	日本コンピュータ学会	大域的ポテンシャル表面の量子化学自動探索に基づく埋蔵分子の発掘	2015-5
大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明	第18回理論化学討論会	炭素の新単体 (Prism-C _{2n}) 2次元周期構造の探索	2015-5
大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明, 時子山宏明, 山門英雄	第9回分子科学討論会	新型炭素単体 Prism Carbon の構造とエネルギー	2015-9
大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明, 時子山宏明, 山門英雄	日本化学会第96春季年会	新型炭素構造の探索	2016-3
元 島 栖 二	TYK牛込研究会 (瑞浪市)	CMC の脳血流量増加効果 (CMC 波動共振センサー法)	2015-7
元 島 栖 二	日本化学会東北支部大会 特別講演 (弘前大学工学部)	カーボンマイクロコイル (CMC) の開発とその実用化スキーム	2015-9
元 島 栖 二	日本ヘルカルサイエンス学会 (名古屋)	CMC 波動共振センサーロッドの開発	2015-10

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
元 島 栖 二	ヘルカル統合医療学会 (名古屋)	CMC 波動共振センサーを用いた健康／食品／電 磁波障害などのチェック法及びCMCの効用につ いて	2015-10
元 島 栖 二	材料技術研究協会 第1回出前講義 (東京理科大学)	脳血流を指標とした環境評価 ―脳血流を下げる ものは身体に有害、上げるものは身体に有益―	2015-11
元 島 栖 二	材料技術研究協会 平成27年度討論会 (近畿大学)	カーボンマイクロコイル (CMC) の特性とその発 現メカニズム	2015-11
元 島 栖 二	材料技術研究協会 平成27年度討論会 (近畿大学)	波動共振法によるカーボンマイクロコイル (CMC) の脳血流増加効果	2015-11
元 島 栖 二	材料技術研究協会 第2回出前講義 (近畿大学)	CMC 波動共振センサーの開発とその応用	2015-11
元 島 栖 二	岐阜 BDORT 研究会講演会 (岐阜市)	波動共振法によるカーボンマイクロコイル (CMC) の脳血流・免疫細胞・ホルモン量増加効果の評 価	2015-12
佐伯盛久, 松村大樹, 廣田 匠, 田口富嗣, 辻 卓也, 草野翔吾, 宮崎卓也, 廣尾康一朗, 大場弘則, 中島信昭	光化学討論会	XAFSによる光励起パラジウム微粒子化反応へ のモリブデン添加効果の研究	2015-9
佐伯盛久, 松村大樹, 廣田 匠, 田口富嗣, 辻 卓也, 草野翔吾, 宮崎卓也, 廣尾康一朗, 大場弘則, 中島信昭	分子科学研究会	XAFSによる光励起パラジウム微粒子化反応へ のモリブデン添加効果の研究	2015-9
K. Hisajima, N. Nakashima, T. Yatsuhashi	The 19 th Osaka City University International Workshop on Advanced Molecular Materials Science	Ionization of dihalogenated benzene by using single and double femtosecond laser pulses	2015-11
N. Nakashima, K. Yamanaka, M. Saeki, H. Ohba, S. Taniguchi, T. Yatsuhashi	日本化学会 第96春季年会	Metal ion reductions by femtosecond laser fila- mentation and their efficiencies	2016-3
A. Nakamura, T. Koyama, H. Kishida, Y. Ito, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago	12 nd International Conference Advanced Carbon Nanostructures	Ultrafast cooling dynamics of photoexcited carriers in monolayer graphene on SiO ₂	2015-6
T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, H. Kishida, A. Nakamura	16 th International Conference on the Science and Applications of Nanotubes	Dynamics of nonequilibrium carriers in monolayer graphene probed by near-infrared photolumi- nescence	2015-6
中村新男, 小山剛史, 宮田耕充, 篠原久典	日本物理学会 2015年秋季大会	高分子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	2015-9
小山剛史, 中村新男, 岸田英夫	日本物理学会 2015年秋季大会	化学ドーピングされたポリチオフェン共役鎖内ポーラ ロン移動度の発光測定による評価	2015-9

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
中村新男, 宮浦健志, 松田一成, テンディ・ポアネルゲス, 宮田耕充, 篠原久典	日本物理学会 2016年第71回年次大会	チオフェン重合体内包カーボンナノチューブの光伝導スペクトル	2016-3
Nobuhiko Nishida	International Workshop on Vortex Matter in Superconductors	STM/STS Observation of Vortex Motion in Non-equilibrium Superconducting States in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ and $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	2015-5
西田信彦, 亀山太一, 吉澤俊介, 小関泰二, 松葉 健, 小間香保里, 金子真一, 茂筑高志, 平田和人	日本物理学会	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 非平衡渦糸状態の渦糸ダイナミクス STM/STS 測定	2015-9
西 田 信 彦	第23回国内渦糸会議	超伝導渦糸格子欠陥のSTM観測: $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 渦糸格子の刃状転位	2015-12
Nobuhiko Nishida	International USMM & CMSI Workshop	STM observation of vortex lattice dislocations in type-II superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	2016-1
西田信彦, 内山和治, 桑原 陽, 亀山太一, 金子真一, 松 葉健, 平田和人, 竹屋浩幸, 茂筑高志	日本物理学会	超伝導渦糸格子欠陥のSTM測定	2016-3
K. Miyake	The Workshop on “Concepts and Discovery in Quantum Matter” at Cavendish Laboratory, Cambridge, UK (invited)	Quantum Critical Phenomena due to Valence Transition in Heavy Fermion Metals	2015-7
K. Miyake	13 th Theoretical and Experimental Magnetism Meeting at The Cosener’s House, Abingdon, UK (invited)	Spontaneous Time-Reversal-Symmetry Breaking in Spin-Triplet Superconductivity with Equal-Spin Pairing: Excess Knight Shift in Superconducting State of Sr_2RuO_4	2015-7
K. Miyake, S. Watanabe	The International Conference on Magnetism 2015, Barcelona, Spain (poster)	Theory for Anomalous Magneto Transport of CeCu_2Si_2 under the Pressure of Sharp Valence Crossover	2015-7
S. Watanabe, K. Miyake	The International Conference on Magnetism 2015, Barcelona, Spain (invited)	Quantum Criticality and Emergence of the T/B Scaling in Strongly Correlated Metals	2015-7
T. Hinokihara, A. Tsuruta, K. Miyake	The International Conference on Magnetism 2015, Barcelona, Spain (poster)	Relation between Heavy Quasi Particles and Crystalline Electric Field Multiplet in f^2 -Configuration Based Systems	2015-7
A. Tsuruta, K. Miyake	The International Conference on Magnetism 2015, Barcelona, Spain (poster)	Theoretical Study of Non-fermi Liquid Behavior in Pr 1-2-20 Compounds	2015-7
三 宅 和 正	日本物理学会 2015 年 秋季大会 (関西大学) [シンポジウム講演]	磁気自由度に起因しない近藤効果	2015-9

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
四橋聡史, 三宅和正, 楠瀬博明	日本物理学会 2015 年 秋季大会 (関西大学)	f^2 -1 重項配置での異常な局所フェルミ液体: UPt_3 の不純物モデル	2015-9
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 2015 年 秋季大会 (関西大学)	非クラマース二重項基底状態系における非フェル ミ液体	2015-9
A. Tsuruta, K. Miyake	TMU International Symposium 2015 “New Quantum Phases Emerging from Novel Crystal Structure”, Tokyo Metropolitan University, Hachioji (oral)	Non-Fermi Liquid Behavior in Non-Kramers Doublet Ground State Systems	2015-9
吉岡由宇, 池田浩章 三宅和正	新学術領域研究 「J-Physics: 多極子伝導系 の物理」研究会 (神戸大学統合研究拠点)	重い電子系物質 $CeRu_2Si_2$ における磁場誘起多 極子秩序の可能性	2015-9
鶴田篤史, 三宅和正	新学術領域研究 「J-Physics: 多極子伝導系 の物理」研究会 (神戸大学統合研究拠点)	Pr 1-2-20 系における非フェルミ液体の理論的研 究	2015-9
H. Matsuura, K. Miyake	Toyota RIKEN International Workshop 2015 on Strongly Correlated Electron Systems	Effect of Spin-Orbit Interaction on Metallization of Quasicrystal System	2015-11
A. Tsuruta, K. Miyake	Toyota RIKEN International Workshop 2015 on Strongly Correlated Electron Systems	Theoretical Study of Non-Fermi Liquid Behavior in Pr 1-2-20 Systems	2015-11
Y. Yoshioka, H. Ikeda, K. Miyake	Toyota RIKEN International Workshop 2015 on Strongly Correlated Electron Systems	Possibility of Magnetic Field Induced Magnetic Dotriacontapole Order in $CeRu_2Si_2$	2015-11
三宅和正	東京大学物性研究所 平成27年度短期研究会 (招待講演)	価数ゆらぎによる異常物性と超伝導機構	2015-11
三宅和正	日本物理学会 第71回年次大会 (東北学院大学・泉キャンパス)	等方的ギャップをもつ超伝導状態でのユニタリ ティ非磁性不純物散乱の効果	2016-3
松浦弘泰, 三宅和正	日本物理学会 第71回年次大会 (東北学院大学・泉キャンパス)	バレンススキッピングによる電荷近藤効果と超伝 導の理論	2016-3
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 本間智之, 鎌土重晴, 石川敦之, 中井浩巳	第28回 DV- $X\alpha$ 研究協会	マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪と電 子状態	2015-8
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 本間智之, 鎌土重晴, 石川敦之, 中井浩巳	日本金属学会 2015 年秋期講演大会	マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪と化 学結合	2015-9
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 本間智之, 鎌土重晴, 石川敦之, 中井浩巳	日本金属学会 2016 年春期講演大会	チタン中の合金元素近傍の局所格子歪と化学結 合	2016-3

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
水戸祐介, 大崎 智, 三木一宏, 石黒 徹, 村田純教, 森永正彦, 田村 理	日本鉄鋼協会 2016年春季講演大会	高Crフェライト系耐熱鋼の長時間時効後の析出物に及ぼすW含有量の影響	2016-3
Y. Ueda, T. Yamauchi	20 th International Conference on Magnetism	Pressure effect on the ferromagnetic-metal to ferromagnetic-insulator transition in $K_2Cr_8O_{16}$	2015-7
山内 徹, 平田靖透, 上田 寛, 大串研也	日本物理学会 2015 秋季大会	鉄梯子 Mott 絶縁体物質 $BaFe_2S_3$ の 24 K 圧力誘起超伝導	2015-9
森岡 亮, 川崎 祐, 岸本 豊, 中村浩一, 西山功兵, 小山岳秀, 水戸 毅, 馬場拓行, 山内 徹, 磯部正彦, 上田 寛	日本物理学会 2015 秋季大会	バナジウムブロンズ $Ag_{0.68}V_2O_5$ における金属絶縁体転移の NMR による研究Ⅲ	2015-9
樹神克明, 社本真一, 池田一貴, 大友季哉, 武田 晃, 磯部正彦, 伊藤正行, 上田 寛	日本中性子科学会 第15回年会	結晶 PDF 解析による強磁性半金属 CrO_2 の局所構造解析	2015-12
野上正行, 小岩井明彦, 野中敬正	第56回ガラスおよびフォト ニクス材料討論会	$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスにドーブした Eu イ オンの価数制御	2015-11
K. Koumoto, C. L. Wan, R. G. Yang	ICT & ECT 2015 (Germany) 招待講演	Inorganic/Organic Hybridization — New Strategy for Next-Generation Thermoelectrics	2015-6
河 本 邦 仁	JST さきがけ研究会 (名古屋大学) 招待講演	Inorganic/Organic Hybridization — New Strategy for Next-Generation Thermoelectrics	2015-7
河 本 邦 仁	豊田工業大学グリーン素子 第1回シンポジウム (豊田工業大学) 招待講演	熱電変換材料 —— 熱から電気を取り出す夢の材 料	2015-8
Ruoming Tian, Kazuki Tsuruta, Kunihito Koumoto	8 th NTTHX (Nagoya- Tsinghua-Toyota-Hokudai- Xingjian U.) (China)	Development of 3D $SrTiO_3$ Superlattice for Ther- moelectric Conversion	2015-8
K. Koumoto, C. L. Wan, R. G. Yang	IAMS Workshop on Renewable Energies (Taiwan) 基調講演	Thermoelectrics — Dream Technology for Renew- able Energy Harvesting	2015-8
Ruoming Tian, Azrina Binti Azizi, Chunlei Wan, Kunihito Koumoto	日本熱電学会 第12回学術講演会 (九州大学)	Flexible TiS_2 Foil Intercalated by Organic Molec- ules for Thermoelectric Conversion	2015-9
Ruoming Tian	日本セラミックス協会 秋季シンポジウム (富山大学)	Phononic structure engineering: the realization of Einstein-like rattling in thermoelectric calcium cobaltate	2015-9
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan	KICET Seminar (Korea) 招待講演	Inorganic/Organic Nanohybridization — New Strategy for Next-Generation Thermoelectrics	2015-9
河本邦仁, R. Tian, C. L. Wan, R. G. Yang	第76回応用物理学会 秋季学術講演会 (名古屋) 招待講演	二硫化チタン TiS_2 ナノシートの熱電変換への応用	2015-9

講演リスト (平成27年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan	228 th ECS Meeting (USA) 招待講演	Nano-Length-Scale Inorganic/Organic Hybridization for Thermoelectric Materials	2015-10
R. Tian, K. Tsuruta, K. Koumoto	IUMRS-ICAM 2015 (Korea)	Artificial 3D Superlattice SrTiO ₃ Ceramics for Future Energy Conversion	2015-10
R. Tian, A. B. Azizi, C. L. Wan, K. Koumoto	CICC-9 (China)	Flexible tandem thermoelectric foil for future energy harvesting	2015-11
K. Koumoto	TMS 2015 (Nagoya U) 特別講演	Thermoelectric Materials Research for 30 Years	2015-11
Ruoming Tian	TMS 2015 (Nagoya U)	Flexible inorganic/organic hybrid foil for future thermoelectric conversion	2015-11
K. Koumoto	TMC-KICET Seminar (Korea) 招待講演	Thermoelectric R & D Activities Recently Progressing in Japan	2015-11
K. Koumoto	Ewha Woman's University Seminar (Korea) 招待講演	Inorganic/Organic Hybrid Superlattices for Thermoelectric Materials	2015-12
K. Koumoto	Aalto University Seminar (Finland) 招待講演	Inorganic/Organic Hybrid Superlattices for Novel Thermoelectrics	2015-12
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan	ICOT 2016 (Kyoto) 招待講演	Inorganic/Organic Nanohybridization for TE Materials Design	2016-1
R. Tian, C. L. Wan, K. Koumoto	ICOT 2016 (Kyoto)	Inorganic/organic Hybrid Film for Future Flexible thermoelectric Devices	2016-1
河本邦仁, R. Tian, C. L. Wan	第43回ニューセラミックスセミナー (大阪) 招待講演	熱から電気を取り出す夢の材料 —熱電変換材料—	2016-2
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, R. G. Yang	北陸先端科学技術大学院大学国際シンポジウム (北陸先端大) 招待講演	Thermoelectrics — Future Technology for Renewable Energy Harvesting	2016-2
R. Tian, C. L. Wan, Q. S. Wei, T. Ishida, W. S. Shin, K. Koumoto	日本セラミックス協会 2016 年年会 (早稲田大学)	Inorganic/Organic Hybrid Film for Flexible Thermoelectric Devices	2016-3
N. Kojima, M. Enomoto	XXV th Int. Conf. Coordination and Bioinorganic Chemistry (Smolenice, Slovakia)	Dynamical Behavior of the Charge Transfer Phase Transition in Dithiooxalato-Bridged Iron Mixed-Valence System	2015-6
鈴木茂世, 小池裕也, 野村貴美, 岡澤 厚, 小島憲道	第52回アイソトープ・放射線研究発表会 (東京大学)	Feドーブ SrSnO ₃ の磁気特性と ⁵⁷ Fe メスバウアースペクトル	2015-7
K. Nomura, S. Suzuki, Y. Koike, A. Okazawa, N. Kojima	Int. Conf. Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2015) (Hamburg, Germany)	Magnetic Property and Mössbauer Study of Fe doped SrSnO ₃ prepared by a sol-gel method	2015-9
小 島 憲 道	錯体化学会秋の学校 (石切温泉, 東大阪市)	物質科学の多次元座標 —金属錯体から高度な機能性を発現させるための視座—	2015-9

講演リスト (平成27年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
小 島 憲 道	九州大学先端物質化学研究所特別講演会 (九州大学)	物質科学の多次元座標 —多重機能性分子システムの視座—	2015-9
須澤嘉紀, 佐々木翔太郎, 井田博道, 榎本真哉, 嶋田紅葉, 横田香織, 秋田素子, 岡澤 厚, 小島憲道	第65回錯体化学討論会 (奈良女子大学)	環状ジカチオンを挿入した鉄混合原子価錯体における磁性層の歪みと電荷移動挙動の変化	2015-9
稲田 雄, 久保田尚子, 岡澤 厚, 小島憲道, 榎本真哉	第65回錯体化学討論会 (奈良女子大学)	モノカルボン酸型ジアリールエテン誘導体を挿入したコバルト層状磁性体の磁気挙動変化	2015-9
高橋秀輔, 井上亮太郎, 松尾拓紀, 岡澤 厚, 小島憲道, 石垣 徹, 吉田幸彦, 野口祐二, 宮山 勝	第35回エレクトロセラミックス研究討論会 (東京工業大学)	鉄置換ニオブ酸リチウム系強誘電体薄膜の可視光起電力評価	2015-10
小 島 憲 道	アイオノマー研究会 (日本大学, 東京)	ナフィオン膜を利用したスピנקロスオーバー錯体膜の開発とプロトンの流れの可視化	2015-11
S. Suzuki, K. Nomura, A. Okazawa, H. Li, N. Kojima	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), (Honolulu, Hawaii)	Development of Dilute Magnetic Materials — Magnetic property and Moessbauer Spectra of SrSnO_3 doped with Fe and Sb	2015-12
A. Okazawa, T. Ishida, N. Kojima, K. Ogawa	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), (Honolulu, Hawaii)	Syntheses and magnetic properties of transition-metal complexes with multichelating and high-spin radical ligands	2015-12
小 島 憲 道	神戸大学大学院理学研究科特別講演会 (神戸大学)	物質科学の多次元座標：多重機能性分子システムの視座	2015-12
小 島 憲 道	静岡理科大学研究会： SACLA-XFELを利用した核共鳴実験と画像計測の可能性を探る (静岡理科大学)	金属錯体と光誘起相転移	2015-12
岡澤 厚, 野尻浩之, 石田尚行, 小島憲道	日本化学会第96回春季年会 (同志社大学)	$[\text{Dy}_2\text{Ni}]$ 型錯体における単分子磁石挙動とスピンエネルギーダイアグラム	2016-3
鈴木健太郎, 中山直之, 菅原 正	機能性物性融合科学研究会 シリーズ2 ソフトダイナミクス	運動開始に遅れのある紫外線応答性油滴の自己駆動系	2015-4
鈴木健太郎, 菅原 正	揺らぎと構造の協奏： 第2回公開シンポジウム	化学反応に遅れて出現する自己駆動油滴ダイナミクス	2015-5
Tadashi Sugawara, Kensuke Kurihara, Muneyuki Matsuo, Taro Toyota, Kentaro Suzuki	SysChem 2015	Recursive Vesicle-based Protocell Constructed as a Molecular System	2015-5
Muneyuki Matsuo, Kensuke Kurihara, Taro Toyota, Tadashi Sugawara	SysChem 2015	Morphological diversity emerged by complexation between DNA and catalysts in vesicle-based protocell	2015-5

講演リスト (平成27年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Tadashi Sugawara, Kensuke Kurihara, Muneyuki Matsuo, Taro Toyota, Kentaro Suzuki	International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015)	Sustainability of Recursive Vesicle-based Protocell	2015-8
Kentaro Suzuki, Kotaro Machida, Kazuo Yamaguchi, Tadashi Sugawara	International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015)	Construction of Photo-sensitive GV in GV	2015-8
Muneyuki Matsuo, Kensuke Kurihara, Taro Toyota, Tadashi Sugawara	International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015)	Giant Vesicle-Based Protocell Model Exhibiting Bifurcation of Transformation: Budding vs Multi- Tubulation	2015-8
鈴木健太郎, 中山直之, 菅原 正	第9回分子科学討論会	光分解反応に連動した自己駆動油滴ダイナミクス	2015-9
町田巧太郎, 鈴木健太郎, 山口和夫, 菅原 正	第26回基礎有機化学連合 討論会	二重ベシクルの紫外線照射による光応答性内部ベシクルからの内包物の放出	2015-9
小林侑生, 鈴木健太郎, 菅原 正	第26回基礎有機化学連合 討論会	フェニルビオローゲン型分子ワイヤーの合成 と金ナノ粒子ネットワークの構築	2015-9
鈴木健太郎, 中山直之, 山口和夫, 菅原 正	第26回基礎有機化学連合 討論会	光分解反応と連動したo/wエマルション中の 油滴の駆動現象	2015-9
菅 原 正	山田研究会 「生物と非生物をつなぐ」	回帰性のある人工細胞	2015-11
菅 原 正	第38回日本分子生物学会 年会, 第88回日本生化学 会大会 合同大会	原始的細胞周期をもつベシクル型人工細胞	2015-12
Tadashi Sugawara	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Identity as life acquired by hierarchical emerged in molecular system	2015-12
Tadashi Sugawara, Katsuto Takakura, Kensuke Kurihara, Taro Toyota, Kentaro Suzuki	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Self-reproduction of giant vesicle emerged under non-equilibrium condition	2015-12
Kentaro Suzuki, Naoyuki Nakayama, Tadashi Sugawara	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Positive phototaxis of oil-droplets of caged oleic acid against an anisotropic UV irradiation	2015-12
Kotaro Machida, Kentaro Suzuki, Kazuo Yamaguchi, Tadashi Sugawara	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Giant vesicle containing a photo-sensitive smaller giant vesicle	2015-12
Muneyuki Matsuo, Kensuke Kurihara, Taro Toyota, Tadashi Sugawara	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Morphological diversity of giant vesicle-based protocell depending on degree of complexation of DNA and catalysts	2015-12

講演リスト (平成27年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Kentaro Suzuki, Naoyuki Nakayama, Tadashi Sugawara	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Self-driven motion of oil-droplet emerged after chemical reaction	2015-12
Yuki Kobayashi, Kentaro Suzuki, Tadashi Sugawara	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Synthesis of phenyl viologen type molecular wire toward construction of electrochemical responsible Au-nanoparticles network	2015-12
Michio M. Matsushita, D. Tonouchi, Kunio Awaga, Tadashi Sugawara	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	Current-induced mutual conductivity change along orthogonal crystal axes in an ion-radical salt of cyclophane-type donor	2015-12
N. Nakayama, K. Suzuki, T. Sugawara	The 10 th International Symposium on the Kanagawa University: National Taiwan University Exchange Program 2015 (Kanagawa)	Construction of Phototactic Oil-droplet with High Photo-sensitivity	2016-3
菅 原 正	第20回自然科学研究機構 シンポジウム 「生命の起源と進化」地球 から系外水惑星へ	生命の謎に迫る人工細胞	2016-3
鈴木健太郎, 町田巧太郎, 山口和夫, 菅原 正	日本化学会第96春季年会	紫外線によりトリガーされるベシクル内部での DNA 複合体形成	2016-3
Moe Kaneko, Kentaro Suzuki, Tadashi Sugawara	日本化学会第96春季年会	Synthesis of Schiff-base type oligomers with a 1,3-disubstituted 4-hydroxybenzoic acid	2016-3
Shota Ohyama, Kentaro Suzuki, Tadashi Sugawara	日本化学会第96春季年会	Construction of self-reproducing anionic GV	2016-3
Naoyuki Nakayama, Kentaro Suzuki, Tadashi Sugawara	日本化学会第96春季年会	Synthesis of New Caged Oleic Acid for Construc- tion of Phototactic Oil-droplet	2016-3
Hironori Oooka, Sayaka Hattori, Muneyuki Matsuo, Kentaro Suzuki, Tadashi Sugawara	日本化学会第96春季年会	Influence of Length of DNA in Vesicular Protocell on the Activity of Membrane Lipid Production	2016-3
美 宅 成 樹	三田国際学園高等部 (スーパーサイエンスコース) 講演	バイオインフォマティクス	2015-5
美 宅 成 樹	第5回ソフトな物工の未来を 考える会 (IPC生産性国際 交流センター)	モダンアプローチの生物科学	2015-7
美 宅 成 樹	豊田理化学研究所報告会	「モダンアプローチの生物科学」のエッセンス —生物システムのロバスト性—	2015-10
美 宅 成 樹	青山学院特別セミナー	ゲノム配列の物理	2015-12

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
美宅成樹	日本学術会議公開シンポジウム「全細胞・マルチモーダル計測が拓く統合バイオサイエンス」	ゲノム配列の物理	2016-1
美宅成樹	群馬大学大学院セミナー	21世紀は《生物の世紀》と言われる意味をゲノムビッグデータから考える	2016-3
美宅成樹	生物物理学会関東支部特別講演	ゲノム配列の物理 —生物物理のコンセプトは拡大しつつあります—	2016-3
K. Ueda	School on Nonlinear Physics, Nizhny Novgorod, Russia	Nonlinear gain, absorption and propagation: Mechanism for ultra-short pulse generation with high contrast	2015-2
植田憲一	日本学術会議フォーラム, 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の構築に向けて (日本学術会議講堂)	物理学におけるオープンアクセス	2015-3
K. Ueda	OIT 2015, Beijing, China	Scalable beam combining for high power fiber/ceramic lasers	2015-5
K. Ueda	STAR 6, Hanzhou, China	Scalable beam combining for high power fiber/ceramic lasers	2015-5
K. Ueda	IAP seminar, Nizhny Novgorod, Russia	High power fiber laser works history and future	2015-6
K. Ueda	TPB 2015, Volga River	Lasers and bioscience in Japan	2015-7
K. Ueda	PACRIM 11, Jeju island, Korea	Ceramic lasers and paradigm shift of laser power scaling	2015-9
K. Ueda	International School on Ultra Intense Lasers and their Applications, Moscow, Russia	High power laser history, gas laser to solid state laser, and fiber laser	2015-10
K. Ueda	LCS 2015, Xuzhou, China	Scaling study on thermal lens of thin disk lasers,	2015-12
S. Kitajima, Y. Higashi, H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, Y. Ezura, H. Ishizawa	LCS 2015, Xuzhou, China	Yb ³⁺ -doped CaF ₂ -LaF ₃ ceramic laser	2015-12
植田憲一	第8回文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」シンポジウム (大阪大学銀杏会館)	さきがけ “光の極限制御・積極利用と新分野開拓”	2016-1
K. Ueda	HPLSE 2016, Suzhou, China	New Laser Ceramics Materials for Ultrashort and High Power Lasers	2016-3
K. Ueda	HPLSE 2016, Suzhou, China	New laser ceramics: materials for ultrashort and high power lasers	2016-3

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
Mitsusuke Tarama, Takao Ohta	8 th International Conference Engineering of Chemical Complexity, München, Germany	Oscillatory motion of active deformable particles (poster)	2015-6
Mitsusuke Tarama, Takao Ohta	International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015), Kyoto, Japan	Oscillation of active deformable particles (poster)	2015-8
Mitsusuke Tarama, Takao Ohta	Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter, Kyoto, Japan	Reciprocating motion of active deformable particles (poster)	2015-9
Takao Ohta, Mitsusuke Tarama, Masaki Sano	Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter, Kyoto, Japan	Simple Model of Cell Crawling (invited)	2015-9
太田 隆夫	RIMS 研究集会 第12回生物数学の理論と その応用	自己推進粒子集団の非線形ダイナミクス (招待講演)	2015-11
Mitsusuke Tarama, Takao Ohta	Pacificchem 2015: Self-organization in Chemistry (#165) [3A], Honolulu, Hawaii	Oscillatory dynamics of active deformable particles (oral)	2015-12
太田 隆夫	基礎生物学研究所研究会 物理学は生物現象の謎を解 けるか	細胞のほふく運動モデル	2016-1
Takao Ohta	国際ワークショップ New frontiers in nonlinear science	Dynamics of cell crawling	2016-3
多羅間充輔, 太田隆夫	日本物理学会 第71回年次大会 (2016年)	アクティブマターの往復運動への分岐 (口頭)	2016-3
岩澤 康裕	第7回岩澤コンファレンス 「サステナブル社会のた めの最先端触媒化学・表 面科学」(招待講演)	科学技術の方向性と課題	2015-9
Y. Iwasawa	IEICE (the Institute of Electronics, Information and Communi- cation Engineers) Sponsored Lecture 2015 (Malaysia) (招待講演)	Development of Advanced Fuel Cells Toward the Future Green Society Studied by X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) and Related Techniques	2015-12
岩澤 康裕	日本学術会議化学委員会 触媒化学・化学工学分科会 (依頼講演)	委員会・分科会の活動と課題	2015-12
岩澤 康裕	電子情報通信学会 システムナノ技術 第3回研究会 (招待講演)	燃料電池と将来エネルギー社会の展望	2016-1

講演リスト (平成27年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Y. Iwasawa	16 th Asian Chemical Congress (ダッカ, バングラデシュ) (基調講演)	Progress in Chemical Design and <i>In-situ</i> /Operando Characterization of Active Catalysts and Surfaces	2016-3
G. Saito, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, A. Otsuka, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, H. Kishida	11 th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015)	New quantum spin-liquid candidates, valence-bond solid and Superconductors κ -(BEDT-TTF) ₂ X (X=Ag ₂ (CN) ₃ , B(CN) ₄ , CF ₃ SO ₃ , Ag(CN)[N(CN) ₂], etc.)	2015-9
Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito	ISCOM 2015	Formation of π - π Stacking of Cationic Coronene Molecules	2015-9
H. Kishida, K. Mizukoshi, Y. Nakamura, Y. Yoshida, G. Saito	ISCOM 2015	Optical study in an anisotropic triangular lattice material, κ -(BEDT-TTF) ₂ B(CN) ₄	2015-9
M. Maesato, Y. Shimizu, A. Otsuka, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	ISCOM 2015	Quantum Spin Systems in κ -ET salts	2015-9
伊東 裕, 中村優斗, 岸田英夫, 吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会 2015年秋季大会	θ_{42+40} -(ET) ₄ Zn(NCS) ₂ X ₂ (TCE) [X = Cl, Br] の圧力下電気伝導	2015-9
江浦悠介, 佐藤奎斗, 伊東 裕, 黒田新一, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会 2015年秋季大会	BEDT-TTF 錯体単結晶イオン液体トランジスタの注入電荷密度と電気伝導特性	2015-9
中村優斗, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治, 岸田英夫	日本物理学会 2015年秋季大会	ダイヤモンド構造を有する (ET)Ag ₄ (CN) ₅ のラマン散乱スペクトル	2015-9
清水康弘, 小野聡大, 伊藤正行, 中尾朗子, 前里光彦, 大塚晃弘, 矢持秀起, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会 2015年秋季大会	ダイヤモンド格子反強磁性体 (ET)Ag ₄ (CN) ₅ のスピン構造	2015-9
小野聡大, 清水康弘, 伊藤正行, 前里光彦, 大塚晃弘, 矢持秀起, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会 2015年秋季大会	三角格子モット絶縁体 κ -(ET) ₂ Ag ₂ (CN) ₃ における圧力下 ¹³ C NMR	2015-9
清水康弘, 小野聡大, 伊藤正行, 吉田 誠, 瀧川 仁, 吉田幸大, 平松孝章, 齋藤軍治, 前里光彦, 大塚晃弘, 矢持秀起	日本物理学会 2015年秋季大会	異方的三角格子 κ -(ET) ₂ B(CN) ₄ における量子臨界性	2015-9

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
吉田幸大, 磯村和秀, 岸田英夫, 熊谷翼秀, 水野元博, 坂田雅文, 是常 隆, 中野義明, 矢持秀起, 前里光彦, 齋藤軍治	第9回分子科学討論会	高導電性コロネン π カラムの構築	2015-9
石川 学, 前里光彦, 中野義明, 平松孝章, 売市幹大, 大塚晃弘, 矢持秀起, 齋藤軍治	第9回分子科学討論会	(EDO-TTF-Cl) $_2$ PF $_6$ の相転移挙動に対する圧力効果	2015-9
G. Saito	Anniversary Scientific Session, Progress and Trends in Science and Technology, to Commemorate 10 years of Partnership between The Russian Foundation for Basic Research and the Japan Society for the Promotion of Science	Experiences of finding counterparts in research, building up a research team and preparing a winning proposal	2015-10
G. Saito, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, A. Otsuka, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, H. Kishida	Pacificem 2015	Organic Superconductors and Quantum Spin Liquid Candidates based on Dimer-Type ET Materials k -(ET) $_2$ X	2015-12
Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito	Pacificem 2015	Coronene-based cation radical salts with segregated columns	2015-12
Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, H. Kishida, G. Saito	Pacificem 2015	Coronene-based supramolecular rotors	2015-12
H. Ito, T. Asai, Y. Shimizu, H. Hayama, Y. Yoshida, G. Saito	Pacificem 2015	A Mott insulator κ -(ET) $_2$ CF $_3$ SO $_3$ having quasi-one-dimensional triangular spin lattice exhibiting superconducting transition under pressure	2015-12
H. Ito, K. Sato, Y. Eura, S. Iguchi, S. Kuroda, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	Pacificem 2015	Charge carrier injection into spin-liquid BEDT-TTF Mott insulator single crystals using ionic-liquid-gated transistors	2015-12
Y. Shimizu, A. Ono, M. Itoh, M. Yoshida, M. Takigawa, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	Pacificem 2015	Quantum fluctuations in frustrated organic complexes κ -(ET) $_2$ X	2015-12
A. Ono, Y. Shimizu, M. Itoh, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	Pacificem 2015	Spin susceptibility of a Mott insulator κ -(ET) $_2$ Ag $_2$ (CN) $_3$ with triangular lattice under pressure	2015-12

講演リスト（平成27年度分）

発表者	学会名	題名	発表年月
H. Takezoe	15 th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals	Recent topics in polar liquid crystals	2015-6
竹添秀男	日本液晶学会ソフトマターフォーラム講演会	ネマチック液晶中のマイクロ粒子の光誘起回転運動	2016-1

平成28年5月16日 印 刷
平成28年5月16日 発 行

編 輯 兼
発 行 者

公益財団法人 豊田理化学研究所
豊 田 章 一 郎

〒480-1192
愛知県長久手市横道41番地の1

発 行 所

公益財団法人 豊田理化学研究所
電話 〈0561〉63-6141（直通）

印 刷 所

名古屋市千種区不老町
名古屋大学生協印刷部

