

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 70

2017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 理事長 豊田 章一郎

はじめに

公益財団法人豊田理化学研究所の所長を拝命してから一年が経ちました. 本年も,豊田章一郎理事長の崇高な経営方針の下,先代所長の故井口洋夫 先生の高潔なご遺志を引き継ぎ,創立75周年余の伝統と実績を誇る豊田理 化学研究所の運営にしっかりと取り組んでまいります.そして,それを通 じて,わが国の科学技術の発展に微力ながら尽くしたいと存じますので, 引き続きご指導,ご鞭撻のほど,何卒よろしくお願い申し上げます.

豊田理化学研究所は、「豊田理研フェロー」「豊田理研スカラー」「特定課 題研究」をはじめ、「物性談話会」「分子科学フォーラム」「豊田理研懇話



玉尾 皓平 所長

会」など,幅広い研究活動,研究支援活動を実施してきております.今後は,時代の変化にも柔 軟に対応しつつ,若手育成や機関間連携など,より良い制度,事業をも展開していきたいと思っ ております.

その若手育成の新たな試みとして,昨年,「豊田理研異分野若手交流会」を実施しました.これ は,基本的には,毎年研究助成を行っている全国の大学の若手研究者集団「豊田理研スカラー」 30数名の一泊二日合宿形式の交流会です.豊田理研スカラーは選ばれた若手リーダーでありなが ら,全国各地の所属機関で研究を実施していただけで,お互いに出会う機会はありませんでした. それではあまりにもったいない,ぜひ出会いの場を設定したい,との思いから発案したのがこの 交流会です.そこに「特定課題研究」代表者数名と,メンター役としての熟達頭脳集団「豊田理 研フェロー」と理事約10名も参画しました.交流会の効果はすぐに現れ,連携研究の芽が複数生 まれてきました.今年も実施します.メンターによる若手育成とともに,若手の異分野交流と研 究者ネットワークの形成につながることを願っています.

また,昨年は,2018年春の竣工を目指して,「井口洋夫記念館」の建設を開始しました.完成 の暁には,レクチャーホールや交流スペースでの活動の活性化を楽しみにしています.

これらの活動を通じて,豊田理化学研究所が新たな研究成果の発信源となるとともに,異分野 交流・若手人材育成・研究者ネットワーク構築のハブとしての役割を担えるよう,関係者一同力 を合わせて取り組みたいと思いますので,ご指導,ご鞭撻,ご協力のほど,重ねてよろしくお願 い申し上げます.

公益財団法人 豊田理化学研究所

所長 玉 尾 皓 平

目 次	
豊田理化学研究所 2016 年度の ちゆ み	
豆口垤化子例充別 2016 平皮の 80 ゆみ ···································	
《研究報告》	
《豊田理研フェロー》 第2種超伝導体渦糸ガラス相の走査トンネル顕微鏡による実空間測定 西 田 信 彦 19	
μSRで観測されるカイラル超伝導体における自発磁場の理論 三 宅 和 正 27	
チタンおよび鉄中の合金元素近傍の局所格子歪とマルテンサイト変態森 永 正 彦 35	
強相関電子系における新奇物性2題 —フッ素イオンを介した伝導および軌道占有の違いによる局所構造歪—上田 寛 45	
水素の拡散・反応によるガラス中Eu ³⁺ イオンの還元反応 野 上 正 行 51	
フレキシブル熱電変換デバイスの創製 59	
光・スピン・電荷の相乗効果による鉄混合原子価錯体の電荷移動相転移 および磁性制御小 島 憲 道 67	
ギャップレス物質における発光現象	
水溶液中の蛋白質の構造揺らぎを制御する統計力学理論の構築平田 文 男 81	
 《特別寄稿》化学反応における対称性の破れの理論(7): 光合成水分解CaMn₄O₅クラスターのXFEL光を用いたSFX法によるS₃状態の 観測結果と水分解反応機構	
《豊田理研客員フェロー》	
超高出力固体レーザーのための新概念 熱レンズフリーレーザー材料とHeat Capacitive Active Mirror植田憲一 109	
非平衡ソフトマターの構造形成とダイナミクス —細胞遊走モデルの理論解析と実験との比較—太 田 隆 夫 121	
ナノ XAFS-STEM/EDS 同視野解析法による燃料電池 Pt/C カソード触媒の 空間不均一劣化計測	
有機超伝導体と量子スピン液体:κ-(ET) ₂ M ₂ (CN) ₃ (M = Cu, Ag)	
····································	

液晶表面における光誘起ダイナミクス ―マランゴニ対流から回	回転対流への展開―				
	・竹 添 秀 男・ヒュン	/ヒー	チュ	<u>-</u>	137
Fe-Mn基合金における相平衡と相変態		石田] 清	仁	145
ナノグラフェンの電子構造と磁性		榎	敏	明	153
超流動体 ³ He-Bの表面束縛状態の磁気応答とマヨラナ・フェル	ミオン・・・・	奥日]雄	<i>→</i>	163
《豊田理研スカラー》					
水素エネルギーを活用した腫瘍内の遺伝子変異計測システムの	開発	松元	亡慎	吾	170
ヨクトリットル溶液セル制御法の開発		山岵	う 憲	慈	172
3次元アミロイド構造体を利用した免疫測定チップの開発		真栄	城正	寿	174
無機半導体ナノ粒子と有機リガンドとの複合体を利用した励起	共鳴状態に基づく	+.h. I			176
新規尤字材料開発		赵才	C IE.	典	1/6
酸化物半導体プラズモニックマテリアルの材料設計と機能制御		松井	裕	章	178
ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池の開発と材料探索		百 潄	Ą	健	180
アザミウマの毛状翼を規範とした気圧変化センサ		高橋	新英	俊	182
浮流型無線観測ノードを用いた下水管内画像診断システムのた	めの高速映像転送				
万式の開発		石 虏	Ę	進	184
無染色の細胞を高コントラストに観察可能な超解像顕微鏡の開	発	居 波	Ł	渉	186
生体磁気計測応用を目指したジョセフソン接合を用いない新奇	超伝導マグネット	日 任	1 ਜ	ш	100
メーチの動作夫証·····		<u></u> ЕС, Ц	1 Ш.	央	100
新奇環状ペプチド骨格の高効率的構築手法創出を基盤とする新の開拓	たな中分子創薬戦略	各 佐	医浩	平	190
ポリマサブミクロン光ファイバの伝播損失低減に関する研究…		石屴	⊧佑	弥	192
室温付近で液晶性を示すπ共役系棒状分子の開発		荒川	優	樹	194
パイロクロア格子系に創出する高性能熱・エネルギー変換材料	の開拓	岡本	佳比	:古	196
新規窒化物スキルミオンの探索		羽屏	むむ	也	198
コアシェルナノ構造を利用した応力誘導による超微細ナノウィ	スカーの創製に		£.)	-11-	• • • •
関する研究		德	悠	癸	200
速い表面反応速度を有する酸素透過性セラミックスの探索		籠扂	7 1	功	202

MW/MC相互外部刺激による熱的非平衡特異反応場を利用したSiO/C複合粒子合成 手法の確立	井	孝	204
分子集合体内電荷移動相互作用を利用した比色不斉分子認識	田 典	史	206
新規熱電材料開発のための重い電子系超格子の創製とin-situ光電子分光法の確立			
松	波 雅	治	208
ナノ繊維埋め込み型マイクロゲルカプセルの創製	田	将	210
グルカンスクラーゼ阻害活性を有する希少糖複合体の化学合成法の開発 岡	夏	央	212
頭皮脳波・事象関連電位にもとづく学習の偏り評価システムの開発松	下光次	:郎	214
計算科学的手法による二次元原子層物質の材料設計開発 秋	山	亨	216
自己組織化液晶マイクロシステムの新規光学機能応用 松	井龍之	介	218
絶縁体―半導体界面における電荷輸送特性を計測する非接触評価法の開発 櫻	井 庸	明	220
フレキシブル電極を搭載した創薬プラットフォーム「Body-on-a-Chip」の開発			
<u></u>	井 義	和	222
細胞内NMR測定によるタンパク質の構造安定性の解明森	本 大	智	224
仮想物理モデルに基づく幾何学的制約付トポロジー最適化法の構築山	田崇	恭	226
コアーシェル型複合金属ナノ材料を一段階で合成する革新的グリーン技術の開発と	×77 444		
その触媒機能の探索	留敬	人	228
酸素-水素系化合物における高温超伝導相の第-原理的探索石	河 孝	洋	230
室温付近で揮発性有機化合物を完全除去可能な新しい環境触媒布	谷直	義	232
無機材料と生体由来材料の複合化による革新的物質変換触媒の開発	越	恒	234
《特定課題研究》			
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	239
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	<u> </u>	243
多元秩序制御による熱・体積機能の開拓東	正	樹	247
非線形エネルギー輸送による新しい物性理論の探求	井 祐	介	251
感染症数理モデルの解析に基づく新規ワクチンの定期接種導入に関する判断の			
客観化西西南部市 西南部市 西南部市 西南部市 西南部市 西南部市 西南部市 西南部市	浦	博	255

《豊田理研懇話会》 Nd-Fe-B磁石の発明と発展 ─技術は核発生と拡大により発展する──── 佐川 眞 人 ···· 262 人工知能と脳科学 ···· 甘利 俊 ─ 263 ナノ世界の立体パズル ─夢を現実にする最も小さい空間を持つ材料学─ 北川 進… 264 論文リスト 267 講演リスト 277 受賞リスト 289

Annual Reports of 2016 Fiscal Year	1
«Research Reports »	
《Fellow》	
Visualization of the vortex glass states in type-II superconductors by scanning tunneling spectroscopy	.9
Theory for Intrinsic Magnetic Field in Chiral Superconductors Observed by µSR 	27
Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transformation in Titanium and Iron Alloys Masahiko MORINAGA 3	35
Two unexpected properties observed in strongly correlated electron systems — Electrical conduction mediated by fluoride ions and local structural distortion induced by different orbital occupancies —	15
Diffusion and reaction of hydrogen gas for reducing Eu ³⁺ ions in Glasses Masayuki NOGAMI······ 5	51
Creation of Flexible Thermoelectric Devices Kunihito KOUMOTO and Ruoming TIAN 5	;9
Control of the Charge Transfer Phase Transition and Magnetism for Mixed-Valence Iron Complexes by the Synergetic Effect of Photon, Spin and Charge Norimichi KOJIMA	67
Luminescence in gapless materials	15
Statistical mechanics theory to control the structural fluctuation of protein in aqueous solution	31
Special Contribution Theoretical Studies of the S3 State of the CaMn4O5 Cluster in the Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) Revealed by the Serial Femotosecond Crystallography (SFX) with X-ray Free Electron Laser (XFEL)	35
《Visiting Fellow》	
New Concepts for Thermal-lens-free Solid State Lasers Athermal Laser Materials and Heat Capacitive Active Mirror)9
Structural Formation and Dynamics of Non-Equilibrium Soft Matter — Theoretical Analysis of Cell Crawling and Comparison with Experiments —	

------ Takao OHTA------ 121

CONTENTS

Spatially Non-uniform Degradation Observation of PEFC Pt/C Cathode Catalysts Imaged by Same-view Nano-XAFS-STEM/EDS Technique Yasuhiro IWASAWA 125
Organic Superconductor and Quantum Spin Liquid: κ-(ET) ₂ M ₂ (CN) ₃ (M = Cu, Ag) Gunzi SAITO, Yukihiro YOSHIDA, Takaaki HIRAMATSU 131 Akihiro OTSUKA, Mitsuhiko MAESATO, Yasuhiro SHIMIZU Hiroshi ITO, Yuto NAKAMURA, Hideo KISHIDA Masashi WATANABE and Reiji KUMAI
Photo-induced Dynamics at a Liquid Crystal Surface — Evolution from Marangoni Convection to Rotational Convection — Hideo TAKEZOE and Hyunhee CHOI 137
Phase Equilibria and Phase Transformations in Fe-Mn Based AlloysKiyohito ISHIDA 145
Electronic and magnetic properties of graphene nanostructures Toshiaki ENOKI 153
Magnetic response of surface bound state of superfluid ³ He-B and Majorana fermion Yuichi OKUDA 163
<pre>《Scholarship》</pre>
Development of Detection System of Acquired Mutations in Tumor Using Hydrogen Energy 170
Development of method to control of volume in yocto-litter liquid cells
Development of Immunoassay Chip Using 3D Amyloid-Based Structures
Development of novel optical materials based on excitation resonance between inorganic semiconductor nanocrystals and organic ligand molecules Masanori KOSHIMIZU 176
Structural designs and function control in plasmonic materials based on oxide semiconductors
Development of organic photovoltaics consisting of nano-scale ordered bulk heterojunction structure 180
Barometric Pressure Change Sensor Modeled by Bristled Wings of a Thrips Hidetoshi TAKAHASHI 182
Development of a Fast Video Data Transmission Protocol for a Visual Sewer Survey System Using Drifting Wireless Camera Nodes Susumu ISHIHARA 184
Development of super resolution optical microscope with high contrast for unstained cell imaging

Development of novel superconducting magnetometer without Josephson junctions toward biomagnetic-measurement applications
Development of Middle Molecular Strategy Based on Efficient Synthesis of Novel Cyclic Peptide Backbone
Study on reduction in propagation loss in submicron polymer optical fibersYuya ISHII 192
Development of π -conjugated rod-like molecules with room-temperature liquid crystal phases
High-Performance Energy Conversion Materials with the Pyrochlore Lattice
Exploring the new nitride skyrmion 198
Fabrication of Tiny Whiskers on Core Shell Nanostructure by Stress Migration
Exploration of oxygen permeable ceramics with faster surface exchange reaction Isao KAGOMIYA 202
Establishment for Synthesis Technique of SiO/C Complex Particle Using Thermal Non-equilibrium Anomaly Reaction Field Through the External Stimulus by MW/MC······ Takashi SHIRAI······ 204
Colorimetric Chiral Molecular Recognition by Charge Transfer Interaction in Molecular Assemblies 206
Development of <i>in-situ</i> photoemission spectroscopy for heavy-fermion thermoelectric materials
Development of micro-gel capsules embedded supramolecular nanofibers
A synthetic study on naturally occurring rare glycoconjugates with an inhibitory activity against <i>Streptococcus mutans</i> glucansucrase
Development of a Learning-Level Evaluation System based on EEG-ERP
Computational design for two-dimensional monolayer materials Toru AKIYAMA 216
Application of novel optical functionalities in self-organized liquid crystal microsystems
Development of Contactless Method to Evaluate Charge Carrier Transport Property at Insulator–Semiconductor Interfaces

Development of Body-on-a-Chip Integrating Flexible Microelectrode Array for
Drug Screening Yoshikazu HIRAI 222
Elucidation of intracellular protein folding stability by in-cell NMR spectroscopy Daichi MORIMOTO 224
Topology optimization with geometrical constraints based on the fictitious physical model
Green One-Step Synthesis of Core-Shell Nanocomposites and Their Catalytic Application
First-principles search for superconducting phase in oxygen-hydrogen system
Complete combustion of volatile organic compounds over novel catalysts at moderate temperatures
Development of Novel Molecular Transformation Catalyst Composed of Inorganic Material and Bio-related Material
Specially Promoted Project
Social Gathering of Toyota Physical and Chemical Research Institute
List of Papers 267
List of Presentations
List of Awards

豊田理化学研究所2016年度のあゆみ

豊田理化学研究所2016年度のあゆみ

「豊田研究報告」の歴史は非常に古く、1932年に、当時の豊田自動織機製作所「豊田研究室」から発刊された「豊田 研究集報」を前身としています.これが、1941年より「豊田理化学研究所」発行の「豊田研究報告」として引き継が れたのが始まりです.以来、戦中・戦後の混乱期の僅かな欠番を除いて、ほぼ毎年発行を続け、今回で第70号を迎え ることになりました.元々が論文集としてスタートした「豊田研究報告」でしたが、公益財団法人としての活動も多様 化・活発化しつつある現在では、研究論文だけでなく、豊田理研内における様々な出来事を記述した、「豊田理研年報」 的な要素を具備しても良いのでは、との議論が企画・運営委員の間で起こりました.そこで、70号の節目となる今号か ら、研究所における、一年間の出来事や活動内容の要約を記述することに致しました.

1. 研究事業

1-1. フェロー研究活動

1-1-1.フェローと研究テーマ

2016年4月1日に豊田理事長, 玉尾所長出席のもと, 2016年度の入所式が行われ, 新たに2名の常勤フェローと3名の 客員フェローが就任しました(写真1,写真2). これにより常勤フェローは9名, 客員フェローは8名となりました. 表1,表2に研究テーマを示します.



写真1. 辞令交付



写真2. 理事長, 所長と新任フェロー

表1. 2016年度 常勤フェローと研究テーマ

年 次			氏	名	研 究 テ ー マ
	西田	信彦	(東京工業	美大学名誉教授)	物質電子状態の原子長実空間測定による物性理解
4年目	三宅	和正	(大阪大学	を名誉教授)	超伝導発現機構の多様性に関する理論的研究
440	森永	正彦	(名古屋ナ	、学名誉教授)	金属化合物の化学結合のエネルギー表現と水素貯蔵化合物の量子設計 への応用
2年日	上田	寛	(東京大学	全名誉教授)	新奇強相関電子系物質の開発
3年日	野上	正行	(名古屋)	二業大学名誉教授)	ガラス中でのガス高速移動現象の解明とその応用
9年日	河本	邦仁	(名古屋ナ	大学名誉教授)	高効率熱電変換材料の化学創製
2平日	小島	憲道	(東京大学	を名誉教授)	光・スピン・電荷の相乗効果が拓く新しい分子磁性の開拓
1 年 日	末元	徹	(東京大学	2名誉教授)	汎用型フェムト秒発光計測装置の開発と金属における発光現象の研究
1-1-1-1	平田	文男	(分子科学	华研究所名誉教授)	水溶液中の蛋白質の構造揺らぎを制御する統計力学理論の構築

豊田理化学研究所 2016 年度のあゆみ

表2. 2016年度 客員フェローと研究テーマ

年 次		氏 名	研 究 テ ー マ		
2年日	植田	憲一 (電気通信大学名誉教授)	レーザー技術のパラダイムシフトを目指して		
5平日	太田	隆夫 (京都大学名誉教授)	非平衡ソフトマターの構造形成とダイナミクス		
	岩澤	康裕 (電気通信大学教授)	高性能X線吸収微細構造法等による触媒反応の先導的基礎研究		
2年目	齋藤	軍治(名城大学教授)	新規量子スピン液体・有機超伝導体の開発		
	竹添	秀男(東京工業大学名誉教授)	コロイド粒子による液晶の配向欠陥と光制御		
	石田	清仁(東北大学名誉教授)	合金状態図(相図)と組織制御に関する基礎及び応用研究		
1年目	榎	敏明(東京工業大学名誉教授)	グラフェンナノ構造の特異な電子・磁気構造と新奇物性発現		
	奥田	雄一 (東京工業大学名誉教授)	極低温における量子固体・液体の研究		

1-1-2. フェロー研究報告会

フェローの研究成果を発表, 議論するフェロー研究報告会を, 2016年度は3回開催しました. 6月の報告会では, 2015年度に終了した特定課題研究の終了報告も併せて行いました. 概要を表3に示します. 役員, 評議員のみならず, フェロー, 元フェロー, 豊田中央研究所, トヨタグループ, 近隣大学も含め多数の聴講者があり, 活発な議論が行われ ました. 2月の報告会は, 2016年度末に退任されるフェロー(常勤4年目, 客員3年目)を中心に発表が行われ, 報告 会後ノリタケの森レストラン「キルン」で, 豊田理事長にもご出席頂き, 退任フェローの歓送も含めた意見交換会を行 いました.

通算回数	開催日	発表テーマ数	聴講者数 (意見交換会 有/無)		
第19回	2016年 6月17日	特定課題研究:3テーマ 客員フェロー:3テーマ	聴講者数 122名 (意見交換会 有)		
第20回	2016年10月18日	常勤フェロー:4テーマ 客員フェロー:2テーマ	聴講者数 70名 (意見交換会 無)		
第21回	2017年 2月23日	常勤フェロー:3テーマ 客員フェロー:3テーマ	聴講者数 77名 (意見交換会 有)		

表3.フェロー研究報告会概要



写真3.フェロー研究報告会



写真4. 意見交換会

1-1-3. 豊田理研ワークショップ

豊田理研ワークショップは、国内外の著名な研究者を招聘し、特定の研究分野に関して集中的に議論をする場を提供 し、各分野の研究進展に寄与することを目的に、2015年度から開始しました.参加者から高い評価が得られ、2016年 度はトヨタ産業技術記念館を会場に2回のワークショップを開催しました.表4に概要を示します.プログラムには研 究の議論に加え、トヨタ産業技術記念館内のガイド付きツアーも組み込まれ、見学者から好評を博しています.

通算回数	開催日	テーマ	代表者	参加者数
第3回 (国際WS)	2016年7月1日 ~7月3日	Dynamics of Electron Vortex and Spin Vortex	西田 信彦 フェロー	36名
第4回	2016年11月18日 ~11月20日	キラル対称系の電磁応答	張 紀久夫 理事	64名

表4. 豊田理研ワークショップ概要



図1.豊田理研ワークショップアブストラクト集表紙 (左:第3回,右:第4回)

1-2. 名古屋大学「リーディング大学院」への協力

2012年度より名古屋大学の要請に応え実施してきた,「リーディング大学院」プログラムに,2016年度も協力しました.表5に示す内容で,2名のフェローが客員教授として「連携研究所講義」1単位を受け持ち,2日間にわたり名古屋 大学内で大学院学生18名の教育にあたりました.

開催日	客員教授	講 義 テ ー マ
7月11日	上田 寛 フェロー	遷移金属酸化物の酸素不定比性と構造、物性
7月14日	野上 正行 フェロー	非晶質材料物性

表5. 名古屋大学「リーディング大学院」講義概要

1-3. 豊田理研懇話会

豊田理研懇話会は、豊田理研研究棟が完成したことを記念して、「最先端で活躍している著名な先生をお招きして、 難しいことを易しく」話して頂くセミナーとして、2012年度から開催しています。2015年度までに12回を数え、2016 年度も3名の講師をお招きして、活発な討議を行いました。特に第14回の甘利俊一先生の講演は、オープンコミュニ ティの収容人数を大幅に上回る聴講希望者数があり、約半数の方には後日ビデオ録画の映写で対応いたしました。

通算回数	開催日	講演者	講演題目 (聴講者数)
第13回	2016年 4月25日	NDFEB株式会社 代表取締役, インターメタリックス株式会社 最高技術顧問 佐川 眞人 先生	Nd-Fe-B 磁石の発明と発展 一技術は核発生と拡大により発展する— (聴講者数:125名)
第14回	2016年 8月30日	国立研究開発法人 理化学研究所 特別顧問, 東京大学 名誉教授 甘利 俊一 先生	人工知能と脳科学 (聴講者数:253名)
第15回	2016年 12月23日	京都大学 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS) 拠点長,京都大学大学院工学研究科 教授 北川 進 先生	ナノ世界の立体パズル 一夢を現実にする最も小さい空間を持つ材料— (聴講者数:138名)

表6. 豊田理研懇話会概要









写真5.豊田理研懇話会で講演される講師(左上:佐川眞人先生,右上:甘利俊一先生,左下:北川進先生)及び最後に挨拶を行う 豊田理事長(右下)

2. 研究助成事業

2-1. 豊田理研スカラー

2-1-1.2016年度の状況

博士の学位を有し,所属大学の推薦を受けた優秀な若手研究者の中から,研究課題が当所の設立趣旨,目指す方向と 合致する方を選定し,研究費用の一部を助成する豊田理研スカラーを,2016年度は表7に示す33名を採択し,助成を 行いました.なお2017年度の募集から,これまでの工学部に理学部も加え,対象分野を拡げました.

No.	大学	氏名	職位	研 究 テ ー マ
1		真栄城 正寿	助教	3次元アミロイド構造体を利用した免疫測定チップの開発
2	北海道大学	松元 慎吾	准教授	水素エネルギーを活用した腫瘍内の遺伝子変異計測システムの開発
3		山崎 憲慈	助教	ヨクトリットル溶液セル容量制御法の開発
4	東北大学	越水 正典	准教授	無機半導体ナノ粒子と有機リガンドとの複合体を利用した励起共鳴 状態に基づく新規光学材料開発
5		高橋 英俊	助教	アザミウマの毛状翼を規範とした気圧変化センサ
6	東京大学	松井 裕章	講 師	酸化物半導体プラズモニックマテリアルの材料設計と機能制御
7		百瀬 健	講 師	ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池の開発と材料探索
8		石原 進	准教授	浮流型無線観測ノードを用いた下水管内画像診断システムのための 高速映像転送方式の開発
9		居波 港	准教授	無染色の細胞を高コントラストに観察可能な超解像顕微鏡の開発
10	静岡大学	佐藤 浩平	助教	新奇環状ペプチド骨格の高効率的構築手法創出を基盤とする新たな 中分子創薬戦略の開拓
11		武田 正典	講師	生体磁気計測応用を目指したジョセフソン接合を用いない新奇超伝 導マグネットメータの動作実証
12	曲桥针花到兴士兴	荒川 優樹	助教	室温付近で液晶性を示すπ共役系棒状分子の開発
13	一 豈憍抆俯科字入字	石井 佑弥	助教	ポリマサブミクロン光ファイバの伝播損失低減に関する研究
14		岡本 佳比古	准教授	パイロクロア格子系に創出する高性能熱・エネルギー変換材料の開 拓
15	名古屋大学	徳 悠葵	助教	コアシェルナノ構造を利用した応力誘導による超微細ナノウィス カーの創製に関する研究
16		羽尻 哲也	助教	新規窒化物スキルミオンの探索
17		籠宮 功	准教授	速い表面反応速度を有する酸素透過性セラミックスの探索
18	名古屋工業大学	白井 孝	准教授	MW/MC相互外部刺激による熱的非平衡特異反応場を利用した SiO/C複合粒子合成手法の確立
19	名城大学	藤田 典史	准教授	分子集合体内電荷移動相互作用を利用した比色不斉分子認識
20	豊田工業大学	松波 雅治	准教授	新規熱電材料開発のための重い電子系超格子の創製とin-situ光電子 分光法の確立
21		池田 将	准教授	ナノ繊維埋め込み型マイクロゲルカプセルの創製
22	岐阜大学	岡 夏央	准教授	グルカンスクラーゼ阻害活性を有する希少糖複合体の化学合成法の 開発
23		松下 光次郎	助教	頭皮脳波・事象関連電位にもとづく学習の偏り評価システムの開発
24	二重十兴	秋山 亨	准教授	計算科学的手法による二次元原子層物質の材料設計開発
25	一 二里人子	松井 龍之介	准教授	自己組織化液晶マイクロシステムの新規光学機能探索

表7.2016年度豊田理研スカラーの所属と研究テーマ

豊田理化学研究所 2016 年度のあゆみ

No.	大学	氏名	職位	研 究 テ ー マ
26		櫻井 庸明	助 教	絶縁体―半導体界面における電荷輸送特性を計測する非接触評価法 の開発
27	京都大学	平井 義和	助 教	フレキシブル電極を搭載した創薬プラットフォーム「Body-on-a- Chip」の開発
28		森本 大智	助教	細胞内NMR測定によるタンパク質の構造安定性の解明
29		山田 崇恭	助教	仮想物理モデルに基づく幾何学的制約付トポロジー最適化法の構築
30		布谷 直義	助教	室温付近で揮発性有機化合物を完全除去可能な新しい環境触媒
31	大阪大学	石河 孝洋	特任助教	酸素-水素系化合物における高温超伝導相の第-原理的探索
32		満留 敬人	助 教	コア-シェル型複合金属ナノ材料を一段階で合成する革新的グリー ン技術の開発とその触媒機能の探索
33	九州大学	嶌越 恒	准教授	無機材料と生体由来材料の複合化による革新的物質変換触媒の開発

2-1-2. 豊田理研異分野若手交流会

これまで豊田理研スカラーは、審査委員会にて採択された助成対象研究者に、年度始めに助成金を交付し、年度末に 一年間の研究成果をレポートして頂く、というスタイルを採っておりました.しかし、新たに就任した玉尾所長より 「優秀な異分野の研究者同士や、若手研究者と豊田理研のベテランフェローとが直接コンタクトできる場を提供したい」 という提案のもと、表8に示す内容で豊田理研異分野若手交流会を開催しました.異分野間の情報交換やネットワーク 構築を行うことができ、参加者から高い評価を頂きました.

表8. 豊田理研異分野若手交流会概要

日時	2016年7月23日(土)~24日(日)	場所	株式会社豊田自動織機 グローバル研究センター 幡豆アカデミー
参加者	スカラー (25名),特定課題研究代表者 (3名), 所長,企画・運営委員 (4名),事務局 (4名) (常勤フェロ 計46名	コー (9名), 研究員 (1名)
内容	研究紹介プレゼンテーション、ポスターセッショ	ヨン, フェロ	コー特別講演,意見交換会,車座座談会 など



写真6.豊田理研異分野若手交流会 (左上:研究紹介プレゼンテーション,中央上:ポスターセッション,右上:フェロー特別講演,左下:車座座談会,右下:集合写真)

8

2-1-3. スカラー共同研究

2-1-2で実施した「豊田理研異分野若手交流会」に於いて,異分野のスカラー間で共同研究の芽が生まれてきました. これを支援する目的で,交流会出席者を対象に追加の助成制度,「豊田理研スカラー共同研究」を2016年度下半期に試 行しました.その結果,表9に示す2テーマ4名が採択されました.本試行結果を受け,期間を延長することで更に大 きな進展が期待できるテーマに対して,企画・運営委員会で審査を行った結果,2テーマ共延長が承認され,1年間に 限って2017年度も助成を行うことになりました.

No.	所 属・氏 名	共同研究テーマ名	
1	東京大学 助教 高橋 英俊	初防用法体操建社を用いたMEMC工力よい社の佐制に向けれ其連続計	
1	東京大学 講師 百瀬 健	超磁介弧体理慎広を用いたMEMS圧力でンサの作聚に回けた基礎検討	
2	京都大学 助教 櫻井 庸明	ナノ-マクロスケールの階層秩序構造を有するπ共役系液晶材料の開発	
2	豊橋技術科学大学 助教 荒川 優樹	その異方的電荷輸送特性	

表9. 豊田理研スカラー共同研究の所属と研究テーマ

2-2. 特定課題研究

中長期的な視点から見て重要と思われる萌芽的な研究課題に対し,研究代表者が核となり数名のコアメンバーと共 に,その研究の進展を図り,新しい研究領域の開拓を目指す活動を支援するのが特定課題研究です.2016年度は表10 に示す継続2件,新規3件の計5件を採択し,助成を行いました.各テーマ共上記趣旨に則り,活発に研究会/情報交換 会等を実施しています.

No.	分類	研究代表者	コア メンバー数	研 究 テ ー マ
1	継続	東北大学 教授 木村 宏之	5名	マルチプローブ融合利用による新奇強誘電体材の物性解明
2	継続	大阪工業大学 准教授 長森 英二	9名	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
3	新規	北海道大学 教授 西浦 博	6名	感染症数理モデルの解析に基づく新規ワクチンの定期接種導入に関 する判断の客観化
4	新規	東京工業大学 教授 東 正樹	8名	多元秩序制御による熱・体積機能の開拓
5	新規	大阪大学 准教授 土井 祐介	8名	非線形エネルギー輸送による新しい物性理論の探求

表10. 特定課題研究の研究代表者と研究テーマ

2-3.「学術談話会」の開催

2-3-1. 「物性談話会」

東海地方の物性物理学研究者の啓発を図ることを目的として、名古屋大学と共催で1963年より開催しています。 2016年度は表11に示す8回の談話会を開催し、通算の開催回数は豊田理研創立70周年記念講演会を含めて2017年3 月末で385回になりました。 豊田理化学研究所 2016 年度のあゆみ

回	実施年月	講演者	講 演 テーマ
1	2016年6月30日	理化学研究所 上級研究員 小椎八重 航 氏	磁気スキルミオンの実時間ダイナミクス
2	2016年8月9日	北海道大学 准教授 浅野 泰寛 氏	異方的超伝導体が示す異常な電磁気的性質 一低温常磁性およびコンダクタンスの量子化と指数定理—
3	2016年9月28日	京都大学 教授 陰山 洋 氏	複合アニオン化合物の合成,構造,機能
4	2016年11月11日	理化学研究所 チームリーダー 玉作 賢治 氏	X線の非線形光学
5	2016年11月25日	東京大学 教授 岩佐 義宏 氏	ナノ構造物質のデバイス物性:遷移金属ダイカルコゲナイド
6	2016年11月28日	東京大学 教授 押山 淳 氏	炭化ケイ素の酸化機構と固有点欠陥
7	2016年12月16日	理化学研究所 チームリーダー 東京大学 教授 岡田 康志 氏	高速超解像・一分子イメージングの開発と細胞生物学への 応用
8	2016年12月22日	東京工業大学 教授 斎藤 晋 氏	ナノカーボンなど共有結合性ナノ物質の物性解明と物質設計

表11. 物性談話会の講演者 講演テーマ

2-3-2. 「分子科学フォーラム」

分子科学の発展を希求する幅広い研究者に討論の場を提供する事を目的に,分子科学研究所と共催で1996年より開催しています. 2008年からは,一般市民も対象にした公開講座としています. 2016年度は表12に示す4回のフォーラムを開催し,通算の開催回数は豊田理研創立70周年記念講演会を含めて2017年3月末で113回になりました.

回	実施年月	講演者	講演テーマ
1	2016年6月3日	東京大学 総合研究博物館 教授 米田 穣 氏	化学分析で読み解く古代人の食生活
2	2016年9月9日	Spiber株式会社 取締役兼執行役 菅原 潤一 氏	クモ糸から始まる素材革命
3	2017年2月3日	分子科学研究所 准教授 椴山 儀恵 氏 分子科学研究所 准教授 古賀 信康 氏	分子をデザインする ・分子建築の匠をめざして ・タンパク質分子の合理デザイン
4	2017年3月24日	大阪大学 産業科学研究所 教授 永井 健治 氏	生物発光が拓く生命科学と未来社会

表12. 分子科学フォーラムの講演者と講演テーマ

10

3. 建築, 工事関係

3-1. 井口洋夫記念館建設

2014年3月に急逝された井口洋夫前所長の功績を称え、後世に伝え ると共に、フェロー研究をはじめとする公益事業を、より多くの方に 向けて発信する場として、「井口洋夫記念館」建設の声が挙がってき ました.表13に示す経緯の中、2016年度は設計・施工コンペ、基本 設計、トヨタ自動車による深田池の購入、浚渫工事を行いました.記 念館本体は2018年2月末完成予定です.



写真7. ゼネコン大手3社による設計・施工コンペ

年月	主な事柄	
2014年3月	井口洋夫第3代所長 急逝	
2014年4月	フェロー増員計画、フェロー事業の活性化策の中で、記念館建設の声が挙がり検討を開始	
2015年3月	理事会,評議員会で,建設に向けての資金積立計画承認,決議 具体的な建設候補地の検討と調整を開始	
2015年9月	建設予定地を深田池西に決定	
2015年11月	豊田理化学研究所,豊田中央研究所,トヨタ自動車の関係部署で建設委員会立ち上げ	
2016年2月	建設会社3社に,設計・施工コンペ実施	
2016年5月	設計・施工会社を竹中工務店に決定	
2016年6月	基本設計開始	
2016年12月	長久手市よりトヨタ自動車が深田池購入	
2017年2月	深田池浚渫工事開始	
2017年3月	理事会, 評議員会で建物完成は2018年2月末とし, 2014年度~2016年度に積み立てた資金の2017 年度内取崩しを承認, 決議	
2017年7月 (予定)	記念館本体建設工事着工	
2018年2月末 (予定)	記念館完成	

表13. 井口洋夫記念館建設の経緯



図2. 竹中工務店の提示案を採用(左:イメージパース,右:記念館の見取り図)

X	
項目	内容
構 造	鉄骨造地上2階建
建築面積	約780 m ²
延床面積	約1,100 m ²
建物高さ	約8 m
主な構成(1F) ホール	講演会,研究発表会等 階段教室形式 定員 170名 (ホワイエと一体で定員 200名以上)
ホワイエ	ポスターセッション, 立食パーティ等
主な構成(2F) 井口洋夫ギャラリー	井口洋夫先生の業績紹介
フェローギャラリー	フェロー,フェロー OBの紹介
大会議室	役員会, 会議等 定員40名
応接室	来客応対,講師控室,会議等 定員12名

表14 井口洋丰記今館の概要

3-2. 研究棟実験室改造工事

2016年11月から2017年2月までの間,研究棟3階会議室の実験室改造工事を行いました.この会議室は,研究棟建 設時は実験室として計画されていましたが,当時フェローが少なかったこともあり,会議室として役員会や各種会議に 使用してきました.しかし,フェロー増員に伴って実験室スペースが不足してきたこと,及び2018年2月末には会議 室を有する井口洋夫記念館が完成することから,実験室に仕様変更したものです.写真8に改造前後の様子を示しま す.本実験室は2017年4月に赴任する新任フェローのうち2人の方が使用する予定です.



写真8.研究棟3階会議室の実験室への改造(左:改造前,右:改造後)

4. 広報活動

2016年度は、本冊子である豊田研究報告第70号を刊行しました.また、ホームページを用いたフェローワークショップをはじめとした、各種研究活動の発信を行いました.

2016年度のトピックスとして,研究棟エントランスに沿革パネル「豊田理化学研究所のあゆみ」を設置しました (図3).歴代の理事長,所長の写真,各種事業の変遷に加え,豊田理化学研究所設立につながる豊田喜一郎の想いを記載しています.特に戦後の混乱期に就任した第2代山口與平所長は,これまで所内に名前の記録はあったものの,写真 等が保存されておりませんでした.今回,東京大学名誉教授の小島憲道フェローを通じて東京大学理学部化学教室より,大学所蔵の写真を入手することができました.パネルには研究所の今後の発展まで記載できるようになっています.



図3. 研究棟エントランスに設置された沿革パネル

5.人 事

5-1. 役員人事

2016年度は監事改選期で、2016年6月14日開催の評議員会で加藤伸一,豊田鐵郎,好川純一の各監事の重任が承認,決議されました.

5-2. フェロー人事

2016年4月1日付で末元徹,平田文雄の2名が常勤フェローに,石田清仁,榎敏明,奥田雄一の3名が客員フェロー に,それぞれ就任しました.また2017年3月31日付で西田信彦,三宅和正,森永正彦の常勤フェロー3名が,植田憲 一,太田隆夫の客員フェロー2名が退任しました.なお,森永正彦常勤フェローは2017年4月1日より特任フェローに 就任します.

5-3. 事務局人事

2016年5月31日付で,前事務局長の青木博史が退職し,それに先立って4月1日付で藤川武敏が新事務局長に就任し ました.2016年10月1日より,実験補助員として派遣社員の長谷川均が週2日勤務しています.2017年1月1日付で, 松島悟が豊田中央研究所から部分出向でテクニカルスタッフとして赴任しました.同じく2017年1月1日付で,井口洋 夫記念館建設における企画・設計および工事監理のため,豊田中央研究所より樋田佳彦,山崎渉,村上豊の3名に一部 出向の形で協力頂いています.また,2017年2月28日付でテクニカルスタッフの八木雄二が退職しました.

5-4. 人事制度の変更

近年の事業拡大に伴って,経験豊富な運営スタッフを,安定的に確保することが必要となってきました.また,当研 究所の事務局スタッフは,全員有期雇用職員ですが,2013年4月に労働契約法が改正され,5年間を超える雇用を継続 するためには,雇用形態を無期雇用に転換することが必要となってきました.これらに対応するために,2017年3月 10日開催の理事会,評議員会で無期雇用に伴う就業規則および付帯する給与規程の変更が承認,決議されました.

これに伴って総務グループの,嘱託職員 野口あゆみ,浜辺宏子,および派遣職員 加藤美香の3名が,2017年4月1 日付で,無期雇用の正社員に採用されることになりました.



豊田理研フェロー

第2種超伝導体渦糸ガラス相の 走査トンネル顕微鏡による実空間測定

西田信彦*

Visualization of the vortex glass states in type-II superconductors by scanning tunneling spectroscopy



*西田信彦 フェロー

Nobuhiko NISHIDA^{*}

Vortex glass states of a high-temperature copper-oxide superconductor $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ and a conventional s-wave superconductor YNi_2B_2C with high anisotropy have been studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. In the vortex lattice of a very clean YNi_2B_2C single-edge-dislocations were observed above 1.1 T and with increasing magnetic field small-tilt angle boundaries appeared due to the alignment of edge-dislocations. Order-disorder transition is speculated to occur when near H_{c2} the grain size in the vortex lattice approach the average distance between single-edge dislocations. In $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ field-cooled in 10–15 T, locally ordered regions of square vortex lattice containing about 100 vortices surrounded by disordered vortices were observed by STM. The relaxation of the vortex configuration with time was very inhomogeneous in space and the long relaxation of vortices obeying power-law has been observed. The observed vortex state of field-cooled $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ was frozen-liquid state.

1. はじめに — 渦糸物質

第2種超伝導体において、磁場は H_{c1} 以上で量子磁束 $\phi_0 = 2e/h \varepsilon$ 持つ渦糸という形で侵入する.渦糸は半径 ξ (コヒーレント長)のフィラメント状の部分でクーパー 対が壊れ、その周りを半径 λ (磁束侵入長)にわたって 超伝導渦電流が流れ、安定に存在する.渦糸間には斥力 がはたらくので、渦糸は秩序格子をつくる.Abrikosov の発見以来30年この描像に基づき磁場中の第2種超伝導 体の性質は考えられ、多くの理論・実験研究がなされて きた¹⁾.図1に通常の低い転移温度 T_c を持つ渦糸と渦糸 格子を示す. T_c が10K程度の通常の超伝導体では、 ξ は H_{c2} から見積もられ、10Tのとき7nm程度である.また、 λ は100nmほどである.渦糸間の距離は、 $B = n\varphi_0$ (n: 渦糸密度)で与えられ、正方格子の場合 $\sqrt{\varphi_0/(\sqrt{3B})} = 34.6/\sqrt{B}$ nm([B]:テスラ)、三角格子の場合 $\sqrt{\varphi_0/(\sqrt{3B})} = 34.6/\sqrt{B}$ nmである.

渦糸の集まりは、原子・分子結晶とは全く異なる長さ スケールで、固体、液体、ガラスといろいろな相をとり 渦糸物質と呼ばれる.渦糸が磁場方向で曲がりうる長さ スケールは磁束侵入長んであるので、厚さがんより小さ な超伝導薄膜における渦糸の集まりは、2次元渦糸固体

専門分野:低温物理、超伝導、ミュオン物性



図1 従来型第2種超伝導体の渦糸と渦糸固体. 渦の芯直径25のフィラメント状領域に超伝導が劣化しクーパー対が壊れてできた準粒子が閉じ込められている.その周り半径磁束侵入長22の領域を超伝導渦電流が流れている.渦糸の集まりは渦糸固体結晶,ガラス,液体等の相をとる.磁力線は,磁束侵入長2のスケールで曲り得る.

と考えてよく、2次元固体融解の研究対象となる. 1986 年発見された銅酸化物超伝導体は、転移温度が100 Kの オーダーと高く、超伝導はCuO₂面で発現していて2次 元的であるので(図2)、熱揺らぎや乱れの影響が大き くあらわれる.膨大な数の実験研究、理論研究がなさ れ、いままで見逃されていた効果が明らかになった²⁾. 実際、H_{c2}の近辺で渦糸格子は融解して液体相となると の予言は昔からあったが、観測されたのは高温超伝導体 が初めてである.図2に示すようにCuO₂面の超伝導電 流の渦が磁力線でつながっており、パンケーキ渦糸と呼 ばれる.CuO₂面間の相互作用は弱く2次元的な性格が 表れる.

²⁰¹⁷年3月16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



図2 銅酸化物高温超伝導体のパンケーキ渦糸、渦糸固体、 CuO2面で超伝導が発言しているので、図のようにCuO2面内の渦が磁力線でつながったパンケーキ渦糸となる、渦糸の面間の相互作用は弱く、2次元的な渦糸格子である。

渦糸物質は, 元の原子固体結晶の上に存在する周期性 を持つ弾性体で、原子結晶の欠陥は渦糸固体の構造や渦 糸の運動に大きな影響を与える. 高温超伝導体研究を引 き金に、T_cの低い従来の超伝導体の渦糸状態研究も詳し く見直された.現在,乱れのある第2種超伝導体の渦糸 状態は、図3に示すようなH-T相図が一般的に成り立つ と考えられている³⁾.特に,低い磁場領域で乱れの影響 によりBragg Glass相が現れると理論により提唱され、 実験で検証されている.この相は、渦糸格子は歪むが、 トポロジカル欠陥である転位は存在せず、トポロジカル 秩序があり、渦糸結晶の長距離位置秩序は冪状的に減衰 する準長距離秩序をもつ. 配向に関しては長距離配向秩 序が存在する.磁場を上げてゆくと.ある磁場Hm以上 で渦糸格子に孤立転位が存在するようになり、トポロジ カル秩序がないVortex Glassと呼ばれる状態になり、こ のvortex glass相をへて、液体相になると推測されてい る. 理論は渦糸物質を弾性体理論によって考察してお り、転位が存在する状態については適用できず、H>H_m のVortex Glass相がどのような状態なのか、渦糸物質の 融解がどのように起こるのかは理論、実験どちらでもま だ解明されておらず、これからの研究課題である.



図3 ピニングのある超伝導体で考えられている統一的な渦糸相図 の模式図.

ポロジカル秩序をもったBragg Glass相は、結晶位置秩序は 冪状的に減衰する準位置長距離結晶秩序、配向については配 向長距離秩序を持ち、理論・実験で認められている.磁場*H*_m では、転位が出現し、秩序が破れたVortex Glass相になると 考えられるが、この相の渦糸構造がどのようなものか、液体 相への転移を含めて未解明である.

1982年走査トンネル顕微鏡 (STM) が発明され、実験 室で簡単に原子像が観測可能となった。1989年Hess達 は、磁場中の超伝導体2H-NbSe2の渦糸測定に成功し4), 高磁場下で渦糸一つ一つが観測可能なことまた渦糸芯の 準粒子束縛状態の情報も得られることが示されたので、 STMは渦糸研究に新しい展開をもたらした. 高磁場 H>HmのVortex Glass相では渦糸格子のトポロジカル欠 陥である転位が存在すると考えられるので、STMを用 い渦糸を直接観測して渦糸状態を可視化することが、 Vortex glass 相および渦糸融解を理解する有力な方法で ある.本報告では、異方的な高温超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O_x と従来型超伝導体であるが異方性の大きい硼炭化物超 伝導体YNi₂B₂Cの渦糸状態のSTM測定から得られた Vortex glass 相の実空間測定結果を簡単に紹介する.こ れらの渦糸格子はともに正方格子であり, 渦糸間相互作 用は異方的である.磁場変化に伴う渦糸運動や非平衡状 態における緩和をSTM法で測定することは渦糸状態を 考察する上で重要であった. 渦糸運動のSTM 測定につ いては、豊田理研報告68号⁵⁾、69号⁶⁾も参考にしてくだ さい.まず,STMにより渦糸運動を測定する3つの方法 を簡単に紹介する.

2. STM で渦糸運動を測定する三つの方法

STMを用いて超伝導体の磁化過程や非平衡状態の渦 糸運動を渦糸一つずつ可視化して測定することにより, 渦糸相図を考えるに役立つ情報を得ることができる. 我々が考案した方法を含めて3つの方法を紹介する.

2.1. 高速走査トンネル顕微鏡法

STM は渦糸格子を10 T以上の高磁場でも直接実空間 測定できる唯一の方法である. STMによる渦糸状態研 究はこの意味で重要である. 超伝導磁石で到達できる 20 Tの高磁場まで可能であり、またハイブリッド磁石の 30 T以上の磁場のSTM実験はこれからの挑戦的課題で ある. 渦糸運動をSTMで可視化するためには渦糸が渦 糸格子定数の1/2動く時間より短い時間で1画面データ 取得を完了する必要があり, STM 探針の高速走査が要 求される.また,探針と試料間のバイアス電圧は,図4 (a)に示すように超伝導ギャップΔに相当する電圧をΔ/e 以下に設定する必要がある.Tcが10K程度の超伝導体 では、1mVオーダーの低バイアス走査トンネル分光が 必要である.STM探針を高速で走査し、ある領域の STM像を連続的に取り続けることにより、渦糸運動を 動画として観測することができる (図4(b)). 通常の超 伝導体で極低温下で試料を劈開して原子が測定できる清 浄な原子面を準備しSTM実験を行うが,清浄で平坦な 原子面は準備できたとしても500 nm×500 nm程度の領 域であることが多い. このサイズの領域で1Tの磁場で は渦糸100個、4Tで400個の渦糸を観測できる、この



- 図4(a)第2種超伝導体YNi₂B₂Cにおける渦糸芯内部と渦糸芯外の微分伝導度,V_{bias}1mVで測定するとV_{bias}以下の面積に比例した量のトンネル電流が流れ渦糸を可視化することができる。
 - (b) 観測領域を高速走査して連続的にSTM画像を得て、渦
 糸運動動画を作成する.

サイズの領域を走査する時間 Δt は,高速で行って5–10 秒は必要である.一つの画像を取得する間に,渦糸格子 の格子定数の1/2以上動くと,早すぎて渦糸運動は画像 化できない.これらのことから,高速走査STMにより 高磁場で渦糸運動を可視化するとき,渦糸格子定数を2 ξ 程度と考えると渦糸運動速度 v_{vortex} の限界は, $\xi/\Delta t$ ($\Delta t =$ 5–10 sec)で, ξ ;10 nmとして,1–2 nm/secとなる.こ の手法で渦糸運動を動画として測定した実験例は多くな い^{7.8}.豊田理研報告69号も参照されたし⁶.

2.2. 定点 STM 法による渦糸運動の測定⁵⁾

STMでさらに速い渦糸運動を測定するには、超伝導 体表面のある1点にSTM探針を固定しV_{bias}を図4(a)と 同じようにΔ/e以下として、トンネル電流Lを測定し続 ける (図5(a)). 渦糸芯が針の下に来たときは大きなト ンネル電流が流れ、渦糸が探針下にないときはトンネル 電流が小さくなる. Lを測定し続けるか, Lを一定する ためにSTM探針のZ方向の運動を制御するZピエゾ素 子の電圧V₂をモニターして、それらの時間スペクトル *I*_t(t), *V*_Z(t)を測定する (図5(b)). 渦糸格子が周期的で ある場合, I_t(t), V_z(t)をフーリエ変換して得られる周波 数(図5(c))から渦糸運動の速さと方向を知ることが できる. 渦糸格子の形状等は, 通常の低バイアスSTM により測定しておき、解析の情報とする. 電流増幅器の 時定数が渦糸運動測定の時間分解能を決める.時定数は 1-10 msec であるので, 渦糸運動速度の測定限界 ξ/Δt は 数µm-1000 nm/秒となる. 高速走査法より3桁速い渦 糸運動の情報を得ることができる. このとき重要となる のは、STMの安定性、特にxvドリフトが可能な限り小 さいことが必要である.我々の実験室で作成した低温 STMでは、0.1 nm/日を達成している. 定点STM法は、 トンネル電流の変化は渦糸運動のみによるという条件を 達成してはじめて可能となる.



- 図5 定点STM法による渦糸運動測定の原理.
 - (a) 超伝導体表面における局所一粒子状態密度とSTM 探針.
 定点STM法の概念図.
 - (b) Zピエゾ制御電圧 V_z(t)の一例.
 - (c) V_z(t)のフーリエ変換. 特徴的ないくつかのピークが観測 される⁵⁾.

2.3. コンポジットSTMイメージング

この手法を我々のBi₂Sr₂CaCu₂O_xの渦糸測定を例に説 明する.Bi₂Sr₂CaCu₂O_xを低温劈開して得た原子像が観 測される清浄表面において,磁場14.5 T下30 Kから4.2 Kまで磁場中冷却した後,ロックイン増幅器で+9 mV の微分伝導度G(r,+9 mV)を測定し,渦糸を画像化した ものを図6(a)に示す.データ取得に12時間かけ測定し た精度良い渦糸像である.渦糸は非平衡状態にあり緩和 中で,画像中に観測されるひっかき傷は渦糸のジャンプ によるものである.STM画像測定中に渦糸が動きSTM 探針下の電子状態が変化したためである.渦糸の個数 は,14.5 T磁場に相当する渦糸の個数より1割程度多



- 図6(a) Bi₂Sr₂CaCu₂Q_xの39 Kから4.2 Kまで14.5 T下磁場中冷 却後の渦糸像、微分伝導度G(r, +9 mV)が示されてい る、渦糸芯の準粒子状態の微細構造も測定されている、 画像中にひっかき傷のように見えるのは、渦糸のジャン プによる運動によるものである。
 - (b) G^{Max}(r)による青色正方形領域の渦糸画像, 渦糸が存在 しうる場所が示される.
 - (c) G^{MIN}(r)による青色正方形領域の渦糸画像,動く渦糸葉 暗く消え,動かない渦糸が明るく表示される.

い. 渦糸の運動により見かけ上数が多く数えられるため である. 青色正方形で囲まれた部分はひっかき傷が特に 激しい. Bi₂Sr₂CaCu₂O_xにおける渦糸の運動は急激な ジャンプで離散的で連続的に渦糸運動を追うことはでき なかったが, 渦糸が滞在しうる場所は, 原子レベルで同 一で再現性があった⁹⁾.

このような渦糸運動の情報は、高分解能で同じ場所の 精度のよいSTM画像を何枚も取得し続けることにより 得ることができる.多数の画像をあとで各ピクセルの値 を統計処理して一枚の画像とする.最大値、最小値、標 準偏差等をもとめ、渦糸運動の情報を得る. デジタルカ メラを用いて行う「コンポジット撮影」の手法から物材 機構の吉澤俊介氏が「コンポジットSTMイメージング」 と名付けた新手法である¹⁰⁾.最大値や最小値画像を見る ことにより、渦糸の軌跡を推測することができ、渦糸が 滞在しやすい場所、渦糸ピニングの様子やピニング渦糸 の周りへの影響を視覚化して知ることができる. この方 法もSTMの高度の安定性が要求される.図6(a)の青線 正方形で囲まれた小さな領域の渦糸を画像化する. 例と して、連続測定で得た多数の画像を統計処理して各ピク セルの最大値画像G^{Max}(r),最小値画像G^{MIN}(r)が図6 (b), (c)に示されている. 最大値の画像は一度でも渦糸 が存在した位置が画像として示される. 最小値の画像で は、動く渦糸は暗く画面から消える.このように渦糸運 動の情報を得ることができる.

次にこれらの三つの方法をもちいて得た, 高磁場中の 渦糸状態測定について簡単に述べる.

YNi₂B₂Cの渦糸ガラス相 一 高速走査 STM による測定

第2種超伝導体 YNi₂B₂Cは,転移温度15.6 K, $H_{c2}(0)$ は約9Tの超伝導体で約20年前に発見され,その結晶構 造はNi₂B₂層と YC相が積み重なった層状で,Yを磁性 希土類元素に置き換ると反強磁性と共存する超伝導を示 す.銅酸化物高温超伝導体 YBa₂Cu₃O_xと似ているため, 高温超伝導の可能性が期待され,発見当時おおくの研究 がなされた超伝導体である¹¹⁾.研究の結果は,電子状態 は3次元であり,異方的(多分ポイントノードのある) s波超伝導である.純良単結晶 YNi₂B₂Cは極低温4.2 K で劈開することにより原子像が観測可能なc-面を準備す ることができるので,その渦糸状態は STM 法で詳細に 調べられた.渦糸格子の形状,その磁場依存性および渦 糸芯の離散的な準粒子束縛状態も極低温下において観測 されている.これらは豊田研究報告No.67¹²⁾,69⁶⁾にも 述べられているので参照してください.



YNi₂B₂Cの渦糸格子は、c軸に平行に磁場をかけた場 合、低い磁場において長軸が原子結晶の[110]に平行な 菱形、磁場を大きくしてゆくと長軸の方向が[100]の向 きになった後、0.1 T以上の磁場では対角線が[100]方向 の正方格子となる、5 Tの磁場まで同じ正方格子である ことが STM で確認されている^{13,14}.

原子が観測される平坦なc-面が得られるので高速走査 STMが可能となる.劈開面内のある場所300-400 nm× 300-400 nm領域を10-15 sec で高速走査できる.また, 約1 T以上の高磁場では,正方渦糸格子に刃状転位が観 測される.極低温0.46 Kにおける1 T以上の磁場下の磁



これから転位蜜度や小角粒界についての情報が得られる.

化過程をSTMで可視化することによって、渦糸格子の 刃状転位について詳細な情報を得ることができた.極低 温0.46 Kにおいて磁場を10⁻⁵ T/secでゆっくり掃引しな がら, 高速走査STM法で同じ400 nm×400 nm領域を 繰り返し高速走査し、渦糸像を1画像10-15秒で測定 し、渦糸の動きを調べた、結果のみを述べる、1.1 T以 上の磁場で渦糸正方格子の中に孤立刃状転位が観測され た. 渦糸運動には刃状転位が重要なはたらきをする. YNi₂B₂Cの正方渦糸格子は刃状転位のすべり面が境界と なってできる長方形領域に分割され、それが約100個の 渦糸を含む渦糸束なり、すべり面で互いに滑りながら、 全体として移動してゆく. 転位の中心は、すべり面上長 方形の辺の上を運動する.互いに直交する刃状転位間に は斥力が働くようである.刃状転位のclimb運動は観測 されないので、刃状転位の数は渦糸格子の動きによって 変化しない.図8に連続STM画像をつなぎ合わせた図 を示す.この図から転位密度を測定することができる. 転位密度は、1.1 Tから急激に増大し、約0.02 [1/a²] (a: 渦糸格子定数) で一定となる. 高磁場では刃状転位 の整列により小角粒界ができ, 渦糸格子は多結晶とな る. 粒径の大きさは磁場とともに小さくなる. 配向秩序 相関を調べてみると配向相関関数は冪状則に従い減衰す ることが分かった.

これらの観測結果から、きれいな第二種超伝導体 YNi₂B₂Cの渦糸ガラス相について次のことが明らかに なった.渦糸状態は、1.1 T以上でトポロジカル欠陥で ある孤立刃状転位が生じ、トポロジカル秩序が破れた状 態となる.したがって1.1 T以下の状態がBragg Glass 相 と考えられ、それ以上がVortex Glass 相である.Vortex Glass 相は、渦糸格子は孤立刃状転位のすべり面が作る 長方形状の渦糸束に分割されていて、高磁場では刃状転 位の整列により小角粒界が生じ多結晶となる.小角粒界 と刃状転位すべり面が作る長方形網目が入れ子構造に なった状態と推測される.この状態では冪乗則で減衰す る準配向秩序が存在する.多結晶粒界サイズが渦糸束の 大きさになったとき渦糸格子はアモルファスとなる.ま た、渦糸格子に駆動力が働くとき互いに直交する刃状転 位の中心は避けあいながら運動する.

Bi₂Sr₂CaCu₂O_xの渦糸ガラス相 一 液体凍結状態?

 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{x=8+\delta}$ は、結晶中の過剰酸素により CuO_2 面にホールがドープされ超伝導が誘起される。結晶構造

を図9に示す.2枚のBiO層を隔てたCuO₂面間の結合 は弱く、2次元性の強い超伝導が実現されている.渦糸 は、図2に示すように、渦電流がCuO2面に存在し、磁 力線でつながっている「パンケーキ渦糸」と呼ばれる形 をとる。Bi₂Sr₂CaCu₂O_{x=8+0}では走査トンネル分光により 2–3 nmの長さスケールで電子状態の不均一性が存在す ることがわかっている.実験に用いた、ホールが少し オーバードープ気味でT_cが87 Kの試料では、超伝導エネ ルギーギャップムは20 meVから50 meVと分布している. STS 測定で過剰酸素位置、ムの空間分布と渦糸中心位置 との関係が測定できる⁹⁾.渦糸芯の大きさが1–2 nmで あるのでムの2–3 nmスケールでの空間不均一性は渦糸状 態に大きな影響を与えると考えられる.Bi₂Sr₂CaCu₂O_x は弱いピニングのある汚い超伝導体である.



BiO 面の間で劈開が起こる.

Bi₂Sr₂CaCu₂O_xの渦糸状態は,低磁場において磁化 測定,電気伝導測定等で詳しく調べられている.図10 に示すように,Bi₂Sr₂CaCu₂O_xでは,40 K以下の低温,



Brag Glass相が0.05 T以下の低磁場領域に存在することが, バルク測定からわかっている. 高磁場,低温領域は乱れたグ ラス相であるがよくわかっていない.赤線で示される磁場中 冷却の条件でSTMによる渦糸状態が調べられた.

0.05 T以下の低磁場の領域にトポロジカル秩序を有する Bragg glass相が、磁化測定、電気伝導測定から確認さ れており、vortex glass相との間の転移は1次相転移と報 告されている. 高磁場領域の渦糸状態は、転位が存在し トポロジカル秩序をもたない相と予想され Vortex glass と呼ばれているが、いかなる状態かは解明されていな い. 我々は、4.2 K、15 Tの磁場下で局所的に正方渦糸 格子を STMで観測している¹⁵⁾. さらに詳しく、30 Kか ら10–15 Tで磁場中冷却した渦糸状態を STM法で調べ た. 図 11 に4.2 K、15 Tで測定された渦糸像を示す.

380 nm×380 nmの領域に約1000個の渦糸が測定されている。周期的な格子は観測されていない。この領域内の小さな領域の各所で渦糸位置の自己相関を調べてみ



図11 (a) Bi₂Sr₂CaCu₂O_x磁場中冷却15 T, 4.2 Kの380 nm×380 nm領域の渦糸像.

(b)青色正方形部分の自己位置相関図, 4回対称の正方形が観測され、辺の方向は結晶軸のa,b 軸方向に一致している.(菊池佑介,修士論文(2004)) ると、4回対称の相関を持つ部分がいくつか観測された. その部分は正方渦糸格子で、辺方向は結晶格子の常に a軸、b軸方向である.この方向はd_{42-y2}超伝導のノード 方向である.乱れた渦糸状態の中に100個弱の渦糸が局 所位置秩序を示す領域の存在が観測された.

高磁場中冷却したBi₂Sr₂CaCu₂O_xの渦糸状態は、図6 (a)に示したように渦糸が動く領域が観測される. また, 渦糸の動きが観測されない領域も広く存在し、 渦糸運動 は非常に不均一である. YNi2B2Cにおいては、磁場を ゆっくり掃引するとき、磁場が静止するとすぐに渦糸の 動きは停止、その後渦糸は動かない。我々のYNi₂B₂C 単結晶試料は非常に純良なもので低温でも熱平衡状態が すぐに実現されると考えられる.一方, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x の磁場中冷却渦糸状態では非常に長い緩和が観測され る. 図12(a)-(c)にトンネル電流STM 定点観測の結果 を示す. 10 T磁場下20 Kから4.2 Kまで磁場中冷却さ れたものである.図12(a)に、ある渦糸上にSTM探針 を置き試料表面からの距離を制御するZピエゾ素子への 電圧Vzの時間スペクトルを示す.不連続なVz(t)の時間 変化が測定されている、渦糸が動いていることを示して いる. 渦糸がSTM探針下に存在するか否かの状況が測 定された. トンネル電流の時間変化が図12(b), (c)に 示されており、測定時間分解能1msで測定可能である. Bi₂Sr₂CaCu₂O_xにおいては渦糸運動の飛びは1 ms以下で 起こっていることがわかる.図12(a)の定点トンネル分 光を長時間にわたって続け、渦糸の飛び移り間隔の統計 を調べるとZipf-Mandelbrotべき乗則にしたがっている ことがわかった5).このべき乗分布則は、自己組織化臨 界状態における緩和現象に対して期待されるものであ り、広い範囲にある多数の渦糸の運動状態の影響を受け てある場所の渦糸運動が起こっていることを意味する. これはある場所での地震が起こる時間間隔の統計則と同 じものである. 4.2 K で磁場を3 T まで下げても似た状 態が観測される.したがって、べき乗則に従う運動が起 こる部分と渦糸100個程度で局所位置秩序が実現してい る部分が混合している状態が高磁場中冷却した Bi₂Sr₂CaCu₂O_xの渦糸状態である. これは熱平衡状態で はなく、液体渦糸相を経て冷却されてきたものであり凍 結液体状態を可視化した観測と推察できる.

5.まとめ

渦糸の運動をSTMで測定する3つの走査トンネル分 光顕微鏡の手法を用いて、きれいな第2種超伝導体 YNi₂B₂Cと銅酸化物超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O_xの高磁場低 温相のトポロジカル秩序の破れた渦糸グラス相の構造に ついて調べた.

YNi₂B₂Cにおいては約1.1 TでBragg Glass 相から孤 立刃状転位の存在するトポロジカル秩序のないVortex


図12 10 T磁場中冷却渦糸状態の定点トンネル分光.
 (a) V_Z(t), (b), (c) I_t(t). 時間分解能1 ms での測定が可能.

Glass相に移る. このVortex Glass相は, 刃状転位のす べり面が作る長方形渦糸束と転位の整列による渦糸格子 の小角粒界による渦糸多結晶との入れ子構造になってい る. この相は, 位置長距離秩序はないが, 相関がべき乗 則で減衰する準長距離配向秩序が存在することがわかっ た. 低温, 高磁場領域のVortex Glassの構造が明らかに なった.

Bi₂Sr₂CaCu₂O_xの高磁場中冷却渦糸状態は,約100個 の渦糸が局所的に正方秩序格子となっている部分がアモ ルファス渦糸に囲まれる構造が観測され.また,自己組 織化臨界状態の現象と考えられる長い緩和現象が観測さ れることから.冷凍液体状態であろうと考えている.

渦糸状態ダイナミクスのSTM測定は、未解明の高磁 場低温領域のVortex Glass相の構造に威力を発揮すると 考えられる.転位やその整列による小角粒界のある渦糸 格子に関する大規模のコンピューターシミュレーション が待たれる.これらの成果は、山梨大学の内山和治氏、 物材研究機構の吉澤俊介氏との共同研究である.また、 一部は、MEXT科研費23108004の支援を受けている.

参考文献

- M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (Mc Graw Hill, New York, 1975); 2nd edition (1996).
- G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.*, 66 (1994) 1125-1388.

- T. Giamarchi and S. Bhattacharya, the series Lecture Notes in Physics, Vol.595, p.314-360 (2001, Springer).
- H.F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles and J. V. Waszczak. *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 214.
- 5) 西田信彦, 豊田理研報告, 68 (2015) 19-26.
- 6) 西田信彦, 豊田理研報告, 69 (2016) 11-16.
- A. M. Troyanovski, M. van Hecke, N. Saha, J. Aarts and P. H. Kes, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 147006.
- K. Uchiyama, S. Suzuki, A. Kuwahara, K. Yamasaki, S. Kaneko, H. Takeya, K. Hirata and N. Nishida, *Physica C*, **470** (2010) 5795.
- S. Yoshizawa, T. Koseki, K. Matsuba, T. Mochiku, K. Hirata and N. Nishida, J. Phys. Soc. Jpn., 82 (2013) 083706.
- S. Yoshizawa, K. Matsuba, T. Mochiku, K. Hirata and N. Nishida, *to be published* (2017)
- Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties: Nato Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry Vol.14, ed. by K.-H. Muller and V. Marozhnyi (2001, Kluwer Academic Publishers).
- 12) 西田信彦, 豊田理研報告, 67 (2014) 31.
- H. Sakata, M. Oosawa, K. Matsuba, N. Nishida, H. Takeya and K. Hirata, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 1583.
- 14) H. Nishimori, K. Uchiyama, S. Kaneko, A. Tokura, H. Takeya, K. Hirata and N. Nishida, J. Phys. Soc. Jpn., 73 (2004) 3247-3250.
- K. Matsuba, H. Sakata, N. Kosugi, H. Nishimori and N. Nishida, J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 2153.

μ SRで観測されるカイラル超伝導体における自発磁場の理論

三 宅 和 正*

Theory for Intrinsic Magnetic Field in Chiral Superconductors Observed by μ SR



*三宅和正 フェロー

Kazumasa MIYAKE^{*}

The local magnetic field induced by μ^{+} trapped at an interstitial site in a chiral superconductor with *p*-wave symmetry, such as Sr₂RuO₄, is discussed by solving the Bogoliubov-de Gennes equation on the two-dimensional square lattice. In a model Hamiltonian, the effect of attractive interaction from μ^{+} on the electrons at surrounding sites is phenomenologically taken into account together with the attractive interaction causing the chiral superconductivity with *p*-wave symmetry. It is shown that the size of the induced local magnetic field in the case of periodic boundary condition is far smaller compared to the case of open boundary condition, in which the surface current induced by destruction of superconducting order at the surface boundary gives contribution corresponding to the intrinsic angular momentum of the order of $\hbar N_s/2$, with N_s being the number of superconducting electrons. This result qualitatively explains why the magnetic field ≈ 0.5 G measured by μ SR in Sr₂RuO₄ is far smaller than the expected intrinsic magnetic field ≈ 23 G which is smaller than the lower critical field $B_{c1} \approx 50$ G and is screened out by the Meissner effect in reality.

1. はじめに

スピン3重項p-波カイラル超伝導体と考えられている Sr₂RuO₄の自発磁化(磁場)の大きさについては、その 発見以来様々な議論が実験的にも理論的にも成されてい る^{1,2)}.実験的には、 μ SR(ミュオンスピン回転法)に より超伝導転移温度より十分低い温度領域において約 0.5 Gの自発磁場が観測されている³⁾.スピン自由度に 起因する自発磁場の可能性は、NMRのナイトシフトが 示す転移温度以下での増大に関連して議論されたが⁴⁾、 その値は μ SRで観測された0.5 Gより約1/50だけ小さ く、その起源とは考えられない.また、 μ SRで観測され た0.5 Gという値自体も、クーパー対のカイラル運動か ら理論的に期待される値(23 G)²⁾に比べると約1/50ほ ど小さい.この事実をどのように理解するかというのが 本稿の目的である.

このパラドクスを解決するための基本的なアイデア は、 μ SRで用いられる μ^+ の静止位置の周りのRuサイト 上に電子が誘引されその密度が増大する効果を考慮する 必要があるということである.この効果は、Ruサイト に不純物ポテンシャル(斥力)が誘起されることを意味 する.この不純物ポテンシャルはその周りのカイラル超 伝導ギャップ $\Delta_k = \Delta [\sin(k_x a) \pm i \sin(k_v a)]$ を部分的に壊 すので⁵⁾,超伝導ギャップが空間的に一様なときには消 し合っていたクーパー対の自発角運動量を局所的に出現 させることが期待される.それによって生じる局所的自 発磁場の大きさは一般に不純物ポテンシャルの大きさに 依存するはずである.

この物理描像を確認するため、これらの事実をシミュレートする2次元正方格子上のモデルに対してBogoliubovde Gennes方程式を周期境界条件の下で解くことにより、 μ^+ の位置に発生する自発磁場を求めた.その結果、 発生する自発磁場は(現実的な大きさの不純物ポテンシャルの場合でも)自由端境界条件の場合に比べて1桁 ほど小さく、 μ SRで観測される小さな自発磁場(磁化) を定性的に再現する.

カイラル超伝導体における相対軌道運動に 起因する自発化をめぐる問題の整理

この10年余り、スピン3重項カイラル超伝導状態にあ ると考えられている Sr_2RuO_4 において¹⁾、自発角運動量 (IAM) とそれに伴う自発磁化(IMM)の問題が改めて 興味を引いている. Sr_2RuO_4 の超伝導ギャップ関数の軌 道部分 Δ_k は

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta [\sin(k_x a) + \mathbf{i} \sin(k_y a)], \tag{1}$$

で与えられる⁶⁾. ここで, *a*は2次正方格子の格子定数である. この状態は, 超伝導状態での比熱の温度・磁場性

²⁰¹⁷年3月6日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロ-

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

と矛盾なく¹⁾,準粒子間の強磁性的相関が重要であると いう微視的な理論計算によっても補強されている^{7,8)}. この状態はカイラル状態と呼ばれ,時間反転対称性を 破っており,µSRによりゼロ磁場のもとでも0.5 G程度 の自発磁場が観測されたという実験事実と矛盾しない³⁾. この時間反転対称性の破れは,NMRナイトシフトの実験 で発見された,スピン状態に起因するものとは異なる⁴⁾.

第3節で議論する2次元正方格子上のカイラル超伝導 状態におけるIAMの大きさは転移温度より十分低い温 度では、 $N_sh/2$ のオーダーになることが示された²⁾. こ こで、 N_s は超伝導電子数であり、十分低温では全粒子数 Nに等しい. したがって、磁気回転比が真空中と同じよ うに($-e/2m_{band}$)で与えられるものとすると(eは素電 荷、 m_{band} は電子のバンド質量)、基底状態(T=0)での IMMの密度 M_{in} は

$$M_{\rm in} \simeq -\frac{n}{2} \,\mu_0 \,\frac{m}{m_{\rm band}^{\rm occ}} \,\mu_{\rm B},\tag{2}$$

と評価される. ここで, $n \equiv N/V$ は電子数密度, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H·m⁻¹は真空の透磁率, $\mu_B = eh/2m$ はボーア磁 子, $m_{\text{band}}^{\text{occ}}$ はブリルアンゾーンの占拠状態でのバンド質量 の調和平均を表す²⁾. ゼロ外部磁場 (H=0) で生じる自発 磁束密度 B_{in} は, 電磁気学の法則 $B = M + \mu_0 H$ により¹³⁾, M_{in} [式(2)] に等しい.

仮に、電子数密度nが Sr_2RuO_4 の電子的な γ バンドに より与えられるとすると、

$$n = \frac{1}{abc},\tag{3}$$

と評価される. ここで, $a = b = 3.9 \times 10^{-10}$ m, $c = (12.7/2) \times 10^{-10}$ mは, Sr₂RuO₄の単位胞の三辺の長さを表す⁹⁾. すると, 自発磁束密度 $B_{in} = M_{in}$ [式(2)]は

$$B_{\rm in} = -\frac{10^{-30}}{abc} \frac{m}{m_{\rm band}^{\rm occ}} \times 5.8 \text{ T}$$

$$\approx -2.1 \times 10^{-2} \text{ T} = -2.1 \times 10^{2} \text{ G}.$$
(4)

で与えられる.ここで、最後の評価をする際に、 γ バンドのバンド質量が $m_{band} \approx 2.9 m$ で与えられることを用いた⁹⁾.この値は、Sr₂RuO₄で観測された下部臨界磁場 $B_{c1}^{obs} = 50 \text{ G J b }$ 大きいので¹⁰⁾、実験的に観測できると考えられる.しかし、Sr₂RuO₄は他の二つのバンド、ホール的な α バンドと電子的な β バンドをもつので、その効果を考慮する必要があり、それらの間で打ち消し合うことが期待される.実際、その効果を考慮すると、

$$B_{\rm in} \simeq (-0.11) \times (-2.1 \times 10^2) \,\rm{G} \\ \simeq 2.3 \times 10 \,\rm{G}$$
(5)

と符号が変わり、大きさは式(4)と比べて1桁小さな値

となる. この値は下部臨界磁場 $B_{cl}^{obs} = 50$ Gより小さいためマイスナー効果により遮蔽されて表面から磁場侵入長ほど離れると観測されない.

この事実は、 μ SRで観測された自発磁場(~0.5 G)³⁾ は上記の機構で現れるIMMとは異なる起源をもつこと を示唆する.その起源として考えられるのは、正の電荷 $eをもつ\mu^+$ が静止した近傍のRuサイトに電子を誘引し、 その余分の電荷が非磁性不純物として超伝導のギャップ を局所的に壊すことである^{5,11,12)}.そのため、一様なカ イラル状態にある超伝導ギャップ[式(1)]では互いに消 し合っていた電流が局所的に回復し、 μ^+ の位置に局所磁 場 B_{loc} を与えることが可能になる.この B_{loc} の大きさが バルクな系の端での境界流により誘起される B_{in} [式(5)] と比べてどの程度になるのかは非自明である.この疑問 に答えるために、次節以降で、静止した μ^+ の効果を取り 込んだモデルを導入し、その数値解にもとづいた議論を 展開する.

3. 正方格子上のカイラル超伝導体

3.1. モデルハミルトニアン

準2次元カイラル超伝導体Sr₂RuO₄を記述する次のハ ミルトニアンを導入する.

$$\mathcal{H} = -\mu \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} - t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{i\bar{\sigma}} c_{j\sigma}, \qquad (6)$$

ここで、 μ , $t \geq V$ は、それぞれ、化学ポテンシャル、最 近接サイト間の電子遷移積分と電子間の引力相互作用の 大きさを表し、 $c_{i\sigma}^{\dagger}(c_{i\sigma})$ はi--サイトの電子 [スピン成分 σ (=↑または↓)]の生成(消滅)演算子である.また、 $\bar{\sigma} = -\sigma$ であり、 $\langle i,j \rangle$ の記号は、 $i \geq j$ の和は最近接サイト の組について取ることを意味する.以下では、数学的取 り扱いの簡便さを考えて、S = 1, $S_z = 0$ のスピン3重項 ペアを考えることにして、超伝導ギャップは

$$\Delta_{ij} = \frac{V}{2} \left\langle c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} + c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} \right\rangle,\tag{7}$$

で与えられるものとする.ここで、〈・・・〉は次の平均場 ハミルトニアン *H*_{mf}での熱平均を意味する.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\rm mf} &= -\mu \sum_{i\sigma} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma} - t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} \\ &+ \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \left[\Delta_{ij} (c^{\dagger}_{j\uparrow} c^{\dagger}_{i\downarrow} + c^{\dagger}_{j\downarrow} c^{\dagger}_{i\uparrow}) + \text{h.c.} \right] - \frac{\left| \Delta_{ij} \right|^2}{V} \right\}. \end{aligned}$$

$$\tag{8}$$

ここで、平均場としての超伝導ギャップ Δ_{ij} は、一般にサイト*i*とサイト*j*の両者に依存し、その依存性は格子上の Bogoliubov-de Gennes 方程式を関係 (7)を満たすように セルフコンシステントに解くことにより与えられる¹²⁾. パウリの排他律の制限により、ギャップ Δ_{ij} は交換*i*=*j*に 関して符号を変える.すなわち、 $\Delta_{ij} = -\Delta_{ji},\tag{9}$

の関係が成り立つ.境界のない一様な系では、式(7)で 与えられる安定な解の $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ に関する波数表示は式(1) となる⁶⁾.

3.2. 軌道運動による磁化と角運動量 — バンド描像

格子上を動く電子の運動に与える磁場(磁束密度) **B** の効果を記述するために,遷移積分*t_{ij}*に対してPeierls位 相を導入する.すなわち,磁場磁場**B**の効果は

$$\tilde{t}_{ij}(B) = t_{ij} \exp\left[\mathrm{i} \frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_i}^{\mathbf{r}_j} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}\right],$$
(10)

で与えられる.ここで、Aはベクトルポテンシャル[B= $\nabla \times A$], rに関する積分は*i*-サイトと*j*-サイトを結ぶ経路 に沿った線積分である.すると、ハミルトニアンに含ま れるバンドエネルギーの部分 \mathcal{H}_{band} は

$$\mathcal{H}_{\text{band}} = -\sum_{\langle i,j\rangle\sigma} \tilde{t}_{ij}(B) c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma}.$$
(11)

と表すことができる. ベクトルポテンシャルのゲージと して $\mathbf{A} = (\mathbf{B} \times \mathbf{r})/2$ を採用すると, $\mathcal{H}_{\text{band}}$ は次の形に帰着 できる.

$$\mathcal{H}_{\text{band}} = -t \sum_{i} \left[\exp\left(i \frac{eB}{2\hbar} y_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x}+1,i_{y})} c_{(i_{x},i_{y})} + \exp\left(-i \frac{eB}{2\hbar} y_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x},i_{y})} c_{(i_{x}+1,i_{y})} \right] -t \sum_{i} \left[\exp\left(i \frac{eB}{2\hbar} y_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x},i_{y})} c_{(i_{x}-1,i_{y})} + \exp\left(-i \frac{eB}{2\hbar} y_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x},i_{y}+1)} c_{(i_{x},i_{y})} \right] +t \sum_{i} \left[\exp\left(i \frac{eB}{2\hbar} x_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x},i_{y}+1)} c_{(i_{x},i_{y})} + \exp\left(-i \frac{eB}{2\hbar} x_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x},i_{y})} c_{(i_{x},i_{y}+1)} \right] +t \sum_{i} \left[\exp\left(i \frac{eB}{2\hbar} x_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x},i_{y})} c_{(i_{x},i_{y}-1)} \right] + \exp\left(-i \frac{eB}{2\hbar} x_{i}a\right) c^{\dagger}_{(i_{x},i_{y}-1)} c_{(i_{x},i_{y})} \right].$$
(12)

ここで、表示を簡明にするため、スピン座標 σ を省略 し、i-サイトの位置は (i_x, i_y) のように表した.また、x-軸に沿った経路積分[式(10)]は台形公式で近似した.す なわち、

$$\int_{x_i-a}^{x_i} A_x(x, y_i) dx \simeq A_x\left(x_i - \frac{a}{2}, y_i\right) a,$$
(13)

および

$$\int_{x_{i}}^{x_{i}+a} A_{x}(x, y_{i}) dx \simeq A_{x}\left(x_{i} + \frac{a}{2}, y_{i}\right)a.$$
(14)

のように近似し、y-軸に沿った経路積分も同様に扱った.

磁場**B**の効果は \mathcal{H}_{band} を通してのみ現れるので、磁化 のz-成分(**B**に平行な成分と仮定)の演算子は、 $B \rightarrow 0$ の最低次では、

$$\frac{M_z}{\mu_0} = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{band}}}{\partial B}\right)_{B=0} = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{band}}}{\partial B}\right)_{B=0}$$

$$= \frac{ta^2}{\hbar^2} (-e) \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_{z_i},$$
(15)

で与えられる.ここで,*i*-サイトでの運動量演算子**p**_i = (*p*_{xi}, *p*_{yi}) は

$$p_{xi} \equiv \frac{-\mathbf{i}}{2} \frac{\hbar}{a} \sum_{\sigma} \left[(c^{\dagger}_{(i_x+1,i_y)\sigma} - c^{\dagger}_{(i_x-1,i_y)\sigma}) c_{(i_x,i_y)\sigma} - c^{\dagger}_{(i_x,i_y)\sigma} c_{(i_x+1,i_y)\sigma} - c_{(i_x-1,i_y)\sigma}) \right]$$

$$p_{yi} \equiv \frac{-\mathbf{i}}{2} \frac{\hbar}{a} \sum_{\sigma} \left[(c^{\dagger}_{(i_x,i_y+1)\sigma} - c^{\dagger}_{(i_x,i_y-1)\sigma}) c_{(i_x,i_y)\sigma} - c^{\dagger}_{(i_x,i_y+1)\sigma} - c_{(i_x,i_y-1)\sigma}) \right].$$

$$(16)$$

と定義される.

以下の議論を簡明にするため、ブリルアンゾーンの中 心 (Γ -点) 近傍でのバンド質量 m_b を導入する、バンド 分散を Γ -点 [(k_x, k_y) =(0,0)]の近傍で展開すると

$$\varepsilon_k = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a) \simeq -4t + ta^2(k_x^2 + k_y^2) + \cdots$$
 (17)

となるので、自由電子の運動エネルギーと見比べること により、

$$\frac{ta^2}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{2m_{\rm b}},\tag{18}$$

の関係が成り立つことがわかる.したがって,磁化のz-成分の演算子*M*_z[式(15)]は

$$M_z = \mu_0 \frac{(-e)}{2m_{\rm b}} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_z.$$
(19)

に帰着する.バンド描像での角運動量Lは

$$\mathbf{L} \equiv \sum_{i} (\mathbf{r}_{i} \times \mathbf{p}_{i}) \tag{20}$$

で与えられるので,式(19)の関係は,バンド描像での磁気回転比が ($-e/2m_b$) で与えられることを意味し,自由電子の関係 $\mathbf{m} = (-e/2m) \ell$ の一般化になっていることが分かる.

バンド分散[式(17)]を用いると、後で議論するハーフ フィルド ($\mu = 0$)の場合、式(2)および式(4)に現れる $m_{\text{band}}^{\text{occ}}$ は、付録で示されるように、

$$m_{\rm band}^{\rm occ} = \frac{\pi^2}{4} m_{\rm b} \tag{21}$$

となる.

一方,正方格子の原点[$\mathbf{r}_0 \equiv (0,0)$]での磁場のz-成分, $B_z(0,0)$,はBiot-Savartの法則により

$$B_{z}(0,0) = \frac{\mu_{0}}{4\pi} \frac{(-e)}{m_{b}} \sum_{i} \frac{(\mathbf{r}_{i} \times \mathbf{p}_{i})_{z}}{|\mathbf{r}_{i}|^{3}}$$
(22)

と表すことができる¹³⁾.

3.3. Bogoliubov-de Gennes 方程式と一様系での自発 磁化

平均場ハミルトニアン(8) に対する Bogoliubov-de Gennes 方程式¹⁴⁾の具体的な形は、S = 1, $S_z = 0$ の超伝導 ギャップ[式(7)]に対して

$$\varepsilon u_i = -\mu u_i - t u_j + \sum_{\langle j, i \rangle} \Delta_{ij} v_j, \qquad (23)$$

$$\varepsilon v_i = \mu v_i + t v_j + \sum_{\langle j, i \rangle} \Delta_{ij}^* u_j, \qquad (24)$$

で与えられる. Δ_{ij} は、関係[式(7)]を通じて u_i 、 v_i を含む ので、複雑な連立方程式である.実際の計算は以下のよ うに実行する.連立方程式(23)と(24)はユニタリー変換 Uにより対角化できて、平均場ハミルトニアン(8)は

と表せる.ここで、 N_{L} は格子点の数を、 $0 \le \varepsilon_{1} \le \varepsilon_{1} \cdots \le \varepsilon_{N_{L}}$ は準粒子のエネルギー固有値を表す. $\gamma_{m\sigma}^{\dagger}$ 、 $\gamma_{m\sigma}$ は準粒子の生成・消滅演算子を表し、電子の生成・消滅演算子 $c_{i\sigma}^{\dagger}, c_{i\sigma}$ と次のようにユニタリー変換で関係づけられている.

$$\begin{bmatrix} c_{1\uparrow}^{\dagger}, \cdots, c_{N_{L}\uparrow}^{\dagger}, c_{1\downarrow}, \cdots, c_{N_{L}\downarrow} \end{bmatrix}$$
$$= \begin{bmatrix} \gamma_{1\uparrow}^{\dagger}, \cdots, \gamma_{N_{L}\uparrow}^{\dagger}, \gamma_{1\downarrow}, \cdots, \gamma_{N_{L}\downarrow} \end{bmatrix} \mathcal{U}^{\dagger}.$$
(26)

この関係を式(7)に代入して、ギャップΔ_{ij}に対するセル フコンシステント方程式が次のように得られる.

$$\Delta_{ij} = \frac{V}{2} \sum_{m=1}^{N_L} \left[(\mathcal{U})_{j+N_{\mathrm{L}},m}^* (\mathcal{U})_{i,m} - (\mathcal{U})_{i+N_{\mathrm{L}},m}^* (\mathcal{U})_{j,m} \right] \\ \times \left[1 - f(\varepsilon_m) \right] \\ + \frac{V}{2} \sum_{m=1}^{N_L} \left[(\mathcal{U})_{j+N_{\mathrm{L}},m+N_{\mathrm{L}}}^* (\mathcal{U})_{i,m+N_{\mathrm{L}}} - (\mathcal{U})_{i+N_{\mathrm{L}},m+N_{\mathrm{L}}}^* (\mathcal{U})_{i,m+N_{\mathrm{L}}} \right] f(\varepsilon_m) \,.$$

$$(27)$$

ここで、Uは Δ_{ij} と ϵ_m (m = 1, …, N_L に依存しており, f(x)はフェルミ分布関数 $f(x) \equiv (e^x + 1)$ を表す.

セルフコンシステント方程式(7), (25)~(27)を数値 的対角化法を用いて解くことにより、ギャップ Δ_{ij} と準粒 子のエネルギー準位 ε_m ($m = 1, \dots, N_L$)を求めること ができる.格子のサイズは $N_L = 30 \times 30$ まで、境界条件 としては、周期境界条件(境界の効果が現れない)と物 理的境界条件(系の端の効果が表れる)の両方について 計算を実行した²⁾. 超伝導ギャップ Δ_{ij} の位相について は、図1のように固定した.また、本稿で示す結果は ハーフフィルド($\mu = 0$)の場合に限られる.



図1. i-サイトを中心とした超伝導ギャップムiiの位相.

周期境界条件の場合の解は、 $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_4 \cos b$, 波数表示すると式(1)となり自然である.この場合,式 (19)で定義される磁化の平均(IMM)および式(20)で 定義される角運動量の平均(IAM)ともにゼロとなる. これは、クーパーペアの相対運動が互いに消し合う効果 として理解できる.一方、物理的境界条件の場合は、系 の端からクーパペアのサイズξ*程度の領域で、その打 ち消しあいが不完全となり有限のIMMおよびIAMが生 じることが期待される.それはちょうど、空間的に一様 な磁性体の磁化に関する電磁気学の議論において、磁化 の空間変化に起因する電流密度 $\mathbf{j}_{M} = (\nabla \times \mathbf{M}) \mu_0$ が物質の (原子レベルの厚さをもつ)境界層でだけ有限であり、 それが系全体の磁化の起源であるという議論に類似して いる¹³⁾.

実際、ペア相互作用V/t = 8.00、温度T/t = 1.482、格 子数 N_L =30×30場合の電流のパターンは図2のようにな り²⁾、電流は、クーパーペアのサイズ ξ^* = 1.76a程度の厚



図2. ペア相互作用V/t=8.00, 温度T/t=1.482, 格子数N_L=30× 30の場合の電流のパターン. 矢印の長さは格子運動量[式(16)]の相対的大きさを表す.

さの境界層にのみ存在することが分かる²⁾.この境界流 は、超流動³HeのA相で期待されるクラスDのトポロジ カル超流動相¹⁵⁾における表面流の格子系版と見なすこと ができる.

このような境界流により生成される IMM の大きさは, M_{z} [式19]の熱平均で与えられる.図3は、ペア相互作 用Vh=3.0、温度Th=0.01、ハーフフィルドの場合に、 $m_{z}/\alpha\mu_{B}$ の格子サイズ N_{L} 依存性を N_{L} =19×19の大きさ まで示したものである²⁾.ここで、 $m_{z}\equiv M_{z}/N_{L}\mu_{0}$ 、 $\alpha \equiv tma^{2}/h^{2}$ と定義される、パラメタαは、バンド質量 m_{b} と 静止質量mを用いて、 $\alpha = m/2m_{b}$ と表せて、1のオーダー の値をもつ、この図より、 $N_{L} \rightarrow \infty$ の極限において(有 限サイズスケーリングがよく機能し)、 $m_{z}/\alpha\mu_{b} \approx 0.302$ と なることが分かる、



図3. ペア相互作用 V/t = 3.0, 温度 T/t = 0.01の場合の, m_dαμ_Bに 対する系サイズスケーリング. 無次元パラメタαはα = tma²/h²と定義される.

この結果は、 $M_z = \alpha \mu_0 \mu_B N_L \sim \mu_0 \mu_B N \varepsilon$ 意味し、これに 対応する角運動量(のz成分) L_z [式(20)]は、基底状態 (T=0)において、 $L_z \sim \hbar N/2 \varepsilon$ 意味する、文献2では、電 子のフィリング $n_c \varepsilon$ 変化させて、式(19)と式(20)より、 $L_z = -(N/2)\hbar(m_z/\alpha \mu_B n_c)\varepsilon$ 求めた、その結果、 $n_c \rightarrow 0$ の極 限において、 $m_z/\alpha \mu_B n_c \rightarrow 1$ 、すなわち、 $L_z = -(N/2)\hbar \varepsilon$ な ることが分かった、これは最初にこのことを指摘した石 川の³HeA相の基底状態に関する理論結果を再現してい る^{16,17)}.

μSRで観測される Sr₂RuO₄の 自発磁場のモデル計算

第2節で議論したように、Sr₂RuOの超伝導転移温度 より十分低温領域で μ SRにより観測される自発磁場は $B_z \simeq 0.5$ Gであり、クーパーペアの相対軌道運動に起因 する自発磁場($\simeq 23$ G)に比べて約1/50ほど小さく、 下部臨界磁場 $B_{c1}^{obs} = 50$ G¹⁰⁾よりも小さいが、マイスナー 効果により遮蔽されることはない、その原因として考え られるのは、結晶格子の間に静止した μ^+ がその近傍に位



図4. (a) ミュオン (大きな丸) と隣のイオン上に誘起される余 分の電子 (小さな丸).

(b) 余分の電子が一つのイオン上に誘起される簡単化した モデル系.

置するRuサイトに電子を誘起して(図4(a)参照), そ れが不純物として働き, カイラル超伝導ギャップ[式 (1)]を部分的に壊す効果である.すなわち, 一様な状態 では打ち消し合っていた相対軌道運動が局所的に回復す る効果が考えられる.この効果の本質をモデル化するた め, 図4(b)のように, ある点(それを原点とする)に 電子が誘起された場合を考える.

この状況を記述するモデル平均場ハミルトニアンは, 格子の原点**O**に存在する不純物ポテンシャル $U\sum_{c}c^{\dagger}_{0\sigma}c_{0\sigma}$ を式(8)に付け加えた.

$$\mathcal{H}_{\rm mf} = -\mu \sum_{i\sigma} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma} - t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \left[\Delta_{ij} (c^{\dagger}_{j\uparrow} c^{\dagger}_{i\downarrow} + c^{\dagger}_{j\downarrow} c^{\dagger}_{i\uparrow}) + \text{h.c.} \right] - \frac{\left| \Delta_{ij} \right|^2}{V} \right\} (28) + U \sum_{i} c^{\dagger}_{0\sigma} c_{0\sigma}$$

で与えられる. これに対応して, Bogoliubov-de Gennes 方程式[式(23), 式(24)]は, それぞれ

$$\varepsilon u_i = -\mu u_i - t u_j + \sum_{\langle j,i \rangle} \Delta_{ij} v_j + U \delta_{i0}, \qquad (29)$$

$$\varepsilon v_i = \mu v_i + t v_j + \sum_{\langle j, i \rangle} \Delta_{ij}^* u_j - U \delta_{i0}, \qquad (30)$$

で置き換えられる.ここで、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ 記号である.この方程式と超伝導ギャップ[式(7)]をセ ルフコンシステントに解いて、 μ^{+} の位置での自発磁場 [式(22)]を求めることができる.



図5. ポテンシャルU/t*をもつ不純物の位置に誘起される自発磁束 密度B_eと不純物のポテンシャルU/t*の関係.

mは電子の静止質量, m^* は多体効果で増大した有効パン ド質量を表す.格子のサイズは $N_L = 30 \times 30$, ペア相互作用 $V_{t}^* = 4$, t^* は多体効果により抑制を受けた有効遷移積分を 表す. 波線に対応する $U_{t}^* \simeq 2.75$ において解 I から解 II に 移り変わる. $U_{t}^* = 2.7$ におけるそれぞれの流れのパターン は図6に示される.

図5は、ペア相互作用が $V=4t^*$ (t^* は多体効果により 抑制を受けた有効遷移積分)の場合に、自発磁束密度 B_z (0,0)[式(22)]の不純物のポテンシャル U/t^* 依存性を示 している.(m/m^*)は、電子の静止質量mと、多体効果で 増大した有効バンド質量 m^* との比を表す。格子のサイ ズは $N_L=30\times30$ である。数値解の精度が極小(10^{-3} 程度) となる解には U/t^* の値に応じて二ののタイプ I と II があ ることが分かった。二つの解は、波線に対応する $U/t^* \approx$ 2.75において転移する。実線に対応する $U/t^* \approx$ 2.7にお けるそれぞれの流れのパターンは図6のようになる。



図6. 流れのパターンⅠ, Ⅱ

タイプ I に対応する自発磁場は $B_z > 0$ であり、タイプ II に対応するそれは $B_z < 0$ である、それは流れのパター ン[図6]から理解できる、領域 I では、電子の流れは不 純物 (μ^+) の周りに時計まわり(電流は反時計まわり) であり、右ねじの法則から生成される磁場は上向きであ ることが分かる¹³⁾. 一方, タイプⅡの場合は, 不純物近 傍の電子の流れは反時計まわり(電流は時計まわり)で 生成される磁場は下向きであることが理解される. 大事 な点は, どちらのタイプであっても不純物サイト(µ⁺) に生成される自発磁場の大きさは,

$$B_z(0,0) \sim 10 \times \frac{m}{m^*} \,\mathrm{G} \tag{31}$$

で与えられることである. Sr₂RuO₄の場合には, m*/m~10であるので⁹⁾, $B_{z}(0,0)~1$ Gであることが期待される. この $B_{z}(0,0)$ の大きさは μ SRで観測された自発磁場の大きさと同程度であり³⁾, 上で議論した機構がその起源である可能性は高い.

この自発磁場はマイスナー効果により遮蔽されるこは ないことに注意したい. なぜなら,マイスナー効果によ り遮蔽される磁場は不純物 μ^+ の周りから磁場侵入長 λ (Sr₂RuO₄の場合は⁹⁾, λ ~130 nm)より外側の磁場で あって, μ^+ の位置での磁場が遮蔽されることはないから である.

図5を求めるのと同じ計算を格子サイズ $N_L = 20 \times 20$ の場合に行った結果を図7に示す.結果は、 $N_L = 30 \times 30$ の場合と基本的に同じであるが、流れのタイプIと IIの間の転移に対応する不純物ポテンシャルの大きさ U/t*が小さい.このことは、周期境界条件を使ったこと に起因しており、不純物の間の干渉効果を表わしている と考えられる.さらに大きな格子サイズの計算を行い、 この予想を確かめるのは、今後の研究に委ねる.



図7.格子のサイズがN_L = 20×20の場合の図5に対応する自発磁 東密度B₋

波線に対応する U/t* ≈ 2.10 において解 I から解 II に移り 変わる.

5. まとめと今後の展開

p波カイラル超伝導体であると考えられている Sr₂RuO₄ $\sigma\mu$ SRにより観測されている (μ^+ の位置に誘起される) 自発磁場の大きさについて理論的に解明した.その際,正方格子上で最近接格子上の電子間に働く引力相互作用をもつモデルハミルトニアンに, μ^+ が静止 した近傍のRu上に電子が誘起される効果を追加し, Bogoliubov-de Gennes 方程式を十分大きな正方格子上 で数値的に解いた.その結果, µSRで観測される0.5 G 程度の自発磁場の発生が定性的に理解できることが分 かった.ここで展開したモデルおよび理論は,結晶が反 転対称中心をもたない超伝導体LaNiGa¹⁸⁾などでµSRに より観測されている小さな磁場の起源とも関係している 可能性があり,今後の研究の展開が期待される.

謝 辞

ここで報告した研究成果は, 鶴田篤史氏(大阪大学大 学院基礎工学研究科物質創成専攻)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.また,この研 究は,文部省科学省・新学術研究「トポロジカル量子現 象」(No.22103003),および日本学術振興会・科学研究 費・基盤研究(C)(No.25400369)の援助を受けていま す.

付 録: 正方格子上の電子のバンド質量の調和平均

この付録では、分散[式(17)]をもつ電子のバンド質量の調和平均を求める.バンド電子の逆質量テンソル^{が⁻¹}は

$$\hat{m}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_x \partial k_y} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_y^2} \end{pmatrix}.$$
(A-1)

で与えられる.この表式に式(17)で与えられるバンド分散を代入すると,式(A-1)中の行列は対角的になる.実際,具体的な表式は

$$\hat{m}^{-1} = \frac{2ta^2}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \cos k_x a & 0\\ 0 & \cos k_y a \end{pmatrix}.$$
 (A-2)

となる. *m*⁻¹_{xx}のハーフフィルドの占有状態にわたる平均 は次のように実行される.

$$\begin{split} \langle \hat{m}_{xx}^{-1} \rangle &= \frac{2ta^2}{\hbar^2} \frac{1}{\frac{1}{2} (\pi/a)^2} \int_0^{\pi/a} dk_y \int_0^{\pi/a-k_y} dk_x \cos k_x a \\ &= \frac{2ta^2}{\hbar^2} \times \frac{4}{\pi^2} \,, \end{split}$$
(A-3)

ここで、 $k_x \ge k_y$ に関する積分領域は図A-1の破線(フェ ルミ面)で囲まれる。 \hat{m}_{yy}^{-1} の平均も同様に実行できて、 同じ値を与える。すると、 Γ 点近傍のバンド質量 m_b の定 義式[式(18)]、を用いることにより、占有状態でのバン ド質量の調和平均 m_{band}^{occ} は

$$m_{\text{band}}^{\text{occ}} = \frac{1}{\langle \hat{m}_{xx}^{-1} \rangle} = \frac{\pi^2}{4} m_{\text{b}}.$$
 (A-2)



図A-1. 正方格子のブリルアンゾーン. 破線はハーフフィルドに対応するフェルミ面を表し,点線は面積分の順序を表す.

文

献

- 1) Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa and K. Ishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81** (2012) 011009, およびその中の文献.
- A. Tsuruta, S. Yukawa and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., 84 (2015) 094712.
- G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura and M. Sigrist, *Nature* **394** (1998) 558.
- K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., 83 (2014) 053701; 三宅 和正, 平成27年度フェロー研究報告会で報告.
- S. Schmitt-Rink, K. Miyake and C. M. Varma, *Phys. Rev.* Lett., 57 (1986) 2575.
- K. Miyake and O. Narikiyo, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 1423.
- 7) K. Hoshihara and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., **74** (2005) 2679.
- Y. Yoshioka and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 074701.
- A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 3786.
- T. Akima, S. Nishizaki and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 694.
- P. Hirschfeld, D. Vollhardt and P. Wolfle, *Solid State Com*mun., **59** (1986) 111.
- Y. Onishi, Y. Ohashi, Y. Shingaki and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1996) 675.
- 13) 長岡洋介, 電磁気学Ⅱ(岩波書店)第9章参照.
- P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys (W. A. Benjamin, New York and Amsterdam, 1966), Chap. 5.
- 15) A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki and A. W. W. Ludwig, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 195125.
- M. Ishikawa, Prog. Theor. Phys., 55, 2014 (1976); Prog. Theor. Phys., 57 (1977) 1836.
- M. Ishikawa, K. Miyake and T. Usui, *Prog. Theor. Phys.*, 63 (1980) 1083.
- A. D. Hillier, J. Quintanilla, B. Mazidian, J. F. Annett and R. Cywinski, *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 097001.

となる.

チタンおよび鉄中の合金元素近傍の局所格子歪と マルテンサイト変態

森 永 正 彦*

Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transformation in Titanium and Iron Alloys



Masahiko MORINAGA*

Local lattice strains introduced around alloying elements, M, in both Ti alloys and Fe alloys are calculated using the pseudopotential method. The calculated local lattice strains in these alloys vary with M, and depend largely on the crystal structure even in the same alloys. For example, in hcp Ti alloys, the local strains of Ti atoms around M are either positive or negative depending on M. However, in bcc Ti alloys, the local strains of Ti atoms in the first-nearest-neighbors from M are always negative irrespective of M. Such a crystal structural dependence is also found in the bcc and fcc Fe alloys. Local lattice strains around M correlate with the martensitic transformation start temperature, *Ms*, in both the alloys. For example, in case of binary Ti alloys, the measured alloy composition where *Ms* is 573 K decreases with increasing negative local strains around M. In case of binary Fe alloys, the measured alloy composition where *Ms* is 873 K decreases with increasing positive local strains around M. Uniform shear deformation that leads to the martensitic transformation, is probably suppressed in such a largely distorted crystal lattice of the alloy.

1. はじめに

合金では合金元素と母金属元素の原子サイズの違いに よって、合金元素の近くの母金属元素の位置が局所的に 変位する.この局所原子変位によって生じる合金元素近 傍の格子歪の場は、例えば、転位、原子空孔あるいは他の 溶質原子との弾性的相互作用を通して、金属物性に影響 を及ぼす.例えば、それは転位の周りの歪場と相互作用 して、合金元素は転位に固着されやすくなる.これはコッ トレル効果¹⁾と呼ばれ、合金の固溶強化の原因となる.

また、このような合金元素近傍の局所格子歪は、マル テンサイト変態に影響を及ぼすことが予想される.マル テンサイト変態は、通常の原子拡散による相変態とは異 なり、原子変位による変態であるからである²⁾.合金元 素の近傍で母金属元素が局所的に変位していれば、それ は原子変位型のマルテンサイト変態の起こりやすさにも 影響を及ぼすと考えられる.詳細は不明であるが、合金 元素のサイズが、マルテンサイト変態開始温度(*Ms*)と 関係しているという報告もある³⁾.しかし、マルテンサ イト変態に及ぼす合金元素近傍の局所格子歪の効果につ いては、これまでほとんど議論されていない.金属中の 各種の合金元素近傍の局所格子歪の系統的な計算も、著 者が昨年に報告したマグネシウムの計算が最初である⁴⁾.

マルテンサイト変態は、実用の鉄鋼材料の強化を担っ ている最も重要な変態である.また、チタン合金でも、 この変態は形状記憶効果や超弾性の原因になるため、学 術上のみならず、実用上も重要である.そこで本研究で は、マルテンサイト変態が起こるチタン合金と鉄合金に 注目して、それらの中の合金元素近傍に現れる局所格子 歪の大きさを、計算から初めて見積もる.そして、マル テンサイト変態開始温度(*Ms*)と局所格子歪の関係を 調べ、局所格子歪があることによって、マルテンサイト 変態が進行しやすくなるのか、あるいは逆に難しくなる のかを明らかにする.

2. 計算方法

2.1. チタン合金

計算モデルとして, Fig.1(a) に示すようなhcp Tiの単 位格子を3×3×2個重ねた合計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Ti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⁵⁾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

²⁰¹⁷年2月17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



Fig.1 Supercells used for the calculations of (a) hcp, (b) bcc and (c) fcc metals.

わち、CASTEPコード⁵⁾を使用して、一般化勾配近似 (GGA)^{6.7)}のもとで、密度汎関数法 (DFT)⁸⁾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⁹⁾.平面波基底のcutoffエネルギーとし て、Mが典型元素(例:Al, Si, Sn など)や遷移元素(例: V, Fe, Zr など)では、多くの場合350 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、Ce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 大の変位:5×10⁻⁴ Å).また、k点はMonkhorst、Pack により考案されたメッシュに従って生成させている¹⁰⁾.

最初に,純hcp Tiの格子定数を最適化し,a=0.29461 nm,c=0.46389 nm (c/a=1.575) 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(a) に 示す合金元素Mの最近接位置にある12個のTi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.

同様に, bcc Tiの計算では, Fig.1(b) に示すように, bcc Tiの単位格子を3×3×3個重ね, 合計54個の原子か らなるスーパーセルを作成し, その中心にある一つのTi 原子を置換型合金元素Mで置き換えて計算を行う. そ のとき, 合金元素Mの第一近接位置にある8個のTi原 子と, 第二近接位置にある6個のTi原子のみを格子緩和 させ, それらのTi原子の歪量を決定する. ただし, 純 bcc Tiの格子定数の最適値は, a=0.39755 nmである.

2.2. 鉄合金

bcc Feの計算には、置換型合金元素Mの場合、Fig.1 (b) に示したbcc Tiの計算と同じサイズのスーパーセル を用いて計算する。純bcc Feの格子定数の最適値は、 a=0.27469 nmである。平面波基底のcutoff エネルギー は、380 eVを選んでいる。一方、fcc Feの計算には、置 換型合金元素Mの場合、Fig.1(c) に示すように、fcc Fe の単位格子を2×2×2個重ね、合計32個の原子からな るスーパーセルを作成し、その中心にある一つのFe原 子を置換型合金元素Mで置き換えて計算を行う。この 時も cutoff エネルギーとして、380 eVを選んでいる。合 金元素Mの第一近接位置にある12個のFe原子のみを格 子緩和させ,各Fe原子の歪量を決定する.中心にある Mとその第二近接位置にある6個のFe原子までの原子 間距離は,第一近接位置にある12個のFe原子までのそ れに比べて約1.4倍も長いので,格子緩和は第一近接位 置にあるFe原子のみに限っている.純fccFeの格子定 数の最適値は,a=0.34351 nmである.

bcc Fe中の侵入型合金元素M(=C, N)の計算には, Fig. 1(b)のスーパーセルを用いて, その八面体侵入位置に 一つのM(C, N)原子を置き, その第一近接位置にある2 個のFe原子と, 第二近接位置にある4個のFe原子のみ を格子緩和させて, それらFe原子の歪量を決定する.

 一方, fcc Fe中の侵入型合金元素M(=C, N)の計算に
 は, Fig.1(c)のスーパーセルを用いて、その八面体侵入
 位置に一つのM(C, N)原子を置き、その第一近接位置に
 ある6個のFe原子のみを格子緩和させ、それらFe原子の の歪量を決定する。

3. チタン中の合金元素近傍の局所格子歪 3.1. hcp Ti中の局所格子歪

計算で得られた格子歪構造の例をFig.2に示す.これ らは合金元素Mが、(a) Vと(b) Zrの結果である.hcp Ti結晶のa軸とc軸の座標系を使って、中心の合金元素 に最近接する12個のTi原子の局所歪の様子を描いてい る.すなわち、真中の6角形上にある6個のTi原子のa 軸方向の歪 Δa_1 とc軸方向の歪 Δc_1 (ただし上下の対称性 から $\Delta c_1=0$)、および上下の三角形面上にそれぞれ3個 あるTi原子のa軸方向の歪 Δa_2 とc軸方向の歪 Δc_2 の計算 値を、図中に示している.この外、上記の最適化した格



^a $\Delta a_1 = -0.00183 \text{nm}(\Delta a_1/a = -0.62\%) \quad \Delta a_1 = + 0.00352 \text{nm}(\Delta a_1/a = + 1.19\%) \\ \Delta a_2 = -0.00395 \text{nm}(\Delta a_2/a = -1.34\%) \quad \Delta a_2 = + 0.00569 \text{nm}(\Delta a_2/a = + 1.93\%) \\ \Delta c_2 = -0.00194 \text{nm} (\Delta c_2/c = -0.42\%) \quad \Delta c_2 = + 0.00348 \text{nm}(\Delta c_2/c = + 0.75\%)$

Fig.2 Calculated local lattice strains around alloying element, (a) V and (b) Zr in hcp Ti.



Fig.3 Local lattice strains, $(\Delta a/a + \Delta c/c)$, around alloying elements in hcp Ti.

子定数a, cを使って計算した, Δa₁/a, Δa₂/aおよびΔc₂/c の値(%単位)も表している.

合金元素Mが入ると、図中の矢印の方向にTi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 形面上のTi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.ほとんどの合金元素M において、そのc軸方向の歪 Δc_2 は、6角形が小さくなる ときは縮み($\Delta c_2 < 0$)、大きくなるときは伸びる($\Delta c_2 > 0$). 同様に、a軸方向の歪 Δa_2 も、6角形が小さくなると きは縮み($\Delta a_2 < 0$)、大きくなるときは伸びる($\Delta a_2 > 0$). Vは前者で、Zrは後者である.これら以外にもAuやPd の様に、c軸方向の歪 Δc_2 が正でも、6角形が小さくなる 場合もあるが、このタイプの合金元素は少ない.

比較のために、Fig.3に合金元素Mによる格子歪量の 変化の様子を棒グラフで表す. 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). 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 $\Delta c/c = 2\Delta c_2/c$ (%)の和を表して いる. Fig.2に示したように、上下の三角形面上のTi原 子は互いに反対方向に変位するので、c軸方向の格子長 さの変化量 Δc としては、それらは2倍に作用する. この ため、 $\Delta c/c$ は $\Delta c_2/c$ を2倍している. この図から明らか のように、局所歪量は3d遷移元素(例:Mn,Fe)では 負で、希土類元素(例:Ce,Nd)では正である. このよ うに、3d遷移元素ではその近傍のTi格子は収縮し、希 土類元素では膨張する傾向がある.

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.ここでは、King¹¹⁾が提案している実験から求めた 体積サイズ因子、 $\Omega sf = (\Omega_M - \Omega_{Ti})/\Omega_{Ti}$ と計算から求めた合 金元素Mの周りの体積変化、 $\Delta V/V = [(1 + \Delta a/a)^2(1 + \Delta c/c)]$ -1]×100(%)を, Fig.4に比較している.ここで, Ω_{M} , Ω_{Ti} はそれぞれM, Tiの原子容であり, Ω_{Sf} はTi金属の中 にM金属が入ったときの体積変化を表すパラメータで ある.Fig.4から明らかなように,両者には比較的良い相 関があり,格子歪量の計算値はほぼ妥当であると言える.

金属学において古くから合金元素と母金属原子の原子 サイズ差が十数%以下なら、合金元素は母金属中に固溶 しやすいと言われてきた.その理由は必ずしも定かでは ないが、サイズ効果として知られている.その理由の一 つとして、ここでは局所格子歪によりM-Ti原子間距離 d_1, d_2 が適度に変化する合金元素Mが、よく固溶するこ とを示す.Fig.5の中の挿入図に示すように、 d_1 は中心の Mと六角形上のTiとの間のM-Ti原子間距離であり、 d_2 はMと上下の三角形上のTiとの間のM-Ti原子間距離で ある.図中では、 d_1 は黒丸●で、 d_2 は白丸○で示してい る.純Tiでは、 d_1 =0.2946 nm、 d_2 =0.2876 nmであり、 $d_1>d_2$ である.合金元素Mを入れると格子歪が導入され るので、 d_1, d_2 の値も変化する.



Fig.4 Comparison of calculated volume change around M with the volume size-factor, Ω*sf*.



Fig.5 Change in the M-Ti bond distances, d_1 and d_2 , with alloying elements M in hcp Ti.

格子歪が正の合金元素Mの中で、hcp Ti に2 mol%以 上固溶する元素(M=Sc, Zr, Nb, Ag, Sn, Hf, Ta, Au)の d_2 距離(白丸〇)の位置は、すべて純Ti の d_1 距離と d_2 距離の間にある.ただし、Fig.5では、横軸のこれら合 金元素を赤色で示し他元素と区別している.これに反す る元素は唯一Euのみで、これは固溶しない元素ある. その d_2 距離(白丸〇)はたいへん長く、純Ti の d_1 距離 に近い.従って、上記の固溶する元素に比べて、Eu-Ti 原子間の化学結合が相当弱いので、Eu はhcp Ti の中で 固溶しにくいと考えられる.

3.2. hcp Ti中の合金元素近傍の原子の局所変位とマ ルテンサイト変態開始温度(*Ms*)

チタン合金では、マルテンサイト変態、β-Ti (bcc) → α' (hcp)又は α " (orthorhombic) が起こる²⁾. 佐藤ら³⁾は、 2元系Ti-M合金のマルテンサイト変態開始温度 (*Ms*) の合金元素Mによる変化を報告している. Fig.6(a) に、 *Ms*温度が573 K (300℃)を示す組成 (mol%) と、Fig.3 の格子歪量 ($\Delta a/a + \Delta c/c$)の関係を表す. 図中のNbの データは、金¹²⁾の論文による.

興味深いことには, *Ms*が573K (300℃)を示す組成 (mol%)は, W, Moを除けば, 格子歪とともに直線的 に変化している. すなわち, 負の格子歪が大きい合金元 素Mほど低いM濃度の合金で, マルテンサイト変態が 573K (300℃) で起こっている.

従来から, *Ms*温度は合金元素Mの原子サイズや価電 子数と相関があるといわれている³⁾. そこで, Fig.6(b) に, *Ms*温度と価電子数 (*ela*)の関係を示す. *Ms*温度は 周期表の6A族のCr, Mo, Wではほぼ同じで, Fig.6(a) に見られたようなW, Moでのずれはない. このことは, 化学結合の重要性を示唆している. しかし, 5A族のV, Nbは同じ価電子数を持つにもかかわらず, 縦軸に示す ように、両者の*Ms*=573Kの合金組成の違いは大きい. Fig.6(a) に示した直線関係が成り立つメカニズムや, W, Moにおいて直線からずれる原因は未だ不明である が、この例から分かるように、合金元素近傍の局所格子 歪は、マルテンサイト変態を理解するうえで重要な因子 であるといえる.



Fig.6 Correlation of (a) local strains and (b) number of valence electrons with alloy compositions of Ms = 573 K in binary Ti-M alloys.

3.3. bcc Ti中の局所格子歪

Fig.1(b) に示したスーパーセルを用いて、中心にある 合金元素Mの周りの局所格子歪量を決定している. そ の計算例をFig.7に示す. (a) はM=Fe, (b) はM=Zr の結果である.いずれのMでも、その第一近接位置に ある8個のTi原子は, Mに向かって<111>方向に変位 している. その歪の大きさは、bcc格子のa軸方向のTi 原子の歪量をΔa₃とすると、√3Δa₃で表される. また. それを格子定数a=0.39755 nmで割った√3∆a₃/aの値も %単位で示している. その値はFeでは-10.79%, Zrで は-3.32%である.一方, Mの第二近接位置にある6個 のTi原子は、<100>方向に変位している.図(a)のFe では、Feから逃げる方向に変位し、その歪量Δa4は正で あり, 格子定数aで割った値∆a₄/aは+2.53%である. 一 方,図(b)のZrではFeとは異なり、Zrにわずかに近づ く方向に変位し、 歪量Δa4は負であり、 Δa4/aの値は -0.14%である.



Fig.7 Calculated local lattice strains around alloying element, (a) Fe and (b) Zr in bcc Ti.

代表的な合金元素Mのbcc Ti中のM近傍の局所格子 歪量の結果をFig.8(a) に示す.比較のために, Fig.3の hcp Tiの結果から共通のMの結果を抜き出し, Fig.8 (b) に改めて示す.(b) に示すhcp Tiの中では,格子歪 は合金元素Mによって正と負の値をとるが, bcc Tiの中 では,第一近接原子はすべて負の値であり,歪み方が結 晶構造によって違う.例えば,Zr,Hfの原子サイズは, hcp Ti中では大きく, bcc Ti中では小さく見えるが,こ の理由は不明である.

bcc Ti中の合金元素 M近傍のM-Ti, Ti-Ti 原子間距離 は, 歪むことによって変化する. Fig.9(a) に, Mがその 中心にある一つの多面体をとっている. この多面体の底 面の結晶面は(110), 側面の結晶面は(112)面である. この多面体の中のM-Ti(1), M-Ti(2)およびTi(1)-Ti(2) 原子間距離を, Fig.9(b)中にそれぞれ \bullet , \bigcirc , □印で表 している. ただし, Ti(1), Ti(2)は, それぞれ中心のM の第一近接位置, 第二近接位置にある Ti 原子である. ま た, Ti(2)はTi(1)の第一近接位置にあり,純Ti(M=Ti) の場合, Fig.9(a)の多面体の下方に値を示すように,



Fig.8 Comparison in the local lattice strains around M between (a) bcc Ti and (b) hcp Ti.



d_{M-Ti(1)}=d_{Ti(1)-Ti(2)}である. Tiが合金元素Mに替わると, 歪が導入されてTi(1)-Ti(2)原子間距離(□印)は, Fig. 9(b)のように変わる.

黒丸印(●)のM-Ti(1)原子間距離は,Fig.8(a)に示 したように,純チタンに比べ短くなる.白丸印(○)の M-Ti(2)原子間距離は,Zr,Hfを除けば長くなる.これ らの変化に伴い,合金元素Mに近接する□印のTi(1)-Ti(2)原子間距離は,Fig.9(b)に示すようにおおよそ一 定になり,全体としてMの周りの化学結合のバランス が保たれている.

bcc Ti中の原子の局所変位とマルテンサイト変 態開始温度(*Ms*)

先に述べたように、チタン合金ではマルテンサイト変 態、 β -Ti(bcc)→ α '(hcp)又は α "(orthorhombic)が起き、 M濃度が低いときには α 'マルテンサイトが現れ、M濃度 が高いときには α "マルテンサイトが現れる。ここでは、 bcc Ti中の合金元素近傍の原子の局所変位とマルテンサ イト変態開始温度(*Ms*)との関係を調べる。

まず, bcc Ti中の合金元素近傍のTi原子の平均の局所 変位を, 次式で定義する.

M近傍のTi原子の平均の局所変位
==[(
$$\sqrt{3}\Delta a_3/a$$
)×8+($\Delta a_4/a$)×6]/14(%) (1)

これは、Mの周りの各歪に配位数を掛けて算術平均した 値である. Fig.10に、Ms温度が573K(300℃)を示す組成 (mol%)と、上式の平均の局所変位の関係を表す. Fig.6 (a) ほど両者の間には明瞭な直線関係は見られないもの の、やはり負の格子歪が大きいほど、低いM濃度でマル テンサイト変態が573K(300℃)で起きる. Mo, Wにお いても、Fig.6(a) で見られたような大きなずれはない.

ところで,母相である bcc のβ-Ti に比べて, α'マルテン サイト相は稠密構造の hcp 格子である.従って,マルテン サイト変態によって密度が高まり,格子は収縮する傾向 にある.このような場合,例えば酸素原子のように,bcc のチタン格子の侵入型八面体位置に入り,その周りに正 の大きな格子歪を作りだす原子は,チタン格子を膨張さ せるため,マルテンサイト変態は起こりにくいと予想さ れる.実際,このことは実験から確かめられている^{12,13}.

一方、チタン格子の置換型位置に入る合金元素Mの 場合、原子サイズが小さくて、負の大きな格子歪をその 周り作りだす合金元素ほど、チタン格子を収縮させてマ ルテンサイト変態を助長するのかもしれない.しかし、 Fig.11に示すように、必ずしもそうではない.Fig.11で は、二つの合金元素M₁とM₂を考えている.この図のよ うに、Ti-M₁合金のマルテンサイト開始温度(Ms)が、 Ti-M₂合金のそれより低いとする.このとき、Ms温度が 低いTi-M₁合金は、Ti-M₂合金に比べて、高温のbccβ相 がより低温まで存在することになる.従って、Ti-M₁合



Fig.10 Correlation of local strains around M with alloy compositions of Ms = 573 K in binary Ti-M alloys.



Fig.11 β -phase stability change with the Ms curves of Ti-M₁ and Ti-M₂ alloys.

金はTi-M₂合金より高温のbccβ相が安定化されている ので、マルテンサイト変態が起こりにくいといえる. Fig.10から分かるように、例えば、M₁はFeであり、M₂ はNbである.Feのように負の格子歪が大きい合金元素 ほど、マルテンサイト変態が起こりにくいのである.そ の理由を変態機構に立ち戻って、以下に考察する.

3.5. マルテンサイト変態機構と局所格子変位

Fig.12は, Burgersによる bcc Ti→ α '(hcp)の変態機構 である²⁾. 図の (a) から (b) の過程では, bcc 結晶がそ の(112)面にそって[111]方向にシアー (shear, せん断 変形) する. このとき図中の角度が, 70.5°→60°へ変化



Fig.12 Martensitic transformation from bcc to hcp following the Burgers relation.

する.次に,(b)から(c)の過程では,底面の(110)に 沿って1原子面おきにシャッフリング(shuffling)をし て,hcpの α 'マルテンサイトが得られる²⁾.合金元素M の濃度が増えるに伴い,シャッフリングの仕方が変わ り, α "(orthorhombic)マルテンサイトが現れる¹⁴⁾.

そこで、合金元素M近傍の原子の局所変位が、bcc Ti→ α '(hcp)の変態機構のシアーする前の角(以下、シ アー角とよぶ)にどのように影響を及ぼすかについて考 えてみる.Fig.12(a)の真中にある太線で囲まれた多面 体は、既にFig.9(a)に示した多面体と同じである.こ の多面体の中心に各種合金元素Mがあるときのシアー 角を計算する.Fig.13がその例であり、(a)Fe、(b)Nb の結果である.ただし、図中に番号1、2と付けた原子 は、Fig.9(a)のTi(1),Ti(2)のことであり、それぞれM から第一近接位置、第二近接位置にあるTi原子を表して いる.それらは、図中の矢印の向きに変位している.図 中に示すように、シアー角は、(a)のFeでは61.7°、 (b)のNbでは66.3°であり、いずれも純Tiの70.5°に比 べて小さくなっている.



Fig.13 Calculated angles for shearing of {112} plane near alloying element M in bcc Ti, (a) M = Fe and (b) M = Nb.

Fig.14に、種々の合金元素Mのシアー角の計算結果を 縦軸に、局所歪量を横軸にとりプロットしている. Feの ように局所格子歪が負で大きな合金元素Mほど、シアー 角は小さく、60°に近い.このため、Fe近傍の領域では、 ほとんどシアーしなくても良いので、マルテンサイト変 態が助長されるように思えるかもしれない. しかしなが ら、結晶格子全体を見るとき、純Tiのシアー角70.5°の 大きい領域と合金元素Feのシアー角の小さい領域が混在 することになる. 言い換えれば, 結晶格子内にシアー角 が広い範囲に分布していることになる. さらに, Fig.13 に示すように、合金元素Mの近傍のTi原子は矢印の方向 に変位している. その変位方向もシアーする方向と全く 異なっている. このような局所格子歪の乱れが格子空間 にあると、結晶全体とし均一な(112)シアーを起こすこ とがかえって難しくなる. このような理由により、合金 元素M近傍の大きな負の格子歪の存在は、当初の予想 とは異なり、むしろマルテンサイト変態を抑え、高温の bcc(β)相を安定化させる.結晶格子に存在する局所原子 変位は、変位型のマルテンサイト変態を助長するように は働かず、むしろ変態を抑える逆の効果を与える.



Fig.14 Calculated angles for shearing of {112} plane near a variety of alloying elements M in bcc Ti.

それでは次に,実用上重要な鉄のマルテンサイト変態 と局所格子歪の関係を調べてみる.

4. 鉄中の合金元素近傍の局所格子歪 4.1. bcc Fe中の局所格子歪

Fig.1(b) に示したスーパーセルを用いて、中心にある 合金元素Mの周りの局所格子歪量を決定している.bcc Fe中の置換型合金元素Mの近傍の格子歪構造の例を Fig.15に示す.これらは合金元素Mが、(a) Crと(b) Moの結果である.





(a) Crでは、その第一近接位置にある8個のFe原子が <111>方向に変位し、Cr原子の方に近づいている。そ の歪の大きさは、bcc格子のa軸方向のFe原子の歪量を Δa_3 とすると、 $\sqrt{3}\Delta a_3$ と表される。また、それを格子定 数 a=0.27469 nmで割った $\sqrt{3}\Delta a_3/a$ の値は、-3.39%であ る。一方、Cr原子の第二近接位置にある6個のFe原子 は、<100>方向に変位してCr原子から遠ざかっている。 その歪量 Δa_4 は正で、格子定数aで割った値 $\Delta a_4/a$ は +3.99%である。 一方,(b) Moでは,Crとは異なり,その第一近接位 置にあるFe原子は<111>方向にMo原子から遠ざかる 方向に変位している.Moの第二近接位置にあるFe原子 も、<100>方向にMoから遠ざかる方向に変位してい る.このように,合金元素Mによって近接するFe原子 の歪み方が違う.

さらに、Fig.1(b) に示したスーパーセルの八面体格子 位置に侵入型元素C,N原子を置いて、その周りの局所 格子歪量を決定している。その結果をFig.16に示す.八 面体の上下の頂点にある第一近接位置の2個のFe原子 は、<100>方向に大きく変位し、C,N原子から遠ざかっ ている。八面体の他の頂点にある第二近接位置の4個の Fe原子は、<110>方向に少し変位し、C,N原子へ近づ いている。歪量はC原子の方がN原子より少し大きい. この結果は最近報告されている計算結果¹⁵⁾に近い.



Fig.16 Calculated local lattice strains around (a) C and (b) N in bcc Fe.

種々の合金元素Mに対する計算結果を, Fig.17にまと めて示す. 合金元素Mによって歪量や歪み方が異なっ ていることが分かる.

4.2. fcc Fe中の局所格子歪

Fig.1(c) に示したスーパーセルを用いて,中心にある 合金元素Mの周りの局所格子歪量を決定している.fcc Fe中の置換型合金元素の近傍の格子歪構造の例をFig.18 に示す.これらは,合金元素Mが(a) Crと(b) Moの 結果である.

(a) Crでは、その第一近接位置にある12個のFe原子 が<110>方向に変位し、Cr原子から遠ざかっている. その歪の大きさは、fcc格子のa軸方向のFe原子の歪量 を Δa_7 とすると、 $\sqrt{2}\Delta a_7$ と表される.また、それを格子 定数a=0.34351 nmで割った $\sqrt{2}\Delta a_7/a$ の値は、+0.39%で ある.(b) Moでも、(a)のCrと同様に、各合金元素か ら遠ざかる方向に変位している.

さらに, Fig.1(c)のスーパーセルの侵入型格子位置に C,N原子を置き,その周りの局所格子歪量を決定してい



Fig.17 Local lattice strains around alloying element, M in bcc Fe.



Fig.18 Calculated local lattice strains around alloying element, (a) Cr and (b) Mo in fcc Fe.

る. その結果を**Fig.19**に示す. 最近接位置にある6個の Fe原子は,いずれも<100>方向に変位して,C,N原子か ら少し遠ざかる. この歪量は3~4%程度であり,Fig. 16に示したbcc Fe中のC,N原子近傍の<100>方向の歪 量の12~13%に比べてかなり小さい. fcc Fe中でのC, N原子の固溶量(C:9.06mol%,N:10.3mol%)¹⁶⁾がbcc Fe中の固溶量(C:0.096mol%,N:0.4mol%)¹⁶⁾に比べ てたいへん大きいことは,この歪量の違いによるのかも しれない. 同様に,fcc Fe中,bcc Fe中の固溶量も,歪 量の大きなC原子に比べて,歪量の小さなN原子の方が 少し大きい.



Fig.19 Calculated local lattice strains around (a) C and (b) N in fcc Fe.



Fig.20 Local lattice strains around alloying element, M in bcc Fe.

種々の合金元素Mに対する計算結果を, Fig.20にまと めて示す.fcc Fe中では合金元素M近傍に導入される歪 の大きさは違うものの,歪はすべて正であることが分か る.すなわち,Fe原子はfcc格子の中では原子サイズが 最も小さな元素のように振る舞っている.歪量の小さな 合金元素であるMn,Co,Ni等は,オーステナイト相 (fccγ相)形成元素であり,fccγ相の安定化に寄与して いる.

また, Fig.17とFig.20を比較すると, bcc Feの中では 合金元素Mの近傍の格子歪に正, 負が見られるが, fcc Feの中では格子歪は常に正であり, 結晶構造によって 歪の入り方が違っている.

4.3. 鉄のマルテンサイト変態と局所格子変位

鉄ではfcc(γ)からbcc(またはbct)マルテンサイト (α)への変態が起こる²⁾. γ 相と α '相の間の結晶方位関 係は、例えば、1.4%C鋼ではKurdjumov-Sachs(K-S) の関係が、Fe-30%Ni合金では西山(N)の関係が成り 立つ²⁾. 変態機構に関する初期の理論では、変態はシ アー(shear、せん断変形)で起こるものとしている. Fig.21(a)に、母相の γ 相と α '相の結晶構造の関係を示 す. K-S関係の成り立つ鋼では、{111}, 面に沿いその面 内の<110> γ の方向にシアーし、一方、N関係の成り立 つ合金では、{111}, 面に沿いその面内の<112> γ の方向 にシアーする. 図中の γ 相のシアー前の角70.5°は、シ アー後には90°になる.

チタンの場合と同様、 γ 相の局所格子変位がシアー前 の角にどのような変化を及ぼすかを計算する. Fig.21の 中に、合金元素 Mが、(b) Ni と (c) Moのときの角度 を示している. Niでは70.8°, Moでは71.9°であり、そ れらは純Feの角70.5°とあまり変わらない. 他の合金元 素でも変化は小さく、角度は70.5~73.5°の範囲に収 まっている. このように角度の変化は小さいものの、M



Fig.21 (a) Shear mechanism from fcc γ to α martensite and calculated shear angles around (b) Ni and (c) Mo in fcc γ Fe.

の最近接位置(図中の番号1)にあるFe原子は、矢印の 方向に変位して局所的に歪んでいるので、この場合もや はり結晶全体として均一なシアーは難しいのかもしれな い.しかし、この議論は、不変面の理論²⁾に基づく解析 ではないので、今後さらに検討する必要がある。

泉山ら¹⁷⁾は、Fe-M二元系合金のMs温度の組成依存性 の実験データを報告している.Ms温度が873K(600°C) のMの組成とM近傍のFe原子の平均の局所変位の関係 をFig.22(a),(b)に示す.(a)ではbcc Feで求めた平均 の局所変位を,(b)ではfcc Feで求めた平均の局所変位 を横軸にとって表している.

ただし、bcc Fe中のFe原子の平均の局所変位は、置 換型合金元素Mでは(1)式によって求め、侵入型C,N 原子では、以下の式を用いて計算する(Fig.16参照).

Fe 原子の平均の局所変位
==[(
$$\Delta a_5/a$$
)×2+($\sqrt{2}\Delta a_6/a$)×4]/6(%) (2)

一方、fcc Fe中の平均の局所変位は、置換型合金元素M では、 $\sqrt{2}\Delta a_7/a$ で表し (Fig.18参照)、侵入型C,N原子で は、 $\Delta a_8/a$ で表している (Fig.19参照).

Fig.22において、bcc Fe, fcc Feにかかわらず、正の 大きな局所変位を持つ鉄合金ほど、マルテンサイト変態 開始温度*Ms*=873K(600℃)の合金組成が低くなる傾 向がある.すなわち、正の大きな局所変位はマルテンサ イト変態を抑える効果がある.チタン合金の場合、 Fig.6、Fig.10で説明したように、負の大きな局所変位は マルテンサイト変態を抑える効果がある.鉄合金とは局 所変位の正負が逆転しているものの、大きな局所変位が あるほど変位型のマルテンサイト変態が起こり難くなる のは同じである.



Fig.22 Correlation of local strains around M in (a) bcc Fe and (b) fcc Fe with alloy compositions of Ms=873K in binary Fe-M alloys.

先に述べたように,鉄では最密結晶格子である fcc(γ 相)から bcc または bct のマルテンサイト相(α)が現れ る.従って,鉄では変態によって格子は膨張する.これ は変態によって格子が収縮するチタンとは逆である.こ のため,鉄では正の格子歪を与える合金元素(例:C, N, Mo他)によって,合金の*Ms*温度が大きく変わるわ けである.

このように、合金元素近傍の局所格子変位(または 歪)は、合金のマルテンサイト変態に影響を及ぼし、*Ms* 温度を変える.正または負の局所格子変位量が大きいほ ど、*Ms*温度を下げる傾向がある.

5. おわりに

チタンおよび鉄中の各種の合金元素近傍の局所格子歪 の大きさを, 擬ポテンシャル法を用いて見積もった.

- hcp Ti と bcc Ti, および bcc Fe と fcc Fe において, 局所格子歪の入り方は,結晶構造によって異なる.
- (2) チタン合金および鉄合金中の局所格子歪は、結晶格子の均一なシアーを妨げ、マルテンサイト変態の進行を抑制する.

今後,合金元素の原子化エネルギー¹⁸⁾を解析して,金 属中の局所格子歪の状態をエネルギーの視点から捉え直 す予定である.

謝 辞

本研究は、名古屋大学の湯川 宏先生、吉野正人先生、 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16K06711の助成を受けて行われました.

文 献

- J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, McGraw Hill. Inc., New York (1968).
- 2) 西山善次,マルテンサイト変態 基本編,丸善,東京 (1971).
- 3) 佐藤知雄,黄 燕清,鈴木脩二郎, 住友軽金属技報,3
 (4) (1962) 314-335.
- 4) 森永正彦, *豊田研究報告*, **69** (2016) 25-33.
- V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatsukaya and R. H. Nodes, *Int. J. Quant. Chem.*, 77 (2000) 895-910.
- J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 16533-16539.
- 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.
- W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133-1138.
- 9) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 41 (1990) 7892-7895.
- H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 5188-5192.
- 11) H. W. King, J. Mater. Sci., 1 (1966) 79-90.
- 12) 金 熙榮, まてりあ, 53(1) (2014) 11-17.
- 13) M. Tahara, M. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, Acta Mater., 59 (2011) 6208-6218.
- 14) T. Inamura, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki, *Phil. Mag.*, **90** (2010) 3475-3498.
- 15) 大塚秀幸, V. A. Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, 土谷浩一, 佐原亮二, 北澤英明, 中村照美, 鉄と鋼, 100(10)(2014) 1329-1338.
- H. Okamoto, *Desk Handbook, Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, Ohio (2010).
- 17) 泉山昌夫, 土屋正行, 今井勇之進, 日本金属学会誌, 34 (1970) 291.
- 18) 森永正彦, まてりあ, 54(5) (2015) 207-217.

強相関電子系における新奇物性2題 ―フッ素イオンを介した伝導および軌道占有の違いによる局所構造歪―

上田 寛*

Two unexpected properties observed in strongly correlated electron systems — Electrical conduction mediated by fluoride ions and local structural distortion induced by different orbital occupancies —



Yutaka UEDA*

The observations of unexpected properties always make us exciting. In this report we present two unexpected properties observed in strongly correlated electron systems. One is electrical conduction mediated by fluoride ions in RbV_2F_6 and CsV_2F_6 . In general, transition metal fluorides are insulators whose colors are not black, because the electron affinity of fluorine is the highest and the chemical bond is highly ionic, namely transition metal fluorides are ultimate strongly correlated electron system. Unexpectedly, RbV_2F_6 and CsV_2F_6 have black color and show considerable conductivity, although they are semiconductors. Such an electron conduction is mediated by fluoride ions in pyrochlore lattice constructed from cornershared VF_6 octahedra. The other is a longtime puzzle that two ⁵³Cr NMR spectra have been observed in a half-metallic ferromagnet CrO_2 with unique crystallographically equivalent Cr site. Two ⁵³Cr NMR spectra at 26 and 37 MHz are observed in both polycrystalline and single-crystalline film samples. An analysis on the hyperfine fields reveals the presence of two Cr sites with different orbital occupancies, which would lead to the breakdown of the local symmetry in the rutile structure. Such a locally distorted structure was confirmed by the atomic pair distribution function (PDF) analysis of powder neutron diffraction. The domain size of the locally distorted structure is estimated to be about 10 Å, roughly corresponding to the size of two unit cells.

1. はじめに

予期しない性質の観測は研究者を常に興奮させてくれ る.本研究では、強相関電子系物質において観測された 二つの意外な性質について報告する.一つは強いイオン 結合性物質であるバナジウムフッ化物RbV₂F₆とCsV₂F₆ において観測されたフッ素イオンを介しての伝導性で、 もう一つは正方晶ルチル構造を持つ強磁性金属CrO₂に おいてCrの結晶学的サイトは一つにも拘わらず二つの ⁵³Cr NMRスペクトルが観測されるという古くからの謎 についてである.RbV₂F₆とCsV₂F₆はフッ化物にも拘わ らず黒色をしていて、半導体ではあるが、かなりの伝導 性を示す.その構造はVF₆八面体が頂点酸素を共有して 作るパイロクロア格子を持つので、フッ素イオンを介し ての電子伝導である点が意外で大変興味深い.一方、 CrO₂においては、粉末試料および単結晶薄膜を使った ⁵³Cr NMRにより二つのスペクトルを観測し,内部磁場の解析等から,二つのCrサイトでd電子の軌道占有の違いがあること,またそれにより局所構造の対称性が低下している可能性を明らかにした.局所的に歪んだ構造は粉末中性子回折の原子対相関関数(PDF)を用いた局所構造解析からも明らかにした.そのサイズは10Å(単位格子二つ分相当)程度と非常に小さく,通常の回折実験では観測不可能なレベルである.

2. バナジウムフッ化物, $RbV_2F_6 \ge CsV_2F_6^{1}$

 $RbV_2F_6 \& CsV_2F_6$ の合成を最初に報告したのはHong 等である²⁾. $RbV_2F_6 \& CsV_2F_6$ は変形パイロクロアと呼 ばれる物質の仲間で、その構造は、パイロクロアと呼 $R_2M_2O_6O'ORサイトが欠損し、O'サイトをA(=Rb, Cs)$ カチオンが占め、かつ、酸素がフッ素に置き換わった M=Vのものに相当する. 図1(a) に最も理想的な構造 である立方晶Fd3m構造を示す. Vの結晶学的サイトは1 種類で、パイロクロア格子(図1(b)) を形成している.

²⁰¹⁷年2月21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

パイロクロア格子は正四面体が頂点を共有してつながっ た3次元格子で、従って、反強磁性相関を持ったスピン の磁気秩序について強いフラストレーションが期待でき る3次元フラストレート系格子である.また、 AV_2F_6 は $V^{2+}/V^{3+}=1$ の混合原子価物質であり、電荷秩序について もフラストレーションが期待できる.しかしながら、室 温での構造は RbV_2F_6 が斜方晶 *Pnma*, CsV_2F_6 が斜方晶 *Imma*と報告され、電荷秩序の可能性が示唆された³⁾.ま た、示差熱測定および高温X線回折測定から高温での相 転移も報告されたが³⁾、詳細な構造や物性、特に伝導性 については不明で、そこで、高品質の試料合成と単結晶 育成を行い、構造、相転移、電磁気物性について検討し た.



図1. (a) AV₂F₆ (A=Rb, Cs) の結晶構造 (立方晶 Fd3m). (b) V原子がつくるパイロクロア格子.

2.1. 合 成

多結晶試料の合成は、以下の反応式に従って、AF, VF₃, Vの固相反応法により合成した.

 $3AF + 5VF_3 + V \rightarrow 3AV_2F_6$

ここで、 VF_3 は純度の高い市販試薬が得られないので、まず V_2O_3 と $(NH_4)HF_2$ より以下の反応式に従い $(NH_4)_3VF_6$ を合成し、

 $V_2O_3 + 6(NH_4)HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3VF_6 + 3H_2O$

次に, Ar ガスを流しながら(NH₄)₃VF₆を熱分解させる ことにより VF₃を得た.

 $(NH_4)_3VF_6 \rightarrow VF_3 + 3NH_3 + 3HF$

なお、V₂O₃はV₂O₅を水素還元することにより得た. フッ化物の合成はフッ素が石英管と反応し、出発物質の AFが潮解性を持つため、反応菅としては鉄パイプを使 い、反応も含めてすべての合成プロセスはグローブボッ クス中で行った.

単結晶育成は、フラックスとして*A*Clを使い、以下の 反応式に従い、αを変化させてNi坩堝を用いて行った.

 $3AF + 5VF_3 + (1+\alpha)V + 15ACl$ $\rightarrow 3AV_2F_6 + 15ACl + \alpha V$ 得られた単結晶のうち比較的大きな結晶が得られた RbV₂F₆の単結晶写真を図2に示す.通常のフッ化物と 異なり,色は黒色で,伝導性が期待できる.また,変形 パイロクロア構造を反映して八面体状の形状を持つ.



図2. RbV₂F₆の単結晶写真.

2.2. 実験結果と考察

室温での粉末X線回折パタンを図3に示す.報告³⁾通 り、RbV₂F₆、CsV₂F₆とも斜方晶に歪んでいて、その結 晶型は、消滅則から、RbV₂F₆は*Pnma*、CsV₂F₆は*Imma* である.その構造を図4に示す.両構造とも単位格子は 立方晶 $Fd\bar{3}m$ (図1(a))の $1/\sqrt{2} \times 1/\sqrt{2} \times 1$ で、Vの結晶



図3. AV₂F₆ (A=Rb, Cs) の室温における粉末X線回折パターン. RbV₂F₆は斜方晶*Pnma*で, CsV₂F₆は斜方晶*Imma*で, それぞ れ指数付けできる.



 図4. AV₂F₆ (A=Rb, Cs)の結晶構造(斜方晶 Pnmaと斜方晶 Imma).
 両構造とも、単位格子は図1(a)の立方晶Fd3mの単位格子の 1/√2×1/√2×1で、Vの結晶学的サイトは、V(1)(赤色)と V(2)(青色)の二つが存在する。斜方晶 Pnmaと斜方晶 Imma では、VF₆八面体の回転が異なる。

学的サイトは二つあり、V²⁺とV³⁺の電荷秩序が生じて いることを示している、そのためか、黒色をしているが 室温での抵抗は高い. それでも, 強絶縁体ほどではなく 通常の4端子法で測定できる範囲にある.図5に単結晶 を用い測定した室温より高温側の電気抵抗 (p) を示す. 測定は通常の4端子法で、酸化を防ぐためArガス雰囲気 中で行った.温度変化は半導体的で,RbV2F6は600K 付近で、CsV₂F₆は650 K付近で、それぞれ急激な電気 抵抗の減少を示し、何らかの相転移を示している。700 K以上では、電気抵抗はRbV₂F₆, CsV₂F₆とも~10⁻¹Ωcm 程度まで下がり、フッ化物としては例外的と言っていい ほど伝導的となる. 電気抵抗の異常と構造の関連を調べ るために、Heガス雰囲気下で高温粉末X線回折測定を 行った. RbV₂F₆の結果を図6に示す. RbV₂F₆は550K 近傍で斜方晶Pnmaから斜方晶Immaに変化し、さらに、 電気抵抗に異常があった600 K近傍で立方晶Fd3mに変 化することが判明した.一方, CsV₂F₆の場合は, 斜方 晶*Imma*から正方晶*I*4₁/*amd*を経て, 電気抵抗に異常が あった650 K近傍で立方晶 Fd3mに変化することが判明



図 5. *AV*₂F₆ (*A*=Rb, Cs) の電気抵抗 (ρ) の温度変化¹⁾. 挿入図は温度の逆数のプロットを示す.



47

30. ROV₂F₆の初本A線バランの価度変化 . 550 K近傍でPnmaからImmaに, 600 K近傍でImmaからFd3m に転移する.

した. 立方晶*Fd*3*m*では、Vの結晶学的サイトは一つ で、電荷秩序が融解したことを示している. それを反 映して電気抵抗が小さくなってはいるが、依然として 半導体的である. 活性化エネルギー(*E_a*)は、黒色と矛 盾しない0.43 eV(RbV₂F₆)および0.54 eV(CsV₂F₆) と見積もられ、フッ化物としては珍しくワイドギャッ プでなく、モット絶縁体程度のギャップである. 電荷 秩序が融けているにもかかわらず金属的ではなく半導 体である原因としては、平均構造的には立方晶*Fd*3*m*に 見える程度のサイズで電荷が短距離秩序状態にあるか 電荷グラス状態が考えられる.

 AV_2F_6 (A=Rb, Cs)の磁化率—温度曲線はキュリー・ ワイス則に従い、有効磁気モーメント(P_{eff})は、3.21 (RbV₂F₆)、3.35 (CsV₂F₆)と見積もられ、いずれも、V³⁺ (S=1)/V²⁺ (S=3/2)=1の混合原子価から期待される値 P_{eff} =3.39に近い、ワイス温度(θ)は、-19.5 K (RbV₂F₆)、 0.7 K (CsV₂F₆)と見積もられる.CsV₂F₆は、 $T_N \sim 8$ K で反強磁性磁気秩序を示す、ワイス温度は強磁性磁気 相関を示す正の符号であるが、実際には $T_N \sim 8$ Kの反 強磁性体であるので、V³⁺とV²⁺が電荷秩序した歪んだ パイロクロア格子中で、強磁性相関と反強磁性相関が 競合しているものと思われる、一方、RbV₂F₆では、13 Kと8 Kで磁化率—温度曲線に異常が観測され、8 K以 下では小さな自発磁化が観測されることから、13 Kで 反強磁性となり、8 Kで傾角反強磁性となると考えられ る、驚くことに、RbV₂F₆、CsV₂F₆とも、電気抵抗に飛 びを示して立方晶構造に相転移する温度で,磁化率に異 常が認められないことである.パイロクロア格子の場 合,1:1の異なる電荷(V³⁺/V²⁺=1)が秩序化している 場合と短距離秩序あるいはグラス状態にある場合では, 磁気相関にはそれほど違いはないということは十分考え られることではある.

3. 金属強磁性体, CrO₂^{4,5)}

CrO₂は、記憶素子磁性材料として古くから研究され てきた金属強磁性体(キュリー温度 T_c =394 K)で、ま た, 金属イオンから酸素に電荷移動を起こす (negative charge transfer)物質として、古くから多く研究されて きた物質である. その構造は、図7に示す正方晶ルチル 型P42/mnmで, Crの結晶学的サイトは1種類である. そ の構造の特徴は、歪んだCrO6八面体が稜を共有してc軸 方向に鎖をなし、鎖同士は90°回転しc軸方向に半位相 ずれた鎖と頂点酸素を共有して連結し、4鎖カラム(図 7の点線○)を形成していることである. そのため, 単 位格子は原点位置にあるCrと体心位置にあるCrの二つ を含む (Z=2). この古くから研究されてきた物質を再 び研究した動機は、よく似た構造を持ちなおかつ強磁性 金属でもあるクロムホランダイトK2Cr8O16 -10 におい て、Crの結晶学的サイトは1種類にもかかわらず⁵³Cr NMRにおいて内部磁場の異なる二つのスペクトルが観 測されたことにある. $CrO_2 o^{53}Cr NMR$ において内部磁 場の異なる二つのスペクトルが観測されたのは古く、磁 壁によるものと解釈されてきた¹¹⁾. その後, 2007年に Shim らにより二つのスペクトルが観測され、そこでは、 わずかの電荷分離 $Cr^{^{+4\pm\delta}}(\delta=1/3)$ によると解釈された¹²⁾. そこで、K₂Cr₈O₁₆との類似性も踏まえて、結晶学的には 1種類にもかかわらず異なる二つのCrの電子状態が存在 するという謎を解明すべく、⁵³Cr NMRによる研究⁴⁾と 中性子回折による研究5)を行った.



図7. CrO₂の結晶構造(正方晶ルチル型P4₂/mnm)⁴. 四角は単位格子, 点線○は4鎖カラム, (x, y, z) は局所構造 結晶軸, (X, Y, Z) は超微細相互作用テンソルの主軸を表す.

3.1. 実験結果と考察

⁵³Cr NMRはCrO₂の多結晶試料(長さ200-600 nm, 径~20 nm)を用いて行った.外部磁場ゼロ, 4.2 Kに

おいて26.5 MHzおよび37.2 MHzで鋭い⁵³Cr NMRスペ クトルが観測された. 26.5 MHz および 37.2 MHz の共 鳴周波数はShim等の報告¹²⁾と同じである.Shim等はこ れを電荷分離Cr^{+4±δ}によるとして、この共鳴周波数の違 いから、δ~1/3と見積もった. 図8に4.2 K. 外部磁場 0.4 Tで観測した⁵³Cr NMRスペクトルを示す.外部磁 場0.4 Tでは磁化は飽和していて、単一磁区になってい る. このことはスペクトルの外部磁場変化(図8の挿入 図)からも確認された.スペクトルは二つの粉末パタン の重ねあわせになっていて、異なる内部磁場を持つ二つ のCrサイト (CrAとCrB) が存在することを示してい る.スペクトルの面積から見積もられる強度比はCrA/ CrB≈1であることがわかる.スペクトルの解析から求 められたCrAとCrBの内部磁場の主軸成分を表1に示 す(主軸X, Y, Z方向は図7参照). 軌道分解NMR法によ り内部磁場の異方性から見積ったt2g軌道の占有電子数を 表2に示す.内部磁場3 H_n^{iso} (= $H_n^X + H_n^Y + H_n^Z$)は, -46.8 T (CrA), -48.3 T (CrB)と見積もられ, CrAとCrBではほ とんど同じで、その比から見積もられる電荷分離Cr^{+4±δ} の程度は δ =0.03程度で、Shim等の見積もり δ =1/3とは 大きく異なり、二つのスペクトルが観測される原因が電



- 図8. 多結晶 CrO₂の⁵³Cr NMR スペクトル⁴⁾.
 スペクトルは、二つのサイト(CrAとCrB)の粉末パタン (点線)の重ね合わせ(実線)で、各粉末パタン(点線)は 表1に示した内部磁場の主軸成分より計算でもとめたものを 表す.(X, Y, Z)は図7を参照、挿入図はスペクトルの(X, Y, Z)点の外部磁場変化を示す.
- **表1.** 二つのCrサイト (CrAとCrB) の内部磁場の異方性 (*X*, *Y*, *Z* 主軸成分).

Spectrum	$H_{n}^{X}(\mathbf{T})$	$H_{n}^{Y}(\mathbf{T})$	$H_{n}^{Z}(\mathbf{T})$
CrA	-11.2 ± 0.2	-11.2 ± 0.2	-24.4 ± 0.3
CrB	-14.7 ± 0.2	-15.3 ± 0.2	-18.3 ± 0.3

表2. 内部磁場の異方性から見積った二つのCrサイト(CrAと CrB)におけるt₂e軌道の占有電子数.

Spectrum	n _{xy}	n_{yz+zx}	n_{yz-zx}
CrA	0.78-0.93	0.54-0.61	0.53-0.61
CrB	0.69–0.73	0.65–0.66	0.62-0.65

荷分離ではないことを示している. それでは何が異なる のか? 軌道分解NMR法により明らかになったのは,表 1に示すように, CrAとCrBでは内部磁場の主軸成分に 違いがあることで,これは,表2に示すように軌道占有 の電子数が異なることを示している. すなわち, Cr⁴⁺は d電子2個を持つが, CrAサイトでは1個のd電子はd_{xy}軌 道を占め残りの1個はd_{yz+cx}とd_{yz-cx}を等分に占めているの に対し, CrBサイトでは2個のd電子が3つの軌道をほぼ 均等に占めている. このことは,軌道秩序があることを 示唆している.

このような軌道秩序があると局所構造に歪が生じ,対称性が低下することが考えられる. それを検証するために,粉末中性子回折の原子対相関関数 (PDF)を用いた局所構造解析を試みた. PDFは,非常に小さいドメインの構造を解析する有力な方法である. NMRで観測されたCrの二つのサイトがどのサイトに対応するのか定かではないが,歪んだCrO₆八面体の軸方向とか頂点酸素のp 軌道との混成やそれを介してのnegative charge transfer





- (a) P4₂/mnm(正方晶)とP^Î(擬斜方晶)で解析した場合の R因子(R_{wp})の比のサイズ(距離r_{max})変化. 挿入図は 2種類の非等価なCrサイト(Cr1とCr2)を含む局所構 造モデルを表す.
- (b) PI 解析における格子定数a, bと正方晶からのずれの程度 (orthorhombicity = (a-b)/(a+b))のr_{max}に対する変化.

などを考慮すると、単位格子の原点(隅)に位置するCr と体心位置にあるCrに帰属されると考えられる(図9 (a) 中の挿入図におけるCr1とCr2). この二つのCrに 違いが出る構造としては三斜晶P1で、そこで、局所構造 が正方晶ルチル型P4,/mnmから三斜晶P1に歪んだモデル でPDF解析を行った.まず,通常の粉末中性子回折パタ ンのリートベルド解析により、低温まで正方晶ルチル型 P4,/mnmであることを確認した. 50 Kでの格子定数は, a=4.41650(6) Å, c=2.91635(5) Åである. 次に, 局所 的には対称性が三斜晶P1に落ちているとして、最大距離 r_{max}を10Å単位で広げPDF解析を行った. 図9に, P4₂/ $mnm \ge P\overline{1}$ (擬斜方晶)で解析した場合のR因子 (R_{wp}) の比と正方晶からのずれの程度 (orthorhombicity=(ab)/(a+b))の r_{max} に対する変化を示す. $r_{max}=10$ Åでは $P\bar{1}$ の方が R_{wp} が小さく,また、a軸とb軸にわずかの差が あり,正方晶から歪んでいることがわかる.この歪は rmaxの増加ととともに急激に小さくなり、rmaxが30Å以 上ではなくなり、正方晶P4₂/mnmとなる、図10に、1.5 ≤r≤6ÅにおけるPīによるPDFフィッティングを示す. 図10(b)の点線の〇で囲った部分にみられるように、

49



 図10. (a) CrO₂のPDF⁵⁾. 実線はPĪフィッティングを表す.
 (b) (a) の拡大図⁵⁾. 赤線はPĪフィッティングを, 青線は P4₂/mnmフィッティングを表す.

 $P\bar{1}$ の方が $P4_2/mnm$ よりわずかにフィッティングの精度が 良い. $P\bar{1}$ と $P4_2/mnm$ の差はrが10Åを超えると急激にな くなり, 歪んだ構造を持つドメインのサイズは10Å程 度, すなわち, 2単位格子程度であるといえる.

4.まとめ

本研究は、二つの強相関電子系物質AV₂F₆ (A=Rb, Cs)とCrO2において観測された想定外の性質について のものである. AV₂F₆は、変形パイロクロア物質の一種 で、V³⁺/V²⁺=1の混合原子価物質でもあり、磁気フラス トレーションおよび電荷秩序フラストレーションという 観点からも興味深い物質である.フッ化物は市販試薬自 身に問題がある場合が多く、出発物質であるVF3自身を 合成し,純良試料および単結晶育成を行い,構造,相転 移,電磁気物性を検討した.AV₂F₆は,フッ化物という 強いイオン結合性物質にもかかわらず黒色をしていて, 室温での構造は、理想構造である立方晶から斜方晶に歪 んでいる. 斜方晶構造では、 Vの結晶学的サイトは2種 類あり、 $V^{3+}/V^{2+}=1$ の電荷が秩序化していることを示し ている. RbV_2F_6 および CsV_2F_6 はそれぞれ600 K, 650 Kで立方晶構造に相転移し、電荷秩序が融解する.室温 での電気抵抗は強絶縁体ほどではなく通常の4端子法で 測定できる範囲にあり、半導体的で、構造相転移に伴い 電気抵抗の減少を示し、700 K以上では、電気抵抗は RbV₂F₆, CsV₂F₆とも~10⁻¹Ωcm程度まで下がり、フッ 化物としては例外的と言っていいほど伝導性が良くな る.しかも、この伝導性は、最もイオン性の強いフッ素 イオンを介しての電子伝導である点が意外でかつ大変興 味深い. 電荷秩序が融解しているにもかかわらず金属的 ではなく半導体であるのは、平均構造的には立方晶に見 える程度のサイズで電荷が短距離秩序状態にあるか電荷 グラス状態が考えられる.

強磁性金属CrO2については、Crの結晶学的サイトは 一つにも拘わらず二つの⁵³Cr NMR スペクトルが観測さ れるという古くからの謎があった. これは磁壁によると か電荷分離Cr^{+4±6}によるなどとされてきた. この謎を解 明するべく,⁵³Cr NMR測定を行い,軌道分解NMR法 により内部磁場の異方性を求めた.結果,観測された二 つのCrサイトでは等方的内部磁場に違いはないが,内 部磁場の異方性があり、それから見積ったt2g軌道の占有 電子数に違いがあることが判明した.これにより、二つ のスペクトルが観測される原因が電荷分離ではなく、軌 道占有の電子数が異なることにあり、それが局所的に構 造の対称性を壊していることを明らかにした. 局所的に 歪んだ構造は粉末中性子回折の原子対相関関数 (PDF) を用いた局所構造解析からも明らかにした. そのサイズ は10Å(単位格子二つ分相当)程度と非常に小さく, 通常の回折実験では観測不可能なレベルである.本研究 により、CrO₂の長年の謎が解けたが、このような軌道 占有の電子数の違いが2重交換相互作用型強磁性金属や negative charge transferと関係するのか、また、他の物 質特に対称性の良い構造を持つ物質にも一般的にみられ る現象なのか、興味深い問題を提起している.

謝辞 本研究成果は、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),山内啓隆氏(現 横 河電機(株))との共同研究によるもので、また、3節 は名古屋大学理学研究科 伊藤正行氏,武田晃氏(現 東 京大学物性研究所)および日本原子力研究開発機構物質 科学研究センター 樹神克明氏との共同研究によるもの で、ここに記して感謝申し上げます.上記以外にも、文 献1),4),5)の共著者の皆さまにはお世話になりまし た.感謝申し上げます.

文 献

- H. Ueda, K. Yamada, H. Yamauchi, Y. Ueda and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B*, 93 (2015) 195168.
- Y. S. Hong, R. F. Williamson and W. O. J. Boo, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3898.
- Y. K. Yeh, Y. S. Hong, W. O. J. Boo and D. L. Mattern, J. Solid State Chem., 178 (2005) 2191.
- H. Takeda, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, T. Jin-no, M. Isobe, Y. Ueda, S. Yoshida, Y. Muraoka and T. Yokoya, *Phys. Rev. B*, 93 (2016) 235129.
- K. Kodama, K. Ikeda, M. Isobe, H. Takeda, M. Itoh, Y. Ueda, S. Shamoto and T. Otomo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 85 (2016) 094709.
- 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.
- 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.
- 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. Şaşioğlu, 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.
- H. Nishihara, T. Tsuda, A. Hirai and T. Shinjo, J. Phys. Soc. Jpn., 32 (1972) 85.
- 12) J. H. Shim, S. Lee, J. Dho and D. H. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 057209.

水素の拡散・反応によるガラス中Eu³⁺イオンの還元反応

野上正行*

Diffusion and reaction of hydrogen gas for reducing Eu³⁺ ions in Glasses

Masayuki NOGAMI*



We have studied a reaction of glasses with hydrogen gas to function the noble properties of glasses and recently developed new Eu-doped Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses exhibiting strong white emission from Eu²⁺ ions, in which Al³⁺ ions play an important role in reducing Eu³⁺ to Eu²⁺. However, the pathway by which the Eu³⁺ ions are reduced was not established. To address this question, the structural changes involving Al³⁺ and Eu³⁺ ions have been elucidated from Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) in solid state and X-ray absorption fine-structure (XAFS) spectroscopies. In the glasses with Al/Na >1, the Al³⁺ ions form AlO₄ units without incorporating Na⁺ ions for charge compensation, and the Eu³⁺ ions are coordinated by a network structure comprising AlO₄ and SiO₄. When heated in H₂ gas, the H₂ gas molecules diffuse and react with the Eu³⁺ ions, reducing them to Eu²⁺ and forming O–H bonds. The diffusion rate of H₂ molecules was analyzed from the formation process of O–H bonds using FT-IR spectroscopy. The reduction dynamics were also investigated using Eu³⁺ and Mn³⁺-doped Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses, in which the decolorization of brown Mn³⁺ to Mn²⁺ was monitored to determine the thickness of reacted-layer. Thus, the diffusion and permeation coefficients at 700°C were determined to be 3.37 × 10⁻¹² m²/sec and 5.49 × 10⁻¹⁷ mol/m sec Pa, respectively.

1. はじめに

ガラス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る非晶質体であると されている.液体の冷却時に徐々に硬くなる性質を利用 して様々な形状のものを作ることができるし、またセラ ミックスのような結晶粒界をもたないので高い透明性を 出すことも可能である.そのために古くから窓材、容 器、光学レンズとして用いられてきたし、最近の光ファ イバー、マイクロレンズ、極薄フィルム状ガラスなどIT 技術を支える基幹材料としても幅広く利用されている. さらに液体としての高い溶解性を活かして遷移金属や希 土類イオンなどを均一にドープできることから、レーザ やLEDなど光関連材料としての展開も図られている¹⁻³⁾. なかでも希土類イオンの4f電子は5s²p⁶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.

希土類イオンはガラス中では通常三価の状態で存在 しているが、Eu、Sm、Ybなど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母材となるガラス組成の選択に加 えて作製条件の最適化が必要になる.二価イオンとして 存在させるためにはガラス組成をリン酸塩系にするか, あるいはケイ酸塩とするにしても酸性度の高いフッ化物 を混入させるなどの操作に加えて,原料中にカーボンな どの還元剤を加えたうえで溶融雰囲気を水素にするなど の操作⁸⁰も必要となる.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,一般に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^{9,10)}.ガラスと水素との 反応を制御し二価イオンをガラス中に安定してドープす ることが出来れば,ガラスの材料としての有用性はより 高くなると期待できる.

ガスとの反応による価数制御の研究はガスの透過と反応過程を調べることから始まる.ガス透過はガスの種類 とガラス構造とで決まり,水素分子やヘリウムのように サイズの小さいガスの透過速度は大きい.一方,ガラス の種類に関しては開放的な構造をもつ石英ガラスで最も 大きいとされている¹¹⁾.それでもアルミニウム金属のそ れと同程度と小さく,ガスが透過するという概念はな い.このような状況下でガラス構造との関係についても 未だ十分なデータが蓄積されていないし,透過のメカニ ズムも十分に解明されていない.只,ガラスを同一組成

²⁰¹⁷年2月15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

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、 透過速度が大きくなくても処理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』とした. ガスとの反応によるガラスの機能創 出をも念頭に入れ、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ることにした. Eu³⁺とEu²⁺イオ ンは波長がそれぞれ600 nmと450 nm付近で発光するこ とから、蛍光表示体、LED、レーザなどへの応用も期待 できる. Eu³⁺イオンをドープした幾つかの系列のガラス を作製し、実際に水素雰囲気中で加熱処理してその変化 を調査したところ、Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスにドープ したEu³⁺イオンがEu²⁺に還元されることを見出した^{12,13)}. 図1はそのようなガラスの蛍光スペクトルと実際に発光 しているガラスの写真である.水素処理した後のガラス はその表面だけでなく中心部からもEu²⁺イオンの発光が 検出できていることからも、水素による還元反応はガラ ス全体に行き渡っていることが確認できている. 母ガラ スは実用性が高いNa2O-Al2O3-SiO2系であることも応 用を考える上でも重要である.



Fig. 1 Fluorescence of the well-controlled Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in glasses. Eu^{3+} ions doped in as-prepared glass are reduced to Eu^{2+} by heating in H₂ gas. Fluorescence is changed from red (Eu^{3+}) emission to white/blue (Eu^{2+}) one.

前報では、 Eu^{3+} イオンの還元反応には $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系での Al_2O_3 含有量が Na_2O のそれより多い領域 (Al/Na>1)のガラスに限られることを示した. 只, そ の時点では Al^{3+} イオンが Eu^{3+} イオンの還元にどのよう な役割を果たしているのかについての検討は充分でな かった. 今回, 核磁気共鳴 (NMR) およびx線吸収微 細構造 (XAFS) スペクトルの解析から Al^{3+} と Eu^{3+} イオ ンの結合状態を調べるとともに、水素によるEu³⁺イオンの還元反応とガラス構造の変化を明らかにすることにした.

2. 実 験 方 法

作製したガラスはモル表示で1Eu₂O₃・10Na₂O・ 15Al₂O₃・75SiO₂とし、必要に応じてNa₂OとAl₂O₃の 量比を変えたものや、Eu₂O₃を0.2~1モルの範囲で変化 させたものも作った. 原料にはSiO₂, Al(OH)₃, Na₂CO₃, Eu₂O₃を使用し、アルミナルツボを用いて1570~1650℃ で5時間溶融・清澄した. 電気炉から取り出しルツボご と空冷した後、徐冷炉に入れガラス転移温度付近で15 分程度保ち、その後炉内で自然冷却した. ガラスを厚さ 1mmの平板に切り出し、その表面を粒径3µmのダイア モンドスラリーで研磨したものを測定用試料とした. 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30mmのシリカガラスチューブ内 に試料を置き電気炉に装着し、油回転ポンプで排気した 後、水素ガスを約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.

発光スペクトルは500WのXeランプからの光を分光 して試料に照射し、その発光を入射光に対して90度の 方向で受光・分光して測定した.

Eu La_m-edgeのXAFS測定は大型放射光施設 (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6 mrad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解析は6647~7598 eVの範囲で測定し, シグ ナルを κ -空間に変換した. フーリエ変換してEu周り動 径分布関数を求め, その第一近接を解析ソフト Athena/ Artmis¹⁴⁾を利用してシミレーションした. 計算には次式 を使って実験値に合うようにした.

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2)}{k r_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$
(1)

ここで、S₀: reduction factor, $F_j(k)$: backscattering factor, σ_j^2 · is the Debye-Waller factor, r_j : distance from the central Eu atom, ϕ_j : phase shift, N_j: coordination number. プロ グラムの使用に際してFEFFコード¹⁵⁾を使って後方散乱 強度と phase-shift 関数を計算した.

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.

3. 結果および考察

3.1. Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの構造とEu³⁺イオン の局所構造

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂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の一つで、ガラスの性質も構 造との関係でかなりよく理解されてきている. 只, ガラ スは結晶とは異なり構成イオンの配列に規則性が認めら れないので、その構造を中・長距離規模で記述すること はできない.本系ガラスの場合,Si⁴⁺イオンはSiO₄四面 体となり、それを酸素で三次元・無秩序的に連結して広 がった網目構造を形成するのに対し、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Na₂O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, Al³⁺イオンはAlO₄四面体となりSi⁴⁺イオ ンと同じように三次元網目構造を形成すると考えられて いる. その際, AlO4四面体の負電荷はNa⁺イオンで補 償されるので、Na⁺イオンの存在にもかかわらず網目構 造が形成されAl₂O₃量の増加とともに三次元網目構造の 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Al³⁺とNa⁺ イオンの量比で決まり、Al³⁺/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. 一方, Al³⁺/Na⁺比が1より大きいガラ スでのAl³⁺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AlO₄四面体となることはできず,AlO₅やAlO₆ 多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Al³⁺イオンは依然としてAlO₄四面体を形成 し、そこでの酸素イオンは3個のAl³⁺イオンと結合する というものとである¹⁶⁻²⁰⁾. Eu³⁺イオンに関しては, 網目 構造を切断するように結合するだけで電荷補償体となっ てAIO4四面体を形成することはないと考えられている. 只, ガラス中にAl³⁺イオンが共存するとEu³⁺イオンが より均一に分散することから、Al-O多面体にも近接し て存在するようになるとも考えられる. 前報までの研究 成果として、Al³⁺イオンがAl³⁺/Na⁺=1より多く含むよ



Fig. 2 ²⁷A1 MAS NMR spectra of 12.5Na₂O · 12.5Al₂O₃ · 75SiO₂ (**a**) and 10Na₂O · 15Al₂O₃ · 75SiO₂ (**b**) glasses with (2 and 3) or without (1) Eu³⁺ ion doping. Spectra (1) and (2) are for as-prepared glass before heating in H₂ gas, and spectra (3) are after heating in H₂ gas at 800°C for 70 hr. Spectra are vertically shifted for clarity.

うな組成域のガラスでのみ, Eu³⁺イオンがEu²⁺に還元 されることが分かったので, このような組成域でのEu³⁺ イオンの結合状態をAl³⁺イオンとの関連で調べることが 重要である.

 \boxtimes 2 \ltimes 12.5Na₂O \cdot 12.5Al₂O₃ \cdot 75SiO₂ \succeq 10Na₂O \cdot 15Al₂O₃・75SiO₂ ガラスの²⁷Al MAS NMR スペクトル を示す.シグナルはAl³⁺イオンの酸素配位数に応じて明 瞭に区別でき, 6,5そして4配位についてはそれぞれ~0, ~30そして~55 ppm にピークをもつスペクトルである とされている²¹⁾. 図2の12.5Na₂O・12.5Al₂O₃・75SiO₂ ガラスでは55 ppmにピークをもつ単一シグナルを示し たことから, ガラス中でのAl³⁺イオンは全て酸素4配位 であり、Na⁺イオンを電荷補償としてAlO₄四面体を形 成しているという構造モデルと矛盾していない.一方, $10Na_2O \cdot 15Al_2O_3 \cdot 75SiO_2$ ガラスのスペクトルも55 ppmの単一シグナルを示しているようでAlO4四面体を 形成していると言えよう. 二つのガラスのスペクトルを 詳細に比較すると、10Na₂O・15Al₂O₃・75SiO₂ガラス のスペクトルは高磁場側にやや広がっている. このこと はAlO5五面体の存在を示唆しているのかもしれないが, Al³⁺/Na⁺=1を超えた全てのAl³⁺イオンがAlO₅五面体に なっているとは考えにくい.図2にはEu³⁺イオンをドー プしたガラスの測定結果も示してある. Eu³⁺イオンを ドープしても Al³⁺イオンの NMR スペクトルに大きな変 化は認められないが、シグナルの幅がやや広がっている のがみてとれる (図中の数値は半値幅である).

Al³⁺イオンのより詳細な結合状態を調べるために, 3Q MAS NMRスペクトルを測定した.結果を図3に示 す.いづれのガラスもAlO₄四面体を形成してはいる が,それらのシグナルの広がりに偏りが観測される. 10Na₂O・15Al₂O₃・75SiO₂ガラスについてF1面の投影 図をみるとやはり高磁場側で共鳴シグナルが認められ, 5配位Al³⁺イオンの存在の可能性は否定できない.ガラ スの無秩序構造を反映したスペクトルの広がりも考慮し ながら更なる検討が必要である.



Fig. 3 Two-dimensional ²⁷Al 3Q MAS NMR spectra for $10Na_2O \cdot 15Al_2O_3 \cdot 75SiO_2$ glass with (2 and 3) and without (1) Eu³⁺ ion doping. Spectra (1) and (2) are for as-prepared glass before heating in H₂ gas, and spectrum (3) is after heating in H₂ gas at 800°C for 70 hr.

 Eu^{3+} イオンの結合状態を調べるためにXAFS測定を 行った. $Eu \cap L_{III}$ 吸収端を使用しEXAFSの振動構造 ($\kappa^3 \times (\kappa)$)を求め、 $\kappa < 12 A^{-1}$ 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4に示す. Eu^{3+} イオンの結合状態をより明確にするた めに17Na₂O・8Al₂O₃・75SiO₂ガラスの結果も示してあ る. Na₂O—SiO₂系ガラス中でのEu³⁺イオンのEXAFS 解析に関しては幾つかの研究例があり、Eu³⁺イオンは O²⁻イオンとの距離が2.3 Åで六つのSiO₄四面体に囲ま れ、そのSiO₄四面体の一つの酸素は非架橋であるとさ れている²²⁻²⁵⁾. ここでもEu³⁺イオンのSiO₄四面体によ る酸素八面体モデルを想定し、Eu₂O₃結晶の構造データ



Fig. 4 Fourier-transformed $\kappa^3 \chi(k)$ data at Eu L_{III}-edge of Eu-doped (25–x)Na₂O·xAl₂O₃.75SiO₂ (x = 8, 12.5 and 15) glasses before heating in H₂ gas (spectra (a) to (c)). Red lines are ones simulated using equation (1). Spectra (d) and (e) are ones after heating in H₂ gas. Heating conditions are 700°C/70 hr and 800°C/70 hr for glass (d) and (e), respectively.

と(1) 式を用いてEu³⁺イオン周りの動径分布関数を近 似した. 図にはそれらの結果を赤色の実線で重ねて示し てある. 17Na₂O・8Al₂O₃・75SiO₂ガラスは実験結果と の一致がよくNa₂O—SiO₂系ガラスのスペクトルに近い ものであった. このことはNa₂O-Al₂O₃-SiO₂三成分系 では導入された Al³⁺イオンは Na⁺イオンを電荷補償体と してAlO₄四面体を形成するので, Eu³⁺イオンはAl—O 四面体に近接することはなくSiO4四面体で構成される ネットワーク構造を切断する位置に入ると考えてよい. 2Å近傍のシャープなシグナルはそのような位置に入っ たEu—O結合を示している. 一方, 12.5Na₂O・12.5Al₂O₃・ 75SiO₂および10Na₂O・15Al₂O₃・75SiO₂ガラスの2Å 近傍のシグナルは強度は小さくなっており、特に 10Na₂O・15Al₂O₃・75SiO₂ガラスでのシグナルは著し く小さくなったのに対し3~4Åに新しいシグナルが観 測されている.これらの結果は.Eu³⁺イオンはSiO₄四 面体だけではなく、Al-O多面体の影響を強く受け、酸 素との結合距離が一様でなくなってくるとともに、AlO4 四面体にも囲まれて存在するようになってくることを示 唆している.

 Eu^{3+} イオンの結合状態はその発光スペクトルにも強く 反映される.図5に作製したガラスの発光スペクトルを 示す.波長:570~620 nmに3個のピークをもつ強度の 大きい発光スペクトルで、短波長側から順次 Eu^{3+} イオン の⁵ D_0 →⁷ F_0 , ⁷ F_1 , ⁷ F_2 遷移に帰属されている.それぞれの 遷移による発光ラインの分裂は Eu^{3+} イオン周りの対称性 の違いによるもので、⁷ F_1 と⁷ F_2 とではそれぞれ最大3お よび5本になる.また⁵ D_0 →⁷ $F_{0,1,2}$ 遷移のうち、⁵ D_0 →⁷ F_1



Fig. 5 Fluorescence spectra of Eu-doped $(25-x)Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot 75SiO_2$ (x = 8 (a), 12.5 (b) and 15 (c)) glasses.

遷移は磁気双極子遷移で周りからの影響を受けにくいの に対し、 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,2}$ 遷移は電子双極子遷移で、Eu³⁺イオ ン周りの結合の影響とりわけガラスのような無秩序な構 造を強く反映するとされている. 17Na₂O・8Al₂O₃・ 75SiO₂ガラスの ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 遷移の発光は波長612 nmに ピークをもち長波長側に広がったものになっているのに 対し、そのピーク波長はAl₂O₃含有量の増加とともに長 波長側にシフトしている. 10Na₂O・15Al₂O₃・75SiO₂ ガラスになると612 nmに加えて620 nmにもピークを示 していた. Eu³⁺イオンが異なった配位環境にあることを 示唆しており、それらを分離するために発光微細構造 (Fluorescence Line Narrowing, FLN) 解析が必要になっ てくる.

3.2. 水素との反応によるEuイオンの変化

ガラスを水素雰囲気下で加熱したとき、Al₂O₃含有量 がAl³⁺/Na⁺=1より多い領域でEu³⁺イオンがEu²⁺に還元 され、それにともなってOH基が生成することを確認 している. ガラス中での水や水酸基の残留はよく知ら れていることで、その結合状態は赤外線吸収スペクト ルの測定から調べることができる.図6はその一例で, 25Na₂O・75SiO₂と10Na₂O・15Al₂O₃・75SiO₂ガラスの FT-IR スペクトルである. 3700~2500 cm⁻¹に幅広い吸 収帯で、水素結合力の異なる様々な OH 基が存在してい るのが分かる.前報では吸収帯をガウス曲線で分離し, 高波数側から、独立した SiOH (3600 cm⁻¹), OH…O—Si (3450 cm^{-1}) , OH····O—A1 (3300 cm^{-1}) , OH····O—Eu (3100 cm⁻¹) およびOH…O—Na (2850 cm⁻¹) に帰属 することができた. ―と…はイオン結合あるいは水素 結合による結合を意味し、水素結合力の大きいものほど 吸収位置は低波数側にシフトして表れる^{26,27)}.二つのガ ラスのスペクトルは似通っているが、25Na₂O・75SiO₂ ガラスにみられる2850 cm⁻¹ (OH…O—Na) の吸収は



Fig. 6 FT-IR and ¹H MAS NMR spectra of Eu-doped 25Na₂O·75SiO₂
(a) and 10Na₂O·15Al₂O₃·75SiO₂ (b) glasses before and after heating in H₂ gas. Heating conditions in H₂ gas are 500°C/50 hr and 800°C/70 hr for the 25Na₂O·75SiO₂ and 10Na₂O·15Al₂O₃·75SiO₂ glasses, respectively. NMR spectra for glasses after heating in H₂ gas are vertically shifted for clarity.

 $10Na_2O \cdot 15Al_2O_3 \cdot 75SiO_2$ ガラスには検出されない. こ れは Na^+ イオンが AlO_4 四面体形成の電荷補償体として の役割を担うときにはOH基を作らないことを示してい る.

水素ガス雰囲気下で処理した後のスペクトルは二つの ガラスで全く異なっていた. 25Na₂O・75SiO₂ガラスで は.処理することで2850 cm⁻¹の吸収が僅かに減少して いるようであるが、全体としての変化はほとんど見られ ない. これは水素が反応したのではなく脱水縮合反応が 起きたことによるものである.一方, 10Na₂O・15Al₂O₃・ 75SiO₂ガラスでは大量のOH基が生成したことが分か る. OH基の生成量はEu³⁺イオンのドープ量に比例して 増加するが、この組成のガラスでもEu³⁺イオンがドープ されていないと決してOH基を生成することがないこと を確認している.加熱前後のFT-IRスペクトルで分離し た吸収帯の強度を比較してみると、3500~3100 cm⁻¹の 波数域での吸収強度が著しく増大していることから、透 過してきた水素ガスによってEu³⁺イオンが還元され、そ れと同時にEu³⁺イオン周りにあるSi---OやAl---O結合 にOH基が生成したと考えてよい.

OH基の生成については¹H-MAS NMR スペクトルか らも検討した.図6にはその結果を示してある.スペク トルはFT-IR スペクトル同様,異なった多くの結合形態 を反映して複雑である.NMR スペクトルのケミカルシ フト値もOH基への水素結合の強さに対応して変化する とされており²⁸⁾,25Na₂O・75SiO₂ガラスのスペクトで は13および4 ppm にピークをもち、それぞれ Na-O-と Si-O-と水素結合しているOH基のプロトンに帰属する ことができる. 一方, 10Na₂O・15Al₂O₃・75SiO₂ガラ スのスペクトルには13 ppm付近のシグナルは観測され ない. このことからもこの組成のガラスではNa⁺イオン はSiO₄四面体ネットワーク構造を切断するのではなく、 AlO₄四面体形成の電荷補償体として結合しているため にOH基を生成することはないと言える. 只, この組成 のガラスでは4 ppmにピークをもつSi-O-と水素結合 しているOH基のシグナルのほかに0ppmよりも高磁場 側にシグナルが観測される.NMRスペクトルは水素結 合していないプロトンから成る TMSを標準試薬に用い ているので、通常は0 ppmより高磁場側にシグナルが観 測されることはない. 試料に常磁性イオンをドープする ことで緩和時間が短くなり、短時間でスペクトルを測定 できる場合があるが、正しい共鳴シグナルが検出できな いこともありNMR測定に適さないとも言われている. 今回のガラスでみられた0 ppmより高磁場側のシグナル は常磁性イオンであるEu³⁺イオンの影響を受けたシグナ ルであることが推測される.水素ガスと反応させること で高磁場側のシグナル強度が著しく高められている.こ のことからも水素との反応で生成されるOH基はAl³⁺イ オンやEu³ (Eu²⁺) イオンと結合したものであると考え られる. このような高磁場側のシグナルは常磁性体で ある鉄を含有した珪酸塩鉱物の測定ででも測定されてお り²⁹⁾,興味深い考察ができると思われるが、更なるデー タの蓄積が必要である.

水素ガスとの反応でEu³(Eu²⁺)イオンが優先的に配位 している AlO₄四面体に何らかの結合変化がみられるか について²⁷Al MAS NMR スペクトルから検討した.図2 と3には水素ガスで処理した後のガラスの測定結果も示 してある.3Q MAS NMR スペクトルの結果を含めて, 処理前後のスペクトルに違いはみられていないことか ら,ガラス中でのAl³⁺イオンの結合形態に変化がないと 考えてよいのかもしれない.

3.3. 反応速度の考察

以上のような観測結果から、Eu³⁺イオンをドープした ガラスを水素雰囲気下で加熱すると、ガラス内に移動し てきた水素ガスがEu³⁺とAl³⁺イオンが近接するところ で反応を起こし、Eu²⁺イオンに還元すると同時にOH基 を生成すると考えてよい.

$$Eu^{3+} \cdots O^{-}Al + 1/2 H_2 = Eu^{2+} \cdots HOAl$$
 (2)

水素ガスの試料中での移動と反応の速度はそれぞれ次式 で表されている^{30,31)}.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t}$$
(3)

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t} = \mathbf{R}\mathbf{C} \tag{4}$$

ここでCはガラス内を拡散する水素の濃度で、Sは生成 物であるEu²⁺…HOAlの濃度である.DとRはその時の 拡散係数と反応速度で、 $x \ge t$ はガラス表面からの距離と 反応時間である.実験では生成したOH基の濃度とか Eu³⁺(あるいはEu²⁺)イオンの濃度の時間変化の測定か ら解析するので、式(3) \ge (4)の近似解として生成物 の濃度(S_i)は式(5)で与えられる³⁰⁾.

$$\mathbf{S}_{t} \cong 2\mathbf{C}_{o} \left(1 + \frac{\mathbf{R}t}{2}\right) \sqrt{\frac{\mathbf{D}t}{\pi}}$$
(5)

Eu²⁺ (あるいはEu³⁺) イオンの濃度を発光強度の測定か ら求めることができるが,発光強度は濃度の増大ととも に低下すること(濃度消光) もあり,必ずしも好ましい 手段ではない.一方,光の吸収強度は濃度(c)に比例 して変化するので,本実験のように透明体を対象にする 場合,吸収強度の測定の方が適している.Eu²⁺イオンの 濃度とOH基のそれとは1:1に対応しているので,ここ ではOH基の吸収強度(A)の測定から解析することに した.

$$A = -\log \frac{1}{L} = kcd \tag{6}$$

ここでkはOHのモル吸収係数で水素結合力の異なる吸 収帯それぞれの値が求まっている必要がある.現時点で はそのような値は未だ決定されてはいないし,実験で得 られる幅広い吸収帯をそれぞれの吸収バンドに精度よく 分離することも難しい.本実験では,吸収強度の変化分 を(吸収強度の増加量; cm⁻¹)×(波数範囲; cm⁻¹)とし て算出し,加熱時間に対してプロットしたのが図7であ る.図には700℃で加熱したガラスのFT-IRスペクトル も挿入してある.測定値を(5)式でフィッテングして拡 散係数を算出することができる.

ガラス内で水素との反応速度は大きいために拡散速度 が系全体の速度を左右するので、試料表面からの反応層 の厚さ測定から検討することもできる. Eu³⁺, Eu²⁺とも 光吸収係数が極めて小さいために反応層のみの吸収ス ペクトルを測定することは容易でない. そこで本実験で は Mn^{3+} イオンを共ドープしたガラスを作製し、 Mn^{2+} イ オンへの還元にともなう色の変化(茶色→無色)を測定 する方法を採用した. Mn^{3+} イオンを共ドープした Eu³⁺—Na₂O–Al₂O₃–SiO₂系ガラスで, Eu³⁺イオンと Mn^{3+} イオンが共に還元されるガラスの組成は、Eu³⁺イオンを 単独にドープしたガラス同様Al³⁺/Na⁺>1の領域のガラ スであったことと、OH基の生成はEu³⁺イオンの還元反 応に付随して起こるもので Mn^{3+} イオンが還元されても OH基が生成しないことを確かめた. 実際に水素ガス雰



Fig. 7 Dependence of integrated intensities of OH bands on the heating period in H_2 gas. The integrated intensities were calculated as the absorption coefficient multiplied by the wavenumbers ranging from 3750 to 2800 cm⁻¹. The inset shows FT-IR spectra for Eu-doped 10Na₂O · 15Al₂O₃ · 75SiO₂ glass heated in H₂ gas at 700°C for various periods.

囲気下で加熱処理したガラスは図8に示したように、反応境界がシャープで明瞭な色変化として識別できており、反応したガラス層の時間変化を測定することができる。図8はその結果である。反応層の厚み(X)の時間(t)展開に関してはCrank³⁰⁾やDoremus³¹⁾, Shelby³²⁾らによって(3)および(4)式の数値解として次式が与えられている。

$$X = \sqrt{\frac{4pKt}{2C_x}}$$
(7)

ここでKは水素ガスの透過速度でpとC_xはそれぞれガス圧 (1気圧),生成物の濃度である.図8の結果を(7)



Fig. 8 Appearance of Eu^{3+} -Mn³⁺-doped 10Na₂O·15Al₂O₃·75SiO₂ glass heated in H₂ gas at 800°C for 4 hr and Dependence of thickness of the reduced layer on the heating period in H₂ gas.

式に適応して透過速度Kを見積もることができる. 求 まった透過速度を拡散係数とともに図9に示す.

ガスはガラスを構成するイオンの空隙を移動していく ので、その速度はガスの大きさと空隙のサイズ(空隙の 占める割合や方向性なども重要であるが)で決まるの で、単純にはSiO₄四面体のみのネットワーク構造でで きているシリカガラスで最も高い透過速度を示し、Na⁺イ オンのようにネットワーク構造を切断して空隙を塞ぐと 透過速度が小さくなっていく、報告されているデータの うち、Na₂O—SiO₂系ガラスの水素透過速度³³⁾(700℃で の)とSiO₂量の関係に関しては、図10に示すような データが報告されており、そこに今回の値を重ねる、報 告されている系では水素とガラスとの反応は起こらない ので、今回の結果と直接には比較できないが、今後検討 していくのに参考となる知見が得られたものと思われ る.



Fig. 9 Diffusion and permeation coefficients of hydrogen in Eu³⁺-doped 10Na₂O·15Al₂O₃·75SiO₂ glass.



Fig. 10 Relation between permeation coefficient (at 700°C) and SiO_2 contents in Na₂O-SiO₂ glasses³³⁾. Red circle shows the permeation coefficient obtained in this study.

4.まとめ

Al₂O₃含有量がAl³⁺/Na⁺=1より多い組成のEu³⁺-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ガラスを水素ガス雰囲気下で処理すると、 Eu³⁺イオンがEu²⁺に還元されることを見出した. ガラ ス中での還元反応のメカニズムを明らかにするために、 Eu³⁺やAl³⁺イオンの結合状態をMAS NMRやXAFSス ペクトルなどから調べたところ, Al³⁺イオンは検討した ガラスの全ての組成でAlO4四面体をとして結合してい ることが分かった.一方, Eu³⁺イオンの結合状態はAl³⁺ イオンの量の影響を受け、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の に対し、Al³⁺/Na⁺>1の領域ではAlO₄四面体にも結合す るようになる.水素ガス雰囲気下で処理したとき、AlO4 四面体に結合しているEu³⁺イオンがEu²⁺に還元される と同時にOH基が生成するようになると考えた.水素ガ スの拡散と透過速度を求めたところ、700℃での値はそ れぞれ 3.37×10^{-12} m²/sec と 5.49×10^{-17} mol/m sec Pa と 見積もることができた.

謝 辞

本報告はJ. Phys. Chem. Solids (2017) に発表した内 容³⁴⁾を中心にまとめたものである. XAFS 測定は(株) 豊田中央研究所の野中敬正博士, NMR 測定は物質・材 料研究機構(NIMS)強磁場NMR グループの清水 禎博 士,大木 忍博士,出口健三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.

献

- M. Watanabe, S. D. Juodkazis, H. B. Sun, S. Matsuo and 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.

文

- 4) R. A. Hewes and A. V. Hoffman, J. Lumin., 3 (1971) 261.
- G. Blasse, G. J. Dirksen, A. Meijerink, *Chem. Phys. Lett.*, 167 (1990) 41.
- 6) O. J. Lubio, J. Phys. Chem. Solids, 52 (1991) 101.
- J. W. M. Verwey, G. J. Dirksen and G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids, 53 (1992) 367.
- Z. Lin, H. Zeng, Y. Yang, X. Liang, G. Chen and L. Sun, J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010) 3095.
- M. M. Smedskjaer, J. Qiu, J. Wang and Y. Yue, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 071911.
- M. M. Smedskjaer, J. Wang and Y. Z. Yue, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 6614.

- 11) V. O. Altemose, J. Appl. Phys., 32 (1961) 1309.
- 12) M. Nogami, J. Phys. Chem. B, 119 (2015) 1778.
- 13) M. Nogami, J. Am. Ceram. Soc., 99 (2016) 1248.
- 14) B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12** (2005) 537.
- J. J. Rehr, R. C. Albers and S. I. Zabinsky, *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 3397.
- 16) S. K. Lee, M. Dschamps, J. Hiet, D. Massiot and S. Y. Park, J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 5162.
- A. Jaworski, B. Stevensson, B. Pahari, K. Okhotnikov and M. Edén, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 15866.
- E. Edén, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 86 (2015) 237.
- 19) E. D. Lacy, Phys. Chem. Glasses, 4 (1963) 234.
- M. Schmucker and H. Schneider, J. Non-Cryst. Solids, 311 (2002) 211.
- S. Kroeker, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of glasses*, in M. Affatigato (Ed.), Modern Glass Characterization, Wiley, New Jersey, (2015) pp. 315-344.
- 22) Y. Takahashi, G. R. Kolonin, G. P. Shironosova, I. I. Kupriyanova, T. Uruga and H. Shimizu, *Mineralogical Magazine*, **69** (2005) 179.
- 23) M. R. Cicconi, G. Giuli, E. Paris, W. Ertel-Ingrisch, P. Ulmer and D. B. Dingwell, *American Mineralogist*, 97 (2012) 918.
- 24) M. R. Cicconi, G. Giuli, E. Paris and D. B. Dingwell, J. Non-Cryst. Solids, 356 (2010) 1749.
- 25) M. R. Cicconi, G. Giuli, E. Paris, P. Courtial and D. B. Dingwell, J. Non-Cryst. Solids, 362 (2013) 162.
- 26) F. Geotri-Bianchini and L. D. Riu, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 68 (1995) 228.
- 27) K. M. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa and K. Hirano, J. Non-Cryst. Solids, 203 (1996) 27.
- 28) X. Xue and M. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009) 2803-2830.
- 29) K. Begaudeau, Y. Morizet, P. Florian, M. Paris and J-C. Mercier, *Eur. J. Mineral.*, 24 (2012) 535.
- J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, (1979) pp. 326-351.
- R. H. Doremus, *Diffusion of Reactive Molecules in Solids* and Melts, John Wiley & Sons, New York, (2002) pp. 23-35.
- 32) J. E. Shelby and R. J. Eagan, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976) 420.
- 33) E. F. Medvedev, Glass and Ceramics, 60 (2003) 361.
- 34) M. Nogami, V. X. Quang, T. Nonaka, T. Shimizu, S. Ohki and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids*, **xx** (xxxx) xx.

フレキシブル熱電変換デバイスの創製

河本邦仁*田若

Creation of Flexible Thermoelectric Devices

鳴**

Kunihito KOUMOTO* and Ruoming TIAN**



*河本邦仁 フェロー **田 若鳴 研究員

Flexible thermoelectric (TE) devices have been of rapidly growing interest for long-lasting and maintenance-free wearable power source that makes use of the temperature difference between human skin and ambient environment. Despite the high TE performance, conventional inorganic TE semiconductors, such as Bi₂Te₃, skutterudies, are restricted for this application due to their non-flexibility nature and non-scalable manufacturing techniques. In this paper we report a simple exfoliation and reassembly approach to produce flexible n-type TiS₂/organics superlattice film for low-temperature thermoelectric applications. The obtained film shows superlattice structure with alternative layers of TiS₂ and organic molecules. Charge transfer occurs when TiS₂ and organic molecules form intercalation complexes, which gives rise to a high electrical conductivity (σ) but a low Seebeck coefficient (*S*). However, power factor, $S^2\sigma$, can be further enhanced by annealing the film under vacuum and the value reaches 210 μ Wm⁻¹K⁻² at room temperature. Our flexible thermoelectric device consisted of five pairs of n-type TiS₂/organics intercalation complex film and p-type PEDOT:PSS polymer conductor film can generate a high power density of 2.5 Wm⁻² at a temperature gradient of 70 K, which hits a new record among the organic-based flexible thermoelectric devices.

1. はじめに

熱電変換材料といえば、ビスマステルル等のカルコゲ ナイド、酸化物、シリサイド、クラスレート、金属間化 合物などの硬い無機・金属材料であったが、5,6年ほど 前から導電性ポリマーやナノカーボン複合材料などの有 機系材料が室温付近で比較的高い熱電性能を持つことが 示され、熱電変換材料の範疇が一気に広がり始めた¹⁾. 有機系材料は溶液プロセスによって常温・常圧のマイル ドな条件で合成できるため、低コスト・安価・軽量な素 子・モジュールが可能になる.しかもフレキシブルであ るため、従来の熱電モジュールとは全く異なる構造のモ ジュールが設計でき、従来の硬い無機・金属材料を用い たモジュールでは対応が困難なウェアラブルデバイス等 への応用が期待されることから、近年研究開発が世界的 に活況を呈してきている²⁾.

Shakouri らによると³⁾, 有機材料系を中心とするフレ キシブルn型材料の中で, 室温で最高パワーファクター (出力因子 $PF=S^2\sigma$; Sゼーベック係数, σ 導電率)を示

2016年2月15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

すのは、今のところ我々が開発したTiS,単結晶にインタ カレートした無機有機複合超格子 TiS₂(HA)_{0.08}(H₂O)_{0.72} $(DMSO)_{0.03}$ で $(PF \sim 450 \,\mu Wm^{-1}K^{-2})^{4}$,次に高いのは PEDOT: PSS/n-Bi₂Te₃ 積層フィルムの PF~86 μ Wm⁻¹K⁻² である⁵⁾ (HA=hexyla mmonium, DMSO=dimethyl sulfoxide, PEDOT: PSS = poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate)). つい最近, カーボンナノチュー ブ系で220 µWm⁻¹K⁻²が報告され,n型性能は徐々に上 がってきている⁶⁾.一方,p型有機熱電変換材料(例え ば、PEDOT:Tos) (Tos=tosylate) の性能は確実に上がっ てきていて⁷⁾,室温出力因子の最高値は~470 μ Wm⁻¹K⁻² に達している⁸⁾. またごく最近. Te-PEDOT: PSS hvbrid composite が酸処理によって284 µWm⁻¹K⁻²まで上昇す ることが報告され、p型素子だけで構成されたTEモ ジュール化も進んできた⁹⁾. しかし, 多くのフレキシブ ルモジュールはp型ユニレッグ素子のみで構成されてい るため、低出力しか得られていない. p型素子とn型素 子を組合せれば高出力電源を実現できるのであるが, n 型有機材料の性能が低いため、高出力モジュール構築の 障害になっている³⁾. こうした状況のもと、本研究では、 すでに提案したn型TiS₂系無機有機複合超格子の大面積 フィルムを合成するための新しいプロセスを開発し、現 在最強のp-nペアであるp-PEDOT: PSS/n-TiS₂HA_xNMF_y によるπ型薄膜熱電モジュールを構築して,フレキシブ ル熱電変換デバイスとしては世界最高の発電出力密度を 達成した^{10,11)}.

2. TiS₂系無機有機複合超格子

TiS₂系無機有機複合超格子は、はじめに小さなTiS₂単 結晶を化学蒸気輸送法(CVT法)で育成し、ジメチル スルフォキシド(DMSO)の溶液中でヘキシルアンモニ ウムイオン(HA)を電気化学的にインターカレートし て得られた(TiS₂HA_xDMSO_y).インターカレーション の際にDMSOが溶媒和したHAが取り込まれるが、そ の後別の溶媒に浸漬すると、溶媒交換反応によってこの 溶媒分子がDMSOと入れ替わる.こうして様々な有機 溶媒分子をHAとファンデルワールス層間(van der Waals gap)に共存させることができる.

例えば、HAを固定し、誘電率の異なる極性分子を共存させることによって、輸送特性の変化を見ることができるが、この実験からキャリア(電子)濃度が一定であるのに移動度は誘電率に比例して増加することが判明した.さらに、格子熱伝導率が誘電率の増加とともに減少することも判明した¹²⁾.この結果より、高誘電率の極性分子の共インターカレーションが高ZT化をもたらすことが明らかとなり、この知見を高ZT化の指針にして、静誘電率の大きい水分子(室温で約80)を共存させたTiS₂HA_xDMSO_y(H₂O)₂を合成したところ、キャリア移動度の増強による高導電化と格子熱伝導率の低減によって、室温でZT~0.21、100℃でZT~0.28という高い性能を達成することができた⁴⁾.

一方、TiS₂の層間に有機分子が挿入されると、二次元 複合超格子は力学的にフレキシブルになる.元のTiS₂単 結晶の曲げ弾性率が室温で~15 GPaであるのに対し,層 間にHA, DMSO及びH₂Oをインターカレートした上記 のTiS₂HA_xDMSO_y(H₂O)₂では、曲げ弾性率は約100分 の1に減少して~145 MPaになり、フレキシビリティー が誘起される⁴⁾.TiS₂単結晶中でTiS₂層間は弱いファン デルワールス力で結合しているが、分子が挿入されると 層間が広がってTiS₂層間の相互作用が弱められ、しかも 層間に位置する分子の層はソフトなため、曲げ等の力学 的変形を受け入れやすくなる.こうして二次元複合超格 子は力学的にフレキシブルになり、曲げてもある程度小 さな曲率まで電気抵抗が変わらないので、フレキシブル 熱電変換素子として機能できることになる.

3. 液相剥離—自己組織化(LESA)プロセス

TiS₂系無機有機複合超格子を熱電デバイス・モジュー ルへ応用するには、小さな単結晶ではなく大きなバルク 体ないし大面積のフィルムやフォイルが必要である.そ れには実験研究に用いる電気化学的インターカレーショ ン法は適さず,より簡便かつ低コストなプロセスでの材 料合成・製造が必要になる.しかし,無機・金属材料の 合成・作製法として用いられてきた固相反応,溶融固 化,高温・高圧焼結などの高温プロセスは,有機化合物 を含む物質・材料には適用できないので,低温・低圧の マイルドな条件下で合成・製造する安価なプロセスを開 発が求められる.そこで我々は,二次元ナノ材料の合成 によく用いられる液相剥離法(Liquid Exfoliation)を採用 し¹³⁾,液相剥離によって生成するナノシートをさらに自 己組織化(Self-Assembly)して大面積のフィルムやフォ イルを作る所謂LESAプロセスを開発した(図1)^{10.11)}.



図1 LESAプロセス^{10,11)}

先ず、TiS2単結晶粉末をヘキシルアミン(HA;CH3 (CH₂)₅NH₂;液体)に混ぜて乳鉢で粉砕混合すると, HA分子がTiS2層間にインターカレーションされて TiS₂HA_xの茶色粉末が生成する.このときの層間距離 (d値) は2.23 nmで, TiS₂の0.569 nmと比べて大きく 膨張している (図 2). この現象は "mechanical intercalation"または"mechanochemical intercalation"と呼 べるであろう. TiS₂HA_x粉末にn-メチルフォルムアミド (NMF; CH₃CONH₂;液体)を加えて超音波照射する と、TiS₂HA_x板状粒子が剥離してナノシートが多数生成 し、溶液が濃青色に着色する. 生成したナノシートの AFM像とTEM像を図3に示す. ナノシートはTiS₂ない しTiS₂HA_xからなると考えられ、平面方向の大きさは約 100 nm, 厚みは2 nm (TiS₂約3~4層) である. TEM 像及び電子線回折からはTiS2数層がc軸方向(層と垂直 方向)に規則的に積層していることが分かる.これをさ


図2 XRDパターン¹⁰;上から順に、出発TiS₂粉末、ヘキシルア
 ミンを機械的にインターカレートしたTiS₂HA_x粉末、自己組
 織的に形成したTiS₂HA_xNMF_yフォイル.



図3 液相剥離したナノシートのAFM像 (a)と高分解TEM像(b)¹⁰.

らに遠心分離すると、HAを含まない大きな粒子は沈殿 分離され、微細なナノシートは上澄み液中に分散して ネービーブルーに着色したコロイド溶液ができる.



- A: TiS₂_HA_sonication
- B: TiS2_NMF_sonication

C: TiS₂ HA NMF sonication

- D: TiS₂_HA grinding_NMF_sonication_centrifugation _supernatant
- 図4 LESAプロセスの各段階で得られる溶液のUV-可視吸収スペ クトル.

LESAプロセスの各段階で得られる溶液のUV-vis吸 収スペクトルを図4に示す. バルクTiS2は約620nmに $M_2^- - M_1^+$ 遷移に帰属される吸収ピークをもつ¹⁴⁾. TiS₂と HAを粉砕混合し超音波照射した試料A, TiS2粉末を NMF中に超音波分散した試料B,また試料AをNMF中 で超音波分散した試料Cは、すべて約600 nmに吸収バ ンドを示すのに対して、試料Cをさらに遠心分離して得 られる上澄液Dでは吸収ピークが約580 nmにシフトし て青色に呈色する. これは、試料A~Cではナノシート が生成していないか生成していてもサイズが大きいのに 対して、試料Dでは幅も厚みも小さいナノシートが生成 していて、量子サイズ効果によってバンドギャップが広 がるためブルーシフトが起こったものと解釈される¹⁵⁾. Bottom-up solution-phase synthesis 法で合成した TiS2ナ ノシート (500 nm×500 nm×4–6 nm) は 500 ~ 650 nm (1.91-2.25 eV) にブロードな吸収バンドを示すが、や はり $M_2^--M_1^+$ 遷移に対応すると解釈されている¹⁶⁾. 600 nm前後の吸収バンドはバンドギャップより上の高エネ ルギーバンド間の遷移によるという解釈がある一方¹⁷⁾ この吸収帯はM₂-M⁺遷移に対応するものではなく, Fermi準位下にある価電子帯(Ti₃₄-S₃₂混成)から上の伝 導帯(Ti_{3d(12s)})へのΣM方向のバンド間遷移に対応する という解釈もある¹⁸⁾.いずれにしても、青色に着色する のはTi³⁺の生成と直接関係はなく、TiS₂におけるバンド 間遷移による黄~黄緑色光(550~620 nm)の固有吸 収が起こる結果、補色である青色が観測されるためと考 えられる.

さらに、ネイビーブルーに着色したコロイド溶液を シャーレ等に移した後、100℃前後の温度で真空乾燥す ると、NMFが揮発除去されるのに伴ってナノシートが 自己集合し、シャーレの底全面に金属光沢をもつ茶色 フォイルが生成する. もちろん、シリコンやPETフィル ムなどの基板を浸しておけば、基板上に綺麗な薄膜が生 成する.

130℃で真空乾燥して得られたフォイルは、TiS₂単 層と有機分子層(HA + NMF)が交互積層した超 格子構造をもつナノシートが自己組織的に配向積層 した微細構造を示し、その表面はあまり平滑でないが金 属光沢を示す(表面粗さ~155 nm、膜厚~15 μ m)(図 5). その組成は¹H-NMR分析及び熱重量分析により TiS₂HA_{0.01}NMF_{0.03}と求まり、フォイルの形成過程で溶 媒のNMF分子がHAとともにTiS₂層間にインターカ レートされることが判明した.

4. TiS₂系無機有機複合超格子フォイルの物性

図6に、得られたフォイルの熱電物性を示す¹⁰⁾. 導電 率σは純TiS₂結晶より2倍弱高く、ゼーベック係数Sは 2倍強低い.これは、別途行ったHall係数測定から、 キャリア濃度の増加に起因していることが分かった.す なわち、電子供与体であるHAがTiS₂の層間にインター カレートされると、イオン化ポテンシャルが低下して窒 素原子がもつ孤立電子対が占めるHOMOレベルが高く なり、この電子がTiS₂層中のLUMOに相当する空の Ti_{3d}軌道へ電荷移動してキャリア濃度が上昇したのであ



図5 TiS₂HA_{*}NMF_yフォイル(左上)の表面粗さ像(右上),断面 SEM像(左下),断面高分解TEM像(右下)¹⁰.

る¹⁹⁾. この電荷移動はTi⁴⁺をTi³⁺に還元することに対応 しており, XPSスペクトルは, この電荷移動によりTi³⁺ が増加することを明瞭に示している.

パワーファクター *PF*はTiS₂結晶に比べて大幅に低下 してしまうが、それでも室温で230 μ Wm⁻¹K⁻²と高い値 を示す.n型有機熱電変換材料の*PF*が今のところ100 μ Wm⁻¹K⁻²以下の値しか得られていない中で、この値は 極めて高いと言える³⁾.一方、熱伝導率はインターカ レーションによって大幅に低下するが、その低下の程度 がパワーファクターの低下より大きいため*ZT*はTiS₂よ



図 6 TiS₂HA_{0.01}NMF_{0.003}フォイルの熱電特性¹⁰; (a) 導電率, (b) ゼーベック係数, (c) XPSスペクトル, (d) パワーファクター, (e) 熱伝導率, (f) 性能指数*ZT*.



図7 フォイルのフレキシビリティー試験¹⁰; (a) 応力--ひずみ曲線, (b) 電気抵抗の曲率依存性.

り高くなり, 室温でZT=0.09, 100℃でZT=0.12が得ら れた.

合成したフォイルは極めて柔らかくフレキシブルで ある.図7aに示す応力–ひずみ曲線は、次の3領域か らなる;(I)波状構造の平面化、(Ⅱ)伸展、(Ⅲ)塑性 変形.領域(I)では、図5の断面SEM像に見える波 状構造が、引っ張り応力により伸びて平面化する.こ の時の引張弾性率は21 MPaと低い、領域(Ⅱ)は、 TiS₂HA_{0.01}NMF_{0.003}(主にTiS₂層)のin-plane方向の伸展に対応するが、TiS₂自体の共有結合ネットワークが硬くて伸びにくいため引張弾性率は250 MPaと10倍強高くなる. 領域(III)では、ナノシート間で滑りが生じて破断の前に塑性変形する. 最終的な引張強度は8.0 MPa, 曲げ強度は1.59 GPaで、市販のグラファイトシート(引張強度4.0~5.2 MPa)²⁰⁾よりも若干丈夫で強いことが判明した.

フレキシビリティーの試験として、フォイルを曲げた 時の電気抵抗の変化を測定したところ、曲率半径3 mm までは抵抗はほぼ一定であった(図7b).一方、フレキ シブルp型有機熱電変換材料の代表格である PEDOT: PSS は曲率半径が5 mm以下になると抵抗が急激に増加 する²¹⁾.したがって、両者を組み合せて PET やポリイミ ド等のフレキシブル基板上に形成したπ型薄膜モジュー ルは曲率半径5 mm以上の曲面構造を持つことが可能で あり、従来の構造とは全く異なるデバイス・モジュール の設計を可能にしてくれる.

5. フレキシブル熱電モジュール

LESA プロセスにより PET フィルム基板上に形成した n型TiS₂HA_xNMF_y薄膜と, p型PEDOT:PSS 薄膜を組み 合せた π 型薄膜モジュール (5 legs) のプロトタイプを 試作した¹¹⁾. 図8に示す通り,モジュールはフレキシブ ルで,最大出力密度は温度差10Kで0.05W/m²,70K で2.5W/m²と良好な値を示した.これまでに報告され たp型PEDOT:PSSのみのユニレッグモジュールと比べ て1~2桁も大きな最大出力密度であることが分かる (表1).p型CNT/ポリスチレン複合体よりも2桁大き い.また,Sunらのp及びn型導電性ポリマーを組み合



図8 p型PEDOT: PSS | n型TiS₂HA, NMF, のペア5対からなるフレキシブルπ型薄膜モジュールの熱電発電特性¹¹⁾.

フレキシブル熱電モジュール	最大出力密度	温度差	文 献			
PEDOT:PSS (p)/	2.5 W/m ²	$\Delta T = 70 \text{ K}$	Def 11, I Mater Cham A (2017			
$TiS_2HA_xNMF_y$ (n) 5 legs	0.05 W/m ²	$\Delta T = 10 \text{ K}$	Kel. 11: J. Maler. Chem. A (2017			
PEDOT:PSS (p)	$2.4 \times 10^{-4} \text{ W/m}^2$	$\Delta T = 10 \text{ K}$	Ref. 7: Nat. Mater. (2011)			
PEDOT:PSS (p)	$\sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ W/m}^2$	$\Delta T = 50 \text{ K}$	Ref. 7: <i>RSC Adv.</i> (2014)			
CNT - Delveturane (n)	$5.5 \times 10^{-2} \text{ W/m}^2$	$\Delta T = 70 \text{ K}$	Def 7. Appl Phys Lett (2012)			
CN1 · Polystylene (p)	$1.0 \times 10^{-3} \text{ W/m}^2$	$\Delta T = 10 \text{ K}$	Rel. 7. Appl. Phys. Lett. (2013)			
$Poly(Cu_x(Cu-ett)) (p)/$	$2.0 \times 10^{-3} \text{ W/m}^2$	$\Delta T = 10 \text{ K}$	Ref. 22: Adv. Mater. (2012)			
$Poly(Na_x(Ni\text{-}ett)) \ (n) * 35 \ legs$	$1.2 \times 10^{-2} \text{ W/m}^2$	$\Delta T = 30 \text{ K}$				

表1 フレキシブル執電モジュールの性能比較¹¹⁾

*ettは1,1,2,2-ethenetetrathiolate:poly(A_x(M-ett))の構造式: 「S~~~S、

せたπ型モジュール (35 legs) に比べても, やはり1桁 以上大きい²²⁾. 今回試作した熱電モジュールは, 電極, 接触抵抗, 各素子の寸法・形状などの点でオプティマイ ズされたものではないが, フレキシブルモジュールとし ては世界最高性能を有している. 一方, 各素子の熱電特 性と発電出力特性の実測値から見積もられるモジュール の有効熱電変換効率は温度差のほぼ2乗に比例して増加 するが²³⁾, 今のところΔ*T*=70 Kで変換効率0.2% と低い 値に甘んじている. これは, ひとえに素子の*ZT*が低い ことに起因している.

LESA プロセスで合成されるフォイルや薄膜は,多数 のナノシートが溶液中で自己組織化してできているた め、様々な欠陥や組成・構造の乱れを内包している.そ のため、単結晶にインターカレートしてできる比較的高 品質の板状結晶に比べて,TiS2層自体の配列構造におけ る不規則性や乱れの程度が大きく、キャリアの二次元閉 じ込め効果や移動度が制限されて低*ZT*になると思われ る.種々の実用に供していくためにはさらに高い*ZT*が 求められるが、この問題を克服するためには更に新たな 戦略が必要になろう.

6.まとめ

現在コマーシャルベースで製造されているビスマステ ルル系モジュールは硬くて曲がらないフラットなもので あるため、複雑形状を持つ熱源への適用には自ずと限界 がある.新しいモジュール構造による高効率化の提案も あるが、これにも適用範囲に制限があるのはやむを得な い²⁴⁾.それでも以前から、硬い無機・金属材料を微粒子 や微小面積の薄膜にしてプラスティック、布、包帯等の フレキシブル基板に搭載し、基板のフレキシビリティー に頼る形でのモジュール開発も行われてきた²⁵⁾.しかし ながら、コスト、重量、有害性等々の問題から広く応用 されるまでには至っていない.本研究で開発したフレキ シブル熱電変換デバイスは、地殻に豊富に存在する無害 な元素からできており、しかも高温・高圧を必要としな い溶液プロセスで作製できるため、低コスト、軽量、無 害なデバイスとして今後様々なエネルギーハーベスティ ングやペルチエ冷却への応用が期待される.

謝 辞

本研究は、清華大学の万 春磊助理教授、南京工業大 学の王 一峰教授、ニューサウスウェールズ大学のProf. Sean Li, 産業技術総合研究所の申ウソクGリーダー、石 田敬雄Gリーダー、Dr. Q. Wei,山本 淳Gリーダー、豊 田中研の木本康司氏、大砂 哲氏、鈴木教友氏、高橋直 子氏、松岡世里子氏らの協力を得て行われました.ここ に記して感謝いたします.また、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 16K05947の助成を受けています.

文 献

- 1st International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016), January 16-18, 2016, Kyoto, Japan.
- M. Culebras, C. M. Gomez and A. Cantarero, *Materials*, 7 (2014) 6701-6732.
- J. H. Bahk, A. Shakouri *et al.*, J. Mater. Chem. C, 3 (2015) 10362-10374.
- C. Wan, K. Koumoto *et al.*, *Nature Mater.*, **14** (2015) 622-627.
- 5) B. Zhang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2 (2010) 3170-3178.
- Y. Nonoguchi, T. Kawai *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 3021-3028 (2016).
- H. Yan and N. Toshima, *Chem. Lett.*, **28** (1999) 1217; O. Bubnova *et al.*, *Nature Mater.*, **10** (2011) 429-433; K. Suemori, S. Hoshino and T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013) 153902; Q. Wei, T. Ishida *et al.*, *Adv. Mater.*, **25** (2013) 2831; Q. Wei, T. Ishida *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **7** (2014) 031601; Q. Wei, T. Ishida *et al.*, *RSC Adv.* (2014); N. Toshima *et al.*, *Adv. Mater.*, **27** (2015) 2246-2251.
- 8) O. Bubnova et al., Nature Mater., 13 (2014) 190-194.

- E. J. Bae, Y. H. Kang, K. S. Jang and S. Y. Cho, *Sci. Rep.* 2016 6: 18805 DOI: 10.1038/srep18805; Karlsruhe Institute of Technology, http://www.otego.de
- C. Wan, R. Tian, K. Koumoto *et al.*, *Nano Energy*, **30** (2016) 840-845.
- R. Tian, C. L. Wan, K. Koumoto *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 564-570.
- C. L. Wan, R. G. Yang, K. Koumoto *et al.*, *Nano Lett.*, 15 (2015) 6302-6308.
- 13) V. Nicolosi et al., Science, **340** (2013) 1226419.
- H. W. Myron and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 9 (1974) 481-486.
- T. P. Nguyen *et al.*, J. Phys. Chem. C, **120** (2016) 3929-3935.
- V. V. Plashnista et al., J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 1554-1558.

- 17) D. Rossi et al., J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 12568-12573.
- 18) A. H. Reshak and S. Auluck, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 245113-245120.
- A. R. Beal and W. Y. Liang, *Philos. Mag.*, 27 (1973) 1397-1416.
- 20) http://www.hpmsgraphite.com/graphitefoil/html
- C. K. Cho et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95 (2011) 3269-3275.
- 22) Y. Sun, D. Zhu et al., Adv. Mater., 24 (2012) 932-937.
- 23) M. Telkes, J. Appl. Phys., 25 (1954) 765-777.
- 24) A. Sakai, T. Kanno *et al.*, *Sci. Rep.*, 2014 DOI: 10.1038/ srep06089.
- 25) S. J. Kim et al., Energy Environ. Sci., 7 (2014) 1959-1965.

光・スピン・電荷の相乗効果による鉄混合原子価錯体の 電荷移動相転移および磁性制御

小島憲道*

Control of the Charge Transfer Phase Transition and Magnetism for Mixed-Valence Iron Complexes by the Synergetic Effect of Photon, Spin and Charge



7 T D

*小島憲道

Norimichi KOJIMA*

Assembled organic-inorganic hybrid system has a possibility to exhibit multifunctional properties as a whole system through the interaction between individual components. From this viewpoint, we have developed a ferromagnetic organic-inorganic hybrid system, $A[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ ($A = (n-C_nH_{2n+1})_4N$, spiropyran; dto = $C_2O_2S_2$), and investigated their multifunctional properties coupled with spin, charge and photon. In $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$, a charge transfer phase transition (CTPT) takes place at 122.4 K and 142.8 K for n = 3 and 4, respectively, where a thermally induced charge transfer occurs reversibly between the Fe^{II} and Fe^{III} sites. The CTPT and the ferromagnetic phase transition strongly depend on the honeycomb ring size in $[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]_{\infty}$. The increase of cation size expands the honeycomb ring, which stabilizes and destabilizes the HTP with $Fe^{II} (t_{2g}^4 e_g^2 : S = 2)$ and $Fe^{III} (t_{2g}^5 : S = 1/2)$ and LTP with $Fe^{II} (t_{2g}^6 : S = 0)$ and $Fe^{III} (t_{2g}^2 e_g^2 : S = 5/2)$, respectively. In order to control the ferromagnetic properties and the CTPT by means of photo-irradiation, we synthesized a photo-responsive organic-inorganic hybrid system, (SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3] (SP = spiropyran; R = CH_3 (Me), C_2H_5 (Et), C_3H_7 (Pr)), and found that this system undergoes the photo-isomerization of SP-R reversibly in solid state, and the photo-isomerization of SP-Me by UV light irradiation partially induces the CTPT from LTP to HTP on the two-dimensional [Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3] layer and the change of T_c from 5 K to 22 K.

1. はじめに

配位子場がスピンクロスオーバー領域にある混合原子 価錯体では、系全体の自由エネルギーが最も安定になる ようにスピンと電荷が連動して起こる新しい型の相転移 現象が期待される¹⁾.実際,強磁性を示す鉄混合原子価 錯体 $(n-C_nH_{2n+1})_{d}$ N「Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (dto=C₂O₂S₂) におい て室温から温度を下げてゆくと、この物質が絶縁体であ るにも係わらず電子がFe^{II}からFe^{III}に一斉に集団移動す る電荷移動相転移を起こす¹⁻⁴⁾.また, [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]錯 体における電荷移動相転移および強磁性転移は対イオン のサイズに著しく依存することから, 対イオンの光異性 化反応を媒介として「Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]_∞のサイズを光で制 御することにより[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]_∞の強磁性およびFe^{II}-Fe^{III}間の電荷移動を制御することを目指し、光応答性有 機·無機複合錯体(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](SP=spiropyran; $R=CH_3$ (Me), C_2H_5 (Et), C_3H_7 (Pr))の開発を行った⁵⁻⁷⁾. この系では、「Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の層間に挿入したSP-Rが

固体状態で可逆的に光異性化を示すことを明らかにし た、また、光異性化分子であるスピロピランを対イオン として導入した光応答性有機・無機複合錯体 (SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (SP=spiropyran) において, 紫外光を 照射することにより, SP-Meの光異性化を媒介として [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層で電荷移動相転移が起こることをメス バウアー分光により明らかにすることができた⁸⁾. 強磁 性転移の振舞いはSPの置換基Rに著しく依存し, R=Me およびR=Etでは2段階の強磁性転移を示すが、R=Pr では1段階の強磁性転移を示す.この原因を探るため, P=7.3 GPaにおける磁化率および磁化の温度依存性を調 べたところ, R=Etでは電荷移動相転移を反映したヒス テリシスが磁化率に現れた.また,圧力の増大とともに $T_{\rm C}=25$ K, $T_{\rm C}=8$ Kを反映した磁化が減少し,新たに $T_{\rm C}$ =6.5 Kの強磁性相が現れた.このことから、常圧にお けるR=Etの2段階の強磁性相転移は高温相に起因する ものであり、高圧下で現れたTc=6.5 Kの強磁性転移が 低温相に起因するものであることが分かった.一方, R =Prでは圧力の増大とともにT_C=11Kを反映した磁化が 減少し,新たにTc=6.5 Kの強磁性相が現れた.このこ

²⁰¹⁷年3月7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

とから、常圧における11 Kの強磁性相転移は高温相に 起因するものであり、高圧下で現れた6.5 Kの強磁性転 移が低温相に起因するものであることが分かった.ここ では(SP-R) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]を対象に、層間に挿入したス ピロピラン分子(SP-R)の光異性化が [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の 電荷移動相転移および強磁性転移に及ぼす効果を報告す る.

A[Fe^{ll}Fe^{lll}(dto)₃] (A=(n-C_nH_{2n+1})₄N, (n-C_mH_{2m+1})₃ (n-C_nH_{2n+1}) N) における電荷移動相転移

 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]は非対称な配位子(dto)$ がFe^{II}とFe^{III}を交互に架橋し、二次元蜂の巣構造をとっている⁹⁾.Fe^{III}サイトは6個の硫黄原子に取り囲まれ低スピン状態(LS:S=1/2)をとり、Fe^{II}サイトは6個の酸素原子で取り囲まれ高スピン状態(HS:S=2)をとっ $ている.[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]層はカチオン層<math>(n-C_nH_{2n+1})_4N^+$ をはさんで交互に積層しており、 $(n-C_nH_{2n+1})_4N^+$ の一つ のアルキル鎖はFeとdtoで形成された六角形の穴を貫 いている⁹⁾.Fig.1は200K,77Kおよび4Kにおける $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^IIFe^{III}(dto)_3](n=3-6) の⁵⁷Feメスバウ$ アースペクトルの変化を示したものである^{5,10)}.室温における⁵⁷Feメスバウアースペクトルは、6個の硫黄原子が配位したFe^{III}サイトのLS状態(S=1/2),6個の酸素原子が配位したFe^{III}サイトのHS状態(S=2)として帰 属することができる.ところが、n=3,4においては200 Kから77Kの間でスペクトルが大きく変化している. 77 Kで新たに出現したスペクトルは、LS状態 (S=0) の Fe^{II} サイトとHS状態 (S=5/2)の Fe^{III} サイトとして帰 属することができる.即ち.n=3,4の錯体は室温では. Fe^{II} はHS状態 (S=2), Fe^{III} はLS状態 (S=1/2) をとる が. 200 Kから77 Kの間でFe^{II}からFe^{III}へ電子が集団で 移動し、低温側では Fe^{II} はLS状態 (S=0)、 Fe^{III} はHS状 態 (S=5/2) をとることがわかる. この現象が起こる原 因は、高温相と低温相のギブスエネルギー(G=H-TS) が非常に近いところにあり、高温相(T>120 K)におい てFe^{II}のt_b,軌道にある下向きスピンの電子が隣のFe^{III}の t₂, 軌道に移れば低温相(T<120 K)になる.熱容量の解 析で見積もられた電荷移動相転移 (charge transfer phase transition: CTPT) におけるエンタルピー変化およびエ ントロピー変化の値をTable 1 に示す⁵⁾. 電荷移動相転

Table 1. Enthalpy and entropy changes (ΔH and ΔS) at the charge transfer phase transition (T_{CT}) for (n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (n = 3 and 4) obtained by heat capacity measurement.

$(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$	n=3	n=4
Charge-transfer phase transition $(T_{\rm CT})$	122.4 K	142.8 K
ΔH	1.11 kJ mol ⁻¹	888 Jmol^{-1}
ΔS	$9.03 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$6.64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



Fig. 1. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra for $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$ (n = 3–6) at 200 K, 77 K and 4 K. A: Fe^{III} (S = 1/2), B: Fe^{II} (S = 2), C: Fe^{III} (S = 0), D: Fe^{III} (S = 5/2).



Fig. 2. (a) Mixing ratio between LTP and HTP at 77 K for (n-C_mH_{2m+1})₃(n-C_nH_{2n+1})N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] by means of ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. Black and white areas are the LTP and HTP fractions, respectively.
(b) Relation between the LTP fraction at 77 K and the cell parameter (a) of [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] at room temperature.

移に伴うスピンエントロピー変化は $\Delta S(spin) = Rln$ (10/6)=4.25 JK⁻¹mol⁻¹であり、この値は電荷移動相転 移に伴うエントロピー変化の47%に相当することから、 電荷移動相転移の駆動力は高温相と低温相の間のスピン エントロピーの差によるものと見なすことができる.

ところが、n=5,6では室温から4Kまで高温相が安定 相であることがFig.1の⁵⁷Feメスバウアースペクトルか らわかる.このように、($n-C_nH_{2n+1}$)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]に おける電荷移動相転移は対イオンのサイズに著しく依存 する.磁性に関しては、n=3-6のすべての物質におい て強磁性が発現し、それぞれの転移温度は T_c =7K、7 K(&13 K)、19 K、25 Kである³⁾. Fig.1における4 K のスペクトルで明らかなように、n=3,4ではそれぞれ 122.4 Kおよび142.8 Kで電荷移動相転移が起こり、低 温相のスピン配置(Fe^{II}:S=0, Fe^{III}:S=5/2)で強磁性 が発現するが、n=5,6では常圧下で電荷移動相転移が起 こらず、n=3,4の高温相に相当するスピン配置(Fe^{II}:S =2, Fe^{III}:S=1/2)で強磁性が発現する.

[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における電荷移動相転移を引き起こす 要因を詳細に調べるため、[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の層内距離 (蜂巣構造のサイズ)と層間距離を独立に制御するため一 軸性カチオン(n-C_mH_{2m+1})₃(n-C_nH_{2n+1})N⁺を[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] の層間に挿入した系(n-C_mH_{2m+1})₃(n-C_nH_{2n+1})N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] を合成し、結晶構造解析およびメスバウアー分光 測定を行った⁵⁾. その結果をFig.2に示す. Fig.2(b)か ら明らかなように、[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における蜂巣格子の サイズ (a)と低温相の割合には密接な比例関係があり、 蜂巣格子が膨張するにつれて低温相が不安定化し、高温 相が安定化していることが分かる.

3. (SP-R) [Fe["]Fe["](dto)₃] (SP=spiropyran; R=Me, Et, Pr) における電荷移動相転移と光制御

これまで述べてきたように[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] 錯体におけ る電荷移動相転移および強磁性転移は対イオンのサイズ に著しく依存する. そこで対カチオンとして光異性化分 子を導入することができ,固体状態で光異性化反応が起 こることができれば,対イオンの光異性化反応を媒介と して[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]_∞のサイズを光で制御することによ り[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]_∞の強磁性,ひいてはFe^{II}-Fe^{III}間の電荷 移動を制御することが可能となる. この分子設計に基づ き,光応答性有機・無機複合錯体(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (SP=spiropyran; R=CH₃(Me), C₂H₅(Et), C₃H₇(Pr)) を合成した⁷⁾. Fig.3は光応答性有機・無機複合錯体 (SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の構成要素であるスピロピラン (spiropyran) および[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の構造を示したもの である.

 $(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$



Fig. 3. Schematic representation of spiropyran and $[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$

Fig.4は(SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]をKBrで希釈したペ レットの70 KにおけるUV-vis吸収スペクトルとその光 誘起効果を示したものである⁶⁾. 350 nmに現れる吸収ス ペクトルはSP-Meの閉環体 (spiropyran型) における π - π *遷移に帰属され, 550 nm付近に現れる吸収スペク



Fig. 4. UV-vis absorption change of (SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] in KBr pellet for (a) UV irradiation and (b) visible-light irradiation at 70 K. UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm, 40 mW cm⁻²) was carried out at first. After the absorption spectra were saturated, visible-light irradiation (white light, 600 mW cm⁻²) was carried out.

トルはSP-Meの開環体 (merocyanine型) における π - π * 遷移に帰属される. 70 Kにおいて, (SP-Me) [Fe^{II}Fe^{II} (dto)₃]をKBrで希釈したペレットに350 nmの紫外光を 40 mW cm⁻²の強度で照射すると開環体のπ-π* 遷移に帰 属される吸収スペクトルが550 nm~600 nm付近に現わ れ,照射時間とともに成長し、飽和する.開環体のπ-π* 遷移に帰属される吸収スペクトルが飽和した後、白色光 を600 mW cm⁻²の強度で照射すると,開環体のπ-π*遷 移に帰属される吸収スペクトルは減少し、消失する. す なわち、[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の層間に挿入したSP-Meは固体 状態で可逆的に光異性化を示すことが分かった. 開環体 のπ-π*遷移に帰属される吸収スペクトルは2本に分裂し ているが、610 nm付近に現れる長波長側の吸収スペク トルは開環体のJ-会合体に帰属するものと考えられる. 一般にSPの開環体は不安定で室温では閉環体に戻るが, 開環体がJ-会合体を形成すると、寿命が10⁴程度長くな ることが知られている¹¹⁾. (SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] で は、紫外線照射により生成されたSP-Meが室温で1か月

放置しても安定であるのは開環体のJ-会合体形成に因る ものと思われる.

Fig.5は(SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における紫外光照射 前後の磁化の温度依存性を示したものである. この系で は、紫外光照射前はT_{CT}~90 Kで電荷移動相転移が起き、 T_{CT} 以下で高温相と低温相の2相が共存し、 T_{C} (HTP)= 22 K, T_C(LTP)=5 Kで2段階の強磁性転移が起こる. ところが、SP閉環体のπ-π* 遷移に相当する 350 nm の紫 外光を照射して行くと低温相由来の強磁性相(T_C=5 K) の割合が減少してゆき、紫外光を4時間照射すると低温 相がほぼ消滅する.また、低温相の減少に伴って高温相 の割合が増加するため、高温相由来の強磁性相(T_C=22 K)の磁化が増大している.このことは、SP-Meの光異 性化に伴う結晶格子の膨張が高温相を安定化させた解釈 される.また同様の傾向は70Kにおける紫外光照射で も観測された. これは, 低温相の(SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] に紫外光を照射したことで、SP-Meの光異性化を引き金 としてFe^{II}からFe^{III}への電子の集団移動が発現し、その 結果高温相が生じた(光異性化誘起電荷移動相転移)と 考えられる.

これを証明するため(SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における ⁵⁷Feメスバウアースペクトルの光照射効果の測定を行っ た. Fig.6(a) に(SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における紫外光 照射前の⁵⁷Feメスバウアースペクトルを示す⁸⁾.6Kに おける紫外光照射前の⁵⁷Feメスバウアースペクトルに は、高温相に由来するFe^{III} (*S*=1/2) およびFe^{II} (*S*=2) のスペクトルに加えて,低温相に由来する内部磁場に よって6本に分裂したFe^Ⅲ(S=5/2)のスペクトルと非 磁性で内部磁場のないFe^{II}(S=0)のスペクトルが現れ ている. Fig.6(b) は(SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] における 紫外光照射後の⁵⁷Feメスバウアースペクトルである.強 磁性相である6Kにおけるスペクトルには、内部磁場に よって6本に分裂したFe^{III}(S=5/2)のスペクトルと非磁 性で内部磁場のないFe^{II}(S=0)のスペクトルが消失して いる⁸⁾. (SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における紫外光照射は 300 Kで行ったものであるが、電荷移動相転移を起こし て低温相が出現した状態で紫外光を照射した場合にも紫 外光照射時間とともに低温相の成分が減少し、かわりに 高温相の成分が増大することが確かめられている. この ことは、電荷移動相転移よりも低温で紫外光を照射する と, SP-Meの光異性化に伴う結晶格子の膨張が低温相を 不安定化させ、これがFe^{II}からFe^{III}への電子の集団移動 を引き起こし、その結果低温相が消滅したものと考えら れる.

以上のように、光異性化分子であるスピロピランを対 イオンとして導入した光応答性有機機・無機複合錯体 (SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]において、(SP-Me) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] に紫外光を照射することにより、SPの光異性化を媒介



Fig. 5. Temperature dependence of the magnetization for (SP-Me)[Fe^{II}Fe^{II}(dto)₃] before and after the UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm, 40 mW cm⁻²) for 4 h at room temperature. FCM: field cooled magnetization, RM: remnant magnetization, ZFCM: zero-field cooled magnetization.



Fig. 6. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of (SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] at 6 K before and after UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm, 40 mW cm⁻²) for 3 h at 300 K.

として[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層で電荷移動相転移が起こること をメスバウアー分光法により証明することができた.こ れをさらに展開させるため、下記に示すSP-R (R=Me, Et, Pr)を[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の層間に挿入した光応答性有 機・無機複合錯体(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]を合成し、その 磁化率および磁化の温度依存性を調べた.



Scheme 1. Molecular structure of SP-R (R = Me, Et, Pr).

Fig.7 は(SP-R) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (R=Me, Et, Pr)をKBr で希釈したペレットの300 KにおけるUV-vis吸収スペ クトルとその光誘起効果を示したものである. 350 nm に現れる吸収スペクトルはSP-Meの閉環体 (spiropyran 型) における π - π * 遷移に帰属され, 550 nm付近に現れ る吸収スペクトルはSP-Meの開環体 (merocyanine型) に おける π - π * 遷移に帰属される. 300 Kにおいて, (SP-R) [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]をKBrで希釈したペレットに350 nmの 紫外光を照射すると開環体の π - π * 遷移に帰属される吸 収スペクトルが550 nm ~ 600 nm付近に現われ, 照射時



Fig. 7. UV-vis absorption change of $(SP-R)[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3](R = Me, Et, Pr)$ in KBr pellet for UV irradiation ($\lambda = 350$ nm) and visible-light irradiation ($\lambda = 550$ nm) at 300 K. UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm) was carried out at first. After the absorption spectra were saturated, visible-light irradiation ($\lambda = 550$ nm) was carried out.

間とともに成長し、飽和する.開環体の π - π * 遷移に帰属 される吸収スペクトルが飽和した後、550 nmの可視光 を照射すると、開環体の π - π * 遷移に帰属される吸収ス ペクトルは減少し、消失する.すなわち、[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] の層間に挿入した SP-R は固体状態で可逆的に光異性化 を示すことが分かった.

Fig.8に(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](R=Me, Et, Pr)の磁化 の温度依存性を示す.Fig.8から明らかなように,強磁性 転移の振舞いはSPの置換基Rに著しく依存し,R=Me およびR=Etでは2段階の強磁性転移を示す.一方,R= Prでは1段階の強磁性転移を示す.磁化率の挙動を調べ てみると、R=Meでは電荷移動相転移に伴うヒステリ シスが磁化率の温度変化に現れるのに対し、R=Etでは ヒステリシスが現れない.1段階の強磁性転移を示すR =Prにおいても磁化率にヒステリシスは現れない.この 原因を探るため、P=7.3 GPaにおける磁化率および磁化 の温度依存性を調べたところ、R=Etでは電荷移動相転 移を反映したヒステリシスが磁化率に現れた.また、圧 力の増大とともに $T_c=25$ K、 $T_c=8$ Kを反映した磁化が 減少し、新たに6.5 KにZFCMの極大を持つ強磁性相が



Fig. 8. Temperature dependence of the magnetization for $(SP-R)[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$ (R = Me, Et, Pr) synthesized by MeOH/H₂O. FCM: field cooled magnetization, RM: remnant magnetization, ZFCM: zero-field cooled magnetization.



Fig. 9. Temperature dependence of the magnetization for $(SP-Et)[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_{3}]$ at various applied pressures.



Fig. 10. Temperature dependence of the magnetization for $(SP-Pr)[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$ at various applied pressures.

現れた (Fig.9). このことから、常圧におけるR=Etの2 段階の強磁性相転移は高温相に起因するものであり、高 圧下で現れた6.5 Kの強磁性転移が低温相に起因するも のであることが分かった.一方、R=Prでは圧力の増大 とともに T_c =11 Kを反映した磁化が減少し、新たに6.5 KにZFCMの極大を持つ強磁性相が現れた (Fig.10). このことから、常圧における11 Kの強磁性相転移は高 温相に起因するものであり、高圧下で現れた6.5 Kの強 磁性転移が低温相に起因するものであることが分かっ た. (SP-R) [Fe^{II}Fe^{III} (dto)₃]における強磁性転移および電 荷移動相転移がSPの置換基Rに著しく依存し、また合 成時の溶媒に対しても依存することを解明するには単結 晶の合成と単結晶X線構造解析が必要であり、今後の課 題である.

4.まとめ

配位子場がスピンクロスオーバー領域にある混合原子 価錯体では、系全体の自由エネルギーが最も安定になる ようにスピンと電荷が連動して起こる新しい型の相転移 現象が期待される.実際、強磁性を示す鉄混合原子価錯 体 $(n-C_nH_{2n+1})_4N$ [Fe^{II}Fe^{II}(dto)₃]において室温から温度を 下げてゆくと、この物質が絶縁体であるにも係わらず電 子がFe^{II}からFe^{III}に一斉に集団移動する電荷移動相転移

を起こす. また, [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] 錯体における電荷移動 相転移および強磁性転移は対イオンのサイズに著しく依 存する.本研究では、対イオンの光異性化反応を媒介と して[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]。のサイズを光で制御することによ り[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]。の強磁性およびFe^I-Fe^{II}間の電荷移動 を制御することを目指し、光応答性有機・無機複合錯体 $(SP-R) [Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3] (SP=spiropyran; R=CH_3 (Me),$ C₂H₅(Et), C₃H₇(Pr))の開発を行った.この系では、 [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の層間に挿入したSP-Rが固体状態で可 逆的に光異性化を示すことを明らかにした. また, 光異 性化分子であるスピロピランを対イオンとして導入した 光応答性有機・無機複合錯体(SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (SP=spiropyran) において、紫外光を照射することに より, SP-Meの光異性化を媒介として[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層 で電荷移動相転移が起こることをメスバウアー分光によ り明らかにすることができた. 強磁性転移の振舞いは SPの置換基Rに著しく依存し、R=MeおよびR=Etで は2段階の強磁性転移を示すが、R=Prでは1段階の強 磁性転移を示す. この原因を探るため、P=7.3 GPaにお ける磁化率および磁化の温度依存性を調べたところ、R =Etでは電荷移動相転移を反映したヒステリシスが磁化 率に現れた. また, 圧力の増大とともにT_C=25 K, T_C= 8Kを反映した磁化が減少し、新たに6.5KにZFCMの

極大を持つ強磁性相が現れた.このことから,常圧にお けるR=Etの2段階の強磁性相転移は高温相に起因する ものであり,高圧下で現れた6.5Kの強磁性転移が低温 相に起因するものであることが分かった.一方,R=Pr では圧力の増大とともに $T_c=11$ Kを反映した磁化が減 少し,新たに6.5KにZFCMの極大を持つ強磁性相が現 れた.このことから,常圧における11Kの強磁性相転 移は高温相に起因するものであり,高圧下で現れた6.5Kの強磁性転移が低温相に起因するものであることが分 かった.以上のように,(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における 強磁性転移および電荷移動相転移がSPの置換基Rに著 しく依存し,また合成時の溶媒に対しても著しく依存す ることが判明したが,そのメカニズムを解明するには単 結晶の合成と単結晶X線構造解析が必要であり,現在進 行中である.

謝辞 本研究成果は、吉田順哉博士(東京大学物性研 究所), 岡澤厚博士(東京大学大学院総合文化研究科), 榎本真哉博士(東京理科大学大学院理学研究科), 木田 紀行博士(三菱化学)との共同研究によるものであり, ここに感謝を申し上げます. なお本研究では, JSPS科 研費16K05421の助成を受けています.

参考文献

- T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima and M. Sorai, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 40 (2001) 4716.
- N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **120** (2001) 165.
- M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006) 1198.
- N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida and K. Kagesawa, Materials, 3 (2010) 3141.
- N. Kojima, M. Itoi and Y. Miyazaki, *Current Inorg. Chem.*, 4 (2014) 85.
- N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Okubo, M. Itoi, M. Enomoto, K. Kato, M. Takata and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 212.
- 7) J. Yoshida, Master Thesis (The University of Tokyo, 2013)
- N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Enomoto, M. Itoi and N. Kojima, *Polyhedron*, 28 (2009) 1694.
- M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko and J. Yamaura, *Solid State Commun.*, **130** (2004) 415.
- N. Kojima, N. Kida, A. Okazawa and M. Enomoto, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, 35 (2012) 154.
- J. Hibino, T. Hashida and M. Suzuki, in "Photo-reactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory," ed. M. Irie (Elsevier, 1994), pp.25-53.

ギャップレス物質における発光現象

末 元 徹*

Luminescence in gapless materials

Tohru SUEMOTO*

*末元 徹 フェロー

Luminescence provides versatile tools for investigating electronic states in molecules and solids, and also for chemical analysis or medical inspection, because it can be detected at a high sensitivity. Traditionally, the light emission phenomena have been studied in insulators and semiconductors, which have energy gaps, because one can expect efficient luminescence due to radiative recombination of electrons and holes. In contrast, in the materials, which do not have energy gaps, such as metals and semimetals, the luminescence phenomena have been seldom studied. Owing to the femtosecond time resolved spectroscopy technique, it became possible to observe a luminescence with a very short lifetime in materials, where the time integrated luminescence intensity is very low due to efficient non-radiative relaxation of the excited states. In the first part of this report, study on the steady state luminescence in gapless materials such as noble metals is briefly reviewed. In the second part, some of our recent researches with femtosecond spectroscopy in graphite, bismuth and a topological insulator are introduced. In the last part of this report, design concept and construction of a compact femtosecond luminescence measurement system based on a mode-locked Yb fiber laser is described.

1. はじめに

光による計測法は分子や固体の電子状態を調べる上で 非常に有効な方法であり,量子力学の創生期以来,物理 測定において重要な位置を占めている.最も基本的な測 定は電子の基底状態から励起状態への遷移を見る光吸収 と反射スペクトルの測定であろう.これにより電子のエ ネルギーダイヤグラム,固体ではバンド構造などの情報 が得られる.またスペクトルの形状から化学物質の同 定,吸光度の測定から物質の定量を行なうことができる.

吸収と逆の過程, すなわち物質から光が放射される現 象も物質の研究手段として重要である.発光は非常に高 感度で測定できるため, 微量の不純物の検出, 生体にお ける特定物質の検出にも有効であり, 標識となる発光分 子を利用することで, 医療の現場でも幅広く用いられて いる. また, 発光という機能はLED照明やテレビなど の他, レーザー光源として, 光通信, 光記憶装置, 微細 加工など身近なところでも幅広く利用されている.

ギャップレス物質における発光現象 金属における発光現象

ー般に、物質が効率よく発光するためには、図1(a) に示すようにエネルギーギャップ(禁止帯)の存在が必 要である.物質に、波長の短い光を照射したり、電気的

```
2017年2月15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:物性光科学,超高速分光
```

刺激により励起電子状態を作り出すと、電子は伝導体の 底に、ホールは価電子帯の頂上に溜まり込み、それらが 再結合するときに光が放出される(励起子や局在中心を 経由することもあるが、考え方はほとんど同じである). 再結合の過程として、光の放射を伴わない無輻射過程も



図1 半導体 (a), 金属 (b), 半金属 (c), ディラック電子系 (d) における発光過程. 青矢印は吸収過程, 赤矢印は発光過程, 赤破線矢印は高温の

同天中は吸収過程,小天中は光光過程,小飯粽天中は高温の 電子からの過渡的な発光(ホットルミネッセンス)を表す. 黒破線はバンド分散の一部を模式的に示したものである. 存在するので,その競合によって発光の効率が決まる. したがって実用的な発光材料ではいかにして無輻射再結 合の確率を小さくするかが重要なポイントになる.

一方,金属や半金属(図1(b),(c))などエネルギー ギャップが存在しない物質では,励起電子は光を介さな くてもフォノンなどエネルギーの小さな素励起に直接に エネルギーを渡して徐々に基底状態に近づいて行くこと ができるので,無輻射緩和が非常に効率よく起こる.し たがって,一般に発光は非常に弱く,発光現象の研究対 象として取り上げられることが少なかった.しかし,全 く発光しないというわけではなく,金など貴金属からの 発光が1960年代から知られている¹⁾.

図2(a) にMooradianの論文から引用した金属の発光 スペクトルを示す. 波長488 nmのAr レーザー励起の下 で、Auでは緑から赤にかけて可視発光が見えている. Cuでは600 nm付近に発光ピークがある. これらの発光 は、図2(b) に示すように光励起によってdバンドに作 られたホールに、フェルミ面近傍の電子が落ち込むこと によって生じると考えられている. dバンドホールの寿 命は非常に短いので、発光の寿命は短く、したがって 「時間積算発光強度」は非常に微弱である. 金属では無 輻射緩和が大きい上に、伝導電子による遮蔽効果のため に、結晶の外で観測される発光は更に弱くなり、金にお ける発光量子効率は10⁻¹⁰程度と推定されている¹⁾.金属 の発光はこの報告の後もほとんど注目されることがな く、十数年後に、やや系統的な仕事として現れたのが Boydらによる研究²⁾である. 彼らはAu, Ag, Cuについ て,発光スペクトルの励起波長依存性,表面粗さ依存性 などを詳細に調べ、バンド計算に基づく予測との比較を 行なった. 図3にいろいろな励起エネルギーにおける銅 の発光スペクトルを示す.励起光子エネルギーを2.34, 3.50, 4.67 eVと高くしていくと、より深いdバンド ホールに起因する新たな発光バンドが現れてくることか ら、貴金属における発光のdバンド起源説が確実なもの になった.また、この図で破線で示されているとおり、 表面ラフネスがあると、発光強度が増大し(Cuで約8







図3 Cuにおける発光スペクトルの励起光子エネルギー依存性. 実線は平滑な表面,破線はラフな表面を持つ試料からの発光 スペクトル (Boyd et al.²⁾).

倍), ピークが低エネルギーヘシフトする傾向が見られ るが, これは表面プラズモンとの結合によると結論され ている. これはラフネスのあるAg表面に吸着した分子 からのラマン散乱強度が数桁増強されるという「表面増 強ラマン (SERS)」と同様のメカニズムである. このよ うにして金, 銀, 銅の発光はラフネスあるいは微粒子化 によって増大することが認知されるようになり, Auク ラスターの可視発光³⁾, Auクラスターの近赤外発光⁴⁾, 埋め込まれたAu微粒子の発光⁵⁾など多くの報告が出て きた.

発光ダイナミクスに関しては、28原子クラスターで 発光寿命がサブ 秒⁴⁾、ラフネスのあるAuで<2.4 ps⁶⁾、 Auナノロッドで<50 fs⁷⁾という報告がある. 普通の金属 ではないが、金属的カーボンナノチューブで40 fs⁸⁾、グ ラフェンで300 fs⁹⁾、10~100 fs¹⁰⁾という報告もある. ところが、この間にも金属固有の物性を示すはずの平滑 な金属表面からの発光に関する研究はほとんど進んでお らず、発光現象の理解は30年前の状態に止まっている ように見える.

光の吸収と放出の間には詳細つりあいの原理が成り 立っているので、あるエネルギーに強い光吸収があれ ば、必ず同じエネルギーに強い発光が存在するはずであ る.実際、高温の物体から放射される黒体輻射は、その 温度に見合った固体内部の電子のエネルギー分布を反映 しており、放射率(=1-反射率)の係数に比例する強度 の「発光」が見えていると理解される.その発光による エネルギーの損失は吸収によるエネルギーの流入とバラ ンスしている.したがって、光励起によって電子温度が 瞬時に上がれば、その短い時間の間には対応する黒体輻 射に対応する発光が見えるはずである.励起状態からの 時間積分発光が弱いとすれば、それは単に励起状態の寿 命が短いからであり、瞬時の強度は決して弱くはない. したがってサブピコ秒の時間分解測定をすれば、あまり 「光らない」ものも、瞬時には案外「光っている」場合 がある.^{11,12)}

2.2. グラファイトにおける発光

金属的な物質の中でも比較的発光が見えやすいのが半 金属である.半金属とは、現象論的には電気伝導度が金 属と半導体の中間くらいの大きさをもっているものと言 うことができるが、物性論的には、伝導帯の底が価電子 帯の頂上よりわずかに下になって重なりを持ち、エネル ギーギャップがなくて、状態密度が連続している物質と 定義される.フェルミ面は重なりの中間くらいに位置す るので、電子とホールがわずかずつ(グラファイトの場 合10¹⁸/cm³オーダー)できていて中程度の電気伝導度を 持つ. 元素ではグラファイト、ビスマス、アンチモン、 テルル、セレンなどがこれに属するが、この中ではグラ ファイトが最もバンドの重なりが小さく、ナローギャッ プ半導体に近いバンド構造を持っている. 層間の相互作 用によるz方向への弱い分散を除けばほとんど単原子層 グラフェンと同様のDirac コーン型の分散を持っている (図1(d) 参照). グラファイトについては、1970年代に Ar レーザー(波長488 nm)励起の元で,可視領域に発 光が見えたという報告があるが、起源は不純物か欠陥で あろうという結論になっていた¹³⁾. その後もグラファイ トの発光についてはほとんど報告がなく、2012年頃に なって、ようやく我々の時間分解赤外発光の測定によ り, グラファイト固有の発光が見出された¹⁴⁾.

図4に示したとおり,近赤外1.3 eVでの発光寿命は 100 fs程度と非常に短いが,中赤外に向かうにつれて寿 命は長くなり,0.23 eV(波長5.4 m)では2 ps程度ま で発光が続いている.このような研究は,中赤外領域で の超高速分光の実現によって初めて可能になったもので ある.ここで見えている現象は図5(a)に示す光学過程 で理解される.価電子帯から伝導帯に励起された高温の 電子はフォノン系にエネルギーを放出することによって 冷却しDirac点に向けて緩和していくが,その途中で再 結合(ホットルミネッセンス)が起こり,発光として観 測される.図5(b)に示すとおり,時間の経過と共に電 子の分布は低エネルギーへと移っていくので,放出され る光のエネルギーも下がっていく.そのため低エネル ギーほど寿命が長くなるのである.

実はむしろ単原子層グラフェンの研究が先行しており、我々の少し前にHeinzグループのLiuらによる発光の報告が出ていた¹⁰⁾.彼らは可視領域に発光を見出し、 発光現象は電子系の黒体輻射として理解できると結論した.さらに相関発光法によって緩和時間(電子の冷却時間)を数10~数100 fsと見積もっている.



図4 グラファイトにおける発光の時間波形. 各カーブの左端に観測した発光の光子エネルギーを示す.破線は装置の応答関数である.挿入図は,発光の速い成分と遅い成分の寿命を示す¹⁴.



図5 (a) グラファイトのバンド構造と光学過程.
 (b) 電子(赤)とホール(青)のFermi-Dirac分布.
 時間と共に分布の幅が狭くなり、Dirac点付近へ収束していく. 破線は状態密度を表す.

励起密度や観測波長にも依存するが、フェムト秒パル ス励起下におけるグラファイトの発光強度は、典型的な 直接ギャップ半導体InAsにおけるホットルミネッセン スと比較してもそれほど遜色はなく、半金属における励 起電子状態に対して、発光分光が十分に有効なプローブ になることが示されたと我々は考えている.

2.3. ビスマスにおける発光

BiはL点に伝導帯の底, T点に価電子帯の頂上があっ て, 0.03 eV 程度のバンドの重なりを持つ半金属であり, キャリアー密度はグラファイトより少なく10¹⁷/cm³オー ダーである¹⁵⁾. 超高速ダイナミクスに関しては, コヒー レントフォノンの観測¹⁶⁾, 過渡反射分光¹⁷⁾, THz分光¹⁸⁾, 光電子分光¹⁹⁾による研究などが報告されているが, 我々 の知る限りこれまでに時間分解発光、定常発光いずれの 研究報告もなかった. 波長800 nm (1.55 eV) のパルス 励起を用いて、赤外領域の時間分解発光を調べた²⁰⁾.発 光寿命は1.2 eVでサブpsであるが、0.25 eVでは数ps と大きく変化することが分かった.低エネルギーほど寿 命が長くなる傾向は、グラファイトや半導体²¹⁾にも共通 の特徴であり、電子系の温度が下がっていく過程を反映 していると考えられる. 多数の時間波形から時間分解ス ペクトルを構築した結果早い時間帯(0~0.8 ps)で ピークが2つある事が分かった. 解析の結果, 0.8 eVの 成分はT点における直接ギャップ半導体的なバンド, 0.3 eVの成分はL点におけるDirac コーン的なバンドか らの寄与と同定された. この結果は、たとえ状態密度は 連続していても, k空間で異なる場所に生成された電子 ホール系は、それぞれ独立に緩和していくことを示唆し ている.

Sbにおけるキャリアー密度は10¹⁹/cm³で、もう少し 金属寄りであるが、この系においても発光を観測した. Biと同様の解析を行なったが詳細は省略する.

2.4. トポロジカル絶縁体における発光

近年トポロジカル絶縁体という物質群が注目を集めて いる. トポロジカル絶縁体とは基本的にはエネルギー ギャップを持つ絶縁体でありながら、真空とバルクの接 続条件の要請から表面にギャップレスの金属状態(エッ ジ状態)が現れる物質のことである. 伝導電子の運動量 kとスピンSが相関しているため、運動量の符号を反転 するためにはスピンも反転する必要があり、後方散乱が 抑制されるため移動度が高く、エレクトロニクスデバイ スの材料としても有望視されている. 超高速のキャリ アーダイナミクスは過渡吸収や時間分解光電子分光で研 究されているが、発光に関しては研究例がなかった. そ こで我々はバンドギャップが比較的大きく(E_G=0.35 eV), バルクの発光が障害とならないと思われる TlBiSe₂系において、時間分解発光の測定を行なった²²⁾. その結果を図6に示す. Egより上の0.5 eVの発光エネ ルギーでは、時間原点で発光強度が立ち上がったあと ゆっくりとピークまで増大するという特徴があり、その 時定数は高エネルギーほど短くなる傾向にある. これは InAsなどのナローギャップ半導体でよく見られる振舞 いで、光励起によって伝導帯に作られた高温の電子が冷 却しながらバンド端に溜まり込んでいく過程を反映して いる²¹⁾. 一方, E_Gより下の0.3 eVでは瞬時に立ち上 がってゆっくり単調減少していくという明らかに異なる 振舞いを見せている. バルクのギャップより下で光って いるので、これは表面の金属状態からの発光と同定され た. 図7に示すような緩和モデルに対してレート方程式 を立てて計算した結果との比較から、緩和はバルクと エッジ状態でほぼ独立に進行していると考えられる.遷



図6 トポロジカル絶縁体TIBiSe₂における発光の時間波形. 発光光子エネルギーは各曲線の左端に示されている.挿図は 発光の減衰時定数と、ピークに至る時間を発光光子エネル ギーの関数としてプロットしたものである²²⁾.



図7 緩和のモデル. 上下の放物線はバルクの分散,交差する直線はエッジ状態の 分散を表す.aは励起直後の電子,ホールの分布,b,cは引 き続く分布の時間経過を表している.実線矢印は冷却過程, 破線矢印はキャリアーの消滅過程を表す²².

移の前後でスピンが反転しているはずなので,励起光と 発光の間に円偏光相関があると考えられるが,これは未 だ検証されていない.

3. 高感度時間分解赤外発光測定装置の開発

上に述べたように我々はこれまでにいくつかのギャッ プレス物質について超高速発光の研究を進めてきたが,



図8 フェムト秒発光測定装置(1号機)のレイアウト(実寸). ①フェムト秒パルス光源,②上方変換光学系(アップコンバーター),③分光器および検知器.

半金属については, Bi, Sbなどの実験結果は論文化する には至っておらず, Te, Seなど手をつけていない物質も ある.また,バルク貴金属やその他の金属の発光ダイナ ミクスにも興味が持たれるが,白金で予備的なデータを 取得した段階で止まっている.これら未完成の研究を豊 田理研において継続推進するために,コンパクトで安定, かつ高感度の時間分解赤外発光測定装置の開発を行なう ことにした.以下,そのコンセプトと現状を報告する.

実験装置は、図8に示すとおり、①フェムト秒パルス 光源、②上方変換光学系(アップコンバーター)、③分 光測定の3つの部分から構成される.中でもアプコン バーター部分は、光学系がデリケートで調整に熟練を要 する上、長時間安定性を確保することが困難であった. これが上方変換の手法が普及しない原因の一つでもあっ た.

この問題を解決し、安定した測定が確実に行なえるよ うにするために、いくつかの工夫を行なった. 最も重要 な設計コンセプトは各要素のデカップリングと機械的強 度安定性の確保である.一般的なフェムト秒レーザーを 使った光学実験では、光はレーザー装置の内部で1~2 mの自由空間を飛行し、様々の光学素子を通って測定試 料に到達するまでにさらに数m走ることになる場合が多 い. 光源の再調整などにより光線の角度がわずかでも変 化すると、下流側では大きな位置変化となり、すべての 光学系の再調整が必要になる. その点, ファイバーレー ザーの出力端は空間に固定された理想的な点光源とみな せるので、レーザーの再調整などによって何らの影響も 受けない(①と②のデカップリング).しかも、出力端 は計測装置の近くに置くことができるので、光路長が短 くでき、更に不安定要素が排除される.今回は、発振波 長1030 nm, パルス幅150 fs, 繰り返し100 MHz, 平均 出力660 mWの手造りYbファイバーレーザー(1段ア ンプ付き)を採用した. ②の部分では機械的強度と安定 性の確保が決め手である. 上方変換光学系では、 試料上 の発光点の像を転送して、非線形光学結晶の表面で結晶 の角度によらず、ゲート光のスポットと常に数 mの精 度で正確に一致させる必要がある.これを実現するため には、光学系すべての機械的強度(剛性)を高めること が必要である.そのためには、調整機構の数を極力減ら す事、全体を小型化することが有効である.特に、小型 化によって剛性や、熱膨張による変位、光軸方向の変化 による位置ずれなどは急速に改善されると期待される.

以上のようなコンセプトに基づき設計した1号機の内 部の写真を図9に示す.モニターカメラを含めて暗箱に 収めることにより,外乱(温度変化,空調の風,室内灯 からの迷光など)も排除され,以前に比べて格段に安定 性の良いシステムが完成した.

測定感度は,従来用いていたTiサファイアレーザー (800 nm)と波長が異なる(1030 nm)ので,簡単には 比較できないが,ほぼ同等の性能を実現している.



図9 アップコンバーター内部の写真. レーザービームを赤線で示す.写真右から入射したレーザー 光はビームスプリッターでポンプ光とゲート光に分割され, 前者は画写真下方にある試料へと導かれる.試料からの発光 は、2つの放物面鏡によって試料から写真上方の非線形光学 結晶へ導かれ(黄色ハッチ)、そこで、ゲート光と交差する. 発生した和周波は写真左端から分光器へと導かれる.暗箱の 大きさは55 cm×43 cmである.

4. まとめと今後の展望

今年度は、③の部分には以前から使用していた2重分 散分光器と冷却光電子増倍管をそのまま用いており、特 に工夫はしていない.しかし、回折格子分光器の代わり に高コントラストの波長可変バンドパスフィルターを用 いることで、6倍程度の効率向上が実現可能であること、 発光を集める光学系の立体角を大きくすることで、何倍 かの効率向上が見込めることが明らかになってきた.こ れらの改良については、資金が調達できれば来年度に取 り組みたいと考えている.また、1号機による試行錯誤 の結果、更なる小型化にも見通しが立ったので、30 cm × 30 cmを目標にアップコンバーター2号機の設計を進 めている.

以上のような戦略で一桁の感度向上が実現すれば,開 発フェーズを終えて半金属,金属における発光ダイナミ クスの研究に取り掛かれるものと考えている.

謝 辞

グラファイトは榊茂之君,ビスマスは竹田昌弘君,ト ポロジカル絶縁体は前澤俊哉君の修士論文の主テーマで あったことを記して謝意を表する.光源の製作に関して は東京大学物性研究所の共同利用制度により小林洋平 氏,谷峻太郎氏,中村卓爾氏の指導をいただいたことに 感謝する.なお研究経費の一部には科研費基盤研究B補 助金(課題番号26287060)を充てた.

文 献

- 1) A. Mooradian, Phys. Rev. Lett., 22 (1969) 185.
- G. T. Boyd, Z. H. Yu and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 7923.
- J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman and D. F. Kelley, J. Chem. Phys., 108 (1998) 9137.
- S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 3410.
- 5) M. Eichelbaum, B. E. Schmidt, H. Ibrahim and K. Rademann, *Nanotechnoligy*, **18** (2007) 355702.

- M. R. Beversluis, A. Bouhelier and L. Novotny, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 115433.
- O. Varnavski, R. G. Ispasoiu, L. Balogh, D. Tomalia and T. Goodson III, J. Chem. Phys., 114 (2001) 1962.
- T. Koyama, S. Shimizu, T. Saito, Y. Miyata, H. Shinohara and A. Nakamura, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 045428.
- T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, H. Kishida and A. Nakamura, ACS Nano, 7 (2013) 2335.
- 10) C. H. Lui (呂振鴻), K. F. Mak, J. Shan and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 127404.
- T. Matsuoka, J. Takeda, S. Kurita and T. Suemoto, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 247402.
- T. Suemoto, H. Ebihara, H. Nakao and M. Nakajima, J. Chem. Phys., 134 (2011) 034502.
- R. Tsu, J. H. Gonzalez, I. C. Hernandez and C. A. Luengo, Solid State Commun., 24 (1977) 809.
- 14) T. Suemoto, S. Sakaki, M. Nakajima, Y. Ishida and S. Shin, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 224302.
- C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (5th edition), Chap.8, (John Wiley & Sons, 1976).
- M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai and M. Hangyo, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2474.
- A. A. Melinikov, O. V. Misochko and S. V. Chekalin, J. Appl. Phys., 114 (2013) 033502.
- 18) I. Timrov, T. Kampfrath, J. Faure, N. Vast, C. R. Ast, C. Frischkorn, M. Wolf, P. Gava and L. Perfetti, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 155139.
- J. Faure, J. Mauchain, E. Papalazarou, M. Marsi, D. Boschetto, I. Timrov, N. Vast, Y. Ohtsubo, B. Arnaud and L. Perfetti, *Phys. Rev. B*, 88 (2013) 075120.
- 20) 日本物理学会2015年 春.
- H. Nansei, S. Tomimoto, S. Saito and T. Suemoto, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 8015.
- 22) S. Maezawa, H. Watanabe, M. Takeda, K. Kuroda, T. Someya, I. Matsuda and T. Suemoto, *Scientific Reports*, 5 (2015) 16443.

水溶液中の蛋白質の構造揺らぎを制御する統計力学理論の構築

平田文男*

Statistical mechanics theory to control the structural fluctuation of protein in aqueous solution



*平田文男 フェロー

Fumio HIRATA*

本フェローはこれまで液体の統計力学(RISM/3D-RISM理論)を溶液内化学過程や生命現象に展開 し、溶液内化学反応や蛋白質の構造・機能相関など様々な化学現象を解き明かしてきた.しかし、これ までの研究ではひとつの大きな課題が未解決のまま残されている.それは生体分子の構造揺らぎとダイ ナミクスである.酵素やイオンチャネルなど蛋白質が機能を発現するうえで、その「構造揺らぎ」が本 質的役割を演じる.また、薬剤化合物の設計においてもそのターゲットである蛋白質の構造揺らぎを解 析することが重要となる.本研究は、統計力学の二つの理論(一般化ランジェヴァン方程式および 3D-RISM理論)を組み合わせることにより、水溶液中の蛋白質の構造揺らぎを制御する新しい理論を構 築することを目的としている.本稿では、これまでの研究の簡単なレヴューとともに、2016年度に行っ た研究の報告を行う.

The fellow has developed a statistical mechanics of liquids (RISM & 3D-RISM) to explore chemical processes in solution and in life phenomena, including chemical reactions and the structure-function relation of protein. However, an important problem is remained unsolved. It is the structural fluctuation and dynamics of the biomolecule. The structural fluctuation plays a crucial role when a protein expresses its function such as an enzyme and ion channels. It is also important in a process of drug design to analyse the structural fluctuation of a target protein. A purpose of the research is to develop a new theory to control the structural fluctuation of protein in aqueous solutions, combining the two theories in statistical mechanics, the generalized Langevin theory and the RISM/3D-RISM theory.

序

蛋白質はいうまでもなく生物の生命活動の主役であ る.この蛋白質の「構造揺らぎ」に関して、長年、ある ひとつの物理モデルが信奉されてきた.それは、いわゆ る真空中の調和振動子モデルである.^{1.2)}このモデルは、 しかしながら、生体中の"活きた"蛋白質の「揺らぎ」 を記述することはできない.何故なら、このモデルに対 して有限の摂動を加えると非線形の変形(塑性変形)を 起こしてしまうからである.(真空中の蛋白質はちょう どコンクリートビルデイングのような構造物に似てお り、小さな摂動でも"塑性変形"を引き起こす.)一方、 細胞内で働いている"活きた"蛋白質は、その機能発現 に伴う摂動によって大きな構造変化を引き起こすが、摂 動が取り除かれた後は、また、もとの構造に戻る.例え ば、生体内化学反応の触媒である酵素はその反応の過程

2017年2月28日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

分子科学研究所名誉教授,総合研究大学院大学名誉教授, 理学博士 で大きく構造を変えるが、反応終了後は完全にもとの構 造を復元し、次の反応に備える. (これが、酵素が"生 体触媒"と呼ばれる所以である.) すなわち, 摂動に対 する構造応答は"線形"、すなわち"弾性変形"なのであ る. この揺らぎの "線形性" こそ, 生物がその生命活動 を維持する上での本質的要件である. それでは、"活き た"蛋白質の構造揺らぎは、何故、"線形"なのだろう か? その答えは"水"にある. このことを直感的に理 解するために、図1を見ていただきたい、図1には蛋白 分子に圧力を加えた場合の構造応答を"概念的"に示し てある.図1(a)は真空中の蛋白質に圧力を加えた場合 であり、大きな圧力を加えると、当然、分子は壊れてし まい、元には戻らないことは容易に想像していただける と思う.一方,図1(b)は水中の蛋白質であり、この場 合, 圧力(摂動)は水を媒体として蛋白質の構造に影響 を及ぼす、大きな圧力では完全に変成してしまう、しか し、圧力を取り除いた場合、蛋白質は完全にもとの構造 を復元することが、赤坂氏らの実験によって証明されて いる.3) すなわち、"水"が蛋白質の構造揺らぎを線形に しているのである.

専門分野:液体の統計力学,溶液内化学反応理論,生物物理 化学



それでは、何故、水の中の蛋白質の構造揺らぎは線形 になるのか? その答えは蛋白質の構造安定性とその揺 らぎが蛋白質内の原子間の相互作用だけではなく、それ と溶媒和自由エネルギーによって決まっているからであ る. 本フェローは水溶液中の蛋白質の構造ダイナミクス を記述する一般化ランジェヴァン方程式を導出した. そ の結果は蛋白質の構造揺らぎが "線形" であることを強 く示唆している.もし、「構造揺らぎ」が線形であれば、 "線形応答理論"が有効である。そこで本フェローは、 まず,熱力学的摂動(圧力,温度,変成剤濃度などの変 化)に対する蛋白質の構造応答を記述する線形応答理論 (静的)を提案した. さらに,豊田理研に赴任後,光励 起など時間に依存する摂動に対する蛋白質の構造応答を 記述する理論(動的線形応答理論)を提案した.本稿で は、これらの理論をレヴューすることにより「研究報 告 に代える.

I. 蛋白質の構造揺らぎ理論

(B. Kim & F. Hirata, J. Chem. Phys., 138 (2012) 054108)
 本研究の出発点は水溶液中の蛋白質の構造揺らぎを記述する下記の方程式である. (この方程式は本フェローらが2012年に導いたものである.)

$$\frac{d\Delta \mathbf{R}_{\alpha}(t)}{dt(t)} = \Delta \mathbf{V}_{\alpha}(t)$$
$$-\frac{d\mathbf{V}_{\alpha}(t)}{dt} = -\frac{k_{B}T}{M_{\alpha}} \sum_{\beta} \left(\mathbf{L}^{-1}\right)_{\alpha\beta} \cdot \Delta \mathbf{R}_{\beta}(t) \qquad (1)$$
$$-\int_{0}^{t} ds \sum_{\beta} \frac{1}{M_{\alpha}} \Gamma_{\alpha\beta}(t-s) \cdot \Delta \mathbf{V}_{\beta}(t) + \mathbf{W}_{\alpha}(t)$$

ここで、Δ**R**(*t*)は蛋白質内の原子αの平衡位置からの変 位、すなわち"揺らぎ"を表している.この式はラン ジェヴァン方程式の形式をもっており、第2式の右辺第 1項は変位に比例する復元力、第2項は原子の速度に比 例する摩擦力、また第3項には周りの溶媒からの揺動力 が含まれている.この右辺第2項と第3項を無視すると、 この方程式は形式的に連成調和振動子の式になってい る.興味深いのはこの第1項が変位に比例する復元力の 形式(フック型)をもっていることである.通常(真空 中)の連成系の場合、それを調和振動子として取り扱う ためには、"微小振動"という仮定を置く必要がある. そうすると、力の定数はポテンシャルエネルギーの原子 座標に関する2階微分与えられる.(ポテンシャルを原 子変位で展開した場合の2次項)しかし、本方程式の導 出においては一切そのような仮定を置いていない.本理 論において変位に比例する復元力項は蛋白質と溶媒を含 むすべての原子座標に関する統計平均の結果として自然 に導かれたものである.そして、その"力の定数"は蛋 白質の揺らぎの分散・共分散行列(〈Δ**R**Δ**R**〉)によって 下記の様に表現される.

$$k_B T \mathbf{L}^{-1} \equiv k_B T \langle \Delta \mathbf{R} \Delta \mathbf{R} \rangle^{-1} \tag{2}$$

当然,この分散・共分散行列における統計平均〈…〉は, 蛋白質内の原子座標だけではなく溶媒原子を含む全系の 座標に関する統計平均を意味する.我々は真空中の"調 和振動子"との類推から,この"力の定数"に対して下 記の定義を与えた.

$$k_{B}T\left(\mathbf{L}^{-1}\right)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^{2}F\left(\{\mathbf{R}\}\right)}{\partial\Delta\mathbf{R}_{\alpha}\,\partial\Delta\mathbf{R}_{\beta}} \tag{3}$$

ここで、 $F({\bf R})$ は蛋白質の自由エネルギー曲面であり、 蛋白分子内の原子間相互作用エネルギー ($U({\bf R})$) と 溶媒和自由エネルギー ($\Delta \mu({\bf R})$) の和として、次式で 与えられる.

$$F({\mathbf{R}}) = U({\mathbf{R}}) + \Delta \mu ({\mathbf{R}})$$
(4)

水溶液中の蛋白質構造の平衡点(安定点)がその自由エ ネルギー曲面の最小点であることを考慮すると"力の定 数"に関するこの定義は極めて自然であろう.この水溶 液中の蛋白質の自由エネルギー曲面は本フェローが発展 させてきたRISM理論および3D-RISM理論に基づいて 蛋白原子座標の関数として求めることができる.した がって、"力の定数"も(3)式から求めることができる ことになる.

Ⅱ. 静的線形応答理論

さて,蛋白質の構造揺らぎの復元力が変位に比例する 形で(1)式のように表現できるということは、その自 由エネルギー曲面は変位の2次形式で下記のように表現 できるということを意味する.(同時に、その揺らぎの 確率分布はガウス分布である.)

$$F(\{\Delta \mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} k_B T \sum_{\alpha,\beta} \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \cdot (\mathbf{L}^{-1})_{\alpha,\beta} \cdot \Delta \mathbf{R}_{\beta}$$
(5)

そこで、このような系に何かの摂動を加えたとしよう. そうするとその摂動によって蛋白質の構造は変化する. この構造変化は変分原理に基づいて下記のように求める ことができる.まず,蛋白質の自由エネルギー曲面に摂動 (f)に比例する自由エネルギー変化の項を付け加える.

$$F(\{\Delta \mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} k_B T \sum_{\alpha,\beta} \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \cdot \left(L^{-1}\right)_{\alpha,\beta} \cdot \Delta \mathbf{R}_{\beta} - \sum_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \cdot \mathbf{f}_{\alpha} \quad (6)$$

この式に変分原理を適用することにより,摂動(f)に よって引き起こされる蛋白質の構造変化を記述する線形 応答理論が下記のように得られる.(この式は横浜市立 大学のIkeguchi等がすでに別の仕方で導いている.)⁴⁾

$$\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \rangle_{1} = (k_{B}T_{0})^{-1} \sum_{\beta} \langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\beta} \rangle_{0} \cdot \mathbf{f}_{\beta}$$
(7)

Ⅲ. 熱力学的摂動に対する蛋白質の構造応答

(F. Hirata & K. Akasaka, J. Chem. Phys., 142 (2015) 044110)

上で述べた線形応答理論(静的)は圧力,温度,変成 剤濃度などの変化(熱力学的摂動)に対する蛋白質の構 造変化の記述に応用することができる.例えば,圧力変 化の場合,

$$\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \rangle = (k_{B}T_{0})^{-1} \sum_{\beta} \langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\beta} \rangle_{0} \left(\frac{\partial \Delta \overline{V}}{\partial \Delta \mathbf{R}_{\beta}} \right)_{PT}$$
(8)

上式中, Pは圧力 (変化), $\Delta \overline{V}$ は蛋白質の部分モル容積, 〈 $\Delta \mathbf{R}_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\beta}$ 〉₀は非摂動系の構造揺らぎの分散・共分散行 列, そして, 〈 $\Delta \mathbf{R}_{\alpha}$ 〉は圧力変化によって引き起こされる 蛋白質の構造変化を表す. この式の物理的意味を見てみ よう. 圧力 (P)を上げると部分モル体積 ($\Delta \overline{V}$)を小さ くするように蛋白質のある原子 β に変位が起きる. (μ ・ シャテリエの法則)その変位は分散・共分散行列を介し て, 原子 α の変位を誘起する. 最終的な構造変化 (〈 $\Delta \mathbf{R}_{\alpha}$ 〉)はすべての原子 (β)に関して上記の寄与を足 し合わせたものである.

この理論はインシリコ薬剤設計の支援ツールとして応 用することができる. インシリコ薬剤設計の中心課題の ひとつはいわゆる化合物のスクリーニングであるが、そ れは数十万個におよぶ化合物の中から標的蛋白質に対す る結合親和力の最も高い化合物を選び出すプロセスであ る. このプロセスにおいて、現在、研究者が頭を痛めて いる問題が蛋白質の"構造揺らぎ"である.蛋白質の構 造は時間的、空間的に揺らいでおり、そのアンサンブル がガウス分布になっていることは本稿の始めに述べたと おりである.薬剤化合物は標的蛋白質の最安定構造だけ に高い親和力をもつとは限らない. その"揺らいだ構 造"に結合して安定化する可能性も十分に考えられる. 従って、化合物スクリーニングにおいて蛋白質の"揺ら いだ構造"もその標的と看做す必要がある.しかしなが ら,蛋白質の"揺らいだ構造"(座標)を作り出すこと は容易なことではない. 何故なら, 蛋白質の "揺らいだ 構造"は、その定義から、いわゆる"稀に起きる現象 (rare event)"であり、揺らぎが大きくなればなるほど分

子動力学法などでその構造空間をサンプルすることが困 難になるからである.本稿で説明した方法を使えば,摂 動の大きさをを変えるだけでどのような大きさの揺らぎ でも作り出すことができる.

Ⅳ. 動的線形応答理論

(F. Hirata, J. Chem. Phys., 145 (2016) 234106)

前項では蛋白質構造揺らぎ理論の応用として,熱力学 変数の変化など"静的な摂動"によって誘起される蛋白 質の構造変化について述べた.本項では,"時間的に変 化する摂動"に対する蛋白質の構造応答を記述する理論 について略述する.

本理論では時間に依存する摂動を次式で定義する.

$$H^{(1)}(t) = \theta(t) \left\{ \delta F^{S}(\{\mathbf{R}\}) - \delta F^{P}(\{\mathbf{R}\}) \right\}$$
(9)

この式において、 $\delta F^{P}(\{\mathbf{R}\})$ および $\delta F^{S}(\{\mathbf{R}\})$ は摂動を加え る前後の蛋白質の自由エネルギー、 $\theta(t)$ は次のステップ 関数である. ($\{\delta F^{S}(\{\mathbf{R}\})$ は非平衡自由エネルギー曲面)

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & t < 0\\ 1 & t \ge 0 \end{cases} \tag{10}$$

すなわち,時刻t=0において非平衡自由エネルギーに対応する摂動が蛋白質水溶液に対して加えられる.この摂動に対する蛋白質の構造応答を記述する方程式を線形応答理論に基づき下記のように導いた.^{5.6)}

$$\mathbf{R}_{\alpha}(t) = \mathbf{R}_{\alpha}(t = \infty) - \frac{1}{k_{B}T} \sum_{\gamma} \left\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha}(t) \Delta \mathbf{R}_{\gamma} \right\rangle_{eq}^{(0)} \cdot \mathbf{f}_{\gamma}(0) \quad (11)$$

ここで、 $\mathbf{f}_{\gamma}(0)$ は摂動によって蛋白質の γ 原子に加わる力であり、次式で与えられる.

$$\mathbf{f}_{\gamma}(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\gamma}} H^{(1)}\left(\{\mathbf{R}\}; t\right)$$
(12)

この式は時刻t=0以前に $\mathbf{R}_{\alpha}(0)$ の位置(構造)にあった 原子が摂動を受けて,最終的に $\mathbf{R}_{\alpha}(t=\infty)$ の位置(構造) に緩和していく過程の時間発展を記述している.

この式には揺らぎの分散・共分散行列の時間発展を表 す項($\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha}(t) \Delta \mathbf{R}_{\gamma} \rangle_{eq}^{(0)}$)が応答関数として含まれている. これは非摂動系に関するものであり、本稿の最初に述べ た理論から求めることができる.本稿の(1)式の両辺 に $\Delta \mathbf{R}_{\gamma}(0)$ を掛け、統計平均をとると、下記の式が得ら れる.

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mathbf{C}(t) \\ \dot{\mathbf{C}}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{K} & -\boldsymbol{\varsigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}(t) \\ \dot{\mathbf{C}}(t) \end{pmatrix}$$
(13)

ここで、 $\mathbf{C}(t)$ および $\dot{\mathbf{C}}(t)$ はそれぞれ、

$$\mathbf{C}_{\alpha\gamma}(t) \equiv \left\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha}(t) \Delta \mathbf{R}_{\gamma}(0) \right\rangle, \, \dot{\mathbf{C}}_{\alpha\gamma}(t) \equiv \left\langle \Delta \mathbf{V}_{\alpha}(t) \, \mathbf{R}_{\gamma}(0) \right\rangle$$

で定義され, また, Kおよび c はそれぞれ "力の定数" 行列(((3)式)および摩擦係数行列に対応する.(ここ では, 摩擦に関して過減衰近似を行っている.)

この型の時間発展方程式の形式解は下記のように書く ことができる.

$$\mathbf{C}(t) = \exp(\mathbf{A}t)\mathbf{C}(\infty) \tag{14}$$

ここで、Aは次式で定義される行列である.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{K} & -\boldsymbol{\varsigma} \end{pmatrix} \tag{15}$$

したがって,蛋白質の構造揺らぎの時間発展を求める問題は(15)式中のKとζを求める問題に帰着する.この うち,Kは(3)式に基づいて,蛋白質の自由エネル ギー曲面の蛋白質原子座標に関する二階微分で求めるこ とができる.一方,摩擦係数行列(ζ)に関しては下記 の近似的な表現を考案した.

$$\zeta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & (\alpha \neq \beta) \\ f_{\alpha}\zeta_{\alpha,bulk} & (\alpha = \beta) \end{cases}$$

ここで、 $\zeta_{\alpha,buk}$ は蛋白質原子(α)が溶液バルク中に単独 で存在したと仮定したときに、その仮想的な原子に働く 溶媒からの摩擦係数であり、 f_{α} は蛋白質原子(α)が蛋 白質内にある時とバルク中にある場合の露出表面積の比 である.つまり、蛋白質中の原子が溶媒と接触している 度合いに比例して溶媒からの摩擦抵抗が大きいとするモ デルである.この f_{α} に関して、次の式を提案した.

$$f_{\alpha} = \frac{g_w(\sigma; protein)}{g_w(\sigma; bulk)}$$

ここで、 $g_w(\sigma; protein)$ および $g_w(\sigma; bulk)$ が蛋白質内の原 子の周りの水の動径分布関数および仮想的な原子がバル ク溶液中にある場合の水の動径分布関数(第一ピークの 値) である. この $g_w(\sigma; protein)$ および $g_w(\sigma; bulk)$ は RISM理論および3D-RISM理論によって求めることが できる. 一方、 $\zeta_{\alpha,bulk}$ を解析的に求めるためには、水中の イオンのダイナミクスに関する一般化ランジェヴァン方 程式を解く必要がある. その理論は以前にすでに提案し てあるが、水中での仮想的な原子(イオン)の分子動力 学計算でも簡便に求めることができる.⁷⁾

語

結

本報告では蛋白質の構造揺らぎと弾性に関するひとつ の概念を提案したが、この概念は生体分子に特化される ものではなく、一般に物質の弾性の概念としても成り立 つものである.従来、物理学で知られている弾性の概念 には大きくふたつある.⁸⁾ひとつは固体結晶などに外力 を加えた場合の応答(変形、ひずみ)であり、その復元 力は変形の大きさに比例し、その比例係数(力の定数, 弾性係数)はエネルギーの変位に関する二階微分で与え られる.このような弾性は「エネルギー弾性」と呼ばれ ている.もうひとつの弾性は"ゴム"に見られる弾性 で、その復元力はやはり変形の大きさに比例するが、そ の力の源は高分子の構造エントロピーである.ゴム(高 分子)は縮んだ状態では原子間結合の二面角が様々に違 う無数の異なる状態を取り得る.すなわち、エントロ ピーが大きな状態にある.これを引っ張って延ばすと取 り得る状態の数が減少し、極端なケースでは一個の延び た状態、すなわちエントロピーがゼロの状態になる.ゴ ムはエントロピーの小さな状態(延びた状態)から大き な状態(縮んだ状態)に自発的に戻ろうとする.このよ うな弾性は「エントロピー弾性」と呼ばれている.

本報告で提案した弾性概念は上の二つの概念とは全く 異なっている. それはいわば "水によって誘起された弾 性(線形性)"であり,本フェローはこの弾性を "溶媒 誘起弾性 (Solvent Induced Elaciticity)" あるいは "自由 エネルギー弾性 (Free Energy Elaciticity)" と名付ける つもりである.

このことに関連して、ある面白い現象に気づいた.本 フェローはソフトコンタクトレンズを常用しているが、 それは就寝中生理食塩水中に保存して置く必要がある. ところが、ある日、勘違いして就寝前にレンズをゴミ箱 に捨ててしまった.翌朝、ゴミ箱の中に発見したレンズ はすっかり乾涸びて、惨めな状態になっていた.しか し、代えのレンズがなかったので、生理食塩水に浸して おいたら、数分でまた元の状態に戻り、完全にその機能 を回復した.水の中でコンタクトレンズに指などで圧力 をかけると変形するが、圧力を取り除くと、また、もと の形状を回復する.一方、レンズを水から取り出すと乾 涸びる.その乾涸びたレンズを押しつぶすと壊れてしま い元にはもどらない.この現象は本稿で論じた蛋白質の 場合と非常に良く似ており、分子レベルで類似の法則が 働いているものと思われる.

参考文献

- N. Go, T. Noguchi and T. Nishikawa, *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA, **80** (1983) 3696.
- B. Brooks and M. Karplus, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 80 (1983) 6571.
- 3) K. Akasaka, Chem. Rev., 106 (2006) 1814.
- M. Ikeguchi, J. Ueno, M. Sato and A. Kidera, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 078102.
- 5) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn, 12 (1957) 570.
- H. L. Friedman, "A course in Statistical Mechanics," (Prentice Hall, New Jearsey, 1985).
- S-H. Chong and F. Hirata, J. Chem. Phys., 108 (1998) 7339; 111 (1999) 3654.
- 8) 中川鶴太郎, "レオロジー", 岩波全書.

特別寄稿

化学反応における対称性の破れの理論(7): 光合成水分解CaMn₄O₅クラスターのXFEL光を用いた SFX法によるS₃状態の観測結果と水分解反応機構

實^{****} 兆^{*, **} 司 光 男*** Ш 庄 介***** F 人 ** Ш 畕 睿***** 中 崲 中 П



Theoretical Studies of the S₃ State of the CaMn₄O₅ Cluster in the Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) Revealed by the Serial Femotosecond Crystallography (SFX) with X-ray Free Electron Laser (XFEL)

Kizashi YAMAGUCHI^{*, **}, Mitsuo SHOJI^{***}, Hiroshi ISOBE^{****}, Syusuke YAMANAKA^{*****}, Takashi KAWAKAMI^{*****} and Takahito NAKAJIMA^{**}

Young *et al.*³⁾ (Berkeley group) performed the combined serial femtosecond crystallography (SFX) and X-ray emission (XES) experiments of the S₃ (two flash; 2F) and S₄ (third flash; 3F) states of the oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII) using the X-ray free electron laser (XFEL). They concluded that the initial O-O bond formation, coupled to Mn reduction, did not occur in the S₁ to S₃ (two flash) transition and yet within the lag time (250 μ s) after the third flash (3F). On the other hand, Suga *et al.*⁴⁾ (Okayama group) presented the SFX experimental results of the S₃ (two flash) state of OEC of PSII that indicate an apparent positive peak around O₅, a unique μ 4-oxo-bridge located in the quasi-centre of Mn_{1(d)} and Mn_{4(a)}, suggesting the insertion of a new oxygen atom (O₆) close to O₅, and providing an O=O distance of 1.5 Å between these two oxygen atoms. Large-scale QM/MM computational results were obtained for the CaMn₄O₅ cluster in OEC of PSII under the different conditions (i) no insertion of water molecule at the reaction site in the S₃ state and (ii) insertion of water molecule at the reaction site in the S₃ state. The QM/MM computational results are examined in relation to the SFX experimental results by Berkeley and Okayama groups, together with available XES, EXAFS, EPR results for the S₃ state. Historical developments of the broken-symmetry method for the QM part of QM/MM are also briefly discussed for elucidation of scope and applicability of the method to OEC of PSII.

1.序 論

太陽光を用いた天然光合成システム II (Photosystem II: PSII)の酸素発生サイト (Oxygen Evolving Complex: OEC) における水の分解反応 ((1)式で表現される) は S_i (i=0~4) と称される5段階のプロセスを経て進行することが判明しており,図1に示したようにKokサイクルで表現される.図1で S_1 状態はdark stable

 $2H_2O + 4h\nu \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ (1)

2017年3月31日 受理 *豊田理化学研究所元フェロー **理化学研究所計算科学研究機構 **** 筑波大学計算センター *****岡山大学異分野科学研究所 ****** 大阪大学理学研究科 state と呼ばれ,最も安定な状態である.すでに,本シ リーズの豊田研究報告第6報¹¹で,S₁状態のX線自由電 子レーザー(X-ray free electron laser;XFEL)を使用 したX線結晶構造解析結果²¹について報告した.本特別 寄稿ではKokサイクルの中でPSIIのOECにおける酸素 発生過程(S₄状態)の直前の段階であるS₃状態に関する 最新の実験および計算結果について紹介する.^{3,4)}昨年 (2016)12月にBerkeleyのLBLおよびStanfordのLCLS のグループがXFEL光を使用した連続フェムト秒微結晶 解析(serial femotosecond crystallography;SFX)法を 用いて図1に示したPSIIにおけるOECのS₁からS₃状態 への遷移で誘起される構造変化を観測した結果をNature 誌に発表した.³⁾その内容はPSIIのOECにおける S₁→S₃遷移で大きな構造変化は観測されなく、「Kokサ



図1 天然光合成系における Kok サイクルと称される5段階(S_i ($i=0 \sim 4$))水分解反応経路. ここでは $S_2 \rightarrow S_3$ 状態遷移で水が反応サイトに挿入されな v^{31}

と仮定し、Bは塩基でありプロトンをトラップすると仮定している.

イクルのS₂→S₃遷移において新しく水が脱プロトン化 を伴いながら反応サイトに移動する結果、OHアニオン (OH),が挿入される」という従来からの幾つかの実験 結果⁵⁾に基づく予測を否定するものであった.一方,岡 山大学の菅,秋田,沈グループおよび岩田らの理研グ ループも SACLA での XFEL を用いた SFX 法による PSII のOECに関するS₃状態に関する実験結果を本年(2017) 2月にNature誌に出版した.⁴⁾ その内容は $[S_2 \rightarrow S_3$ 遷移 において新しく反応サイトに、酸素原子 (OH-あるいは 他の酸素化合物),が挿入される」という従来からの予 想を支持すると同時に「新しく導入された酸素原子O₍₆₎ と以前から反応部位と予想されていたCaMn₄O₅クラス ターのO₍₅₎サイトの距離が1.5Åである」という驚くべ く結果であった. O(6)とO(5)の距離が1.5 Åであるとすれ ば、すでにS₃状態でO-O結合が形成されている可能性⁶⁾ を示唆することになり、従来の大方の意見「Kok サイク ルのS₄状態でO-O結合が形成される」⁷⁾とは大きく異な る結果である.しかし、岡山大学グループの今回のSFX 法によるS₃構造の分解能は2.3 Å程度であるので, 1.5 Åという距離の精度に関しては確定的とは言えないかも しれない.いずれにしても、米日両グループのSFX法 による実験結果はPSIIのOECにおけるS₃状態の構造に 関して現在のところ大きく異なると言えよう.本稿で は、S3状態に関する両グループの実験結果を紹介し、理 論および計算化学から予想される結果についても述べ る.⁸⁾ 最後にこれらの実験および理論計算結果に基づき 水分解反応機構を考察する.

XFEL⁹⁾およびSFX¹⁰⁾法ついては最近専門家による詳 細な解説^{11,12)}があるので参照されたい.ここでは,前回

の紹介ではノズル方式と呼ばれる手法でXRD測定サン プルを供給していたが、極最近 Berkeley (LBL) グルー プはコンベアベルトドライブ (Conveyer Belt Drive; CBD)方式という新手法を開発していることを指摘し ておきたい.¹³⁾ この新方式 (drop-on-tape) を使用すると SFX構造解析とX線発光分光 (X-ray emission spectroscopy; XES)の最適実験条件(サンプル微結晶サイズ, 分光測定におけるサンプル間の距離,など)を調節できる 利点があると報告されている.筆者らには実験条件の詳 細¹¹⁻¹³⁾を紹介する能力はないので、本稿ではPSIIに関す る実験結果のみを纏めておく. すでに, 2013年のScience 誌¹⁴⁾にBerkeley (LBL) グループはS₁ (分解能5.7Å) お よびS₂(分解能5.9Å)状態のSFX実験結果を報告し, 分解能は未だ低いが両状態の構造には大差がないことを 指摘し、XES実験とSFX実験とを同時に行なうことに よりS₁状態のMnの価電子状態がMn(II)₂Mn(N)₂であ ることも確認している、その後、同グループは図1の Kokサイクルを一巡する各遷移に対してXESおよび SFX実験を行ない¹⁵⁾,酸素発生の確認も質量分析により 確認しているが、分解能が低く(4.5~5.2Å) 微細な構 造変化を特定することは不可能であった.しかし、two flash後に生成した, S_3 状態ではLag time (~250 μ s) 後にS₃Yz・状態に遷移するが形式荷電はMn(IV)₄に留ま り、その後S₃Yz・からS₀への遷移で低原子価Mnが生 成することから、O-O結合生成は後者の段階で起こると 結論している.¹⁵⁾ 今回³⁾, 同グループによる S_1 状態の SFX構造の分解能が3.0Åまで向上しているが、S1状態 の参照構造として菅らのS1状態のXFEL構造(分解能 1.95 Å)²⁾を採用している.SFX実験ではPSIIのMn-Mn, Ca-Mn距離は10~15 fsの間でX線損傷 (radiationdamage)を受ける確率は少ないが、O(5)は動く可能性も 指摘されているので注意を要する.¹⁶⁾

PSIIのOECにおけるS₃状態の 実験結果とその理論的解析

2.1. Berkeley グループのS₃状態に関する実験結果

Berkeley (LBL) グループの図1に示したKokサイク ルのS₃状態のSFX法による構造の分解能は2.25 Åであ るので、まずは原子間距離の長い重原子間の距離に関す る実験結果を考察しよう.³⁾ 図2にS₁およびS₃状態にお ける $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$, $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ およびS₃状態にお ける $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$, $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ および $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{b(3)}$ 距 離を示した.以下に図2から得られる重要な結論を纏め る. i) S₁およびS₃状態における $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離は約 4.95 Åである. (ii) 従って, $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離はS₁から S₃ (two flash) 状態への変化で大きく伸びることはない. (iii) S₁およびS₃状態における $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離は其々 約3.2, 3.1 (Å) である. (iv) 従って, $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離 もS₁からS₃ (two flash) 状態への変化で0.1 短くなってい



- **図2** BerkeleyグループのXFELを用いたSFX法によるS₃状態での Mn-Mn実測距離(Å)³⁾.
 - (A) S₁状態でtwo flash (2F) レーザー励起を行い、S₃成分を 増加させた後の実測値、(B) アンモニア(NH₃)を付加させ た後、two flash (2F) レーザー励起を行なった後の実測値、 (C) 菅らのXFELを用いたS₁状態での実測値、(D) 神谷ら の低ドーズ、低フラックスでのS₁状態のXRD構造。

る. (v) S_1 および S_3 状態における $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{b(3)}$ 距離は 其々約2.9, 2.8 (Å) である. (vi) 従って, $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{b(3)}$ 距離も S_1 から S_3 (two flash) 状態への変化で0.1短くなっ ている. Berkeley (LBL) グループは S_3 状態のSFX実 験の分解能 (2.25 Å) から判断して0.10~0.15 Åの実 験誤差はあり得ると述べている.³⁾ さらに, S_1 から S_3 (two flash) 状態への遷移により, $Mn_{a(4)}$, $O_{(4)}$, W3が微 妙に動いているのが見て取れるがその詳細は省略す る.

以上の結果から、BerkeleyグループはMn-Mn距離で 判断する限り、「S1からS3状態に遷移しても大きな構造 変化がみられない」³⁾と結論した.さらに,「両状態の電 子密度分布の差から判断する限り、問題になっている CaMn₄O₅クラスターのO₍₅₎サイト周辺に新しい酸素原子 O₍₆₎の挿入の痕跡は見いだせない」と結論している。即 ち, BerkeleyグループのSFX実験では「S₃状態で反応 サイトに新しく水 (O²⁻, OH⁻) が挿入されている」とい う観測結果は得られなかった. Berkeley グループはNH3 を加えた場合のSFX実験も行ない, Mn_{a(4)}に配位してい るW1がNH3で置換される可能性を明らかにしている が、この場合でもS₃状態でOH⁻が挿入された証拠は得 られていない.しかし、同グループの最新のEXAFS実 験結果の解析¹⁷⁾ではS₃状態でMn_{d(1)}サイトに新しくOH⁻ が挿入されている構造も排除されていない.従って, SFX実験の分解能の向上につれて結果が変わる可能性も 残されているのかも知れない. 以上のXES, SFX, EXAFS 実験結果を「Large-scale QM/MM 法による計算 によりどのように解釈できるのか」⁸⁾は興味あるテーマと 言えよう.

2.2. 岡山グループのS₃状態に関する実験結果

岡山グループのS₃状態のSFX法による構造の分解能⁴⁾ も2.35 Åであるので、重原子間の距離に関する実験結果 を紹介しよう.図3にS₁およびS₃状態におけるMn_{a(4)}- $Mn_{d(1)}, Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ および $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{b(3)}$ 距離を示した. 以下に図3から得られる重要な結論を纏める. i) S₁お よびS₃状態におけるMn_{a(4)}-Mn_{d(1)}距離は約5.0Åである. (ii) 従って、 $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離は S_1 から S_3 (two flash) 状態への遷移で大きく伸びることはない.(iii) S₁およ び S_3 状態における $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離はそれぞれ3.20, 3.27 Åである. (iv) 従って, Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}距離はS₁か らS₃ (two flash) 状態への変化で少し (0.07 Å) 伸びて いる. (v) S₁およびS₃状態におけるMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離 はA-monomerの場合, それぞれ2.98, 2.94 Åである. (vi) 従ってA-monomerの場合, Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離もS₁ からS₃(two flash)状態への変化で大きく変化しない. (vii) 一方, S₁およびS₃状態におけるMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離 はB(a)-monomerの場合, それぞれ2.91, 2.83 (Å) であ る. (viii) 従ってB(a)-monomerの場合, Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距 離はS₁からS₃ (two flash) 状態への変化で少し (0.08 Å) 短くなっている.

S₃ structure by the XFEL experiments (Suga et al, Nature 2017))



図3 岡山大学グループのXFELを用いたSFX法によるS₃状態での Mn-Mn実測距離(Å)⁴⁾.
(A) pre-flashを実行した後のS₁状態でtwo flash (2F) レー ザー励起を行い、S₃成分を増加させた後のA-monomerにお ける実測値,(B)(A)と同じ条件下でのB(a)-monomerにお ける実測値,(C) pre-flashを実行した後のS₁状態でのSFX法 によるA-monomerにおける実測値,(D) pre-flashを実行し た後のS₁状態でのSFX法によるB(a)-monomerにおける実測 値.

以上の結果、岡山グループのSFX実験結果⁴⁾はMn-Mn 距離で判断する限り、二量体構造を持つPSIIのAおよび B(a) モノマー間で微妙な差異が見られる. さらに、 $<math>CaMn_4O_5$ クラスターの骨格を形成している $O_{(4)}$ とそれに 配位している水W11との酸素-酸素(O-O) 間距離は 図3に示すようにAおよびB(a)モノマーでそれぞれ 2.64, 2.21 (Å) であり, 大きく異なっている.⁴⁾ このよう に岡山グループのSFX実験結果では前述のように「O₍₆₎ とO(5)の距離が1.5 Åである」という結果のみならず, B(a)モノマーでは「O₍₄₎とO₍₁₁₎の距離も2.2 Åである」 と極めて短くなる特徴が見られる. Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離が S₁からS₃ (two flash) 状態への変化で少し (0.1 Å) 短 くなっている点はBerkeley(LBL)グループの結果と同 じである.一方,岡山グループとBerkeley (LBL) グ ループの使用したPSII結晶の空間群(P212121)は同じで あるが、PSII分子のpacking構造が微妙に異なってい る.^{3.4)}結晶化試薬やその他実験条件の相違で積層様式も 異なるようである. これらの実験結果を統一的に説明す るためには今後蛋白場の構造変化を解明する必要がある と思われる.従って、今回は計算から得られた構造情報 を紹介し、実験結果の解釈に資することを目的とし、さ らに今後の当該分野の発展のために作業仮説の幾つかを 紹介する.

Large-scale QM/MM法によるS₃状態におけるL 型およびR型構造に関する計算結果

前回¹⁾紹介したように, PSIIの酸素発生触媒サイトに存 在する $CaMn_4O_5$ クラスターにおける $Mn_{a(4)}-O_{(5)}-Mn_{d(1)}$ 結合はlabileであり、 S_2 状態では左右に $O_{(5)}$ が偏った構 造が可能である(豊田研究報告(6)¹⁾の図5参照).本稿 で考察している S_3 状態でも事情は同じであるので、まず は図4に左側が開いた(left-opened;L型)構造におけ



- 図4 Large-scale QM/MM計算による左側が開いた(Left-opened; L)構造における最適化されたMn-MnおよびCa-Mn最適距離(Å)⁸⁾.
 - (A) S_3 状態で $O_{(5)}=O^{2-}(a)$, $W2=OH^-(b)$, $W1=H_2O(c)$ と仮定 し、 $W=OH^-がMn_{a(4)}$ サイトに挿入した構造、(B) (A) と同 じ条件で $W=OH^-$ が $Mn_{a(4)}$ サイトに挿入されていない構造、 (C) S_2 状態で $O_{(5)}=O^{2-}(a)$, $W2=OH^-(b)$, $W1=H_2O(c)$ と仮定 し、 $W=OH^-$ が $Mn_{a(4)}$ サイトに挿入されていない構造、(D) S_2 状態で $O_{(5)}=O^{2-}(a)$, $W1=W2=H_2O(c)$ と仮定し、 $W=OH^-$ が $Mn_{a(4)}$ サイトに挿入されていない構造、

る重原子間の距離に関するLarge-scale OM/MM法によ る計算結果を示した.⁸⁾実はSFX実験はS₁とS₃状態の 差異を観測した結果を示し、S2状態に関しては報告が無 いのでS2状態ですでに水が挿入されているかどうかに関 する高分解能のSFX実験結果は存在しない(論文3では S2状態でのNH3挿入に関する記述がある).本稿では SFX実験結果や他の種々の実験からの予想に従いS2状 態では未だ水が挿入されていないと仮定した.以下に庄 司らによるS₂およびS₃状態に関するQM/MM計算結果 の重要な結論を纏める.⁸⁾ i) S_2 および S_3 状態において Mn_{a(4)}サイトにOH が挿入されていないL型構造では Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}, Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}距離はそれぞれ約3.1, 5.0 (太文字で表示)(Å)である.(ii) S₂からS₃状態の遷移 においてMn_{a(4)}サイトにOH が挿入されたL型構造では $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{b(3)}$, $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離はそれぞれ0.1, 0.3 (Å) 伸びる. このように、QM/MM計算ではL型構造では OH の挿入により、Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}距離はSFX実験誤差 (0.2Å)を超える伸びが予想される.

次に図5に右側が開いた (right-opened; R型) 構造に おける重原子間の距離に関するLarge-scale QM/MM法 による計算結果⁸⁾を示した.以下に図5より得られる重 要な結論を纏める.i) S_2 および S_3 状態において $Mn_{d(1)}$ サイトにOH が挿入されていないR型構造では $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}, Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離はそれぞれ,約3.35,4.95 (太 文字で表示)(Å) である.(ii) S_2 から S_3 状態の遷移に





- 図5 Large-scale QM/MM計算による右側が開いた(Right-opened; L) 構造における最適化されたMn-MnおよびCa-Mn最適距 離(Å)⁸.
 - (A) S₃状態でO₍₅₎=O²⁻(a), W2=OH⁻(b), W1=H₂O(c)と仮定 し, W=OH⁻が $Mn_{d(1)}$ サイトに挿入した構造, (B) S₃状態で O₍₅₎=O²⁻(a), W2=H₂O(c), W1=OH⁻(b)と仮定し, W=OH⁻ が $Mn_{d(1)}$ サイトに挿入した構造, (C) S₂状態でO₍₅₎=O²⁻(a), W2=OH⁻(b), W1=H₂O(c)と仮定し, W=OH⁻が $Mn_{d(1)}$ サイト に挿入されていない構造, (D) S₂状態でO₍₅₎=O²⁻(a), W1= W2=H₂O(c)と仮定し, W=OH⁻が $Mn_{d(1)}$ サイトに挿入されて いない構造.

おいて $Mn_{d(1)}$ サイトにOH⁻が挿入されたR型構造では $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$, $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離はそれぞれ0.2, 0.35 (Å) 伸びる. (iii) S_2 および S_3 状態において $Mn_{d(1)}$ サイトに OH⁻が挿入されていないR型構造ではCa(II)- $Mn_{a(4)}$ 距離 は約3.88Åである. (vi) 一方, S_2 から S_3 状態の遷移に おいて $Mn_{d(1)}$ サイトにOH⁻が挿入されたR型構造では Ca(II)- $Mn_{a(4)}$ 距離は約0.15Å伸びる. このように, QM/ MM計算ではR型構造でもOH⁻の挿入により, $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離は実験誤差 (0.2Å) を超える伸びが予想され る. さらに, Ca(II)- $Mn_{a(4)}$ 距離も無視出来ない伸びを予 測している.

 $S_1 \ge S_2$ 状態では $O_{(5)}$ の偏りの程度に関しては見解の相 違が残っているが,^{8.17)} Mn-Mn距離は本稿では両状態 で大きく変化しないと仮定する. Large-scale QM/MM 計算⁸⁾ではL型およびR型構造のいずれにおいても, S₂か らS₃状態の遷移に際してCaMn₄O₅クラスターのMn_{a(4)}-O₍₅₎-Mn_{d(1)}結合にa)OHが挿入されない場合には Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}距離は殆ど変化しないがb) OH⁻が挿入さ れた場合には0.30~0.35(Å)の伸びを予測している. QM/MM計算結果 a) は一見Berkeley グループの実験結 果³⁾とは整合しているように思える.しかし,Berkeley グループのSFX 実験による Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離は約2.8~ 2.9 Åであり、QM/MM計算による図5のR型構造と整 合している. 一方, QM/MM計算ではS₃状態でOH⁻が 挿入されない場合には、R型構造よりもL型構造の方が 安定となるが、この場合にはMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離は約3.1 Åになり, SFX法による値(2.8~2.9Å)とは整合しな くなる. 従って, QM/MM計算結果⁸⁾はBerkeleyグルー プのSFX実験結果と完全に一致しているとは言えない. この問題の解決にはS₃状態でOH⁻が挿入されない場合 でも、R型構造がL型構造より安定となる条件の探索が 必要となるが、そのためには結晶化試薬や表在性タンパ ク場までも含めた水素結合ネットワークが関与している かも知れなく今後に残された理論計算の課題である.

ー方、QM/MM計算結果b)も岡山グループの実験結 果⁴⁾を完全に説明出来る結果とは言えない.特に、同グ ループのSFX実験結果では $Mn_{a(4)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離は S_1 から S_3 状態の遷移に際して殆ど変化していない.SFX実験の 分解能が2.35Å程度であることより、0.2Å程度の誤差 は許容範囲であるとしても、QM/MM計算による0.3 (Å)の伸びと比較すると無視出来ない相違と言えよう. さらに、SFX実験により判明した S_3 状態におけるA-お よびB-monomer間の挙動の相違の原因探索も残された 課題である.特に、B(a)-monomerにおける $O_{(4)}$ - $O_{(11)}$ 間 の短い距離(2.2Å)の成因の解明が望まれる.さらに、 W11と水素結合ネットワークで連結されていたW14分 子が S_3 状態では見えなくなっており、水素結合path III に変化が生じている.また、電子受容部位である Q_B サ イトや通常Tyr-O・ラジカル状態として存在している Y_D サイトにも変化が見られる.特に, S_0 成分を除くために 行なう pre-flash操作に関係して Y_D の水酸基周りの水素 結合様式が変化しており,今後理論的にも解析すべき課 題が判明している.一方,岡山グループも S_1 状態と S_2 状態の構造の差異に関するSFXの実験結果を未だ発表 していない.今後のSFX実験の進展が望まれる.種々 の実験結果を総合的に判断すれば,理論計算ではOH⁻の 挿入モデルのみでなく, S_3 状態における可能な他の構造 の検討や水素結合ネットワークの変化の検討が必要であ り,まずは現状の計算機で可能なレベルでも構造探索範 囲の再検討が必要と言えよう.

S₃状態における可能な異なる9構造の構造最適 化計算

今回のSFX実験^{3,4)}は「KokサイクルのS₃状態におけ る中間体構造は単一であるか?」という疑問を投げかけ たように思われる.この問題はすでにRengerによって 電子移動動力学の視点から詳しく検討されている⁶⁾(本シ リーズ(3)¹⁸⁾で紹介した).理論計算の分野でも,すで に磯辺らはS₃状態で可能な9種類の中間体のLarge-scale QM計算法による構造最適化計算を実行している.¹⁹⁾図 6に代表的な中間体の最適化構造を示した.以下に図6 の構造最適化計算¹⁹⁾により判明した重要な結論を纏め る.

- (i) R型構造でMn_{d(1)}サイトにOHが挿入された構造 では水素結合Mn_{a(4)}-O₍₅₎…H-O₍₆₎-Mn_{d(1)}が形成さ れるが、水素原子が介在するのでO₍₅₎-O₍₆₎距離は 2.5 Åより長くなり、実測の1.5 Åを再現出来ない、 またこの場合、Mn_{b(3)}-Mn_{d(1)}の距離も3.54 Åとなり、OH が挿入されていない構造に比較して約0.2 Å長くなっている。
- (ii) L型構造でMn_{a(4)}サイトにOH⁻が挿入された構造 では水素結合Mn_{a(4)}-O₍₆₎-H…O₍₅₎-Mn_{d(1)}が形成さ れるが、水素原子が介在するのでO₍₅₎-O₍₆₎距離は 2.5 Åより長くなる。
- (iii) R型構造でMn_{d(1)}サイトにO²⁻が挿入されたオキソ 構造(Mn_{d(1)}=O)では水素原子が介在しない構造 Mn_{a(4)}-O₍₅₎…・O₍₆₎=Mn_{d(1)}なのでO₍₅₎-O₍₆₎距離は 1.96 Åとなる.この距離は実測の1.5 Åよりは長 いが分解能を考慮すれば許容範囲である.一方, Mn_{b(3)}-Mn_{d(1)}の距離は3.35 Åとなり,OH⁻が挿入 されていない構造と比較して大きく変化しない.
- (iv) L型構造でMn_{a(4)}サイトにO²⁻が挿入されたオキソ 構造(Mn_{d(1)}=O)では水素結合Mn_{a(4)}=O₍₆₎…··O₍₅₎-Mn_{d(1)}が形成されないので、O₍₅₎-O₍₆₎距離は約2.0 Åになる。
- (v) R型構造でMn_{d(1)}サイトにO⁻が挿入されたペルオ
 キソ構造Mn_{a(4)}-O₍₅₎-O₍₆₎-Mn_{d(1)}が形成された場合



 図6 Large-scale QM計算によるS₃状態における, hydrooxo, oxo/oxyl, peroxoおよびsuperoxo中間体の最適化構造.¹⁹⁾
 基底スピン状態はそれぞれs=3,6,3,0である. 従って, s=3のhydrooxoがCoxらのESR測定で結論された構造である.²⁴⁾ 一方, BoussacのEPRsilent構造は検討した構造の範囲ではs=0のsuperoxo構造に相当する. さらに, 岡山グループのSFX実験で判明した, O₍₅₎-O₍₆₎距離を持つ1.5 Åの中間体は今回検討した構造の範囲ではperoxo(s=3)あるいはsuperoxo(s=0)中間体に相当する. S₃状態では 他に多くの構造が可能なので現在検討中である.

 $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$ 距離は1.41Åとなる.この距離はSFXに よる実測値⁴⁾の1.5Åと整合する.一方、 $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ の距離は3.32Åとなり、OH⁻が挿入されて いない構造と比較して大きく変化しない.

- (vi) L型構造でMn_{a(4)}サイトにO⁻が挿入されたペルオ キソ構造Mn_{a(4)}-O₍₆₎-O₍₅₎-Mn_{d(1)}が形成された場合 O₍₅₎-O₍₆₎距離は約1.4Åとなる.この距離はSFX による実測値の1.5Åと整合する.
- (vii) 擬中心型(C_R)構造でMn_{d(1)}サイトにOが挿入されたスーパーオキソ構造Mn_{a(4)}-[O₍₅₎-O₍₆₎]-Mn_{d(1)}が形成された場合O₍₅₎-O₍₆₎距離は1.32Åとなる.この距離はSFXによる実測値⁴⁾の1.5Åと整合する.一方,Mn_{b(3)}-Mn_{d(1)}の距離は3.44Åとなり,OH⁻が挿入されていない構造と比較して0.1Å長くなっている.

岡山グループは $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$ 距離が1.5Åと短い原因を説 明するために、 S_3 状態ですでにペルオキソ構造 $Mn_{a(4)}$ - $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$ - $Mn_{d(1)}$ 、あるいはスーパーオキソ構造 $Mn_{a(4)}$ - $[O_{(5)}$ - $O_{(6)}$]- $Mn_{d(1)}$ の形成を指摘している.⁴⁾上記のQM/ MM計算結果(v)、 $(vii)^{19}$ は短い $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$ 距離で判断する 限り、岡山グループの解釈が可能であることを示してい る.しかし、 S_3 状態でO-O結合形成が可能であるとす れば、Ca Mn_4O_5 クラスターにおけるMnイオンの価数が 通常 S_3 状態の $K\beta$ 線発光分光実験(XES)により結論さ れている4価Mnイオン(4444)^{15,20)}から、(3443)、(3433) と3価Mnイオンを含む低価電子状態に転移しているこ とを意味する.従って、SFXとXESの同時測定¹⁵⁾が望 まれる所以である.Renger⁶⁾は電子移動動力学の視点か ら「酸素発生光合成システムII (PSII) は光駆動非平衡 システムであり、すでにS₃状態でO-O結合形成が可能 である」と主張し、S₄状態でのみO-O結合形成が可能 であるという説を「S₄ドグマ」と呼んでいる.磯辺らは S₃状態には上記のように幾つかの可能な中間体があり、 実際に酸素発生反応が進行している有限温度(室温)で は構造自体も動的に揺らいでいる可能性を指摘し、"平 行モデル"を提唱している.¹⁹⁾

2.5. S₃状態における可能な異なる9構造の相対安定 性

豊田研究報告 $(5)^{21)}$ で指摘したように、PSIIのOEC に存在するCaMn₄O₅クラスターは典型的な強相関電子 系 (Strong Correlation Electron System : SCES) であり、 hybrid密度汎関数 (DFT) 法の適用に関しては極めて慎 重になる必要性がある. Hybrid DFT (UB3LYP) 法は 前節で紹介したように構造最適化には大変有効である. 通常最適化構造は電子密度分布により決定されるので DFT法がSCESでも有効に使用可能になると言えよう. しかし、最適化構造間の相対安定性を議論するために全 エネルギーの比較をする場合にはHybrid DFT (HDFT) 法の計算結果はそこに含まれるHartree-Fock (HF) 成 分の割合で大きく変化する可能性があるので注意を要す る.²²⁾物性理論 (Hubbard modelやLSD+U)²³⁾ではいわ ゆる一中心反発積分 (on-site Coulomb repulsion ; U) を 対象系に整合するように調節しているが,量子化学計算 でも事情は同じでありSCESに共通する問題と言えよ う.すでに,磯辺らはHDFT法においてHF成分(w) を10,15,20(%)と変化させて前述のS₃状態における 9種類の中間体の相対安定性を検討している.¹⁹⁾その結 果,相対エネルギーはHF成分(w)に線形に比例して 変化することが理解されるので,10,20(%)の値を用 いて外(内)挿近似を行なうと,表1に示した近似値が 得られた.w=15%の場合の相対値の比較より外(内) 挿近似は定性的議論に使用可能であることが理解され る.表1の相対エネルギー値より以下の結論が得られ た.

- (i) R型構造でMn_{d(1)}サイトにOH⁻が挿入された構造, Hydroxide (R),とL型構造でMn_{a(4)}サイトにOH⁻が挿入された構造,Hydroxide (L*),を比較すると,Hydroxide (R)構造がHydroxide (L*)構造よりも9~10 kcal/mol安定である.この結果はHF成分(w)の割合に大きくは依存しない.また,後述するようにCoxらの計算結果²⁴⁾とも整合する.
- (ii) Hydroxide (R) 構造とL型構造でMn_{a(4)}サイトに OH⁻が挿入された構造ではあるが水素結合ネット ワークとのカップリングにより安定化された Hydroxide (L) 構造¹⁹⁾を比較すると、Hydroxide (R) 構造とのエネルギー差が3~4 kcal/molに低 下する.この結果もHF成分(w)の割合に大きく は依存しない、しかし、この結果はCoxらの計算 結果²⁴⁾とは整合しない。
- (iii) Hydroxide(R)構造はHF成分(w)が0~10%
 (これを弱い電子相関領域と呼ぶことにする)の領域では他の全ての構造より安定である.さらにこの領域ではペルオキソ,スーパーオキソ構造は大変不安定で生成される可能性は著しく低いと言える.pure DFT(BP86)²⁵⁾やCoxらのTPSSh(w=10%)²⁴⁾を用いた計算結果がこの領域に相当する.
- (iv) Hydroxide (R) 構造とC_R型スーパーオキソ構造の相対安定性はHF成分 (w) が11~15% (これ)

を中間的電子相関領域と呼ぶことにする)の領域 で変動する.即ち,相対安定性はw=11,12,13,14, 15(%)に対して、5.3,2.9,0.2,-2.4,-4.9 kcal/mol となり、w=13%を超えるとスーパーオキソ構造 の方がHydroxide(R)構造よりも安定になる.

(v) C_R型スーパーオキソ構造がHF成分(w)の割合が16~20%(これを強い電子相関領域と呼ぶことにする)の領域で他の中間体構造よりも安定になる.さらに、この領域ではペルオキソ構造もHydroxide(R)構造よりも安定になる.¹⁹⁾

以上の結果より, 天然水分解光合成系の理論計算を実 行しているグループの特徴を理解できる.Lubitz, Pantazis, Cox²⁶⁾らのMulheimグループは各種中間体の 構造最適化にはBP86(w=0)を使用する場合が多く, 最適化した構造での高精度エネルギー計算にはHDFTの なかでも、HF成分の少ないTPSSh (w=10%) 法を使 用している.従って、CoxらのS3状態の計算では右側の Mn_{d(1)}にOH⁻が挿入されたHydroxide(R)構造が最安 定で, 左側のMn_{a(4)}にOH⁻が挿入されたHydroxide (L*) 構造は約10 kcal/molも不安定である.²⁴⁾ しかし、 CoxらのQM計算モデルは水素結合ネットワークをカッ トしているので、水素結合で安定化されたHydroxide (L) 構造との比較ではエネルギー差が3~4 kcal/mol 程 度に低下することは見落としている.¹⁹⁾ 筆者らは Hydroxide(L)構造は質量分析装置を用いた水同位体 (H₂¹⁸O) 効果で判明^{27,28)}しているS₃状態における水交 換反応に重要な役割をしていると予想している.一方, 当該分野の理論計算で有名なSiegbahnは光合成系では w=15%のUB3LYP*法が最も信頼できるHDFT法であ ると主張しているが²⁹⁾, UB3LYP*法を用いるとS₃状態 ではスーパーオキソ構造がHydroxide(R)構造よりも 4.9 kcal/molも安定になることが解る. 磯辺らの詳細な 理論計算¹⁹⁾でUB3LYP*法ではS₃状態ですでにO-O結 合形成が可能になることが判明したのは面白い.しか し, 磯辺らの計算結果はQM部分に水素結合ネットワー クの重要部分を含んではいるが(約350原子),蛋白場

VH	Hydro	Hydro	OXO	OXO*	Per	Super	Per	OXO	Hydro
DFT	oxide	oxide	Mn=O	Mn-O•	охо	охо	охо	охо	Oxide
(W_{HP})	(OH-, L*)	(OH-, L)	(L)	(L)	(L)	(C)	(R)	(R)	(R)
0%	9.8	4.1	4.4	16.6	27.3	33.2	25.1	6.0	0.0
5%	9.7	3.8	4.4	14.7	18.5	20.5	17.0	3.8	0.0
8%	9.6	3.5	4.3	13.6	13.2	12.9	12.1	2.5	0.0
10%	9.5	3.4	4.3	12.8	9.7	7.8	8.9	1.6	0.0
12%	9.4	3.3	4.3	12.0	6.2	2.7	5.7	0.7	0.0
15%	9.3	3.1	4.2	11.2	1.0	-4.7	0.9	-0.4	0.0
	(9.4)	(3.1)	(4.3)	(10.9)	(0.9)	(-4.9)	(0.8)	(-0.6)	(0.0)
20%	9.2	2.7	4.2	9.0	-7.9	-17.6	-7.3	-2.8	0.0

 Table 1 Relative stabilities among several intermediates in the S₃ state of OEC of PSII

の効果をMM計算レベルでも考慮していない.今後, QM部分の更なる拡張にはポスト「京」計算機の活用な ど理論計算分野の飛躍的発展が望まれる.

筆者らはHDFT法のエネルギーがHF成分で大きく変 化することを2000年当時には認識していたので、22) そ の割合の決定には実測のスピン間有効交換積分(J)値 (後述) を再現出来るようにw値を調節する反経験的手 法を提案している.しかし、この方法ではHDFT計算に おけるw値はスピンの自由度に関しては実測のEPRの 結果,電荷の自由度に関してはXES発光実験^{15.20)},結 合距離ではEXAFS実験結果⁷⁾などを考慮して総合的に 判断せざるを得なく成り理論計算の予測性は低下する. S₃状態のSFX実験で明らかになったように、実験結果 も実験グループにより異なる場合^{3.4)}も出現するので, 予見性のある計算法の開発の必要性は論を待たない. 最 近ではHDFT法を超える ab initio coupled-cluster (CC)³⁰⁾ 法や多配置参照(MR) CC³¹⁾法などの任意性の少ない高 精度計算が3d電子系でも可能になって来たので、筆者 らはその結果を再現するようにHDFT法におけるHF成 分(w)を決める手法も採用している.しかし、PSIIの OECに存在するCaMn₄O₅クラスターにCC法やMRCC 法を適用するのは未だ困難であり, 今後「京」計算機な

どを利用した高精度計算が必須の状況であると言えよう.本稿では計算精度を考慮してS₃状態でHydroxide (R)構造,Hydroxide(L)構造,スーパーオキソ構造 の3種類の構造の可能性を指摘するに止めたい.^{8,19)}

PSIのOECにおける水分解反応に 関する作業仮説

3.1. S₃状態における水の挿入経路

前章で指摘したようにS₃状態で新たに反応サイトに水 が挿入される可能性がある.現在までに、水の挿入経路 に関しては図7に示すように大別して3種類の経路が提 案されている.^{32–35)}まず、最初はtrough-spaceモデルと も呼べるもので、S₂状態で安定な右側の開いた構造S₂ (R)で配位不飽和(5配位)になっている $Mn_{d(1)}$ サイト に直接水が挿入され、その後その水が脱プロトン化する ことによりOH⁻が生成する機構である.この仮説の典型 例はSiegbahn³²⁾が提案した作業仮説Iで、 $Mn_{d(1)}$ サイト に直接挿入された水が脱プロトン化して $Mn_{a(4)}$ サイトに 配位するW2(=OH⁻)(この場合にはbaseとして機能) にプロトンを供与する経路である.そのために、新しく Ca Mn_4O_5 クラスターの骨格を形成する $O_{(5)}$ の前に水分子 を挿入し、 $Mn_{d(1)}$ -H₂O⁻⁻⁻(H₂O)---[OH⁻]- $Mn_{a(4)}$ の反応経

Proposed water insertion pathways in the $S_2(R) \rightarrow S_3(R)$ transition



図7 図6に示した s=3の hydroxide (L, R) 中間体がS₃状態で生成される場合の水挿入経路.

まず、図5のR型のS₂構造で5配位になっているMn_{d(1})サイトに水が直接挿入される経路³²⁾(through-space path)(作業仮説 I)とまず Mn_{a(4)}サイトに水が移動した後プロトン移動する経路(through-bond path)に大別される.後者の場合には、O₍₄)に配位していたW11が Mn_{a(4)}サイトに移動して脱プロトン化してOHと配位したのち、O₍₅)を媒介にしてプロトン移動により hydroxide(R)中間体を生成する 経路((作業仮説 II)^{34,35)}、Ca(II)に配位していたW3がMn_{a(4)}サイトに移動して脱プロトン化してOH と配位したのち、O₍₅)を媒介にして プロトン移動により hydroxide(R)中間体を生成する経路((作業仮説 II)³³⁾が考えられる.

路を構築し, Mn_{d(1)}-[OH]…(H₂O)…H₂O-Mn_{a(4)}で表現 されるプロトン移動を実現する仮説である.しかし, 図 8に示すように2011年に発見された高分解能XRD構造 ではO₍₅₎の前の空間領域にVal185が存在し,新しく水 を挿入し,プロトン移動経路を構築することは大変困難 であることがわかる.³⁶⁾



図8 図7に示した作業仮説 I³²⁾ではMn_{d(1)}に配位した水が脱プロトン化する必要があるが、その場合にO₍₅₎サイトの前の領域に新しく水を挿入してW2サイトのOH「にプロトン移動させる経路の構成はVal185の存在のために困難である.³⁶⁾ PSIIのOECで蛋白場の効果が大変重要である.

次に庄司ら³³⁾によって提案された作業仮説Ⅱでは図7 に示したようにthrouhg-bond モデルとも言うべきもの で、Ca(II)イオンに配位していたW3がプロトン移動経 路Ⅱ(本シリーズ(5)²¹⁾参照)の水素結合ネットワーク の支援を受けて、脱プロトン化を伴いながら始めに Mn_{a(4)} サイトにOH-として挿入され、その後O(5)サイトをプロ トンシャトルにしたプロトン移動反応を経由して,最終 的にHydroxide(R)構造を与えるという機構である. 一方, イタリア³⁴⁾, ドイツ³⁵⁾のグループの提案した作業 仮説Ⅲでは図7に示したようにO₍₄₎サイトに配位してい たW11がプロトン移動経路Ⅲ(本シリーズ(5)参照) の水素結合ネットワークの支援を受けて、脱プロトン化 を伴いながら始めにMn_{a(4)}サイトにOH として挿入さ れ,その後は作業仮説Ⅱでの提案と同様にプロトン移動 反応を経由して、最終的にHydroxide(R)構造を与え るという機構である. 岡山グループのSFX実験結果4)で はS3状態でW11に水素結合していたW14が見えなくな ることから、作業仮説Ⅲが優先するのかも知れない. PSIIのOECにおける水分解反応では最終的に2個の水 を取り込む必要があるので、作業仮説Ⅱと作業仮説Ⅲは 実際に機作する順序は別として、どちらも重要であると 思われる(後述).一方,作業仮説 I では最終的には Hydroxide (R) 構造が得られるのであるが、実際のプ ロトン移動プロセスはVal185の存在のために困難と言 える.³⁶⁾ このように、PSIIでの水分解反応機構の解明に

は高分解能XRD実験により解明されたCa Mn_4O_5 クラス ター周辺の蛋白場の構造を十分考慮に入れないとOEC に忠実な理論計算モデルの構築は不可能と言えよう.

3.2. S₃状態における O-O 結合形成の可能性

理論計算で使用する波動方程式は一般解を与えるが. 初期条件(初期仮説)により特殊解の形は異なる可能性 がある. ここまで考察して来たS3状態における水分解反 応に関する結果を図9に纏めた. S₂状態からS₃状態へ の遷移において、水が反応サイトに移動するかどうかで 大きく2つのグループに分かれる.まず,Bekeleyグ ループ³⁾に代表される実験結果ではS₃状態で水が挿入さ れないので、図1に示したようにS4状態でO-O結合形成 と酸素発生が生起し、失われた水2個が新たに挿入され ると考える(初期仮説 I). 図9に示したように我が国 では理研(和光)の中村, 畠山のグループ³⁷⁾がBekeley グループとの協同研究により、初期仮説 I を設定して理 論計算を進めている. さらに、三重大学の吉岡、市野グ ループ³⁸⁾も同様のに初期仮説 I に立脚した反応機構探索 を進めてきた.一方、岡山大学グループ4)に代表される 実験結果ではS₃状態で水が挿入されるが、図9に示した ように、S₃状態でO-O結合形成が可能であると仮定す る¹⁹⁾(初期仮説Ⅱ)か,S₃状態ではOH⁻が挿入された Hydroxide (R) 構造に留まると仮定³²⁻³⁵⁾(初期仮説Ⅲ) し た場合の3つの可能性(初期仮説)が考えられている. 磯辺¹⁹⁾, 庄司³³⁾らは, 岡山大学グループと協同で両方の 可能性を理論的に検討している. 外国勢では, Siegbahn



図9 水分解反応機構はS₂からS₃状態への遷移において反応サイト に水が挿入される場合と挿入されない場合に大別される. さらに、後者の場合には図6に示したようにS₃状態でO-O結合 生成反応が可能な場合と、S₃状態ではO-O結合生成は不可能 でhydrooxo(R)中間体で留まる場合とが考えられる. 今回 のS₃状態でのSFX実験の結果は両方の可能性^{3,4)}を示唆して いるので、今後種々の理論計算結果が提案されると思われる. 例えば図16,17 は図15に示した反応サイトO₍₅₎,O₍₄₎,W2で 可能な反応様式を示す.³⁹⁾

は作業仮説 I に従い水がS₃状態では反応サイトMn_{d(1})に 挿入されるがO-O結合形成はS₄状態でのみ可能と仮定 し(初期仮説 II), radical coupling (RC)機構(後述) を提案している.³²⁾一方, Rengerらは電子移動動力学 実験結果に基づきS₃状態においてすでにO-O結合形成 の可能性を指摘している.⁶⁾そこで,筆者らはO-O結合 形成に関して「如何なる条件であればS₃状態でもO-O 結合形成が可能になるか?」という視点^{39,40)}も無視出来 ないと考えて酸素発生機構の検討を進めてきた.今回, 岡山大学グループのSFX実験⁴⁾では上記設問が単なる理 論的興味ではない可能性を示唆している点で大変面白 い.次章では水分解反応機能を考察するための基礎概念 について復習する.

PSIIのOECにおける Mn₄クラスターの 発見とモデル錯体の合成

4.1. 高原子価遷移金属オキソ結合に関する対称性の 破れの理論

現在では光合成水分解反応で生成すると考えられてい る高原子価Mnオキソ結合はその程度は変化しうるとし てオキシルラジカル性を持つと考えられている.しか し、本シリーズでは遷移金属オキソ結合の理論の詳細は 省略して来たのでここで概略を述べる. 歴史的に振り返 ると遷移金属(M)オキソ結合の分子軌道理論が注目さ れ始めたのは1980年代初頭の頃であった.⁴¹⁾ 当時の錯 体化学の常識では遷移金属(M)オキソ結合はM(X)O²⁻ (X=II~V) と表現され,酸素原子はジアニオン (O²⁻) と見なされていた. 従って, 遷移金属 (M) オキソ錯体 の酸素原子 (O²⁻) は求核的反応性を示すと考えられてい た. しかし, Groves ら⁴²⁾が合成した高原子価Feおよび Mnオキソ錯体における酸素原子はむしろ求電子的反応 性やラジカル反応性を示すことが実験的に証明され、そ の理論的説明が急務の課題に浮上した. 筆者らも当時は まだご健在であった京都大学の田伏教授との議論が契機 となり新しい理論構築の重要性が理解出来た. そこで, 筆者らは高原子価遷移金属 (M) ではd 電子軌道が深く なるので、図10に示すように酸素原子と共有結合が生 成し、結合性dπ-pπ軌道(HOMO)に2電子が入り、反 結合性dπ-pπ*軌道(LUMO)には電子が存在しなく, 電子受容軌道となりうる事を指摘した.特に,高原子価 遷移金属(M)ではLUMOのレベルも深くなりうるの で, 求電子的反応性が卓越することが理解された.41)

ー方、3d電子系の場合には3d軌道の広がりが小さい のでHOMOとLUMOのエネルギーギャップ(-2β)が 小さくなり、前述の3d電子の一中心反発積分(U)より も小さくなる場合が出てくる.この条件($-2\beta/U<1$) (不安定性条件と呼ぶ場合が多い:G09ソフトウエアで のstability condition)のもとでは、図10に示したよう



(K. Yamaguchi, Hawaii meeting, 1984; Appl. Quant. Chem, 1986))

- **図10** 遷移金属オキソ化合物における dπ-pπ 結合性 (HOMO) およ び dπ-pπ*反結合性 (LUMO) 分子軌道.⁴¹⁾
 - 第一周期遷移金属(M)(M=Mn, Fe, etc.)の場合には3d軌道 の広がりが小さく,一中心電子間反発(U)の効果が大きい ので,自発的にHOMO-LUMO混合により,対称性の破れた (Broken Symmetry; BS)軌道が得られ,上および下向きスピ ンがそれぞれMおよびOサイトに大きく局在化軌道にはいる ので,化学的には・M-O・で表現されるメタルビラジカル状態 が出現する可能性が高い.⁴¹⁾しかし,其の程度は配位子の種類 や反応場の影響で変動しうるので詳細な解析が必要になる.

にHOMOとLUMOの混合(mixing)が誘起され,対称 性のやぶれた軌道が出現し,其々遷移金属サイト(M) と酸素原子サイト(O)に大きく局在し,さらに上向き スピンと下向きスピンがこれらの別々の局在軌道に入る ので,化学的には・M-O・で表現されるメタルビラジカ ル状態が出現する.⁴¹⁾この状態では,Mサイトに一電子 しか存在しないので,一中心反発積分(U)²³⁾が激減し, Mサイトに2電子が存在するイオン項を含む閉殻構造 (M=O)よりも安定になることが理解されよう.筆者ら は1980年代に3d電子系の代表格である高原子価Fe=O やMn=O活性種では実際に・Fe-O・,・Mn-O・の特徴 が現れ,C=C二重結合への付加反応ではオキシルラジカ ル(O・)性が卓越してラジカル型付加反応が起こるこ とを ab initio計算により実証し⁴¹⁾,Grovesらの実験結果 を理論的に説明出来た.⁴²⁾

酸素–酸素結合反応も式 (3a) に示すように radical coupling (RC) で説明する試案はすでに Berkeley グループ が1996年に提案⁴³⁾ しているが, Siegbahn & UB3LYP* 計算結果から RC 機構を推奨している.³²⁾ 筆者らは長年 メタルビラジカル性の定量的表現などを考究して来たが 本稿では長くなるので省略する (成書参照).^{44,45)} 現在汎用のHybrid DFT (HDFT) 法でもメタルビラ ジカル性が強い場合には、HOMOとLUMOの混合 (mixing) が起こるので、現在では対称性の破れた分子 軌道理論はbroken-symmetry (BS) 法と総称されてい る.⁴⁴⁾ 本シリーズのタイトルの起源でもあることは容易 に理解されよう.すでに、本シリーズ (4)⁴⁵⁾で紹介した ように、PSIIのOECではルイス酸であるCa(II)や水が 配位しているので、メタルビラジカル性が低下している 可能性が高い (式(4)参照).^{19,46)}

$$\cdot \operatorname{Mn-O} \cdot + \operatorname{Ca}(\operatorname{II}) \to \operatorname{Mn=O} \cdot \cdot \cdot \cdot \operatorname{Ca}(\operatorname{II})$$
(4)

実際,表1に示したようにPSIIのOECに存在する CaMn₄O₅クラスターの場合にはCa(II)のみならず水素 結合ネットワークも安定化に寄与するために,Mn_{a(4)} サイトにオキソ結合が生成してもラジカル性の少ない Mn_{a(4)}=O型の電子状態になることが解る.^{19,46)}一方,早 期遷移金属 (early transition metal)であるチタンオキソ 結合の場合には3dレベルが高いので,基底状態ではd電 子がp-軌道に移動して双極イオンTi(IV)=O²⁻結合を生成 するが⁴¹⁾,励起状態では逆電子移動によりオキシルラジ カルが生成することがラマン分光で確認されている.⁴⁷⁾

$$\mathrm{Ti}(\mathbb{N}) = \mathbf{O}^{2^{-}} + (\mathbf{h}_{\mathcal{V}}) \rightarrow \cdot \mathrm{Ti}(\mathbb{I}) - \mathbf{O}^{-} \cdot$$
(5)

従って、今後遷移金属オキソ種の反応性に関して統一的 理解が進展し、天然および人工光合成系の基礎理論が確 立する可能性を示唆する.

4.2. 二核遷移金属オキソ結合(M-O-M)に関する対 称性の破れの理論

付加反応(2)で生成したepoxideが開環反応をした場 合には1,3-ダイポールと呼ばれる不安定双極イオン中間 体 (+ H₂C-O-CH₂-) が生成すると考えられるが, 実際 には1,3-ビラジカルと呼ばれる開殻中間体・H₂C-O-CH₂・が形成される.この場合も3中心に非局在化し, 軌道対称性を満たしていたHOMOとLUMOの混合 (mixing) が起こり、 其々 1,3位に局在性の高い対称性 の破れた軌道が出現し、上向きスピンと下向きスピンが これらの別々の軌道に入るので、上記の1.3-ビラジカル が得られることになる.⁴⁸⁾ 1970年代ではHusigen⁴⁹⁾と Firestone⁵⁰⁾の論争に見られるように「1,3-ダイポールと 総称されていた分子種に内在する1,3-ビラジカル性が どの程度か」が有機反応論における重要なテーマの一つ であった. 1980年代に入ると、・H₂C-O-CH₂・におけ る・H₂C基を形式的に遷移金属イオンに置き換えて得ら れる遷移金属オキシド・M-O-M・化合物の電子・スピン 状態の理論的解明が理論化学の最前線に成って来た.41) 3中心系でもMが4d, 5d軌道を有する場合にはM=O= Mのように閉殻型結合で表現される場合があるが、3d 遷移金属 (例えばM=Cu(II), Cr(III), Fe(III), etc. オキシ

ドの場合には電子反発(U)の効果が無視出来なく局在 スピン(・M-O-M・)が出現し、温度依存の磁化率が 観測される場合が多くなる.この結果は、3d遷移金属 オキシドの場合、基底状態が磁性のない一重項状態で あっても磁性を持つ三重項状態などが熱励起により誘起 される程度に低い励起状態として存在することを意味す る.⁴⁴⁾

1980年代においてもすでに二核遷移金属錯体の温度 依存磁化測定が行なわれており、その実験結果は式(6) で表現されるHeisenbergスピンハミルトニアンモデル に基づいて解析が行なわれていた.⁵¹⁾

$$H = -2J_{ab}S_a \cdot S_b \tag{6}$$

ここで J_{ab} はスピン間有効交換積分であり、 S_c (c=a, b) はサイトcに局在したスピンを表現するスピン演算子で ある、 J_{ab} 値は磁化測定などの実測で求められるので、対 応する理論値をBS法により求めるために計算式を導出 すると式(7)が得られた.⁴¹⁾

$$J_{ab} = [{}^{LS}E - {}^{HS}E]/[{}^{HS}\langle S^2 \rangle - {}^{LS}\langle S^2 \rangle]$$
(7)

ここで、^{*Y}E*はBS法によるスピン状態*Y*(*Y=LS*(低スピン状態; low spin)あるいは*HS*(高スピン状態; high spin)の全エネルギーであり、^{*Y*}(S^2)はスピン状態*Y*(*Y=LS*あるいは*HS*)における全スピン角運動量である.一例として当時BS法の一種である非制限型Hartree-Fock (UHF)を用いて計算したM-O-M型二核遷移金属錯体の J_{ab} 値を表2に示す.⁴¹⁾</sup>

表2より、当時可能な計算の近似レベルでも二核銅酸 素錯体(・Cu(II)-O-Cu(II)・)の|J_{ab}|値は他の遷移金 属二核錯体の|J_a|値よりは一桁大きくなっており、同年 (1986年)発見された高温銅酸化物超伝導体⁵²⁾と関連し て大変興味ある結果である.一方,二核Mn酸素錯体 $(\cdot Mn(X)-O-Mn(X) \cdot)$ の J_{ab} 値はMn-O距離が長くな るにつれ反強磁性型 ($J_{ab} < 0$) から強磁性型 ($J_{ab} > 0$) に 変化するスピンクロスオーバー現象を示している.本稿 で考究しているPSIIのOECにおけるCaMn₄O₅クラス ターにおいても、Mn_{b(3)}-Mn_{d(1)}距離が3.2~3.3 Åであり 丁度スピンクロスオーバー領域に相当しているため、幾 つかのグループの量子化学計算でも対応するJ_{ab}値の符 号が異なる場合がある. CaMn₄O₅クラスターの異なる スピン状態での構造最適化計算が必要となる原因であ る.²¹⁾他の二核遷移金属酸素錯体のJ_a値の議論は本稿 では省略するが式(6)は現在でもHDFT計算と組み合わ せて有効に使用されている.^{22,44)}

4.3. PSIIのOECにおける Mn₄クラスターの発見とモ デル錯体の合成

1980年代の初頭にDismukesとSiderer⁵³⁾がPSIIのOEC のEPR測定(図1のS₂状態に相当)に成功し、4個の

化学反応における対称性の破れの理論(7): 光合成水分解 CaMn₄O₅ クラスターの XFEL 光を用いた SFX 法による S₃ 状態の観測結果と水分解反応機構

Table 2 Effective exchange integrals (J_{ab}) calculated by the ab-initio molecular orbital method (cm ⁻) ²⁷							
Sys.	conf.	$J_{ab} \left(\text{R (M-O)} \right)^{c)}$					
Cr(II)OCr(II)	d3-d3	-6204 (1.0)	-1987 (1.25)	-671 (1.5)	-377 (1.7)		
XCr(III)OCr(III)X	d3-d3	-187 (1.7)	-79 (1.8)	-10 (1.9)			
Mn(II)OMn(II)	d5-d5	-3534 (1.0)	-156 (1.5)	7 (2.0)			
XMn(II)OMn(II)X	d5-d5	-24 (1.71)					
$XMn(\mathbb{I})OMn(\mathbb{I})X$	d4-d4	-60 (1.71)					
Fe(II)OFe(II)	d5-d5	-4913 (1.0)	-264 (1.5)	-71 (1.6)	279 (1.8)		
		326 (1.9)					
Ni(II)ONi(II)	d8-d8	-14754 (1.0)	-831 (1.5)	-525 (1.7)			
XNi(II)ONi(II)X	d8-d8	-174 (1.7)					
Cu(II)OCu(II) ^{b)}	d9-d9	-36453 (1.0)	-4621 (1.6)	-5433 (1.8)			
$Cu(\mathbb{I})OCu(\mathbb{I})^{b)}$	d8-d8	-19616 (1.0)	-5671 (1.6)	-5688 (1.8)			

-1, a)

a) d-orbital configurations for each transition metal ions are assumed to be the high spin states, b) the $d\sigma$ -d σ atomic orbitals are considered as the magnetic orbitals instead of the $d\delta d\delta$ orbitals. In the latter case the magnitudes of the J_{ab} -values are small. c) the equation 7 was used to calculated the J_{ab} -value.

Mnイオンの存在を確認するに至り、そのモデル化合物 の化学合成が米国のChristou⁵⁴⁾, Brudvig⁵⁵⁾のドイツの Wieghardt⁵⁶⁾のグループ,我が国では田伏,大辻らのグ ループにより開始された. 筆者577はすでに, 1970年代 から図11に示すようにスピンフラストレーションの無 視出来ない3角クラスターやCubane骨格をもつクラス ターに興味を持っていたので、Christouらのバタフライ 型Mn₄クラスター⁵⁴⁾に大変興味を持ったが、当時の計算 機事情では多角錯体のJ_a値のab initio 計算は困難であっ た. しかし, M=O(1)やM-O-M(2)ユニットを構成要素 として、3角錯体(3)、バタフライ型4角錯体(4)、Cubane 型錯体($\mathbf{5}$)⁵⁵⁾, adamantane型錯体($\mathbf{6}$)⁵⁶⁾などを理論的に構 築し(図11参照)、式(5)の量子スピンを古典スピンに 近似したスピンベクトルモデル $(H = -2J_{ab}S_aS_b\cos\theta_{ab};$

96



図11 Photosystem II (PSII)の水分解サイトにおけるMn酸素クラ スターやPhotosystem I (PSI) の電子移動反応に関係する 鉄--イオウクラスターのモデルとして考察されて来た種々の クラスター構造 (スピン構造の詳細は成書参照).44) -核(1), 二核(2i(i=a, b, c)), 三核(3i(i=a, b, c, d)), バ タフライ型四核 (4i (i=a, b)), キュバン型四核 (5), アダマ ンタン型四核 (6) の概念図.⁵³⁻⁶³⁾

ここで*θ*_{ab}はスピンベクトル間の相対角度)⁵⁷⁾を用いて可 能なスピン構造を解析することは可能であった. すでに Brudvigら⁵⁵⁾は1980年代においてもMn₄O₄のCubane型 錯体(5)やMn₄O₆(6)をOECのモデルとして提案してい た.図11には基底状態で可能なnoncollinearスピン構造 を持つ物質群44)の概略構造を示す.

さらに、1980年代においてもPSIにおける電子移動反 応で重要な役割をする鉄-イオウFe-S錯体に関しては, すでに図11に示したように種々の天然多角錯体および 合成多角錯体の研究が進んでいた.⁵⁸⁾ さらに、スピンベ クトルモデルで求めたスピン構造は磁性群論(T×S; ここでTはスピン角運動量の空間反転を表す時間反転, Sはスピンの回転操作を表す)を用いて分類出来た.59) その成果は、3Fe-3Sユニットを構成要素とする一次元 鎖や2次元シートの分子設計に応用出来た. また, 1980 年代後半でも拡張Huckel計算はCubane型錯体(5)に対 しても実行可能であったので、その軌道の対称性(点群 Pn)と磁性群論を統合した尾崎らによる磁性二重群論 (T×S×Pn) を適用し, 同錯体(5)において可能な全て の対称性の破れた(BS)解の理論を解明することが出 来た.⁶⁰⁾ しかし,後述するように我々のグループで実際 に2および3次元スピン構造を持つBS解を求めることが 出来るようになったのは山中らの自力更生の努力で general spin orbital (GSO) を用いる HDFT 法の純国産 ソフトウエアが完成した2000年以降のことであった.⁶¹⁾

Christouら⁵⁴⁾は光合成系のMn₄クラスターのモデル化 合物の合成を精力的に進めたが、肝心の天然水分解 Mn4 クラスターの原子レベルでの構造解明はその結晶作成の 困難さから一向に進展が無かった.従って、Mnクラス ターのモデル合成という第一次の人工光合成の波は収束 していくことになるが、ChristouらのMnクラスター自 体は単分子磁石の可能性という視点から,"分子磁性" の分野で生き残ることになった.筆者らも,1990年代 には多核遷移金属錯体の電子・スピン状態の理論化学の 展開を行い、分子磁性の分野に活路を見いだすことに
なった.⁴⁴⁾ その後,分子磁性の視点から図11に示した 数多くのMn多核錯体の合成が進展し,磁化測定実験結 果よりJ_{ab}値も決定されたので,スピンベクトルモデル でスピン構造を求めてみると,やはり3次元 (noncollinear)スピン構造が基底状態であることが判明した.⁶²⁾ しかし,これらの一般化スピン構造 (general spin structure)までも表現出来る前述のGSOを用いたHDFT 計算ソフトが開発されていなかったので我々のグループ で独自開発を行なう事に成った.⁶³⁾出来上がったGSO-HDFT計算ソフトウエアでCubane型Mn₄O₄錯体の計算 を行なうと,図11に示したTetrahedron型スピン構造が 基底状態となり,磁化測定の結果を再現出来た (2003 年).⁶¹⁾ その翌年にBaberらのOECのCubane骨格を持つ XRD構造⁶⁴⁾が発表され新しい時代が到来した.

PSIIのOECのX線結晶構造解析と 水分解反応機構

5.1. London型CaMn₄O₄クラスターのX線構造とその理論解析

2000年を境に分子磁性の分野では分子スピンを利用 する量子コンピュータの素子開発に向かうグループ、単 分子磁石を用いる分子メモリーの開発を目指すグループ など,幾つかの領域への新展開が始まった.筆者らは生 体分子磁性の視点から1980年代の成果を発展させる道 を選択してGSO-HDFT法などの高精度DFT計算を実行 し、遷移金属酵素系の理論的研究の深化を目指すことに した.^{22,30,44)} 基本概念は図12に示すように「生体内に おける遷移金属酵素は3d電子強相関系 (SCES) が蛋白 場に閉じ込められて安定化し酵素機能発現を実現してい る」という視点であった.⁶⁵⁾ SCESを重視するこの視点 は米国では3角スピン格子系に興味を持っていたNocera により提唱660されているが、筆者らも図11に示したよ うに長年スピンフラストレーション系に興味を持って来 たので、同様の視点に到達しているのは面白い. そこ で, 筆者らはまず(2000年)に, 表2に示したMn酸 化物のJ_{ab}値の再検討から始めた.²²⁾ 詳細な結果は原 著論文²²⁾を参照して頂きたいが,要点は「hybrid DFT (HDFT) ではHF成分(w) を巧く調節すれば実測のJ_{ab} 値を再現できる」という結果であった. さらに, 遷移金 属オキソM=O結合の乖離反応ポテンシャル⁶⁷⁾も再訪し. HDFTと前述のCC法との比較を行なった.³⁰⁾その結果、 「HDFT法は比較的小さい基底関数を用いても高精度 CCSD (T) 計算結果を再現できるようにtuning可能で ある」という実用的には希望の持てる結果であった. そ こで, GSO-HDFT法を用いて前述のCubane型Mn₄O₄ クラスターに挑戦したわけである(2003年).⁶¹⁾

2004年になるとBaberらが以前から待ち望まれてい たPSIIのX線結晶構造解析の結果をScience誌に発表

Our picture of OEC of PSII Confinements of SCES by several reaction fields



図12 天然水分解反応サイト(OEC)に存在するCaMn₄O₅クラス ターを強相関電子系(SCES)と考え、PSIIは不安定SCES を蛋白場で閉じ込めて酵素機能を付与している分子システム と見なすモデルの概念図.⁶⁵⁾ このモデルでは人工光合成系の構築において、SCESをMn の替わりに他の3d電子系(M=Fe, Co, ··)で置き換えたり、 蛋白場を他の閉じ込め材料に置き換えたりすることにより過 酷な反応条件でも機作する均一系触媒の発見が課題となる. 一方、図20に示すように不均一系触媒でも助触媒として3d 電子系の利用が考えられる.現在、有効な触媒開発に計算機 を活用する種々の試みが進行しているので、実験と理論計算 の協力が期待される.

し⁶⁴⁾, 光合成水分解 Mn₄ クラスターの確からしい構造情 報が始めて得られることに成った. BaberらのPSIIの XRD構造の分解能は3.5Åの分解能なので、実際の XRD実験による電子密度からはMn-Oの距離を決める のは困難であると思われるが、兎も角図11に示した CaMn₃O₄で表されるCubane 骨格が含まれており、それ に一核Mn錯体がO原子で連結した以前より(3+1)構 造と呼ばれていた構造を提案した. Baberらの提案した Cubane 骨格, CaMn₃O₄のMn-Mn 距離を検討すると, 約 2.7 Åであり正三角形のMn₃クラスター構造であること が判明したので、早速GSO-HDFT計算を実行したとこ ろ,予想通り3角スピン構造を持つ低スピン状態が得ら れた.⁶⁸⁾ もし, Mn(Ⅲ)イオンが含まれておれば, Jahn-Teller(JT)効果により正三角形構造から変形すると予 想されるのでMn(X)₃(X=Ⅱ or Ⅳ)の価電子構造であ ることが予想された. そこで, Cubane型Mn₄L₆および CaMn₃L₆理論モデルを用いて、構造最適化計算を実行 し, Mn(Ⅲ) イオンの (JT) 効果による構造変形の重要 性を指摘した.⁶⁹⁾

一方,BaberらによるLondonXRD構造⁶⁴⁾ではCa(II) と配位Mnサイトを連結するために形式的にcarbonate (CO₃-)が導入されているが、この構造であるとCa(II) サイトに水分子を配位させることは困難なので、実際の 反応過程ではcarbonate (CO₃-)を水分子に入れ替えて 反応機構を考察することに成った.⁶⁸⁾その後、配位Mn サイトにMn=O活性種が生成するとしてもその周辺に水 分子がどのように配位しているかなどの構造情報は LondonXRD構造からでは得られないので、幾つかのモ デル計算(本シリーズ(5)²¹⁾参照)を行い、水分子の配 位によるMn=O活性種のメタルビラジカル性の低下など を検討することにした.⁴⁶⁾従って、"Where are water molecules for water oxidation in OEC of PSII?"という最 も基本的な質問には依然として答えられない状況が続い た(高分解能XRD構造の発見により解決(後述)).

高原子価Mnオキソ結合のオキシルラジカル性⁴¹⁾に関し ては成田らのPorphyrine (Por) Mn=O二量体⁷⁰⁾やBrudvig ら⁷¹⁾によるMn二核錯体(O=MnO₂Mn=O)による酸素 発生反応が実験的に先鞭を切った.すでに、1986年の 銅酸化物超伝導体の発見以降⁵²⁾,高原子価Cu(II)-O²⁻-Cu(II)にホールを導入した場合に.ホールがCu(II)に導 入されてCu(III)が生成するのか、O²⁻が酸化されてO⁻・ になりCu(II)-[O⁻・]-Cu(II)が生成するのかが問題で あったがやはり後者の寄与の方が大きいという結論⁴⁴⁾で あり, 高原子価状態の特異性が注目されて来た. その後 Berkelev グループも高原子価 Mn(N)-O²⁻-Mn(N) 骨格に ホールを導入すると、 Mn(N)-[O⁻・]-Mn(N)が生成する ので、式(3)に示したO⁻・のRC機構によるO-O結合生 成を提案している.⁷⁾ そこで,筆者らも1980年代に最 初に考察して高原子価Mnオキソ結合のオキシルラジカ ル性41)を再訪することにした.まず成田らの合成した PorMn(X)=O⁷⁰⁾のHDFT計算を実行し、X=V価まで高 原子価にすると図10に示したようにHOMO-LUMO混 合(mixing)が自発的に起こり(自発的対称性の破れと 言う) PorMn(IV)=O・種が生成するので、成田らの合成 した二核PorMn(X)=O錯体では式(3)に示した, RC型 の〇〇右合反応が可能であることが解った.⁷²⁾ さらに, Brudvig らによる高原子価 Mn 二核錯体 (O=MnO₂Mn=Z (Z=O, etc)) でも・O-MnO₂Mn=Z (Z=O, etc)) が生成 するので同様の機構が適用可能であることが解った.³⁰⁾

有機化学で有名な協奏反応を理論的に理解するため に,拡張Huckel分子軌道論に基づき軌道相関図を描く 場合が多い.一方,電子相関の強い系(SCES)では軌道 の自由度のみならず,局在スピンに起因するスピンの自 由度も重要となる.SCESに対称性の破れ(BS)の方法 を適用した場合にはスピンの自由度が図13に示すよう にスピン密度分布で与えられるので反応機構は4種類に 大別できる.即ち,軌道対称性と軌道不安定性の基準を組 み合わせると,i)軌道対称性保存非ラジカル(allowednonradical;AN),ii)軌道対称性非保存非ラジカル (forbidden-nonradical;FN),iii)軌道対称性保存ラジカ ル(allowed-radical;FR)の4種類が得られる.AN機 構とFR機構は協奏反応の分野ではWoodward-HoffmannCharacterizations with Charge and Spin densities obtained by Broken-symmetry (BS) Calculations (K. Yamaguchi et al., Chem. Phys. Lett. 1975)(K. Yamaguchi, CPL 1979)

charge and spin	no charge separation		
separations	spin separation		
(D ⁺ A ⁻)	(R•-•R)		
Electron transfer diradical	Homo polar diradical		
no charge separation	charge separation		
no spin separation	no spin separation		
(R-R)	(D+A-)		
Non radical	Zwitter ion		

図13 Broken-Symmetry (BS) 法による化学反応機構の分類.^{44,48)}
 分子軌道の対称性と不安定性の基準を組み合わせると, i)
 軌道対称性保存非ラジカル (allowed-nonradical; AN), ii)
 軌道対称性非保存非ラジカル (forbidden-nonradical; FN),
 ii) 軌道対称性保存ラジカル (allowed-radical; AR), iv)
 軌道対称性非保存ラジカル (forbidden-radical; FR) の4種
 類が得られる. ビラジカル性はBS法を使用した場合スピン
 密度の分布から求められる.

Fukui (WHF) 則に対応しているが, FNは双極イオン 機構などのイオン機構に対応し, ARは一電子移動反応 (electron transfer; ET) などに対応する.⁴⁴⁾ 従って, BS法を用いればラジカル反応の定性的理解にスピン相 関図⁷³⁾を描くことが出来る.

筆者らは光合成酸素発生反応におけるカジカル反応機構の選択則の導出のために,図11に示した各種Mn酸化物におけるO-O結合形成反応に関するスピン相関図を描き選択則の導出を行なった.その要点は「局在スピンの向きがO-O結合形成に重要な働きをする」ことである.

- $(\uparrow) \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{O} \cdot (\downarrow) + (\downarrow) \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{M} \cdot (\uparrow)$ $\rightarrow (\uparrow) \cdot \mathbf{M} \cdot [\downarrow \cdot \mathbf{O} \cdots \mathbf{O} \cdot \downarrow] \cdot \mathbf{M} \cdot (\uparrow)$ (3c) $\rightarrow (\text{Spin inversion})$ (3c)

酸化反応の進展に従い、O-O結合形成が可能に成るため には[\downarrow ・O···O・^]型のlocal singlet diradical (LSD) 配 置の形成が必要であり、[\downarrow ・O···O・ \downarrow]型のlocal triplet diradical (LTD) が形成された場合にはO-O結合形成の ためにはスピン反転 (spin inversion; SI) が必要とな る. 一例として、CaMn₄O₅クラスターのMn_{a(4)}サイトに Mnオキソ結合Mn_{a(4)}=Oが生成した場合のスピン相関図 を図 14 に示す(2010年).⁷³⁾ この場合、CaMn₄O₅クラ スターには種々のスピン状態があるので、選択則が異 なってくるが、図 14では高スピン (HS) 状態の場合の スピン相関図を示した.また、ラジカル機構の場合は



図14 天然水分解反応サイト (OEC) に存在する CaMn₄O₅クラスターは強相関電子系 (SCES) の一種なので,対称性の破れ (BS) の方法を O-O結合形成に適用した場合に,スピン相関図が得られることになる.⁷³⁾ 特に, Mn_{a(4)}サイトにMn=O₍₆₎結合結合が生成した場合に,同 サイトやCa(II)イオンサイトに水の配位を考慮しない場合には・Mn-O₍₆)・の性格が顕著になり,O₍₅)サイトをラジカル機構で攻撃する 可能性が出てくる.その場合に,O₍₆)・とO₍₅)・に出現した局在スピンが一重項型 (local singlet diradical ; LSD) であればO-O結合の 生成は容易であると思われる.このように,BS法では図11に示した種々のクラスター構造でO-O結合形成の選択則の導出が可能であ る.詳細は原著論文を参照されたい.⁷³⁾ 図18 にMn=O₍₆結合の形成経路の一例を示す.

 $O_{(4)}$ が存在しないと $Mn_{a(4)}=O$ 結合を維持出来ないのです でにLondonXRD構造に $O_{(4)}$ を追加し $CaMn_4O_5$ クラス ターを考察している.

5.2. Osaka型CaMn₄O₅クラスターのX線結晶構造と その理論解析

筆者は2010年には大阪大学を定年退職して豊田理化 学研究所のフェロー(フェローとしての研究テーマは天 然光合成系における水分解機構である)に採用されてい たが. 当時同様にフェローをされていた. 北川禎三先生 と談話室でPSIIのOECに関する研究の進展状況を相談 し, 前述の基本問題, "Where are water molecules for water oxidation in OEC of PSII?" という質問に何か手掛かり がないとこれ以上研究が進まないと申し挙げた. 驚いた ことに談話中に「大阪市大の神谷教授と岡山大学の沈教 授のグループがSPring8を使用してPSIIの高分解能 XRD実験(1.9Å)に成功し、CaMn₄クラスター周りの アミノ酸残基配位構造のみ成らず水の配位構造や水素結 合ネットワークを解明した」⁷⁴⁾という新情報を教えて頂 けた. そこで、同年9月から両先生のグループと協同研 究を開始することになった.筆者らの最初の興味は、 LondonXRD構造のスピン状態の研究⁶⁸⁾の発展として、 高分解能XRD構造 (PDBファイルの提出と関連して Osaka構造と呼ぶ)を仮定してMn-Mn間の値を求めス ピン状態に関する解析をすることであった.まず,最初 に解ったことはXRD (Osaka)構造では $Mn_{b(3)}$ - $Mn_{d(1)}$ 距離が3.2Åなのでcubane構造 (Ca Mn_3O_4)に存在する Mn_3 クラスターは二等辺三角形であるので、図11に示 したLondonXRD構造のnoncollinear型スピン構造から 通常のcollinear型スピン構造 (↑↓↑)に変化していること であった.⁷⁵⁾従って、通常の一次元スピンを持つBS解 が適用可能であることが判明した.さらに、OsakaXRD 構造を仮定した場合には基底スピン状態がs=3となり、 S₁状態のEPR実験より予測されていたs=0 (or 1)と矛 盾するので、構造最適化によるOsaka構造の洗練化 (refinement)も必要となることが判明した.その後の構 造最適化を含むスピン状態に関する研究は本シリーズ (5)²¹⁾で紹介したので本稿では省略する.

筆者らの次の興味はS₁状態に対応するOsakaXRD構造が他のS₂,S₃状態でも大きく変化しないとすれば,CaMn₄O₅クラスターのどのサイトがO-O結合形成に関与しうるかを理論的に解明することであった.そこで,OsakaXRD構造を仮定してCaMn₄O₅クラスターから2電子を引き抜き形式的にS₃状態に対応する(4444)価電子状態におけるBS解を求め,その自然軌道解析から,自然軌道とその占有数を求め,Frontier Molecular Orbital (FMO)モデルの概念を得られたLUMOに適用し,反応サイトの特定を行なった.その結果,O₍₅₎,O₍₄₎,およびW2 (Mn₄₍₄₎=O)サイトがO-O結合反応に関与しうる

ことが判明した.⁷⁶⁾すでに,大阪市大と岡山大学のグルー プはXRD構造に基づいてO₍₅₎サイトが反応サイトにな る可能性を指摘していたが⁷⁴⁾,O₍₄サイトも無視出来な いことが判明した.今回のS₃状態のSFX実験⁴⁾でO₍₄,サ イトの関与も判明したことは注目に値する.図14に OsakaXRD構造⁷⁴⁾から判明した可能な反応様式(2011 年)採録する.BerkeleyグループはS₃状態で水が新し く反応サイトに挿入されないとの実験結果³⁾に基づいて O-OH結合生成の可能性を考察しているが,図15で提 案している反応様式の幾つかが彼らの提案と整合してい る(後述).



図15 高分解能X線結晶構造解析(XRD)(1.9Å分解能)⁷⁴)により 解明されたCa Mn_4O_5 クラスターの構造を用いてS₃状態に対 応する(4444)価電子状態におけるBS解を構築し、その自 然軌道解析よりLUMOsを求めその空間的広がりから、O₍₅₎、 O₍₄₎、W2サイトが反応サイトに成りうることが判明したの で、可能な反応様式を理論的に提案した.⁷⁶⁾O₍₅)サイトが反 応サイトに成りうるとの最初の提案はXRD構造の発見者ら によりなされているが、O₍₄₎サイトの可能性に関しては理論 計算が先行した、W2の可能性はすでにLondon構造の提案 の時点でBaberらにより指摘されているが、図7に示したよ うに反応に関与する水は実際にはW3、W11であり、 $Mn_{a(4)}$ サイトに移動して $Mn_{a(4)}$ =Oを形成し、本来の反応途中では W2はbaseとして機能する可能性が浮上して来たのは高分解 能XRD構造の発見⁷⁴⁾が契機となっている(図15参照).

5.3. S₃状態におけるO-O結合形成可能性とRenger 機構

高分解能OsakaXRD構造のPDBファイル⁷⁴⁾を頂き,始 めてOECの水分解サイトの構造を見たとき, $Mn_{a(4)}$ サイ トにW1とW2の水が配位し,Ca(II)にもW3とW4が配 位しており,さらに $CaMn_4O_5$ クラスターの $O_{(4)}$ サイト, $O_{(1)}$ サイトにも水が水素結合により配位し, $O_{(3)}$, $O_{(2)}$ サ イトにはHis337, Arg357が水素結合しており,さらに Tyr-161のOH基とも連結するために水素結合ネットワー

クが構築されていることが解り、OECでは水分解反応 のための分子システム構造が形成されていることが解っ た (本シリーズ (5)²¹⁾参照). ところで, Mn_{a(4)}サイトで S₃状態においてすでにMn(W)_{a(4)}=O結合が形成されるた めには、次式(8)で示した平衡反応が右側に偏りMn=O 結合が生成される必要性がある。まず、挿入される水が 作業仮説ⅡあるいはⅢに従い, Mn(Ⅳ)_{a(4)}サイトに移動し ながら、W1 サイトにあるOH とプロトン移動反応し、 W1 (=H₂O)を再生すると共に2 個の (OH⁻) が Mn(IV)_{a(4)} サ イト配位した構造が生成する.この段階で(O₍₆₎H)から のO(5)を媒介にしたプロトン移動反応が優先すればS3状 態で最終的には前述のHydroxide(R)が生成すること になる.一方,種々の反応場の要因によりMn(IV)_{a(4)}サ イトでのプロトン移動反応が優先し, Mnオキソ結合, Mn_{a(4)}=O₍₆₎, がS₃状態で生成する場合にはその高い反 応性の為にО(6)-О(5)結合生成

が可能となり $Mn_{a(4)}$ - $O_{(6)}$ - $O_{(5)}$ - $Mn_{d(1)}$ と表現されるペル オキソ種が生成し、その後図 6^{19} に示したようにより安 定なペルオキソ種 $Mn_{a(4)}$ - $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$ - $Mn_{d(1)}$ あるいはスー パーオキソ種 $Mn_{a(4)}$ - $[O_{(5)}$ - $O_{(6)}$]- $Mn_{d(1)}$ に転移する可能性 がある.このように、岡山大学グループが S_3 状態で観測 した構造がこれらの中間体である可能性は理論的に導出 可能であるが、何故式(8)の平行が右側に偏るのかはpH の問題、結晶化試薬の問題、結晶構造の問題など、種々 考えられ今後の検討課題である.理論計算上は表1に示 したようにHF成分(w)の割合を調節すれば、 S_3 状態 でもO-O結合形成が可能になる.現在までのXES実験 による S_3 状態におけるMnイオンの価電子状態(4444) から判断して、過去の話として片付けられていた 「Renger提案⁶⁾、即ち S_3 状態ですでにO-O結合が生成す る可能性がある」が復活したことは大変面白い.

5.4. S₄状態における O-OH 結合形成可能と水分解反 応機構

Berkeley グループがS₃状態のSFX実験結果に基づい て、S₃状態では反応サイトに水が挿入されないとすると 図1に示したようにS₃→S₄→S₀遷移過程で酸素発生と ともに水が2個新しくCaMn₄O₅クラスターに挿入され る必要が出てくる.本稿では図7に示した水挿入経路に 関する作業仮説 II および III が適用出来ると仮定する. Berkeley グループはS₃→S₄遷移過程で図15の(A)に示 したCa(II)に配位したW3がO₍₅₎を攻撃し、O-OH結合 を形成する反応経路の可能性を提案している.この場合 には、反応初期にW3が移動するので作業仮説 II が適用 され、作業仮説 II は最後の段階で酸素分子を追い出す反



図16 図15のpath (A) に対応して、W3がO₍₅₎を攻撃する場合に可能な経路を示した.S₃状態ではまだ水が挿入されていなく、three flash (3F) でまずTyr-O・が生成していると仮定した。W3はO₍₅₎を攻撃する場合に、W1に存在するOH⁻が塩基(base)と成り脱プロトン化 を伴いながら hydroperoxide、Mn_{a(4)}-O₍₅₎-O₍₃₎-H生成し、さらに、Tyr-O⁻にプロトンを与えて superoxide Mn_{a(4)}-O₍₅₎-O₍₃₎・になりなが ら、W2に存在するOH⁻により酸素分子が追い出され、最終的にはW10、W11の所に水が補充されて水分解反応が閉じる経路を示した.この機構はO-OH 結合形成により hydroperoxide が生成されるので acid-base 型の反応機構になる.⁷⁶⁾

応過程に寄与することになる.図16に理論的に可能な 反応スキームの一例を示した. この場合には反応初期に Mn_{a(4)}-O₍₅₎-O₍₆₎-Hが形成されるがO₍₅₎-O₍₆₎距離は1.45 Åとなり、岡山大学グループがS3状態で観測したO(5)-O₍₆₎距離と完全に一致する.この結果は岡山大学グルー プによるS₃状態生成のレーザー励起過程でdouble照射 (hit) が無視出来なく、何らかの理由でS4段階の初期過 程までは進行してしまうという推測も完全には除外出来 ないことを意味するかも知れない. この仮説が適用出来 る場合には両グループの観測結果に矛盾が無い事にな る. 一方, S₃→S₄遷移過程でW11が最初にMn_{a(4)}にサ イトに移動し、式(8)に従いW1(W2)Mn_{a(4)}=O₍₆₎を生成 し、そこにCa(II) に配位したW3が攻撃し、Mn_{a(4)}-O₍₆₎-O_(w3)-Hを生成する図15の(D)の機構も可能な反 応経路であるが、この場合にはO(5)サイトはW3からプ ロトンを受け取る base の役割をするのみで, O-OH 結合 形成に関与しないことになる.反応経路(D)ではO(5)が 抜けてCubane骨格が壊れる過程を含まないことが特徴 で従来からPecolaro, Baber, Brudivig, 筆者などにより 提唱されて来た機構である.

図15(C)に理論的に可能な反応スキームとして提案 されている機構は $O_{(4)}$ がO-O結合形成に関与する機構な ので、岡山大学グループが S_3 状態で観測した大変短い $O_{(4)}$ - $O_{(11)}$ 距離との関係で重要と思われる.この場合には 作業仮説 IIが優先し、水素結合path IIIが初期過程に関与 することになる.図17に理論的に可能な反応経路を図 示した.図17では反応初期に $Mn_{a(4)}$ - $O_{(4)}$ - $O_{(11)}$ -Hが形成 されることになるが、acid-base 機構の一例として興味 深い. この場合にも S_3 状態生成のレーザー励起過程で double 照射(hit)が無視出来なく,何らかの理由で S_4 段階の初期過程までは進行してしまうという推論を適用 すると岡山大学グループの S_3 状態の実験結果と両立する のかも知れない. このように理論的にはO-O結合形成過 程は種々考えられるのであるが,今後 $S_3 \rightarrow S_4$ 状態間遷 移に関する高分解能SFX実験結果が判明すると,可能 な経路の取捨選択が急速に進展するものと思われる.以 上のように S_3 状態ではいまだ水が挿入されないと仮定す ると S_4 状態でO-OH型のO-O結合機構が生き残る点は 興味深い.

5.5. S₄状態におけるO-O結合形成可能と水分解反応 機構

S₃状態では反応サイトに水が挿入されないと仮定して (初期仮説 I) も図1に示したKokサイクルではS₃→S₄ →S₀遷移過程で酸素発生とともに水が2個新しく CaMn₄O₅クラスターに挿入される.従って,S₄状態で 最初の作業仮説 IIに従い,Ca(II)に配位していたW3が Mn_{a(4)}にサイトに移動して,W1(W2)Mn_{a(4)}=O₍₆₎を生成 し,O₍₆₎-O₍₅₎結合形成によりMn_{a(4)}-O₍₆₎-O₍₅₎-Mn_{d(1)}と表 現されるペルオキソ種が生成し,その後より安定なペル オキソ種Mn_{a(4)}-[O₍₅₎-O₍₆₎]-Mn_{d(1)}に転移し,最終的には酸素 分子がOH のO₍₅₎サイトへの挿入により追い出されると 仮定すれば水分解反応の可能なシナリオの一つが得られ ることになる.図18にその一例を示した.この機構で は最初のO-O結合形成が反応初期に左側が開いた構造 (L) で進行することになるので,ポテンシャル曲線を 化学反応における対称性の破れの理論(7): 102 光合成水分解 CaMn₄O₅ クラスターの XFEL 光を用いた SFX 法による S₃ 状態の観測結果と水分解反応機構



図17 図15のpath (C) に対応して、W11がO₍₄を攻撃する場合に可能な経路を示した.S₃状態ではまだ水が挿入されていなく、three flash (3F) でま ずTyr-O・が生成していると仮定した、W11はO₍₄)を攻撃する場合に、W2に存在するOH が塩基(base) と成り脱プロトン化を伴いながら hydroperoxide, Mn_{a(4)}-O₍₁₁₎-Hを生成し、さらに、Tyr-O⁻にプロトンを与えて superoxide Mn_{a(4)}-O₍₄₎-O₍₁₁₎・になりながら、W1に存在する OH⁻により酸素分子が追い出され、最終的にはW10,W11の所に水が補充されて水分解反応が閉じる経路を示した.この機構はO-OH 結合形成に よりhydroperoxide が生成されるので acid-base 型の反応機構になる.



S_o (³O₂) (Tyr-OH)

S_o (Type I) (Tyr-OH)

図18 図14のO-O型反応経路に対応して、W3がMn_{a(4})にまず移動して(作業仮説Ⅲ), Mn_{a(4})(OH)₂を生成し、プロトン移動反応により(H₂O)Mn_{a(4}) =O₍₃₎を生成し、O₍₅)を攻撃し、peroxide, Mn_{a(4})-O₍₃-O₍₅₎-Mn_{d(1})生成する、生成したperoxide(L)が図6に示したようにproxide(R)に転移して からsuperoxideに転移する可能性が高いが、この図では直接生成したsuperoxideがW2に存在するOH により酸素分子が追い出され、最終的には W10,W11の所に水が補充されて水分解反応が閉じる経路を示した、従って、W3の替わりにW11がMn_{a(4})にまず移動して(作業仮説Ⅱ), Mn_{a(4}) (OH)₂を生成し、プロトン移動反応により(H₂O)Mn_{a(4})=O₍₁₁)を生成し、O₍₅)を攻撃し、peroxide, Mn_{a(4})-O₍₁₁)-O₍₅-Mn_{d(1})生成する、生成した peroxide(L)が図6に示したようにproxide(R)に転移してからsuperoxideに転移する可能性が高いが、直接生成したsuperoxideがW3に存在す る水がOH になり酸素分子が追い出されるとすれば、最終的にはW10,W11の所に水が補充されて水分解反応が閉じる経路も全く同じ論理で理論 的には可能となる、これらの機構はO-O結合形成により peroxideが生成されるので本稿でのO-O型の反応機構になる。 HDFT法で求める場合には表1に示したようにHF成分 (w) を割合に留意する必要がある.

一方,表1で論考した弱い電子相関の場合には,S₄状 態で最初の作業仮説Ⅱに従い, Ca(II)に配位していた W3が $Mn_{a(4)}$ にサイトに移動して、W1(OH) $Mn_{a(4)}$ -O₍₆₎H を生成しても、W1(W2)Mn_{a(4)}=O₍₆₎にまで転移すること なく, O(5)をプロトンシャトルにして, 図6に示した右 側のMn_{d(1)}にOH が挿入されたHydroxide(R)の構造 を生成する可能性が高い.¹⁹⁾ この場合には, a) O₍₆₎H がO₍₅₎を攻撃してMn_{a(4)}-O₍₅₎-O₍₆₎-Hを生成する経路と, b) まず $O_{(6)}$ からプロトンが脱離してオキソ結合、 $O_{(6)}$ =Mn_{d(1)},が生成しO₍₆₎-O₍₅₎結合生成によりペルオキソ 種 Mn_{a(4)}-O₍₅₎-O₍₆₎-Mn_{d(1)}が生成する経路が考えられる. 図19には後者の場合を想定した反応経路の一例を示す. 5.3で考察したように、S₃状態ですでに、Hydroxide (R) が形成されている場合でも、 $S_3 \rightarrow S_4$ 状態遷移では、a),

b)の可能性が生じるが、多くのHDFT計算ではb)の可 能性が優先する結果が得られている.¹⁹⁾ 筆者らが本稿で O-O結合形成の場合でも単純にradical coupling (RC) と表現しないのはPS ⅡのOECでは式(4)で表現したよ うに、Ca(II)イオンや配位水などの影響により、メタル ビラジカル性は容易に変動しうるので⁴⁶⁾, O-O結合形成 の遷移状態構造における詳細な計算結果の解析の必要性 を痛感しているからである.

6. おわりに

本稿では天然系光合成水分解反応機構に関する3種類 の考え方を紹介した. 其々の考え方の背景には最近急速 に進展している XFELを用いる SFX 実験結果の解釈の 相違があることも指摘した. さらに, 図12に示したよ うに、CaMn₄O₅クラスターは3d電子系の特徴である電 子間反発効果(U)が無視できなく、物理的には強相関



S₄ (O₂⁻) (Tyr-OH)

図19 図7に示したように、右側に hydroxide (R) が生成する経路ではW3がMn_{a(4})にまず移動して (作業仮説 III)、Mn_{a(4})(OH)₂を生成するが (H₂O)Mn_{a(4}=O₍₃)に転移する事無く、O₍₅へのプロトン移動反応が先行し、hydroxide(R)が生成する. その後、O₍₃-Hが直接O₍₅)を攻 撃して hydroperoxide, Mn_{d(1)}-O₍₃₎-H生成する可能性もあるが、ここでは、O₍₃₎-HがW2に存在するOH にプロトン供与して、右側 の(H₂O)Mn_{d(1}=O₍₃)になり、O₍₅を攻撃してperoxide(R)、Mn_{a(4})-O₍₅-O₍₃)-Mn_{d(1})生成し、W2に新たに生成しているOH⁻により酸素 分子が追い出され,最終的にはW10,W11の所に水が補充されて水分解反応が閉じる経路を示した.従って,W3の替わりにW11が Mn_{a(4}にまず移動して(作業仮説Ⅱ), Mn_{a(4}(OH)₂を生成し、プロトン移動反応により(H₂O)Mn_{d(1)}=O₍₁₁)を生成し、O₍₅)を攻撃し、 peroxide, Mn_{a(4)}-O₍₅₎-O₍₁₁₎-Mn_{d(1)}を生成し、W3に存在する水がOH⁻になり酸素分子が追い出されるとすれば、最終的にはW10,W11の

所に水が補充されて水分解反応が閉じる経路も全く同じ論理で理論的には可能となる. S₄状態でのlag time (250 μs) を考慮すると,後 者の作業仮説Ⅱも重要となる.これらの機構はO-O 結合形成により peroxide が生成されるので本稿でのO-O型の反応機構になる.

電子系 (SCES) としての取り扱いが必要であるとの視 点に立ち、PSIIのOECは蛋白場がSCESを閉じ込めて、 酵素機能発現を引き出している分子システム系であると いう基本的考え方を強調した.44.65) この視点に立つと, 天然光合成系では3d遷移金属としてMnイオンが選択さ れているが、その原因はRanciteなどの種々のMn鉱物 の構造でもCaMn₄O₉クラスター構造が含まれているの で、初期地球ではMn鉱物が海水に溶けていたので、そ れを巧く触媒サイトとして取り込んだという仮説が可能 になる.⁷⁷⁾ すでにMn鉱物を不均一系人工光合成系の構 成要素に利用する試みが始まっている. さらに、人工光 合成系では3d遷移金属として, Fe, Co, Cuなど他の3d 遷移金属クラスターを活用する試みも数多く行なわれて いる. 最近では、分子研の正岡ら⁷⁸⁾がスピンフラスト レーション系として開発されて来たFe₅クラスターを改 変して水分解反応触媒機能を付与することに成功してい る. 従って、本シリーズ (5)²¹⁾の図10 (図20も参照) に示した人工光合成への戦略44)は有用であるように思わ れる

蛋白場の役割を他の閉じ込め材料で実現することは容 易では無いと思われるが、すでに図12に示したように 数多くの試みがなされている.この場合、本稿でも紹介 したように天然光合成系の詳細な実験結果の進展に従 い、水分解反応機構の要と成っている酸素-酸素結合形 成の段階で、O-O型、O-OH型の2種類機構の可能性が 浮上して来ている事は注目に値する.人工光合成系での 水分解触媒の開発のために、閉じ込め材料を分子設計す る段階でも、2種類の可能性を念頭におく必要性を示唆 しているように思われる.安定に機作する均一系人工光 合成系の開発には種々の配位子の実験的検討が必要とな るが、理論計算がその分子設計に寄与できることを祈念 したい.其のために、天然系水分解CaMn4O5クラス



図20 図12に示したように、天然および人工光合成系における水分 解触媒をホール注入した強相関電子系と考える視点では、過 去30年近く数多く単分子磁石の構成要素として合成されて きたMn, Coなどの3d遷移金属クラスターや関連磁性固体を 人工光合成触媒に改変することは興味あるテーマである.⁶⁵⁾ そのためには配位子の改変や設計が重要になると思われる. ターの構造が判明し,現在人工光合成の第2波が大きく 展開されているが,初期の頃を振り返ると図20に示し たように,OECもモデルとして合成され,分子磁性の 領域への展開された各種 Mnクラスターを再訪し,配位 子の改変により触媒化の可能性を探るのも一つの方法で あるかも知れない.⁴⁴⁾ そのために,最近進歩の著しい人 工知能 (Artificial Interigence; AI)^{79,80)}の手法を活用し て膨大な均一系触媒系の実験結果から,有望な配位子構 造を発見する試みも始まっており,今後の展開が期待さ れる.

謝 辞

本総説を書くにあたり種々の議論をしていただいた数 多くの先生方に心よりお礼申しあげます.しかし, XFEL法によるSFX構造解析はまさに現在進行中の技術 であり今回のS₃状態のSFX構造に関する小生らの解析 結果に関しては勉強不足のために今後大きな間違いが指 摘される可能性がありうる.本稿の内容に関して全ての 責任は筆者(山口)にある事を明記しておきたい.

文 献

- 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寛, 山中秀介, 中嶋隆人, 豊田研究報告書, 68 (2015) 63.
- M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago and J.-R. Shen, *Nature*, **517** (2015) 99.
- 3) I. D. Young et al., Nature, 540 (2016) 453.
- 4) M. Suga et al., Nature, 543 (2017) 131.
- 5) T. Noguchi, Phil. Trans. R. Soc. B, 363 (2008) 1189.
- G. Renger, J. Photochemistry and photobiology B. Biology, 104 (2011) 35.
- 7) J. Yano and V. Yachandra, Chem. Rev., 114 (2014) 4175.
- M. Shoji, H. Isobe, T. Nakajima, Y. Shigeta, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Faraday Discuss.*, (2017) DOI.10.1039/C6F0023oG.
- 9) K. Hirata et al., Nature Methods, 11 (2014) 734.
- 10) C. Kutpitz et al., Nature, 513 (2014) 261.
- 蒲端栄一,南後恵理子,菅原道泰,鈴木 守,岩田 想, 日本結晶学会誌, 56 (2014) 241.
- 12) 南後恵理子, 中根崇智, 岩田 想, *日本結晶学会誌*, **57** (2017) 12.
- F. D. Fuller *et al.*, *Nature Methods*, (2017) DOI.10.1038/ nmeth4195.
- 14) J. Kern et al., **340** (2013) 491.
- 15) J. Kern et al., Nature Commun., 5 (2014) 4371.
- 16) M. Amin, A. Badawi and S. S. Obayya, *Scientific Reports*, 6 (2016) DOI.10.1038/srep36492.
- 17) R. Chatterjee et al., Chemical Science, 7 (2016) 5236.
- 18) 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介,
 豊田研究報告書, 64 (2011) 37.

- H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 502.
- I. Zaharieva, P. Chernev, G. Berggren, M. Anderlund, S. Styring, H. Dau and M. Haumann, *Biochemistry*, 55 (2016) 4197.
- 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告書, 66, (2013) 1.
- T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett*, 319 (2000) 223.
- 23) V. Ivady, R. Armiento, K. Szasz, E. Janzen, A. Gali and I.
 A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, **90** (2014) 035146.
- 24) N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac and W. Lubitz, *Science*, 345 (2014) 804.
- 25) T. Weymuth, E. P. A. Couzijn, P. Chen and M. Reiher, J. Chem. Theory Comput., **10** (2014) 3092.
- 26) N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese and W. Lubitz, Acc. Chem. Res., 46 (2013) 1588.
- G. Hendry and T. Wydrzynski, *Biochemistry*, **42** (2003) 6209.
- H. Nilsson, F. Rappaport, A. Boussac and J. Messinger, *Nature Commu.*, 5 (2014) 430.
- 29) P. E. M. Siegbahn, Chem. Eur. J., 14 (2008) 8290.
- H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami,
 Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 34.
- T. Saito, N. Yasuda, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **505** (2011) 11.
- 32) P. E. R. Siegbahn, Biochim. Biophys. Acta., 1827 (2013) 1003.
- M. Shoij, H. Isobe and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 636 (2015) 172.
- 34) M. Capone, D. Bovi. D. Narzi and L. Guidoni, *Biochemistry*, 54 (2015) 6439.
- 35) M. Retegan, V. Krewald, F. Mamedov, F. Neese, W. Lubitz, N. Cox and D. A. Pantazis, *Chem. Sic.*, 7 (2016) 72.
- 36) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Catal. Sci. Tech*nol., **3** (2013) 1831.
- 37) M. Hatakeyama, K. Ogata, K. Fujii, V. K. Yachandra, J. Yano and S, Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, 651 (2016) 243.
- 38) T. Ichino and Y. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.*, **545** (2012) 107.
- 39) S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **64** (2012) 121.
- 40) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **70** (2015) 325.
- K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, *Appl. Quant. Chem.* (V. H. Smith *et al.*, *Reidel*), (1986) 155.

- 42) J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo and B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1981) 2884.
- 43) V. K. Yachandra, K. Sauer and M. P. Klein, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2927.
- 44) 山口 兆,「物性量子化学」(朝倉書店, 2016).
- 45) 山口 兆, 庄司光男, 斎藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告書, 65 (2012) 9.
- 46) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron*, 26 (2007) 2216.
- 47) D. M. Herlihy, M. M. Waegele, X. C. Chen, C. D. Pemmaraju,
 D. P. Prendergast and T. Cuk, *Nature Chem.*, 8 (2016) 549.
- 48) K. Yamaguchi and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **22** (1973) 471.
- 49) R. Huisgen, J. Org. Chem., 41 (1976) 403.
- 50) R. A. Firestone, J. Org. Chem., 37 (1972) 2181.
- 51) C. J. O'Connor, Progress in Inorg. Chem., 29 (1982) 203.
- 52) J. G. Bednord and K. A. Muller, Z. Phys. B, 64 (1986) 1986.
- 53) G. C. Dismukes and Y. Siderer, Proc. Natl. Acad. Sci., 78 (1981) 274.
- 54) J. B. Vincent and G. Christou, Adv. Inorg. Chemistry, 33 (1989) 197.
- 55) G. W. Brudvig and R. H. Carbtree, *Prog. Inorg. Chemistry*, 33 (1989) 197.
- 56) K. Wieghardt, Angew. Chem. Int. Ed., 28 (1989) 1153.
- 57) K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 30 (1975) 288.
- 58) R. H. Holm, Adv. Inorg. Chemistry, 38 (1992) 1.
- K. Yamaguchi, T. Fueno, N. Ueyama, A, Nakamura and M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, 164 (1989) 210.
- 60) K. Yamaguchi, T. Fueno, M. Ozaki, N. Ueyama and A. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, **168** (1990) 56.
- S. Yamanaka, R. Takeda and K. Yamaguchi, *Polyhedron*, 22 (2003) 2013.
- 62) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, M. Nishino, Y. Takano, Y. Kitagawa, H. Nagao and Y. Yoshioka, *Theor. Chem. Accounts*, **102** (1999) 328.
- S. Yamanaka and K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77 (2004) 1269.
- 64) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Baber and S. Iwata, *Science*, **303** (2004) 1831.
- 65) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *JCS Dalton Transaction*, **41** (2012) 13727.
- N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 103 (2006) 15729.
- Y. Takahara, K. Yamaguchi and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **158** (1989) 95.
- H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, S. Kuramitsu and K. Yamaguchi, *Polyhedron*, 24 (2005) 2767.

- 69) K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, T. Kawakami, Y. Kitagawa and M. Okumura, *Polyhedron*, **30** (2011) 3249.
- 70) Y. Naruta, T. Nagano and H. Takesue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 98.
- J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree and G. W. Brudvig, *Science*, 283 (1999) 1524.
- 72) K. Koizumi, M. Shoji, Y. Nishiyama, Y. Maruno, Y. Kitagawa, K. Soda, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **100** (2004) 943.
- 73) K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Nishihara, K. Koizumi, S. Ymada, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka and M. Okumura, *Int. J. Quant. Chem.*, **110** (2010) 3101.
- 74) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, **473** (2010) 3101.

- 75) K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **506** (2011) 98.
- 76) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **511** (2011) 38.
- 77) K. Sauer and V. K. Yachandra, *Biochim. Biophys. Acta*, 1655 (2004) 140.
- 78) M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yodeda, S. Kawata and S. Masaoka, *Nature*, **530** (2016) 465.
- 79) 山口 兆,「新材料開発のためのコンピューターケミストリー入門」Ⅲ部4章(田辺和俊編,化学工業日報社,1989) p180-p230.
- 80) N. Nosengo, Nature, 533 (2016) 22.

豊田理研客員フェロー

超高出力固体レーザーのための新概念 熱レンズフリーレーザー材料とHeat Capacitive Active Mirror

植田憲一*

New Concepts for Thermal-lens-free Solid State Lasers Athermal Laser Materials and Heat Capacitive Active Mirror



*植田憲一 客員フェロー

Ken-ichi UEDA*

A thermal-lens-free solid state laser is a key device for the future ultra-high power lasers. It will be available for the coherent beam combining scheme for the unlimited power scaling. We propose two ideas, an athermal laser material and a heat capacitive active mirror. Mixed solid solution like Yb:CaF₂-LaF₃ and Nd:BGMT has a potential to tune the thermal lens effect by the mixing rate of solid solution. The mismatching of heating and cooling volume inside the active media creates a thermal barrier. Heat capacitive outer edge of an active mirror stabilized the thermal lens over the full surface to the level of 1/1000 smaller. The heat capacitive active mirror gives us a steady state laser operation without any additional power control.

1. はじめに

世界で進行中の超高出力レーザー開発(PW→10PW →200PW)の現状を踏まえ、無限のパワー拡大則を可 能にする熱レンズフリー固体レーザーの必要性と可能性 を議論する. 超高出力レーザーの世界も、実際的な応用 が視野に入ると、単一ショットレーザーでは役に立た ず、高繰り返し高平均出力のレーザーが要求される、そ の結果、レーザー技術の世界に、大口径化による出力増 大からコヒーレントビーム結合による無限の拡大則へと いうパラダイムシフトが生じた. コヒーレント光源であ るレーザーの誕生以来の夢であるコヒーレントビーム結 合のためには、 個々のレーザー 増幅器の出力が完全平面 波である必要がある. 欧州のICAN (International Coherent Amplification Network) がファイバーレーザーで コヒーレント結合の実験を行っているのもこのためであ る. 伝熱冷却が必要な固体レーザーでは、冷却に必要な 熱流を確保しつつ、その熱勾配によって生じる熱レンズ 効果をゼロにすることはできないと考えられてきた.こ こでは,2つの新しい概念,熱レンズフリーなレーザー材 料の開発とアクティブミラーのリングヒーター/熱絶縁 制御による熱レンズフリー制御技術について報告する.

2. 超高出力レーザー開発と固体レーザー

光は本質的に質量を持たない純粋ボゾンである.光速 は他の粒子が越えられない壁として存在し、巨大質量の 星の周辺で曲がったように見えても、それは光が曲がっ たのではなく、空間が歪んだと解釈される。光は特別な 存在で、当然のことながら集光強度においても限界を持 たない、その特徴を活かした最先端科学の追求の一つに 真空の科学がある.よく知られるように真空とは何もな い空間という意味ではなく、我々が生活しているこの世 界が真空からの物質生成で生み出されたように、エネル ギーに満ちた状態であるはずである.単に我々が認知で きていないに過ぎない. 真空からの電子・陽電子対生成 や真空の非線形効果、QEDなどの光による高エネル ギー物理の研究は桁違いのパワーが必要なので、とても 手が出ないと考えられてきた.純粋なSchwinger Limit には10²⁹ W/cm²の光強度が必要だからであった.しか し、フェムト秒、モノサイクルPW(10¹⁵W)パルスの レーザーが開発され、10²⁴ W/cm²が近い将来実現できる となると、さまざまな理論的検討が加えられ、10²⁴-10²⁵ W/cm²でも真空の物理の研究が開始できると考えられる ようになった. "もしかしたらできるかも" という感じ が見えると、急に頭が働き出したようにみえる. これも 研究者の現実主義の効用で、今ではたくさんの研究者が 参加するようになった.現在,ブダペストに建設中の ELI-NPでは2台の10PWレーザーを建設中であり、そ の延長上に、ELIやそのロシア版であるXCELSなど 200PWレーザー開発が進行している. ただ, これらは

²⁰¹⁷年2月24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

110 超高出力固体レーザーのための新概念 熱レンズフリーレーザー材料と Heat Capacitive Active Mirror

ランプ励起大口径固体レーザーを用いており,将来的に は高繰り返し(>10 kHz)のコヒーレントビーム結合可 能な固体レーザーが求められている.

2011年米国ローレンス・バークレイ国立研究所で ICFA/ICUIL Joint Task Force Workshopを開催した. 筆 者もICUILセラミックレーザー技術の代表として参加し た.3日間の議論の結果,我々が出した結論は,当面の 目標をアレイ化ファイバーレーザーに置くというもので あった. Fig.1のように、1本の出力がmJに過ぎない数 万本のファイバーレーザーで増幅し、それらをパルス圧 縮して30 J, 30 fsの出力を得ようというものである. レーザー技術からいえばとてつもない要求であるが、利 用者である加速器コミュニティー(ICFA:International Committee on Future Accelerator)の要求である高繰り返 し高効率を可能にするには、それ以外に解がなかった. 筆者は固体レーザーの革命ともいえるセラミックレー ザー技術の代表としてJoint Task Forceに参加したが, コヒーレントビーム結合が要求する高ビーム品質を保証 することができなかった. その後, IZEST (International Center for Zetta-Exawatt Science and Technology)の活動 の中で, 筆者の役割はコヒーレントビーム結合可能な固 体レーザー概念の創出ということになった¹⁾.実際はファ イバーレーザーアレイで目標を達成することも容易では なく、将来は熱レンズフリーな固体レーザーと組み合わ せることでビーム本数を大幅に減らしたいからである.



Fig.1 Coherent beam combining of fiber laser array of ICAN program.

そもそも現在の高出力固体レーザーの主流であるファ イバーレーザーとThin Disk Laserは、筆者が1991年に 提示した冷却の拡大則(Fig.2)から始まった²⁾.第1回 重力波天文学シンポジウムで発表したこの拡大則は、そ れまでのレーザー技術をすべて無視して、ゼロからレー ザー技術を再検討する過程で生み出された.高出力レー ザーの最終的限界を決めるものはレーザー材料の効率的 冷却であるとして、高平均出力の固体レーザーの将来は ファイバーレーザーとThin Disk Laserに収斂すると予



a great potential for high power lasers.

Fig. 2 Cooling scaling of solid state lasers. A fiber laser and a thin disk laser are most promising.

言した. 当時,ファイバーレーザーといえば,通信用 ファイバー増幅器しかなく,Thin Disk Laserに至って はまだ存在もしていなかった.我々も1年後にはActive Mirror Laserとしてレーザー発振を行ったが,時代を先 取りしすぎていて良い結果が得られなかった.というの は1991年当時,Yb添加のレーザー材料もなければ,940 nm励起LDも存在していなかった.我々が自動的単一 縦モード発振を目指して実験に用いたレーザー材料は Nd:YVO4で,大きな量子欠損で加熱されるため,熱レ ンズは少なかったかもしれないが,200 μ m厚の結晶は 熱歪みを生じた.GiessenがThin Disk Laserを発表した のは1994年のことであり,彼らの特許文書には我々の プロシーディングス論文が参照されている²⁾.

1991年,第1回重力波シンポジウムで発表した冷却拡 大則(Fig.2)の意味するところは,同じ体積から出力 を発生する固体レーザーならば,長大な側面冷却を使う ファイバーレーザーか,極薄ディスクで端面冷却するア クティブミラーが最も優れているというものである.当 時は誰もこの拡大則を信じなかったが,現在では高平均 パワーを発生する固体レーザーはこの2種類に集約され た.基礎的な拡大則の威力というべきであろう.

Fig.2の拡大則は効率的な冷却を示し、熱レンズ効果 を減少させることができることを示している.熱レンズ 効果が径方向の温度分布で形成されるロッドレーザーの 考えを準用すれば、極薄ディスクによって軸方向の熱流 だけで冷却をすると、熱レンズ効果がなくなるようにみ える.しかし、実際はディスク全面を励起することはで きず、実際はディスクの中心部だけを励起することはで きず、実際はディスクの中心部だけを励起するしかな い.全面励起をして中心部でビーム径が半分のレーザー 増幅をすればレーザーの効率は一挙に1/4に減少するの だからいくら熱レンズフリーにしたとしても意味はな い.果たして、中心部の部分励起をしながら、熱レンズ をなくすことはできるのか、それが2011年にJTFで与 えられた課題であった.

3. 熱レンズのないレーザーセラミックス

冷却のために高い温度勾配があっても熱レンズ効果が 発生しない熱レンズフリーレーザー材料というのはあり うるであろうか.温度によって光学性能が変化しては困 る精密光学機器などのために,Athermal glassと呼ばれ る温度によって光学特性の変化しないガラスが存在す る.ガラスは液体であるため、2種類の相反する特性を 持つガラスを混ぜ合わせることで、その中間的性質を 持ったものを作ることができるので、このようなパラ メータ調製が可能である.一方、固体レーザーの材料で ある結晶では、原子の並びは原子間の強い結合で決めら れているので、ガラスのような材料調製はできないとこ れまで信じられてきた.しかし、athermal laser crystal を開発するには、この常識に挑戦する必要がある.今 回、このような新しい挑戦が可能であるとの結果を得た ので報告する.

きっかけはフッ化物レーザーセラミックスの開発であ る. 超短パルスレーザーとして注目を集めている Yb:CaF₂レーザーをセラミック材料で実現するための研 究は過去10年以上続けてきた研究の延長にある. 多く のレーザーセラミックスは酸化物結晶で開発されてきた が、Yb:CaF₂は利得帯域幅が広く,自然にサブ100 fsパ ルスを発生することが可能な結晶として注目を集めてい る. 3価のイオンを置換する酸化物結晶に比べて,CaF₂ の場合,Ca²⁺サイトにYb³⁺を置換しなくてはならず,電 荷補償の点から必ず欠陥とペアとなるため,透明セラ ミックスを作成するのが難しい.実際,Eu添加の実験 では低濃度添加(0.3%)ではEu²⁺であるものが,濃度 が上昇するとEu³⁺に変化するなどの現象が見られ,これ らは原子価の変化だけではなく,結晶構造も変わること から大変複雑な過程であることが理解された.

ちょうど、フランスでYb:CaF₂セラミックレーザー の高効率動作が発表されたので、同等な性能を持ってい た日本製(ニコン・電通大)のYb:CaF₂セラミックス の改良研究に注力した.それまでの経験を活かして、 Yb:CaF₂-LaF₃という組成のフッ化物セラミックスの開 発に成功した³⁾.母材そのものにLaF₃と3価のイオンサ イトを用意することで、高濃度まで安定して希土類添加 が可能となった.その結果、Yb 6%、La 6%までの条件 で、レーザー品質の透明セラミックスの製作に成功した.

Fig.3に連続発振の結果を示したが、Yb:CaF₂-LaF₃セ ラミックスは最大出力4W,スロープ効率73%というこ れまでのフッ化物セラミックスで最高の性能が出た³⁾. なかでも73%という効率はこのセラミックスの散乱・ 吸収損失が単結晶と同等以上であることを示した.即ち 完全透明結晶となったことを意味している.

レーザーセラミックスとして素晴らしい材料だという ことがわかった後,改めてYb:CaF₂-LaF₃という材料に



Fig.3 CW oscillation of Yb:CaF₂-LaF₃ ceramics.

ついて詳しく検討した. その結晶構造などについて調査 したところ, Fig.4のような相図であることがわかっ た⁴⁾. 判明したことは, 700℃以下ではCaF₂-LaF₃は互い の濃度にかかわらず安定であり,その状態はA (Fluoritelike) とB (Tysonit-like) の2つの構造が混ざりあった 状態である. 元来, Solid Solutionでは同じ対称群に属 する結晶は固溶体として安定な結晶構造を持つので, CaF₂-LaF₃系は極めて有望な材料だとわかった.



Fig. 4 Solid solution with fluorite structure of CaF₂-LaF₃ system. (ref.x)

これとは別に、Nd:BZMTというセラミックスも開発 に成功し、レーザー発振のみならずモードロック発振も 達成している⁵⁾.この材料は元来、セラミック企業であ るムラタが高屈折率レンズ材料として開発したものを基 礎としており、成分比率を変化させることで屈折率を調 整した経験がある.すなわちSolid Solution材料によっ て必要な光学特性を調整することができることはすでに 実証済みである.

フッ化物材料はdn/dTが負の値を持つので、材料の線 膨張項 $\alpha(n-1)$ とキャンセルすることで熱レンズ効果が 酸化物より1桁位小さくなる.これを示したのがTable 1 である. CaF₂結晶そのもので、すでにYAGやAl₂O₃な ど典型的レーザー結晶より1桁低い熱レンズ係数dS/dT

Material	dn/dT	α	n	$dn/dT+\alpha(n-1)$	
	x10 ⁻⁶	×10 ⁻⁶		x10 ⁻⁶	
ZnSe	61	7.8	2.7	74.26	
AI2O3	13	8.4	1.772	19.4848	
YAG	9.1	7.8	1.815	15.457	
Silica	10	0.52	1.45	10.234	
MgF2	2.3	13.7	1.3836	7.55532	
N-PSK53a	-4.3	9.6	1.53	0.788	
CaF2	-10.6	18.85	1.428	-2.5322	
SrF2	-12	19.2	1.433	-3.6864	
LHG8	-5.3	0.6	1.5201	-4.98794	
BaF2	-15.2	18.1	1.45	-7.055	
LaF3	n/a			n/a	

を示している. LaF₃については結晶として測定された データが存在しないが,前述のようなSolid Solutionで 組成比が調整できる材料では,純粋なCaF₂より更に小 さくなる可能性が見えている. この方向に向かう材料開 発は現在も進行中である. ただし,材料開発,特に透明 セラミックスの開発はそれほど容易ではなく,さらに時 間が必要である. しかし,これまで結晶では不可能と考 えられていたパラメータ調整の可能性が見えたことは極 めて重要な成果である.

材料調製による完全な athermal レーザー材料は原理的 には可能でも、*dS/dT*を完全にゼロにすることはむずか しい.たとえガラスであっても1桁減少させることも簡 単ではないのが現実である.レーザーのデザイン技術な どによって、次節にあるような熱レンズフリー固体レー ザーを開発する努力が必要となる.しかし、本研究の意 味は、レーザー結晶において混合状態の solid solutionを 用いて、光学的パラメータの調製が可能なことを世界で 初めて指摘したことにある.

アクティブミラー型レーザーの熱レンズ制御 リングヒーター加熱と熱絶縁方式の提案

JTFの勧告を受けてファイバーレーザーのコヒーレン トビーム加算のためのICANプログラムを立ち上げた のは2012年である. CERNの欧州加速器機構でICAN Kickoff Meetingを開催した時,主催者であるG. Mourou から筆者に与えられた内容はアレイ型ファイバーレー ザーを代替可能な未来の固体レーザーの概念提案をせよ というものだった. そこで筆者はICAN Kickoff 2012⁶⁾, IZEST annual meeting 2012, FNP 2013⁷¹と会議ごとに, リングヒーター加熱,超高速回転ロータリーディスク, 熱絶縁方式と熱レンズフリー固体レーザーを目指す新し い概念を提案し続けた.

各々について詳しく述べる紙幅はないが,概念的に説 明をしてみる.中心加熱がディスクの径方向に熱拡散し て熱レンズ効果が発生するのであるから,ディスクの外 周上にリングリーターを印刷して電気加熱をすれば,外 周から入力する熱による熱障壁により径方向の熱流がブ



Concept change of thermal management - cooling efficiency first to cooling uniformity first

Fig. 5 Discussion in ICAN kickoff and FNP.

ロックされ,熱レンズフリー領域が拡大する.一方,外 部から加熱しなくても、完全な熱絶縁をすれば,結果的 に径方向の熱流がなくなった時点で定常的熱分布が形成 されるので,熱レンズ効果がなくなるというのが熱絶縁 方式である.後者は米国で軍事レーザー用に開発された Heat Capacity Laser⁸⁾を熱の時定数より長い時間で利用 しようというものである.いずれも一長一短があり, 各々単独では現実的な解とならなかった.しかし,このよ うな単純なアイデアの追求は,若手研究者の理解を容易 に得られる可能性がある.その後,筆者が大学を定年退職 したこともあり,一人コツコツと概念的研究を継続した.

4.2. アクティブミラー方式の本質的な特徴

Fig.6はLD励起アクティブミラーの模式図である.元 来,アクティブミラーの概念は1980年代に米国ロチェ スター大学のLLE (Laboratory of Laser Energetics)で レーザー核融合用増幅器用に提案された.利得を持った 反射をさせるミラーとしてアクティブミラーと呼ばれ た.しかし、フラッシュランプ励起固体レーザーに応用 すると、励起は裏面から誘電体多層膜を透過して行うた めにDichroic Mirrorが必要となる.インコヒーレントな 光源であるフラッシュランプの場合、励起源をレーザー 増幅媒質に接近して配置する.このため、フラッシュラ



Fig.6 LD-pumped active mirror.

ンプ励起の強烈な紫外線をすべて吸収する裏面の誘電体 多層膜が短寿命となって実用化に至らなかった.

−方,筆者らが重力波干渉計用の安定化レーザーにア クティブミラーを考えた1991年当時,すでに将来の固 体レーザーの励起はLD励起となることは自明であっ た. LDはレーザーの中ではビーム品質が悪く、とかく 問題にされているが、明らかなコヒーレント光源であ り、励起対象であるアクシブミラーを離れた位置から ビーム励起することに問題はない. 即ちアクティブミ ラーの前面は励起光、レーザービーム光の透過する面 で,この面に余計な制御部品を配置する余裕はない.典 型的な使用例では、裏面は誘電体多層膜を介して冷却面 に接しており、ディスク側面は空気に触れている。いわ ば空気による熱遮蔽がされていると考えてよい. 裏面冷 却面は冷却の効率を上げるため、前面冷却するのが普通 である.しかし、LD励起アクティブミラー増幅器の重 要な特質は、前面以外の底面、側面は制御可能というこ とであり、これまでそのような観点でThin Disk Laser が評価されたことはない.なお、筆者はこの論文では、 Thin Disk Laserという世の中でよく使われている言葉 を使わず、アクティブミラーと表現するが、これには2 つの理由がある. その第1は1991年に世界で初めてLD 励起アクティブミラーを発振させた筆者らとしては、改 めてその原点に立ち戻りたい。第2の理由はThin Disk Laser研究は冷却効率を上げるために、厚さをますます 薄くしていっている.一方、本論文で扱う熱レンズ制御 は径方向の熱流制御を行うために、厚さが0.25 mmから 5 mmとThin Diskの範疇に入らないものを扱っている. そのため、改めてアクティブミラーの原点に回帰するの が適当と考えた. そして, 側面までも制御の対象領域と するには、アクティブミラーの呼称こそがふさわしい.

4.3 熱レンズ効果

そもそも熱レンズ効果とは何か.熱レンズ効果は

$$\frac{dS}{dT} = L \left[\frac{dn}{dT} + \alpha \left(n - 1 \right) \right]$$

で表現され,屈折率nの温度依存性*dn/dTと*媒質の熱膨 張αに比例する.通常のレーザー動作条件では屈折率の 温度変化と熱膨張のいずれも温度に対して線形に変化す ると考えて良いので,上式の示すとおり熱レンズ効果 *dS/dT*は温度変化に比例すると考えてよい.ディスク レーザーの特徴である同軸対称性を利用すれば,定常的 温度分布は有限要素法によって求めることができる.熱 伝導方程式を使って,時間発展温度分布も計算したが, 定常分布の計算には有限要素法のほうがよほど簡単であ る.さらに要求されている10–15 kHzという高繰り返し 動作は,Yb:YAGなどの上準位寿命1 msより高速なの で,励起はCW励起となり,高速繰り返しパルス増幅動 作の熱解析は定常温度解析で十分である.

4.4. 基準となるアクティブミラーレーザーの熱レン ズ効果

4.4.1 厚さ1 mmのディスクを基準とする理由

本研究で対象とするのは、Thin Disk Laserだけでは なく、むしろより厚いディスクを使ったアクティブミ ラーの熱レンズ制御である.なぜなら径方向熱拡散で熱 レンズが発生すると考えられているなら、それを制御す るには径方向熱拡散が大きな役割を果たすケース、それ は比較的厚みの厚いディスクの場合であるべきだから. したがって、基準となるアクティブミラーとは、Thin Disk との接点となる t=1 mm の場合を採用した.

4.4.2 径方向熱拡散がない場合

厚さ1 mm, 直径10 mmのディスクの中心部5 mm径 部分を励起領域とする.この場合,径方向熱拡散がまっ たくないとすると,励起領域のみが温度上昇し,それ以 外の領域は直接冷却されるので,温度分布は矩形とな る.軸方向に積分した熱レンズ効果も矩形となり,この 場合は反射光の位相変化をフーリエ変換すれば,平面波 成分と熱レンズによる位相変化分はちょうど50%ずつ となる.

4.4.3 底面前面冷却, 側面熱遮蔽の場合

典型的なアクティブレーザーの動作条件は,底面は前 面冷却する一方,側面は空気にさらされて冷却されな い.これはなるべく冷却効率を高めるためであり,側面 冷却して径方向熱流を作ることにメリットがないからで ある.実際,その条件におけるディスク内の温度分布 (a)と(b),さらに温度変化をY軸(厚さ方向)に積分 した熱レンズ効果(位相シフト料に比例)(c)をFig.7に まとめて示した.これらが成立するのは,前述のように



Fig. 7 Thermal-induced phase shift of an active mirror with t=1 mm.a) Lateral T, b) 2D T profile, and c) Thermal induced phase shift.

熱レンズ効果が温度に比例し、熱伝導過程そのものが線 形であることに起因している。今後、様々な条件を変え た場合、熱レンズ効果の減少効果はこのデータを基準と して表現する。Normalized Thermal Lens NTL=0.01と は熱レンズ効果が厚さ1 mmのディスクに比べて1%、 すなわち1/100に減少したという意味である。

4.4.4 底面全面冷却条件における厚さ依存性

厚さを変化させると、ディスク内の熱流分布は複雑に 変化する. 極薄ディスクでは軸方向熱流で冷却される が、ディスクが厚くなると熱流は3次元的になり、径方 向熱流によって中心部の温度分布が変化する. 非励起部 分への熱流によって、矩形分布の肩は削れていく. この 様子を示したものがFig.8である. Fig.8(a)の最高温度 T_{max}は*t*=1 mm以下のThin Disk状態では薄いほど冷却 効率が向上するので減少するが、1.5 mmより厚くなる



Fig.8 Total Phase Shift vs Disk Thickness at Constant Pump Rate under 100% Bottom Cooling, (a) T_{max}, (b) Normalized Thermal Lens & No-flat wave component, (c) Phase shift distribution.

と径方向熱拡散により温度上昇は飽和している.一方. Fig.8(b) kabor constant constant (b) for the set of t1mmのディスクを基準とした位相シフト量の比率は 2mmで極大になりその後は減少に転じる. 径方向への 熱拡散により励起されていない領域に熱の蓄積が起こり 径方向温度分布がなだらかになることで平面波成分が増 加することの影響である. Fig.8(b)のNo-flat waveとは 平面波成分以外のすべてのフーリエ成分の総和を示して いる. Fig.8(c) に見るように当初, 薄いディスクでは励 起領域に限定されていた加熱は厚さが厚くなるにつれて 中心部から周辺部にも広がってゆく.そして、厚さ2.5 mm以上では周辺温度が顕著に高くなっていくことが見 て取れる.これは周辺部分が励起による加熱がないにも かかわらず熱浴として働いていることを示している. し かし、熱レンズ効果に寄与するのはあくまでもディスク 面内の位相シフト量の差である. 従来のHeat Capacity Laser は励起体積内で生じる熱レンズ効果を、冷却を放 棄することで熱流をなくす. そのため, 温度は単調に増 加して, 短時間動作(数秒間)に限定される. このため 従来, 定常運転できる Hea Capacity Laser という概念は 存在しなかった.しかし、この周辺部に蓄積された熱は 熱レンズ補正の効果を生み出すので、これを積極的に活 用できれば、定常的Heat Capacity Laserという新概念 が可能となることがわかった. これは実際に計算をして その効果を実感して初めて理解できたことである.

4.5. 側面加熱による熱レンズ制御

2012年のICAN Kickoff Meetingで提案したリング ヒーター加熱による熱レンズ補正は、Thin Diskの表面 エッジ上に表面ヒーターを印刷し、熱レンズ制御に用い ようとした.中心部の熱レンズ補正をしようとすると、 制御温度は極端に高くなり、実用的な制御条件を求める ことができなかった.当時なぜ表面ヒーターにこだわっ たかというと、Thin Disk Laserの場合、厚みが薄いた めに、制御のための側面積が取れないからであった.同 時に表面加熱は直ちに底面冷却でその効果を打ち消され る運命にあり、わずかな温度制御をするために、無駄に 膨大な熱流を生み出すことは、本来の目的から外れたも のといわざるを得なかった.

今回、より厚いActive mirrorに適用した場合、側面 からの温度制御は一定の効果を発揮することが判明し た.Fig.9に見るように、t=0.5 mm以下のThin Disk領 域では、側面からの熱流入はほとんど効果がないが、 t>1 mm以上では励起領域から非励起領域に流れ出る熱 流と重なることで、非励起領域の温度を上昇させること で、熱レンズ効果が減少する、t=1-5 mmという厚い ディスクの熱レンズ効果がt=1 mmのディスクに比べて 大幅に減少し、t=5 mmでは1/10にまで減少すること



Fig.9 B-cool + Side heating effect.

は、従来の熱レンズ対策、効果的に冷却することで熱レ ンズを減少させる、という方法以外に、有効な方法があ ることを実証している。そして、このように厚いディス クで熱レンズ補正が可能ならば、無理やり高濃度の利得 媒質を利用する必要はなく、利得媒質についての柔軟 性、選択可能性を広げる意味でも固体レーザーにとって 重要である。

5. 断熱遮蔽による熱レンズ制御 5.1. 底面冷却・断熱における熱レンズ

最近良く用いられている Thin Disk Laserの場合,冷 却効率を上げて熱レンズを減少させることが基本原理な ので,底面の冷却面積を制限することは考慮されること がなかった.一方,コヒーレントビーム結合によるレー ザーのパワー拡大則を追求しようとする現在では,固体 レーザーの断面内の位相シフトが均一化する,すなわち 温度シフトの均一性の追求がより重要なファクターであ ることが理解されるようになった.今回の計算結果は, まさにこのような方向性を具現化したものである.

5.1.1 Thin Disk Laser における底面断熱の影響

アクティブミラーの中で, t=0.25 mmのケースを例と してThin Disk Laserに於ける底面断熱の影響を考察し た.前述のように, Thin Disk Laserでは冷却効率を上 げることを基本原理としているために,より効率的な冷 却を求めて,レーザー媒質の厚みはますます薄くなる方 向にあり,いまでは厚さ100 µmが典型的である.底面 断熱半径を50%とちょうど励起半径と揃えた場合を計 算した.結果をFig.10に示した.t=0.25 mmの場合は, 励起半径5 mmに較べて加熱領域から冷却面までの距離 が非常に短いので,直接的な伝熱冷却の効率が高く, 100%底面冷却の場合は,温度分布,熱レンズの分布は, ほぼ励起分布の矩形分布をそのまま反映して,径方向熱 流の効果はわずかに矩形分布の肩がなめらかになる程度 である.

底面冷却半径を50%に制限し,励起体積の外側に広 がる直接加熱されることのない部分を熱遮蔽した.この 体積からの冷却も中心部50%底面から冷却される条件



Fig. 10 Results of bottom cool/insulation for t = 0.25 mm thin disk.

の計算を行った結果,劇的な変化が観測された.径方向 の熱拡散によって非励起領域に熱が蓄積されると,位相 シフトそのものは増加して,結果として励起部分との位 相差は大きく減少する.冷却効率の良いThin Disk Laser の熱レンズ効果を(42-35)/42=1/6に減少させているこ とがわかる.特筆すべき特質は熱遮蔽部分の位相シフト は完全にフラットであるが,これはその体積内に加熱・ 冷却に関する熱源,流出点が存在していないことに起因 しており,Heat Capacityとして動作している結果である.

5.1.2 底面50% 冷却・熱遮蔽の影響:厚いディスクの場合

固体レーザーの原理そのものからいえば、Thin Disk Laser は同じ利得を獲得するためにより強い励起強度が 必要で、10パス以上の多重パス励起が用いられている. しかし、極薄の利得媒質に高エネルギー密度を行えば、 どうしても熱衝撃破壊が発生するようになる.本来な ら、より厚い固体レーザーで熱レンズ問題を解決できる ことが理想であるが、これまでは良い解決法がなかっ た.この方向を目指して、温度分布、熱流の計算を行っ た結果がFig.11である.Fig.11は同じ励起パワーで表現 されていて、ディスクが厚くなるにつれて最高温度も増



Fig.11 Temperature distribution of active mirrors for thickness of 1 mm < t < 5 mm.

115

大する. 厚さが1mmの場合はThin Disk Laserと同様 に、非励起領域の温度は完全フラットになっている. 一 方、厚いディスクでは、冷却面までの距離とのアスペク ト比が小さくなり、径方向熱流が冷却に寄与する割合が 増加する. *t*=5mmのディスクを見ればわかるように、 Heat Capacity領域でも2次元的な熱勾配が観測されるよ うになり、回り込みながら冷却に寄与する熱流があるこ とが見える.

これらをまとめた結果をFig.12に示した.極薄ディス クから厚いディスクまで,底面冷却半径を50%に制限 し,外側のHeat Capacitive Volumeを完全に熱遮蔽した 場合の結果である.ディスクが厚くなっていくと全体の 位相シフトは増加するが,面内の位相シフトの差は飽和 してあまり変わらなくなることがわかる.さらに,先程 の温度分布で見る限り,厚いディスクでは熱の流れは2 次元的に広がりながら起こっているが,それらを光軸方 向に積分した結果は,Fig.12に見る通り,やはりHeat Capacity領域では完全に平坦となっている.内部の熱流 分布は変化しているにも拘らず熱レンズ効果で評価すれ ば,それは完全に平坦だということが理解された.



Fig. 12 Thermal-induced phase shift distribution for active mirror with thickness 0.25 mm < t < 5 mm.

実際にFig.12のような熱レンズ位相シフトを生み出し ている時の最高温度はどのようになっているかを示した ものがFig.13である. 100%底面冷却の場合は飽和して 一定の温度以上にならなかった最高温度 T_{max} は50%底 面冷却の場合はt=5 mmに至るまで増加し続ける. T_{max} はt=1 mm以下では差が見られないが, t>1 mmでは 徐々に差が拡大して, t=5 mmでは約2倍にまでなって いる.

Fig.12の位相シフトの空間分布をフーリエ解析する と、平面波成分と非平面波成分の割合を計算することが できる.平面波成分以外をすべて熱レンズ効果に寄与す るとするのは、若干、過大評価になるかも知れないが、 ここではそれを評価する.基準としては、通常の使われ



方、t=1mmのディスクの100%底面冷却の場合を基準 として、それに対して非平面波成分がどれだけ存在する かをNormalized Thermal Lens (NTL)として評価する. 結果はFig.14のとおりである.100% B-coolの場合に 比べて、50% B-coolでは厚さにかかわらず1/50に減少



Fig. 14 Normalized thermal lens vs thickness under bottom cooling and side T control.

一方,100% B-coolの側面境界条件を熱絶縁から温度 制御を加えてみると,Thin Disk Laserでは側面温度制 御の効果はほとんど観測されないが,1mm以上の厚い ディスクではFig.14に見るように熱レンズ効果を減少さ せる効果が出る.しかもその効果は厚みが厚いほど大き いという結果となる.それでも側面温度制御の影響は 10倍程度の熱レンズ改善にとどまっており,50% B-cool に較べて少ない.その上,50% B-coolでは付加的なパ ワー供給もなく,単純に励起による加熱の熱流,熱の滞 留を利用しているだけで,アクティブミラー全体の効率 を低下させることがない.底面冷却・熱遮蔽の適切な設 計という手法のほうが優れていることが判明した.これ は重要な結論で,アクティブミラーの設計指針となる.

5.1.3 側面からの温度制御による調整機能

それでは50% B-coolの状態に、側面から付加的な温 度制御を加えたら、どのような位相シフト分布に変化が 生まれるのであろうか.結果はFig.15に示したとおり で、50% B-coolのみの加熱部分と対象的に側面加熱の 影響が加算され、熱レンズ効果を減少させる様子が見て 取れる.同時にこれらは中心部加熱領域と側面からの熱 流入の加算効果なので、径方向熱拡散の曲線の重ね合わ せとして表現される.したがって、その接合部分にFig. 15に見るような極小点を生み出すことは避けられない. これはいわば曲線+曲線の重ね合わせから生じている.



Fig.15 Modification of phase shift profile by the additional heating from side.

5.1.4 底面熱遮蔽の拡大による熱障壁形成とHeat Capacitive Volumeの制御

底面熱遮蔽を更に拡大し,励起体積との不整合を作り 出せばどうなるであろうか. Fig.16はその計算結果で厚 さt=0.25 mmのThin Disk Laserの底面冷却を43%と し,励起体積50%との間に差を作った. Fig.16の上部 にある2つの階段状関数は,矩形の励起分布(赤)と底 面冷却B-coolの分布を示した.励起体積の外周部, 43%より外側50%までの領域は加熱されても,直接,



Fig.16 Thermal barrier formation by the gap between heating and cooling area. When the thermal barrier is high enough, the temperature at the heat capacity volume is higher than the heating area.

軸方向熱流で冷却されることはない. この状態の励起と 温度分布の俯瞰図がその次に示されている. 励起は明確 に50%が加熱領域となり, その外部は熱入力が存在し ない. 励起と冷却の不整合部分の温度分布は軸方向と径 方向の熱流が混ざった形状となっている. この温度分布 を軸方向に積分し, 温度に比例した位相シフト量を計算 したところ, 最下部の分布が示された. 興味深いこと に, 励起領域に比べて外周方向に広がっている部分の位 相シフトは, 励起入力が存在する中心部に較べて遥かに 大きいことがわかった. 100% B-coolの場合の位相シフ ト曲線を逆転したものに見える.

注目すべきは加熱/冷却のミスマッチから生み出され た熱障壁は非加熱領域の温度や熱誘起位相シフトを励起 領域よりも遥かに大きなものにすることができること と、その場合でも位相シフトの分布曲線はフラットな Plateauプラトーを形成することである.これはHeat Capacitive Volumeの位相シフトの特徴を完全に保持し た特徴となっている.そして、この熱障壁が形成する位 相シフトは定常的な励起、熱入力、冷却の存在下で熱平 衡状態を作り出していることで、これを利用すれば、定 常運転可能なHeat Capacity Laserが実現できることを 意味している.

5.1.5 熱障壁作用による最適条件の探求

前述のように励起・冷却体積のミスマッチによる熱衝 撃で,Heat Capacitive Volumeの位相シフト量が連続的 に制御できるならば,当然,加熱領域と同じレベルの位 相シフトを与える最適冷却・熱遮蔽条件が存在する.そ れらはディスクの厚さごとに異なるので,各々を計算し て求めた.典型的な例をFig.17に示す.これはt=2 mm のディスクについて,底面の冷却面積を47%から45% まで変化させた結果である.ディスクの外周部分のフ ラットな位相シフト領域はB-coolの面積を減少させて いくと、ちょうど平坦部のレベルがそのまま平行移動す るようにシフトする.一方,厚さが2 mmになると,励



Fig. 17 The plateau level in the heat capacity area varies continuously as a function of bottom cooling area.

117

起部分の位相シフトレベルも若干変化する.Fig.17で明 白なことはHeat Capacitive Volumeの位相シフト量は励 起領域レベルより低いレベルから高いレベルに推移して おり、この場合であれば46% B-coolの条件が一番,熱 レンズ効果が少ない.Fig.17の空間分布波形をフーリエ 解析し、完全フラットな平面波成分以外を熱レンズ成分 として評価すると、底面冷却の最適値を求めることがで きる.

これらをまとめた結果はFig.18に示すとおりで、ディ スクの厚さが厚くなるほど、励起と冷却のギャップは大 きくなる傾向がある.この曲線における極小条件は追加 的温度制御なしで、ディスク全面における規格化された 熱レンズ効果が最小となる条件である.有限要素法の メッシュ間隔制限の結果、Fig.17におけるB-cool半径の 最小刻みは1%となっているが、実際は更に細かい冷却 面積制御をすれば、曲線の最小値にまで最適化できるこ とは自明である.



Fig.18 Optimum condition for minimum thermal lens vs thickness parameter.

5.1.6 Heat Capacitive Active Mirror

それでは各々の厚さに応じた最適冷却・熱遮蔽,側面 温度制御の条件での熱レンズ制御の様子を具体的な温度 分布を表現しながら見てみよう.Fig.19はt=0.5 mmの 場合の最適条件である.底面の冷却半径は励起体積の 49%,1%の僅かなミスマッチが生み出す熱障壁を利用



Fig.19 Phase shift profile for a heat capacitive active mirror under 49% bottom cooling of t=0.5 mm thick disk.

したケースで,規格化熱レンズ効果は5.4×10⁻⁵,すな わち約1/1000以下まで系統的に制御,減少させること ができる.Fig19に示されたその時の温度分布を見ると, 励起部分は高温から低温まで軸方向に熱流が流れている が,外周部分のHeat Capacity領域はほぼ一定温度で, 蓄熱,位相差制御に用いられている.

これらの結果をまとめてグラフにしたものがFig.20 で、これが本研究のまとめとなる成果である。もっとも 効果が大きいのは底面の冷却、熱遮蔽比率の制御、側面 の温度制御が付加的に有用で、最適条件では優に1/10000 の熱レンズ削減を、広い範囲の厚さを持つアクシブミ ラーで実現可能であることがわかる。



Fig.20 Summary of thermal lens control for active mirrors. Bottom cool control is so effective, 1/50 down by 50% bottom cool and 1/1000 reduction for optimal bottom cooling control.

5.1.7 Heat Capacitive Active Mirror のイメージ

Heat capacitive active mirror (HCAM) は新しい概念 なので、従来のイメージで捉えることがむずかしい. そ こでわかりやすいイメージとして説明することを試み る. Fig.19 ではHCAM内の温度分布を3D, 2Dイメー ジとして表した. Thin Disk Laserの条件下では温度分 布としては励起領域では高温から低温まで、大きな熱流 を発生させる温度勾配が存在しており, Heat Capacitive Volumeの中はほぼ一定温度となっている. これらを円 形ディスクとして表現すると、Fig.21の上図のようにな る.いわば土星のように中心部に高温から低温に至る温 度勾配を持つ領域が広がり、その周辺に熱の流れを持た ない周辺のハロー部を持っている. 上から見た温度分布 (Top view) と下から見た温度分布 (Bottom view) を 示した. ディスクに垂直方向に積分して平均値を取る と、Fig.21のとおりディスク全面にわたって均一とな る. Top + Bottom=Totalとして表現した. 実際のディ スク内の温度分布と熱レンズ由来の位相シフトの関係を イメージ的に理解するのに役立つであろう.



Fig.21 Image of Heat Capacitive Active Mirror: Temperature profile Top + Bottom = Total phase shift.

6. パルス励起時の熱レンズ補正

アクティブミラー系の温度分布は同軸対称系であるこ とを利用すると、以下のような熱伝導方程式を数値計算 して、その時間発展も正確に計算することが可能である.

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

ここで ρ は密度, C_p は比熱, α は熱伝導係数である.

昨年までの研究で、以下の結果を出している. Fig.22 はYb:YAGの上準位寿命と等しい時間(1ms)のパル スで励起した場合の温度分布である.この場合は時間が 短いので、冷却時定数に比べて短い時間の励起のため、 ディスクは断熱的に励起されている.実際、計算された 温度分布はFig.22の通り、ディスク厚さにかかわらずほ ぼ矩形状の温度分布となり、当然ながらそれに伴う位相 シフトも同様の矩形状となる.昨年までの研究結果で は、このような断熱状態で発生するパルス励起パルス内 で発生する熱レンズ効果は、励起の不均一性を直接反映 し、制御不可能であると結論づけていた.



Fig.22 Adiabatic heating during pump pulse of 1 ms for Yb:YAG disk lasers.

しかし、今回の創案したHeat Capacitive Active Mirror の方式では、上記のパルス励起時に誘起される過渡的熱 レンズ効果も補正できることがわかった. 過渡的熱レン ズ補正という意味では、世界で初めての提案といえる. その根拠はパルス励起熱レンズによる位相シフトがほぼ 矩形であるのに対して、CW励起または高繰り返し励起 によって形成される定常的熱レンズ分布も、Heat Capacity Volumeでは完全フラットで、さらに冷却面ま での距離が短いThin Disk Laser条件では、励起部分で も径方向熱流が無視できるので、ほぼフラットな位相シ フト分布を持っているからである。

実際に t=0.25 mm の場合について計算した結果を Fig. 23に示した。前述したように、底面冷却面積の制御に よって励起領域の位相シフト量を周辺のHeat Capacity 領域より少ない状態に調整することが可能である.励起 パルスによって加えられる励起パルス中の加熱、それに よる位相シフトは励起エネルギーさえ一定であれば一定 で,かつ,励起面積に対して一定である.当初のオフ セット位相シフトを励起で加えられる位相シフトと同じ にセットしておけば, Fig.23に見る通り, 熱レンズ効果 は熱平衡状態と同様に最適化され、励起領域とHeat Capacity領域の接続部分の僅かな変調だけが残留する. この計算の場合は、オフセット状態でNTF=2.3×10⁻⁵ であった Active Mirror はレーザー発振,またはレーザー 増幅タイミングではNTL= 5.8×10^{-7} と1/4に減少する. 高繰り返しパルス動作の条件で実際に実現可能な条件で ある.この結果、熱平衡状態におけるHeat Capacitive Volumeの位相シフトを予めプリセットしておくことで, 励起期間中に生じる過渡的位相シフトを補償し、レー ザー動作の瞬間はディスク全面の位相シフトはt=1 mm,底面全面冷却の場合の100万分の1に減少するこ とができる.



Fig.23 Thermal lens control for pulsed pumping scheme by the preoffset of phase shift of heat capacitive volume.

パルスエネルギーが変わると、当然、プリセットの値 も変化させる必要がある.より深いプリセットの場合、 パルス励起による瞬時的熱レンズ効果は完全な矩形であ るのに対して、励起領域とHeat Capacity領域の熱レン ズプリセットが大きくなると、そのつなぎ目部分の影響 は大きくなって、完全な補正効果が得られなくなる.そ の場合の熱レンズ効果の変化を表現したものがFig.24で ある、平均パワー入力に対して単一パルス入力が少ない



Fig.24 Thermal lens reduction for pulsed pumping regime by pre-set phase shift.

場合は熱レンズ補正は極めて有効であるが、単一パルス 入力が大きな場合は、その大きさに応じて完璧な補正が 難しくなる.しかし、一挙に50%以上の熱レンズ変化 を与えるパルス入力に対しても、大きな補正効果がある ことは有用性の大きさを示す結果といえる.

7.まとめ

コヒーレントビーム結合に適用可能な熱レンズフリー 固体レーザーの可能性について検討した.透明フッ化物 セラミックスの研究に光学パラメータを調整可能なレー ザー結晶の可能性を見出し,透明セラミックス材料の開 発方向を示した.また,忘れられていたアクティブミラー レーザーに底面熱遮蔽の導入という新しい概念を持ち込 んだ結果,励起体積の外部にHeat Capacitive Volumeを 持ったアクティブミラーで,新たな制御パワーの導入な しにディスク前面にわたる熱レンズ効果を1/1000以下 に減少させるデザインを提案し,ファイバーレーザーに 対抗可能な完全平面波発生熱レンズフリー固体レーザー に道を開いた.なお,最後に加えるコメントは,ここで 計算した結果は熱平衡状態における温度分布を基礎とし ており、全てが線形過程であるので、ディスクのアスペ クト比(厚み/半径)が一定であればサイズに無関係に 成立する.ただし、熱平衡状態に達する時定数はサイズ に依存するのは当然である.熱レンズフリー固体レー ザーについてもっとも単純で、直接的な解決策を一般的 な形で提示できたと考える.

謝 辞

本研究の中で、フッ化物レーザーセラミックスの開発 は、石沢 均(ニコン)、田中伸彦(村田製作所)、白川 晃(電通大レーザー研)等との共同研究の成果である. また自由な研究活動を支えていただいた浜松ホトニクス (株)やロシア科学アカデミーの応用物理学研究所, Mega Grant Programに支えられて本研究は行われた. 最後に、過去3年間の豊田理化学研究所の温かい援助に 感謝する.

参考文献

- 1) IZEST: https://portail.polytechnique.edu/izest/en
- 2) K. Ueda and N. Uehara, Proc. SPIE, 1837 (1992) 336.
- Sh. Kitajima, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Ishizawa *et al*, *LCS* 2015, Xuzhou, China, Dec. 3, 2015.
- M. Svantner, E. Mariani, P. Fedorov and B. Sobolev, *Kristall* und Technik, 14 (1979) 365.
- Y. Higashi, H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, N. Tanaka *et al*, *Opt. Lett.*, **40** (2015) 3818.
- K. Ueda, *ICAN Kickoff Conference*, CERN, Switzerland, Feb. 22, 2012.
- 7) K. Ueda, FNP 2013, Nizhny Novgorod, Russia, Aug. 2, 2013.
- G. Albrecht, W. Krupke *et al*, *Laser and Particle Beams*, 16 (1998) 605.

非平衡ソフトマターの構造形成とダイナミクス 一細胞遊走モデルの理論解析と実験との比較—

太田隆夫*

Structural Formation and Dynamics of Non-Equilibrium Soft Matter — Theoretical Analysis of Cell Crawling and Comparison with Experiments —



*太田隆夫 客員フェロー

Takao OHTA*

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 モデル方程式を解析し,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.結果をケモ カイン(細胞遊走因子)存在下での人の造血幹細胞の実験と定量的に比較する.

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 singe cell. It is shown that the nonlinear coupling between migration and deformations play a crucial role in the cell dynamics. The results are compared quantitatively with the experiments of hematopoietic stem cells influenced by chemokine.

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,魚や鳥の群れ 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、培地上を「這う」運動について は、最近その並進と変形の相関の研究が開始されてい る^{2.3)}.近年の実験技術の進歩によって、培地に及ぼす 力の分布や運動に関与している化学物質の時空間変化の 詳細な情報が得られるようになっている^{4.5)}.さらには、

2017年2月2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、お茶の水女子大学名誉教授、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 組織形成に関係する細胞集団の実験も行われ始めている⁶⁾.

これらの実験的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^{7.8)}. 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決定する 理論が提案されている⁹⁾.さらに最近では極性をもつア クティブな流体のモデルを細胞遊走に応用する研究もあ る¹⁰⁾.

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種類の生体細 胞に着目して定式化されている.また、そのほとんどは 複雑な非線形連立偏微分方程式で表現されているため、 大掛かりな数値計算を必要とし、パラメータを系統的に 変化させてダイナミクスを詳しく調べ、実験と比較する ところまでは研究が進展していない.

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行ってきた、本稿ではそのモデル の説明と得られた培地上の遊走ダイナミクスを解析す る.¹¹⁾私たちのモデルでは培地との摩擦の大きさ(ある いは易動度)が明示的にモデルに入っており、これは実 験で直接変化できる量であるため理論実験の比較が行え る利点がある、実際、ハイデルベルグ大学の田中求教授 のグループでは人の造血幹細胞の*in vitro*での遊走実験が 行われている¹²⁾.ケモカイン(細胞遊走因子)の存在・非 存在が運動に与える影響を詳しく調べている.言うまで もなく,この実験は白血病などに対する効果的な骨髄移 植法を発達させるという医療活動と密接に関係してい る.

2. 細胞遊走の数理モデル

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種類の変形テンソルと速度 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.比例定数は細胞の易動度であ る.なお,このモデルでは易動度が十分大きいと仮定し ている.モデル方程式の具体的形については文献11)を 参照されたい.

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 変形を促進す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.

造血幹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.そのため、変形力が 時間の周期関数であるとして解析した結果を報告する¹³⁾.

図1(a)は造血幹細胞(HSC)の*in vitro*実験系の模式 図である.培地となる人工の2重膜の表面にタンパク質 neutravidinを配置し、それに間質細胞由来因子(stromal cell-derived factor, SDF1 α と略称)が結合していると細 胞膜上のケモカイン受容体CXCR4と接着することがで きる.従って、基盤(培地)上のSDF1 α 濃度を調節する ことによって、細胞が接着できる箇所の数を実験的に調 節できる.隣り合う接着可能点の平均距離を<d>とす る.以下では<d>5,18,34 nmのデータを扱う.図1 (b)では造血幹細胞に働く力の第nフーリエ成分をg⁽ⁿ⁾ とし、重心速度をv、その角度をζとしている.図1(c) は遊走している細胞のスナップショットであり、図1 (d)は重心の軌跡を表示している.

モデルでは変形させる力にノイズ成分を導入している. 図2(a)では変形の大きさに作用するノイズをζ, 方向に作用するノイズをηで示してある. 図2(b)は細胞の変形を表現するための重心から細胞膜までの距離 R と角度θを定義する. R(θ)をフーリエ級数展開し, その



図1.(a) 培地上を這う造血幹細胞の実験系.(b) 細胞に働く力と 速度.(c) 遊走する細胞の形のスナップショットと(d) そ の重心の軌跡.



図2.(a) 造血幹細胞に作用する変形力とノイズ.(b) 変形の表示. (c) 変形フーリエ成分の大きさ.

第m成分の大きさを図2(c) にプロットしてある. 変形 の第2成分 (m=2) がもっとも大きいことがわかる.

3. 数値計算結果と実験との比較

実験では細胞周りの溶液にSDF1αがある場合とない 場合のそれぞれにおいて、上に述べた<d>の3個の値に 対して変形の大きさ、遊走の速度、運動の軌跡の相関持 続時間、そして、拡散係数を計測している.なお、溶液 中のSDF1α濃度は基盤膜面のSDF1αとは独立に変化さ せることができる.理論のもつ主要なパラメータは易動 度、変形の緩和率、変形力の大きさである.現在、これ らのパラメータを分子スケールの情報から決定する手段 をもたないため、本研究ではこれらを適切に選ぶことに よって実験データとどれだけ比較可能かを検討した.

122

造血幹細胞はSDF1αに対して走化性をもつ.実験で はSDF1α濃度は一様であり、細胞がある特別な方向に 遊走することはないが、SDF1αが存在する場合は存在 しない場合に比べて運動が活発である. このことをモデ ルでは並進と変形の結合の強弱で取り入れることができ る. すなわち, SDF1α非存在を線形モデルに, SDF1α 存在を非線形モデルに対応させる. また, SDF1α存在 下では易動度が大きくなるだろう.接着点間距離<d> の大小に対しては、どのように変化するであろうか? <d>はナノメートルのオーダーであるのに比して細胞は マイクロメートルスケールであることに注意しよう. す なわち、粗視化して考えなければならない、 接着点が密 なとき基盤とのまさつは大きく、変形の緩和は大きく、 変形力も大きいであろう. すなわち, <d>が増加するに つれて摩擦力(易動度に逆比例).緩和率.変形力のい ずれも減少すると考えられる. 実際, 数値計算では線形 モデルと非線形モデルにおいて表ⅠとⅡのように無次元 化したパラメータを設定した. <d>=18 nmの緩和率を 1としている.これが理論の時間の単位を決めている. 一方,長さは細胞の半径を1とする単位系をとる.実験 では約5µmに対応する.

表I.線形モデルの無次元パラメータ

<d></d>	易動度	緩和率	変形力
6 nm	2.0	1.5	0.12
18 nm	5.0	1.0	0.1
34 nm	7.0	0.8	0.07

<d></d>	l> 易動度 緩和率		変形力	
6 nm	3.0	1.2	0.1	
18 nm	7.5	1.0	0.08	
34 nm	9.5	0.9	0.065	

図3はSDF1 α が溶液中に存在しない場合の細胞の軌跡である. <d>=6,18,34 nmの条件で中心においた細胞が動き回る独立な5回の軌跡をそれぞれ(a),(b),(c)に示してある. <d>=6 nmでは細胞はほとんど動き回らず,<d>が大きくなるにつれて拡がった軌跡になっている.(d),(e),(f)は対応する線形モデルの数値計算の結果である.実験では60分,理論では時間120の間に細胞が動いた様子を表している.つまり,理論の時間1が実験の30秒に対応する.緩和時間の実験データはないが,変形力の周期を10として数値計算を行っている.これは実験系の5分に対応し,変形の特徴的時間約10分とオーダーが合っている.なお,図3に表示してあるb₀(d₀)は第2(第3)フーリエ成分の非線形相互作用の大きさである.図4(a),(b),(c)はSDF1 α が溶液中に存在する場合の細胞運動の軌跡である.図3と





同様に<d>が大きくなるにつれて軌跡が拡がっている. 非線形モデルの数値計算結果を図4(d), (e), (f) に描 いてある.図3と4を比べると実験ではDF1αが溶液中 に存在する場合が、また、理論では非線形相互作用があ る方が、細胞が活発に動き回ることが見て取れる.



図4.SDF1αありの場合の軌跡

(a) <d>= 6, (b) <d>= 18, (c) <d>= 34 nm.
 対応する非線形モデルの結果 (d), (e), (f).

これらの定性的傾向をさらに定量化して理論と実験の 比較を行う.図5は細胞の変形の大きさを表す.図5(a) はSDF1αが溶液中に存在しないときの変形のスナップ ショットである. <d>=6.34 nm では変形の程度は小さ <<d><=18 nm で大きいことがわかる. 図5(b) はSDF1α有り(赤), 無し(青)の場合の変形第2, 第3 フーリエ成分の和の<d>依存性である. SDF1α無しの <d>=18 nmの値が大きいのに対し、SDF1α有りでは <d><d>依存性がほとんどみられない.図5(c)は理論結果 である. 横軸のstickyが<d>=6 nm, interm.が<d>=18 nmに, sloppyが<d>=34 nmに対応する. 実験と理論 の傾向が一致していることがわかる。ただし、フーリエ 成分の定義が実験と理論で異なるので縦軸の絶対的比較 はできない. SDF1α無しの場合,変形の大きさが<d> と伴に単調に変化していない傾向は理論の線形モデルで も顕著である.

図6は遊走速度の実験(a)と理論(b)の比較である. 色の意味は図5(b),(c)と同じである. <d>が大きい ほど速度が大きくなっていることがわかる. 上に述べた



図5.(a) SDF1αなしの場合の細胞の形.(b) 実験での変形第2, 第3フーリエ成分の和.(c) 対応する理論結果.



図6.(a)細胞の重心速度の大きさ(実験).(b)対応する理論結果.

ように時間空間単位の固定をしているため,実験での1 μm/minが理論の無次元速度0.1に対応している.実験と 理論の速度が定量的によい一致をしていることがわかる.

図3,4の重心軌跡を定量化するため、図7では軌跡の 相関持続時間をプロットしてある.これは重心の速度が ある方向を向いていたとき、ノイズに晒されて遊走する 細胞が向きの記憶を持続している時間である.<d>が大 きくなるにつれて持続時間も長くなり、同じ<d>では SDF1αが存在する方が持続時間は大きい.実験の90秒が 理論の時間3に対応する.sloppyの非線形モデルの持続 時間が少し大きい以外は実験と理論はよく一致している.

4. おわりに

細胞の遊走はミクロには細胞内でのアクチンフィラメ ントの重合・解離,仮足と接着班の形成,力の発生など 複雑なプロセスである.本稿では変形が遊走を推進する という基本的なメカニズムを取り入れた,おそらくもっ とも簡単な数理モデルで遊走ダイナミクスを調べた.そ れが,造血幹細胞という複雑な生体の実験と比較でき, 実験と理論がよく一致することを明らかにした.われわ



図7.(a) 細胞軌跡の相関持続時間の説明図.(b) その実験結果. (c) 対応する理論結果.

れのモデルはミクロな情報から構築していないので SDF1αの存在が何故,変形と並進の非線形相互作用を 大きくするのかの分子論的メカニズムに答えを与えるも のではない.しかし,速度方向と変形方向の相関のよう に,遊走を特徴づけるとき重要になる物理量について も,本モデルは予言能力があることを指摘しておきた い.そのような研究をさらに推し進めることにより,非 線形科学の純学問的な発展だけでなく,医療などの応用 にも貢献できると期待している.

参考文献

- S. Ramaswamy, Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 1 (2010) 323.
- Y. T. Maeda, J. Inose, M. Y. Matsuo, S. Iwaya and M. Sano, *PLoS ONE*, **3** (2008) e3734.
- T. Kaindl, H. Rieger, L. Kaschel, U. Engel, A. Schmaus, J. Sleeman and M. Tanaka, *PLoS ONE*, 7 (2012) e42991.
- 4) H. Tanimoto and M. Sano, Biophys. J., 106 (2014) 16.
- D. Taniguchi, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 10 (2013) 5016.
- M. Tada and C.-P. Heisenberg, *Development*, **139** (2013) 3897.
- D. Shao, W.-J. Rappel and H. Levine, *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 108104.
- F. Ziebert and I. S. Aranson, *Eur. Phys. J. Special Topics*, 223 (2014) 1265.
- 9) A. E. Carlsson, New J. Phys., 13 (2011) 073009.
- E. Tjhung, A. Tiribocchi, D. Marenduzzo and M. E. Cates, *Nat. Comm.*, **3** (2015) 5420.
- T. Ohta, M. Tarama and M. Sano, *Physica D*, **3** (2016) 318-319.
- 12) A. S. Burk, C. Monzel, H. Y. Yoshikawa, P. Wuchter, R. Saffrich, V. Eckstein, M. Tanaka and A. D. Ho, *Scientific Reports*, 5 (2015) 9370.
- 13) T. Ohta, C. Monzel, A. S. Becker, A. D. Ho and M. Tanaka, *submitted*.

ナノXAFS-STEM/EDS 同視野解析法による 燃料電池 Pt/C カソード触媒の空間不均一劣化計測

岩 澤 康 裕*

Spatially Non-uniform Degradation Observation of PEFC Pt/C Cathode Catalysts Imaged by Same-view Nano-XAFS-STEM/EDS Technique

Yasuhiro IWASAWA*

We have visualized spatially non-uniform degradation events of Pt/C cathode catalysts in polymer electrolyte fuel cells involving the formation and dissolution of positively charged Pt ions and detachment of metallic Pt nanoparticles/clusters by a same-view nano XAFS and STEM-EDS imaging technique under humid N_2 atmosphere.

Introduction

Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is one of clean energy-converting devices with high power density and efficiency at low temperatures,^{1,2} commercialization of the stationary fuel cell power generation system was succeeded first in Japan, 2009, and recently, the TOYOTA FC vehicle "MIRAI" was launched to a market in December 2014 and the HONDA FC vehicle "CLARITY FUEL CELL" was also launched as car-rental in March 2016. Nevertheless, for widely spread commercialization of FC vehicles, large improvements in performance per Pt and particularly reliability and durability are indispensable. To solve these problems efficiently, the characterization and understanding of electrocatalysts and fundamental issues in membrane electrode assembly (MEA) for development of next-generation PEFCs are mandatory. Particularly, it is necessary to clarify the key factors and mechanisms which degrade catalytic activities of Pt/C cathode catalysts and improve their durability to conduct repeated oxygen reduction reactions (ORR) under PEFC operating conditions. These topics have extensively been studied thus far, but the origin and detailed mechanism for the ORR promotion and degradation are still unclear.^{2,3}

The ORR process on MEA Pt/C cathode catalysts in potential increasing and decreasing processes has been

demonstrated to be composed of 6 elementary reaction processes involving Pt valence increase/decrease, Pt-O bond formation/dissociation and Pt-Pt bond dissociation/reformation at Pt nanoparticle surfaces.⁴⁻¹⁰ The ORR activity and degradation of PEFCs with the 6 key reaction processes are suggested to occur heterogeneously in the 3D space of the MEA Pt/C cathode catalyst layer.¹¹⁻¹³ This may depend on the heterogeneous property and distribution of Pt nanoparticles and carbon supports in the cathode layer and microscopically non-uniform potentials loaded at different places of the cathode layer in PEFC potential operations. Therefore, we attempted to visualize the place and origin of the dissolution and deterioration events of the Pt/C cathode catalysts inside MEA in PEFC by the same-view nano-XAFS and STEM-EDS techniques.^{12,13} PEFC MEAs have been characterized by NMR, Raman, FT-IR/ATR-IR, TEM/SEM, XRD, neutron scattering, soft-X-ray XPS, DFT calculations, etc. to understand the PEFC catalysis and deactivation.9-21 Nevertheless, It is difficult to observe the dynamic and spatial change and behavior of Pt nanoparticle surfaces in MEAs with a stacking structure by NMR, Raman, FT-IR/ATR-IR, TEM/ SEM, XRD, neutron scattering, soft-X-ray XPS, etc.

X-ray absorption fine structure (XAFS) is a unique and powerful technique, which can directly observe the molecularlevel structures and electronic states of the cathode catalysts in PEFC.^{4,14–21} Recently, *in situ* time-resolved XAFS has been developed to elucidate the dynamic transformations of structures and electronic states of Pt/C and Pt₃Co/C cathode catalysts in PEFC MEAs and to decide elementary steps and their rate constants for the chemical events at the cathode

*岩澤康裕 客員フェロー

²⁰¹⁷年3月6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長・特任 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

surfaces.^{4–10} More recently, 2D and 3D micro and nano-scale imagings of Pt/C cathode layers in PEFCs by spatially resolved XAFS have also received much attention to identify heterogeneous spatial functions with high complexity.^{11–13, 20–23} We investigated spatially non-uniform degradation of Pt/C cathode catalyst layers in PEFC MEAs by means of nano XAFS imaging and same-view nano XAFS/STEM-EDS methods at a high-performance beamline BL36XU equipped with a scanning nano XAFS analysis system,^{12,13,25} which we designed and constructed at SPring-8.²⁴ These imaging techniques provided new insights into the origin and spatial sites of dissolution and deterioration of Pt nanoparticles in PEFC MEAs.^{12,13,25}

In this report, we briefly summarize our recent spatiallyresolved XAFS results on Pt species mapping to correlate with Pt/C deterioration, cathode crack/void sizes, and Pt/ ionomer ratios.²⁵

Nano-focused beam XAFS mapping

Pt L_m-edge nano XAFS spectra were measured in a fluorescence mode using Vortex-ME IV detector at BL36XU by using a Si(111) double crystal monochromator. X-ray beam (11.39–12.17 keV) was focused to 570 nm 540 nm and 228 nm 225 nm via a pair of elliptically bent Kirkpatrick-Baez (KB) mirrors. In the scanning nano XAFS method, a XAFS spectrum was obtained from totally 206 maps corresponding to 206 energy points. To avoid a sample damage, a beam stay time in a pixel point was shortened as much as possible. The exposure time in the mapping was only 6-12 s at each pixel. In the scanning nano XAFS method, we scanned an MEA sample on a holder along a line against nano-focused X-rays at a given X-ray energy, and then scanned it on the same line at a next given energy and repeated the line scan in the energy range every 0.4 eV and 2.0 eV, respectively to obtain XANES and EXAFS spectra, and these procedures were repeated in the whole micro area of the MEA Pt/C cathode layer. These measurements give 2D XRF maps in the MEA area at each X-ray energy, from which we can extract 2D fluorescence XAFS data in the mapping area.^{13,25}

Nano QXAFS mapping

In the nano QXAFS method, the MEA sample was fixed at a position during the measurement of a QEXAFS spectrum, and then the sample on the holder was moved to the next point to measure a QEXAFS spectrum again. This procedure was repeated to obtain a QEXAFS mapping in the target MEA area.^{13,25}

Beam damage during the XAFS measurements

During the repeated nano QXAFS measurements 4 times (totally 20 min acquisition), there were no significant changes in the nano QXANES. However, after 5th nano QXAFS measurements (totally 25 min acquisition) after the nano XRF map, the edge jump dropped because of loss of carbon (carbon degradation) as support for Pt nanoparticles. We also measured maps with large scale (50 m 50 m) before and after the nano XAFS measurements and confirmed that the sample/ beam position did not change. This indicates a sample damage by X-ray nano beam irradiation. Hence, we chose the acquisition time of 15 min for measuring good nano QXAFS spectra (sum of 1st-3rd nano QXAFS spectra) to avoid sample damage by X-ray nano beam irradiation. The sample damage by the X-ray nano-beam irradiation was also examined in the scanning nano XAFS mapping at (11.600 keV) over the whole region. The first and second maps were same. In the scanning nano XAFS method the nano-beam stay in the same position of the MEA piece was 8 s. Measurement time was 1.6 s/spectrum at a nano-focused area (one pixel) and as a total of 2500 pixels the total measurement time was 1.1 h. No effects of the nano-focused X-ray irradiation on the MEA sample damage during the scanning nano XAFS mapping measurements. Thus, we could reduce sample damages from the nano-focused X-ray beam irradiation to a negligible level owing to as a shortest stay as possible of the beam on the same point of a sample (6-12 s beam stay per pixel). The acquisition time for the scanning nano XAFS measurements was.

XAFS data analysis

The scanning nano XANES and the nano QEXAFS were used to spatially image Pt valences and bonding states, respectively. In the XANES analysis the scanning nano XANES spectra were fitted by a linear combination of the arctangent and Lorenzian functions. The values at 11.600 keV in the arctangent function were used for estimation of Pt quantity because the background in all XAFS spectra was very low. After the normalization of XANES spectra, the white line peak top (WLPT) intensity and white line peak area (WLPA) were calculated from the fitted Lorenzian function, and Pt valences in the activated and degraded MEA Pt/C samples were estimated from a linear relationship between the WLPA and Pt valence. For the position calibration of nano-XAFS map and STEM image we used the orthogonal distance regression for the estimation of fitting parameters p_0 , p_1 and p_2 to give a minimum residual; A(x,y) $-\mathbf{p}_0 * \mathbf{B}(x-\mathbf{p}_1, y-\mathbf{p}_2)$, where (A(x, y) and B(x, y) are absorbance of nano XAFS map and contrast of the STEM image, respectively for coordinate point (x, y)). Thus, the positions were calibrated by using the calculated p_1 and p_2 .^{13,25} A small distortion along *x* axis of XAFS map from a sample inclement angle 30° was corrected to multiply $1/\cos(30^\circ)$ to *x* axis of the obtained map.

TEM/STEM-EDS observations for the same-view with nano XAFS

TEM and STEM-EDS images were measured on EM-2100F (JEOL) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) at 200 kV. STEM-EDS images were observed by electron beams with 0.7 nm of spot size, which was sufficiently smaller than the nano-micro cracks/voids (larger than 100 nm). To avoid the formation of bubbles by water boiling in the specimen and the moving and aggregation of Pt nanoparticles during the TEM observations under the humid N₂ atmosphere, the TEM images were measured by regulating the sample temperature at 300.5 K by a Cryoholder. For the STEM-EDS observation in the same area as that of the XAFS mapping (same-view nano XAFS/STEM-EDS), a sliced MEA was used in a SiN membrane cell.^{13,25} The Pt/Ionomer ratios for each pixels in EDS map were calculated by comparison of the F/Pt count ratios to the averaged ratio at different places in the as-prepared MEA with a given value of Pt/Ionomr ratio. It was confirmed from the F/S ratios that no cracks/voids were artificially produced by the additional procedures such as slicing and cutting of the MEAs.^{13,25}

MEA samples for nano XAFS and STEM-EDS measurements

The activated MEA sample was applied to 5000 accelerated durability test (ADT) cycles, by which the maximum power density decreased by 11% from that of the activated MEA. After the electrochemical procedures, both anode and cathode gases were replaced by N2 and the PEFC was left until it reached an open circuit voltage (OCV) to prevent the samples from being exposed to high potentials. The MEAs after the activation or ADT load cycles were sliced to small pieces with 1 m thickness by an ultra-microtome. The sliced MEA piece was putted on 1 m SiN membrane (NTT Advance Technology, Corp.), and arranged in a specially designed XAFS cell.13 These procedures were carried out in a humid N₂-filled glove bag to keep from drying out and to avoid exposing to air. For the same-view nano XAFS /STEM-EDS measurements, the MEA was sliced to a small piece with a given dimension, and the sliced MEA piece was put on a SiN membrane substrate (100 nm thickness) with 0.5 mm 0.5 mm window and a 100 m thick Si frame (Alliance Bio, Inc.) in a humid N₂-filled glove bag. The sliced sample on the SiN membrane was surrounded by a TEFLON tube (300 nm thickness), and covered with another SiN membrane. In nano-XAFS measurements, the SiN stacking membrane cell with a sealed MEA sample was put on a large SiN membrane with 1 m thickness (10 mm 10 mm membrane with a 4 mm 4 mm window and a 1000 m thick Si frame (NTT Advance Technology, Corp.) and arranged in our specially designed nano-XAFS cell.^{13,25} All the procedures for the sample preparation and nano-XAFS/STEM-EDS measurements after the electrochemical measurements were carried out under humid N₂ atmosphere. The resultant ex-situ nano-XAFS spectra and TEM/STEM-EDS images for the sliced MEAs are regarded to be equivalent to in-situ images for the MEAs after the activation and the ADT cycles because all the procedures are conducted under the humid N2 atmosphere without exposing air and the degradation of MEAs is irreversible in the present time scale.

Relation among the Pt valence, Pt/ionomer ratio and micro-crack size

The relation among Pt valence, Pt/ionomer ratio and micro-crack size in the degraded MEA was investigated by the same-view nano XAFS and STEM/EDS imaging method under the humid N2 atmosphere using a new same-view stacking membrane cell. Figure 1 shows the scanning nano Pt L_m-edge XANES mapping before (Figure 1 a-d) and after (Figure 1 A-E) the ADT 5000 load cycles using the X-ray nano beam size of 228 nm 225 nm; a and A: STEM images, b and B: Pt quantity maps, c and C: the superposition of a and b and A and B, respectively, d and D: calculated Pt valence (oxidation state) maps, and E: Pt/Ionomer ratio map calculated from EDS maps for Pt and F (originated from Nafion ionomer) elements. In the activated MEA before the ADT cycles, while there were no significant cracks, in the degraded MEA after the ADT 5000 cycles many nano-cracks were formed due to carbon corrosion. The nano-crack areas were calculated as 11.9% of the flat cathode layer. The Pt valence of the Pt/C cathode layer in the activated MEA was zero (metallic) as shown in Figure 1 d. The calculated Pt valence map for the Pt/C cathode layer in the degraded MEA (Figure 1 D) revealed the localized distribution of Pt oxidized species in nano-cracks as well as the cathode catalyst boundary region close to the electrolyte layer. It is suggested that Pt nanoparticles are first oxidized from the boundary regions of cathode catalyst layer about 3 m far from the edge and around these nano-micro cracks, and the Pt valence on average for the Pt



Figure 1. (I) a, A: STEM-image, b, B: edge jump map (Pt quantity map), c, C: the superposition of a and b and A and B, respectively, and d, D: calculated Pt valence map for the MEA-B with few cracks and flat cathode catalyst surface after aging (a-d) and ADT cycles (A-D). E: Pt/Ionomer ratio map for the degraded MEA-B after the ADT cycles.

- (II) Relation between the Pt valence (red) and the number and area fraction (blue) of micro-cracks at the different sizes in the aging (A, a) and degraded (B, a) MEA-A. The data for crack size, number and area fraction, and Pt valence were taken over a wide range (ten m scale) of the cathode layer.
- (III) The variation of the Pt/ionomer ratio with the nano-crack size and the number of for each Pt/ionomer ratio crack size, and the effect of Pt/Ionomer ratio on the Pt valence in the degraded MEA. The data for crack size, number and area fraction, and Pt valence were taken over a wide range (ten m scale) of the cathode layer.²⁵

species becomes a maximum oxidation state of 1.2+ at the edge.²⁵

Figure 1 (II) shows the plots of the Pt valences against the number and area fraction of micro-cracks at different sizes in the aging and degraded MEA, which were estimated by nano QXANES and TEM/STEM-EDS data, respectively. The

sizes of micro-cracks in the activated MEA were less than 2.5 m and the fraction of micro-crack areas in the whole cathode layer was estimated to be 1.5% by TEM/STEM-EDS data. The micro-crack sizes in the degraded MEA increased and ranged 0–5.5 m or even more due to spatially heterogeneous carbon corrosion in the MEA Pt/C cathode layer.

128

The fraction of micro-crack areas increased to 3.6% after the ADT cycles (Figure 1 (II) a and b). The Pt species in the micro-crack areas of the aging MEA-A were metallic, whereas the Pt species in the degraded MEA were oxidized, depending on the micro-crack size. The averaged Pt valence in the produced micro-cracks was estimated as 0.59+. It was found from the nano XAFS and STEM/EDS for the degraded MEA-A that the Pt species located in 2.5–4.0 m micro-cracks possessed 0.5–1.0+ valences and the Pt species in the larger cracks than 4.0 m showed around 2+.²⁵

Figure 1 (III) shows the variation of the Pt/ionomer ratio with the nano-crack size and the number of for each Pt/ ionomer ratio crack size, and the effect of Pt/Ionomer ratio on the Pt valence in the degraded MEA. The mean crack/void size and average Pt/ionomer ratio were 154 (±130) nm and 0.14, respectively. The smaller nano-crack sizes than 200 nm were predominant in the degraded MEA after the ADT 5000 cycles, and the Pt species of ~98% among the Pt species observed in the nano-cracks existed in the nano-cracks smaller than 500 nm. The Pt valences of Pt nanoparticles in the nano-cracks larger than 250 nm were1.3-1.8+. Pt/Ionomer ratios became lower with increasing crack sizes. The tendency of easier Pt oxidation in the larger nano-cracks may be caused by an increase of electric resistance and/or heterogeneous over-loaded potentials around the nano-cracks. The content of ionomer also plays a role in the decision of Pt oxidation states for the Pt nanoparticles detached and dissoluted from the carbon suppot.^{13,25} The number ratio of 80% and area ratio of 35% in the nano-cracks contained Pt and ionomers at the Pt/ionomer ratios of 0.09-0.24. The nano-cracks with the lower Pt/ionomer ratios than 0.05 included oxidized Pt species whose valences were 1.3-1.8+. On the other hand, Pt valences in the nano-cracks with the Pt/inomer ratios higher than 0.05 were calculated almost zero (metallic). These results suggest that the high content of ionomers in the nano-cracks facilitates the oxidative dissolution of Pt and stabilizes the oxidized Pt species via the coordination of Nf-SO₂ to the cationic Pt species, whereas the low content of ionomers in the nanocracks promotes the detachment of metallic Pt nanoparticles/ clusters from the carbon support into the nano-cracks.²⁵

Conclusions

It was found that the catalyst degradation in the MEA with micro-cracks/holes occurred around larger cracks/holes > about 2.5 m. The nano XAFS imaging for the MEA with few cracks/holes and a flat cathode surface could make the degraded region clearer along the depth direction. The oxidized Pt species were found in the nano-cracks/holes larger

than 200 nm, and the Pt valence was nearly 2+ in the nanocracks/holes larger than 300 nm dimension. The same-view nano-XAFS and TEM/STEM-EDS imaging provided a clear relationship between the Pt valence and Pt/ionomer ratio, which showed that the Pt valences in the nano-cracks/holes with Pt/ionomer ratio lower than 0.05 were 1.3 + -1.8 +. The Pt valences of Pt nanoparticles/ clusters detached from the carbon support to the nano-cracks/holes with higher Pt/ ionomer ratios than 0.05 were metallic. The crack/hole size and Pt/ionomer ratio affect the degradation behavior of the Pt/C cathode catalysts in PEFC MEAs. The combination of the nano XAFS and STEM/EDS under humid N₂ atmosphere evidences the origin of the formation of Pt oxidation species and isolated Pt nanoparticles in the nano-crack/hole areas of the Pt/C cathode layer with different Pt/ionomer ratios, relevant to the degradation of PEFC catalysts. Further investigation on time-resolved chemical processes and 3D visualization at high spatial resolution is needed to evidence the detailed degradation mechanism.25

ACKNOWLEDGMENT

The XAFS measurements were performed with the approval of SPring-8 subject number 2010B1015, 2011A1031, 2011A1032, 2011B1039, 2011B1040, 2012A1024, 2012A1026, 2012B1024, 2013A7803, 2013B7803, 2014A7802, 2014A7806, 2014A7807, 2014B7802, 2014B7804, 2015A7804, and 2015B7804. 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 in collaboration with Dr. S. Takao and Iwasawa lab members was supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

References

- G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston and P. Zelenay, Science, 332 (2011) 443.
- 2) M. K. Debe, Nature, 486 (2012) 43.
- C. Houchins, G. J. Kleen, J. S. Spendelow, J. Kopasz, D. Peterson, N. L. Garland, D. L. Ho, J. Marcinkoski, K. E. Martin, R. Tyler and D. C. Papageorgopoulos, *Membranes*, 2 (2012) 855.
- M. Tada, S. Murata, T. Asakoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 4310.
- N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, S. Nagamatsu, O. Sekizawa,
 K. Nitta, T. Yamamoto, S. Ohkoshi, Y. Iwasawa, T. Yokoyama and M. Tada, *ACS Catal.*, 2 (2012) 1319.
- N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Nagasawa, K. Nitta, T. Yamamoto, S. Ohkoshi, T. Yokoyama and M. Tada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 18827.

- S. Nagamatsu, T. Arai, M. Yamamoto, T. Ohkura, H. Oyanagi, T. Ishizaka, H. Kawanami, T. Uruga, M. Tada and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 13094.
- S. Nagamatsu, S. Takao, G. Samjeské, K. Nagasawa, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Uruga, S. Gayen, S. Velaga, M. Sanyal and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 648 (2016) 100.
- N. Ishiguro, S. Kityakarn, O. Sekizawa, T. Uruga, T. Sasabe, K. Nagasawa, T. Yokoyama and M. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 15874.
- 10) T. Kaneko, G. Samjeské, S. Nagamatsu, K. Higashi, O. Sekizawa, S. Takao, T. Yamamoto, X. Zhao, T. Sakata, T. Uruga and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 24250.
- T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Hoshino, K. Uesugi, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama and M. Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **124** (2012) 10457.
- S. Takao, O. Sekizawa, S. Nagamatsu, T. Kaneko, T. Yamamoto, G. Samjeské, K. Higashi, K. Nagasawa, T. Tsuji, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Uruga and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 14110.
- 13) S. Takao, O. Sekizawa, G. Samjeské, S. Nagamatsu, T. Kaneko, T. Yamamoto, K. Higashi, K. Nagasawa, T. Uruga and Y. Iwasawa, J. Phys. Chem. Lett., 6 (2015) 2121.
- S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga and J. McBreen, J. Electrochem. Soc., 142 (1995), 1409.
- Y. Iwasawa (Ed.) X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces, (World Scientific Publishing: Singapore, 1996).
- 16) A. E. Russell and A. Rose, Chem. Rev., 104 (2004) 4613.
- 17) R. R. Adzic, J. X. Wang, B. M. Ocko and J. McBreen, (*Handbook of Fuel Cells*: Wiley, 2010).

- 18) L. Liu, G. Samjeske, S. Nagamatsu, O. Sekizawa, K. Nagasawa, S. Takao, Y. Imaizumi, T. Yamamoto, T. Uruga and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 23453-23464.
- 19) K. Nagasawa, S. Takao, K. Higashi, S. Nagamatsu, G. Samjeské, Y. Imaizumi, O. Sekizawa, T. Yamamoto, T. Uruga and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 10075.
- 20) M. Tada, T. Uruga and Y. Iwasawa, *Catal. Lett. (Silver Anniversary Special Issue)*, **145** (2015) 58.
- Y. Iwasawa, K. Asakura and M. Tada (Eds), XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces, Springer, New York (2016).
- 22) K. Nagasawa, S. Takao, S. Nagamatsu, G. Samjeské, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Yamamoto, T. Uruga and Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 12856.
- 23) N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, T. Tsuji, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Nitta, T. Yokoyama and M. Tada, *ChemPhysChem*, **15** (2014) 1563.
- 24) O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, K. Nitta, K. Kato, H. Tanida, K. Takeshita, S. Takahashi, M. Sano, H. Aoyagi, A. Watanabe, N. Nariyama, H. Ohashi, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, T. Kudo, H. Kimura, H. Yamazaki, T. Tanaka, T. Bizen, T. Seike, S. Goto, H. Ohno, M. Takata, H. Kitamura, T. Ishikawa, T. Yokoyama and Y. Iwasawa, *J. Phys. Conf. Ser.*, **430** (2013) 012020-1.
- 25) S. Takao, O. Sekizawa, G. Samjeské, S. Namagatsu, T. Kaneko, K. Higashi, T. Yamamoto, K. Nagasawa, X. Zhao, T. Uruga and Y. Iwasawa, *Topics Catal. (ISHHC17 issue)*, 59 (2016) 1722.

有機超伝導体と量子スピン液体: κ-(ET)₂M₂(CN)₃ (M = Cu, Ag)

			齋 藤	軍治	ム*1 ロ		
吉	田	幸	大*2	平	松	孝	章* ²
大	塚	晃	弘*3	前	里	光	彦 ^{*3}
清	水	康	弘*4	伊	東		裕*4
中	村	優	斗*4	岸	\mathbb{H}	英	夫*4
渡	邉	真	史*5	熊	井	玲	児*6



^{*}齋藤軍治 客員フェロー

Organic Superconductor and Quantum Spin Liquid: κ -(ET)₂M₂(CN)₃ (M = Cu, Ag)

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

The quantum spin liquid (QSL) that originates from the geometrical spin frustration in a triangular magnetic lattice, was proposed theoretically in 1973. In 2003, the first QSL candidate was manifested in a dimer-type Mott insulator, κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ (1), where ET is an electron donor, bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene and [Cu₂(CN)₃]_∞ is a two-dimensional polyanion. Based on the key–keyhole strategy, i.e., the geometrical relation between (ET)₂^{•+} with a single spin site and an anion opening in [Cu₂(CN)₃]_∞, a new QSL candidate, κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃(2), with different key–keyhole relation was prepared. Similar to 1, salt 2 with a nearly equilateral triangular magnetic lattice and strong electron correlation demonstrates a superconducting state next to the QSL state under pressure. However, the different key–keyhole relation leads to a higher superconducting critical temperature and a more robust QSL state over a wider pressure range compared to 1.

1. Introduction

Spin-frustrated materials based on geometrically localised spins^{1,2)} have been of great interest to materials scientists because a conventional long-range magnetic ordering is suppressed, resulting in a novel quantum spin liquid (QSL) state²⁾. The QSL state is thought to have a ground state comprising many degenerate states¹⁾. Thus, such a system retains finite entropy even at absolute zero temperature. To

2017年3月2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 *3京都大学 *4名古屋大学 *5東北大学 *6高エネルギー加速器研究機構 construct such a frustrated system, as an example, a triangular magnetic lattice (TML) geometry (Fig.1a)^{3,4)} subject to contradictory constraints is necessary, where the direction of the third spin having antiferromagnetic (AF) exchange interactions is not determined a priori among the three spins.

The first QSL candidate, κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ (1, ET = bis (ethylenedithio)tetrathiafulvalene; Fig. 1b)⁵, is a dimer-type Mott insulator in which $(ET)_2^{\bullet+}$ has an S = 1/2 spin and $[Cu_2(CN)_3^-]_{\infty}$ is a diamagnetic polymeric anion. Salt 1 has strong electron correlation, as indicated by U/W = 0.93, which is close to the Mott boundary, $U \approx W^{6}$, where U and W are the on-site Coulomb repulsion energy and bandwidth, respectively. The localised spins on $(ET)_2^{\bullet+}$ form a nearly equilateral TML in terms of the interdimer transfer integrals, t'/t (= 1.09), as shown in Fig.1c, and the QSL state was confirmed experimentally down to 20 mK⁷. Under pressure⁸⁻¹⁰, a superconducting (SC) state appears next to the QSL state. ¹³C NMR



- Fig. 1 (a) Triangular spin geometry exhibiting strong spin frustration, where red arrows indicate the spin.
 - (b) ET molecular structure.
 - (c) A schematic of the triangular magnetic lattice of dimer-type Mott insulators, κ -(ET)₂X (X: monoanion). Green ellipsoids indicate ET molecules viewed along the molecular long axis, and black circles represent ET dimers with single spin sites. The ratio t'/t represents the shape of the isosceles triangular magnetic lattice, where t and t' are interdimer transfer integrals.

measurements (¹³C enriched at the central C=C bond of ET) under pressure strongly suggest *d*-wave SC symmetry¹¹⁾. Thus, **1** exhibits a competition between the localised, frustrated, itinerant and exotic pairing of spins¹²⁾.

Since the discovery of the QSL state in **1**, several QSL candidates based on triangular or kagome lattices have been reported^{4,13–17)}. Notably, except for **1**, none of the QSL candidates reported thus far exhibit SC behaviour. Here, we report

another QSL candidate recently obtained, κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ (**2**)¹⁸⁾, with a higher SC critical temperature T_c (5.2 K) and a robust QSL state with a higher SC critical pressure P_c (1.05 GPa) compared to those for **1** (T_c = 3.9 K, P_c = 0.36 GPa)¹⁰⁾.

2. Results and Discussion

Single crystals of **2** were prepared by galvanostatic electrooxidation of ET. The temperature dependence of the lattice parameters and the anion structures clearly show no structural phase transitions or static charge disproportionation of ET in the investigated temperature range (8 K–RT). First we describe guiding principles for QSL materials with a nearby SC state for dimer-type ET solids, κ -(ET)₂X (X: monoanion)¹⁹. We observed that the planar tridentate coordination of diamagnetic Cu(I) ions in $[Cu_2(CN)_3^-]_{\infty}$ is the main driving force for the two-dimensional (2D) TML composed of partially charged (ET)₂⁺ in **1**. The planar polymeric anion, $[Cu_2(CN)_3^-]_{\infty}$, has openings, and the arrangement of the anion openings is triangular because of the planar tridentate coordination of Cu(I) ions (Fig.2a). The geometrical fit between a spin site (ET)₂⁺ and the anion opening results in a TML



- Fig. 2 (a) Crystal structure of 1 viewed along the *a* axis.
 - (b) Crystal structure of 2 viewed along the [101] direction. Red triangles in (a) and (b) are the triangular magnetic lattice.
 - (c) Infinite zigzag chains of -Ag-CN-Ag-CN- or -Ag-NC-Ag-NC- along the *b* axis (two chains are represented by blue thick lines) are connected by disordered CN (indicated by C/N) groups along the *c* axis to form an anion opening. θ_1 , θ_2 and θ_3 are the coordination angles around the Ag(I) ion.
 - (d) Projected view of ET molecules along the molecular long axis for 2 with transfer interactions $(t_{bl}, t_{b2}, t_p \text{ and } t_q)$ at RT, where $U = 2|t_{bl}|, t' = |t_{b2}|/2$ and $t = (|t_p| + |t_q|)/2$. The pair of blue ellipsoids correspond to two orthogonal ET dimers $(ET)^{\bullet+}_{\bullet-}$.
 - (e) Calculated Fermi surface of 2 at RT. Black dotted and red solid lines indicate 1D electron-like and 2D cylindrical hole-like Fermi surfaces, respectively. The following color scheme is employed.
 - H: light grey, C: grey, N: blue, S: green, Cu and Ag: red.
according to a key–keyhole relation, where the key is the spin site $(ET)_2^{\bullet+}$ and the hole is the anion opening. To realize a QSL state, the band parameters *U* and *W* (hence *U/W*) and *t'/t* are tuned by the kind of transition metal, the sizes and shapes of ligands and the connectivity of ligands to central metals. Then we adjust intentionally or unintentionally the magnitudes of *t'/t* and *U/W* to allocate the spin-frustrated TML near Mott boundary, which may exhibit a competition between the localised, itinerant (metal or SC) and frustrated states. Therefore, a search for partially charged salts having a triangular key–keyhole relation, residing close to the Mott boundary (*U* ~ *W*) in the insulating side and having strong spin frustration ($t'/t \sim 1$) is the essential guiding principle for QSL materials with a nearby SC state.

Figures 2a and 2b show the layered structures of $1^{9,10,19)}$ and 2,18) respectively. The 2D conducting ET layer is sandwiched between the insulating anion layers. The anions $M_2(CN)_3(M(I) = Cu, Ag)$ polymerise, resulting in the formation of a 2D anion network. The infinite zigzag chains along the b axis composed of M(I) and CN⁻ (-M-CN-M-CN- or -M-NC-M-NC-; two chains are depicted in blue thick lines in Fig.2c for 2) are connected by disordered CN⁻ groups (indicated by C/N) to form anion openings with a rectangular shape for 2 and a hexagonal shape for 1. The rectangular shape for 2 arises from the T-shaped coordination around Ag(I). The angle θ_3 (160.8°) is very large relative to the other two angles, θ_1 (104.4°) and θ_2 (93.8°), whereas the corresponding angles for 1 are approximately equivalent. The large ionic radius of Ag(I) (1.29 Å for a six-coordinate system²⁰) relative to that of Cu(I) (0.91 Å for a six-coordinate system²⁰) and the different connectivity of M(I) affords a smaller anion opening area for 2 (19.5 \AA^2 for 1 vs. 15.8 \AA^2 for 2).

ET molecules are arranged in a κ -type packing motif of orthogonal (ET)₂^{•+} dimers (encircled by blue ellipsoids in Fig. 2d). The transfer integrals between ET molecules are calculated on the basis of the extended Hückel calculation²¹; the band parameters for **2**, together with those for **1**^{19, 22}, are summarised in Table 1. Similar ET packing and equivalent

Table 1Band parameters by extended Hückel method for κ -(ET)2M2(CN)3 (M = Cu (1) and Ag (2)) at typical temperatures

()5(1	
М	<i>T /</i> K	t'	t	t'/t	U	W	U/W
		/ meV	/ meV		/ meV	/ meV	
Cu (1) ^{19,22)}	300	57.4	52.6	1.091	449	483	0.929
	100	56.8	52.9	1.074	483	480	1.005
	5	59.0	53.1	1.111	499	487	1.025
Ag (2)	300	49.0	50.6	0.967	465	446	1.043
	100	48.8	53.5	0.913	518	460	1.126
	8	49.0	54.2	0.903	535	465	1.151

crystal symmetry $(P2_1/c)$ for **1** and **2** result in similar calculated Fermi surfaces (Fig.2e for **2**) and energy dispersion.

Even though both 1 and 2 have similar alternate stacking of ET layers and anion layers (//a), the relative orientation between the anion opening and $(ET)_2^{\bullet+}$ differs substantially in each salt. Figures 2a and 2b clearly show the formation of TML drawn in red for the transfer interactions, $t = (|t_p| + |t_q|)$ /2) and $t' = |t_{b2}|/2$, derived from the geometrical fit using the key–keyhole relation that gives the ratio t'/t = 1.09 for 1 and 0.97 for 2. The key-keyhole relation in 1 is characterized as key-on-hole type when viewed along the *a* axis where the neighbouring polymerized anions are eclipsed. Such a relation is commonly observed for SC salts κ -(ET)₂CuL₁L₂, in which the ligand L_1 links Cu(I) to form infinite zigzag chains whereas the ligand L_2 attaches to Cu(I) as a pendant ligand or connects the infinite chains $(CuL_1L_2 = Cu(NCS)_2^{23})$, $Cu[N(CN)_2]Cl^{24})$, Cu[N(CN)₂]Br²⁵⁾, Cu[N(CN)₂]I²⁶⁾, and Cu(CN)[N(CN)₂]²⁷⁾). Similar relation was also found for the recently reported Ag(I)containing SC salt κ -(ET)₂Ag(CN)[N(CN)₂] with T-shaped connectivity28).

For 2, the key–keyhole relation is different from that of 1. When viewed through the eclipsed polymerized anions, the ET dimers in 2 are not located on the anion opening, but on the top of the rim of the anion opening near the disordered cyano group (Fig.2b). Although the key-on-rim type key–keyhole relation in 2 differs from the key-on-hole relations in κ -(ET)₂CuL₁L₂ and κ -(ET)₂Ag(CN)[N(CN)₂], the geometrical pattern of the anion openings apparently serves as a template for the TML. The difference in the key–keyhole relation results in the difference in band parameters, *W*, *U*, and density of states at the Fermi level $D(\varepsilon_{\rm F})$, between 1 and 2. Before that, the temperature dependences t'/t and U/W are discussed to clarify the reason why 1 and 2 keep the strong spin frustration and electron correlation down to low temperatures, in contrast to those of other κ -(ET)₂X.

The temperature dependence of t'/t (Fig.3a) is related to the thermal changes in the crystal lattice and is therefore partly explainable by the kinds, shape and packing pattern of the anion species. κ -(ET)₂X salts having 1D infinite anionic zigzag chains such as X = Cu(NCS)₂, Cu[N(CN)₂]Cl, Cu[N(CN)₂] Br, Cu(CN)[N(CN)₂], and Ag(CN)[N(CN)₂] exhibit little temperature dependence of t'/t down to 100 K ($|\Delta t'/t| < 10\%$), because of the weak anisotropy in lattice elasticity of the polymeric anion layers. In contrast, κ -(ET)₂X salts with bulky non-planar discrete anions such as X = CF₃SO₃ (t'/t = 1.79)³¹⁾ and B(CN)₄ (t'/t = 1.42)³²⁾ give large t'/t values and exhibit significant temperature dependences. For the TML of **1** and **2**, their geometries remain highly frustrated down to low



Fig. 3 Temperature dependence of (a) t'/t and (b) U/W for 1 and 2 compared with those of AF salts X = Cu[N(CN)₂]Cl ($T_N = 27$ K and $T_c = 12.8$ K at 0.03 GPa)^{24, 33, 34}) and CF₃SO₃ ($T_N = 2.5$ K and $T_c = 4.8$ K at 1.3 GPa)³¹, SC salts X = Cu(NCS)₂ ($T_c = 10.4$ K)²³, Cu[N(CN)₂]Br ($T_c = 11.8$ K)²⁵) and a valence bond solid X = B(CN)₄³², where T_N is the Néel temperature. For (a), the spin lattice forms a 2D square lattice in the smaller t'/t region and a 1D linear lattice in larger t'/t regions. Spin frustration is expected to maximize at t'/t = 1. For (b), the electron correlation, U/W, increases at low temperatures in all of the salts. The low temperature data below 100 K were calculated based on the crystal structure reported by other laboratories for X = Cu[N(CN)₂]Cl²⁹, Cu[N(CN)₂]Br³⁰, and Cu₂(CN)₃²².

temperatures (t'/t = 1.09-1.11 for RT-5 K for 1 and 0.97-0.90 for RT-8 K for 2), giving rise to a stable QSL state.

Salts with the aforementioned polymeric anions have distorted isosceles with $t'/t \le 0.88^{19}$ approaching a 2D square magnetic lattice, whereas salts with bulky non-planar discrete anions also have distorted isosceles but with t'/t > 1.4 approaching a 1D linear magnetic lattice. Both t'/t values deviate from the highly spin-frustrated regime, i.e., κ -(ET)₂Cu[N(CN)]₂Cl with a small t'/t (0.72) and κ -(ET)₂CF₃SO₃ with a large t'/tundergo a long-range AF ordering at 27 K^{33,34} and 2.5 K³¹, respectively. In the case of κ -(ET)₂B(CN)₄, the spin frustration is not substantial; however, the moderate frustration may be responsible for a phase transition from a QSL state to a spinsinglet valence bond solid state at 5 K³².

We next examine the structural parameters characterising *W*, *U* and *U/W* to control the Mott boundary and $D(\varepsilon_{\rm F})$. Compared with **1**, the smaller anion opening in **2** would result in a larger *W* since the larger *t* and *t'* are expected. However, in fact, the *W* for **2** is smaller than that for **1**. The less dense packing of $(\text{ET})_{2}^{\bullet+}$ in **2** owing to the key-on-rim type key–keyhole relation, which provides considerably smaller *t'* than those for the key-on-hole type **1** (Table 1), is responsible for the smaller *W*. The anion layer area, defined as the unit area in the *bc* plane, is a good structural parameter to assess the packing density of $(\text{ET})_{2}^{\bullet+}$. The anion layer area of **2** (116.7 Å²) is a little larger than that of **1** (115.0 Å²), indicating a slightly looser packing of $(\text{ET})_{2}^{\bullet+}$ in **2**. Therefore, the *W* of **2** is slightly smaller and the *U* of **2** is slightly larger than those of **1** down to low temperatures (Table 1), that suggest that the

 $D(\varepsilon_{\rm F})$ and hence the $T_{\rm c}$ of **2** will be higher than those of **1**. Actually, a small but significant difference exists in the calculated $D(\varepsilon_{\rm F})$ value at low temperatures between **1** (1.06 states eV⁻¹ spin⁻¹ at 5 K) and **2** (1.18 states eV⁻¹ spin⁻¹ at 8 K).

Figure 3b shows the temperature dependence of U/W to examine the Mott boundary in κ -(ET)₂X. In general, κ -(ET)₂X salts presented in this paper exhibit an increase in U/W to some extent upon cooling ($\leq 11.3\%$ down to 100 K) mainly because of an increase in dimerization energy. The magnitude of the increase in U/W is variable among the salts and is mainly ascribed to the temperature dependence of U, and that is related with the temperature dependence of geometries of ET dimer since $U = 2|t_{b1}|$ within the dimer model approximation³⁵⁾. Salts 1 and 2 exhibit a similar and considerable increase in U/W associated with an increase in U by 7.6–11.4% and temperature-insensitive W down to 100 K. Such a remarkable enhancement of U/W was also observed for $X = Cu(NCS)_2$ and $B(CN)_4$ for the same reason (8.8–11.3% down to 100 K). In contrast, the salts $X = Ag(CN)[N(CN)_2], Cu(CN)[N(CN)_2],$ Cu[N(CN)₂]Br, and Cu[N(CN)₂]Cl exhibit a slight increase in U/W down to 100 K (\leq 5.7%). Within our extended Hückel calculations, a boundary between localisation (Mott insulators such as $X = CF_3SO_3$, $Cu[N(CN)_2]Cl$, $Cu_2(CN)_3$, $Ag_2(CN)_3$, and $B(CN)_{4}$) and itinerancy (metals such as X = Ag(CN)) [N(CN)₂], Cu(CN)[N(CN)₂], Cu(NCS)₂, and Cu[N(CN)₂]Br) is defined at around U/W = 0.94 at low temperature. This value approaches the generally anticipated Mott boundary of $U/W \approx 1^6$, which amounts to a 5.6% increase from the RT value (0.89). Thus, both 1 and 2 maintain strong electron correlation with 2 residing a little far away from the Mott boundary compared with 1 down to less than 10 K (Fig.3b).

The physical properties of 1 have been reported by $us^{5,7,8,10-12)}$ and by other groups^{9,13,22,36-38)}, whereas those of 2 were very recently published^{18, 39.40)}. Here, we describe only the essential issues emphasising that a competition among the localisation and itinerancy of electrons, spin frustration and spin pairing to achieve an SC state is a characteristic feature of QSL candidates 1 and 2. The ¹H NMR data down to 32 mK for $\mathbf{1}^{5}$ and 120 mK for $\mathbf{2}^{18}$ indicate no appearance of an internal magnetic field caused by a long-range AF ordering. The RT static magnetic susceptibility (χ) of 2 (6.4 × 10⁻⁴ emu mol⁻¹) is higher than that of $1 (4.7 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1})^{5}$, reflecting the slightly increased U and $D(\varepsilon_{\rm r})$ in 2. The χ value of 2 increases gradually upon cooling, exhibiting a broad peak at approximately 50 K, and then decreases smoothly. On the basis of the Heisenberg triangular AF lattice model⁴¹, the temperature dependence of χ gives the value for the AF exchange interaction, $|J|/k_{\rm B} = 175$ K for 2^{180} vs. 250 K for 1^{50} , where J and $k_{\rm B}$ are the AF exchange interaction and Boltzmann constant, respectively. In addition, 1 and 2 behave as semiconductors with comparable conductivities and activation energies ($\sigma_{\rm RT} = 2 \text{ S cm}^{-1}$ and $\varepsilon_{\rm a} = 50-88 \text{ meV}$ for 2 vs. $\sigma_{\rm RT} =$ 3–7 S cm⁻¹ and $\varepsilon_a = 36-43$ meV for 1)¹⁰, indicating that both salts are closer to the itinerant region than typical dimer-type Mott insulators such as β' -(ET)₂ICl₂ (*U/W* = 2.06, σ_{RT} = 3 × 10^{-2} S cm⁻¹ and $\varepsilon_{a} = 120$ meV)⁴²⁾. The smaller activation energy of 1 compared with that of 2 suggests that salt 1 more closely approaches the Mott boundary. Similar to 1, salt 2 undergoes a phase transition from the QSL to metallic state under an applied hydrostatic pressure greater than 0.99 GPa and to the SC state with an onset T_c of 5.2 K at 1.05 GPa¹⁸⁾ vs. onset T_c of 3.9 K at 0.36 GPa for $\mathbf{1}^{10}$. The phase transition from the QSL to metallic state shows positive pressure dependence, similar to that observed in 1^{43} , which confirms residual spin entropy in the QSL state. Relative to 1, the higher T_c for **2** is consistent with the higher expected $D(\mathcal{E}_{\rm E})$ corresponding to the narrower W for 2. Notably, the QSL state in 2 covers a wider pressure range by about 0.6 GPa than 1, because 2 resides far away from the Mott boundary in the localised phase.

In summary, we have prepared a new QSL candidate **2** with the key-on-rim type key–keyhole relation between $(ET)_2^{\bullet+}$ (key) and an anion opening in a diamagnetic 2D polyanion $[Ag_2(CN)_3^-]_{\infty}$ (keyhole). Such a key–keyhole relation has played a critical role in the development of these systems, because it allows the controllability of spin frustration t'/t and electron correlation U/W via the choice of anion species. This is the practical strategy to develop the TML and eventually QSL system by arranging the magnetic species using the appropriate supramolecular architectures.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Numbers JP23225005 and JP26288035. Thanks are due to the Instrument Center, the Institute for Molecular Science, for the assistance in obtaining the single-crystal diffraction data at 13 and 50 K. The synchrotron X-ray study at 8 K was performed with the approval of the Photon Factory Program Advisory Committee (No.2014S2-001).

References

- 1) G. H. Wannier, Phys. Rev., 79 (1950) 357-364.
- 2) P. W. Anderson, Mater. Res. Bull., 8 (1973) 153-160.
- 3) J. E. Greedan, J. Mater. Chem., 11 (2001) 37-53.
- 4) L. Balents, Nature, 464 (2010) 199-208.
- Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 107001.

- N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2nd Edition (Taylor and Francis, 1990).
- 7) F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe and G. Saito, *Nature*, **471** (2011) 612-616.
- Y. Shimizu, M. Maesato and G. Saito, J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 074702.
- 9) U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, H. A. Charlier, J. E. Heindl, G. A. Yaconi, B. J. Love, M. W. Lathrop, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, J. Ren and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 2586-2588.
- T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue and G. Saito, J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1996) 1340-1354.
- Y. Shimizu, H. Kasahara, T. Furuta, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 224508.
- G. Saito and Y. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 80 (2007) 1-137.
- B. J. Powell and R. H. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.*, 74 (2011) 056501.
- 14) 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.
- 15) T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura and R. Kato, J. Phys.: Condens. Matter, 19 (2007) 145247.
- 16) T.-H. Han, J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm and Y. S. Lee, *Nature*, **492** (2012) 406-410.
- Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 137207.
- 18) Y. Shimizu, T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, A. Ono, M. Itoh, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Yoshida and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **117** (2016) 107203.
- 19) T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito and H. Kishida, *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015) 1378-1388.
- 20) R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A, 32 (1976) 751-767.
- T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 627-633.
- 22) H. O. Jeschke, M. de Souza, R. Valenti, R. S. Manna, M. Lang and J. A. Schlueter, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 035125.
- 23) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto and J. Tanaka, *Chem. Lett.*, **17** (1988) 55-58.
- 24) J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 3272-3274.
- 25) A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 2555-2557.

- 26) N. D. Kushch, M. A. Tanatar, E. B. Yagubskii and T. Ishiguro, *JETP Lett.*, **73** (2001) 429-431.
- 27) H. Yamochi, T. Nakamura, T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue and G. Saito, *Solid State Commun.*, 82 (1992) 101-105.
- 28) Y. Yoshida, H. Hayama, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito, M. Maesato and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 84 (2015) 123801.
- 29) M. Watanabe, Y. Nogami, K. Oshima, H. Ito, T. Ishiguro and G. Saito, *Synth. Met.*, **103** (1999) 1909-1910.
- 30) U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, M. A. Beno and J. M. Williams, *Acta Crystallogr. C*, 47 (1991) 190-192.
- H. Ito, T. Asai, Y. Shimizu, H. Hayama, Y. Yoshida and G. Saito, *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 020503.
- 32) 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) 679-683.
- 33) U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams and V. M. Hitsman, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 840-843.
- 34) K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 1174-1177.
- 35) A. B. Harris and R. V. Lange, *Phys. Rev.*, **157** (1967) 295-314.

- 36) R. S. Manna, M. de Souza, A. Brühl, J. A. Schlueter and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 016403.
- 37) M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu and C. Hotta, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 125119.
- 38) S. Tomić and M. Dressel, *Rep. Prog. Phys.*, 78 (2015) 096501.
- 39) M. Pinterić, P. Lazić, A. Pustogow, T. Ivek, M. Kuveždić, O. Milat, B. Gumhalter, M. Basletić, M. Čulo, B. Korin-Hamzić, A. Löhle, R. Hübner, M. Sanz Alonso, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, M. Dressel and S. Tomić, *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 161105.
- Y. Nakamura, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito and H. Kishida, J. Phys. Soc. Jpn., 86 (2017) 014710.
- N. Elstner, R. R. P. Singh and A. P. Young, *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993) 1629-1632.
- 42) N. Yoneyama, A. Miyazaki, T. Enoki and G. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 72 (1999) 639-651.
- Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 177001.

液晶表面における光誘起ダイナミクス −マランゴニ対流から回転対流への展開─

竹 添 秀 男*1 ヒュンヒー チェー*2

Photo-induced Dynamics at a Liquid Crystal Surface — Evolution from Marangoni Convection to Rotational Convection —

Hideo TAKEZOE^{*1} and Hyunhee CHOI^{*2}



目标为为 召員 / 生亡

We report here photo-induced dynamics observed at a surface of a liquid crystal film on a substrate surface with a homeotropic anchoring. A focused laser beam impinging normally to the surface heats the center, resulting in a radial temperature gradient and consequently inducing Marangoni convection associated with surface topographic changes. With increasing the laser power density, the radial convection spontaneously evolves into rotational convection. The rotational frequency linearly increases with the laser power density above the threshold power. Such an evolution never occurs in isotropic fluid. We attribute this evolution to excess costs of the elastic energy of splay and bend deformation due to the radial convection and the associated surface asperity.

1. はじめに

液晶は等方性液体と結晶の間に現れる流動性と異方性 をあわせ持つ中間相である.このために様々な興味ある 物理現象を示す. 配向弾性はその一つである. 棒状分子 の示す最も一般的な液晶相であるネマティック相では. 分子は重心位置をランダムにしたまま、その平均的な方 向をそろえて配列する.この配向秩序は長距離にわた り、しかも流動性があるので、大きな配向の乱れが容易 に誘起される. 配向の変形には図1に示す3つの独立な 変形、スプレイ、ツイスト、ベンドがあり、これらの変 形をもとの平行配向に戻そうとする配向弾性が存在す る. これら弾性変形にかかわる弾性定数はそれぞれK₁₁. K_{22}, K_{33} と表され、いずれも数~数10 pN (ピコニュー トン)のオーダーである.また,いくつかの例外を除い て、棒状分子ではK22<K11<K33である、本報告では、光 によって液晶表面に誘起された動的な変形と対流が、液 晶の異方性が原因となって、異なった変形へとカタスト ロフィックに変化してゆく現象について報告する¹⁾.

表面における対流は基本的には表面張力の勾配によっ て生じるので,その基本をおさらいしておく.固体基板 上に液滴がのっている場合,固体/液体,固体/気体, 液体/気体の3種類の界面がある.このうち,気体に対

2017年1月23日 受理 *1豊田理化学研究所客員フェロー



図1 ネマティック液晶における変形. 左から広がり (splay),ねじれ (twist),曲げ (bend)変形.

する界面を表面と呼ぶこともある.液体を構成する分 子と分子の間には分子間力という引力が働いて凝集し ている.液体内部ではあらゆる方向から引力を受ける 自由エネルギーの低い(安定な)状態にあるが,表面 では気体側からの引力がほとんどないので高い自由エ ネルギーを持ち不安定な状態にある.このため,液体 はできる限り表面積を小さくしようとする.これが界 面(表面)張力である.液体が液晶となっても事情は 同じである.このような界面張力は液体による固体表 面の濡れ安さと大いに関係している.表面張力の大き い固体はぬれやすく,逆に表面張力の小さい固体はぬ れにくい.一方,液体の表面張力からいうと,水など 表面張力の大きなものはぬれが悪いが,同じ表面でも たとえばヘキサンなど表面張力の小さなものは同じ界 面を水よりもよくぬらす.

さて,ここまでは液体(液晶)の表面張力が一様な場 合であるが,表面張力が場所によって分布を持っている と,表面張力の低い場所から高い場所へ向かって表面分

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(特に液晶)の科学と応用

^{*&}lt;sup>2</sup> Soongsil大学物理学科,ソウル,韓国

子の移動が誘起される。例として図2のように、水の 入った水槽を考え、一方(ここでは左側)を温め、温度 勾配を導入したとする.温度の高い領域は温度の低い領 域に対して表面張力が小さい. それ故, 温度の高い(表 面張力の低い) 左側から温度の低い(表面張力の高い) 右側へ,水表面で水分子の流れが生じる.これにより, 図に示したような対流が生じる. このように,液体表面 で表面張力差が駆動力となって液体の流れが起こる現象 をマランゴニ効果と呼ぶ²⁾.よく知られている例が「ワ インの涙」と呼ばれる現象で、ワインをグラスに注ぐと 内壁に沿ってワインが這い上がり、液列となって滴り落 ちるのを見ることができる. ワインは水とアルコールか らなっているが、内壁上方からアルコールが蒸発し表面 張力の違う水とアルコールの濃度比が変化し, 表面張力 の小さい下方から大きい上方へ、重力に逆らってワイン が這い上がるためである. この説明は1855年, Thomson によって報告³⁾されたが、その後、1871年のMarangoni の報告⁴⁾により、Marangoni (マランゴニ) 効果と呼ば れている.マランゴニ効果は物理.光学.生物など多く の分野の問題に関して関連付けられている.

temperature: high surface tension: low



temperature: low surface tension: high

図2 温度勾配によるマランゴニ対流の形成の様子. 温度が高く、表面張力の低い左側から、温度が低く、表面張 力の高い右側へ表面で物質移動が起きる.

本研究では液晶自由表面に集光したレーザー光を入射 し、放射状の温度勾配を作り、それによる表面の流動の 様子を観察したが、結果を示す前に等方的な液体で行わ れた過去の研究に触れておきたい.このような実験条件 では中心部の温度が上昇し、表面張力が低下するので、 中心部から外側に向かう放射状の流れが液体表面に発生 する.もちろん、外向きの流ればかりではなく、内部で は内向きの流れが生じ、対流となる.一次的な外向きの 流れの速度はそれに伴って起こる内向きの流れに対して 速いので、光で照射された中心部に穴ができ、その周辺 に外輪山状の隆起が発生する.このような観察は種々の 液体で行われ、膜厚、表面張力、入射レーザービームの エネルギーなどに依存する⁵⁻⁷⁾.実際、中心の穴の形成 は実験的にも⁸⁾理論的にも^{6,9)}広く研究され、温度(平均 的な温度は表面張力に影響し、温度勾配はレーザー強度 によって支配される), マランゴニ数, レイリー数, 粘 性などに依存することが報告されている^{10,11)}.

一方で、液晶表面におけるマランゴニ効果に関しては いくつかの理論的研究はあるが¹²⁻¹⁴⁾,実験的研究は著者 らの知る限り一報¹⁵⁾しかない.実験は水平配向基板上の 液晶に比較的弱いレーザー光を照射したものである. 今 回の研究では垂直配向基板を用い、はるかに強い光まで 変化させて実験を行った。その結果、放射状のマランゴ ニ対流だけではなく、ある閾レーザー強度で回転対流に 変化する挙動が発見された.液晶表面でのマランゴニ効 果は非常に特異である.なぜなら、流動により、ダイレ クター(液晶分子の平均的方向)の配向が変化するし, その変形によって弾性エネルギーが上昇する.しかも. 分子の表面法線からの傾き角に分布ができれば、それが 表面張力の差を生み出し、新たな流れを生み出すことに もなる.また動的挙動には粘性係数の異方性も影響する であろう.本研究ではここまでの解析には至らなかっ たが、放射状対流から回転対流への展開を定性的に説 明することができた.以下では実験事実を中心に報告 する.

2. 実 験 方 法

用いたネマティック液晶は市販のZLI-2293 (Merck) で、85℃で等方相に転移する.屈折率は n_0 =1.50, n_e = 1.63,弾性定数は K_{11} =12.5 pN, K_{22} =7.3 pN, K_{33} =17.9 pN, 回転粘性係数は162 mPasである.レーザー光を効率よ く吸収するために502 nmに吸収ピークを持つDisperse Red 1 色素をZLI-2293 に0.028 wt%加えて試料とした. また、対流の様子を観察しやすくするために、必要に応 じて微量のシリカマイクロ粒子を添加した.垂直配向用 ポリイミド (JALS-204, JSR Corp.)をスピンコートし たカバーガラスを基板とし、その上に液晶滴をたらし、 基板上に引き延ばし、試料とした.試料厚は1~30 ミク ロン程度である.液晶/空気界面では垂直配向するの で、垂直配向基板上の液晶滴は全体的に垂直配向し、直 交偏光子で挟んで、試料を垂直方向から観測すると、完 全な暗視野となる.

実験に用いた光学系を図3に示す. 倒立顕微鏡 (Nikon, Ti-U) に励起 (ZET532/10×),発光 (ET542lp),ダイク ロイックミラー (ZT532rdc-UF1) を含むフィルター キューブ (Chroma technology)を挿入した. 顕微鏡ス テージに試料をのせ、半導体レーザー (Coherent, SF532, 532 nm)を50倍の対物レンズ (NA=0.45)で集光し試 料に照射し、液晶表面で生じる動的挙動をCCDカメラ (QImaging Micropublisher and Point Grey Research)で観 察した. レーザー光照射 (0.01 GWm⁻²) による試料表 面の温度上昇は5℃程度である. ほとんどの観察は室温 で行っているので85℃の転移点を超えることはない.



実験で得られた CCD 像の解析は ImageJ というソフト ウエアーを用いて行った. このソフトウエアーを用いれ ば, 垂直入射で撮影された像から表面の相対的な高さプ ロファイルを得ることができる.

3. 実験結果

図4に、室温で10ミクロン厚の液晶フィルムの表面 を様々な入射光強度の下で観察した結果を示す.(a)は 直交偏光子を用いた垂直照射での観察,(b)は偏光子を 用いず,斜めから(表面法線から15度)の光照射での 観察,(c)は偏光子を用いず,垂直方向からの照射によ る観察,(d)は(c)からソフトウエアーを用いてシ ミュレートしたイメージである.ただし,(d)は上下が 逆に表示されている.すなわち,中心が出っ張っている ように見えるが,実際には穴が存在している.入射光強 度はそれぞれ左から1.26,2.80,3.29,4.7 mWで,試料 上で半径7ミクロンに集光した.

シリーズ (a) は表面上でダイレクターがどのように変 形しているかを知るために役に立つ配置である.一方, シリーズ (b) は表面の凹凸が感じられる配置である.シ リーズ (c) はシリーズ (d) をシミュレートするための 配置である.シリーズ (a) から明らかなように,光が照 射されている中心部の周りに円形の明暗のパターンが形 成され,その半径は光強度とともに大きくなってゆく. 周りの部分は暗視野であり,ダイレクターが表面法線方 向に配列し,一軸性であることが分かる.逆に明るく



図4 集光レーザー光の上方から自由表面を持つ液晶膜への照射により生じる形態変化. 左から右へレーザー光強度はそれぞれ1.26, 2.80, 3.29, 4.7 mW. a-シリーズは垂直照射,直交偏光子使用. b-シリーズは 斜め照射. 無偏光. c-シリーズは垂直照射, 無偏光. d-シリーズは c-シリーズからソフトを用いてシミュレートした結果. H. Choi and H. Takezoe, *Soft Matter*, **12** (2016) 481 より転載.

なった部分はダイレクターが表面法線から傾き, 複屈折 性を示していることが分かる. 暗十字の方向が偏光子の 方向であり, それらから45度方向が最も明るい. シ リーズ (a) から, 大きく分けて2つの変形が生じている ことが分かる. レーザー光強度が低い時は直交する暗十 字が観察され (a1, a2), レーザー光強度が高い時は暗十 字が崩れスパイラルになっている (a3, a4). 後に述べる ように, これらは放射状の対流 (マランゴニ対流) と回 転対流に対応する. 図4(a2) 左上には放射対流から回転 対流への移行の始まりが視認できる. このような挙動 は, セル厚を1~30ミクロンの間で変化させても定性的 には変化しない. ただし, 変形領域のサイズ, 2つの変 形移行のための閾値レーザー強度, 回転対流の回転速度 はセル厚に依存する.

2つの変形につき,更に詳細に見てみよう.図5は1.26 及び3.30 mWの(a)シリーズの画像にダイレクター マップを書き込んだもの(b1,b2)と,変形の高さプロ ファイル(c1,c2)である.光強度の弱い時の挙動は容 易に理解できる.すなわち,放射状のマランゴニ対流が できるために流れによって分子が垂直方向から放射状に



図5 照射レーザー光が低い時(左)と高い時(右)の放射状対流 と回転対流の様子.

a は直交偏光子に挟んで垂直照射によって観察した対流の様 子. b はそれにダイレクターマップを書き入れたもの, c は ソフトウエアーを用いて求めた表面形状の高さプロファイル. a と c の赤, 黄,緑の点は対応する位置を表す.

H. Choi and H. Takezoe, Soft Matter, 12 (2016) 481 より転載.

倒れる. (a1) では2つの黒いリングが見えるが、中心か ら最初のリングまでにπの位相変化が生じていることを 示している.分子の垂直方向からの傾きが場所によらず 一定で、試料膜厚も一定であると仮定すると、傾き角は 30度程度と見積もられる.ただし、もちろん、傾き角は 中心から外側に向かって変化しており、表面にはリング 状の凹凸が現れているのでこの仮定は正しくなく、傾き 角はあくまで目安である. (b1)の放射状の線はダイレ クターの表面への射影を表している.

光強度が強くなり、閾値強度を超えると(a2)のよう なスパイラルパターンが発生する.この暗線を頼りにダ イレクターの表面への射影のマップを書き込んだものが (b2) である. (a2) の最中心の渦 (スパイラル) は右巻 きであるのに対し、その外側の渦は左巻きであることが 分かる. それぞれに対応するダイレクターマップは. (b2) に示すように、それぞれ左巻き、右巻きである. このような考察から、中心の渦巻きとその外側の渦巻き の間に回転対流が生じていることが想定される. 左巻き の対流に引きずられて、その内側と外側で逆巻のダイレ クタースパイラルが生じる.この部分でダイレクターが 鋭角で変化し、このため明るいリングができる(赤丸). これらの変形の高さプロファイルを (c1) と (c2) に示 す. 表面の隆起も最初は外輪山状の隆起のみであるが, 光強度を強くすると、隆起部分に谷も生じるなど複雑化 している. (a) と (c) の3色の点はそれぞれ場所の対応 を示している. 先に述べた回転対流は赤丸のあたり, す なわち、光照射中心の外側の円形に隆起した領域の谷の 部分で生じる。円形の対流と谷の形成はほぼ同時に生じ るので、谷の形成が回転対流を誘起しているのか、ある いは回転対流によって谷が形成されるのかは明らかでは ない

実際の動的挙動を確認するため、5.1 ミクロン径のマ イクロ粒子を含む15ミクロン厚の試料を用い、室温で 粒子の運動を観察した.図6にその様子を示す.(a), (b) はそれぞれ光強度が弱い時と強い時の挙動である. 赤丸は1/30秒ごとのマイクロ粒子の動きを表したもので ある.実際のその場観察、あるいはビデオ観察では, (a) では動径方向の往復運動が,(b) では回転運動が観 察される.マイクロ粒子の運動を子細に観察することに よって、回転運動の周波数を光強度(光エネルギー密 度)の関数として測定した.図7は0.5ミクロン径のマ イクロ粒子を含む7ミクロン厚の試料を用いて観察した 結果である.回転周波数は光エネルギー密度に対し,直 線的に変化する.この直線が横軸と交わる点,0.013 GWm⁻²,が放射状の対流から回転対流に移行する閾エ ネルギー密度である.



図6 1/30秒ごとのマイクロ粒子の位置変化. (a) 放射対流時,(b) 回転対流時. H. Choi and H. Takezoe, *Soft Matter*, **12** (2016) 481 より転載.



Intensity (GW/m²)

図7 回転対流の回転周波数の入射レーザー光パワー密度依存性.
 対応する動的イメージを合わせて示す.
 H. Choi and H. Takezoe, *Soft Matter*, **12** (2016) 481 より転載.

4.考察

液晶のような異方性流体の粘弾性は非常に複雑であ る.本研究のような実験条件で,等方性流体におけるマ ランゴニ対流は, 温度 (T) 差に起因する表面張力 (σ) 差, 粘性係数 (μ), 熱拡散率 (α) によって特徴づけられ る. マランゴニ対流を特徴づける無次元量であるマラン ゴニ数Mはこれらの係数を用いて次のように与えられる.

$$M = (\partial \sigma / \partial T) \cdot \Delta T \cdot L / \alpha \mu$$

ここでLは特徴的な長さである.マランゴニ効果は温度 勾配,温度による表面張力変化が大きいほど,また,熱 拡散率,粘性係数が小さいほど大きくなることは,定性 的にも理解できるであろう.液晶の場合,事情はずっと 複雑である.熱拡散率にも粘性係数にも異方性があるか らである.対流によって垂直に立っていた分子に傾きが 誘起されると熱拡散率や粘性係数に変化が生じる.これ ばかりではない.等方性流体におけるマランゴニ数を表 す表式には表れないが,異方性流体である液晶では弾性 エネルギーの寄与は大きいであろう.対流が起きる前に 表面法線方向に沿って一様に配列していた分子がマラン ゴニ対流によって放射状に傾くと,弾性エネルギーが生 じるからである.

この様子を表したのが図8である.上方にマランゴニ 対流が起こっている場合の側面図(左)と正面図(右) を示す.集光レーザー光によって作られた穴からその周 囲の隆起部に向かって矢印のような流れが生じ,それに よって分子が傾くために,側面図を見るとダイレクター の表面への射影成分には大きな曲げ(ベンド)変形(図 1(c))が生じている.最も,傾きがそれほど大きくない ときには曲げではなく,むしろ広がり変形が支配的であ る.また,レーザーの入射方向から見た正面図では放射 状の流れのために大きな広がり(スプレイ)変形(図1 (a))が生じていることが分かる.このように,放射対 流時には広がり変形が基本である.

マランゴニ対流から回転対流への移行はこれら変形の 弾性エネルギーのコストを解消するために生じると考え られる. 回転対流へ移行した後の流れとダイレクターを 図8下方に示す. 図5(a2,c2) によれば、回転対流は谷の 部分で起こるので,流れは側面図(左)に示すように, 谷を削ってゆく、この時のダイレクターの分布を正面図 (右) に釘印で示す. 釘の頭が手前に突き出ている様子 を示す.もともと分子は基板に対して立っているので, 流れの方向に少し傾くことになる. この傾きのために面 内への射影成分ができる.射影成分は曲げ変形である が、傾いたダイレクターがその傾きの方位角を変化させ る変形はねじれ変形が支配的である.1で述べたように, 曲げ変形は3つの変形のうち最もエネルギーが高いが. ねじれ変形のエネルギーは最も小さい. 射影成分は大き くないので曲げ変形成分は小さく、支配的なねじれ変形 成分のために弾性エネルギーはそれほど大きくないと考 えられる. このように、広がり変形を基本とする放射対

流からねじれ変形を基本とする回転対流への移行は、よ り低い弾性エネルギー状態へ逃避することによってもた らされると考えられる.このことは等方的液体ではこの ような現象が見られないことからも支持される.定量的 な議論をするためには、対流の変化が生じる表面状態で 放射対流が起きている時と、回転対流が起きている時の 弾性エネルギーを計算し、比較する必要がある.しか し、それに加えて、異方的な粘性の影響も考慮する必要 があり、実際にはそれほど簡単ではない.



図8 放射対流(上)と回転対流(下)時の流れとダイレクターの 変形の様子.

最後に回転方向についてコメントしておく.通常の条 件下では回転対流の回転方向はランダムであり,右回り も左回りも等確率で起こる.回転方向を制御するために 直線偏光の代わりに円偏光を用いたり,通常のガウシャ ンビームの代わりにラゲールガウシャンビームを用いた りしたが,全く効果はなかった.すなわち,回転の形成 は光の角運動量の伝達¹⁶⁾によるものではないということ を意味する.等方的液体では回転への移行は観察されな いことと矛盾しない.唯一,回転方向制御可能な方法は キラル分子の添加である.わずかな(0.5 wt%以下)の S体キラル分子(S811, Merck), R体キラル分子(CB15, Merck)の添加により,それぞれ,反時計回り,時計回 りの回転を選択的に誘起することに成功した.キラル分 子の添加によって一様な垂直配向にわずかなねじれが誘 起され,これが回転方向を支配するものと考えられる.

5. まとめと今後の課題

液晶の自由表面に垂直方向から集光レーザービームを 照射することにより,表面形状の変化を伴う放射状のマ ランゴニ対流を引き起こした.入射レーザー光強度を増 加することにより,ある閾値で放射対流から回転対流へ のカタストロフィックな変化が生じることを見出した. 右回転,左回転は等確率で現れ,円偏光やラゲールガウ シャンビームによっても制御することはできなかった. また,等方性液体では回転対流への移行は観察されな かった.このような結果から,観測された対流の変化は 液晶の弾性エネルギーが原因であると考察した.すなわ ち,放射対流による弾性エネルギーの低い回転対流へ移行する.

この現象がすぐ何かの応用に結び付くことはないが、 基礎科学的には興味深い研究がいくつか考えられる.同 時に2つの回転対流を形成し、その2つを接近させて いった時、同方向の回転対流と逆方向の回転対流では、 2つの回転対流の間にどのような力が働くであろうか. 一つの回転対流の存在下で、その近傍にもう一つの回転 対流を形成した場合、その回転方向は最初の回転対流の 回転方向に影響を受けるであろうか.また、受けるとす るなら、どれくらいの距離まで影響が及ぶであろうか. 興味は尽きない.

もう一つの興味はスキルミオン¹⁷⁾との類似性である. スキルミオンとはスピンが渦を巻いて配列するナノス ケールのスピン構造である.磁場、熱場、電流などでス キルミオンの移動、生成・消滅などが制御できることか らスピントロニクスへの応用が期待されている.次世代 のメモリーデバイスの有力候補とも考えられている.ス キルミオンには図9に示すようなネールタイプとブロッ ホタイプが知られており¹⁸⁾,外周から中心へ向かってス ピンの反転が起こっている.液晶のダイレクター方向に は向き(頭尾の区別)はないが、対流の流れの向きを考 えるとネールタイプは放射対流時の構造に、ブロッホタ イプは回転対流時の構造によく似ている.液晶には、超 伝導体とTGB相¹⁹⁾,液晶における欠陥の生成・消滅と 宇宙空間の構造形成・消滅(Kibbleメカニズム)²⁰⁾など, さまざまな類似性が知られている.スキルミオンもマイ クロ粒子周りの渦状欠陥やブルー相などとの類似性がす でに議論されている.本研究で話題にした2つの対流も スキルミオンとの新たな類似性を提供する. なんといっ ても,液晶は構造が巨視的であり,光学顕微鏡で容易に 観察できるという利点がある.

謝辞 本研究はBasic Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Ministry of Science, ICT and Future Planning (No. NRF-2012R1A1A3010975) によって支援された.





図9 ネールスキルミオンとブロッホスキルミオンのモデル.
 前者(a)が曲げ-広がり変形の放射対流に,後者(b)がねじれ変形の回転対流に対応する.
 I. Kezsmarki et al., Nat. Mater, 14 (2015) 1116より転載.

文 献

- 1) H. Choi and H. Takezoe, *Soft Matter*, **12** (2016) 481.
- M. G. Velarde and R. K. Zeytounian, Interfacial Phenomena and the Marangoni Effect, Springer, Vienna, 2014.
- 3) J. Thomson, Phil. Mag., Ser. 4, 10 (1855) 330.

- 4) C. G. M. Marangoni, Ann. Phys., 143 (1871) 337.
- 5) G. D. Costa, Appl. Opt., **32** (1993) 2143.
- 6) T. S. Chung, J. Appl. Phys., 60 (1986) 55.
- T. D. Bennett, D. J. Krajnovich, C. P. Grigoropoulos, P. Baumgart and A. C. Tarn, *J. Heat Transfer*, **119** (1997) 589.
- M. Gugliotti, M. S. Baptista and M. J. Politi, *Langmuir*, 18 (2002) 9792.
- O. A. Louchev, S. Juodkazis, N. Murazawa, S. Wada and H. Misawa, *Opt. Express*, 16 (2008) 5673.
- 10) W. Boos and A. Thess, Phys. Fluids, 11 (1999) 1484.
- Y.-D. Kim and W.-S. Kim, *Int. J. Heat Fluid Fl.*, **29** (2008) 1481.
- 12) A. D. Rey, J. Chem. Phys., 110 (1999) 9769.
- J. Poursamad, M. Asadpour, A. Phirouznia and M. Sahrai, Optik, 125 (2014) 997.
- 14) J. Poursamad, F. Jahanbakhsh, M. Asadpour and A. Phirouznia, *J. Mol. Liq.*, **186** (2013) 23.
- 15) W. Urbach, F. Rondelez, P. Pieranski and F. Rothen, *J. Phys.* (*Paris*), **38** (1977) 1275.
- 16) C. Manzo, D. Paparo, L. Marrucci and I. Janossy, *Phys. Rev. E*, **73** (2006) 051707.
- A. Soumyanarayanan, N. Reyren, A. Fert, and C. Panagopoulos, *Nature*, **539** (2016) 509.
- 18) I. Kezsmarki, S. Bordacs, P. Milde, E. Neuber, L. M. Eng, J. S. White, H. M. Ronnow, C. D. Dewhurst, M. Mochizuki, K. Yanai, H. Nakamura, D. Ehlers, V. Tsurkan and A. Loidl, *Nat. Mater.*, **14** (2015) 1116.
- 19) T. C. Lubensky, Physica A, 220 (1995) 99.
- 20) T. W. B. Kibble, J. Phys. A: Math. Gen., 9 (1976) 1387.

Fe-Mn基合金における相平衡と相変態

石田清仁*

Phase Equilibria and Phase Transformations in Fe-Mn Based Alloys

Kiyohito ISHIDA*



*石田清仁 客員フェロー

The α/γ phase equilibria in Fe-Mn based alloys are shown. The large temperature dependence of a change in the partial molar Gibbs energy accompanied by transfer of one mole of Mn from a dilute solution of ferrite to austenite results in a peculiar γ -loop of the Fe-Mn-X (X: ferrite stabilizing element) system due to the magnetic effect. This characteristic feature of α/γ phase equilibria is the origin of the unique martensitic transformation from the bcc parent to the fcc martensite in the Fe-Mn-Al system. A thermodynamic database on the Fe-Mn based alloys, including the elements of C, Al, Si and Cr, by the CALPHAD approach was developed. The design of alloys with high strength and low density using the database is shown. The stacking fault energy of Fe-Mn based alloys is also discussed.

1. INTRODUCTION

The allotropic transformation of iron shows that three crystal structures exist, i.e. α (bcc : ferrite), γ (fcc : austenite), δ (bcc : delta ferrite) and ε (cph), as shown in **Fig. 1** of the P-T (Pressure-Temperature) diagram of iron. The existence of β -Fe has long been recognized, as shown in **Fig. 2**, which shows the Fe-C binary phase diagram by Ledebur's handbook of steel published more than 100 years ago¹). It is known that β -Fe is the same as α ferrite with bcc structure in the paramagnetic state and is not used at present. Although β -Fe is an old designation, the transformation from α -Fe to β -Fe, that is, magnetic transition, plays a key role in the phase stability of iron, as pointed out by Zener²⁾. A typical example of this magnetic effect is shown in Fig. 3, where the Fe-C binary phase diagram without consideration of the magnetic contribution in Gibbs energy is presented. If α -Fe is not ferromagnetic, ε -Fe is stable at room temperature, where the ε/γ transition temperature is estimated to be 247°C from extrapolation of the γ/ε phase boundary in the P-T diagram of Fig. 1.

Manganese is known as an austenite stabilizing element but the degree of stability strongly depends on temperature due to the magnetic effect. In this paper, the phase equilibria and phase transformations between α and γ phases in Fe-Mn based alloys are presented. The thermodynamic database constructed by the CALPHAD approach is also shown, and

2017年1月31日 受理

the design of alloys with high strength and low density is reported.



Fig. 1. Pressure-temperature diagram of iron.



Fig. 2. Fe-C phase diagram in Handbuch der Eisenhuettenkunde by A. Ledebur in 1906.

^{*}豊田理化学研究所客員フェロー

東北大学名誉教授, 工学博士

専門分野:材料工学, 合金設計, 組織制御



Fig. 3. Calculated Fe-C phase diagram neglecting magnetic contribution of α Fe.

2. α/γ EQUILIBRIA of the Fe-Mn-X SYSTEM

The α/γ equilibrium in iron alloys can be classified into two types. One is a γ -loop forming element which stabilizes the ferrite and the other is an expanded γ -field diagram by alloying the austenite stabilizing elements. The parameter $\Delta G_x^{\alpha/\gamma Fe}$, which represents the relative stability of alloying elements between α and γ , is expressed as³⁻⁶⁾

$$\Delta G_r^{\alpha/\gamma Fe} = RT \ln \chi_r^{\alpha} / \chi_r^{\gamma} \tag{1}$$

where χ_x^{α} and χ_x^{γ} are the equilibrium compositions of ferrite and austenite at T K, respectively. In dilute solution, eq. (1) can be expressed by regular solution approximation^{5,6)},

$$\Delta G_x^{\alpha/\gamma Fe} \approx \Delta G_x^{\alpha \to \gamma} + \Delta \Omega_{Fex}^{\alpha \to \gamma} \tag{2}$$

where $\Delta G_x^{\alpha \to \gamma}$ is the difference in molar Gibbs energy of X between bcc and fcc structure and $\Delta \Omega_{Fex}^{\alpha \to \gamma}$ is the difference in the interaction parameter between the α and γ phases. $\Delta G_x^{\alpha \to \gamma Fe}$ is a change in partial molar Gibbs energy accompanied by transfer of one mole of each alloying element from a dilute solution of ferrite to austenite^{5,6}. A schematic illustration of



Fig. 4. Schematic illustration of α/γ equilibrium vs $\Delta G_x^{\alpha\gamma Fe}$ in Fe-X, Fe-Y and Fe-X-Y systems.

 α/γ equilibrium for Fe-X, Fe-Y and Fe-X-Y systems is shown in Fig. 4, where X and Y are the ferrite and austenite stabilizing elements, respectively and the temperature dependence of $\Delta G_x^{\alpha/\gamma Fe}$ and $\Delta G_y^{\alpha/\gamma Fe}$ is also shown⁷). If the sign of $\Delta G_{x+y}^{\alpha/\gamma Fe}$ changes from positive to negative value with decreasing temperature, the α/γ equilibrium of Fe-X-Y system shows a peculiar γ -loop similar in shape to that of the Fe-Cr system, where Cr stabilizes ferrite near A44 temperature while it acts as an austenite stabilizing element near the A₃ temperature. Since $\Delta G_{Mn}^{\alpha/\gamma Fe}$ has a large temperature dependence due to the magnetic effect^{6,7)}, it is expected that the α/γ equilibria of Fe-Mn-X (X: ferrite stabilizing element) show a γ -loop similar to that shown in Fig. 4(c), which was confirmed experimentally in the Fe-Mn-V, Fe-Mn-Mo and Fe-Mn-Si systems⁷). Taking account of $\Delta G_x^{\alpha/\gamma Fe}$ for various alloying element, the α/γ equilibria of Fe-Mn-X ternary system at the section of $x_{Mn}/x_{\gamma} = 1$ can be classified into seven types⁷, as shown in Fig. 5.



Fig. 5. Classification of γ -loop in Fe-Mn-X systems at $\chi_{Mn}/\chi_x = 1$. Dotted lines represent the *To* lines. (a) $\Delta G_x^{\alpha\gamma Fe} < 1046$ (J/mol), (b) $1046 < \Delta G_x^{\alpha\gamma Fe} < 1130$, (c) $1130 < \Delta G_x^{\alpha\gamma Fe} < 1234$, (d) $1234 < \Delta G_x^{\alpha\gamma Fe} < 3264$, (e) $3264 < \Delta G_x^{\alpha\gamma Fe} < 4916$, (f) $4916 < \Delta G_x^{\alpha\gamma Fe} < 10293$, (g) $10293 < \Delta G_x^{\alpha\gamma Fe}$.

3. MARTENSITIC TRANSFORMATION IN Fe-Mn-AI SYSTEM

The peculiar γ -loop of the Fe-Mn-X system as shown in Fig. 5(d) results in unique martensitic transformation (MT). **Figure 6** shows the same shape of γ -loop as that in Fig. 5(d), where two To lines and Ms temperatures are drawn. At a lower concentration of Mn+X, conventional MT from γ to α' occurs and $Ms^{\gamma \to \alpha'}$ is located below the $To^{\alpha/\gamma}$ temperature where the Gibbs energies of the α and that of the γ phase are equal, while at higher compositions, the $Ms^{\alpha \to \gamma'}$ temperature of α to γ' transformation exists below another $To^{\alpha/\gamma}$ line⁸⁾. This situation is the origin of the occurrence of MT from the α to γ' phase in the Fe-Mn-Al⁸⁾ and Fe-Mn-Ga⁹⁾ systems. Figure 7 shows the calculated To line for Fe-(20~40) Mn-Al (at %) alloys based on the thermodynamic assessment^{10,11}). The dotted line shows the Curie temperatures of the α phase estimated from the experimental data. The To lines for Fe-(20~30) Mn-Al curve to lower Al content near the Curie



Fig. 6. Schematic illustration of α/γ phase equilibrium related to $To^{\alpha\gamma}$ and *Ms* temperatures in Fe-Mn-X (X: ferrite stabilizing element).



Fig. 7. $To^{\alpha/\gamma}$ lines in Fe-Mn-Al system.

temperature, which means that the conventional $\gamma \rightarrow \alpha' MT$ would occur, while those for Fe-(36~40)Mn-Al suggest $\alpha \rightarrow$ $\gamma' MT$. **Figure 8** shows the optical micrograph of $\alpha \rightarrow \gamma' MT$ in the Fe-36Mn-15Al alloy. The martensite remains even at 500°C on heating, which shows the non-thermoelastic MT. **Figure 9** shows the X-ray diffraction patterns taken from the Fe-36Mn-15Al alloy sheets (a) as — quenched and (b) coldrolled to a reduction rate of 50%, respectively. It is seen that while the fcc martensite indexed as the γ' phase coexists with the α bcc parent (P) phase in the as-quenched state, as shown in Fig. 9(a), the peaks from the α phase disappear in the coldrolled specimen and the γ' martensite is perfectly induced by deformation to 50% reduction (Fig. 9(b)).

4. HIGH STRENGTH Fe-Mn BASED ALLOYS WITH LOW DENSITY

Extensive work has been carried out for the Fe-Mn-Al-C and Fe-Mn-Si-C based alloys, which are the basic system for austenitic stainless steels without Ni and Cr¹²⁻¹⁴, cryogenic Fe-36Mn-15Al:1200°C30min



Fig. 8. Optical micrograph of martensite during heating and cooling in Fe-36Mn-15Al alloy.



Fig. 9. XRD patterns taken from Fe-36Mn-15Al alloy sheets. (a) as-quenched and (b) cold-rolled to a reduction ratio of 50%.

materials¹⁵⁻¹⁷⁾ and magnetic alloys¹⁸⁾. The mechanical properties of Fe-Mn-Al-C alloys show high strength and good ductility¹⁹⁻²²⁾. Since the Fe-Mn-C based alloys are very attractive for various applications, the thermodynamic database has been constructed by the CALPHAD approach²³, which is utilized for Fe, Al, Mn, Si, Cr and C. Thermodynamic assessments of binary and ternary systems, which had not been performed or need re-evaluation to extend them to multicomponent systems, were carried out making use of previous and present experimental information. In the Fe-Al-C ternary system, κ -Fe₃AlC_{1- γ} (E2₁ perovskite carbide) is formed as shown in Fig. 10 together with the isothermal section diagram at 1200°C²⁴⁾. The three sublattice model, (Fe, Mn, Al)₂(Fe, $Mn, Al_{1}(C, Va)_{1}$, is applied to describe the non-stoichiometric composition, which is compared to the recent work of sublattice model, (Fe, Mn)₂Al₁(C, Va)₁²⁵⁾. The liquid, fcc (γ), bcc (α), cementite (M₃C), graphite (Gr) and other compounds $(Al_{a}Mn_{5}, M_{7}C_{3})$ are taken into account.

The calculated isothermal sections of Fe-20Mn-Al-C and Fe-30Mn-A1-C (mass %) at 1100°C are shown in Fig. 11 compared with the experimental data²⁶⁾. Using the developed thermodynamic database, several alloys with low-density austenitic steels were designed. A typical example of stressstrain curves of Fe-20Mn-Al-C-5Cr alloys is presented in Fig. 12, which shows high strength (900-1200 MPa) and good ductility (20-65% elongation). Figure 13 shows the stressstrain curves obtained in the Fe-20Mn-10Al-1.5C-5Cr γ alloy quenched in water and air cooled to room temperature from the annealing temperature of 1100°C, where the cooling rates of the water quenching and the air cooling were about 1100°C/s and about 15°C/s, respectively. The air-cooled specimen had a much higher yield strength than the waterquenched specimen and showed an upper yield point followed by almost constant flow stress. Such stress-strain behaviors are quite similar to that of the Fe-20Mn-11Al-1.8C-5Cr quinary γ alloy quenched in water, as shown in Fig. 12.



Fig. 10. Crystal structure of $E2_{12}$ perovskite carbide Fe_3AlC_{1-2} .



Fig. 11. Calculated isothermal section diagram compared with the observed ones at 1100°C. (a) Fe-20Mn-xAl-yC and (b) Fe-30Mn-xAl-yC.



Fig. 12. Stress-strain curves at room temperature of Fe-Mn-Al-C-5Cr alloys.



Fig. 13. Stress-strain curves in Fe-20Mn-10Al-1.5C-5Cr alloy annealed at 1100°C for 15 min followed by water quenching (WQ) and air cooling (AC) to room temperature.

Figures 14(a) and 14(b) show the diffraction pattern taken from the water-quenched and the air-cooled Fe-20Mn-10Al-1.5C-5Cr alloys, respectively. Although both patterns reveal extra spots between the fundamental reflections, which should indicate the formation of the κ phase with the perovskite structure, the intensity of the superlattice reflections in the air-cooled specimen is much higher than that in the waterquenched specimen. Figures 14(c) and 14(d) show dark field images of the (100)_{κ} superlattice reflection in the waterquenched and air-cooled Fe-20Mn-10Al-1.5C-5Cr alloys, respectively. In the water-quenched specimen, very fine κ



Fig. 14. Diffraction patterns taken from (a) water-quenched and (b) air-cooled Fe-20Mn-10Al-1.5C-5Cr alloy, and dark field images of the $(100)_{\kappa}$ superlattice reflection in (c) water-quenched and (d) air-cooled specimens.

phase precipitates are slightly confirmed, while the cuboidal κ phase precipitates aligned in the $\langle 001 \rangle$ directions are clearly observed in the air-cooled specimen. The microstructure observed in the air-cooled Fe-20Mn-10Al-1.5C-5Cr alloy is very similar in morphology to that observed in Ni-based superalloys with the $\gamma + \gamma'$ two-phase. Therefore, it is concluded that high strength as well as a small work-hardening rate obtained in the Fe-Mn-Al-C(-Cr) alloys with a high C content are due to the nano-size precipitation of κ phase during cooling from the annealing temperature.

Figure 15²⁷⁾ shows the relationship between specific strength and tensile elongation in various steels, where the density of steels not previously reported was estimated. In all steels, a tendency for the tensile elongation to decrease with increasing specific strength can be observed. It is seen that the present Fe-Mn-Al-C(-Cr) alloys showed a higher specific strength than the conventional steels such as austenitic, ferritic, martensitic, precipitation hardened, dual-phase and super-toughness steels. Moreover, the specific strength of the present alloys is higher than that of Fe-Mn-Si-Al TWIP steels²⁸⁾. In addition, the present alloys also showed much higher yield strength than the TWIP steels. TRIP steels reported by Zackay *et al*,²⁹⁾ possess a much higher specific strength



Fig. 15. Relationship between specific strength and tensile elongation in various steels.

than the present alloys. However, the high strength of the TRIP steels can only be obtained through a complicated thermomechanical process. On the other hand, the present alloys have an advantage in that both high specific strength and large tensile elongation can be obtained through simple processes controlling the annealing temperature and cooling rate.

5. STACKING FAULT ENERGY OF Fe-Mn BASED ALLOYS

Since stacking fault is related to many phenomena, e.g., mechanical properties, precipitation. martensitic transformation, corrosion resistance, etc., numerous studies have been conducted and the thermodynamic approach for estimating stacking fault energy has been developed³⁰⁻³⁶⁾. A stacking fault in fcc can be regarded as a layer of cph phase, and therefore the Gibbs energy difference between the fcc and cph forms should be considered as substantial. Since the Gibbs energy of the cph phase is generally higher than that of the fcc phase, the parallel tangent construction is applied to estimate the fault concentration^{35, 37)}, that is, the Suzuki effect. The stacking fault energy (sfe) of Fe-Mn alloys by thermodynamic treatment has been studied³⁸⁻⁴²⁾ and is shown in Fig. 16, where Mn decreases sfe at a lower concentration of Mn but increases it with increasing Mn content. It is noted that the magnetic contribution to sfe is important^{35,43,44} since the paramagnetic to anti-ferromagnetic transition occurs in the γ phase, which results in the increase of sfe at higher Mn concentration.



Fig. 16. Stacking fault energy of Fe-Mn system at room temperature.

In view of the effect of alloying elements on sfe, the $To^{\gamma/\varepsilon}$ temperature at which the Gibbs energy of γ and ε phases is equal is important. Figure 17 shows the effect of alloying elements on $To^{\gamma/\varepsilon}$ temperature which was estimated by the *Ms* and *As* temperatures in the $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ martensitic transformation in Fe-17Mn (at %) alloy using the relation of To(K) = $(As + Ms)/2^{45}$. This means that the alloying elements such as C, Ti, Nb, Cu, etc., which decreases $To^{\gamma/\epsilon}$ temperature increases sfe, while the sfe is not so affected by the addition of Si, Co and Cr. Figure18 shows the effect of alloying elements on the sfe of γ -iron⁴⁵⁾ and the observed ones in the austenitic stainless steels⁴⁶⁾. It can be seen that there is a substantial agreement between the estimated and observed ones. It is noted that the alloying effect on sfe systematically changes in the periodic table. This is due to the similar tendency of the partial molar Gibbs energy difference $\Delta G_{v}^{\gamma \varepsilon Fe}$ of alloying element between the γ and ε phases, which is expressed by the similar equations of (1) and $(2)^{45}$.



Fig. 17. Effect of alloying elements on $To^{\gamma/\varepsilon}$ temperature in Fe-17Mn alloy.



Fig. 18. Effect of alloying elements on the stacking fault energy of γ -iron. (a) calculated and (b) observed.

6. SUMMARY

Phase equilibria between α (ferrite) and γ (austenite) in the Fe-Mn based alloys were briefly reviewed, focusing on the temperature dependence of the partial molar Gibbs energy change of Mn between α and γ phases and the peculiar shape of the γ -loop formed in the Fe-Mn-X (X: ferrite stabilizing element). The characteristic features of α/γ equilibria of Fe-Mn based alloys result in martensitic transformation from the ferrite to the austenite phase observed in the Fe-Mn-Al and Fe-Mn-Ga systems. The origin of this unique transformation and the magnetic properties of these systems accompanied by martensitic transformation were also shown. The thermodynamic database of the Fe-Mn based alloys, including the elements of C, Al, Si and Cr developed by the CALPHAD approach, was presented. The design of high-strength, low-density alloys using this database was presented.

ACKNOWLEDGMENT

The author would like to thank late Prof. Taiji Nishizawa for his interest and support. The author thanks Drs. R. Kainuma, I. Ohnuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ando for their help and useful discussions.

REFERENCES

- A. Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde, Leibzig, vol. 1 (1906) p.335.
- 2) C. Zener, J. Metals, 7 (1955) 619.
- 3) C. Zener, Trans. AIME, 167 (1946) 513.
- 4) W. Oelsen and F. Wever, Arch. Eisenhütt., 19 (1947/48) 97.
- M. Hillert, T. Wada and H. Wada, J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 539.
- K. Ishida and T. Nishizawa, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974) 217.

- K. Ishida, K. Shibuya and T. Nishizawa, J. Jpn. Inst. Met., 37 (1973) 1305.
- K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 212504.
- T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 082508.
- R. Umino, X. J. Liu, Y. Sutou, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, *J. Phase Equilibr. Diffusion*, 27 (2006) 54.
- T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, *Science*, 333 (2011) 68.
- 12) S. K. Banerji, Metal Prog., 113 (1978) 59.
- 13) R. Wang and F. H. Beck, Metal Prog., 123 (1983) 72.
- 14) T. F. Liu, J. S. Chou and C. C. Wu, *Metall. Mater. Trans.* A, **21A** (1990) 1891.
- 15) J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P. L. Pancoisne, *Metal Prog.*, **119** (1981) 71.
- 16) Y. G, Kim, J. K. Han and E. W. Lee, *Metall. Mater. Trans.* A, **17A** (1986) 2097.
- 17) J. E. Krzanowski, Metall. Mater. Trans. A, 19A (1988) 1873.
- 18) I. Briggs, G. J. Russell and A. G. Clegg, J. Mater. Sci., 20 (1985) 668.
- T. Shun, C. M. Wan and J. G. Byrne, *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992) 3407.
- 20) C. Y. Chao and C. H. Liu, Mater. Trans., 43 (2002) 2635.
- J. D. Yoo, S. H. Hwang and K. T. Park, *Metall. Mater. Trans. A*, **40A** (2009) 1520.
- 22) B. Bhattacharaya, A. S. Sharma, S. S. Hazra and R. K. Ray, *Metall. Mater. Trans. A*, 40A (2009) 1190.
- 23) I. Ohnuma, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida, Presented at TOFA 2010, *Discussion Meeting on Thermo*dynamics of Alloys, Porto (2010).
- 24) M. Palm and G. Inden, Intermetallics, 3 (1995) 443.
- 25) K-J. Chin, H-J. Lee, J-H. Kwak, J-Y. Kang and B-J. Lee, J. *Alloys & Compd.*, **505** (2010) 217.

- 26) K. Ishida, H. Ohtani, N. Satoh, R. Kainuma and T. Nishizawa, ISIJ Int., 30 (1990) 680.
- 27) Y. Sutou, N. Kamiya, R. Umino, I. Ohnuma and K. Ishida, *ISIJ Int.*, **50** (2010) 893.
- 28) O. Grassel, L. Kruger, G. Frommeyer and L. W. Meyer, *Int. J. Plast.*, **16** (2000) 1391.
- 29) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Bush, *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967) 252.
- 30) P. A. Flinn, Acta Metall., 6 (1958) 631.
- 31) J. E. Dorn, Acta Metall., 11 (1963) 218.
- 32) R. De Wit and R. E. Howard, Acta Metall., 13 (1965) 655.
- 33) T. Ericsson, Acta Metall., 14 (1966) 1073.
- 34) J. P. Hirth, Metall. Trans., 1 (1970) 2367.
- 35) K. Ishida, Phys. Stat. Sol. (a), 36 (1976) 717.
- 36) G. B. Olson and M. Cohen, *Metall. Trans. A*, **7A** (1976) 1897.
- M. Hillert, Lectures on the Theory of Phase Transformations, *AIME*, 1 (1975).

- 38) T, Kato, S. Fukui, M. Fujikura and K. Ishida, *Trans. ISIJ*, 16 (1976) 673.
- 39) Y-K. Lee and C-S Choi, *Metall. Mater. Trans. A*, 31A (2000) 355.
- A. Saeed-Akbari, J. Imlau, U. Prahl and W. Bleck, *Metall. Mater. Trans. A*, 40A (2009) 3076.
- 41) J. Nakano and P. J. Jacques, CALPHAD, 34 (2010) 167.
- 42) C. Curtze and V.-T. Kuokkala, Acta Mater., 58 (2010) 5129.
- 43) K. Ishida, Phil. Mag., 32 (1975) 663.
- 44) A. P. Miodownik, CALPHAD, 4 (1978), 143.
- 45) K. Ishida and T. Nishizawa, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974) 225.
- 46) D. Dulieu and J. Nutting, *Metallurgical Developments in High-alloy Steels*, The Iron and Steel Institute of London, Special Report, No. 86 (1964) 140.

ナノグラフェンの電子構造と磁性

榎 敏 明*

Electronic and magnetic properties of graphene nanostructures

Toshiaki ENOKI*



Nanographenes, which are created by cutting a graphene sheet into nano-dimension, have important edge geometry dependence in their electronic structures. In armchair edges, electron wave interference works to create a standing wave, which contributes to aromatic stability. Meanwhile zigzag edges possess spin-polarized non-bonding π -electron state, which causes electronic, magnetic and chemical activities. The variety of edge geometry dependent electronic structures are discussed on the basis of our experimental and theoretical investigations from chemistry and physics viewpoints. The electronic and magnetic structures of nanographenes, which vary depending on the chemical environment of the edges together with the edge geometry, are investigated using randomly networked nanographenes with a focus on the edge state magnetism. In the low heat-treatment temperature range, oxygen-containing functional groups make the edge state stable against the atmospheric environment, while the high temperature heat-treatment leaves the edges hydrogen terminated with the edge state being unstable, promoting the fusing of nanographenes. The fusion brings about the occurrence of an insulator-metal transition at ~1500 K accompanied with the formation of spin glass state.

1. はじめに

ベンゼンはsp²混成軌道によるσ結合で出来る六角形 分子であり、分子面に垂直な2p,は六員環に非局在化し た軌道πとなる. ベンゼン環を縮合するとナフタレン. アントラセン等の縮合多環系芳香族炭化水素分子を経 て、ベンゼン環無限個の極限では、2次元蜂の巣構造を 形成するπ電子系物質グラフェンとなる. 逆にグラフェ ンを切って行くと、切って出来るフラグメントは次第に 小さくなり、最後は縮合多環系芳香族炭化水素分子を経 て、ベンゼン分子まで行き着く、前者のプロセスは、1 分子から出発してグラフェンに至る bottom upの化学者 の見方であり、後者はtop downの物理の見方と考える ことが出来る.従って、グラフェンから芳香族炭化水素 分子の間にある物質群は化学の見方.物理の見方両者か ら、その性質を理解出来る. 化学では、一般に、Clar's aromatic sextet ruleで芳香族分子の性質が現象論的に理 解でき、一方、物理では、グラフェン中を走る電子の挙動 は、相対論的な質量のないFermi粒子(Dirac fermion) を基礎に理解することが出来る.

ナノグラフェンは,多環系芳香族炭化水素分子と無限 サイズのグラフェンの間にあり,ナノサイズの物質系と して、化学の見方、物理の見方両者からその性質を見る ことの出来る興味ある材料である. 我々はナノグラフェ ンがその大きさと幾何学構造の違いにより,極めて多様 な性質を持つことに興味をもち、走査型トンネル顕微 鏡、原子間力顕微鏡,Raman効果,電気伝導度,磁気 測定,NEXAFS,第一原理計算等を用いて、その電子 構造,磁性について研究を行ってきた.本稿では、ナノ グラフェンの電子構造,磁気構造にいて紹介すると共 に、端終端官能基等の端の化学環境により、電子構造, 磁性がどのように変化するかを、我々の研究成果を基礎 に紹介する.

2. ナノグラフェンの電子構造

2.1. グラフェンの電子構造

まず,物理の見方から,グラフェンの性質をみて行こう^{1.2)}.グラフェンのπ電子は,運動エネルギーが運動量 pの2乗に比例する自由電子モデルで記述される通常の 金属と異なり,その運動エネルギーはpに比例し,この ことは,実効的に相対論的な挙動をする質量のない Fermi粒子として理解されている.相対論では,静止し た粒子のエネルギーは次式で記述される.

$$E^2 = m^2 c^4 \quad \text{or} \quad E = \pm m c^2 \tag{1}$$

ここで, *m*, *c*は, それぞれ, 静止質量, 光速である. また, ±は物質, 反物質に対応する. 運動する粒子では,

²⁰¹⁷年2月17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:物性化学,分子科学,固体物理

(1) 式に運動エネルギーの項が加わり,以下の式となる.

$$E^{2} = c^{2}\mathbf{p}^{2} + m^{2}c^{4}$$
(2)

特殊な場合として、粒子に質量がないときには、(2)式 は、以下のようになる.

$$E = \pm c\mathbf{p} \tag{3}$$

ここで,±は↑↓スピンに対応する. グラフェン中の電子 の運動量に比例した運動エネルギーは,(3)式に対応し て次式のハミルトニアン(Weyl方程式)で表現できる.

 $\hat{H} = \sigma v_{\rm F} \mathbf{p} \tag{4}$

ここで、 σ はPauliマトリックス、 $v_{\rm F}$ はFermi速度であ る. グラフェンにおけるスピンは擬スピンと呼ばれ、そ の自由度↑↓の出現は、グラフェンの2次元蜂の巣格子 が2副格子系(図1(a))であることに対応している.す なわち、格子自由度2(〇,●)は↑,↓のスピン自由度 2に実効的に置き換えられ、グラフェンで磁性の発現が 示唆されることになる.(4)式で表現されるグラフェン の電子構造は図1(c)に示される.線形**p**依存性を持つ 結合性占有 π 価電子バンド、反結合性非占有 π *伝導バン ドはともにコーン状のバンドを形成し、Diracコーンと 呼ばれ、両バンドはFermi準位($E_{\rm F}$)で一点で接してお り、グラフェンでは、両バンド間にエネルギーギャップ を持たないゼロギャップ半導体が形成される.両バンド の接点はDirac点と呼ばれる.格子自由度が2であるこ とから、線形価電子バンド、伝導バンドからなるDirac



価電子バンド

図1. (a) グラフェンの2次元蜂の巣格子.単位格子を点線で示す. 単位格子は2つの独立な副格子 (○,●)からなる. (b) グ ラフェンの逆格子. 2つの独立な逆格子点K,K'が存在し、そ れそれの逆格子点にDiracコーンが存在する. (c) グラフェ ンのバンド構造.矢印は擬スピン.

コーンは,図1(b) で示される逆格子空間の2つの独立 な点K,Kそれぞれに存在する.

化学の視点で、グラフェンをみてみよう、縮合多環系 芳香族炭化水素分子の電子構造は、現象論であるClar's aromatic sextet ruleによれば、aromatic sextet (共鳴状態 にあるベンゼン)(図2(a))を基本単位として、これを 対象分子にタイリングすることにより議論することが出 来き、最も多くのsextetを有する構造が最も安定とな る、無限サイズのグラフェンでは、sextetをタイリング することにより得られるClar状態は図2(b)に示すよう に、sextetが $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超格子を形成し、3重に縮重したも のとなる、したがって、sextetは3つの状態間をmigrationし、その結果、無限グラフェンが電気伝導性を有す ることが説明される.





 図2.(a) aromatic sextet. 周りと1重結合で結合する共鳴状態に あるベンゼン.(b) 無限サイズのグラフェンの3重に縮重したClar状態. 点線は√3×√3超格子.

2.2. ナノグラフェンの電子構造

ナノグラフェンには様々な大きさ,形のものが存在 し. その大きさ,形により,多様な性質をもつ. なかで も,形の違いはその性質に大きく影響する³⁻⁶⁾. グラ フェンを切ってナノサイズにする場合や,端のあるグラ フェンを作る場合には,図3に示すように,独立な2つ の方向が存在する.一つはアームチェア方向であり,も う一つはジグザグ方向である.アームチェア方向やジグ ザグ方向に切って,その切り口を水素等の官能基で終端 するとアームチェア端,ジグザグ端ができる.



図3. アームチェア端とジグザグ端.

端が形成されると、端は電子の運動に対して境界条件 として働く⁷⁾.端での電子の弾性散乱プロセスをみてみ よう.アームチェア端での散乱では、図4(a)に示すよ うに、波数(運動量) は $k_x \rightarrow -k_x$ の変化を受ける.この



図4.アームチェア端(a),ジグザグ端(b)での電子の弾性散乱.
 座標軸は図1と整合するようにとっている.アームチェア端(c)とジグザグ端(d)の擬スピン.矢印は擬スピン.

散乱プロセスは,端数空間では図1(b) に示すように, K \rightarrow K',あるいは,K' \rightarrow Kの遷移として記述される. したがって,この散乱プロセスでは,KとK'の2つの Dirac コーンが関わり,散乱波は,(5)式に示すように, K,K'の波動関数の一次結合で記述される.

$$\phi_{\rm B}(\mathbf{R}_{\rm B}) \propto (-\exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_{\rm B}) + \exp(i\mathbf{K}'\mathbf{R}_{\rm B}))$$
(5)

ここでは、副格子Bのサイトでの波動関数を示す.すな わち、K,K'の2つの電子波の干渉効果が起こる.このよ うな散乱プロセスをinter-valley scatteringと云う.一 方、ジグザグ端での散乱は、図4(b) に示すように、 $k_y \rightarrow -k_y$ の運動量変化を受け、図1(b) から明らかなよ うに、K → K、あるいは、K' → K'の遷移で記述される. したがって、ジグザグ端での弾性散乱は、1つの波動関 数で記述される intra-valley scatteringとなり、干渉効果 は起こらない.次に、Weyl方程式(4) から磁場中での 擬スピンの挙動をみてみよう.磁場B中では、運動量に 磁場による付加項が入る; $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}$.ここで、Aは Gauge場である; $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$.したがって、Weyl方程式 は以下の変換を受ける.

$$\hat{H} = \sigma v_{\rm F}(\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \tag{6}$$

このような磁場による摂動は、端の擬スピンに影響を与 える.アームチェア端では、図4(c) に示すように2つ の副格子A,Bが常にペアとなり、擬スピンは、互いに ↑,↓相殺して、外部磁場による影響を受けない.一方、 ジグザグ端では、図4(d) のように、必ずA,Bどちらか の副格子しか存在せず、擬スピンは磁場の影響を受け、 実際のスピンとして振舞う.すなわち、massless Dirac フェルミオンの擬スピンの対称性の破れを通して、スピ ンが発生する.

化学の立場から、アームチェア端とジグザグ端の電子 構造をみてみよう.図5(a)に代表的なアームチェア型 多環系芳香族分子のClar状態を示す. Clar則によれば, 沢山の sextet でタイリングできる分子は, 芳香族安定性 を獲得して安定な分子となる.図5(a)で示すアーム チェア型分子は、沢山の sextet でタイリングできること から、安定分子となる. また、Clar状態には、無限グラ フェンでみられた縮退がなく、唯一のuniqueな状態の みが存在する.このことは、先ほど述べたアームチェア 端での電子波の干渉効果のため、定在波が形成され、電 子状態の安定化が起こったことと理解できる.一方,ジ グザグ端では、図5(b),(c)の三角形分子,線形分子に みられるように、数少ない sextet しかタイリングできな い. したがって、ジグザグ型分子は不安定な構造とな る. このことは、三角形分子 phenalene について、図6 (a) にみられるように、Car状態が沢山縮退してsextet がmigrateし、定在波が安定化されないことと関係する. さらに、これらの分子では、sextetがタイリングできな い部分ができ、図5(b),(c) にみられるように、ここに 不対電子が生まれる.不対電子は、図6(b)のように、 結合π状態と反結合π*状態の間のエネルギーギャップ中 の非結合状態に収容される. 縮退したClar状態からわか るように、不対電子はsextetと共に、分子の端をmigrate する. このことは, 不対電子の局所状態密度(図5(d)) がジグザグ端周辺に局在していることと対応しており,



図5. (a) アームチェア型多環系芳香族分子, (b), (c) ジグザグ 型多環系芳香族分子. (d) エッジ状態の局所状態密度. () は sextet 数, 矢印は不対電子のスピン, Sはスピン量子数を 示す.



図 6. phenalene 分子の 12 個の縮退した Clar 状態(a) とπ電子構造(b).

非結合状態がジグザグ端に局在することから,この状態 はエッジ状態と名付けられている.図4(d)で示された ジグザグ端での擬スピンの磁場への応答は,化学の立場 からは、ジグザグ端に発生する非結合状態にある不対 電子の挙動と理解される.エッジ状態の数nはLiebの定 理⁸⁾((7)式)により数えることができる.

$$n = \left| N_A - N_B \right| \tag{7}$$

ここで, *N_A*, *N_B*は, それぞれ, 副格子A, Bに存在する格 子点の数である.

さらに詳しくエッジ状態スピンの挙動をみてみよう. 図5(b)の三角形分子では、Hund則により、スピンが 互いに平行に配列し、強磁性状態が形成される.一方、 図5(c)の直線分子では、スピンは反平行に並び、反強 磁性状態(開殻一重項状態)となる.また、任意形状の ジグザグ型分子では、その形に応じた多様な磁気状態を 取る.ここでは、ジグザグ端内のスピン間強磁性交換相 互作用は~10³ Kと極めて大きく、また、分子の形状に より様々な磁気状態を取ることから、ナノグラフェンは 炭素からなる磁性体として、分子磁性の観点、また、ス ピントロニクスの応用の観点からも面白い材料である.

最後に,アームチェア端,ジグザグ端を持つナノグラ フェンの纏めとして,アームチェア型,ジグザグ型グラ フェンナノリボンの電子構造についてみてみよう⁶.図 7に水素終端したアームチェア型グラフェンナノリボン のClar状態とバンド構造を示す. Clar状態は縮退がな く、定在波による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超格子が形成され、芳香族安 定性が生じていることがわかる.また、DFT (density functional theory)の計算結果から、 π 、 π^* バンドの間に エネルギーギャップが形成され、電子構造の安定化が起 こっていることが理解される.一方、水素終端したジグ ザグ型グラフェンナノリボンでは、図8に示すように、 Clar状態は3重に縮退し、sextetはmigrateし、良電気伝 導性が示唆されるとともに、ジグザグ端では、端炭素原 子3個当たり1個の不対電子の存在が示唆される.DFT 計算の結果からは、Clar表現と対応して、エネルギー ギャップが存在しない結果となり、 π 、 π^* バンドが接す るバンド端付近では、エッジ状態のフラットバンド (zero mode)がFermiレベルに存在する.



図7. 水素終端アームチェア型グラフェンナノリボンの(a) Clar 状態と(b) バンド構造.



図8. 水素終端ジグザグ型グラフェンナノリボンの(a) Clar状態 と(b) バンド構造.

3. ナノグラフェンのエッジ状態の 電子構造・磁性と端の化学環境

大気中でハンドリングされたナノグラフェンの端は空 気中の酸素により酸化され,種々の酸素を含む官能基で 終端されている.真空中で温度を上げながら熱処理をす ると官能基は次第に分解して離脱して行き,1500 K以 上では,グラフェン同士は次第に融合し,大きなグラ フェンに成長して行く.我々は,このような熱処理によ るナノグラフェン端の化学環境の変化,融合過程と電子 的・磁気的性質の変化を,活性炭素繊維 ACF (activated carbon fiber)(図9)を用いて調べた.活性炭素繊維は, 2–3 nmのサイズのナノグラフェンが3次元無秩序ネッ トワークを形成し,ナノグラフェンの隙間がナノポアと なる多孔性炭素である^{4,9)}.



図9.(a)活性炭素繊維.矢印はエッジ状態スピン,点線はナノポア,(b)活性炭素繊維中のナノグラフェン.↑,↓はエッジ状態スピン,白抜き太矢印はナノグラフェンの正味の磁気モーメント.J₀,J₁はそれぞれジグザグ端内の強磁性相互作用,ジグザグ端間の強磁性/反強磁性相互作用.

活性炭素繊維を構成するナノグラフェンは図9(b) に 示すように、任意形状をし、約300個の炭素原子から形 成され、端はジグザグ端とアームチェア端によって構成 されている。ジグザグ端にはスピン分極したエッジ状態 が存在し、その局在スピンはジグザグ端内では強い強磁 性相互作用 J_0 (~10³ K) により強磁性的な配列をしてい る¹⁰⁾.また、ジグザグ端間では、非磁性アームチェア端 を介して、伝導 π 電子を媒介として相互作用し、その相 互作用 J_1 は、ジグザグ端内相互作用の J_1/J_0 ~10⁻¹ – 10⁻² 程度であり、ジグザグ端間の幾何学的関係、距離によっ て、その符号は強磁性、反強磁性と変化する¹⁰⁾.した がって、J₀、J₁の相互作用の結果、任意形状のナノグラ フェンでは、強磁性ジグザグ端間で磁気モーメントは相 殺され、結果として、フェリ磁性構造を有する¹¹⁾.

まず,熱処理によるナノグラフェン端の化学環境の変 化をみてみよう. 図10(a), (b) に室温から2100 Kまでの 真空中での熱処理に伴うTPD (temperature programmed deposition) スペクトルとその積分のプロファイルを示 $す^{12}$. 図10から明らかなように4種類H₂O, CO₂, CO, H₂ の脱離分子のマススペクトルが, それぞれ400–1200 K



図10. 活性炭素繊維の熱処理(a) TPDスペクトル, (b) TPD積 分値, (c) O1s XPS.

[600 K], 400–1000 K [600 K], 400–1500 K [1200 K], 1100–2000 K [1400 K] ([]] はピーク温度)の 温度領域に現れる.この結果は、端炭素原子を終端する 官能基が温度上昇に伴って分解して離脱することを示し ている.また、図10(c) に示すO1sのXPSスペクトル から、900–1400 K付近で存在する酸素を含む官能基は -OHと>C=Oで有ることが分かる.これらの実験結果か ら判断すると、分解・離脱する官能基は、まず、600 K 付近で-COOH、次いで1200 Kで-OH、>C=O、最後に 1500 Kで-Hであることが示唆される.1500 K付近は、 ナノグラフェンが融合し出す温度であることを考える と、最後に残った水素が離脱して、ナノグラフェンが融 合を始めるものと理解される.

大気中でハンドリングされたナノグラフェンにはエッ ジ状態が存在して不安定なジグザグ端があるにもかかわ らず何故安定に存在できるのか, また, 融合開始温度 で、端炭素原子の多くが水素で終端されているのか理解 してみよう.酸素を含む官能基でジグザグ端を終端する と、端炭素原子と終端酸素原子との間で電荷移動を起こ し、エッジ状態は端への局在が弱まり、酸素原子からナ ノグラフェン内部まで非局在化を起こし、安定化される (図11(c),(d))¹⁴⁾.結果,大気中での安定性を獲得す る. 高温熱処理をすると端終端の酸素を含む官能基が外 れ、マジョリティは水素原子での終端となる.水素終端 ジグザグ端はエッジ状態が端炭素原子に局在するため (図11(a), (b)), 不安定であり^{6,15)}, 結果として, 融合開 始温度で存在する不安定な水素終端ジグザグ端が、ナノ グラフェンの融合に重要な引き金の役割と果たすと理解 される.



図11. 水素終端(a)(b),及び,カルボニル終端(c),(d)した ジグザグ端のトンネル顕微鏡像(上段)とDFT計算による エッジ状態の局所状態密度(下段).

次に、熱処理に伴うナノグラフェン端の化学環境の変 化に伴って、電子構造、磁性がどのような変化をするか をみてみよう¹²⁾. 図 12(a) にC K-edgeのNEXAFS (near edge X-ray absorption fine spectra)の熱処理温度依存性 を示す. 293 eV付近, 285 eV付近のピークは、それぞ れ、 σ^* バンド、 π^* に帰属され、試料がグラフェン骨格 からなることが理解され、これらのピークが熱処理によ り大きな影響を受けないことから、そのグラフェン骨格 は熱処理に対して安定であることが示唆される. π*バ ンドの低エネルギー側, Fermiエネルギー付近には, π* バンドに加え, 非結合状態が存在することがスペクトル の解析をすると分かる. 図12(b) はπ*バンド付近のシ グナルを2つのGaussianでfitした結果である. この解 析から分かるように, π*バンドの低エネルギー側に小 さなピークが存在し、これが非結合エッジ状態に帰属さ れる¹³⁾. また、熱処理温度を上げて行くと、 π^* バンドが シャープになって行くと同時に、エッジ状態強度は次第 に減少して行くことがわかる.



図12. (a) C K-edgeのNEXAFSスペクトルの熱処理温度変化, (b) pre-edge領域の拡大図. 上図は2つのGaussianでの fitting. 下図は900 K (black), 1400 K (green), 1600 K (red), 1800 K (blue).

以上のTPD, XPS, および, NEXAFS, さらに, 電 気抵抗, 磁気測定で得られる磁化率の熱処理温度変化を 整理すると, 図13のようになる. 端を終端する酸素濃 度(図13(a))は, 熱処理温度の上昇とともに低下し, ナノグラフェンが融合を開始する1500 K付近以上では, 変化がなくなる. 一方, 水素濃度(図13(e))は熱処理 温度が低いところでは変化がなく, 1300 K付近以上か ら急激に減少し, ナノグラフェンの融合開始温度以上で



 図13. 活性炭素繊維の(a)酸素量(O/C),(b)電気抵抗(R_{HTT}/ R₀)(R₀:未熱処理試料の抵抗),(c)NEXAFSのπ*バンド 幅(実線),反磁性磁化率(χ₀)(点線),(d)NEXAFSの エッジ状態のスペクトル強度(I_{edg}/I_{π*})(π*との強度比)(実 線),エッジ状態スピン濃度(N₃)(点線),(e)水素濃度 (n_H). 垂直の破線は絶縁体-金属転移の起こる温度を示す。

は、その変化は緩和される.これらの端の化学環境変化 に応じで、電子構造、磁性も大きな変化を受ける、電気 抵抗は、融合開始温度付近まで次第に減少し、融合開始 温度を過ぎるとその変化は緩和して行く. 電子輸送現象 の変化をより詳細にみてみよう.図14(a)に、電気伝 導度の温度依存性の熱処理温度変化を示す. 電気伝導度 は、ナノグラフェンの融合開始温度以下では、絶縁体的 な温度変化をし、このことは、図14(b) に示すように、ナ ノグラフェン間を電子がホッピング伝導をし、Anderson 絶縁体でのCoulomb gap variable range hoppingのメカ ニズムで理解される.融合開始温度を超えると、電気伝 導度は急上昇し、温度に余りよらない挙動をする.これ は、ナノグラフェンの融合により、ナノグラフェン間に 伝導電子のcoherentな伝導パスが形成され、乱雑性の大 きな金属状態に変化したものと理解される. したがっ て,輸送現象から見ると,融合開始温度は,絶縁体-金 属転移に対応し、ナノグラフェンの coherent な伝導パス



図14. 活性炭素繊維の伝導度,磁化率の熱処理温度依存性,(a)
 伝導度(б),(b)熱処理による絶縁体-金属(IM)転移の
 モデル,(c)磁化率(χ),(d) IM転移近傍の磁化率と磁場
 冷却効果. FC:磁場冷却(H=1T),ZFC:ゼロ磁場冷却.

ネットワークが無限に繋がる percolation limit と理解す ることができる.

 π^* 電子の電子構造の熱処理温度依存性を見てみよう. 図13(c) は、NEXAFSの π^* バンド幅と反磁性磁化率 χ_0 の熱処理依存性である. π電子状態の広がりを反映する 両者はほぼ同じ熱処理温度依存性を持ち,これらの値 は,融合開始温度以上で大きな減少を示す.このことは ナノグラフェンの融合に伴い,次第にπ電子系が広く なって行くことを示している.NEXAFSのエッジ状態 強度*ledge*の変化を図13(d)に示す.エッジ状態強度は融 合開始温度以下では余り変化がなく,このことは,熱処 理によって端の化学環境の変化があっても,ナノグラ フェンの大きさが変わらなければ,ナノグラフェン端に 局在したエッジ状態の密度は変化しないことを示唆して おり,まさに,エッジ状態の存在が端の幾何学構造を忠 実に反映していることを示している.熱処理温度が,ナ ノグラフェンの融合開始温度に達すると,エッジ状態強 度は急激に減少を開始し,ナノグラフェンが融合し,端 がなくなって行くことが示唆される.

エッジ状態の磁性を見てみよう¹⁶⁾.図14(c),(d)に, 磁化率χの温度依存性の熱処理による変化を示す.熱処 理温度が低い領域では、磁化率はCurie-Weiss的な挙動 を示し、スピン濃度N_s~10¹⁹/g,小さな負のWeiss温度 (Θ~-2--3K) を示す. スピン濃度は, Clar則から予 想される値にほぼ近い.このことは、個々のナノグラ フェンがジグザグ端内強磁性相互作用とジグザグ端間強 磁性/反強磁性相互作用により、フェリ磁性を示し、ナ ノグラフェンのフェリ磁性磁気モーメント間に弱い反強 磁性相互作用が働いているものと解釈される.融合開始 温度を過ぎると磁化率は7K付近にピークを持ち、一 見,反強磁性的秩序形成の振舞をする.しかしながら, 磁場下での冷却で大きな磁場冷却効果を示すことから, この磁化率のピークは、反強磁性秩序形成によるもの ではなく、乱雑ネットワークを組むナノグラフェンの フェリ磁性磁気モーメントがランダムに凍結したスピ ングラス状態であると結論される^{11,16)}.このスピングラ ス状態での交換相互作用の乱雑さの度合は磁化測定か ら√〈ΔJ〉²/〈J〉~0.8と見積もられる. 最後に, ナノグラ フェン間に働く交換相互作用の熱処理温度による変化み てみよう. 図13(d) に示すエッジ状態スピン濃度N。は エッジ状態強度 Iedee よりも先に、融合開始温度よりも低 い熱処理温度領域から減少を始める.このことは、ナノ グラフェンのフェリ磁性磁気モーメント間に反強磁性相 互作用が働いていることに起因するものと思われる. 交 換相互作用の存在下でのスピンの期待値 〈S〉は、分子 場近似を用いて、以下の式で示される.

$$\langle S \rangle \propto N_{\rm S} / I_{edge}$$

$$\langle S \rangle = \frac{M(A)}{N_{edge} g\mu_{\rm B}} = SB_{\rm S} \left(\frac{g\mu_{\rm B} S(H + A\langle S \rangle)}{k_{\rm B} T} \right)$$

$$A = \frac{2zJ_2}{g\mu_{\rm B}}$$
(8)

ここで, J₂, zはナノグラフェンのフェリ磁性磁気モーメ ント間の実効的交換相互作用と配位数, M, Aは, それ ぞれ磁化, 分子場係数である.上式を用いて, ナノグラ フェン間に働く分子場を計算すると図15となる.分子 場は熱処理温度の低い場合には, ナノグラフェンが互い に独立であるため,小さな反強磁性を示すが,熱処理温 度を上げて行くと1300 K付近から急激に大きくなり, 融合開始温度付近では, ~-10³ Kと大きな反強磁性を示 し,ナノグラフェンの融合により,まだ生き残っている 端にあるエッジ状態スピン間に伝導電子を介した大きな 反強磁性相互作用が存在することが見いだされる.



図15. (a) エッジ状態スピン濃度とエッジ状態濃度の比 (N_s/I_{edge}), 及び,内部磁場Aに依存したスピンの期待値<S(A)>の熱処 理温度依存性,(b)ナノグラフェンの磁気モーメント間に 働く分子場(交換相互作用zJ₂)の大きさ熱処理温度依存性.

4. おわりに

ナノグラフェンの電子構造は端の幾何学構造に大きく 依存し,アームチェア端では電子波の干渉により,電子 状態が安定化する.一方,ジグザグ端ではスピン分極し た非結合π電子状態が発生し,電子的,磁気的,化学的 活性点となる.本稿では,このような端に依存したナノ グラフェンの電子構造を化学と物理の視点から明らかに した.また,ジグザグ端に存在するエッジ状態のスピン が端の化学環境の変化によりどのような変化をするのか を明らかにした.ナノグラフェンの多様な電子的,磁気 的,化学的多様性はグラファイト系炭素の物性や機能を 理解する重要な原点となるものである.

引用文献

 A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 81 (2009) 109-162.

- T. Enoki and T. Ando, *Physics and Chemistry of Graphene*, *Graphene to Nanographene*, Pan Stanford Publishing, (2013) p.460.
- M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1996) 1920-1923.
- T. Enoki, *Phys. Scr.*, **T146** (2012) 014008-1-14. (*Proceedings of the Nobel Symposium on Graphene and Quantum Matter* (2012)).
- 5) S. Fujii and T. Enoki, *Acc. Chem. Res.*, **46**(10) (2013) 2202-2210.
- S. Fujii, M. Ziatdinov, M. Ohtsuka, K. Kusakabe, M. Kiguchi and T. Enoki, *Faraday Discus.*, **173** (2014) 173-199.
- K. Sasaki and R. Saito, Prog. Theor. Phys. Suppl., 176 (2008) 253-278.
- 8) E. Lieb, Phys. Rev. Lett., 62 (1989) 1201-1204.
- T. Enoki and K. Takai, *Solid State Commun.*, **149** (2009) 1144-1150.

- K. Wakabayashi, M. Sigrist and M. Fujita, J. Phys. Soc. Jpn., 67 (1998) 2089-2093.
- V. L. J. Joly, K. Takahara, K. Takai, K. Sugihara, T. Enoki, M. Koshino and H. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 115408-1-6.
- 12) J. Takashiro, Y. Kudo, S. Kaneko, K. Takai, T. Ishii, T. Kyotani, T. Enoki and M. Kiguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 7280-7289.
- 13) V. L. Joseph Joly, M. Kiguchi, K. Takai, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 81, (2010) 245428-1-6.
- 14) M. Otshuka, S. Fujii, M. Kiguchi and T. Enoki, *ACS Nano*, 7 (2013) 6868-6874.
- 15) M. Ziatdinov, S. Fujii, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori and T. Enoki, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 115427-1-7.
- 16) Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki and M. Endo, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 1744-1747.

超流動体³He-Bの表面束縛状態の磁気応答と マヨラナ・フェルミオン

奥田雄一*

Magnetic response of surface bound state of superfluid ³He-B and Majorana fermion



65

*奥田雄一 客員フェロー

Recent experimental progress on the surface bound state of superfluid ³He-B is given together with the experimental plan as the next stage. The unique feature of the surface bound state of the p-wave superfluid with the isotropically opened gap is that quasi-particles in the state have the k-linear energy dispersion near the Fermi energy and have the property of Majorana fermion; they can be called massless Majorana fermions. The existence of surface bound state and the linear dispersion of the bound state are experimentally verified by the shear mode impedance measurement. In order to confirm their Majorana property of the bound state the measurement of the magnetic response is essential. The experimental plan, the shear mode impedance measurement under the magnetic field, is proposed and some preliminary results are presented. The experiment is ongoing at Tokyo Tech.

1. はじめに

超流動ヘリウム3は、p波(L=1)の軌道角運動量を 持つクーパー対が凝縮した異方的超流動として、そのバ ルクの振る舞いの理解は確立している¹⁾. 我々はこの超 流動ヘリウム3の表面状態に注目して研究を行ってい る. p波超流動体の中でもB相と呼ばれているBW-state の表面状態が新しい物理の研究対象となっている.表面 状態を探るプローブが見つからなかったが、我々は shear mode で振動する水晶板の共鳴を精密に追いかける ことで、表面状態を捉えることが出来ることを見出し実 験的研究が急に進展した²⁾. さらに,最近の理論の発展 により、p波超流動体の表面束縛状態は、物性物理にお けるトポロジーの概念で統一的に見直すことができるこ と、表面束縛状態の準粒子は反粒子との区別のつかない Majorana fermionであることがわかり、その物性的挙動 に興味が発展している.表題にも掲げたが、現在、B相 の表面束縛状態の磁気的振る舞いについて研究を続けて いる.本報告は、これまでの実験結果のレビューと進行 中の実験についての途中経過報告である.

東京工業大学名誉教授,理学博士

2. 超流動ヘリウム3-Bと表面束縛状態

p波超流動の³He超流動相として,A相,B相がよく 調べられている.また最近、ポーラー相がネマティック アエロジェルという1次元的な空間内で確認されてい る³⁾.A相はフェルミ面の両極でノードをもつ超流動相 であり,ポーラー相は赤道上でギャップが潰れている超 流動相である.一方,B相はp波にも関わらず等方的に ギャップが開いている興味深い相である.この超流動 ³Heが壁に接しているとき,ノードが存在する相では, ノード(ギャップが潰れているところ)が壁近傍に来る ような配置になるため,壁近傍では特別な状態は期待で きない.ところが,B相に壁を導入すると,クーパー対 は壁で対破壊を受け準粒子として散乱される.その際,

$\Delta(-\boldsymbol{k}) = -\Delta(\boldsymbol{k})$

のp波の対称性を保持して散乱される.その結果,壁に 垂直入射する対と壁から反射された対とは打ち消しあ い、単なる壁での対破壊以上に大きく超流動秩序変数は 抑制される.そのことを図示したのがFig.1である⁴⁾. 壁近傍であまり影響を受けていない曲線(若干上昇して いる)が壁に平行に運動する $\Delta_{//}$ 壁近傍で大きく抑制さ れている曲線が壁に垂直に入射する Δ_{\perp} の空間変化を示 している.

²⁰¹⁷年2月8日 受理

^{*}豊田理化学研究所客員フェロー

専門分野:物性物理学(実験),低温物理,量子固体・超流動







Fig.2.³He-Bの壁近傍に形成される表面束縛状態を示す(右図の s=0近傍に局在している). 左図は壁に対して入射し反射する経路を示している.sは粒 子の軌跡を表している.

第2図に表面束縛状態を模式的に表している.図中の sは準粒子の軌道を表している。秩序変数が符号を変え るところで、準粒子の特異な状態が形成される.

3. トポロジカル超流動とバルク・境界対応

超流動³Heがp波の超流動であることがはっきりした ときから,B相には表面束縛状態というユニークな準粒 子状態が存在することが理論的に指摘されていたが⁵⁾, 適当な実験プローブが考えられなかったため実験的には 未踏の領域になっていた.一方,2000年ころから,物 性物理においてtopologyの概念が導入されて,理論的 にtopological物質の表面についての議論が盛んになっ た⁶⁾.

Topologyとは連続変形に対して普遍なある値でもっ て整理していく幾何学であるが、この性質が波数空間で 定義されている秩序変数の波動関数にも定義できること が指摘され、ものの見方が大きく変わった.トポロジカ ル数(v)は離散的な数であるが、その値がゼロで無い場 合の超流動体が壁と接触している場合、壁のトポロジカ ル数はゼロであるから、有限値からゼロに境界でジャン プがおこる.いま超流動³He-Bの場合、バルク状態では 等方的にギャップが開いているので、励起エネルギーに はギャップが存在する.ところがトポロジカル数がジャ ンプする境界では励起エネルギーのギャップは必然的に ゼロになる.超流動体の表面での励起エネルギーはゼロ から連続的に大きくなっていく形になる.

実は、超流動⁵He-Bの表面束縛状態のエネルギーは波 数に線形に比例することがわかっていたが、その現象を トポロジカルな観点から整理すると見通しがとても良く なる.このように界面はバルクの性質を反映した励起状 態をもつことになる.これをトポロジカル物質のバル ク・エッジ対応と呼んでいる.図3に模式図を表す.



Fig.3.トポロジカル物質のバルク・エッジ対応. νはトポロジカル数を表す。ν≠0の物質をトポロジカル物質 と分類する。

超流動³He-Bの秩序変数は*d*(*k*)ベクトルで表される. もっとも簡単な表現を使うと

d(k) = k

となる.フェルミ球においてk方向のギャップの大きさ はkになっている.それを図示したものが図4である. 基底状態においてすべてのkをスキャンしたとき,秩序 変数(波動関数は)はフェルミ球を一周回る(回転数= 1).このようにゼロでないトポロジカル数が定義され る.



Fig.4. 超流動³He-Bにおける*d*(*k*)ベクトルの模式図.

4. 表面束縛状態における Majorana fermion

p波超流動体の表面束縛状態にはもう一つ興味深い性 質がある.それはMajorana fermionとしての性質であ る. Majorana fermionとは、DiracがFermi粒子の相対 論的方程式より、粒子と反粒子の存在を予言した.例え ば、電子に対して陽電子が反粒子である.すべての粒子 には反粒子が存在するが、E. Majoranaはその方程式で の実数解の可能性を指摘し、そういう粒子が存在すると その粒子と反粒子は区別がつかない風変わりな fermion になることを唱えた⁷¹.素粒子の世界でまだ Majorana



Fig.5. Majorana fermionの模式的説明図

fermionは見つかっていないが,超流動³He-Bの表面束 縛状態の準粒子はMajorana fermionになっている. こ の事情を図5で説明する.

図5において,色着き丸が粒子(³He),白抜き丸が反 粒子(ホール),粒子2個の楕円がクーパー対を表して いる.クーパー対の数は無数にあり粒子数は不定であ る.1つのクーパー対とホールから粒子1つ生成される. クーパー対の数は不定なので,粒子と反粒子は等しいこ とになる⁸⁾.一見,この議論はs波の超伝導体でも成り 立ちそうに思われるが,fermionはスピン1/2を有して いるため,s波ではこの議論が成り立たない.

図6ではp波超流動での粒子と反粒子の等価性を示している.s波超伝導でのクーパー対の波動関数が

 $\Delta_0 = \Delta |\uparrow \downarrow - \downarrow \uparrow >$

と反対称になっているのに対し,³He-Bでは

 $\Delta_0 = \Delta_B[k_-|\uparrow\uparrow>+k_z|\uparrow\downarrow>+\downarrow\uparrow>+k_+|\downarrow\downarrow>]$

のように、対称になっている点がポイントである.

このように超流動³He-Bの表面束縛状態の準粒子は Majorana fermionと言う事になる. ただし, エネルギー 分散が波数kに比例しているので, massless fermionに なっている.



Fig.6. スピンを考慮したクーパー対と粒子 (³He),反粒子 (ホール) の同一性.

5.表面束縛状態の実験(これまでの成果) 5.1表面束縛状態の状態密度

長登らは準古典近似により超流動³He-Bの表面束縛状 態の状態密度を数値計算によって求めている(図6)⁹⁾. バルクのギャップ∆以下の低エネルギー領域に状態が広 がっているのが分かる.特徴的なことは壁の荒さに強く 依存していることである.壁に入射する³He準粒子の波 数(Fermi波数)は数Å⁻¹程度なので通常の壁では³He は散漫散乱を受ける.図のパラメータで言えばS=0に 対応する.S=1が鏡面散乱で幾何光学的に反射される理



Fig.7. 表面束縛状態の状態密度.

S=1が鏡面散乱で理想的なケース.S=0は散漫散乱で散乱 される角度は等方的に分布する.矢印はそれぞれのSの場合 の状態密度がゼロになるところを示す.

想的な場合である. S=0の現実的な場合のもう一つの特徴は、 Δ の8割程度のエネルギーで突然状態密度がゼロに落ち、 Δ との間に禁制帯が出来ることである. このストンと落ちる singularity が後に述べる壁のシアーモードのインピーダンスに敏感に反映されて、この状態密度の観測が可能になった.

5.2 シアーモードの音響インピーダンス測定

表面束縛状態の実験的研究は異方的超伝導の分野で先 行していた.超伝導の場合はSTMによって表面束縛状 態の情報を得ることが出来たからである.一方,超流動 ³Heの場合は電荷が存在しないため,測定方法が思いつ かなかった.筆者らは横波の伝播の可能性を追究してい る際に、シアーモードの振動が表面束縛状態を捉えるこ とを見出した¹⁰⁾.振動の横方向の運動量が表面束縛状態 中の準粒子とやり取りされるのである.壁として水晶振 動子のATカットで基本振動数を10 MHzのものを使用 した.ここで振動数の選定がギャップエネルギーΔと同 程度のものにすることが重要である.

最初に見いだされた実験結果を図8に示す.表面束縛 状態の存在しないギャップの開いた場合のインピーダン スは、ギャップ $\Delta(T)$ と横モードの振動エネルギーが以 下のように一致するところ(pair breaking)で急激にゼ ロに移り、それ以下の温度では水晶振動子は反応しなく なる¹¹⁾.

$\hbar\omega = 2\Delta(T_{pb})$

ところが実験結果は、 T_{pb} (pair-breaking) では特に大き な異常は起こらず、 T_{pb} よりも低温の状態密度のsingularityに対応する温度で実部にキンク、虚部にピークが現 れる. さらに絶対零度に向かってだらだらと小さくなっ ていくが、低エネルギー励起が存在していることを示し ている. 横波モードの振動数依存性も理論通りの振る舞 いをしている. このように、これまで測定手段のなかっ



Fig.8. 表面束縛状態を捉えた最初の横波インピーダンスの実部
 (上)と虚部(下).
 左図aが実験結果.右図bは理論の計算結果.破点の直線は

左因aが美映結末、右因Dは理論の計算結末、岐点の巨棘は 状態密度の急激な落ち込み(singularity)エネルギーに対応 している。

た超流動³He-Bの表面束縛状態が,壁の横振動運動量の 交換ということで,捉えることが出来た.

さらに興味深いことに図7における散乱パラメータS を変化させる実験が行われた. ヘリウムには同位体の ⁴Heが存在する. その化学的性質は³Heと全く同じであ るが,違いは質量と統計である. 極低温において少量の ⁴Heを導入すると質量の大きい⁴Heは選択的に壁に吸着 される. 吸着された⁴Heは超流動³Heの転移温度よりも はるかに高い温度で超流動転移する(KT転移). 超流動 転移した薄膜の⁴Heは,その膜厚に応じて壁での³He準 粒子の散乱に対して鏡面度を連続的に上げることができ る. すなわちパラメータSをゼロから1へ実験的に変化 させることができるのである. そのような実験を行った 結果が図9に示されている¹²⁾. Sパラメータをゼロから 1に向けてあげて行くと2つの特徴的な変化がある. ま



Fig.9. 超流動⁴He薄膜1~2層を壁に吸着させることによってSパ ラメータを変化させて得られたインピーダンス.

ずゼロエネルギー近傍の状態密度が小さくなる.2つめ が∆以下のsingularityのエネルギーが上昇することであ る.これらの特徴が横波インピーダンスにどのように反 映されるか興味深いところである.

絶対値はS=0の場合に比べてS=0.2のデータは小さ くなっている. インピーダンスは相転移直前のノーマル ³Heの値で規格化されているから図からは判定できない が,これは超流動⁴He薄膜によって壁との間の相互作用 が有効的に小さくなっていることを示している. さら に,図9の特徴的なことは,ほぼ同じ形を保持しながら S=0.2のデータは全体に高温側へシフトしていることで ある. これは図7のsingularityがSの増加とともに高エ ネルギー側へシフトしていることとコンシステントに なっている.

さらに吸着させる量を増やして⁴He薄膜の厚さを厚く することにより、S→1の漸近形を捉えることができる が、インピーダンスの大きさがどんどん小さくなり、実 験は難しくなる.実際にはS=0.8近くまでの実験を行っ ているが、詳細は参考文献を参照していただきたい¹²⁾. Sが大きくなることの第一の特徴は、ゼロエネルギーの 状態密度が急激にゼロになっていくことである.このゼ ロエネルギーの落ち込みがインピーダンスの谷間として 現れており、S=1の極限で準粒子のエネルギーが理論の 予測通り、波数に線形に依存する形になること強く示唆 している.

6. 表面束縛状態の磁気的性質(Ising spin) 6.1 理論的背景

これまでの横波インピーダンスの実験で,超流動 ³He-Bの表面束縛状態の存在が明らかになり,さらにそ の準粒子のエネルギー分散が線形であることも明らかに なった.しかしながら,Majorana fermionであることの 決定的な実験的証明はまだなされていない.

このような表面束縛状態の実験に刺激されて、その 後、理論的な発展がいくつかなされた。その一つが磁気 的性質に関するものである。粒子と反粒子の区別がつか ないことは、自由度が通常のFermionの半分になってい ることに対応している。そのことはスピン自由度に現 れ、表面束縛状態の準粒子ではS_x, S_y成分が現れず、S_z のみが生きている Ising spinが実現している。そのため に外部磁場との相互作用が異方的になる。例えば、磁場 を壁に平行に印加した場合(垂直方向をz軸にとる)、 S_x, S_y成分が存在しないために、磁場による効果は一切 ない。ところが、磁場を垂直に印加した場合は、通常の ゼーマン項が出現し、それに伴った状態密度の変化が発 生するはずである。

これと関連していると思われるが、表面直近の準粒子の帯磁率が大きく増強されることである¹³⁾.図11に壁





に垂直(z軸方向)に磁場を印加した場合の,z軸方向の 帯磁率の増強の様子がプロットされている.計算は両端 を同じ壁で挟んだ場合のもので,超流動転移直前の常流 動³Heの帯磁率(χ_N)で規格化されている.超流動³He の絶対零度近傍での帯磁率の大きさは $0.3 \chi_N$ であること を考えると約6倍まで増強されている.これとは対照的 に壁に平行に磁場をかけたときの壁に平行方向の帯磁率 は逆に $0.3 \chi_N$ 以下に抑制されている.これらの奇妙な振 る舞いは表面束縛状態の準粒子がMajorana fermion と しての性質を有していることに起因しているからだと考 えられる.

この異方性は表面束縛状態の磁気的性質としては重要 でMajorana fermionとしての決定的実験的証拠になる はずである。一方で、強い磁場をかけてしまうとこの異 方性はなくなってしまうことも指摘されている¹⁴⁾. その 境界の磁場は双極子相互作用で決まり,大きさは30ガ ウス程度と見積もられており、通常の実験としては小さ い双極子磁場よりも小さい磁場下での異方性の確認の実 験は難しそうである.

6.2 磁場下での実験結果

磁場下の表面束縛状態の実験の手始めとして、S=0に おけるゼロエネルギーのギャップがそもそも観測される かどうかを検討する実験を開始した.実験は従来通りの インピーダンス測定を外部磁場下で行う.

図12は100 mTまでの磁場をかけたときの転移点近傍 のインピーダンスの変化を示している¹⁵⁾.磁場は壁に垂 直に印加しているが,理論通りであればいずれの場合も Zeeman gapは開くはずであり,そのことが状態密度に どのように反映されるかが興味あるところである.

実験結果は出始めているが、全てが解析されている訳 ではなく,高温のデータだけ一部解析が進んでいる.そ の結果を図12に示す.ゼロ磁場に比べて形はほとんど 変わらないが,全体に少し低温にシフトしているようで ある.図中の矢印はAB転移を示す.この温度以上では



Fig.12. 磁場を印加したときの横波音響インピーダンス. 磁場は壁に垂直に印加している.100 mTまでのデータが 示されている.図の矢印は各磁場における AB 転移の温度 である.垂直に引かれた実線は、ゼロ磁場におけるΔ*に対 応する温度である.4本のデータは重なりを避けるためにy 軸方向にシフトされている.

A相が実現しており、表面束縛状態は期待できない. (磁場中の実験で困ることは、磁場が大きくなるとA相 が成長してB相が低温に押しやられてしまうことであ る.)図中の縦の実践はゼロ磁場におけるΔ*に対応する 温度である.理論ではこの温度は磁場には依らないと なっている.この図からは明確なことは言えない.

もう一つの特徴的なことは,50 mT以上の磁場で虚部 のインピーダンスのシャープなピークがぼやけているこ とである.これはバルクのギャップΔが図13のように 磁場により変形し、その結果、図7のΔのシャープな ピークがなまったものと考えられる.広島大の理論グ ループが磁場中の表面束縛状態の状態密度の計算を行っ ているところであり、理論と実験との照合が待たれてい る.



Fig.13. B相の等方的ギャップが磁場により変形する様子を模式的 に示している.

6.3 新しいマグネットでの実験準備

200 mTまでの磁場中のインピーダンスの実験を行っ たところ,大きな変化は今のところ見いだされていな い.仮に変化があるとしてもそれは小さいものである可 能性がある.現在は,核断熱消磁用の8Tの超伝導磁石 の下部におかれた9Tの高均一度の超伝導磁石を使って 実験している.実際必要な磁場は100 mTのオーダーで あり,9Tのマグネットは大きすぎる.さらに実験空間 が8Tの断熱消磁用マグネットの下方に位置しているの が,余分な振動を受け精密測定の障害になっている.

そこで,新たに500 mTの超伝導マグネットを購入し, 図14に示すような新しいセットアップで核断熱ステージの上部にサンプルセルを設置して実験を開始した.現 在,実験データを取り始めているところである.



Fig.14. 新しい実験のセットアップ図.

謝 辞

本研究は東工大において現在も行われ,東工大の野村 竜司氏,秋山綱紀氏との共同研究である.また,永井克 彦広島大名誉教授および広島大の理論グループには,実 験の解析等を通して大変お世話になりました.ここに謝 辞を述べたと思います.

参考文献

- D. Vollhardt and P. Wolfle, "The Superfluid Phases of Helium 3", 1990, (London: Taylor and Francis).
- Y. Okuda and R. Nomura, J. Phys. Condens. Matter, 24, (2012) 343201.
- V. V. Dmitriev, A. A. Senin, A. A. Soldatov and A. N. Yudin, *Phys. Rev. Lett.*, **115** (2016) 165304.
- Y. Nagato, S. Higashitani and K. Nagai, *J. Low Temp. Phys.*, 103 (1996) 1.
- L. J. Buchholtz and G. Zwicknag, *Phys. Rev. B*, **23** (1981)
 5788; W. Zhang, J. Kurkijarvi and E. V. Thuneberg, *Phys. Rev. B*, **36** (1987, 1987); W. Zhang, *Phys. Lett. A*, **130** (1988)
 314.
- R. Roy, 2008 arXiv: 0803.2868v1; S. B. Chung and S. C. Zhan, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 235301; A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki and A. W. W. Ludwig, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 195125.
- 7) E. Majorana, Nuovo Cimento, 14 (1937) 171.
- 8) F. Wilczek, Nature Phys., 5 (2009) 614.
- 9) K. Nagai, Y. Nagato, M. Yamamoto and S. Higashitani, J. *Phys. Soc. Japan*, **77** (2008) 111003.
- Y. Aoki, Y. Wada, M. Saitoh, R. Nomura, Y. Okuda, Y. Nagato, M. Yamamoto, S. Higashitani and K. Nagai, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 075301.
- M. Yamamoto, Y. Nagato, S. Higashitani and K. Nagai, J. Low Temp. Phys., 138 (2005) 349.
- S. Murakawa, et al., Phys. Rev. Lett., 103 (2009) 155301;
 S. Murakawa, et al., J. Phys. Soc. Japan, 80 (2011) 013602.
- Y. Nagato, S. Higashitani and K. Nagai, J. Phys. Soc. Japan, 78 (2009) 123603.
- 14) T. Mizushima, M. Sato and K. Machida, *Phys. Rev. Lett.*, 109 (2012) 165301.
- 15) K. Akiyama, M. Wasai, M. Mashino, T. Nakao, S. Murakawa, R. Nomura and Y. Okuda, *J. Phys. Soc. Jpn*, **84** (2015) 065001.
豊田理研スカラー

水素エネルギーを活用した腫瘍内の遺伝子変異 計測システムの開発

松 元 慎 吾*

Development of Detection System of Acquired Mutations in Tumor Using Hydrogen Energy

Shingo MATSUMOTO*

Hyperpolarization is a technique to enhance NMR signal of ¹³C labeled molecules more than 10,000 times which makes it feasible to non-invasively monitor the real time chemical reaction known as a "metabolism" in the body. Here, development of a hyperpolarized ¹³C metabolic MRI system with a novel type of ¹³C hyperpolarizer using parahydrogen, a spin isomer of molecular hydrogen is reported. The ¹³C hyperpolarizer will be used for imaging a distribution of acquired gene mutations in tumors based on a difference in their catalyzing specific metabolic reaction.

1.緒言

日本人の約3割は癌で死亡する。癌は後天的に獲得した遺伝子変異の蓄積により発症する。癌の悪性度や治療応答性は 癌化の要因となった変異の種類に大きく左右されるが、後天的に獲得した遺伝子変異は体内奥深く特定臓器・組織のみに 局在し、その判別には外科的な生検採取を要する。超偏極¹³C核磁気共鳴画像(MRI)は¹³C標識した分子の¹³CNMR 信

号を数万倍に励起することで、その生体 内における代謝反応をリアルタイムに可 視化する最先端技術である(図1)。脳腫 瘍で高頻度に見られるイソクエン酸脱水 素酵素(IDH)の点変異による2-ヒドロ キシグルタル酸の産生のように、癌化の 原因となる遺伝子変異の多くは異常な代 謝変化を伴う。本研究では、a)水素エネ ルギーを活用する新たな超偏極¹³C MRI システムにより、b)腫瘍内の特定の遺伝 子変異を、その特徴的な代謝変化を指標 として非侵襲的に検出する画像診断技 術・装置の開発を行っている。



図1. 超偏極¹³C MRIでは¹³C標識した化合物の代謝速度から、その酵素をコード する遺伝子の発現レベルを非侵襲的に計測する.

2. パラ水素誘起分極型の¹³0 励起装置の開発

超偏極¹³C MRI は、陽電子放出断層撮影 (PET) ような放射線被曝の問題が無く、光学画像では困難な体深部からの情報が得られ、質量分析法のように多数の分子を区別して同時に検出・可視化できる『夢の分子イメージング技術』として 期待されている。しかしながら、現行の超偏極¹³C MRI においては、動的核偏極(電子と核の二重共鳴法、DNP 法) にて¹³C 核スピンを励起している。3 T 以上の超電導磁石と約1K の超低温におけるマイクロ波照射を要する DNP 型の¹³C 核励起装置の臨床導入コストは3-5億円にも及び、この新技術の一般病院への普及の大きな妨げとなっている。

化学分野で 1980 年代より知られる、水素分子の核スピン異性体であるパラ水素を多重結合に付加することで¹³C 核スピンに超偏極を誘導するパラ水素誘起分極法(ParaHydrogen Induced Polarization)は、低磁場(数mT)・室温で行える。

²⁰¹⁷年3月9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磁気共鳴工学研究室

もし超偏極¹³C MRI 代謝イメージングに応用できれば、臨床の初期費用 は約10分の1にまで抑制され、MRI 前室に容易に設置できるため施設 改造も不要となる。超偏極¹³C MRI への応用を目指したパラ水素誘起分 極型の¹³C 励起装置はこれまでにもいくつか報告されているが、得られ る核偏極の程度(MRI 感度に比例)は現行 DNP 型の半分以下に留まり、 代謝イメージングへの実用に至っていない。本研究では、量子統計力学 シミュレーションにより励起条件を最適化することで、DNP 法と同程度 の核偏極を達成できる計算結果を得ている。この量子統計力学シミュレ ーションが示す最適条件を実現するためには、水素付加反応や10 nT レ ベルの微弱磁場の掃引をミリ秒単位で正確に制御することが必要であり、 全コンピュータ制御のパラ水素誘起分極型¹³C 励起装置の開発を行って いる。現在、パラ水素変換器と¹³C 励起装置の基本骨格が完成し(図2)、 励起条件の最適化を行っている。



図2. 開発中のパラ水素誘起分極型¹³C励起装置

3. 超偏極¹³C MRIによる特定遺伝子の発現レベルの可視化

超偏極¹³C MRI では、¹³C 標識した特定の化合物の生体内代謝をリアルタイムに追跡することで、その代謝反応を触媒 する酵素の活性、即ちその酵素をコードする遺伝子の発現レベルを非侵襲的に可視化することが可能である。乳酸脱水素 酵素 A (LDH-A) は低酸素状態において遺伝子発現が誘導される酵素であり、癌の悪性度や放射線治療への応答性との 高い相関性が知られている。そこで、治療応答性の異なる3種類のヒト由来膵管癌モデルにおいて、¹³C 標識ピルビン酸 の超偏極¹³C MRI 撮像を行った。代謝イメージングから算出した LDH-A の発現レベルは、免疫ブロットにより定量した LDH-A のタンパク量と良く一致することが確認された(論文執筆中)。



図3. 治療応答性の異なる3種のヒト由来膵管癌モデルにおいて、超偏極¹³C MRIから求めた1dh-A遺伝子の発現レベル(a)は、 免疫ブロットの結果(b)と良く一致することを示した。

4. 結言

超偏極¹³C MRI による代謝イメージングは、その有用性から急速に研究開発が進められ、2006 年の最初の動物実験にお ける成功からわずか6年後には臨床応用が始まっている。しかしながら、日本国内においては数億円に上る初期導入コス トが問題となり、未だ臨床応用は計画されていない。本研究が実現すれば、臨床初期費用は10分の1に抑制され、一般 病院への普及に大きく貢献するものと考える。

- (1) Saito K, Matsumoto S, Takakusagi Y, et al. Clin Cancer Res 2015; 21:5073-81.
- (2) Matsumoto S, Saito K, Takakusagi Y, et al. Antioxid Redox Signal 2014; 21:1145-55.
- (3) Sourbier C, Ricketts CJ, <u>Matsumoto S</u>, et al. *Cancer Cell* 2014; 26:840-50.
- (4) Wojtkowiak JW, Cornnell HC, <u>Matsumoto S</u>, et al. **Cancer Metab** 2015; 3(1):2
- (5) Matsuo M, Matsumoto S, Mitchell JB, et al. Semin Radiat Oncol 2014; 24(3):210-7
- (6) <u>Matsumoto S</u>, Saito K, Yasui H, et al. *Magn Reson Med* 2013; 69(5):1443-50

ヨクトリットル溶液セル制御法の開発

山 崎 憲 慈*

Development of method to control of volume in yocto-litter liquid cells

Kenji YAMAZAKI*

In the TEM observation, 2D graphene support has contributed for atomic resolution imaging of target specimen due to atomically thin, chemically inert, consist of light atoms and possesses a completely ordered structure. Recently, "Graphene liquid cells" has been attracted to develop of resolution of TEM observation in liquid. It can capture liquid water sandwiched by two single-layer graphene films. Typically, small sandwiched droplets as small as 100–300 nm in size are observed by TEM. It has needed the method to control the sizes and shapes. To achieve the size and shape control, we proposed the technique that uses the reaction between graphene and hydrogen catalyzed by metal nanoparticles. Here we demonstrate the fabrication of graphene liquid cells and the simple method to fabricate the dispersed Pt single atoms supported by the graphene films.

1. はじめに

グラフェンは炭素原子のsp2結合で構成される完全な二次元物質として知られる材料である。原子一層で安定に存在 出来るグラフェンは、透過型電子顕微鏡(TEM)観察におけるサポート材料として有用であるが、最近、水溶液を含 んだ系でのグラフェンの活用も注目を浴びている¹。溶液セルを用いたTEM観察はすでに行われており、各電子顕微鏡 メーカーから専用のホルダーも販売されている。しかしながらよく知られた隔膜材料であるSiNの場合隔膜の厚さは10 nm以上あり、最新のTEM溶液ホルダーでも溶液を保持する隔膜は数nm程度の厚さがあり観察ターゲット分解能低下 の大きな要因となっている。原子1層のセル隔膜は理想的な材料であるが、容量、形状の制御は全く実現できていない。 グラフェンを用いた極微小溶液セルのナノ加工手法を提案し、グラフェンセルの空間制御技術を開拓することを目的と した。ガス雰囲気中でのグラフェンの加工技術は多数報告されており、特に高温、還元雰囲気下での加工はエッジ制御 が可能であり、グラフェンへの損傷が少ない。本申請課題においても還元作用を用いて加工することを狙うが、水溶液 を含んだグラフェンセルは内部に生体分子を閉じ込めて利用することが期待されているため、高温環境下での加工は望 ましくない。そこで水溶液を含むグラフェンの加工手法としてグラフェンに閉じ込められた水分子を積極的に活用し、 熱処理が不要なグラフェンの溶液中でのナノ加工手法を開拓する。水分子に電子線を照射すると、還元作用のある水和 電子が生成される。この水和電子を活用することにより、溶液中でグラフェンの加工を実現可能ではないかと考えた。 ナノ加工をするために必要な要素技術はグラフェン液体セルの作成手法の開発と加工に用いる金属微粒子の極微細化で ある。液体セルの作成手法は様々な手法を検討した結果、PMMAを使用しない直接転写法を2回繰り返すことにより作

製可能なことがわかった。また金属微粒子の極微細化に関 してはプラズマスパッタリング装置によってグラフェン表 面に金属単原子の分散体を形成することに成功した。下記 にその詳細を示す。

2. グラフェン液体セルの作製、評価

本研究ではTEMグリッド表面に2回グラフェンを転写す ることでグラフェン液体セルの作製を行った。グラフェン 専用に開発した化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)装置により、厚さ25 mの銅箔上にグラフェンを成



Fig.1 グラフェンセル作成前後の回折パターン
(a) 作成前 (b) 作成後

北海道大学大学院工学研究院応用物理学部門

長させた。炭素源としてアルゴン希釈メタンガスを使用し、成長温度は 1000℃で行った。グラフェンの多層化を防ぐために、成長レシピの工夫およ び銅箔の裏面を硫酸と過酸化水素水の混合水溶液に浸漬することにより、裏 面に成長したグラフェンの除去を行った。その後銅箔を過硫酸アンモニウム 水溶液によって溶解し、TEMグリッドに転写することでFree-standingのグ ラフェンナノサポートを作製した。転写を2回繰り返すことで、2枚のグラ フェンによるサンドイッチ構造を作製し、TEM(加速電圧80 kV, JEM-2000FX,日本電子)の実像および回折パターンにより構造を同定した。Fig.1 にグラフェンを1回目と2回目の転写を行った後の回折パターンを示す。2回 目のグラフェン転写後、同一箇所の回折パターンを比較すると1回目に転写さ れたグラフェンの回折パターンを維持したまま、2回目に転写されたグラフェ



Fig.2 グラフェン液体セルのTEM像

ンのスポットが新たに現れており、回折スポットの強度を解析すると、2枚のグラフェンは互いに14.5度傾いた単層グ ラフェンからなることがわかった。更に実像も考慮することにより2枚が積層したサンドイッチ構造をしていることが 明らかとなった。作製したグラフェンセルの実像をFig. 2に示す。このようなサンドイッチ構造は観察領域の85%で 確認された。さらに、TEM観察中の電子線照射によってセル形状が変形する現象も確認され、電子線によるセルのマ ニュピレーションの可能性が示唆された。

3. 金属原子の単原子分散

単原子状態の金属元素は、触媒の分野では省資源化を達成するための次世代触媒材料として注目され始めており、 "単原子触媒"と呼ばれている^{2,3}。しかし、固体表面に形成した単原子は活発に拡散し、互いに凝集しやすく、単原子 状態の維持が難しいことが知られており、均一な単原子の分散体を得る事は容易ではない。これまでに、原子堆積法

(ALD) および蒸発法による単原子分散体が報告されているが、特殊な方法で あり、適用出来る範囲は限定されている⁴。我々は、固体表面から単原子を弾 き出し、弾き出された単原子同士が集まってナノ粒子を形成することなく、 単原子のまま飛来させることができるスパッタリング方法、およびグラフェ ン上に孤立した単原子の分散体を得ることに成功した(特許出願済み)。その 後、改良した薄膜用スパッタ装置によって、陽極にTEM グリッドを配置し、 Ptターゲットをプラズマスパッタリングした。Fig. 3にSTEM 観察結果の例 を示す(80kV、Titan Cubed G2 60-300)。コントラストの明るい輝点は、 サイズおよびEDXの解析からPt原子であることが特定され、異なるPt原子 間の最近接距離を測定したところ、ほとんどのPt原子は結晶中の原子間距離 よりも大きく、互いに相互作用の無い単原子としてグラフェン上に分散して いることが明らかになった。さらに、スパッタ時間を調整することで異なる サイズのナノ粒子が形成可能であることを確認した。



Fig. 3 グラフェン表面に分散したPt単原子 のSTEM実像

References

- [1] Q. Chen, et al., Nano Lett., 13 (2013) 4556.
- [2] M. Flytzani-Stephanopoulos, et al., Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 3 (2012) 545-574.
- [3] X. Yang, et al., Acc. Chem. Res., 46, 1740-1748, 2013.
- [4] T. Meurig and H. Kenneth, Energy Environ. Sci., 9, 687-708, 2016.

3次元アミロイド構造体を利用した 免疫測定チップの開発

寿* 真栄城 正

Development of Immunoassay Chip Using 3D Amyloid-Based Structures

Masatoshi MAEKI*

Amyloid fibrils have attracted attention as one of the new nanobiomaterials. The amyloid fibrils show great features for biomaterial-based applications such as self-assembly, high thermal stability, and high Young's modulus. However, the growth control of the amyloid fibrils is not well understood in detail. In this study, we demonstrated the methodology for growth control of the amyloid fibrils using a microfluidic device. The 3D amyloid-based structures were applied to a support for immobilization of enzyme. The enzyme immobilized 3D amyloid-based structures enabled the effective reaction compared with the free enzymes.

1. はじめに

アミロイドは、比較的温和な条件下で自己組織的に形成される繊維状のタンパク質凝集体である(1)。アミロイドは水 に不溶であり、体内の組織などに沈着するアミロイドーシスという疾患を引き起こす。アミロイドーシスによって、アミ ロイドが沈着した臓器は、機能低下や機能不全が生じ、我が国では特定疾患に指定されている。一方で、アミロイドは高 い熱安定性、ヤング率(剛直性)、および、自己組織的に形成するという特徴を示し、近年では新たなナノバイオ材料と して世界的に注目されている^(2,3)。しかし、アミロイドの形成過程は不明な点が多く、アミロイドの凝集過程や成長過程 を精密に制御することは難しい。また、アミロイドは水に不溶である性質から取り扱いが難しく、調製中にタンパク質が ゲル化するなどの課題もある。

マイクロ化学分析チップは、半導体微細加工技術によって、ガラスなどの基板上に幅数百μmの流路を加工した化学反応 装置である。1 枚のチップに混合や分離、測定などの分析に必要な様々な機能を集積化することができる。また、従来の マイクロプレートでの酵素免疫測定法(ELISA)などの不均一反応系と比較して、サンプルに対する固相の比(S/V比: 比表面積)が大きくなる。そのため、ELISAのような不均一免疫測定系などにおいて効率的な反応が可能となる⁽⁴⁾。そこ で、本研究ではアミロイド構造体を足場とした免疫測定マイクロチップの開発を目的として研究を行った(図1)。その ために、マイクロ流路によるアミロイド構造体の伸長制御法を確立した。さらに、アミロイド構造体を足場とした反応系 の原理検証のために、マイクロ流路に構築したアミロイド構造体に酵素を固定化して、反応効率などの評価を行った。

2. 実験方法

一般的なフォトリソグラフィによ ってマイクロ流路の鋳型となる基板 を作製した。次に、作製した鋳型基 板にポリマーを注ぎ、熱硬化後に鋳 型から離型した。マイクロ流路パタ ーンが転写されているポリマー基板 とガラス基板を不可逆的に接着して、 マイクロチップを作製した。



タンパク質分子 アミロイド繊維形成 酵素・抗体の固定化



 アミロイド繊維の凝集過程をマイクロ流路によって制御 ・作製したアミロイド構造体に酵素などを固定化して高機能化

図1.マイクロ流路によるアミロイド構造体の伸長制御と機能化

アミロイド繊維作製には、すでにアミロイド繊維を形成することが分かっているモデルタンパク質を用いた。アミロイ

²⁰¹⁷年3月12日受理

豊田理研スカラ-

北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

ド繊維の形成確認には、アミロイド繊維と特異的に結合する蛍光色素である チオフラビンTを用いた。まず、モデルタンパク質をマイクロ流路の基板表面 に固定化・アミロイド形成を行った。モデルタンパク質の流路への送液にはシ リンジポンプを用いた。アミロイド繊維の伸長過程は、蛍光顕微鏡によって経 時的に観測した。アミロイド繊維が十分に伸長して、マイクロ流路に3次元の 構造体が構築していることを確認後、3次元構造体に酵素の固定化を行った。 作製した酵素固定化チップは、固定化した酵素と特異的に反応する基質の分解 量によって評価した。

3. 結果·考察

まず、モデルタンパク質のアミロイド形成条件をマイクロチューブ中で確認 した。その結果、酸性条件かつ加温することで、アミロイド繊維が形成するこ とが分かった。また、実験開始から20時間以上経過すると、溶液の蛍光強度が 急激に上昇した。一方で、さらに長時間反応させ続けると、溶液の粘度が増加 して、最終的にはゲル化した。溶液の粘度が高いため、マイクロチューブ中で 形成したアミロイド繊維を回収することは困難であった。

次に、マイクロチップでアミロイド構造体の構築を行った。図2にマイクロ 流路におけるアミロイド繊維の伸長過程を示す。実験開始から3時間後までは、 マイクロチューブの場合と同様に、ほぼアミロイド繊維の形成は確認できなか った。しかし、さらにモデルタンパク質を導入すると流路の蛍光強度が上昇し、 24 時間後には流路全域に渡ってアミロイド繊維が伸長していることが確認さ

れた。溶液のゲル化やアミロイド繊維の溶出はなく、アミロイド繊 維は流路に3次元的に伸長・成長していた。このとき、導入するモ デルタンパク質の濃度が高いほど、アミロイド繊維の伸長速度が迅 速であった。

さらに、アミロイド構造体への酵素の固定化を試みた。酵素固定化 の前に、3次元アミロイド構造体を構築した流路を十分に緩衝液で 洗浄した。アミロイド構造体が足場として機能しているかを確認す るために、アミロイド繊維の伸長具合を変えたマイクロチップを作 製した。それぞれのチップに同じ濃度・量の酵素溶液を導入して、 酵素の固定化を行った。その結果、アミロイド繊維の伸長が進んで いるチップほど、酵素反応の効率が高かった。したがって、アミロ イド繊維が多いほど酵素が多く固定化されていると考えられる。ま

た、固定化する酵素は、構築したアミロイド構造体によって、変性・ 失活しないことが分かった。図3に酵素反応の基質依存性を示す。基質濃度が増加するにつれて、反応速度が上昇するこ とが確認された。また、このときの反応速度は、ミカエリス・メンテン式に良くフィットした。これらの結果から、アミ ロイド構造体が不均一反応系の足場として十分に機能することが明らかとなった。

4. おわりに

本研究では、マイクロ流路を用いたアミロイド繊維の伸長制御法を確立した。また、作製した3次元アミロイド構造体 が不均一反応系の足場として機能することが明らかとなった。今後は、免疫反応など他の不均一反応系への応用を行う予 定である。

REFERENCES

(1) C. M. Dobson, Trendz Biochem. Sci., 24, 329-332, (1999).

(2) C. M. Rufo, Y. S. Moroz, O. V. Moroz, J. S. Tyler, T. A. Smith, X. Hu, W. F. DeGrado, I. V. Korendovych, Nat. Chem., **6**, 303–309, (2014).

(3) T. P. J. Knowles, M. J. Buehler, *Nature Nanotechnol.*, **6**, 469-479, (2011).

(4) M. Ikami, A. Kawakami, M. Kakuta, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, Lab Chip, 10, 3335-3340, (2010).



3時間後



図3.酵素反応の基質濃度依存性

6時間後



無機半導体ナノ粒子と有機リガンドとの複合体を 利用した励起共鳴状態に基づく新規光学材料開発

越 水 正 典*

Development of novel optical materials based on excitation resonance between inorganic semiconductor nanocrystals and organic ligand molecules

Masanori KOSHIMIZU*

Peculiar optical properties have theoretically been anticipated for resonant excited states between organic and inorganic systems. In this study, we aimed at realizing such resonance state at the interface between inorganic semiconductor nanocrystals and organic ligands. We synthesized such organic–inorganic hybrid systems as ZnSe/CdSe nanocrystals and 2-aminoanthracene (AAn) and 2-aminoacridine (AAc). In both cases, we found characteristic luminescence properties in the hybrids, which can be attributed to the excitation resonance state between the organic ligands and the inorganic semiconductor nanocrystals.

1. 本研究の目的

有機-無機複合体において、ワニエ励起子とフレンケル励起子の共鳴により新たな励起子の特性が発現しうると予見されている.この励起子は、ワニエ励起子由来の非線形感受性とフレンケル励起子由来の大きな振動子強度とを併せ持つものと予想される.この励起子の形成には、無機部分と有機部分の励起子エネルギー準位が等しく、両励起子が近接してい

ることが求められる.本研究では,無機材料に ZnSe/CdSe コアシェル型ナノ 粒子を,有機材料にπ共役系分子を用い,ナノ粒子の周囲を有機分子で被覆 させた有機-無機複合体を構築した. 有機分子に 2-アミノアントラセン (AAn),あるいは 2-アミノアクリジン (AAc)を用いてそれぞれ複合体を 構築し,その光学特性評価を行った結果について報告する.本研究で取り扱 った無機材料系では,コアとなる ZnSe よりも小さなバンドギャップエネル ギーを有する CdSe シェル層で ZnSe 周囲を被覆するため,ZnSe/CdSe ナノ 粒子の発光ピーク波長は,CdSe シェル層の厚みで制御可能である.我々は, 新たな励起子の形成に向けた励起共鳴状態実現を企図し,ZnSe/CdSe ナノ粒 子の発光ピーク波長を,AAn 及び AAc の発光ピーク波長である 468 nm 及 び 481 nm にそれぞれ近接させた有機-無機複合体 (ZnSe/CdSe-AAn 及び ZnSe/CdSe-AAc)を合成し,その光学特性評価を行った.



図1. ZnSe/CdSe481-AAn 複合体の蛍光スペクトル

2. 実験方法

481 nm に発光ピーク波長を有する ZnSe/CdSe ナノ粒子オクタデセン溶液 (ZnSe/CdSe481) 1 mL に, 0.1 mM の AAn クロロホルム溶液を滴下し, 混 合溶液を作製した. この溶液を 50°C に加熱したオイルバス中で約 30 分攪 拌し, ZnSe/CdSe481-AAn を得た. また, 468 nm に発光ピーク波長を有する ZnSe/CdSe ナノ粒子オクタデセン溶液 (ZnSe/CdSe468) 1 mL に, 0.1 mM の AAc トルエン溶液を滴下し, 混合溶液を作製した. この溶液を 60°C に加熱 したオイルバス中で約 24 時間攪拌し, ZnSe/CdSe-AAc を得た. 得られた各 複合体の吸収・励起・蛍光スペクトルと蛍光減衰曲線を測定し, 光学特性評 価を行った.



図2. ZnSe/CdSe481-AAn 複合体の蛍光減衰曲線

²⁰¹⁷年2月23日 受理 *豊田理研スカラー 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻

3. 結果と考察

●ZnSe/CdSe481-AAnの結果と考察

図1に、ZnSe/CdSe481-AAn 複合体の蛍光スペクトル を示す. AAn の滴下に伴って 20 nm 程度の発光ピークの 長波長シフトが観測された.図2に481 nm を検出波長と して測定した蛍光減衰曲線を,表1に2成分を仮定した フィッティング結果を示す.長寿命成分の減衰時定数は AAn の滴下に伴い減少し、同時にその相対強度は増加傾 向にあった.以上の観測結果より,発光波長ピークの長 波長シフトについて考えられうるメカニズムについて考 察する. 仮に長波長シフトが発光の複合体溶液内部での 自己吸収によるものとすると、その発光の再吸収によっ て減衰時定数は大きくなるはずである.加えて、仮に AAn から ZnSe/CdSe481 へのエネルギー移動が生じてい るとすると、AAnの滴下に関わらずその減衰挙動は ZnSe/CdSe481 に類似するはずである.しかし、実際に得 られた観測結果では AAn の滴下に従って減衰時定数は ZnSe/CdSe468 よりも減少していた.従って、長波長シフ トと減衰時定数の減少の要因は、上述のシンプルな減少 では説明できない.過去の理論研究において、ワニエ励 起子とフレンケル励起子の共鳴による励起準位の分裂が 予見されている[1]. 当該観測結果は,励起準位の分裂に 関連する新たな励起状態の形成もしくは新たな緩和過程 の形成によるものだと推察できる.

●ZnSe/CdSe468-AAcの結果と考察

当該系では, AAc を 0.002 µmol 滴下した試料におい て、2次元ストリークカメラを用いてピコ秒領域の光学 特性を評価した. 図3に, 励起波長400 nm における ZnSe/CdSe468-AAcの2次元ストリーク画像を示す.励 起直後の時間領域を領域1,励起から数十ピコ秒後の時 間領域を領域2とした.その2つの時間領域における蛍 光スペクトルを図4に示す. 有機部分及び無機部分単体 ではどちらも 468 nm に発光ピークを持つにも関わら ず,領域1では455,470 nm に発光ピークが観測され た. その後数十ピコ秒後の領域2では455 nm のピーク は消失した.この分裂した2つの波長領域(I,II)にお ける蛍光減衰曲線を図5に示す.2成分を仮定してフィ ッティングを行ったところ、どちらの波長領域もわずか 数ピコ秒という非常に高速な減衰成分が含まれているこ とが明らかになった.以上の観測結果より、励起直後に おいてのみ,理論的に予見されている(1)異種励起子間の 共鳴による強い相互作用で、励起準位が分裂し、高速な 輻射再結合過程が形成されたと考えられる.455 nmの 準位の消失は,振動緩和によって励起後わずか数+ピコ 秒で無輻射的に消滅したと解釈できる.

REFERENCE

(1) V. M. Agranovich, et al., J. Phys.: Condens. Matter, 10 (1998) 9369.

表1. 蛍光減衰曲線のフィッティング結果

	481 nmでの比較(検出波長:481 nm)				
AAn添加量 [µmol]	短寿命成分		長寿命	ov	
	減衰時定数	相対強度	減衰時定数	相対強度	[Q1]
	[ns]	[%]	[ns]	[%]	[70]
0.04	11.4	66.4	56.0	33.6	3
0.08	10.9	72.2	46.1	27.3	8
0.16	11.0	78.2	37.9	21.8	10
0.24	9.6	67.9	27.3	32.1	10
ZnSe/CdSe481	5.3	26.5	44.4	73.5	1
AAn	10.0	81.1	18.3	18.9	94



図3. ピコ秒領域におけるZnSe/CdSe468-AAc 複合体の2次元ストリー ク画像





図5. 波長領域 I, IIにおける蛍光減衰曲線とそのフィッティング結果

酸化物半導体プラズモニックマテリアルの 材料設計と機能制御

松井裕章*

Structural designs and function control in plasmonic materials based on oxide semiconductors

Hiroaki MATSUI*

This report describes infrared plasmonic responses in three-dimensional (3D) assembled films of In_2O_3 :Sn nanoparticles (NPs). The introduction of surface modifications to NPs can facilitate the production of electric-field interactions between NPs. In particular, the electric-field interactions along the in-plane and out-of-plane directions in the 3D assembled NP films allow for resonant splitting of plasmon excitations to the quadrupole and dipole modes, thereby realizing selective high reflections in the near- and mid-infrared range, respectively. The origins of these plasmonic properties were revealed from electric-field distributions calculated by electrodynamic simulations that agreed well with experimental results. The interparticle gaps and their derived plasmon couplings play an important role in producing high reflective performances in assembled NP films.

1. はじめに

近年、省エネルギー社会の実現に向けて、熱線遮蔽 技術が注視されている。特に、近赤外光(熱線)を遮 断することで、室温上昇を効果的に抑制し、節電・エ ネルギー対策に寄与し、地球温暖化防止に貢献できる。 故に、近赤外光を選択的に反射可能な遮熱技術の開発 が要求される。本研究では、安価・低環境負荷な透明 酸化物半導体ナノ粒子を基盤としたプラズモニックマ テリアルを用い、近赤外域で選択的に高反射性能を示 す新規な遮熱シートを開発する。特に、ナノ粒子表面 上に励起される局在した電子のコヒーレントな集団運 動は、ナノ粒子表面に強い電場増強を誘起し、近赤外 域で強いプラズモン共鳴を引き起こす。更に、ナノ粒 子間ギャップにおける強い近接場効果が赤外域で高い 反射性能の実現に向けて重要な因子となる。故に、本 研究では、酸化物半導体 (Sn-doped In₂O₃: ITO) ナノ 粒子に着目して、物質の構造設計に基づいて赤外域に おける光学応答を制御する。



図1. (a) 3 次元的に制御された ITO ナノ粒子薄膜における赤外反射特性。挿入時はナノ粒子薄膜の断面 SEM 像。(b) 3 次元電磁界 FDTD シミ ュレータで計算された ITO ナノ粒子薄膜における赤外反射特性。挿入 図は、計算時に用いた六方細密構造のモデル図。

実験及び結果

ITO ナノ粒子は、脂肪酸からなる有機金属中間体を利用して合成された。不活性雰囲気下において、In(OCOC_nH_{2n+2})₃と Sn(OCOC_nH_{2n+2})₄の金属錯体を、350℃で加熱し原料を溶かし、青色溶液に呈色するまで反応をさせる。その後、エタノール を注入しナノ粒子を沈殿させて生成させる。更に、エタノール洗浄を繰り返してナノ粒子溶液を高純度化させ、ITO ナノ 粒子を得た。ITO ナノ粒子薄膜は、スピンコーティングを用いて作製した。コーティング条件として、2000 rpm で 30 秒 間行い、溶媒を飛ばすために 150℃で熱処理を行った。図 1 (a) に、作製された ITO ナノ粒子シートの光学特性(反射率) を示す。層厚を 22 nm から 216 nm まで変化させた場合、反射率は徐々に増大し、55%の高い反射率を示した。 高い反射率の起源を明らかにするために、有限差分時間領域(Finite-difference time-domain: FDTD)法を用いた 3 次元電磁界計算を行った。スピンコーティング法は、六方細密構造(HCP構造)のようにナノ粒子が空間配列する。故に、 ITOナノ粒子を3次元的なHCP構造を採用した(図1bの挿入図)。実際のナノ粒子薄膜の断面は、走査電子顕微鏡から、 ナノ粒子が密に充填されている(図1aの挿入図)。粒子径及び粒子間距離を実験結果に基づいて、それぞれ20nmに設定 した。更に、ITOナノ粒子の誘電関数はバルク(薄膜)の数値を用い、一方、ナノ粒子間の媒質の誘電関数は、有機リガ ンド分子の数値を適用した。図1bに、3次元FDTDの計算結果を示す。理論的に得られた透過及び反射スペクトルは実験 結果と概ね一致し、HCP構造を仮定したナノ粒子シートの計算結果の妥当性を示唆する。実験的及び理論的結果から、ナ ノ粒子間がナノスケールで空間的に分離することが、高い反射率を実現するための重要な構造因子となる。



図2. (a) ITO ナノ粒子シートの FDTD 計算に基づく反射スペクトルと粒子間距離の依存性。(b) 反射ピークと粒子間 の相関。(c)は、ナノ粒子シート内の電磁界分布のイメージング像。

ナノ粒子の空間分離が光学応答に寄与する原因を明らかにするために、ナノ粒子間の距離と反射性能の相関について3 次元 FDTD 計算を用いて検討した(図 2a 及び図 2b)。ナノ粒子間距離が減少すると反射率は急激に増大する。また、反射 スペクトルの peak-I と peak-II は、粒子間距離の依存性が大きく異なる。Peak-I の波長位置は、粒子間距離に大きく依 存性しない一方、peak-II は、粒子間距離が減少すると、長波長側に赤方シフトする。更に、3次元電磁界イメージング 像から、peak-I の電磁界分布は3次元的(x, y及び 2)に広がっているのに対して、peak-II は、x方向のみしか電磁界 増強度が見られない(図 2c)。上記の結果から、peak-I と peak-II の電磁界相互作用のメカニズムは、それぞれ四重極子 及び双極子モード励起に依る。従って、近赤外域の高い反射性能は、ITO ナノ粒子シート内の粒子間の四重極子モード励 起に由来する光学応答が重要な役割を果たす。つまり、ナノ粒子間が互いに近接すると、それぞれのナノ粒子における表 面プラズモン場が光学相互作用を生じ、2 種類のプラズン共鳴励起(四重極子及び双極子モード)を発現した。本研究に おける ITO ナノ粒子シートからの高い反射特性は、プラズモン共鳴の高次モード励起が重要な役割を果たすと示唆される。 更なる高い反射性能の実現に向けて、高次なプラズモン共鳴を強く励起するナノ粒子配列を設計・制御する必要があるこ とを本課題から見出した。

3. まとめ

本研究において、近赤外域で高い反射性能を有する ITO ナノ粒子薄膜を表面プラズモン技術を用いて実現した。作製さ れた ITO ナノ粒子薄膜は高い反射性能を有し、それは 3 次元電磁界計算により再現され、ナノ粒子の 3 次元的な空間配列 が重要な役割を果たすことを見出した。特に、高次のプラズモン共鳴が近赤外域の反射性能を決定する重要な光学特性で あることを実験と理論の観点から実証した。今後、本研究成果に基づいて、近赤外域で高い反射性能を示すナノ粒子の空 間配列制御を詳細に検討していく。

- H. Matsui, W. Badalawa, T. Hasebe, S. Furuta, W. Nomura, T. Yatsui, M. Ohtsu and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 105, 041903 (2014).
- (2) H. Matsui, S. Furuta and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 104, 211903 (2014).
- (3) H. Matsui, S. Furuta, T. Hasebe and H. Tabata, ACS Appl. Mater. Inter. 8, 11749 (2016).

ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池の開発と材料探索

百瀬 健*

Development of organic photovoltaics consisting of nano-scale ordered bulk heterojunction structure

Takeshi MOMOSE*

This research features temperature-driven supercritical fluid deposition (TSFD), a novel deposition process that is capable of fabricating a highly efficient structure for organic photovoltaics. Deposition of anthracene was successful, however, it seemed more practical to use a solute with lower solubility and thus slower growth rate than anthracene to fabricate ultra-thin films with favorable electric properties by controlled nucleation. For this purpose, tetracene was chosen as the model solute due to its similar chemical structure, from which similar growth and solubility behavior could be expected. In this research, tetracene were deposited by TSFD to study the growth behavior in order to gain a systematic understanding of the deposition mechanism.

1. 背景と目的

地球規模のエネルギー問題が深刻化する中,軽量でフレキシブルな有機薄膜太陽電池 (OPV: Organic Photovoltaics) が注目されている. 有機薄膜太陽電池は軽量で折り曲げ可能な柔軟性を持つ一方, 無機太陽電池と比べてエネルギー変換 効率が低い点が課題となっている. OPV の動作原理は、光照射により生じた励起子を p - n 界面で電子と正孔に分離し、各 電極へ輸送するものである. 材料開発は数十年間継続的に行われている一方で, 構造は 20 年前に平面積層構造から p 型・ n 型のナノ粒子を積み上げるバルクヘテロ構造へ移行して以来発展していない.しかし、本構造は大きな光吸収面積(p/n 接合界面面積)を担保できる一方で、電極に接触していないドメインからは電荷を取りだせず電荷輸送にとって最適な構 造と言い難い.そのため, p型・n型半導体が櫛歯型にかみ合った Ordered Bulk Heterojunction (OBHJ) が理想とされて いる.この OBHJ 構造のエネルギー変換効率を最大化するには、励起子の拡散長から考えると数十 nm 間隔かつ高アスペク ト比の櫛歯構造が必要であり、微細溝へ有機半導体を充填する技術が求められる.しかし、現在主流のスピンコート法等 では、そのようなシビアな構造への埋め込みができていない[1].そのため我々は新しい埋め込み手法として超臨界流体を 用いた高アスペクト比構造への有機分子充填技術(Temperature-driven Supercritical Fluid Deposition; TSFD)を独自 に開発し有機薄膜太陽電池への応用を提案してきた. TSFD を利用しトレンチ状シリコン基板に対し有機半導体分子を充 填し, 櫛歯型の有機/無機ハイブリッド太陽電池を作製し変換効率を測定することが現在の目標である. 既にモデル物質に アントラセンを用いて検討を重ね、高い充填能を確認しているが[2]、将来のナノトレンチ埋め込みを実現するには、ま ず極薄な連続膜を3次元構造に均一に堆積し、さらに成長させる必要がある.これまで使用してきたアントラセンは成長 速度が速く、ナノスケールでの挙動を適切に解析・制御することが難しく材料の変更が求められる.そこで、これまでの 知見が活用できるアセン系材料の中で,溶解度が低く成長速度が小さいため極薄膜形成に向いているテトラセンに製膜物 質を変更し,成長メカニズムの解析を通じて極薄連続膜の形成を目指した.特に,本系は複数の結晶多形が存在するため, 原料の過飽和度を中心に結晶形に与える影響について調べた. さらに、得られた知見から成長途中で過飽和度を変更する 二段階成長が有効と分かり,併せて検討した.

2. 実験方法

本研究では、原料を含む容器を高温に保持し、超臨界流体を流通 させ飽和溶体とし、低温の基板へ供給することで、基板近傍の温度 勾配による溶解度変化から過飽和状態を促し、原料を析出させた.



2017年3月29日 受理 *豊田理研スカラー 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

図 1. TSFD装置図

原料溶解温度と圧力は,先行研究[2]で構築したテトラセンの溶解度データをもとに目的の過飽和度となるように調節し, 基板温度は基板の置かれているステージ内を流れる冷媒水の流量で制御した.実験中はポンプにより飽和溶体を一定圧力 で循環させ,基板に流れ続けるようにした.作製した結晶は光学顕微鏡の蛍光観察を用いて,形状や連続性を評価した.

3. 結果と考察

まず過飽和度を変化させたときの結晶形状および析出量を調べた(図2).低過飽和度では核がほとんど発生しなかった が,一度発生すれば沿面成長により安定形である六角形の結晶が成長できた.一方,高過飽和度では多数の核が発生した が,成長段階において樹枝状結晶が成長した.なお,樹枝状結晶は結晶粒界を多く含み,キャリアの移動度が期待できず

OPV には適していない. また, 他の条件においても検討した が、同様にいずれの条件においても極薄連続膜の実現には 至らなかった. 極薄膜形成には高過飽和度で初期核を形成 し、低過飽和度で沿面成長させることが重要であるが、こ れらの結果は単一の堆積条件でこれを実現することは難 しいことを示唆している. そこで成長中に堆積条件を変化 させ,初期核発生段階およびその後連続成長段階のそれぞ れに適切な条件を設定し、極薄膜形成を目指す二段階成長 を試みた.本検討では、超臨界流体中におけるテトラセン の溶解度データを調べ,成長中に基板温度を上昇させれば, 成長中に過飽和度を低減でき、かつ基板温度の上昇により 基板表面での分子拡散を促進できるため,極薄膜形成に必 要な条件を満たしていると判断した.実際に基板温度を上 げた二段階成長の結果を図3に示す.核成長段階の過飽和 度の値を小さくすると (a→b→c), 安定した沿面成長が達 成できた.図3(c)の製膜時間を延長すると、樹枝状傾向を 抑えたままサイズを大きくでき(図4(a)), さらに沿面成 長を促進させるため、図3(c)の過飽和度変化を保ちつつ 二段階成長の両段階で基板温度を高めると図4(b)となっ た.表面拡散促進により結晶形状はより安定したが、脱離 が多くなり堆積量が減ってしまった.そこで、製膜時間を 延長し、図4(a)と比較してより安定形状で沿面成長させ ることに成功した(図4(c)).



図 2. 基板温度 150°C, 析出時間 10分で, 過飽和度を変化させた結果. 過飽和度は $\sigma = \ln(x/x^*)$ で求めた $(x, x^* : 析出前, 析出後の原料の scCO_2$ に対するモル分率 [mol/mol])



図 3. 二段階成長.図2(c)の条件で 30 秒析出し,その後基板温度を上 げることで低過飽和度とし,計 20分製膜を行った.



図 4. (a)は図3(c)の条件で40分製膜した結果.(b)(c)は図3(c)の過飽和 度変化を保ったまま基板温度を170℃から始めて二段階成長させた結 果.(b)は製膜40分,(c)は120分.

4. まとめと展望

過飽和度依存性の検討により,初期核生成と結晶成長で求められる条件が異なることが分かったため,製膜中に過飽和 度を変化させる二段階成長に取り組み,その有効性を見出した.また,基板温度を高くして二段階成長を行うことで,表 面拡散を促進し,安定した沿面成長を実現した.極薄膜の形成には至らなかったが,極薄膜の形成指針を抽出することが できた.次年度以降は,本指針に基づき極薄連続膜の形成及びナノスケールトレンチ構造への充填を実現し,0BHJ構造に おける発電特性の評価に進んでいく予定である.

- (1) Yi Yang, et al., The Royal Society of Chemistry, 6, 7576-7584 (2014).
- (2) 豊倉祥太,下山裕介,霜垣幸浩,百瀬健,化学工学会第47回秋季大会(2015)0215.
- (3) 豊倉祥太,下山裕介,霜垣幸浩,百瀬健,化学工学会 第81年会 (2016) ZAA212.

アザミウマの毛状翼を規範とした気圧変化センサ

高橋英俊*

Barometric Pressure Change Sensor Modeled by Bristled Wings of a Thrips

Hidetoshi TAKAHASHI*

Here we reports a comb structure cantilever modeled by bristled wings of thrips. The comb structure is formed at the edges of the cantilever and its surrounding frame. Then, it acts as a continuous membrane due to the effects of low Reynolds numbers. When differential pressure is applied to the cantilever surface, both comb structures act as airflow suppression through the gap. The leakage of the fabricated comb cantilever was smaller than the normal cantilever due to the overlapping area of the comb. The proposed structure may be useful as a sensitive barometric pressure change sensor.

1. 研究背景

MEMS 差圧センサとして、カンチレバーを利用し、周囲の 隙間を数ミクロンにすることで、圧力差を高感度に計測できる ^(1,2)。カンチレバー型差圧センサに空気チャンバを取り付けるこ とで、室内のドアの開閉等による 10 Pa 程度の微小な気圧の変 化が検出可能となる⁽³⁾。この時、カンチレバー周りの空気漏れ を抑えることでさらなるセンサ感度の向上が期待できると考 えられる。一方で、体長 1 mm 程度の飛翔昆虫であるアザミウ マの翼は膜状になっておらず支柱と多数の毛で構成された毛 状となっていることが知られている。このとき低レイノルズ数 領域の空気の粘性の効果によって、隣り合う毛の間に空気がほ とんど流れず、1 枚の翼のように振る舞っていることが示唆さ れている⁽⁴⁾。

本研究の目的は、大変形領域での空気漏れを抑制する、アザ ミウマの毛状翼を規範とした櫛歯構造を形成したカンチレバー





型差圧センサを実現することである(図 1(a))。カンチレバーの先端を数ミクロンの凸凹構造を面内方向にパターニング することで、櫛歯構造がカンチレバー及び周囲に形成される。カンチレバーに圧力差が加わると、通常のカンチレバーと 同様に面外方向に変形する。このとき、粘性の効果で両方の櫛歯構造において、櫛歯間に空気流れがほとんどないため、 カンチレバー先端周りはあたかも2枚の板が上下に重なり合っているような流れ場となる。このため、単純なカンチレバ ーと比較して、微小変形領域ではギャップの総面積の関係から空気漏れが大きいが、大変形領域では重なり合う櫛歯の効 果により空気漏れが抑えられると考えられる(図 1(b))。

これらの背景を基に本研究では、数十 Paの圧力差領域での検出を目的とし、提案する櫛歯構造を形成したカンチレバーを試作した。以下では試作したカンチレバーの空気漏れに関する実験結果について報告する。

2. カンチレバーの試作

試作した櫛歯構造を形成したカンチレバー型差圧センサを図2に示す。2 mm×2 mm×0.3 mmのチップの中心にカンチレバーが形成されており、カンチレバーの表面にピエゾ抵抗層を形成することで圧力差を抵抗変化から検出できる。カン チレバーの大きさは500 µm×200 µm×1 µm となっており、櫛歯ありとなしの両方の構造を試作した。櫛歯の大きさは、50 µm×5 µm となっており、空気が漏れうるギャップの総面積は櫛歯なしのカンチレバーと比較して約3 倍広い。

²⁰¹⁷年3月1日受理

^{*}豊田理研スカラー

東京大学大学院情報理工学系研究科知能機械情報学専攻

差圧センサは SOI ウェハから MEMS プロセスによって製作さ れる。製作プロセスについては 参考文献(2)に詳しい。

試作したそれぞれのカンチレ バー型差圧センサに対して、上 面と下面に圧力差を印加した際



図 2. 試作したカンチレバー構造の写真

の抵抗変化率を評価した。計測時には圧力の異なるチャンバ間に差圧センサを配置し、抵抗変化を計測する(図 3(a))。計測時においては、チャンバ間の圧力差は圧力校正器によって一(a) 定の値に保たれている。実験の結果、抵抗変化率はどちらの差圧センサ も 8.7×10⁻⁵ Pa⁻¹ となっており、圧力差に対するセンサとしての感度は同等 であった。

3. 空気漏れ評価

圧力差に対する抵抗変化率を求めたそれぞれの差圧センサを用いて、 空気漏れの評価を行った。実験方法としては、圧力差に対する評価実験 と同様に圧力の異なるチャンバ間に差圧センサを配置する(図 3(a))。一 定の圧力を印加後、圧力校正器のつながっているバルブを閉じる。その 結果、カンチレバーのギャップから空気が漏れ、チャンバ間の圧力差が 減少する。空気の漏れ量は圧力差の減少速度に比例するので、この時の 圧力差変化を差圧センサの信号から計測することで、漏れ量を評価でき る(図 3(b))。櫛歯ありのカンチレバー構造は櫛歯なしのカンチレバー構 造のそれぞれの減少速度を求め、比を計算することで櫛歯構造の漏れを 評価した。

計測した各圧力差における空気漏れの比を図3に示す。10 Paから80 Pa までの圧力差で実験を行った。実験の結果、圧力差が10 Paにおいては、 ギャップの総面積の比とほぼ同等の3倍の空気漏れがあった。圧力差が 大きくなるに応じて、空気の漏れ量の比は小さくなり、60 Pa付近で漏れ 量は逆転することが分かる。さらに80 Paにおいては、櫛歯ありのカンチ レバー構造のほうが10%程度漏れ量が少なくなる結果となった。



4. 結言

アザミウマの毛状翼を規範とする櫛歯構造を形成したカンチレバー型差圧センサを試作し、空気漏れの評価を行った。 計測の結果、櫛歯ありのカンチレバー構造は櫛歯なしのカンチレバー構造と比較して、10 Pa の圧力差のときには、ギャ ップの総面積の比とほぼ同等の3倍の空気漏れがあった。一方で、80 Pa においては、櫛歯ありのカンチレバー構造のほ うが10%程度漏れ量が少なかった。これらの実験結果から、提案する櫛歯構造を用いることで、微小変形領域で空気漏 れが増大し、大変形領域で空気漏れを減少させる効果があることが確認できる。今後は、この効果をさらに強めることが 可能である櫛歯の形状を探求するとともに気圧変化センサとしての感度評価を行っていく予定である。

- P. Sievila, V. P. Rytkonen, O. Hahtela, N. Chekurov, J. Kauppinen, and I. Tittonen, "Fabrication and characterization of an ultrasensitive acousto-optical cantilever," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 17, pp. 852-859, 2007.
- (2) H. Takahashi, N. M. Dung, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, "Differential pressure sensor using a piezoresistive cantilever," J. Micromech. Microeng., vol. 22, p. 055015, 2012.
- (3) N. Minh-Dung, H. Takahashi, T. Uchiyama, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, "A barometric pressure sensor based on the air-gap scale effect in a cantilever," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, pp. 143505-4, 2013.
- (4) S. Sunada, H. Takashima, T. Hattori, K. Yasuda, and K. Kawachi, "Fluid-dynamic characteristics of a bristled wing," *J. Exp. Biol.*, vol. 205, pp. 2737-2744, 2002.

浮流型無線観測ノードを用いた下水管内画像診断 システムのための高速映像転送方式の開発

石原 進*

Development of a Fast Video Data Transmission Protocol for a Visual Sewer Survey System Using Drifting Wireless Camera Nodes

Susumu ISHIHARA*

Maintenance of old sewer pipes is time-consuming and needs high labor cost since the work in manholes is danger due to toxic gases. We have proposed a sewer survey scheme using multiple drifting wireless camera/sensor nodes for realizing quick and safe sewer survey. In this project, we examined the effect of wireless LAN channel bonding and parallel data transmission using multiple interfaces for improving data transmission speed in a narrow underground sewer pipe and developed a cooperative large data transmission scheme using multiple camera/sensor nodes for effectively using limited chances of connecting access points.

1. はじめに

我が国では高度成長期に敷設された下水管の多くが耐 用年数を迎え、それらの全検査と補修が必要であるが、 多くの自治体はその莫大な作業コストから検査の実施に 至っていないのが実情であり、下水管検査の省力化を可 能とするシステムの開発が急務である。究極の理想とし て、使い捨ての観測器を下水管路上流から流しておけば 全自動で下水管内の映像およびガス濃度等の観測が行わ れ、観測データが無線通信で地上での作業者に送られる システム(図1)が望まれる。筆者は、このようなシス





テムの実現を目指し、その要素技術として、都市下水管の幹線として使用されることの多い直径 200mmの下水管内での 無線 LAN でのデータ転送速度および伝送可能距離の向上を試みた。また、下水管内で撮影される大容量映像データを確 実にアクセスポイント(AP)に転送するため、複数観測ノードの協調により転送する映像の撮影区間を分担する方式を 設計・実装し、実験用下水管でその動作を実証した。

2. 下水管内無線通信高速化の検討

筆者らは既に、IEEE802.11a, bおよび ARIB-T108 標準に基づく 5GHz, 2.4GHz, および 920MHz 帯で動作する市販無線 LAN 装置を用いて、直径 200mm の下水管内での無線伝送特性を実験用下水管での実測ならびに FDTD 法によるシミュレー ションで確認し、現時点で利用可能な電波による無線LANにおいては5GHz 帯を使用する場合が最も通信可能距離が長く、 8m まで通信可能であること、アンテナが下水管断面中央近くに配置されるほど通信性能が向上することを確かめていた。 しかしながら、これまでの調査は、アンテナおよび通信チャネルが単一である場合のみにとどまっていた。他の機器との 通信競合がない下水管内では、一つの観測ノードが複数の無線通信インタフェースを持ち、異なるチャネルを用いて同時 通信することで転送可能データ量を増加できることが期待される。また、1 チャネルあたり 20MHz を使用する IEEE802.11a の後続の通信規格である IEEE802.11n では、チャネルボンディング(CB) 技術を用いて、20MHz チャネルを二つ束ねた 40MHz のチャネルを使った通信が可能であり、データ通信の高速化が可能である。本研究では、これらの複数インタフェ ースの同時使用と、CB による観測ノードからの映像送信の高速化を試みた。

複数のインタフェースを用い、別の通信チャネルを用いても、各インタフェースが用いるアンテナ間距離が非常に短い 場合には、チャネル間干渉が生じる。また、アンテナは、直径 200mmの下水管内を流れて移動する直径 150mm 程度の大き さの観測ノード内に配置されるので、アンテナ間で確保可能な距離は制限される。アンテナ間の距離をなるべく広くしよ

*豊田理研スカラー

静岡大学学術院工学領域数理システム工学系列

うとすると、観測ノード筐体の末端部分にアンテナを配置することにな るが、この結果、観測ノードと AP のアンテナ間のフレネルゾーン内に障 害物が入り易くなるため、通信性能が悪化する。また、CB を行った場合 でも、単体のインタフェースから出力可能な送信電力は全体で同じにな るよう制限されるので、通信距離が長くなった場合の性能は低下する可 能性が高い。これらの影響を実験により調べた。

シングルボード Linux コンピュータ Raspberry Pi に複数の USB 接続 の IEEE802.11n 対応無線 LAN インタフェースを取り付け、室内実験によ り、筐体内にアンテナを配置可能かつ、複数インタフェース間での電波 干渉の影響を最も小さくできるアンテナ間距離を確かめた。また、その 距離に基づいてアンテナを地下設置した実験用下水管内に配置し、通信 可能距離と達成可能なデータ通信速度を実測により確かめた(図 2)。こ



図 2. チャネルボンディングと並列送信を用いた下水 管内無線通信のスループット (5GHz, IEEE802.11a, MCS7)

の結果、複数インタフェース使用による通信速度向上効果は得られないこと、CBによる通信速度向上効果はあるものの、 その効果は通信距離が4m程度までに限られ、6m以上ではCBをしない方が通信速度は高くなることがわかった[1]。

3. 複数観測ノードによる協調映像データ転送手法の開発

本研究では、映像データを回収する AP は複数のマンホールに配置することを想定しているが、AP 配置の作業コストを 鑑みると、その間隔はできるだけ広い方が望ましい。しかしながら、単体の観測ノードで長い AP 間の区間の映像を撮影 し、そのデータを転送すると、AP 前後 8m の短い通信可能区間で全てのデータを送りきることが難しくなる。そこで、本 研究で開発したデータ転送手法では、複数の観測ノードを下水管に投入し、それぞれが観測した映像をできるだけ観測区 間の重複が少ない状態で AP に送るようにした。重複を避けるのは、各観測ノードが送信するデータ量を減らすためであ る。また、複数の観測ノードが同時に同じ AP にデータを送信すると、通信路上での競合が発生し、スループットが低下 してしまうので、これを避けるように、AP と観測ノード間で通信タイミングを調整するようにした。

本手法では、AP は 1 秒間隔で観測ノードから既に回収済の映像に含まれる下水管路の区間の情報、ならびに現在映像 データを送信中の観測ノードの識別子を含んだビーコンパケットをブロードキャストする。観測ノードはこのビーコン を受信することで AP の存在を検知し、このビーコン受信からの経過時間に基づいて、自身の位置を推定する。観測ノー ドが撮影した映像データは、この推定位置と紐付けされた上で AP、並びにインターネット上のデータ集約サーバに格納 される。観測ノードは現在他の観測ノードがデータを送信中でなければ、自身の撮影済映像データのうち、まだ他の観測 ノードからは送信されていない区間の最も上流の区間のデータから送信し、AP との接続が失われるまでこれを続ける。 この手法に基づく通信プロトコルを設計し、Raspberry Pi 上にカメラによる映像撮影部とともに実装した。通常、IP 上 で動作する信頼性を要求するデータ転送においては、トランスポート層のプロトコルとして TCP を用いるが、本実装で は、TCP での接続開始時のオーバヘッド、再送時の遅延を防ぐため、トランスポート層に UDP を使用し、データ消失時の 再送処理に関しては、再送タイムアウト時間の上限を下水管内の環境に合わせて短く調整した独自の方式を使用した。本 実装に基づくシステムの動作を、室内に設置した実験環境、ならびに地下の実験用下水管で複数の観測ノードを移動させ て検証した。この結果、本研究で開発した手法によって、複数観測ノードで撮影したデータが、所定のマージン以内の重 複観察区間内で AP、ならびにデータ集約サーバに転送されることが確認できた[2]。

4. おわりに

下水管検査の省力化のための浮流型無線観測ノードを用いた下水管内画像診断システム実現の実現を目指し、複数無 線インタフェースとチャネルボンディングを用いた下水管内無線データ伝送高速化の検討、複数観測ノードの協調によ る大容量映像データの送信手法の設計・実装、実証を行った。直径 200mm での下水管内での一連の無線 LAN 伝送実験は筆 者の知る限り世界初の試みである。本研究で得られた知見と技術は、今後、カメラ、照明と無線通信機を組み合わせた統 合型の観測ノードの設計に役立てていく予定である。

REFERENCES

(1)武居悠樹,田中悠大,石原進, "5GHz 帯無線 LAN を用いた下水管内無線伝送品質の測定-IEEE802.11n を使用した場合-,"第79 回情報処理学会全国大会,7S-02, Mar. 2017.

(2) Y. Tanaka, S. Ishihara, "Cooperative Video Data Transmission for Sewer Inspection Using Multiple Drifting Cameras," in adjunct proc. MobiQuitous2016, pp. 195-200, DOI: 10.1145/3004010.3004034, Nov. 2016.

無染色の細胞を高コントラストに観察可能な 超解像顕微鏡の開発

渉* 居 波

Development of super resolution optical microscope with high contrast for unstained cell imaging

Wataru INAMI*

Differential phase contrast (DPC) electron beam excitation assisted (EXA) optical microscope have been developed. DPC-EXA microscope can visualize transparent specimens with high contrast and high spatial resolution. A nanometric optical spot is excited by irradiating a fluorescent film with focused electron beam. DPC method enhances the EXA image contrast. For cell imaging, contrast enhancement is necessary, because cells are transparent and the intensity of the illumination light is not changed by cells. The DPC image contrast is caused by the refraction of the illumination light. The illumination light changes its traveling direction by the refraction in a cell. The change is detected by a split detector.

1. 研究背景

光の回折限界を超えた空間分解能を持つ顕微鏡の一つに EXA 顕微鏡(electron-beam excitation assisted optical microscope)がある[1]. EXA 顕微鏡は、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を組み合わせた構造を持ち、大気中及び液中の試 料の高空間分解能観察が可能である. EXA 顕微鏡では無染色細胞の液中観察を実現している[2]. STED 超解像顕微鏡など は、試料を蛍光色素で染色する必要がある[3-5]. 無染色細胞の液中観察は、細胞への染色や、乾燥させることによる損 傷を無くすことができる.しかし、試料と周囲との屈折率差が小さいことにより、観察像のコントラストは低くなる.よ って、観察像のコントラストを向上させることは、細胞組織の観察を容易にし、バイオ研究のさらなる発展につながるこ とが期待できる.そこで本実験では、検出面が4分割されている光検出器を用いて差分検出を行うことにより、EXA顕微 鏡の観察像のコントラストの向上を目指す.

2. 研究目的

本研究の目的は,検出面が4分割されている光検出器を用いて差分検出を行い,EXA 顕微鏡の観察像のコントラストを 向上させることである.本実験では,単一の検出面を持つ光検出器と4分割された検出面を持つ光検出器でそれぞれ試料 を観察し、観察像のコントラストを評価する、細胞観察を想定し、試料には無色透明で屈折率が比較的小さいシリカ粒 子を用いる.

3. 分割検出器によるコントラスト向上の原理

図1に本実験で用いる EXA 顕微鏡の光学系を示す.下部の走査型電子 顕微鏡と上部の光学顕微鏡から構成される. EXA 顕微鏡では、蛍光膜に 電子線を照射することにより励起されるカソードルミネッセンス(CL)を 微小スポットとして試料を照明する. 試料を通過した CL は対物レンズに よって集光され、検出器に集められる.電子線は、数ナノメートルに収 束可能であるため、それにより励起された CL スポットの大きさは数十 nmになる. そのため, 従来の光の回折限界を超えた分解能を有する. 本 研究では、この EXA 顕微鏡の検出器に検出面が 4 分割されているものを 用いて,像コントラストを向上させる.



静岡大学電子工学研究所及び学術院工学領域

次に分割検出器によるコントラスト向上の原理について説明する.図2に分 割ディテクターによる差分検出の原理図を示す.電子線により励起された光の 一部が試料に入る時に屈折すると、本来レンズに入らない光がレンズに入る (図2右側).試料がない場合には、この光はそのまま進むためレンズに入らな い.このように通常レンズに入らない光が、試料での屈折により、レンズに入 射するようになる.そのため、それぞれの検出器面で検出される光に強度差が 生じる.また、光が試料に当たらない背景部分では、分割ディテクターの左右 で同じ光強度になる.よって、差をとると背景部分の光強度を取り除いた試料 の観察像を取得することができる.これにより観察像のコントラストを向上さ せることができる.

図3(a)に分割ディテクターを用いて取得したシリカ粒子のEXA顕微鏡像を示 す.観察像の輝度は分割ディテクターの左右方向の検出強度の差分である.図3 (a)から,差分検出ではシリカ粒子のない背景部分の強度はゼロになっているこ とが分かる.これは、シリカ粒子のない部分では、光の屈折が起こらないため に、分割ディテクターの左右に入射する光の強度が同じになるためである. また、シリカ粒子のエッジ部分で強度が高くなっていることが分かる.シリカ 粒子のエッジ部分では、シリカ粒子に入射する光としない光がある.シリカ粒 子に入射した光は屈折するため、検出器に入射するようになり、検出される光 強度は強くなる.それに対して、シリカ粒子に入射しない光は、屈折せず検出 器に入射しないため、光強度が変わらない.この差分を画像化するため、シリカ 粒子のエッジ部分で強度が高くなる.分割ディテクターの各部分で検出した信号



図2.分割ディテクターによる差分 検出の原理



図3.(a)分割と(b)単一(b)ディテクター を用いて取得した EXA 顕微鏡像

の差を用いれば、高感度にエッジ部分などを検出できる.図3(b)に単一ディテクターを用いて取得した EXA 観察像を示 す.観察像が分割ディテクターの場合と異なることが分かる.単一ディテクターを用いた場合には、明視野観察であるた めシリカ粒子のある部分で光強度が高くなっている.図3(b)より、単一ディテクターを用いた場合、シリカ粒子のない 背景部分においても光強度を有していることが分かる.これは、電子線で励起された CL がそのまま対物レンズで集光さ れ、検出されたためである.そのため、単一ディテクターでは、透明な物体を観察した際に像のコントラストを上げるこ とは難しい.分割ディテクターを用いることで、単一ディテクターを用いて取得した観察像と比較して、コントラストを 向上させることに成功した.

また,分割と単一ディテクターを用いた場合の EXA 顕微鏡の像のシミュレーションを行った.計算には,有限差分時間 領域(FDTD)法を用いた.シミュレーションにより得られたシリカ粒子の像の光強度分布は図 3(a)と(b)の実験で得られた シリカ粒子の像の輝度分布の形状とよく一致した.また,実験結果と同様に,分割ディテクターを用いた方が高いコント ラストが得られることが示された.

4. まとめ

本研究では、受光面が単一と分割された検出器を搭載した EXA 顕微鏡でシリカ粒子を観察した.分割された受光面を有 する検出器を用いることで、EXA 顕微鏡の観察像のコントラストを向上させることに成功した.また、試料のエッジ部分 を高感度に検出できることが分かった.さらに、EXA 顕微鏡における差分検出のシミュレーションを行った結果、実験で 取得したシリカ粒子の像の輝度分布の形状とシミュレーション結果がよく一致することが確認できた.

- W. Inami, K. Nakajima, A. Miyakawa, and Y. Kawata, "Electron beam excitation assisted optical microscope with ultra-high resolution", *Optics Express*, Vol. 18, No. 12, pp. 12897-12902 (2010).
- (2) M. Fukuta, Y. Masuda, W. Inami, and Y. Kawata, "Label-free cellular structure imaging with 82 nm lateral resolution using an electron-beam excitation-assisted optical microscope", *Optics Express*, Vol. 24, No. 15, pp. 16487-16495 (2016).
- (3) S. W. Hell and J. Wichmann, Opt. Lett. 19, 780 (1994).
- (4) E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, Q. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess, *Science* 313, 1642 (2006).
- (5) B. Huang, W. Wang, M. Bates, and X. Zhuang, Science 319, 810 (2008).

生体磁気計測応用を目指したジョセフソン接合を用いない 新奇超伝導マグネットメータの動作実証

武田正典*

Development of novel superconducting magnetometer without Josephson junctions toward biomagnetic-measurement applications

Masanori TAKEDA*

We have developed a novel magnetometer consisted of a superconducting resonator. The magnetometer utilizes a change of a kinetic inductance due to a screening current induced by a magnetic flux penetrated into a superconducting loop, and detects the magnetic flux as a shift of the resonance frequency. In this study, we evaluated a variation of the kinetic inductance of a superconducting NbTiN thin film to DC current through a transmission measurement at 5 GHz. From the result, it was found that a detectable frequency shift to a magnetic flux of fT order can be obtained in our design.

1. はじめに

生体磁気計測はヒトの生体活動を磁気信号として捉えるものであり,電気的計測よりも高い空間分解能を得やすい利点 がある.生体磁気信号は極めて微弱であり従来の磁気センサでは検出が困難であったが,ジョセフソン接合(超伝導トン ネル接合)を用いる超伝導量子干渉素子(SQUID)の登場により十分高い信号対雑音比が得られるようになった.SQUID を用いた脳磁計や心磁計が既に実用化されているが,液体ヘリウム冷却や磁気シールドの必要性などコストの問題で医療 現場等への普及率は低い.また技術的な課題としても,ジョセフソン接合の高品質化及び作製歩留まりの向上による安 定供給,アレイ化及び計測の簡便性などが強く求められている.

近年,超伝導を用いた電磁波検出分野では,超伝導体特有のインダクタンスであるカイネティックインダクタンスを利 用するマイクロ波カイネティックインダクタンス検出器が精力的に研究開発されている¹. この検出器は超伝導共振器か ら構成され,共振器に超伝導ギャップ周波数以上の電磁波が入力されると超伝導電子対破壊が生じ,共振器内のカイネテ ィックインダクタンスが変化する. そのため電磁波入力をインダクタンス変化による共振周波数変化として検出できる. この検出器の特徴は,複雑な作製プロセスを必要とせず単層膜で極高感度性能が達成できること,また共振器を多段接続 することで周波数多重読み出しが可能であるため計測やアレイ化が極めて簡便になることである.

またカイネティックインダクタンスは印加電流に対して非線形的に増大することが知られている². 超伝導ループ内に 磁束が印加された際,超伝導ループにはその磁束を排除するよう遮蔽電流が流れる.そこで,マイクロ波カイネティック インダクタンス検出器の原理及びカイネティックインダクタンスの電流非線形性に基づき,磁束変化量を共振周波数の変 化量として検出する新たな超伝導磁束計の実現を目指す.本研究において,超伝導共振器型磁束計の設計及び単結晶窒化 ニオブチタン (NbTiN) 薄膜におけるカイネティックインダクタンスの電流非線形性評価を行ったので報告する.

2. 超伝導共振器型磁束計の設計

磁束計として動作する超伝導共振器を電磁界シミュレータ(SONNET)により設計した.共振器構造を図1(a)に示す. 共振器は、超伝導ループと櫛形電極による LC 共振器が読み出しラインに結合した構造になっている.超伝導ループは4 µmの線幅で面積は5×5 mm²とした. Port 1 から Port 2 に高周波信号を入力した際の通過特性 S₂₁の計算結果を図1(b)に 示しており、周波数5 GHz で共振が現れている.本磁束計は、超伝導ループに磁束が入力することにより生じる共振周 波数変化を検出することを動作原理としている.

2017年3月10日 受理 *豊田理研スカラー 静岡大学工学部機械工学科



図 1. 超伝導共振器型磁束計 (a) 共振器構造. (b) 共振特性の電磁界シミュレーション

2. カイネティックインダクタンス電流非線形性の測定

印加電流に対する NbTiN 薄膜のカイネティックインダク タンス変化を調べるため,超伝導 NbTiN 薄膜コプレーナ (CPW)線路を単結晶(100)MgO 基板上に作製した.NbTiN 薄膜は DC 反応性スパッタにより作製しており,X線回折パ ターンの測定から作製した NbTiN 薄膜は MgO 基板上に単結 晶成長していることを確認している.CPW線路の寸法は, ストリップ幅4µm,ギャップ2µm,膜厚45nm及び線路長 0.2mである.ストリップ導体に電流が印加されるとカイネ ティックインダクタンスの変化に応じて線路の電気長が変 化する.そこで,作製した単結晶 NbTiN 薄膜 CPW線路の透 過係数 S₂₁をベクトルネットワークアナライザにより測定し, 電気長の変化量を評価した.作製した CPW線路は筐体に実 装し,冷凍機により4Kまで冷却している.電流はバイア スティを通してストリップ導体に供給した.また電流を印加





及びカイネティックインダクタンス変化量

していない場合の値が基準値となるようベクトルネットワークアナライザを校正した.図2に電流印加時の電気長の変化 量の測定結果を示す.測定周波数は5 GHz である.電気長の変化量は,電流を印加していない場合の電気長(90.9 rad@5 GHz) で正規化している.また,図2に測定した電気長から算出したカイネティックインダクタンスの変化量を示す.単 結晶 NbTiN 薄膜のストリップ導体に電流が印加されることにより,カイネティックインダクタンスが非線形的に増大し ていることが確認された.この測定を基に,設計した磁束計に磁束が入力した場合の共振周波数シフト量を予測してみる. 磁束計の超伝導ループに磁束 100 fT が入力された場合,超伝導ループには遮蔽電流として 10 µA が流れる.測定結果か らこの遮蔽電流に対してカイネティックインダクタンスは約 1.003 倍増大する.その結果生じる共振周波数のシフト量は 59 kHz と見積もっており,ベクトルネットワークアナライザを用いて十分検出可能な量である.

4. まとめ

ジョセフソン接合を用いず単層膜で作製可能な超伝導共振器型磁束計の設計を行った.また単結晶 NbTiN 薄膜 CPW 線路の電気長をマイクロ波帯で測定し、ストリップ導体に電流を印加することでカイネティックインダクタンスが増大する ことを示した.この測定結果から設計した磁束計でフェムトテスラオーダの磁束に対して十分検出可能な共振周波数シフト量を見積もっており、今後の予定として磁束計を作製し、磁場印加実験を行う.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、ここに感謝を申し上げます.

REFERENCES

(1) P.K. Day, et al., Nature, 425, pp. 817-821, 2003.

(2) B.H. Eom, et al., Nature Phys., 8, pp. 623-627, 2012.

新奇環状ペプチド骨格の高効率的構築手法創出を 基盤とする新たな中分子創薬戦略の開拓

佐藤浩平*

Development of Middle Molecular Strategy Based on Efficient Synthesis of Novel Cyclic Peptide Backbone

Kohei SATO*

Streptide, isolated from *Streptococcus thermophilus*, possesses a unique post-translational modification involving a covalent bond between the side chains of lysine and tryptophan. Such a cyclic mode of peptides might be useful for a peptide-based drug template. We envisioned that Xaa-Trp crosslinking would be constructed through a site-selective C–H functionalization with a 7-iodo-Trp derivative. In this study, we synthesized the 7-iodo-Trp derivative applicable to Fmoc-based solid-phase peptide synthesis. We also demonstrated that 7-iodoindole can react with a dipeptide through site-selective C–H functionalization.

1. 緒言

微生物は多様な構造を有する二次代謝産物を産生し、医農薬などの生物活性分子として社会に多大な貢献をしてきた。 なかでも環状ペプチド性化合物は、低分子医薬品にはない多点間相互作用による切れ味鋭い生物活性と、環状化による活 性コンホメーション固定化や生体内安定性の向上といった特性を併せ持つ高機能分子として認識されている。ペプチドの 環化様式として炭素–炭素結合を介した環状ペプチドが天然に見出されており、化学的安定性の高さから創薬テンプレー トとして期待されるが、その構築には煩雑な合成手法を要する。このため、生物活性ペプチドの高機能化を指向した環化 手法としての利用は大きく制限される。

近年、新たな環化様式として Lys の β 位炭素と Trp の側鎖インドー ル環 7 位炭素が共有結合した新奇環状構造(Lys-Trp クロスリンク)を 有する天然由来環状ペプチド streptide が同定された(図1)¹。Streptide は細菌間コミュニケーション機構であるクオラムセンシングにより発 現が亢進するペプチドとして *Streptococcus thermophilus* から単離され、 その生物機能に関心が集まっている²。しかし、streptide 生物機能に関 する報告は現在までになく、特異な環化様式である Lys-Trp クロスリ ンク構造が生物機能、生体内安定性などの特性に与える影響に関する 知見も皆無である。そこで本研究では、streptide 機能解明と Lys-Trp ク ロスリンク型環状ペプチドの創薬テンプレートとしての可能性を検証 するため、Xaa-Trp クロスリンク型環状ペプチド合成手法確立を目指 すこととした。





2. 7-ヨード Trp を利用するクロスカップリング反応を基盤とした Xaa-Trp クロスリンク構築

Yuらは Pd 触媒存在下ヨードアレーンを作用させると、ペプチドN末端β位選択的に芳香環が導入されることを報告 している³。そこで7-ヨード Trp を配列中に含むペプチド鎖を基質として、分子内で上記クロスカップリング反応が進行 すれば Xaa-Trp 型クロスリンクの一般的合成手法になると考え検討を開始した(図2)。

まず 7-ヨードインドールをモデル基質としてジペプチド 2 との分子間クロスカップリングを検討したが、クロスカッ プリング生成物は得られなかった。そこでインドール環窒素原子を Ts 基で保護したところ反応の進行が確認された(図 3A)。7-ヨードインドール骨格を用いてもペプチドとのクロスカップリング反応の進行が認められたため、続いて 7-ヨ

```
2017年3月11日受理
```

* 豊田理研スカラー

静岡大学学術院工学領域化学バイオ工学系列



に、NaH および MsCl を作用させることで Ms 保護体 8 が収率 70%で得られることが明らかとなった。最後に Trt 基の除 去とメチルエステルの加水分解を経た後、生じたアミノ基を Fmoc 基で保護することでペプチド固相合成に適用可能な 7-ヨード Trp 誘導体 9 を合成することに成功した。



図 3. A) 7-ヨウドインドール誘導体とジペプチドのクロスカップリング反応, B) 7-ヨウド Trp 誘導体の合成

3. 結言

以上のように、7-ヨードインドールによるペプチドとの分子間クロスカップリングが進行することを確認した。また、 Xaa-Trpクロスリンク型環状ペプチド構築を指向し、7-ヨードTrp誘導体の合成を達成した。今後、本誘導体をペプチド 固相合成に適用しXaa-Trpクロスリンク型環状ペプチドの合成に取り組む。

末筆ではありますが、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、 この紙面をお借りいたしまして感謝申し上げます。

REFERENCES

(1) Sharmma, K. R.; Bushin, L. B.; Seyedsayamdost, M. R. Nature Chem. 2015, 7, 431.

(2) Ibrahim, M.; Guillot, A.; Wessner, F.; Algaron, F.; Besset, C.; Courtin, P.; Gardan, R.; Monnet, V. J. Bacteriol. 2007, 189, 8844.

(3) Gong, W.; Zhang, G.; Liu, T.; Giri, R.; Yu, J.-Q. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 16940.

(4) Loach, R. P.; Fenton, O. S.; Amaike, K.; Siegel, D. S.; Ozkal, E.; Movassaghi, M. J. Org. Chem. 2014, 79, 11254.

ポリマサブミクロン光ファイバの伝播損失低減に関する研究

石井佑弥*

Study on reduction in propagation loss in submicron polymer optical fibers

Yuya ISHII*

Polymer submicron fibers, with diameters less than 1 μ m, are attracting considerable attention owing to their unique properties, including their small size, light weight, mechanical flexibility, and inherent waveguide structure. Electrospinning is a widely-used and cost-effective method to produce polymer submicron fibers with their length >1 m. Several works investigated optical propagation loss in the electrospun submicron fibers, but systematic investigations to reduce the propagation loss have not been reported. In this work, we have developed a real-time measurement setup for the intensity of transmitted light in the electrospun fibers under heating because heating has a feasibility of improving density inhomogeneity in the fibers and reducing the propagation loss. The transmitted light intensity increased up to approximately 3.4-times with heating, which indicated that heating was effective for reducing the propagation loss in the fiber. Thermally drawing of the electrospun fibers was performed to improve the non-uniformity of the fibers, but further investigation in the optimal drawing temperature and improving adhesiveness between the polymer fibers and holders were needed.

1. はじめに

直径が1 μm未満の繊維状物質であるサブミクロンファイバの研究は、2000年以降急速に進展した.特に、軽量かつ 機械的に柔軟といった特徴を持つポリマサブミクロンファイバは、高性能フィルタ部材や医療・衛生部材等の応用研究を 中心に、実用化を伴いながら急速に進展している.エレクトロスピニング(ES)法は、吐出するポリマ溶液を高電圧(10²-10⁵ V)で帯電させ、静電引力により噴出するジェット溶液からサブミクロンファイバを紡糸する手法であり、同ファイバ の作製法として最も広く用いられている.加えて ES 法は、従来の半導体プロセスと異なり、サブミクロンファイバを大 気圧下で必要な部分だけに作製可能であるため^[1]、省資源と省エネルギーへの貢献が大いに期待される手法である.また、 ES 法で作製されるポリマサブミクロンファイバは、メートルオーダ以上の長さが容易に作製可能な円筒形材料であるの で、極細の光ファイバとしても有望である.しかし関連する研究報告は未だ少ない状況であり、伝播損失の評価のみを行 う段階に留まっていた.加えて伝播損失の値は、研究が先行している大口径のポリマ光ファイバ(>φ100 μm)に比べて 3 桁以上高い値であった.これまでに我々は、ポリマサブミクロンファイバにおける光伝播損失(数+dB/cm)の要因が、(i) ファイバ内部の密度の不均一に由来する過剰散乱と(ii)ファイバ形状の不均一による放射損失に主に由来することを明 らかにしている⁽²⁾.しかし、ポリマサブミクロン光ファイバの伝播損失の低減に向けた系統的な研究は未だ報告例がない 状況である.そこで本研究では、ES 法で作製したポリマサブミクロンファイバの伝播損失の低減に向けた研究を行った.

2. 加熱下における透過光強度測定系の構築

(i)ファイバ内部の密度の不均一に由来する過剰散乱については, ガラス転移温度以上の加熱により密度の不均一が大きく低減される ことが知られている.従って,ポリマサブミクロンファイバを異なる 温度で加熱しながら透過光強度をリアルタイムで評価可能な測定系 を新たに構築した.図1に構築した測定系の外観を示す.ES法で作製 したポリマファイバは、2本のテーパ状に先端が細径化させたシリカ 光ファイバの間に橋渡しするように配置され、ファイバに対するレー ザ光の透過光強度をリアルタイムで測定可能である.ここで,温度を モニタリングしながらファイバを加熱することにより、透過光強度の

図1.構築した加熱下における透過光強度測定系の外観

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

3.透過光強度の加熱温度依存性

図2に構築した測定系で測定した透過光強度の加熱温度依存性を 示す.測定対象には、ES法で作製したポリ乳酸ファイバを用いた. 極小径のファイバであるにもかかわらず、透過光強度が測定可能で あり、透過光強度の温度依存性が構築した測定系でリアルタイムに 評価可能であることが分かった.図2より、室温下(26 ℃)から測 定を開始し、温度上昇とともに透過光強度が増加していることが分 かる.これは、加熱によりファイバの密度の不均一が低減されたた めと考えている.透過光強度は最大で約3.4倍まで向上することが 明らかになり、加熱による伝播損失の低減が示唆された.加熱温度 60 ℃以上において透過光強度の増加が飽和しているのは、使用し たポリ乳酸のガラス転移温度が55 ℃であるため、60 ℃以上では十 分にファイバの密度の不均一が低減されたためではないかと考え ている.



このように, ES 法で作製したファイバの加熱により,伝播損失が低減される可能性が示されたが,加熱によりポリ乳酸ファイバとテーパ型シリカ光ファイバの接着性が向上したことにより透過光強度が増加したという可能性もぬぐいきれない.そこで現在,この接着性の向上を無視できるような評価系の構築と解析法の検討を進めている.83 ℃を過ぎたあたりで急に透過光強度が減少しているのは,ファイバが破断したためである.

4. ファイパの一軸延伸による低伝播損失化の検討

(ii)ファイバ形状の不均一による放射損失については、ファイバを一軸延伸することにより形状が均一化することが 報告されているため⁽³⁾,作製したポリ乳酸ファイバを加熱下で一軸延伸することにより伝播損失の低損失化を検討した. 2.で述べたように、ES法で作製したポリ乳酸ファイバは、2本のテーパ型シリカ光ファイバを橋渡しするように配置され ている.ここで、各テーパ型シリカ光ファイバは精密移動ステージ上に配置したため可動である.したがって、加熱下に おいてテーパ型シリカ光ファイバ間の距離を広げることにより、ファイバの一軸延伸も可能となった.現状加熱下におい てファイバの一軸延伸を試みているものの、ファイバの破断やテーパ型シリカ光ファイバから剥がれる現象が見られて いるため、延伸に最適な加熱温度の見極めやテーパ型シリカ光ファイバへのポリ乳酸ファイバの固定法の確立が今後の 課題である.

謝辞

本研究を進めるにあたりご支援賜りました公益財団法人豊田理化学研究所に厚く御礼を申し上げます.

- (1) S.-Y. Min, T.-S. Kim, B. J. Kim, H. Cho, Y.-Y. Noh, H. Yang, et al., "Large-scale organic nanowire lithography and electronics," Nat Commun, vol. 4, p. 1773, 2013.
- (2) Y. Ishii, S. Satozono, R. Kaminose, and M. Fukuda, "Origin of high propagation loss in electrospun polymer nanofibers," *APL Materials*, vol. 2, p. 066104, 2014.
- (3) Y. Ishii, H. Sakai, and H. Murata, "Fabrication of a submicron patterned electrode using an electrospun single fiber as a shadow-mask," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 647-650, 2009.

室温付近で液晶性を示すπ共役系棒状分子の開発

荒川優樹*

Development of π -conjugated rod-like molecules with room-temperature liquid crystal phases

Yuki ARAKAWA*

High birefringence (Δn) Liquid crystalline (LC) molecules have a great deal of attention based on not only their application to conventional liquid crystal displays (LCD)s [1] but also the attempts to be employed to various optical application such as cholesteric (Ch) LC films [2], LC lenses [3], holographic materials [4] and so on. Here, we have synthesized novel sulfur-containing diphenylacetylene-based LC molecules exhibiting room-temperature mesophases for high-birefringence materials, and revealed the role for alkyl chain length in their mesomorphic properties. The phase transition behavior was determined with polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry, and the birefringence was evaluated with the transmittance spectra throughout uniaxially aligned nematic mediums.

1. 緒言

現在、複屈折や誘電率異方性の大きな材料の主な用途は液晶ディスプレイ(LCD)であり、ディスプレイの薄膜化や応答速度の向上、低駆動電圧化に寄与している。一方で近年、様々なアプローチによりその用途は拡張され、連続発振を目指すコレステリック液晶レーザーのホスト液晶材料、可視全域の波長の光の反射を可能とする次世代LCD用反射型素子やメタマテリアル材料など、その応用例は枚挙に暇がない。しかしながら、それらを実現できるような分子の開発は現状では進展していない。その大きな理由として、室温付近にて液晶性を示す π 共役系棒状分子の開発が非常に困難であることが挙げられる。複屈折や誘電率異方性はそれぞれ、分子長軸方向と短軸方向の屈折率および誘電率の差を意味する。それら物性の向上は分子長軸方向の π 共役系を拡張することにより達成されるため、構造異方性の拡張に伴う相転移温度の向上は避けられない。実際にデバイス化して使用する際には室温にて駆動するため、分子が室温で液晶性を示す必要がある。このような背景から、室温付近にて液晶性を示す π 共役系棒状分子の開発は液晶材料開発において重要な課題である。

一方で我々は最近、その大きな分極率により、屈折率や誘 電率の向上に有効な置換基であるアルキルチオ基(-SR)を導 入したジフェニルアセチレン誘導体(図1(a))が、室温にて 高次のスメクチック(Sm)相を示すことを報告している[5]。本 研究ではそれらの知見を基に、室温を含む広い温度範囲で 様々な液晶相を発現するための分子設計の確立から、室温に て流動性が高く光学材料に最も重要であるネマチック(N)相 を示し、かつ大きな複屈折を示す新しい液晶材料の開発を目 指した。

2. 分子設計

前述した様に、我々は図1(a)に示すジフェニルアセチレン 系液晶分子のパラ位のヘキシルチオ基(SC₆H₁₃)の反対側のパ ラ位に分子間引力の小さなヘキシル基(C₆H₁₃)を導入した化 合物が、降温過程において43-30℃の温度範囲にてSm相と いう層構造を有する液晶相を形成することを見出している。 そこで本研究では、アルキル鎖が液晶相に及ぼす影響を明ら



Previously reported room-temperatureLC molecule



かにし、室温にてSm相から、流動性が高く外場への応答性に優れる光学材料に重要なN相を形成するための分子設計指 針の確立を目的とし、図1(b)に示す3つの誘導体群:(1)SR基の炭素数を6に固定し、アルキル基の炭素数(CnH2n+1) が異なる誘導体(6S-DPA-n)、(2)SR基の炭素数を変え(CmH2m+1)、ヘキシル基に固定した誘導体(mS-DPA-C6)、(3)SR基

²⁰¹⁷年3月16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環境・生命工学系

の炭素数を1に固定し、アルキル基の炭素数を変えた誘導体(IS-DPA-n)を合成し、それらの相転移挙動および複屈折の 評価を行った。

7

3. 相転移挙動と光学特性

合成した化合物の相転移挙動は偏光顕微鏡 (POM) 観察および示 差走査熱量測定 (DSC) により行った。図2に、アルキルチオ基と アルキル基の炭素数をそれぞれ縦軸および横軸とした相図を示 す。化合物群 (1) 6S-DPA-nが示す相転移挙動より、パラ位をヘキ シルチオ基に固定した場合、反対側のアルキル基がヘキシル基以 上の長鎖アルキル誘導体において高次のSm相を形成することが 明らかとなった。これは、長鎖アルキル基により結晶状態のパッ キングが阻害され、異方性を維持したまま分子の回転運動が可能 となり、液晶相が形成したと考えられる。次に、化合物群 (2) mS-DPA-6は、m=5を除くすべての誘導体が液晶相を示した。特に m=1, 2の誘導体はそれぞれ37.8-31.3℃, 30.6-16.7℃の温度範 囲にて目的であるN相を示すことがわかった。また、m=3, 4, 6 の誘導体も室温付近にてSm相を示した。化合物群 (3) IS-DPA-nで

は、アルキル基の炭素数が5以上の誘導体において室温付近にてN相を示す傾向が見られた。以上の結果より、アルキル チオ系ジフェニルアセチレン誘導体の液晶相の形成において、アルキルチオ基とは反対側のベンゼン環のパラ位への長 鎖アルキル基の導入が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。長鎖アルキル基を導入した上で、アルキルチ

オ基の炭素数を変えることにより、N相からSm相まで作り分ける ことが可能となる。また、Sm相の構造同定のため、6S-DPA-6の 液晶相における広角X線回折測定を行った。その結果、小角領域 の一次の回折ピークから見積もったスペーシング長が、分子長 よりも大きな値となったことから、これら分子は高次のSm相に おいて、隣接分子の重心がずれ、反平行的なパッキングを有し ている可能性が示唆された。

最後に、室温にてN相を示した1S-DPA-6と、そのアルコキシ 誘導体10-DPA-6の Δn の測定を行った。得られた Δn の波長依存 性を図3に示す。その結果、34°C、550 nmにおいて、1S-DPA-6 は Δn =0.20、10-DPA-6は Δn =0.19となり、アルキルチオ誘導体 の方がアルコキシ誘導体よりも大きな Δn を有することが示さ れた。



およびアルキル基のアルキル炭素数の関係



図3.1S-DPA-6(赤実線)および10-DPA-6(青点線)の複屈折波長依存性

4. まとめ

アルキルチオ基およびアルキル基を両パラ位に有するジフェニルアセチレン誘導体を合成し、それらの相転移挙動お よび複屈折の評価を行った。その結果、液晶相の形成には、アルキルチオ基とは反対側のベンゼン環のパラ位の長鎖ア ルキル基が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。長鎖アルキル基を導入し、アルキルチオ基の炭素数を変 えることにより、Sm相からN相の形成を作り分けることが可能となる。また、室温にてN相を示す高複屈折性分子の開 発にも成功した。今後の展開として、さらに大きなπ共役系分子群におけるアルキル鎖の液晶相形成への効果の追究 や、昇温過程でも室温にて液晶相を示すπ共役系棒状分子の開発を行う予定である。

- (1) J. W. Goodby, Liq. Cryst., 2011, 38, 1363.
- (2) M. G. CHEE et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2007, 46, L437.
- (3) I. M. Syed et al., Opt. Express, 2015, 23, 9911.
- (4) A. Shishido, Polym. J., 2010, 42, 525.
- (5) Y. Arakawa et al., RSC Adv., 2015, 5, 8056.

パイロクロア格子系に創出する 高性能熱・エネルギー変換材料の開拓

岡 本 佳比古*

High-Performance Energy Conversion Materials with the Pyrochlore Lattice

Yoshihiko OKAMOTO*

High performance thermoelectric materials were searched in transition metal compounds with the pyrochlore lattice, where the orders of multiple degrees of freedoms of *d* electrons are suppressed by the geometrical frustration. We focused on a β -pyrochlore oxide CsW₂O₆, in which W^{5.5+} ions with *d*^{0.5} electron configuration form a pyrochlore lattice and Cs⁺ ions confined in oversized cages are expected to show the rattling effect. We succeeded in synthesizing sintered and single crystalline samples of CsW₂O₆ and measured thermoelectric properties of them. They show moderately large thermoelectric power and low thermal conductivity, suggesting that the pyrochlore systems are promising to be a high-performance thermoelectric material.

1. 研究目的

熱電変換は固体中の伝導電子のエントロピー輸送を用いる熱・電気エネルギーの直接変換であり、廃熱発電や無冷媒の 冷凍技術に利用できる次世代の発電・冷却技術として幅広い実用が期待される。しかし、既存材料を用いた熱電変換素子 のエネルギー変換効率が他の技術より低く、現状では特殊用途におけるわずかな実用に留まる。本研究では、遷移金属原 子がパイロクロア格子を組んだ化合物に現れうる高エントロピー電子相において、従来材料を越える高い熱電変換性能が 現れる可能性に着目し、βパイロクロア構造をもつ酸化物 CsW₂O₆を中心として新しい熱電変換材料の開拓を行った。図

1に示したように、CsW₂O₆では、5d^{0.5}の電子配置をとるW^{5.5+}イオンがパイロクロア格子を組む。結果としてCsW₂O₆は5d電子に起因するスピン・軌道・電荷自由度をもち、さらにそれらの自由度の秩序形成は幾何学的フラストレーション効果により阻害されるため高エントロピーな電子相が実現しうる。また、Cs⁺イオンはオーバーサイズかつ高対称なO₁₈ケージに内包されるため、ラットリング効果により低い格子熱伝導率をもつと期待される。しかし、既報の合成法では高い焼結度をもつCsW₂O₆焼結体試料を得ることは困難であり、輸送特性が不明である[1]。また、これまでに単結晶試料は合成されていない。本研究では、CsW₂O₆の良質な焼結体試料と単結晶試料を合成し、熱電変換性能を評価した。



図1. CsW2O6の(a)結晶構造と(b)単結晶.

2. 方法

 CsW_2O_6 焼結体試料を、R.J. Cava らによる方法[2]を改良した以下の手順で合成した。3:1:3のモル比で秤量した Cs_2WO_4 、 WO_3 、および WO_2 粉末を混合・圧粉し、さらに石英管に真空封入した。これを 873 K で 24 h 保ち、その後急冷 することで多結晶試料を得た。この試料には CsW_2O_6 に加えて Cs_2WO_4 が含まれていたため、純水で洗浄することで除去 した。得られた CsW_2O_6 粉末を放電プラズマ焼結法により 773 K で 15 min 加圧焼結させることで良質な CsW_2O_6 焼結体試 料を得た。 CsW_2O_6 単結晶試料を、気相輸送法により合成した。原料を封入した石英管の両端に 3 ゾーン温度勾配炉を用 いて 100 K 程度の温度差をつけ、1 週間程度保持することで最大 1 mm の CsW_2O_6 単結晶試料を得た(図 1(b))。このよう にして得られた CsW2O6 焼結体・単結晶試料の電気抵抗率、熱起電力、および熱伝導率測定を行った。

3. 結果と考察

図 2(a)に CsW₂O₆焼結体・単結晶試料の電気抵抗率ρの温度依存性を示す。両試料ともに T_{MI} =216 K 以下で急激に増大 し、絶縁体相に相転移する。単結晶試料のρは高温相の 300 K において 3 mΩ cm であり、熱電変換材料として適当な領域 にある。それに対して、焼結体試料のρは、全温度領域において単結晶試料よりも 1 桁以上大きな値をとり、熱電変換材 料としては過大である。既報の焼結体試料と比較して[1]、本研究の焼結体試料では放電プラズマ焼結法の適用により焼 結度が改善し、結果としてρが著しく減少したが、未だに粒界の影響が大きいことを示す。CsW₂O₆焼結体試料を熱電変 換材料として使用するためには、粒界の影響をさらに低減させる必要がある。図 2(b)に示した CsW₂O₆焼結体・単結晶試 料の熱起電力 S は全温度領域で負値をとり、電子キャリアが支配的であることを示す。 T_{MI} 以下で[S]は急激に増大する。

これは、金属絶縁体転移により低温相において伝導キャリアの数が著しく減 少したことを反映する。図2(b)から見て取れる通り低温相のSには試料依存 性があるが、これは不純物準位の形成が試料により異なることによる可能性 が高い。約215 K 以上の高温相の S は、焼結体・単結晶試料ともに-50 µV K⁻¹ 程度のほとんど一定値を示す。この値は金属的な振る舞いを示す物質として は大きいが、熱電変換材料としては不十分である。熱電変換材料として実用 水準に達するためには、キャリア数の制御などにより、最低でもISI=160 µV K⁻¹の大きな熱起電力を実現する必要がある。一方、CsW₂O₆の熱伝導率κは ガラス並みに小さな値をとり、本物質の熱電変換材料としての高いポテンシ ャルを示す。図 2(c)に CsW2O6 焼結体・単結晶試料の熱伝導率の温度依存性 を示す。ラットリングイオンをもたない参照物質である Ca2Ta2O6F 焼結体試 料のKは、測定した100Kから300Kの温度範囲において、温度に反比例す る通常の絶縁体結晶に現れる温度依存性を示す。それに対して CsW₂O₆のκ は、焼結体・単結晶試料ともにガラスや非晶質に現れるような温度の増加と ともに緩やかに増大する温度依存性を示す。この結果は、CsW2O6において 粒界だけでなく Cs⁺イオンのラットリング振動が顕著なフォノン散乱機構と して働いていることを示唆する。結果として CsW2O6の 300 Kのκは焼結体・ 単結晶でそれぞれ約8mW cm⁻¹K⁻¹、17mW cm⁻¹K⁻¹と、ガラス並み、また はそれ以下の極めて小さな値をとる。

以上の電気抵抗率 ρ 、熱起電力S、熱伝導率 κ から CsW_2O_6 焼結体・単結晶 試料の熱電変換材料としての無次元性能指数 $ZT = S^2T/\rho\kappa$ を評価すると、300 Kにおいてそれぞれ 0.0024、0.014となる。これらの値は実用材料の水準で あるZT = 1と比べてはるかに小さい。今後、化学置換などの方法によりキャ リア数を制御することでSを増大させることが必要である。



図2. CsW₂O₆の焼結体・単結晶試料の(a)電気抵 抗率, (b)熱起電力, (c)熱伝導率の温度依存性.

4. まとめ

βパイロクロア酸化物 CsW₂O₆において、*d*電子の多自由度・パイロクロア格子に起因する幾何学的フラストレーショ ン・Cs⁺イオンのラットリングが共存し、高い熱電変換特性が実現しうることに着目した。CsW₂O₆の焼結体試料と単結晶 試料の合成に初めて成功し、熱電特性の評価を行うことにより、両試料が金属としては大きな熱起電力と、ガラス並みの 小さな熱伝導率を示すことを明らかにした。現時点の熱電変換性能は実用水準に達しないが、パイロクロア格子系物質が 熱・エネルギー変換材料として有望であることを示す結果といえる。

謝辞

本研究は、二木健太、山川洋一、竹中康司、各氏との共同研究です。また、本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の助成によりご支援いただきました。この場を借りて感謝いたします。

REFERENCES

(1) D. Hirai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 166402(1-5) (2013).

(2) R. J. Cava et al., J. Solid State Chem. 103, 359-365 (1993).

新規窒化物スキルミオンの探索

羽尻 哲也*

Exploring the new nitride skyrmion

Tetsuya HAJIRI*

We tried to grow Co₂Mo₃N thin films by reactive magnetron sputtering on Al₂O₃ (0001) substrates aimed to explore the new nitride materials which exhibit a skyrmion. The (221) and (310) Co₂Mo₃N peaks exhibit Bragg peaks in the out-of-plane x-ray diffraction depending on N₂ partial pressure and substrate temperature. (221) peaks became strong with increasing substrate temperature. Although the maximum (221) peak intensity was acquired at 850 °C, the Brag peak of Co₂N was confirmed. Considering these results, we continue to search Co₂Mo₃N growth condition.

1. はじめに

現在の高度情報化社会において、「低消費電力」および「高い記録密度」を持つ高性能磁気メモリの実現が期待されて いる。現在までの研究でスピントランスファートルクによる強磁性あるいは反強磁性の磁化スイッチングや、電流駆動 磁壁移動の研究・開発が精力的に行なわれてきた。一方で近年の高性能磁気メモリへの方向として、スキルミオンが非 常に注目されている [1,2]。スキルミオン[1] は 20-100 nm ナノスケールの領域で閉じた渦状の磁気構造であり、この 渦状の磁気構造に由来する粒子的な性質を持つことに加え、結晶構造に空間反転対称性が無いためトポロジカルに保存 されている事から不純物などに影響されない。そしてスキルミオンの有無のコントロールの容易さ・低電流でのスキル ミオンの駆動という特徴を持つことより、既存デバイスよりも低消費電力・高い記録密度で動作するスピン(磁気)メ モリ実現に繋がる大きな可能性を秘めた材料であると言われている。つまり低消費電力・高い記録密度を同時に解決す る事が予測されているため、スピントロニクス材料として非常に有望である。

これまでにスキルミオンが現われると報告されている物質はMnSi [3], Fe_{1-x}Co_xSi [2], FeGe 金属磁性体 [4]および Cu₂0SeO₃磁性絶縁体 [5] 等があるが,それらは全て P2₁3 という対称性を示す結晶構造である。スキルミオンの実用化 に向けての課題として,実際にスキルミオンが実証されたキラル磁性体は少ないことより,より高い温度でスキルミオ ンを示す事など,より応用に適した新しいスキルミオン物質の探索が必要であると考えられる。そこで本研究ではスキ

ルミオン探索を加速させることを念頭に、これまでに発見されている スキルミオンとは異なる新しい対称性(P4₁32)をもつ結晶構造を有す る AMo₃N(A = Fe, Co, Rh)に着目した。AMo₃Nは、2015年に理論的に スキルミオン発現の可能性が報告され物質系であり[6], Aの組成を変 えることでスキルミオン発現に重要な Dzyaloshinskii-Moriya 相互作 用の大きさをコントロール出来ると予想されている。この事は、スキ ルミオンのサイズを A の組成によってコントロール出来ることを示し ている。Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の大きさをコントロール可能 なことも含め、新しい対称性を持つ物質系においてスキルミオンが実 証されれば、学術的な観点からも非常に興味深い。そこで本研究では スキルミオンの発現が期待される Co₂Mo₃N 薄膜(図.1)の作成を目指 した。



図 1. Co₂Mo₃Nの結晶構造

2017年3月10日受理

*豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻

2. 実験方法

薄膜は反応性マグネトロンスパッタリングにより、Co₂Mo₃ターゲットを用いて Al₂O₃ (0001) 基板上に作製した。成膜 時のガス圧は4 Pa で行い、窒素濃度(N₂%)はAr ガスとN₂ガスの流量をマスフローコントローラーによって制御を行っ た。結晶構造はCu Ka線を用いた面直 X線回折(XRD)によって解析を行った。

3. 実験結果

図 2 (a) に基板温度 700 °C における面直 XRD パターンの N₂%依存性を示す。N₂ = 20 %では Co₂Mo₃N (310)の, N₂ = 80 %では(221)のブラッグピークが観測され,その間の N₂%では(310) と (221)の両方のピークが観測され,N₂%によ り成長方位が変化する事が示唆される。(221) ピークの相 対強度および(221) ピークより求めた c 軸長の N₂%依存性 を図 1 (b) および 1 (c) にそれぞれ示す。(221) ピーク強度は N₂ = 60 %で最大値を示し, c 軸長は N₂ = 50 %で最もバル ク値に近い値を示した。

図3にN₂ = 50 %における面直 XRD パターンの基板温度 依存性を示す。基板温度が高くなるほど(221)ピーク強度 は強くなり、また(442)ピークも明瞭に観測された。 850 ℃において、最も強い(221),(442)ピークが観測され たが、20 = 78° 付近に Co₂N と思われる不純物ピークが観 測された。一方で(310)ピークに関しては、基板温度 700 ℃および 800 ℃のみで観測され、温度に対しては系 統的な結果は得られなかった。また、基板温度 650 ℃以 下では基板以外のブラッグピークは観測されなかった。

以上の結果より,単相の Co₂Mo₃N 薄膜を得るためには高 い基板温度が必要であるが, Co 窒化物も出来てしまう事 が分かった。今後は,高温での N₂%依存性に加え, Mo ター ゲットとの 2 元同時スパッタリングによる Co 窒化物の抑 制等、Co₂Mo₃N 単相を得るための最適な成膜条件を行って いく。

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 カラーの助成により遂行されました。ここに深謝の念を表 します。



図2. Co₂Mo₃N薄膜の基板温度700℃における(a)面直XRDパターン,(b)(221)ピークの相対強度,(c)(221)ピークより求めたc 軸長のN₂%濃度依存性。



図3. Co₂Mo₃N 薄膜の N₂ = 50% における面直 XRD パターンの基板温度 依存性。

REFERENCES

(1) U. K. Rößler, A. N. Bogdanov and C. Pfleiderer, Nature $442,\ 797$ (2006).

(2) X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa and Y. Tokura, Nature **465**, 901 (2010).

(3) T. Adams, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, F. Jonietz, A. Bauer, A. Neubauer, R. Georgii, P. Böni, U. Keiderling, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, Phys. Rev. Lett. **107**, 217206 (2011).

(4) X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura, Nat. Mater. 10, 106 (2011).

(5) S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, and Y. Tokura, Science 336, 198 (2012).

(6) W. Li and J. Zang, arXiv:1502.03818 (2015).

コアシェルナノ構造を利用した応力誘導による 超微細ナノウィスカーの創製に関する研究

徳 悠 葵*

Fabrication of Tiny Whiskers on Core Shell Nanostructure by Stress Migration

Yuhki TOKU*

Here we propose a method based on stress-induced atomic migration to fabricate tiny whiskers on core-shell nanowires. This technique utilizes the thermal stress which is induced by the mismatch of thermal expansions in core-shell nanostructures. A material with a low thermal expansion coefficient was coated on the core nanowires which have a high thermal expansion coefficient. During the heat treatment of core-shell nanowires, the core material expanded more than the shell material. Therefore, a compressive stress was induced in the core material and leads to atomic migration in core material. As a result, atoms transited through the weak sports of the shell material and formed tiny whiskers on the surface of core-shell nanowires.

1. はじめに

近年の環境・エネルギー問題を解決する手段として、人工光合成が注目されており、二酸化炭素の分解触媒として銅の ナノ粒子[1,2]が研究されている.しかしながら現状では、分解時のエネルギー収支(得られるエネルギーに対する分解 促進に必要なエネルギーの割合)が悪く、実用的な人工光合成に至っていない.エネルギー収支の改善を行うためには、 触媒作用に有効な結晶面を特定し、露出面積を増やすといった対策が有効と考えられる.しかし、ナノスケールの材料を 自由な形状にて創製・取り扱うことは容易でなく、多くの研究報告では最も簡単に大きな表面積を得られる粒子状材料に 限定されているのが現状である.本研究では、独自のコアシェル型ナノチューブの作製手法[3]を応用し、直径10ナノ メートル以下の銅ナノウィスカーを創製する技術について検討を行った.

2. 実験

ナノウィスカー創製手法には、独自のコアシェル型ナノチューブ作製手法[3]を応用する.ナノウィスカーの成長は、 ナノチューブのコア部とシェル部の異なる線膨張係数差によって生ずる応力勾配を利用した原子拡散現象が基となって いる.応力誘導法を利用したナノ材料創成研究の報告例では、析出物の高い結晶性が確認されており、作製するナノウィ スカーは単結晶構造であることが期待できる.さらに、粒子状ではなく1次元の単結晶ナノ材料であるため、高アスペク ト比かつ大きな特定結晶露出面積を持つことによる副反応の小さな新しい二酸化炭素分解触媒として期待できる.

図1に、ナノウィスカーの創製メカニズムの概念図を示す.まず、独自のコアシェル型ナノチューブ作製方法[3]により、外皮金属(シェル部)により密閉した金属層(コア部)を有するサンプルを準備する(図1(b)).当該サンプルを加 熱することにより線膨張係数の差に起因した圧縮応力がコア部の金属中に生ずる.このときコア部の原子拡散が誘起され、 外皮の格子欠陥・結晶粒界などを拡散した金属原子がウィスカー状に析出する.

本実験では以上のメカニズムを検証するため、異なる寸法の金属ナノ材料・薄膜を準備し、調査を行った.また、コア 材料中の応力勾配を変化させるため、チューブ状のコアシェルナノ材料だけでなく、ナノワイヤのコアシェル形状も用意 し、ナノウィスカーの作製実験を行った.具体的には、多結晶・単結晶のナノワイヤに外皮金属をコーティングしたもの と従来のコアシェル構造のナノチューブを作製に利用した際における外皮金属表面の変化に注目して実験を行った.

3. 結果および考察

加熱処理後のコアシェル型ナノワイヤおよびコアシェル型ナノチューブを図2に示す.図2より,コアシェル型ナノチ ューブのサンプルのみ,被覆が最も薄い部分からのヒロック状析出物を確認した.また,配列されたようにヒロック状の

2017年3月13日受理

^{*}豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻



図1. コアシェル型ナノチューブを利用した応力誘導法によるナノウィスカー成長の概念図.



図2.加熱処理後の外皮金属表面(a)コアシェル型ナノワイヤ(b)コアシェル型ナノチューブ.

析出物が現れていることを確認した.一方,コア材料として単結晶のAlナノワイヤを用いた際や,多結晶の銅ナノワイ ヤを用いた際は,このようなヒロックは発生しなかった(図2(a)は銅ナノワイヤを利用した際の一例).このことから, ナノチューブ作製時の空隙部に生じた還元ガスが大きな圧縮応力を生み出すことに寄与したものと考えられる.また,応 力誘導法によって析出する形状がヒロックである場合,応力勾配が大きく,原子の拡散速度が大きいと考えられる.目標 とする一次元形状に析出させるためには,応力勾配を小さくする必要があり,外皮金属(シェル部)の選定によってコア 材料中の応力勾配制御を検討する必要がある.

4. まとめ

コアシェル型ナノチューブの特定表面において、ヒロック状の析出物を作製することに成功した.これより、偏心コア シェル構造が応力勾配制御について有効であることを確認した.一方、当初の目標であった一次元材料の形状の析出物は ほとんど確認できず、今後の課題としてシェル材料の検討が必要である.

- (1) C. Li, et al., Nature Lett., 2014, 508, 504.
- (2) Y. Song, et al., Chem. Select, 2016, 1, 6055.
- (3) M. Muraoka, Fabrication method of hollow nano structures, Japanese patent disclosure, 2013-188808.

速い表面反応速度を有する 酸素透過性セラミックスの探索

籠 宮 功*

Exploration of oxygen permeable ceramics with faster surface exchange reaction

Isao KAGOMIYA*

Mixed ionic- and electronic-conductive (MIEC) ceramics can permeate oxygen gas under oxygen partial pressure gradients. The permeation is limited by surface exchanges as well as bulk diffusions of oxide ions. To improve permeation fluxes, many studies regarding to the bulk diffusions have been already reported. However, studies for the surface exchanges are still few. With the point of view, we try to investigate systematic relationships among surface exchange, bulk diffusion and surface states in Sm doped Ca₂Fe₂O₅. The surface reaction coefficient k_{chem} decreased with increases in the Sm content. The result means that Sm doping makes surface exchange slower. The D_{chem} also decreased with increases in the Sm content. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) spectra of the O1s showed that the amount of absorbed oxygens is a key for the faster surface exchange reaction.

1. はじめに

酸素透過性(酸化物イオン・電子混合導電性)セラミックスは、 図1に示すように、水素を簡単かつ効率的に製造可能な部分酸 化改質に必要となる酸素セパレータへの応用が期待されている。 ここで着目する酸素透過は、メタン/大気間などの酸素分圧差圧 環境下の緻密セラミックス間を、互いに逆方向の電子伝導およ び、酸素欠陥を介した酸化物イオン輸送により、酸素ガスのみ が透過するといった学術的に興味深い現象である[1]。この際、





酸素分圧差のみが駆動源であり、機械的なガスポンプ、外部電力等が不要であるため、優れた省エネ効果を発揮する。す なわち酸素透過性セラミックスは、次世代の省エネ水素製造のためのキーマテリアルであり、最近のエネルギー問題の深 刻化とともに、その高性能化が国内外で急がれている。しかし、熱振動に依存する酸化物イオン拡散が温度低下に伴い著 しく減少するために、酸素透過性能の大きな低下を招く。このことが、800°C以下で実用に要する高い酸素透過性能の実 現を極めて困難にしてきた。しかし最近の研究成果等により、イオン拡散のみに注目したのでは酸素透過性の向上には限 度があることが分かってきた。イオン拡散向上に伴い、それに代わり、表面交換反応(酸素透過性セラミックスのバルク 表面に 0₂分子が吸着後0イオンに乖離し、バルク内に取込まれるまでの反応、またはその逆反応過程(図1参照))が律速 段階となるためである。

以上の背景から、本研究では酸素透過性セラミックスの表面反応を支配する因子を明らかにし、この新たな知見に基づいて高い表面反応速度を有する酸素透過性セラミックスの探索にフィードバックすることを目的とする。具体的には、酸素透過性を示すモデル材料として、酸化物イオン・電子混合導電性を示す(Sm_xCa_{1-x})₂Fe₂O_{5+δ}(x = 0.0, 0.1, 0.2)を取り上げ、導電緩和測定法により巨視的に表面反応係数を測定し、Sm 固溶量が表面反応係数に与える影響を系統評価した。 一方で、光電子分光法(XPS)により、試料表面の酸素分子が酸化物イオンとして吸脱着した後の表面状態を調べた。この両者の相関を検討することで、表面反応速度が速い表面状態を明らかにする。

2017年3月7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

2. 実験方法

 $(Sm_x, Ca_{1-x})_2Fe_20_{5+\delta}(x=0.0, 0.1, 0.2) となるよう、Sm_20_3(純度: 99.9%)、$ CaCO₃(純度: 99.99%)およびFe₂O₃(純度: 99.9%)を秤量し、約 24 h 湿式混合した。この混合紛を乾燥後、900°C、5 h でカ焼を行った。得られたカ焼粉を 200 MPa で冷間等方圧加圧(CIP)を行い、棒状に成形し 1150 °C×10h で焼結させた。得られた焼結試料の結晶相は、粉末 x 線回折にて確認した。焼結した試料に Au 電極を塗布した後、試料周囲の酸素分圧を 1.0× $<math>10^{-4}$ atm から 2.1×10⁻¹ atm に瞬時に切り替えた際の全導電率の経時変化 を四端子法にて測定した。ここで、印加電流値は 0.1 mA とし、測定温度 は 800、850 および 900°C とした。得られた緩和曲線を緩和モデル式にて、 最小二乗法フィッティングすることにより、表面反応係数 k_{chem} および化 学拡散係数 D_{chem} を算出した。この際の表面反応係数 k_{chem} は、セラミック ス表面から酸素が取込む速さが速いほど大きな値を示す。XPS 測定は、X 線源として A1 $K\alpha$ を用い、試料表面の酸素 01s に相当するスペクトルを室 温にて測定した。

3. 結果と考察

図 2、3 に導電率緩和法により求められた各試料の化学拡散係数 D_{chem}、表 面反応係数 k_{chem}のアレニウスプロットを示す。D_{chem}の値は、Sm 固溶量の増 加とともに低下した。粉末 X線回折によれば、Ca2Fe205に Smを固溶させて いくと、ブラウンミラライト構造から変化することが分かっている。比較 的高いイオン拡散係数を示すブラウンミラライト構造からの変化が、D_{chem} に影響を与えていると考えている。 k_{chem}についても、Sm 固溶量を増加させ るとともに低下した。このことは、Smの固溶がセラミック試料表面からの 酸素取込を遅くしていることを意味する。図4に各試料表面において XPS を行った際に得られた酸素 01s に相当するスペクトルを示した。2 つの異 なる結合エネルギーにおいて2つのピークが現れている。他の酸化物での 先行研究[2]から、高い結合エネルギーに現れるピークは、吸着酸素、低 い結合エネルギーに現れるピークは、格子酸素に相当する。このピークの 積分強度から、Sm 固溶量の増加とともに吸着酸素量が減少し、格子酸素量 が増加傾向にあることが分かった。この結果と k_{chem}の結果とを併せて考え ると、セラミック試料表面に吸着酸素が多いほど、酸素を取り込む速さが 速いことが分かる。

4. まとめ

本研究では、酸素透過性セラミックスの表面反応を支配する主因子を明 らかにするため、混合導電性セラミックスの一つとし $(Sm_xCa_{1-x})_2Fe_2O_{5+\delta}$ (x = 0.0, 0.1, 0.2)を取り上げ、Smの固溶量が化学拡散係数 D_{chem} 、表面反応係 数 k_{chem} に与える影響を調べた。一方で、これらの試料の表面状態を XPS に て観測した。 D_{chem} 、 k_{chem} ともに、Sm 固溶量の増加に伴い減少した。XPS に よれば、Sm 固溶量が多いほど、吸着酸素量が少なく、格子酸素量が多い。 このことは、吸着酸素が多いほど、酸素を取り込む表面反応が速いことを 示唆する。

REFERENCES

(1) Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, Chem. Lett., 1743-1746 (1985).

(2) W. Chen, C.S. Chen, L. Winnubst, Solid State Ionics, 30-33 (2011).







図 3. 表面反応係数kchemのアレニウスプロット



図 4. O1sに相当する XPS スペクトル

MW/MC相互外部刺激による熱的非平衡特異反応場を 利用したSiO/C複合粒子合成手法の確立

白井 孝*

Establishment for Synthesis Technique of SiO/C Complex Particle Using Thermal Non-equilibrium Anomaly Reaction Field Through the External Stimulus by MW/MC

Takashi SHIRAI*

SiO material is used for the cathode of the lithium ion battery because it has a high electrical capacity. However, conventional synthetic method of SiO has some problems that require high energy and cos. To solve the problems, we tried to reduction of SiO_2 by performing the mecnanochemical (MC) treatment to SiO_2 and polymer. Furthermore we conducted to remove the polymer of non-decomposed using microwave (MW) heating without causing oxidation. In this study, we have investigated the reduced state of SiO_2 after MC treatment and MW heating.

1. 緒言

従来のリチウムイオン二次電池の負極材料としては黒鉛系炭素材料が主として用いられてきたが、これまでの研究開発 により黒鉛の理論放電容量密度である 372 mAh/g に近い値の負極が開発されている。そこで更なる高容量化のため、2000 mAh/g 以上の放電容量密度をもつ SiO が期待されている¹⁾。従来の SiO の合成方法は、減圧下において Si と SiO₂を混合 したものを加熱して気体を発生させ、SiO 気体を SiO 粉体として析出させる方法であり高エネルギー、高コストであると いう問題が存在している。この問題を解決するために、本研究室ではナノシリカ粒子と有機化合物を混合粉砕するメカノ ケミカル (MC) 反応により簡便に SiO 粉体を合成する技術を開発した。しかし合成後の粉体には、未分解の有機化合物が 残存し電池の負極材料として用いる場合、電池特性を低減させる可能性がある。未分解の有機物の除去のため電気炉加熱 を用いると、長時間の高温雰囲気により SiO 構造に悪影響を及ぼしてしまう。本発表ではメカノケミカル処理後の試 料に、マイクロ波 (MW) 加熱をすることで「低エネルギー」かつ「急速」に未分解の有機化合物を分解/炭化させる事 を試み、粉体の評価を行った。

2. 実験方法

SiO₂と各種有機物の粉体を9:1、8:2の質量比で遊星ボールミル (Fritsch, Pulverisette 5)による MC 処理を行った。 有機物は、高分子化合物であるポリプロピレン (PP) またはポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いた。得られた試料をシ ングルモードマイクロ波照射装置を用いて Ar 雰囲気下、100 W で各有機化合物の熱分解温度まで加熱した。これらの試 料を X 線光電子分光装置 (X-probe SSX-100 S.S.I 社製)、ラマン分光光度計 (NRS-3100 日本分光㈱製)、フーリエ変換赤 外分光光度計 (FT-IR Spectrometer, PerkinElmer 製)を用いて酸化還元状態、炭素成分の結合状態を評価した。

3. 結果、考察

Fig.1にポリプロピレン (PP)、SiO₂: PP (9:1wt 比)の MC 処理試料、SiO₂: PP (9:1wt 比)の MC 処理した試料の MW 加 熱試料のラマンスペクトルを示す。

測定結果から、原料 PP と SiO₂: PP (9:1wt 比)の MC 処理試料 のスペクトルを比較すると MC 処理後の試料において、原料の有 機物には存在しない炭素間の sp²結合を示すピーク(G バンド) が現れた。MC 処理により有機物の構造が破壊され、再結合する ことで黒鉛構造が形成されたことが原因として考えられる。ま た、SiO₂: PP (9:1wt 比)の MC 処理試料と SiO₂: PP (9:1wt 比)

図1	:Half	width	of	G	band
----	-------	-------	----	---	------

Sample	Halfwidth
MC method	62.70
MW heating	54.33

²⁰¹⁷年3月27日受理

^{*} 豊田理研スカラー

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
の MC 処理した試料の MW 加熱試料のスペクトルにおける G バンド の半値幅を比較するとマイクロ波加熱試料の方が低い値を示して いる (Table 1)。以上のことよりマイクロ波加熱により試料中に おけるグラファイトの結晶性が向上したと考えられる。

また質量比によって試料のマイクロ波加熱挙動に違いが生じ た。この違いは MC 処理によって、原料の有機化合物が炭化したも のが加熱源となっているため MC 処理条件によって、炭素構造に差 がありマイクロ波の吸収特性が異なることが原因であると考えら れる。XPSのSi₂P測定結果から、メカノケミカル処理後の試料の ピーク位置は原料 Si02のピーク位置から、低エネルギー側へシフ トし市販 Si0 のピーク位置に近づいた。このことから原料の Si02 が還元され Si0の構造に近づいたと考えられる。Si02: PP (9:1wt 比)の MC 処理試料、SiO2: PP (9:1wt 比)の MC 処理試料の電気炉 加熱試料、SiO₂:PP(9:1wt比)のMC処理した試料のMW加熱試料 の FTIR の測定結果を Fig. 2 に示す。Si-0 結合のピークは 1100 cm⁻¹ 付近に検出され、SiOxのxの値が大きくなるほどこのピークが高 波数側ヘシフトすることが知られている²⁾。Fig.2より、MC 処理 後に電気炉加熱した試料と比べ、MW 加熱後の試料の Si-0 結合の ピークには変動がないことから MW 加熱では Si0の構造に変化を与 えないことが分かった。電気炉加熱では試料全体を加熱するのと 比べ、マイクロ波加熱では試料中の炭素成分のみをマイクロ波吸 収源として加熱するため Si0 の構造を変化させずに加熱できたと 考えられる。



⊠ 2 : Raman spectra of SiO₂:PP (9:1wt ratio) powder



⊠ 3:FTIR spectra of SiO₂:PP (9:1wt ratio) powder

4. 結言

本研究ではナノシリカ粒子と有機化合物を混合粉砕するメカ ノケミカル (MC) 反応により簡易的に Si0 粉体を合成した。また、 その際に有機物が酸化分解されアモルファスカーボンと混在して いる状態であることが確認できた。このことから、有機物の酸化 分解反応に Si0²の酸素原子が使われたと考えられる。

またメカノケミカル処理後の試料をマイクロ波加熱により Si0 の構造を変化させず、有機物の熱分解温度まで昇温させることができた。以上のことから本研究で得られた Si0-C 複合粒子を、導電助剤を用いない負極材料として利用可能であると考えられる。

- (1) T. MIYUKI, et.al., Electrochemistry The Electrochemical Society Japan, 80, 6, p401-404 (2012)
- (2) M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Solid State Communications, 50, 12, p1079-1081 (1984)

分子集合体内電荷移動相互作用を利用した 比色不斉分子認識

藤田典史*

Colorimetric Chiral Molecular Recognition by Charge Transfer Interaction in Molecular Assemblies

Norifumi FUJITA*

Aiming at colorimetric chiral molecular recognition, a naphthalene diimide (NDI)-based compound was synthesized by attaching cholesterol moieties to NDI core to form one-dimensional helical molecular aggregate in the gel state. The NDI molecule successfully assembles in benzene, cyclohexane, decalin, and p-xylene/1-propanol = 3:1 to give gels. Colorimetric molecular recognition property was evaluated for three kinds of dihydroxynaphthalenes by mixing them with the NDI compound in p-xylene/1-propanol = 3:1 mixed solvent system. The obtained gels show different colors from each other originated from formation of charge-transfer complexes through NDI-dihydroxynaphthalene interactions. To evaluate colorimetric chiral molecular recognition properties, an optically active dihydroxynaphthalene derivative was synthesized. Upon addition of the chiral molecule to the NDI derivative, the color slightly change from light yellow to dark yellow.

1. はじめに

ケモセンサーはイオンや分子を認識して信号に変換する分析法で,溶液中のイオンや分子,大気中のガス分子を可能 な限り直接分析するものである.一般的には,検知部分である分子認識部位と信号変換部分をカップルさせたもので, 分子認識部位に続く信号変換部位から電気信号や光信号の出力を検知するものが,電気化学センサーやオプティカルセ ンサーとしてよく知られている.また,生体内の分子がかかわる現象を可視化することを目的としたケモセンサーは, 特定のタンパク質の位置や濃度,様々な生体内化学反応の経時変化などを追跡する上で,現在では欠かせないプローブ の一つとなっている.このような,分子認識を可視化するケモセンサーは,ナトリウムイオン認識を可視化する分子と して,クラウンエーテルにアゾベンゼンを取り付けた化合物が1970年代に報告されている.可視化プローブとして のケモセンサーは,装置を必要とせず手軽で簡便な比色分析が可能となるため,これまでに液体や気体あるいは固体中 において作動する比色ケモセンサーが多数報告されてきており,その分析対象物質(アナライト)は、アルカリ金属イ オンや重金属イオンをはじめとした無機イオンや様々な有機化合物や生体分子がターゲットとなっている.中でも,不 斉分子のキラリティー情報を正確かつ定量的に見極めることは、医薬農学,食品・香料科学などにおける生理活性物質 の構造推定や薬理作用活性や毒性を見積もる上で重要な課題である.また、近年では液晶をはじめとする有機エレクト ロニクス材料にも不斉分子が含まれるものがある.不斉分子の比色認識は、溶液中におけるものが知られているが,不 斉分子の認識には、対象物質ごとに三次元的で複雑な分子デザインが必要となる.

本研究では、分子集合体を用いて柔軟性に富む不斉分子認識空間を構築し、数多くの不斉分子を一つあるいはごく少 数の分子による比色分子認識の達成を目的とする.

2. 実験と結果

これまでに、電子不足な芳香環を基体とした一次元分子集合性化合物が、電子豊富なゲスト分子を包接しながら分子 認識を行うことを報告した[1]. ナフタレンジイミド核の両端にアミド結合を介して長鎖アルキル基を有する没色子酸 骨格を導入したゲル化剤ホスト分子(1:図1)は、その分子集合過程で、ジヒドロキシナフタレンを包接し、電荷移動

名城大学理工学部応用化学科

型錯体形成に基づく異性 体7種の比色分子認識を 達成した.そこで、本研 究では、側鎖に不斉要素 として、らせん性一次元 分子集合体形成が期待で きるコレステリル基の導 入を検討した(3:図2). 合成した3のゲル化能を 評価したところ、ベンゼ ン、シクロヘキサン、デ カリンに加え、p-キシレ ン:1-プロパノール=3:1 を溶媒として用いたところ ゲルを与えた.透明で光学

的な評価が可能な3のp-キシレン: 1-プロパノール=3:1ゲルに関して, まず,ジヒドロキシナフタレンの3 種異性体をゲスト分子として用い,3 に比色認識能があるかを評価した. 結果はこれら3種を別々に3のp-キ シレン:1-プロパノール=3:1ゲルに 加えたところ,オレンジ~深緑にそ れぞれ変化し,3に1と同様の比色分 子認識能があることが判明した.そ



図1 一次元分子集合性電子不足化合物1(左上)と電子豊富ゲスト分子2a~g(左下),1のみと1+2f の一次元分子集合体モデル構造(右上),1+2による比色分子認識(ゲル状態)



図2 らせんを誘起する事が期待される一次元集合性化合物3(左)と1,5-ナフタレンジ オールのシトロネリル基一置換体4(中),3+4による比色分子認識(ゲル状態)

こで、キラルゲスト分子として、1,5-ジヒドロキシナフタレンの二つのヒドロキシ基を光学活性シトロネリル基で置換 した両鏡像体を検討したが、いずれのゲルも呈色を示さなかったことから、このゲスト化合物はゲル内に生成している 一次元分子集合体内には内包されていないことが示唆された.シトロネリル基二置換体は検討した有機溶媒に対し溶解 性が高すぎたためと考えられる.そこで、1,5-ジヒドロキシナフタレンの一方のヒドロキシ基のみを光学活性シトロネ リル基で置換した化合物(4:図2)を別途合成し、同様に3と混合してゲルを作成して不斉比色認識能の評価を行った ところ、4の添加前後で薄黄緑色から黄土色への色調の変化が観察された.これらゲルのUV-vis スペクトルを測定した ところ(光路長未測定、([4]=[3]=1.3×10² mol/L)、400 nm付近に電荷移動錯体形成を示唆する吸収帯が見られた. 今後は化合物4とは逆の立体を有するゲスト分子に対して3の不斉比色認識能を評価する.

3. まとめ

コレステロールを不斉源として取り入れたキラルホスト分子3の合成に成功した.3はp-キシレン:1-プロパノール =3:1の混合溶媒をゲル化させることがわかり、このゲルは、キラルゲスト分子である4を加えた場合、薄黄緑色から黄 土色への色調変化が見られた.紫外可視スペクトル上で、可視領域にわずかに吸光度の上昇がみられたことから、電荷 移動錯体を形成し、比色不斉認識センサーとして機能する可能性が考えられる.

REFERENCES

(1) N. Fujita et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1592-1595.

新規熱電材料開発のための重い電子系超格子の 創製とin-situ光電子分光法の確立

松 波 雅 治*

Development of *in-situ* photoemission spectroscopy for heavy-fermion thermoelectric materials

Masaharu MATSUNAMI*

The heavy-fermion systems are characterized by the presence of a sharp peak in the density of states near the Fermi level, which is responsible for the high thermoelectric properties. In this study, we have developed the state-of-the-art apparatuses of angle-resolved photoemission spectroscopy and molecular beam epitaxy for the investigation of heavy-fermion based thermoelectric materials and superlattices. The obtained results can provide a part of guidelines to control and enhance the thermoelectric properties in heavy-fermion systems.

1. はじめに

化石燃料の枯渇や地球温暖化といった問題は、大量のエネルギー消費を前提とした現代社会が直面している大きな課題 である.近年、社会システム全体のエネルギー消費を低減するための有力な手段の一つとして、未利用エネルギー(排熱) を有効なエネルギー(電気)に変換することができる熱電変換技術への期待が高まっている.しかしながら、既存の材料 で構成された熱電発電システムでは、その発電効率は依然として高くなく、広く普及するには至っていない.そのため、 材料開発に新しいブレイクスルーが求められている.本研究では、以前から理論的にはその有力候補として予言されてき た重い電子系(強相関f電子系)の熱電特性に関する新しい制御指針を構築し、それをベースにした高性能熱電材料を開 発することを目指している.

熱電材料の性能は、主にフェルミ準位近傍の極狭いエネルギー領域の電子状態が決定している.重い電子系においては、 希土類元素に含まれるf電子と伝導電子との相互作用によってフェルミ準位上にバンド幅が極端に狭い状態が形成される ため、この特徴を効果的に利用することで、既存材料の性能を凌駕する熱電材料を創製できる可能性は高いと考えられて いる(1).熱電材料の性能を制御するためには、フェルミ準位近傍の電子構造を詳しく知ることが重要であり、本研究で はこのために角度分解光電子分光(ARPES)を適用する.また、重い電子系を熱電材料に応用する上で最も困難な要素 である高い熱伝導度をいかに低減するかという点に関して、本研究では重い電子系の人工超格子の開発によってその解決 を目指している.これは、適切な人工超格子を作製することによって、その界面でフォノンだけを効果的に散乱させると いうコンセプトに基づいている.

以上,本研究では重い電子系をベースとした熱電材料を開発し,その電子構造の精密解析や超格子試料の作製を通じて 全く新しい熱電材料開発の指針を構築することを最終的な目的として設定している.

2. 装置開発(ARPES + MBE)

本研究の柱の一つであるARPES測定においては、直接観測されるバンド分散を詳しく解析することにより、近藤温度 や有効質量、及び準粒子の寿命のエネルギー依存性の決定を行うことが可能であり、熱電材料の研究に重要な役割を果 たすと考えられる.本研究では新しいARPES装置の立ち上げと最適化調整を行った.この装置は、光源としてヘリウ ム、キセノン、及び紫外線レーザーを備えており、また試料を回転することなく光電子放出角の2次元マッピングが可 能である等、最新の高性能なものである.

もう一つの柱として、本研究では分子線エピタキシー(MBE)装置の開発・高度化を進めた.本装置は超格子作製のために4つのK-Cellを備えており、また超高真空が容易に得られるようにコンパクトな設計となっている.ここで作製

²⁰¹⁷年3月10日受理

^{*} 豊田理研スカラー

豊田工業大学エネルギー材料研究室

した薄膜試料を大気に曝すことなく光電子分光装置へと移送するためのシステムとして,当初はこれら二つの装置を超高 真空下で連結することを計画していたが,より効率的な運用を目指して,トランスファーベッセル (NEG+イオンポンプ とゲートバルブを備えた小型チャンバー)を用いる方法を新たに提案し,その開発を進めた.

3. 実験結果

本研究では重い電子系の熱電特性を調べるために二つの Yb を含む 化合物試料を作製した. Yb は蒸気圧が高く石英管やアルミナ管と容易 に反応してしまうため、新たに高融点金属(タンタル) 坩堝やそれを アーク溶接によって封管を行う際に必要となる冷却ハースの開発も事 前に行った.これらを用いた高周波加熱法により,高純度な単相試料 Yb₅Si₃の作製に成功した. Yb-Si 系化合物のいくつかの組成に関しては 比較的優れた熱電特性を示すことが知られていたが (2), Yb₅Si₃に関し てはこれまで報告が無かった.図1に本研究で得られた Yb₅Si₃のゼー ベック係数の温度依存性を示す.温度の上昇とともに符号が二度反転 し、さらに室温以上で大きな負のピークをもつ傾向が観測された.電 気抵抗には近藤効果が確認されていることから、これらの振る舞いも 近藤効果に関連した特異な電子状態に起因していると考えられる. ま た、重い電子系の化合物の中で、このようにゼーベック係数における 比較的大きな温度スケールでの複数回の符号反転を示すものや、ピー クが室温以上に存在するものは珍しく、今後この起源を解明すること で室温以上でより高い熱電特性を得るための新しい指針の構築につな がると考えられる.

また Yb₅Si₃とは別に、錫フラックス法を用いて Yb₁₄MnSb₁₁の単結晶 試料の作製も行った.この系は既に高い熱電特性が報告されているが (3)、Yb の 4f電子がそのメカニズムにどのように関わっているかは不 明であった.本研究で起ち上げた ARPES 装置の最適化調整と性能評価 も兼ねて、得られた Yb₁₄MnSb₁₁ 試料に対する光電子分光測定(角度積 分型測定)を行った.図 2 に室温で He-I 共鳴線と He-II 共鳴線で測定 した Yb₁₄MnSb₁₁の光電子スペクトルを示す.観測されている二つのピ ークは結合エネルギーの低い方から Yb²⁺-4f₇₁₂状態と 4f₅₁₂状態に帰属さ れる.He-II は He-I よりも 4f電子のイオン化断面積(クロスセクショ ン)が高いため、これらのピークがより明確に観測されていることが わかる.またどちらのスペクトルにおいても 4f 成分はフェルミ準位に ほぼかかっていないことがわかる.この結果は、Yb₁₄MnSb₁₁が純粋な Yb²⁺の系(すなわち 4f 軌道は閉殻)であることに加えて、熱電特性に Yb 4f 状態がほとんど影響していないことを示している.



図2. Yb₁₄MnSb₁₁の光電子スペクトル.

4. まとめと今後の展望

以上,本研究を通じて,新たに重い電子系 Yb 化合物をベースとした高性能熱電材料の開発に着手したところである. 現時点で Yb₅Si₃において興味深い熱電特性が発現することがわかり,今後薄膜化・超格子化を検討しながら同時に ARPES 測定を進めていくことでそのメカニズムの解明を進めていく.また典型的な熱電材料である Yb₁₄MnSb₁₁においては,光 電子分光の結果から Yb の 4f電子がフェルミ面に関与していないことがわかった.今後は本研究で新しく立ち上げた ARPES 装置と MBE 装置を用いて,重い電子系の人工超格子の電子構造をさらに調べていくことで新しい熱電材料の開発 につなげていきたいと考えている.

- (1) G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 93, 7436 (1996).
- (2) D. Jaccard and J. Sierro, in Valence Instabilities, eds. P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982) p. 409.
- (3) S. R. Brown et al., Chem. Mater. 18, 1873 (2006).

ナノ繊維埋め込み型マイクロゲルカプセルの創製

将* 池 Ħ

Development of micro-gel capsules embedded supramolecular nanofibers

Masato IKEDA*

Our primary aim of research is to develop soft matters, which are useful for medical and diagnostic applications. In this study, we try to enhance the stability of liposomes by introducing supramolecular nanofibers. Liposomes have been actively employed as containers for drug and/or sensor toward theranostic applications. Living cells contain fibrous architectures composed of proteins inside them and the cellular dynamics are controlled by the fibrous architectures. We here constructed simple peptide-based self-assembling molecules capable of constructing pH-responsive supramolecular nanofibers and introduced them into liposomes on the basis of emulsion method.

1. はじめに

我々は,自己集合性分子の化学を基盤として創出したソフト分子マテリアルを医療,診断材料開発へ応用することを見 据え, 先端的学術課題の一つでもある生体適合環境下(水中, 室温~37 ℃, 夾雑的環境下)において機能する分子システム に関する研究に注力している.これまでに特に、刺激応答性のナノファイバーおよびヒドロゲルを開発してきた([1]~ [4]). 本研究では、生物の基本構造である細胞が細胞骨格(ファイバーネットワーク)によって安定化されていることに着 想を得て,リン脂質分子から作ることのできる中空状(カプセル)構造体であるリポソームの内部に人工のナノファイバ ーを埋め込み,構造を補強したマイクロゲルカプセルを開発することを目的として研究を進めた(図1).リポソームと同

じように脂質二重膜からなる中空構 造体である細胞の内部には,タンパ ク質がつくる繊維状の構造体が存在 し,骨格として機能している.その結 果,細胞は構造体としての強度を獲 得すると同時に繊維構造の刺激応答 性が運動性に関与していると考えら れている.一方,人工分子でそのよう な構造的特性を再現した材料の開発 や機能評価は十分な知見を得るに 至っていない.



図 1. ナノ繊維を埋め込んだマイクロゲルカプセルの構築模式図

2. 実験結果と考察

水中で自己集合し,刺激応答性のナノファイバーとなる自己集合性分子(ナノファイバー形成分子)の開発を目指し, 図2に示すようなペプチドと脂肪酸からなる比較的シンプルな分子(Myr (C₁₄)-FF-OH および Hex (C₆)-FF-OH)を設計し,固 相法により合成した.

得られた自己集合性分子を塩基性水溶液中(0.01 M NaOH aq)に分散させた後に塩酸水溶液(1 M HCl aq)を添加し,中和 したところ, Myr (C14)-FF-OH に関しては, 白濁した溶液状態 (Sol)から部分的なヒドロゲル (Partial Gel)状態に変化するこ とを見出した.一方, Hex (C₆)-FF-OH に関しては, 比較的透明度の高い溶液状態 (Sol) から析出状態 (Precipitation) に変化 した. 導入した脂肪酸の種類によって,自己集合性分子の形成する構造体が大きく異なることが示唆された.

2017年3月3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 実際に、それぞれの溶液状態の 構造体を評価するために、透過型 電子顕微鏡(TEM)を用いて観察を 行ったところ、Myr(C_{14})-FF-OHに 関しては、幅数10 nm、長さ数100 nmのテープ状の会合体から、直径 数10 nmのファイバーネットワー ク構造へ変化していることが、ま た、Hex(C_6)-FF-OHに関しては、シ ート状会合体の面積が広くなって いる様子が確認された.

この pH に応答した自己集合挙 動を利用したリポソーム内へのナ ノファイバーの内包を,油中水滴 エマルション遠心沈降法(油中エ マルションを作成したのち遠心沈 降によってリポソームを作成す る手法, Langmuir, 2003, 19,

2870)によって検討した.自己集合性分子は,ファイバー構造 を形成することが明らかになった Myr(C₁₄)-FF-OHを,リン脂 質は,生体由来フォスファチジルコリン(日油社から購入)を 利用した.調製したリポソームを,倒立型蛍光顕微鏡を用い て観察したところ,図3に示すようにナノファイバーが存在 することを示す蛍光がリポソーム内から観察された.



図2. 自己集合性分子 (Hex(C₆)-FF-OH, Myr(C₁₄)-FF-OH) の化学構造と各溶液状態の TEM 観察画像



図3. 自己集合性分子(Myr(C₁₄)-FF-OH)を内包したリポソームの蛍光 顕微鏡観察画像

3. まとめと将来展望

脂肪酸とペプチドから構成される自己集合性分子のpHに応答した自己集合挙動を利用してリポソーム内にナノファイ バーを内包させる検討を行った.今後,ナノファイバーの存在がリポソームの構造や性質に与える影響に関してさらに詳 細に評価していきたい.また,本研究を発展させ,将来的に人工の細胞とみなることができる知能を備えたソフトマターの 創製([5])に繋げたいと考えている.

最後に,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 て感謝を申し上げます.

- (1) Masato Ikeda, Tatsuya Tanida, Tatsuyuki Yoshii, Itaru Hamachi, Advanced Materials, 23, 2819–2822 (2011).
- (2) Masato Ikeda, Tatsuya Tanida, Tatsuyuki Yoshii, Kazuya Kurotani, Shoji Onogi, Kenji Urayama, Itaru Hamachi, Nature Chemistry, 6, 511-518 (2014).
- (3) Hajime Shigemitsu, Takahiro Fujisaku, Shoji Onogi, Tatsuyuki Yoshii, Masato Ikeda, Itaru Hamachi, Nature Protocols, 11, 1744–1756 (2016).
- (4) Shoji Onogi, Hajime Shigemitsu, Tatsuyuki Yoshii, Tatsuya Tanida, Masato Ikeda, Ryou Kubota, Itaru Hamachi, Nature Chemistry, 8, 743-752 (2016).
- (5)「分子に知能を持たせる 環境を感じる分子/池田 将」中部経済新聞(2017年1月31日)

グルカンスクラーゼ阻害活性を有する 希少糖複合体の化学合成法の開発

岡夏央*

A synthetic study on naturally occurring rare glycoconjugates with an inhibitory activity against *Streptococcus mutans* glucansucrase

Natsuhisa OKA*

Ribocitrin, a naturally occurring rare glycoconjugates isolated from *Streptomyces neyagawaensis*, shows an inhibitory activity against *Streptococcus mutans* glucansucrase and is thus potentially useful for cavity prevention. The synthesis of ribocitrin which consists of a tri- α -ribofuranoside part and homocitric acid requires three consecutive α -selective ribofuranosylation reactions. In this study, the construction of the tri- α -ribofuranoside part was achieved by optimizing our original α -selective ribofuranosylation reaction using ribofuranosyl iodides as glycosyl donors.

1. 研究背景

う触や歯周病は、特にその進行に伴う歯の喪失によって食生活や社会生 活に支障をきたし、健康にも悪影響を及ぼす。我々は医学の進歩によって 様々な疾病を克服しつつあるが、う触や歯周病は 60 歳代での有病者率が 未だ 80%を超えており、平均で 6 本の歯の喪失につながっている¹。その ため、効果的なう蝕、歯周病の予防法の開発が望まれる。この様な背景か ら、本研究では、ミュータンス菌グルカンスクラーゼの阻害活性を有する 希少糖複合体リボシトリン (図 1)²及びその化学修飾アナログの合成法の



開発を最終目的とし、その三糖部位の合成に取り組んだ。グルカンスクラーゼは粘着性多糖質グルカンの生成酵素であり、 その阻害活性を有するリボシトリンは、歯磨き粉、うがい薬、ガムなどに添加することで、歯垢の形成を抑制し、う蝕や 歯周病を防ぐことが期待される。また、その三糖部位はリボシトリンと同様にストレプトマイセス属細菌から単離される 希少オリゴ糖³であり、リボシトリンと同様にその合成は達成されていない。この分子は3つのα-リボフラノシドから なることから、本研究では、筆者らが開発したα選択的リボフラノシル化反応を用いる合成ルートの開発を行った。

2. リボシトリンの二糖部位の合成をモデルとする反応最適化

筆者らは、穏和な塩基性条件下リボフラノシルヨージドとアルコールの反応が≧99:1 の α 選択性で効率良く進行し、 様々な α-リボフラノシドを与えることを見出したが、嵩高いアルコールの反応では収率が中程度に留まっている⁴。本 研究の標的化合物の合成には、立体障害が大きい水酸基のリボフラノシル化を連続して行う必要があることから、まずリ ボシトリンの部分構造である二糖 Rib(1→2)Rib の合成をモデルとして、このヨウ化糖を用いる α 選択的リボフラノシル 化反応の最適化を試みた。D-リボースから 4 段階で合成した 1-*O*-トリメチルシリルリボフラノース誘導体 1 をトリメチ ルシリルヨージドによってヨウ化糖 2 へと変換し、単離することなくリボフラノシド 3 の 2 位水酸基と反応させた。リボ フラノシド 3 は、メチル 2,3,5-トリ-*O*-ベンジル-α-リボフラノシドの 2 位選択的脱ベンジル化⁵によって合成した。試 薬の当量、塩基、反応温度、反応時間について検討したところ、ジクロロメタン中 2 当量の 1 とトリメチルシリルヨージ ド、ジイソプロピルエチルアミンを用い、ヨウ化糖 2 の分解を抑えるために-20~0 ℃の低温下長時間かけて反応させる 条件が最適であり、最大で 80%の収率で二糖 4 が得られることを見出した(図 2)。

2017年3月6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



図 2. ヨウ化糖2をグリコシルドナーとした二糖4の合成検討

3. リボシトリンの三糖部位の合成

次に、最適化したα選択的リボフラノシル化反応を用いてリボシトリンの三糖部位の合成を行った。まず、3,5-ジー ベンジル-1,2-ひビストリメチルシリルリボフラノース5⁶を1,2,3,5-テトラ-ひアセチルリボフラノースから5段階で合 成し、トリメチルシリルヨージドによってヨウ化糖6へと変換した後、3位水酸基のみ保護していないリボフラノース誘 導体7と反応させ、得られた二糖のトリメチルシリル基をテトラブチルアンモニウムフルオリドで除去することで、2位水 酸基が遊離の二糖8を48%の収率で得た。これに対し、ヨウ化糖2をジイソプロピルエチルアミン存在下0℃で3日間反 応させることにより、三糖9を58%の収率で得た。三糖9はリボシトリンの三糖部位の前駆体にあたり、脱保護によって 容易に三糖へと誘導できると考えられる。



図 3. α選択的リボフラノシル化反応を用いるリボシトリン三糖骨格9の合成

4. 結論

以上の様に、本研究では、筆者らが開発したヨウ化糖を用いる α 選択的リボフラノシル化反応の最適化により、リボシ トリンの部分構造である二糖、及び三糖骨格の構築に初めて成功した。今後は、本研究の成果を基にリボシトリンやその 化学修飾アナログの合成へと展開する予定である。

5. 謝辞

本報告書に記載の研究は、岐阜大学工学部化学・生命工学科安藤研究室で行われたものであり、御指導、御協力頂いた 安藤香織教授、梶野麟氏、森井鴻介氏、神藤優花氏にこの紙面を借りて御礼申し上げます。最後に、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り行われました。心より感謝申し上げます。

- (1) 厚生労働省 平成 23 年歯科疾患実態調査, 2011.
- (2) Okami, Y.; Takashio, M.; Umezawa, H. J. Antibiot. 1981, 34, 344-345.
- (3) Pospíšil, S.; Sedmera, P.; Halada, P.; Petříček, M. J. Nat. Prod. 2007, 70, 768-771.
- (4) Oka, N.; Kajino, R.; Takeuchi, K.; Nagakawa, H.; Ando, K. J. Org. Chem. 2014, 79, 7656-7664.
- (5) Lou, C.; Xiao, Q.; Brennan, L.; Light, M. E.; Vergara-Irigaray, N.; Atkinson, E. M.; Holden-Dye, L. M.; Fox, K. R.; Brown, T. *Bioorg. Med. Chem.* 2010, 18, 6389-6397.
- (6) Jiangseubchatveera, N.; Bouillon, M. E.; Liawruangrath, B.; Liawruangrath, S.; Nash, R. J.; Pyne, S. G. Org. Biomol. Chem. 2013, 11, 3826-3833.

頭皮脳波・事象関連電位にもとづく 学習の偏り評価システムの開発

松 下 光次郎*

Development of a Learning-Level Evaluation System based on EEG-ERP

Kojiro MATSUSHITA*

Neuro-consulting is gathering attention since human physiological responses are regarded as being the most intuitive evaluation. For example, the bio-signal "EEG (Electro-Encephalo-Gram)" is used as the criteria of human concentration for some sports training. Thus, we try to develop new nuero-consulting system with EEG-ERP (Event-Related-Potential) for evaluating a learning-level. ERP is peaks generated after specific sensory stimulations and known as indicating human cognition and concentration with P300 peaks, and verbal understanding with N400 peaks. Psychological researchers applied ERP-P300 for discriminating lies and ERP-N400 for evaluating language skills in conventional researches. In our study, we enhanced those conventional experiment-setups to a convenient evaluation system, which easily modifies ERP stimulation such as sentences and images. Eventually, we demonstrated that the system detected the same ERP-N400 peaks as the conventional research. Moreover, we confirmed ERP-P300 peaks with our original stimulations. Therefore, it proved that our proposed system discriminates the level of learning by analyzing ERPs.

1. はじめに

近年, グローバル教育推進による英語教育義務化など国内教育現場ではより多くの学習内容が要望されており, 効率良 く学習を進めるための先端技術にもとづく教材・コンテンツが注目されている.そこで本研究では, 心理生理反応を利用 した頭皮脳波・事象関連電位に着目した学習評価システムを提案する.事象関連電位とは, ヒトが特定の刺激を受けたと きに生じる認知・理解を示す生理反応である.例えば, 言語の意味逸脱時に N400 が生じることが知られており, 心理分 野で言語理解評価法としての研究が進められている[1,2].また P300 も集中・認知を示すと知られており, 嘘発見に活用 されている.本稿は, これら事象関連電位を指標とする学習評価システムの構築, および, 基本性能検証結果を報告する.

2. 提案システム

提案システムのハードウェア構成は、図1に示されているように、脳波計 Polymate Mini・脳波解析 PC・問題提示 PC・ 正誤タイミング伝送装置である.事象関連電位解析にもとづく学習評価では、脳波反応を誘発するための刺激提示法が最 も重要な技術スキームであるため、本システムでは事象関連電位の従来研究で使われているすべての刺激提示方式に対応 する刺激提示用ソフトウェアを構築した(図2).



刺激の提示手順は、1 試行 4 画面(単語/画面)で構成され、事象関連電位を発生させるための標的画面は脳波計にタイミングを伝えるマークと共に最後に表示される.すなわち、4 画面の内容が正しく意味を表している場合を「正内容」、4 画面の内容が正しく意味を表していない場合を「誤内容」として、2 種類の刺激を各 60 組作成し、実験においてはそれらがランダムに提示される. 脳波計測は国際 10-20 法に基づき、基準電極を両耳朶、計測電極を Fz, Cz, Pz, 記録周 波数 500Hz, バンドパスフィルタ 0.15Hz/30Hz である.



3. 性能評価

まず, ERP-N400 の従来研究にて使用される刺激内容(図2a)を用いて、システムの基本性能検証を行った.解析の結果 (各刺激に対する脳波データ 60 個の加算平均),図3aに示すようにN400 発生を確認し、提案システムによる言語理解 評価が可能であることを確認した.次に、画像/単語にて構成される独自の刺激内容(図2b, c)を作成し、同様の実験を 行った.結果、図3b・cに示されるように、N400 ではなくP300 の発生を確認.P300 発生の理由は、計測対象者が言語 理解としてではなく、画像と単語の内容の一致/不一致の認識に注目したためと推測する.ただし、和単語と英単語にお いてP300 発生後の波形形状が異なっていることから、問題に対する反応を示していることが把握できた.

4. おわりに

本研究では事象関連電位を用いた学習評価システムの開発を行った.結果,刺激内容(提示問題)に応じてN400/P300 が発生することを確認,その基本性能を実証した.今後は,英語学習に特化し,刺激内容(問題提示)に対応した事象関 連電位の特徴のデータベースを構築し,機械学習とも組み合わせ,リアルタイム英語学習システムの実現を目指す.

REFERENCES

(1) Marta Kutas and Steven A. Hillyard; Reading Senseless Sentences: Brain Potentials Reflect Semantic Incongruity, SCIENCE, VOL. 207, JANUARY 1980, pp. 203-205.

(2) 村瀬忍,川島卓,佐竹裕孝,恵良聖一;事象関連電位記録を用いた吃音者の言語処理の特性に関する予備研究,岐阜大学教育学 部研究報告 人文科学 第58巻 第1号, 2009, pp209-214.

計算科学的手法による二次元原子層物質の材料設計開発

秋山 亨*

Computational design for two-dimensional monolayer materials

Toru AKIYAMA*

We investigated structural stability and electronic properties of two-dimensional monolayers on the basis of computational approach using electronic structure calculations within density functional theory. In particular, we focus on two-dimensional monolayers consisting of group-IV elements such as C, Si, Ge, and Sn. The calculations demonstrate that the excess energy of group-IV alloy monolayers is comparable to that of bulk phase, indicating that the miscibility of group-IV alloy monolayers is similar to that of bulk phase. The analysis of band structures also reveals that an almost linear band dispersion with Dirac cone at the *K* point similar to graphene appears in Si_xGe_ySn_{1-x-y} monolayers over the wide composition range while the energy gap is formed in the other monolayers. These results suggest that the composition control is of importance in tailoring the electronic properties of group-IV ternary alloy monolayers.

1. はじめに

近年、炭素からなる単原子層膜グラフェンが合成され[1]、さらに理論予測 されていた Si 原子層膜(シリセン)も作製され[2]、二次元原子層物質の作製と その応用に関する研究が国内外を問わず盛んになされている。そして、最近で は Ge および Sn 原子層物質(ゲルマネンおよびスタネン)の作製も報告されて いる[3,4]。これら原子層物質は、グラフェンと同様に特異な電子状態(ディラ ックコーン)を持ち、その制御がデバイス応用において重要となることから、 さまざまな物性制御法が提案されている。しかしながら、これまでの原子層物 質に関する研究は、おもに一種類の原子間ボンド(ホモボンド)のみで構成され るものを対象としており、半導体工学の分野において適用されてきた混晶等 (二種類以上の原子間ボンド: ヘテロボンド)での物性制御(混晶エレクトロニ クス)という視点での研究は、原子層物質に対しては未だなされていない。今



図1. 二次元原子層物質の模式図。(a)C原 子層物質(グラフェン)および(b)Si原子層 物質(シリセン)。

日の混晶半導体の重要性を鑑みれば、ヘテロボンドに注目した原子層物質における新物質創製および新機能探索も、検討 されるべき重要な研究項目であると考えられる。本研究では、IV 族元素で構成される原子層物質を対象として、第一原 理計算等の計算科学的アプローチにより、C, Si, Geおよび Sn等を構成元素とした原子層関連物質の形成可能性を見極め、 形成可能な原子層関連物質の物性予測および特異な電子状態の探索を行う。これらの研究により、二次元原子層物質での 新物質創製および新機能をもつ材料設計(マテリアルデザイン)の材料設計手法を構築する。

2. 計算方法

計算は、密度汎関数理論に基づく全エネルギー電子状態計算によって実行した。原子核と内殻電子は擬ポテンシャ[5] ルを用いて模し、価電子の交換-相関相互作用に対しては一般化勾配近似(GGA-PBE96[6])を適用した。波動関数は平面波 基底によって展開し、電子状態および構造の最適化は共役勾配法によって行った。以上の計算は、密度汎関数電子状態計 算コード Tokyo Ab-initio Program Package (TAPP)[7]に本研究用に改良を施したプログラムによって実行した。IV 族元素で 構成される原子層物質の計算モデルとして2×2の周期を持つスラブモデルを採用し、原子配列として様々なパターンを 考慮して最安定となる原子配列を決定した。また、原子層物質の(特に混晶系)の熱力学的安定性を過剰エネルギーによっ て評価した。ここで、A,B および C の元素からなる(それぞれの組成をx, yおよび1 - x - yとする)3 元系における過剰エ ネルギー ΔE は、それぞれ単体での全エネルギー E_A , E_B および E_C を用いて、

2017年2月24日受理

^{*}豊田理研スカラー

三重大学大学院工学研究科物理工学専攻

 $\Delta E = E_{A_{x}B_{y}C_{1-x-y}} - xE_{A} - yE_{B} - (1 - x - y)E_{C},$

で定義される。さらに、これら原子層物物質の2次元バンド構造を計算し、組成の関数としてエネルギーギャップ値をマ ッピングして混晶系における組成と電子状態との相関を評価した。

3.結果および考察

図2は3元系混晶原子層物質において式(1)によって 定義される過剰エネルギーΔEを組成の関数として示し た等高線図である。図 2(a)に示す Si, Ge および Sn によ って構成される SixGeySn1-x-y 原子層物質においては、比 較的低い格子不整合度に起因して過剰エネルギーは小 さな値(0.1 eV/atom 以下)をとり、その混和性が高いこと が示唆される。また、この値はバルク状態(ダイヤモン ド構造)のものと同程度であり、バルク状態における場 合と同様、広い組成領域で混晶原子層物質が形成可能 であることも予測される。一方、図 2(b)に示す Si, Ge お よびCによって構成される SixGeyC1-x-y 原子層物質にお いては、C とそれ以外の元素との格子不整合に起因して 広い組成領域で過剰エネルギーが大きな値をとり、混 和性が低いことが示唆される。しかしながら、(x,y)= (0.5,0)付近の組成においては過剰エネルギーが低くな る。これは安定な Si-C ボンドを形成することにより SiC 原子層物質と同様の原子配置をとることに因るもので ある。従って、SixGeyC1-x-y原子層物質においてはC組成 の低い組成領域あるいはその組成が SiC 原子層物質に 近い領域において原子層物質の創成が期待できる。

図3は、図2に示す3元系混晶原子層物質でのエネ ルギーギャップを組成の関数として示した等高線図で ある。図3(a)に示すSixGeySn1**y原子層物質においては そのエネルギーギャップは(0.1 eV以下で)小さくなり、 広い組成領域においてディラックコーンが形成する。



図2. 二次元混晶原子層物質(a) Si_xGe_ySn_{1-xy}および(b) Si_xGe_yC_{1-xy}における過剰エネルギーの三角形等高線図。Si_xGe_ySn_{1-xy} および Si_xGe_yC_{1-x-y} における等高線間隔はそれぞれ 0.02 および 0.05 eV/atom である。



図3. 二次元混晶原子層物質(a) Si_xGe_ySn_{1-xy}および(b) Si_xGe_yC_{1-x-y}に おけるエネルギーギャップの三角形等高線図。Si_xGe_ySn_{1-xy}および Si_xGe_yC_{1-x-y}における等高線間隔はそれぞれ 0.01 および 0.1 eV で ある。

従って、SixGe₂Sn_{1-x2}原子層物質はディラックコーンを活用した電子デバイスへの利用が期待できる。一方、図 3(b)に示す SixGe₂C_{1-x2}原子層物質においては、C 組成が 0.375 以上の領域で直接遷移型の大きなエネルギーギャップ(1.5 eV 以上)を 持ち、この混晶系においてはディラックコーンの存在は認められない。図 2 に示す過剰エネルギーの結果を考慮すると、 SixGe₂C_{1-x2}原子層物質では直接遷移型のエネルギーギャップを活用した光デバイスへの利用が期待できる[8]。

4. まとめ

密度汎関数理論にもとづく全エネルギー計算にもとづき IV 族系原子層物質の形成可能性およびその物性を検討した。 2 元系および 3 元系原子層物質における過剰エネルギーはバルク状態のものと同程度であり、SixGeySn1-x-y 原子層物質に おいては全組成領域で混晶原子層物質が形成可能であることを予測した。また、SixGeySn1-x-y 原子層物質においては特異 な電子状態(ディラックコーン)が出現する可能性があることを見出した。一方、SixGeyC1-x-y 原子層物質では混和性が低く、 直接遷移型のエネルギーギャップを持つことを明らかにした。これらの結果は、IV 族原子層物質での物性制御における 組成制御の重要性を示している。

REFRENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov: Nature 438 (2005) 197.
- [2] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Leandri, B. Ealet, G. L. Lay: Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 183102.
- [3] Z.-L. Liu, M.-X. Wang, J.-P. Xu, J.-F. Ge, G. L. Lay, P. Vogt, D. Qian, C.-L. Gao, C. Liu, J.-F. Jia: New J. Phys. 16 (2014) 07500.
- [4] F. Zhu, W. -J. Chen, Y. Xu, C. Gao, D. Guan, C. Liu, D. Qian, S. -C. Zhang, J. Jia: Nature Mater. 14 (2015) 1020.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [6] N. Troullier and J. L. Martins: Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [7] M. Tsukada et al.: Computer program package TAPP (The University of Tokyo, Tokyo, 1983-2017).

[8] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 04EP01; T. Akiyama, G. Yoshimura, K. Nakamura, T. Ito: J. Vac. Sci. Tech., submitted.

(1)

自己組織化液晶マイクロシステムの新規光学機能応用

松 井 龍之介*

Application of novel optical functionalities in self-organized liquid crystal microsystems

Tatsunosuke MATSUI*

Liquid crystals (LCs) form rich variety of micro-structures like micro-droplets in a self-organized manner. In this study we have experimentally investigated photonic nanojet (PNJ) effect in such LC micro-droplets. LC micro-droplets are obtained by dispersing nematic LC molecules in polymer matrices. A cost-efficient confocal laser-scanning microscope (CLSM) was constructed by combining elements such as galvano-mirror pair, piezo device for objective lens, multi-pixel photon counter (MPPC) module, and so on. For automated scanning of laser spot and recording signals, we used LabVIEW software. We have successfully observed PNJ generated from LC micro-droplets. We have further demonstrated that properties of PNJ from LC micro-droplets could be tuned by applying external voltage. Our findings may open the way for developing novel type of micro-optical devices based on self-organized LC microsystems.

1. はじめに

液晶材料の新たな応用を指向した研究が国内外において活発になされている。液晶分子を液体や高分子などのマトリク ス中に分散させればドロップレット形状を自己組織化的に形成する。液晶マイクロドロップレット内の液晶分子の配向状 態は電界印加等によって制御可能であり、それを活用した微小光学素子への応用も検討されている。本研究では、液晶マ イクロドロップレットにおけるフォトニック・ナノジェット(Photonic nanojet: PNJ)効果 [1]の共焦点レーザー走査型 顕微システム(Confocal Laser-Scanning Microscope: CLSM)による観察に取り組んだ。また一方で、液晶マトリクス中に 金属ナノ微粒子を分散することにより得られるメタマテリアルによる負の屈折やクローキングなどの新規光学効果に関 する研究も進んでいる。筆者等は、そのような金属ナノ微粒子分散液晶(nanoparticle dispersed liquid crystal: NDLC)メタ マテリアルにおいて見られる特異な表面波の存在条件につき理論的な検討を進めてきた [2,3]。本研究では、そのよう な NDLC メタマテリアルの創製と、誘電体との界面において見られる表面波の観測実験に取り組んでいる。特に前者の

液晶マイクロドロップレットにおける PNJ の CLSM による観察において大きな進展が見ら れたので報告する。

2.低コスト共焦点レーザー走査型顕 微システム TSUKUDA2 の構築

光学部品類を組み合わせることによる低コ スト CLSM の構築にこれまで取り組んできた [4]。Xi 等は、教育教材として、既存の光学 顕微鏡とガルバノミラーペアを組み合わせる ことにより低コストにて構築可能な CLSM に つき報告しており [5]、Ferrand 等は、類似の 自作システムによる PNJ の実観測を報告して いる [6]。本研究では主にこれら報告を元に 系の構築に取り組んだ(図1)。



図1. 低コスト共焦点レーザー走査型顕微システム TSUKUDA2の概略図

2017年3月6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

2次元面内の光ビームの走査にはガルバノミラーペアを、深さ方向の走査には対物レンズを装着可能なピエゾ素子を用いた。光強度取得には MPPC (multi-pixel photon counter) モジュールを用いた。DAQ ボードによりガルバノミラー走査 および光強度取得を同期させ、LabVIEW により全自動にて行なえるようなシステムとした。特に、DAQ ボード導入は像 取得に要する時間の大幅な短縮に有効であった。

3. 液晶マイクロドロップレットにおけるフォトニック・ナノジェットの共焦点顕微鏡観察

構築したシステムの動作確認のために、テストタ ーゲットの二次元共焦点像を取得した。図2(a)に CMOS カメラにて取得した光学像、(b)に共焦点像 を示す。テストターゲットの L/S 幅より逆算した共 焦点像における各ピクセルの各辺の長さはおよそ 220 nm に相当し、光の回折限界以下の高解像な画像 が取得できていることが確認できた。次に、直径 5µm のガラス球を試料とし、Ferrand 等による PNJ の観測実験[6]の再現を行なった。図3(a)にPNJ の共焦点 (xy) 像の一例を示す。各ピクセル各辺の 長さはおよそ 107 nm に相当し、光の波長以下に集 束された PNJの断面像が得られている様子が分かる。 光軸(z軸)上の焦点位置をピエゾ素子により 0.5 µm ずつ移動させながら同様の xy 断面像を取得し、PNJ の中心を通る x 軸上の光強度をつなぎ合わせてパソ コン上で再構築した xz 像を図3(b)に示す。光強度 の半値幅で評価した PNJ の幅および長さはそれぞれ およそ 400 nm、2.5 μm と見積もられ、光の回折限界 程度に絞られた光束が数波長分にわたって伸びる PNJの特徴が取得できている様子が分かる。



図3. 5µm 径ガラス球における PNJの(a) 共焦点 xy 像(b) 再構築 xz 像

200

100 150

x (pixels)

50

次に、熱硬化型のポリジメチルシロキサン (PDMS) にネマチック液晶 E7 を分散させて得た液晶マイクロドロップレットを試料として PNJ の観測を試みた。粒径 5µm 程度の液晶マイクロドロップレットにおいて、5µm 径ガラス球で得ら れたものと同様の PNJ が観測され、電界印加によりその特性も制御可能であることが明らかとなった [7]。PNJ 効果の 外場による動的制御に関しては、液晶を用いたもの [1, 8] や相転移材料を用いたもの [9] などが理論的に提案されて いるが、実験的な観測は未だ報告されていない。

4. まとめ

本研究では、液晶の自己組織化的な構造形成能を活用した新規光学材料・素子の開発を目的に、液晶マイクロドロップ レットにおける PNJ 効果ならびに NDLC メタマテリアルの創製に取り組んだ。PNJ 効果の観測のためには、光学部品類 を組み合わせることにより低コストな CLSM を構築した。粒径 5µm 程度の液晶マイクロドロップレットにおいて PNJ が 観測され、電界印加によりその特性も制御可能であることが明らかとなった。本研究で得られた知見は、液晶材料の微小 光学素子への応用の可能性を大いに示唆するものであると考える。

REFERENCES

- (1) T. Matsui and A. Okajima, Jpn. J. Appl. Phys. 53, pp.01AE04-1-4 (2014).
- (2) 松井 龍之介, 信学技報, vol.114, no.393, OME2014-80, pp.25-30 (2015).
- (3) T. Matsui, Appl. Phys. Express 8, pp.072601-1-4 (2015).
- (4) 松井 龍之介, 佃 和弥, 信学技報, vol.116, no.392, OME2016-69, pp.23-27 (2017).
- (5) P. Xi et al., Am. J. Phys. 75, pp.203-207, (2007).
- (6) P. Ferrand et al., Opt. Express 16, pp.6930-6940 (2008).
- (7) T. Matsui and K. Tsukuda, in preparation.
- (8) C.-Y. Liu, J. Mod. Opt. 60, pp.538-543 (2013).
- (9) J. H. Soh et al., Appl. Opt. 55, pp.3751-3756 (2016).

20

10

15

z (pixels)

絶縁体―半導体界面における電荷輸送特性を計測 する非接触評価法の開発

櫻 井 庸 明*

Development of Contactless Method to Evaluate Charge Carrier Transport Property at Insulator–Semiconductor Interfaces

Tsuneaki SAKURAI*

A novel contactless microwave-based method was developed to evaluate local-scale hole or electron mobility at any semiconductor-insulator interface. In this study, we focused on the evaluation of electron mobility even at ambient atmosphere, by using naphthalenediimide and perylenediimide derivatives as an organic semiconducting layer. In addition, a variable-temperature measurement system was newly constructed, confirming that the local-scale electrical conduction mechanism at pentacene/ poly(methylmethacrylate) is predominated by the hopping mechanism.

1. 緒言

有機半導体材料の電荷キャリア移動度を測定する一般的な手法の一つとして電界効果トランジスタ(FET)法が現在広 く用いられている.しかし、FET 法で測定される移動度は電荷キャリアの長距離並進輸送を反映したものであり,材料中・ 材料界面の不純物や粒界の影響を大きく受ける.一方,我々が開発した Field-Induced Time-Resolved Microwave Conductivity (FI-TRMC)法は,電界誘起により生成させた電荷キャリアに対し,マイクロ波を用いてその輸送特性を評価する非接 触法であり,半導体/絶縁体界面における局所空間領域のより材料本質的な移動度が測定可能である.これまで主として p 型有機半導体の正孔移動度評価を本手法により行ってきたが[1–5],本研究では,一般に空気下での測定が困難である n 型半導体について,その局所電子移動度 (μ_e)を空気下で評価した[6].さらに,新たな試みとして測定部位の温度制御シ ステムを開発し,ペンタセン/PMMA 界面における局所的な正孔輸送が熱活性化型のホッピング機構により支配されてい ることを確かめた.

2. 電界誘起マイクロ波電気伝導度法について

FI-TRMC 法は二つの独立した回路から成る(図1).一つは素 子に電荷を注入する回路である.素子に電界をかけることで電流 を流し,その流れた電流値から注入電荷量(N)を見積もる.も う一方の回路は素子にマイクロ波を照射し,その反射マイクロ波 を観測する.反射マイクロ波変化(ΔP_r)は電気伝導率に比例す ることが知られており,反射マイクロ波を測定することで、注入 電荷量と電荷キャリア移動度の積(Nµ)を算出する.これら全 く別の回路から得られた二つの値を印加電圧毎にプロットする ことで電荷キャリア移動度が傾きとして現れる.



図 1. FI-TRMCの装置構成の模式図

3.n型半導体材料の界面電子移動度の評価

ナフタレンジイミドおよびペリレンジイミド誘導体である DCy-NDI, DCy-PDI, DC₈-PDI をそれぞれ真空蒸着した n 型有機半導体層を含む, Au/SiO₂/PMMA/n 型有機半導体/Au 型の素子を作成し,空気下で μ_e を評価した.印加電圧を変化 させながら注入電子量とマイクロ波応答を計測することにより, DCy-NDI を用いた素子において μ_e =12 cm² V⁻¹ s⁻¹ とい う高い値を得た(図2). DCy-NDI は、Ar 雰囲気低湿度下での FET 法により μ_e =7.5 cm² V⁻¹ s⁻¹ との報告があり,今回見

2017年3月1日 受理 *豊田理研スカラー 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 積もられた μ_e は FET 法のそれより明らかに高く,また空気下^(a) 0.15 であっても簡便に評価が可能であった.また,PDIを用いた他 g 0.10 の二種の素子については、半導体層蒸着時の基板温度(T_{sub}) 0.05 による μ_e の変化に注目した.DCy-PDIでは T_{sub} が室温の素子 については検出限界以下の信号しか観測されなかったのに対 し、 T_{sub} を 80 °C に昇温することで若干の移動度向上が見られ (c) $[_{b}$ 10 $\mu_e = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった.X線回折による観察では顕著な周 期構造の変化が観測され、これが移動度の変化に起因したと考 えられる.一方で,DC₈-PDIは T_{sub} を室温から 80 °C に昇温す ることで、半導体層に関して大きなグレインが点在する状態か ら均一薄膜へと変化した.後者については明解な測定結果を示 し、電子移動度 $\mu_e = 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い値を得た. 図 2.4

4. 温度変化測定による界面での伝導機構の解明

材料の電子物性を調べるにあたり,温度の制御は新たな知 見を得るのに重要な要素である.今回は,代表的な p 型半導 体であるペンタセンを採用し,-70 ℃~室温において FI-TRMC 測定を行い,正孔移動度の温度依存性を調べること で,局所的な電荷輸送機構を解析することで,温度可変 FI-TRMC 法の確立を目指した.ペンタセンの電荷輸送機構は ホッピング伝導であることが知られており,温度依存性 FET 測定が既に報告されている.今回,測定装置の空洞共振器付 近を断熱材で覆い,その中を液体窒素で冷やした窒素ガスを フローさせるシステムを今回新たに構築し,試料の移動度の 温度依存性を調べたところ,ペンタセンでは温度上昇に伴い



図 2. Au/DCy-NDI/PMMA/SiO₂/Au型 MIS 素子への電子注入時にお ける(a) 時間 t vs 電荷量 q, (b) 時間 t vs マイクロ波変化量 ΔP_t , (c) 注入電子数 N_{ini} vs 擬電気伝導度 $\Delta N\mu$, (d) 素子の X線回折測定結果.



図 3. 温度可変 FI-TRMC 測定により得られたペンタセン/PMMA 界 面における正孔移動度 *µ* と温度 *T* の関係. (a) *T* vs *µ*. (b) *T*⁻¹ vs ln*µ*.

移動度の上昇が観測されたことから(図3),局所的な正孔輸送であっても,提唱されているホッピング伝導機構である ことが支持された.また,ホッピング機構であれば理論式 μ ∝ exp(-*E*_a/k*T*)が成り立つため,得られたプロットから活性化 エネルギー値を算出したところ 92 meV と見積もられ,既報の有機半導体の値と近いことを確認した.

5. 結言

これまで開拓してきた p 型有機半導体に加えて, 新たに n 型有機半導体の測定を行い, 本マイクロ波法が適用可能な材料の拡張に成功した.本手法では, 簡便な素子を用いた方法により, FET 法により得られた電荷キャリア移動度と比較してより高い値を示し,局所領域の電荷輸送特性と半導体有機分子の集積状態との相関を実験的に評価するのに有効である. また, 今回測定器を改良することで低温領域における測定も可能とした.この温度変化測定の実現によって,より本質的な局所領域における電荷輸送特性・機構を解明する大きな一歩を示したと言える.

6. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の H28 年度 豊田理研スカラーによる助成を受けました.この場をお借りしま して,厚く御礼申し上げます.また,所属研究室の教授である関 修平 教授には研究を進める上で多くの助言をいただき ました.大学院生の崔 旭鎮,筒井 佑介,井上 純一 氏には研究遂行の補助でお世話になりました.深く感謝致します.

- (1) Y. Honsho, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, S. Seki, Sci. Rep. 2013, 3, 3182
- (2) W. Choi, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, S. Seki, Appl. Phys. Lett. 2014, 105, 033302.
- (3) Y. Tsutsui, <u>T. Sakurai</u>, S. Minami, K. Hirano, T. Satoh, W. Matsuda, K. Kato, M. Takata, M. Miura, S. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 9624–9628.
- (4) <u>T. Sakurai</u>, Y. Tsutsui, W. Choi, S. Seki, Chem. Lett., 2015, 44, 1401-1403.
- (5) Y. Tsutsui, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, T. Sakurai, S. Seki, Y. H. Geerts, et al. Adv. Mater. 2016, 28, 7106-7114.
- (6) J. Inoue, Y. Tsutsui, W. Choi, K. Kubota, T. Sakurai, S. Seki, ACS Omega, 2017, 2, 164-170.

フレキシブル電極を搭載した創薬プラットフォーム 「Body–on–a–Chip」の開発

平井義和*

Development of Body-on-a-Chip Integrating Flexible Microelectrode Array for Drug Screening

Yoshikazu HIRAI*

Comprehensive *in vitro* model Body-on-a-Chip, which recapitulate human physiological condition for investigation of drug efficacy and/or toxicity, have emerged as a promising drug screening technology. To study drug response on human heart cells and predict drug-induced cardiotoxicity, integration of a flexible microelectrode array into Body-on-a-Chip is a promising approach. Here, we develop a microfabrication to integrate a flexible parylene-based microelectrode array embedded in polydimethylsiloxane elastomer. In this technique, the Au-based electrodes are covered by two layers of parylene C, and the fabrication process is compatible with the conventional soft lithography process for Body-on-a-Chip. The measured electrical properties of individual electrodes is found to be used for network electrophysiology in the device.

1. 緒言

新医薬品の開発は10年以上の期間と多額の研究開発費を要しており、この主な要因は「前臨床試験」にあるとされている.前臨床試験はマウスなどの実験動物を用いて薬剤の有効性や安全性調査などを行う.しかし実験動物はヒトとは異なる薬剤反応性を示すことがあり、薬剤開発における致命的な問題となっている.そのためヒトの生体応答を模倣する新しい薬剤評価試験法(創薬プラットフォーム)の開発が世界的に進んでいる⁽¹⁾.なかでもナノ・マイクロ技術で作製した細胞培養用マイクロ流体デバイスを使った創薬スクリーニングは、動物試験の代替法として薬剤開発の技術イノベーションに貢献すると期待されている.

我々はこれまでに独自のナノ・マイクロ加工技術 を応用して作製したマイクロ流体デバイスで、ヒト 由来の心臓と肝臓の組織細胞を使ってヒトの薬物代 謝と体内動態を模倣する「Body on a Chip」のプロト タイプを開発した(図1).本デバイスは柔軟なシリ コーンゴム・PDMS (polydimethylsiloxane)を構造材 料とし、ヒト心筋細胞と肝がん細胞が培養された細



図 1.先行開発した Body on a Chip デバイスの概要

胞チャンバがマイクロ流路で連結されている.ここに抗がん剤(Doxorubichin)を投与して、薬剤と肝臓代謝物の「流れ」 を圧縮空気型ペリスタルティックポンプ(=心臓のポンプの役割)で形成することで、抗がん剤の肝臓代謝物 (Doxorubichinol)の心筋毒性をデバイス上で模倣することに世界で初めて成功した⁽²⁾.一方で本デバイスの心筋毒性は、 蛍光染色による心筋細胞の生死判定のみで行うため、さらに詳細な心筋毒性の評価を行うには心筋組織の状態をリアルタ イムに観察する機能が重要となる.そこで本研究は薬剤試験中の心筋細胞が発生する活動電位を同時計測することを目的 に、先行開発した Body on a Chip への PDMS 埋め込み型電極アレイの集積プロセスを開発する.また作製した電極の交流 インピーダンス特性を計測して、薬剤試験中の細胞外電位計測に向けた目標仕様の達成を確認する.

2. フレキシブル電極アレイ

半導体加工技術を用いて作製した微小電極アレイは、組織細胞の電気生理学的な活動、つまり活動電位の計測ツールとして幅広く応用されている.特徴として組織細胞へのダメージを与えることなく長期間の細胞外電位が測定可能、またアレイ化により心筋組織の収縮と相関がある細胞外電位の空間的な伝播も測定可能、といった点があげられる.本研究では

京都大学大学院工学研究科マイクロエンジニアリング専攻

心筋組織の収縮運動を阻害することなく細胞外電位を計測することが要求される.また心筋細胞の機能発現には培養の足 場環境が大きく作用する. そのためガラス基板のような硬い足場では生体を模倣した薬物動態試験を行うことが難しい. そこで Body on a Chip の構造材料と同じ柔軟な PDMS に微小電極アレイが埋め込まれたフレキシブルな構造とした.

提案する PDMS 埋め込み型電極アレイの概要 を図2に示す. 電極・配線材料にAuを, 絶縁膜 材料には生体適合性の良好な高分子であるパリ レン (Parylene C) を使用し、パリレンで Au 電 極が挟み込まれた構造で心筋細胞培養チャンバ の底面に集積した.また電極のインピーダンス は振幅 50 mV, 周波数 1 kHz の正弦波電圧印加 時で 20 kΩ 以下になることを目標仕様とした.



3. 電極アレイの作製プロセスと特性評価

PDMS 埋め込み型電極の作製プロセスは以下の通りである(図3). ①Si 基板にパリレンを膜厚 5 μm に成膜, ②パリ レンを Au 電極・配線層の絶縁膜の外形にパターニング, ③電極・配線材料の Au を膜厚 200 nm に成膜した後, 電極・配 線形状にパターニング、④再びパリレンを成膜した後、Au 電極・配線の絶縁膜の外形にパターニング、⑤PDMS を流し 込み,硬化,⑥最後に Si 基板から剥離した後,パリレン表面をドライエッチングすることで Au 電極(心筋細胞接触部) を露出させた. 作製した PDMS 埋め込み型電極の写真を図4に示す.

PDMS 埋め込み型電極に PBS(リン酸緩衝生理食塩水, pH 7.4)を滴下し,3 電極方式により交流インピーダンス特性 をセルテストシステム(1260 型+1470E 型, Solartron Analytical 社)で計測した. 振幅 50 mV, 周波数 1 kHz の正弦波印加 時で, 電極 6 個で計測したインピーダンスの平均値は 5.9 kΩ であった⁽³⁾. また入力周波数と出力周波数の位相差の周波 数曲線は各電極間で波形がおおよそ一致した. これらの結果から作製した電極アレイは目標仕様を満たすため, 薬剤試験 中の心筋組織の細胞外電位、およびその伝播を計測可能であると考えられる.



図 4. 作製した電極アレイの写真(左:全体図,右:白枠部拡大)

4. まとめ

Body on a Chip で薬剤試験中の心筋細胞外電位を測定するための微小電極アレイの作製プロセスを開発した.また作製 した微小電極アレイの交流インピーダンス特性の計測結果から,心筋細胞の細胞外電位の変化およびその伝播を計測可能 であると考えられる.今後は微小電極アレイを搭載した Body on a Chip で薬剤試験を行い,計測結果と既報告の心筋毒性 の評価データなどと詳細に比較・考察するで、創薬スクリーニングへの応用を実証する.

なお本研究テーマに関連して、文部科学省・ナノテクノロジープラットフォーム事業 平成 28 年度秀でた利用6大成果 賞(2017年2月,「創薬スクリーニングを目的としたマイクロ流体デバイス」)を受賞,平成28年2月1日付の日本経済 新聞・夕刊(社会1)で「チップに人の「臓器」再現 京大副作用検査に応用」と紹介された.

REFERENCES

(1) Ken-ichiro Kamei, Yoshikazu Hirai, Osamu Tabata, "Body on a Chip: Re-Creation of a Living System In Vitro", IEEE Nanotechnology Magazine, vol. 7 (2013), pp.6-14

(2)加藤義基,平井義和,亀井謙一郎,土屋智由,田畑修,"3次元微細加工を応用した Body on a Chip の開発",電気学会論文誌E(セ ンサ・マイクロマシン部門誌), vol. 136 (2016), pp.229-236

(3) 大牧達矢, 平井義和, 亀井謙一郎, 土屋智由, 田畑修, "心筋細胞外電位測定のための PDMS 埋め込み型電極アレイ", 平成 29 年電 気学会全国大会, 電気学会, 富山(2017年3月15日~17日), 3-119

細胞内NMR測定によるタンパク質の構造安定性の解明

森本大智*

Elucidation of intracellular protein folding stability by in-cell NMR spectroscopy

Daichi MORIMOTO*

Abnormal protein aggregates have often been observed in patients of Alzheimer's and other neurodegenerative diseases. Amyotrophic lateral sclerosis (ALS) is a fatal neurodegenerative disease and intracellular aggregates of superoxide dismutase 1 (SOD1) have been found in motor neurons of the patients. However, SOD1 is one the rigid proteins; therefore, it has remained unclear how this protein forms aggregates in cells. To elucidate the intracellular aggregation, it is important to analyze the folding stability of SOD1 in human cells. In this study, we have established a new in-cell NMR methodology and detected the folding destabilization of SOD1 in cell-mimicking environment. To suppress cell death during long NMR measurements, we have applied a bioreactor system to the conventional in-cell NMR method, enabling to measure NMR spectra for more than 14 hours. In addition, our NMR relaxation dispersion experiments have revealed that the folding stability of SOD1 significantly decreases in the presence of protein crowders.

1. 研究背景

高齢化が加速する現代社会において、アルツハイマー病をは じめとする神経変性疾患は社会問題である.発症機構の解明や 治療法の開発は急務であるが、現在、いずれの疾患においても根 本的な理解には至っていない.筋萎縮性側索硬化症(ALS)は重 篤な神経変性疾患のひとつであり、運動ニューロンが侵される ことで随意運動に障害が起き、その多くが発症から3~5年で呼 吸困難で死亡する.ALS患者の運動ニューロンには、superoxide dismutase1(SOD1)というタンパク質が蓄積しており、疾患との 関連が指摘されている.一方、SOD1は試験管内で物理化学的に 安定であり、細胞内凝集体形成は未だよく理解されていない.

細胞内は試験管内とは異なり,数十から数百 mg/ml もの生体 高分子が密に詰まった環境である.従って,非特異的分子間相互 作用や原形質流動による流体力学的影響を受け,タンパク質の 構造安定性が変化する可能性がある.本研究では,in-cell NMR 法を用いて細胞内の構造安定性を評価するための手法開発およ び,細胞内環境を模倣した条件下での解析を行なった.

2. 培地交換装置を用いた NMR 管内細胞培養

従来の in-cell NMR 法では, 観察対象タンパク質を導入した細胞を単に NMR 管に詰めるだけであるため, 細胞が死滅しない 3 時間が測定限界であった. だが, 定量的な構造安定性の評価には 倍以上の測定時間が必要であり, 長時間化が求められる.





図 1. 長時間 in-cell NMR 測定に向けた NMR 管内細胞培養手法の確立. 模式図(a)ならびに本研究で用いた装置(b).



長時間 In-cell NMR 測定に向けたバイオリアクター装置は既に 2013 年に報告されている⁽¹⁾. この装置は,常に NMR 管内 に新鮮な培地を供給し,NMR 管内の古い培地を吸引することが出来る. この装置を用いた in-cell NMR 法は,長時間の NMR 管内での細胞培養を可能にする. しかし一方で,細胞を細い糸状の細胞捕獲用ゲル内に入れ,そのゲルを NMR 管に入れる必 要がある. 本研究では細胞捕獲用ゲルを用いない,より簡便で汎用的なバイオリアクター装置を用いた NMR 管内細胞培養 方法を検討した. だが,ゲルを用いない場合,培地供給により細胞が浮遊し,NMR 測定に影響が出る. そこで,様々な速度で の培地供給を検討したところ,300 μ1/hour という低速で培地を供給した場合,細胞がほとんど対流せず,同時に細胞に 新鮮な培地の供給が出来ることを見出した (図 1). この条件下で 14.75 時間, in-cell NMR 測定を行なったところ, 測定後 の生存率は 82%であり,細胞捕獲用ゲルを使用しない方法でも in-cell NMR 法の長時間化に成功した.

3. 細胞内模倣環境下における SOD1 の構造不安定化

SOD1 は立体構造が折り畳まれたフォー ルド状態と凝集体形成の前駆体となるアン フォールド状態の平衡状態にある.興味深 いことに、細胞内環境がこの平衡をアンフ オールド状態へ傾けるという報告がある⁽²⁾. しかし現在,機構解明のために必要な原子 レベルの構造情報は得られていない.本研 究では in-cell NMR 法による細胞内の構造 安定性解析を行なう前に、タンパク質クラ ウダーを用いた細胞内環境を模倣した条件 下での解析を行なった.まず,希釈溶液条件 下とタンパク質クラウダー共存下における SOD1の主鎖シグナル帰属を行ない、化学 シフト変化を定量した⁽³⁾.その結果, SOD1 は特定のβシートを使って,タンパク質ク ラウダーと弱い非特異的相互作用をするこ とが分かった⁽³⁾. さらに,構造安定性を¹⁵N R.分散法により調べると,化学シフト変化 定化が観察された(図 2a)⁽⁴⁾.





このように、¹⁵N R₂分散法によって、SOD1 は他のタンパク質との非特異的な相互作用を起点として、構造不安定化を引き 起こすことが示唆された⁽⁴⁾.しかし、¹⁵N R₂分散法は感度が十分で無く、高濃度試料かつ1日以上長時間測定が必要である. そこで、細胞内 NMR 実験に向けて、より感度の高いと予想される¹³C R₂分散法や¹⁹F R₂分散法に適用できる試料を調製し た.それぞれの試料は大量かつ高純度に調製することが出来、さらに、分離した NMR ピークを得ることが出来た(図 2b).

4. まとめ

本研究では, 簡便な長時間 in-cell NMR 法の確立ならびに, 細胞内環境を模倣した条件下での SOD1 の構造不安定化を明らかにした. 今後は, 長時間化した in-cell NMR 法と, ¹³C あるいは ¹⁹F 標識した試料を組み合わせ, 細胞内 R₂ 分散実験を行ない, 試験管内との差異ならびに細胞内環境を模倣した条件との差異を明らかにする予定である.

REFERENCES

(1) Kubo S, Nishida N, Udagawa Y, Takarada O, Ogino S, Shimada I. A gel-encapsulated bioreactor system for NMR studies of protein-protein interactions in living mammalian cells. Angew Chem Int Ed Engl. 2013;52(4):1208-11.

(2) Danielsson J, Mu X, Lang L, Wang H, Binolfi A, Theillet FX, et al. Thermodynamics of protein destabilization in live cells. Proc Natl Acad Sci U S A. 2015;112(40):12402-7.

(3) Iwakawa N[†], Morimoto D[†], Walinda E, Sugase K, Shirakawa M. Backbone resonance assignments of monomeric SOD1 in dilute and crowded environments. Biomol NMR Assign. doi: 10.1007/s12104-016-9724-5, 2016. ([†]contributed equally)

(4) Iwakawa N, Morimoto D, Walinda E, Sugase K, Shirakawa M. Structural dynamic analysis of SOD1 in living cells. The 55th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan. Hiroshima, Japan, Nov 2016.

仮想物理モデルに基づく幾何学的制約付 トポロジー最適化法の構築

山田崇恭*

Topology optimization with geometrical constraints based on the fictitious physical model

Takayuki YAMADA*

This research contracts a novel topology optimization method considering geometrical constraints coming from manufacturing processes. The geometrical constraints are formulated using fictitious physical models. Additionally, the fictitious physical model is solved by using the Finite Element Method in the topology optimization algorithms. Several numerical examples are shown to confirm the validity and utility of the proposed topology optimization method.

1. 緒言

トポロジー最適化⁽¹⁾は力学的・数学的根拠に基づいて構造物の最適な形状を同定する方法である.トポロジー最 適化は、構造力学分野を中心に発展し、熱問題、流体問題、電磁気学問題、音響問題やそれらの現象が複雑に 連成するマルチフィジックス問題へと展開されてきている.これにより、様々なデバイスの抜本的な性能向上だけで はなく、多機能化等を可能とする方法として、産業分野で注目を集めつつある.しかしながら、トポロジー最適化に よって設計されるデバイスの形状は物理的に最適であっても、製造が困難であったり、製造コストが大幅に向上して しまったり等、製造や生産の観点からは、必ずしも最適とは言えない場合が多い.他方、トポロジー最適化により得 られる最適構造は対象とする現象と目的に対して特徴的な形状が得られることがわかってきている.そこで、本研究 では、製造・生産段階等から要求される幾何学的制約を考慮するために、仮想的な現象と評価関数を導入し、そ れを最適化問題の制約条件に加える方法を構築する.すわなち、所望の幾何学的制約条件を適当な偏微分方程 式の解により評価し、結果として製造性、生産性を考慮した最適構造を創成設計する方法を構築する.

2. 定式化

本研究で提案した方法の中で、金型成形制約²⁰について概説する.金型成形により要求される幾何学的制約として、アンダーカット形状と中空形状の排除を考える.すなわち、型が外れるように、外形形状の勾配に制約を与え、 なおかつ型が抜けない空洞部を持たない形状のみを最適構造として許容する.このとき、次式に示す移流拡散方 程式を金型の抜き方向毎に定義する.

$$-L_i^2 \operatorname{div} \left(\boldsymbol{A}_i \cdot \nabla \psi_i \right) + L_i V_i \boldsymbol{d} \cdot \nabla \psi_i = \beta \chi (1 - \psi_i)$$
$$\boldsymbol{A}_i := \boldsymbol{d}_i \otimes \boldsymbol{d}_i + \epsilon \sum_{j=1}^{N-1} \boldsymbol{e}_j^{\perp} \otimes \boldsymbol{e}_j^{\perp}$$

仮想的物理場 ψ は抜き方向 d から平面光を照射した場合の影の形状を表現しており,構造物の領域外で完全に 排除されれば所望の制約を満たすことがわかる.したがって,次式の汎関数を最小化すれば良い.

$$F = \int_D (1 - \chi) \prod_{i=1}^m \psi_i d\Omega$$

これにより,所望の幾何的制約条件を満足する.ここで, χ は特性関数,Dは固定設計領域, L_i は代表長さ, V_i は十分に大きな移流速度, β はパラメータである.詳細は文献⁽²⁾を参照されたい.

3. 結果

本研究により得られた得られた最適形状を図示す.



型抜き制約あり

図1 コンプライアントグリッパーの最適形状(2)

図に示すように、型抜き制約条件を考慮しなければ、製造が困難な形状が得られる.一方、型抜き制約を考慮した 場合の最適形状も、複雑な形状ではあるものの、型による製造が可能で、なおかつ高性能な形状がえら得ることが わかった.

4. 結言と今後の展望

仮想的な物理モデルにより所望の幾何学的制約条件を考慮したトポロジー最適化が可能であることがわかった. 今後の展望として,三次元造型機による製造制約等主要な加工成形方法による幾何学的制約法を構築することで, 生産ロット数等に応じた最適な生産プロセスを提案する最適生産システムの構築を目指す.

REDERENCES

- T. Yamada, K. Izui, S. Nishiwaki, A. Takezawa, A topology optimization method based on the level set method incorporating a fictitious interface energy, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, (2010) Vol.499, No.45, pp.2876-2891.
- (2) Y. Sato, T. Yamada, K. Izui, S. Nishiwaki, Manufacturability evaluation for molded parts using fictitious physical models, and its application in topology optimization, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, (2017) in press.

コア-シェル型複合金属ナノ材料を一段階で合成する 革新的グリーン技術の開発とその触媒機能の探索

満 留 敬 人*

Green One-Step Synthesis of Core-Shell Nanocomposites and Their Catalytic Application

Takato MITSUDOME*

A new and green route for the synthesis of core-shell NPs in one-step under organic-free and neutral conditions was devise. Simply mixing core and shell metal precursors in the presence of solid metal oxides in water allowed for the facile fabrication of small CeO₂-covered Au and Ag nanoparticles dispersed on metal oxides in one-step. The CeO₂-covered Au nanoparticles acted as a highly efficient and reusable catalyst for a series of chemoselective hydrogenations while retaining C=C bonds. Consequently, higher environmental compatibility and more efficient energy saving were achieved across the entire process including catalyst preparation, reaction, separation, and reuse.

1. はじめに

ある金属種が核(コア)を形成し、別の金属種がその外殻(シェル)を形成するコア - シェル型金属ナノ粒子は、ユニ ークな化学的、電気的、磁気的、光学的特性を示すため、触媒、センサー、量子ドットなど多岐に渡る分野で高い関心を 集めている魅力的なナノ材料である.しかしながら、コア - シェル型金属ナノ粒子はコア及びシェルの両金属種をナノオ ーダーで精密に制御しなければ合成できないため、高度な技術や煩雑な多段階工程を必要とする.さらに、その合成過程 では還元剤や有機溶媒、及び界面活性剤などの有害な試剤を大量に用いる必要がある為、環境に極めて高負荷なプロセス となっている.申請者は近年、有機溶媒と界面活性剤で形成された逆ミセル中の "塩基性ナノ反応場"で、特定の2種 類の金属種を混合すると、両金属間のレドックス反応が自発的に進行し、それぞれの金属をコアとシェルにもつコア - シ ェル型金属ナノ粒子が一段階で合成できることを見出し、さらにその特異な触媒機能を明らかにしている¹⁻³⁾.そこで、 有機溶媒と界面活性剤で形成する "塩基性ナノ反応場"を塩基性無機材料の表面塩基点へと置き換えることができれば、 従来法では必須であった有機溶媒、界面活性剤、還元剤を一切必要とせずほぼ原料の金属種と水のみでコア - シェル型金 属ナノ粒子を一段階合成できるのではないかという着想に至った.

本研究では、上記戦略に基づき、添加剤や有害試剤を一切用いず、水中におけるコア - シェル型金属ナノ粒子の一段階 合成に初めて成功した⁴. さらに、開発したコア - シェル型金属ナノ粒子の触媒機能を検討したところ、種々の化学選択 的還元反応に高活性・選択性を示した.

2. コア - シェル型複合金属ナノ材料を一段階で合成するグリーン技術の開発

塩 基 性 金 属 水 酸 化 物 で ある ハイドロタルサイト (HT, Mg6Al2(OH)16CO3・4H2O)の懸濁液にコア及びシェル金属前駆体として 塩化金酸及び硝酸セリウムを滴下後撹拌しコア - シェル型金属ナノ粒 子 (Au@CeO2/HT)を合成した.得られた粉末のキャラクタリゼーショ ンを図 1 に示す. TEM 像より,粒径 5 nm のコアが 4 nm の厚みのシェ ルによって覆われたコア - シェル型ナノ粒子が HT 上に高分散に担持さ れていることがわかる(図 1, a).STEM 像より,電子密度の高いコア部 分に Au {111} (2.3 Å)に由来する格子縞が,電子密度の低いシェル部分 に CeO2 {111} (3.2 Å)に由来する格子縞がそれぞれ観察された(図 1, b). さらに、EDX マッピング像より,本触媒は Au (緑色部分)が CeO2(赤色



図 1. Au@CeO₂/HT の構造解析 a) TEM 像. b) HAADF-STEM 像. 元素マッピング像 of c) Au d) Ce e) Au + Ce.

*豊田理研スカラー

2017年2月14日 受理

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

部分)によって覆われたコア-シェル型構造を有することがわかった(図 1, c-e). 本調製法は、スケールアップも可能であ り、1回の調製で100gのAu@CeO2/HTを得ることができた.また、合成時の反応温度を変えることによって、金ナノ粒 子の粒子径を制御できることも明らかになった.本合成法は、界面活性剤や有機溶媒などの添加剤を一切用いずに中性条 件下でコア - シェル型ナノ粒子を一段階合成した世界で初めての例である.

3. 化学選択的還元反応に高い活性・選択性を示す Au@CeO2/HT

複数の官能基をもつ化合物の中から特定の官能基のみを還元する触媒の開発は、ファインケミカル分野において高付加価値化合物を効率的に合成するために重要である.中でも、非常に還元されやすい炭素-炭素二重結合を保持したまま目的とする官能基のみを高選択的に還元することは困難とされており、これらの反応を高効率に進行させる触媒の開発が望まれている.これらの課題に対し、調製した Au@CeO2/HT は極めて有効な触媒として機能する.つまり、本触媒は C=C 結合を保持したままアルデヒド基、アルキニル基、及びエポキシ基などの様々な官能基を高選択的に水素化できることを

見出した(図 2).本触媒はこれまでに報告されている不飽 和アルデヒドの選択的水素化反応を促進する金触媒の中で 最も高い活性および選択性を示した.さらに,本触媒は固 体触媒であるため,反応後にろ過によって Au@CeO2/HT を 容易に分離・回収でき,活性・選択性の低下なく再使用が 可能であった.また,反応溶液を ICP で分析した結果,反 応 溶 液 への 金の 溶出 は 起 き て おらず,反応後の Au@CeO2/HT の TEM 観察では,金とセリアのコア - シェル 構造は保たれており,ナノ粒子は凝集していなかった.こ れらの結果から,調製した Au@CeO2/HT 触媒は高い耐久性 があることが示された.





本触媒では金ナノ粒子をセリアが覆うことで,露出した金表面の活性サイトが減少し,金ナノ粒子-セリア間で界面 活性サイトが効率的に形成される(図3).露出した金表面の活性サイトでは水素の均等開裂が起き,炭素-炭素二重結合 の水素化を促進する非極性水素種が生成する(図3Au/CeO2).一方で,界面活性サイトでは,性官能基の還元反応に有効

な極性水素種を生成する水素の不均等開裂が起きる(図 3 Au@CeO₂). つまり, コア - シェル構造を構築し選択的還元反 応に有効な活性サイトのみ効率的に形成することで, 高い官 能基選択性を達成した. Au@CeO₂/HT を H₂で処理し, IR 測 定を行なった結果, Au-H 及び CeO₂-H⁺に起因するピークが 2120 cm⁻¹ 及び 3294cm⁻¹ にそれぞれ観測されたことから, Au@CeO₂/HT 触媒では,金ナノ粒子 - セリア間での界面活性 サイトにおいて, H₂が不均等開裂し,極性の高い水素種が生 成していることがわかった.



図 3. Au@CeO2/HTの高い化学選択性発現因子

4. おわりに

界面活性剤や有機溶媒などの添加剤を一切用いずに中性条件下でコア - シェル型ナノ粒子を一段階で合成するグリーン技術の開発に成功した.また,合成したコア - シェル型ナノ粒子は,種々の化学選択的還元反応に高い活性・選択性を示し,反応後の分離・回収及び再使用も可能であった.つまり,触媒の調製・反応・分離・回収・再使用の全工程を環境調和型プロセスへと変換することに成功した.

謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の助成によって遂行されたものであり,ここに深く感謝の意を表します.

- (1) T. Mitsudome, M. Yamamoto, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 13452.
- (2) T. Mitsudome, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda Chem. Eur. J., 2013, 19, 5255.
- (3) T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 136.
- (4) T. Urayama, T. Mitsudome, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda Chem. Eur. J., 2016, 22, 17962.

酸素—水素系化合物における高温超伝導相の第一原理的探索

石 河 孝 洋*

First-principles search for superconducting phase in oxygen-hydrogen system

Takahiro ISHIKAWA*

In 2015, superconductivity at 203 K was discovered in hydrogen sulfide at 155 GPa, and other hydrogen compounds are expected to have a potential of similar high critical temperature (T_c) superconductivity. In this study, I focused on hydrogen compounds of oxygen, a lighter chalcogen than sulfur, and explored the superconducting phases using first-principles calculations and genetic algorithm technique. I found a metallic HO₂ compound with an orthorhombic *Pnnm* structure as a metastable phase. Calculated T_c value shows 4.97 K at 200 GPa, which is slightly enhanced from that of pure solid oxygen, 1.30 K, owing to inclusion of hydrogen. However, unlike sulfur-hydrogen system, oxygen-hydrogen system shows no high T_c superconductivity in pressure range of at least 200-500 GPa because the *s*-orbitals of hydrogen little participates to the electronic states at Fermi level.

1. 緒言

室温超伝導物質の探索は100年以上に渡って実験・理論の両面から行われている。金属水素化合物は水素の効果によっ てデバイ振動数や電子-フォノン相互作用が大きくなるため高温超伝導の有力な候補として考えられていた[1]。2015年 にEremets らは高圧力下における硫化水素(H₂S)の電気抵抗測定及び磁化率測定を行い、155 GPaまで圧縮すると203 K で超伝導になることを発見した[2]。この超伝導転移温度(T₆)は銅酸化物で記録されたこれまでの最高値(164 K)を BCS 理論で説明できる従来型超伝導の範疇で大きく塗り替えるため注目されている。出発物質のH₂S は加圧とともに H₅S2 を経て H₃S へと分解し、超伝導性が増大すると考えられている[3]。そのため、他の水素化合物でも高圧力下では未知の 化合物が出現して高温超伝導が誘起される可能性が高い。

本研究では硫黄と同じカルコゲンで、且つ軽量の酸素に注目した。酸素-水素系は硫黄-水素系よりも軽量となるため、 *T*。を決定するパラメータのひとつであるデバイ振動数が高くなり、*T*。の更なる上昇が期待できる。超伝導相を探索するた めにはまず金属相を見つける必要があるが、H₂Sの類似物質となる氷(H₂O)とそれよりも水素が豊富な化合物(H₄O_{1-x}、 0.6666 < *x* < 1)についてはテラパスカル領域まで加圧しても金属化しないことがPickard らによって予測されている[4]。 一方、*x* = 0の固体酸素では96 GPaにおける*ζ*相への相転移によって金属化し、0.6 K で超伝導化することが高圧力下電 気抵抗測定によって報告されている[5]。そこで本研究では、第一原理計算と組み合わせた遺伝的アルゴリズムによる結 晶構造探索手法を用いて、H₂O よりも酸素が豊富な化合物(0< *x* < 0.6666)における熱力学的に安定な高圧相をまずは決 定し、その結果を踏まえて金属相及び超伝導相の理論的探索を行った。

2. 研究方法

密度汎関数理論に基づく第一原理計算コードパッケージの Quantum ESPRESSO (QE) [6]に、我々が開発・応用を進め ている遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測コードを組み合わせて 50-1000 GPa の圧力下で結晶構造探索を実行した。 水素化合物では零点振動の影響が大きくなるため、QE に実装されている密度汎関数摂動理論に基づくフォノン計算コー ドを使って零点振動エネルギーを計算し、それぞれの化合物の生成エンタルピー(*H* を求めた。水素量 x に対して *H*を プロットし、その凸包から各圧力下における酸素-水素系の熱力学的に安定な化合物を決定した。得られた結晶構造を使 って電子状態密度 (DOS) を計算し、バンドギャップが閉じているかを確認した。金属状態をとる化合物については、QE のフォノン計算コードを使用して対数平均フォノン振動数 ω_{In} と電子-フォノン結合定数 λを求めて、Allen-Dyne の式 [7]から *T*。を計算した。有効遮蔽クーロン反発定数 μ*は 0.13 を使用した。

²⁰¹⁷年3月8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附属極限科学センター

3. 結果と考察

1000 GPa までの圧力領域において xに対する Hをプロットして凸包を調べたところ、H20 以外ではH0 のみが 400 GPa 以上で熱力学的に安定な化合物として出現することが明らかになった。300、400、500 GPa の結果を図1に示す。H₂0₂分子が並んだ直方晶*Pbca* 構造となっており(図1)、分子性が強いため1000 GPa まで圧縮してもおよそ2 eV のバンドギャップが保持され、H₂0 と同様に金属化が起こりにくい。一方、バンドギャップに注目して他の化合物を調べたところ、金属の中ではH0₂が最も安定な化合物となることが明らかになった。この結晶構造は直方晶*Pnnm*に属し、図1に示すように、H原子を介して 0₂分子が連結した構造となっている。凸包を見ると熱力学的には不安定となるが、500 GPa で 0 (<math>x= 0) と H0 を結ぶラインに 2.8 mRy/atom のところまで接近しており、 また、少なくとも 200-500 GPa の圧力領域ではフォノンが安定と なるため、準安定相として得られる可能性がある。

この *Pnnm* H0₂ について計算した 400 GPa での DOS と、200-500 GPa における *T*_c、 λ 、 ω_{1n} の結果を図 2 に示す。加圧によって ω_{1n} が増 大するが、 λ が 0.46 から 0.39 まで減少する影響の方が大きいた めに *T*_cは4.97 K から 2.17 K まで低下する。固体酸素における 200 GPa での計算結果(図中の白記号)と比較すると、水素の効果に よって ω_{1n} は1.67 倍、 λ は1.14 倍に増大し、*T*_cが 1.30 K から 4.97 K まで上昇する。硫黄-水素系の場合、水素の *s*軌道(H(*s*))が Fermi 準位での電子状態に大きく寄与するために λ が増大し、高い *T*_cが 引き起こされるが、図 2 から分かるように H0₂ では H(*s*)が Fermi 準位にほとんど現れないため λ は酸素単体の値から大きく増大せ ず、硫黄-水素系で見られるような高温超伝導は得られないと考え られる。

4. 結言

遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測手法と第一原理電子 状態計算手法を使って、酸素-水素系における金属相及び超伝導相 の探索を試みた。生成エンタルピーの比較から500 GPa以上で*Pbca* H0 が熱力学的に安定な化合物として出現するが、H₂0 と同様に絶 縁体となり、金属化にはテラパスカル領域までの加圧が必要とな ることが明らかになった。これに加えて、金属状態をとる *Pnnm*HO₂ が準安定相として得られた。超伝導 *T*。は 200-500 GPa の領域で 4.97-2.17 K となり、200 GPa では固体酸素での値よりも 3.67 K 上昇した。H(*s*)は Fermi 準位での電子状態にほとんど寄与しない ため、硫黄-水素系で報告されたような高温超伝導は本研究で調べ た領域では得られなかった。

REFERENCES

- (1) N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 92, 187002 (2004).
- (2) A. P. Drozdov *et al.*, Nature **525**, 73 (2015).
- (3) T. Ishikawa et al., Sci. Rep. 6, 23160 (2016).
- (4) C. J. Pickard et al., Phys. Rev. Lett. 110, 245701 (2013).
- (5) K. Shimizu *et al.*, Nature **393**, 767 (1998).
- (6) P. Giannozzi et al., J. Phys. Condens. Mat. 21, 395502 (2009).
- (7) P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B 12, 905 (1975).



図1.(上) 生成エンタルピーの比較。実線が凸包に対応する。 (下) HO₂及びHOの結晶構造。水素原子を小球、酸素原 子を大球で表す。





(下) *Pnnm* HO₂における T_{c} (●)、 λ (■)、 ω_{ln} (▲)の計算結果。〇、□、△は200 GPaにおける固体酸素の計算結果を示している。

室温付近で揮発性有機化合物を完全除去可能な新しい環境触媒

布 谷 直 義*

Complete combustion of volatile organic compounds over novel catalysts at moderate temperatures

Naoyoshi NUNOTANI*

Catalytic combustion of volatile organic compounds (VOCs), such as toluene and methane, over Pt or PdO supported on CeO_2 -ZrO₂-system/ γ -Al₂O₃ catalysts was investigated. The introduction of transition metal in the CeO_2 -ZrO₂ lattice as a promoter was remarkably effective to enhance the oxygen release and storage abilities of the catalysts, so that oxidation of VOCs was activated. Therefore, complete combustions of toluene and methane were realized at temperatures as low as 100 and 280°C, respectively.

1. 緒言

揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOCs)とは、常温で揮発性を有し、大気中で気体となる有機化合物の 総称であり、そのほとんどが人体および環境に悪影響を及ぼすことから、近年各国で VOCs を規制する動きが盛んになっ ている。数ある VOCs 除去方法の中でも、触媒燃焼法は触媒表面で VOCs を接触燃焼させる方式であり、吸着剤などの定 期交換を必要とせず、かつ直接燃焼法のような高温も必要とせずに、高効率で VOCs 燃焼浄化性能が得られる技術として 注目されている。VOCs の中でも、トルエンは塗料や接着剤の溶媒として使用されており、PRTR(化学物質排出移動量届 出)制度によると環境中への排出および廃棄物としての移動量が最も多い。しかし、トルエンは微量でも『シックハウス 症候群』などの主な原因物質の一つであることから、大気中のトルエンを除去することが強く求められている。一方、メ タンは都市ガスの主成分であり、近年使用量が大幅に増加しているが、地球温暖化の原因となる重大な温室効果ガスであ り、単位量当たりの温室効果は二酸化炭素の約 21 倍にも達する。従って、温暖化を抑制する観点から、燃焼器などで燃 焼せずに残存するメタンの排出を防ぐために低温で完全分解できる触媒の開発が望まれている。しかしながら、従来開発 されている触媒では、トルエンを完全酸化させるために 170℃以上⁽¹⁾、メタンに関しては飽和炭化水素で化学的に安定な ため、350℃以上⁽²⁾まで加熱する必要がある。

高い触媒活性を得るためには、大気中の酸素のみでは酸化反応に不十分であることから、格子内からも酸素を供給できる材料(ここではイオン伝導性固体)を助触媒として用いることで、酸化反応を促進できると考えた。このような特性を 有する材料として自動車排ガス浄化触媒の助触媒として実用化されている酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物 (CeO2-ZrO2)が既に知られていたが、800℃以上でしかイオン伝導を示さないため、低温でも機能させるためには大きな ブレークスルーが必要である。これまでに当研究室では、CeO2-ZrO2に第三成分として、酸化ビスマス(Bi₂O₃)を固溶さ せ、意図的に格子内に酸化物イオン欠陥を導入することで酸化物イオンを移動させやすくしたCeO2-ZrO2-Bi₂O₃を創成し たところ、低温における酸素貯蔵放出特性がCeO2-ZrO2よりも大幅に向上することを見出している⁽³⁾。これを、白金(Pt) や酸化パラジウム(PdO)とともに高い比表面積を有するγ-Al₂O₃に担持した触媒を用いることにより、トルエンを120℃ (Pt/CeO2-ZrO2-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃)⁽⁴⁾、メタンを320℃(PdO/CeO2-ZrO2-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃)⁽⁵⁾で完全燃焼、PdO/CeO2-ZrO2/γ-Al₂O₃: メタンを350℃で完全燃焼)よりも低い温度である。さらに、助触媒から酸素が貯蔵および放出する際に酸化還元反応が 生じていることに着目し、Ce⁴⁺やZr⁴⁺より低価数でありかつ複数の価数を取り得るNi^{2+/3+}をCeO2-ZrO2 格子内に導入した CeO2-ZrO2-NiOを創成したところ、Bi³⁺を導入した場合よりも酸素貯蔵放出特性が向上することも明らかにしている。こ の CeO2-ZrO2-NiO を助触媒として用いることで、CeO2-ZrO2-Bi₂O₃を用いた場合よりもさらに低温の300℃でのメタン完 全燃焼を実現している⁽⁶⁾。

そこで本研究では、トルエンやメタンの完全燃焼温度の低温化を目指し、CeO₂-ZrO₂-NiO を用いた Pt/CeO₂-ZrO₂-NiO/ γ -Al₂O₃ 触媒によるトルエン燃焼の検討を行った。さらに、酸化還元能をさらに向上させるため、3 価以外に2 価も安定に取ることから価数変化しやすい Fe^{3+/2+}を、Ni^{2+/3+}の代わりに導入した PdO/CeO₂-ZrO₂-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ におけるメタン触媒活性を調べた。

2. 実験方法

 γ -Al₂O₃粉末、Ce(NO₃)₃水溶液、ZrO(NO₃)₂水溶液、および Ni(NO₃)₂水溶液または Fe(NO₃)₃水溶液を化学量論比で混合 した後、アンモニア水溶液を pH が 11 になるまで徐々に滴下した。沈殿物を吸引ろ過により回収、乾燥し、空気中 500℃ で 1 時間焼成することにより CeO₂-ZrO₂-MOx(16wt%)/ γ -Al₂O₃ (M=Ni, Fe) を得た。この試料に対し、Pt または Pd を含 浸担持させることで、Pt(10wt%)/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Ni_{0.20}O₂₋₆(16wt%)/ γ -Al₂O₃ および PdO(11.3wt%)/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Fe_{0.15}O₂₋₆(16wt%)/ γ -Al₂O₃を得た。VOCs の燃焼活性は固定床流通式装置により、900ppm トルエン-空気混合ガス(20 mL·min⁻¹) または 1%メ タン-空気混合ガス(33.4 mL·min⁻¹) を流通させ、各温度における触媒通過後の反応ガスを熱伝導度検出ガスクロマトグ ラフで分析した。

3. 結果と考察

各触媒について蛍光 X 線分析を行ったところ、いずれもほぼ仕込み組成通りで あった。また、粉末 X 線回折測定の結果、Pt または PdO、CeO₂-ZrO₂ 系の蛍石型 構造、および γ -Al₂O₃ に帰属されるピークのみ確認され、目的の相が得られてい ることがわかった。

Pt(10wt%)/Ce0.64Zr0.16Nio.20O2-δ(16wt%)/γ-Al₂O₃を用い、トルエンに対する酸化活 性を評価した(図1)。この触媒におけるトルエン完全燃焼温度は100℃であり、 Ni を添加していない Pt(10wt%)/Ce0.80Zr0.20O2(16wt%)/γ-Al₂O₃(完全燃焼温度: 140℃)と比較して活性が大きく向上することがわかった。また、これまでに報告 されている Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃(完全燃焼温度:120℃)と比較しても高 い活性を示すことが明らかになった。

PdO(11.3wt%)/Ce0.68Zr0.17Fe0.15O2- δ (16wt%)/ γ -Al₂O₃を用い、メタン酸化活性を評価した。その結果を、PdO(11.3wt%)/Ce0.80Zr0.20O2(16wt%)/ γ -Al₂O₃の結果とともに図2に示す。Fe^{2+/3+}を固溶させていない場合は350℃でメタンを完全分解していたのに対し、Fe^{2+/3+}を固溶させることで、メタンは70℃低温の280℃で完全燃焼できることが明らかになった。さらに、その完全燃焼温度は、Bi³⁺を固溶させた場合(完全燃焼温度:320℃)およびNi^{2+/3+}を固溶させた場合(完全燃焼温度:300℃)よりも低温であった。Fe^{2+/3+}を固溶させたことによる影響を調べるため、水素昇温

電売測定を行ったところ、PdO(11.3wt%)/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂(16wt%)/ γ -Al₂O₃では 6[°]C、Bi³⁺を固溶させた場合では -2° C、Ni^{2+/3+}を固溶させた場合では -11° Cで酸素放出が確認されたのに対し、Fe^{2+/3+}を固溶させた場合では -13° Cで酸素放出が確認されたことから、Fe^{2+/3+}の導入により酸素の放出が促進されていることがわかった。これは、Fe^{2+/3+}がBi³⁺やNi^{2+/3+}同様、Ce⁴⁺やZr⁴⁺よりも低価数であるため、酸化物イオンケ陥生成により酸化物イオンが伝導しやすくなっていたことに加え、Fe イオンが3価以外に2価も安定に取ることができるために価数変化による酸化還元能が向上したためと考えられる。



Pt(10wt%)/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Ni_{0.20}O₂₋₆(16wt%)/y-Al₂O₃

図2. 各触媒を用いた場合のメタン 浄化率の温度依存性

4. まとめ

低温での揮発性有機化合物の完全燃焼を目指し、Ce⁴⁺やZr⁴⁺よりも低価数であり、かつ複数の価数を取る Ni^{2+/3+}や Fe^{2+/3+}を選択した結果、従来の触媒よりも活性が向上し、トルエンを 100℃で、メタンを 280℃で完全燃焼できることを実現した。

最後に、本研究を遂行するにあたりご支援いただきました公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝申し上げます。

- (1) S.M. Saqer, D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Top. Catal., 52, 517 (2009).
- (2) N. Russo, P. Palmisano, and D. Fino, Top. Catal., 52, 2001 (2009).
- (3) N. Imanaka, T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, and T. Egawa, Adv. Mater., 19, 1608-1611 (2007).
- (4) T. Masui, H. Imadzu, N. Matsuyama, and N. Imanaka, J. Hazard. Mater., 176, 1106-1109 (2010).
- (5) K. Yasuda, T. Masui, T. Miyamoto, and N. Imanaka, J. Mater. Sci., 46, 4046-4052 (2011).
- (6) M. Jeong, N. Nunotani, N. Moriyama, and N. Imanaka, J. Asian Ceram. Soc., 4, 259-262 (2016).

無機材料と生体由来材料の複合化による 革新的物質変換触媒の開発

嶌 越 恒*

Development of Novel Molecular Transformation Catalyst Composed of Inorganic Material and Bio-related Material

Hisashi SHIMAKOSHI*

The semiconductor-metal complex composites become an effective photocatalyst for molecular transformations due to the synergistic effect by both components. As for the catalyst component, a metal complex inspired from the active site of metal enzyme has been developed. Since metal enzymes catalyze a variety of molecular transformation under mild conditions with a high efficiency, they were considered as a desirable catalyst in various molecular transformations. Among the metal complexes inspired from natural metal enzymes, the B_{12} derivative is the focus of this research, and the development of a hybrid catalyst with the B_{12} enzyme function is reported. By using the hybrid catalysts, light driven bio-inspired reactions were developed. The B_{12} -TiO₂ hybrid catalyst was used for the alkenes and alkyne reduction by UV light irradiation, and the cobalt-hydrogen complex (Co-H complex) was considered as a putative intermediate of the reactions. The multidisciplinary concept for the design of a hybrid catalyst was established.

1. 研究の背景と目的

酸化チタン(TiO₂)は、安価に大量生産されている最も汎用性の高い光触媒であり、また化粧品などの生活品(顔料、塗料等)にも使用されている、生体にも安全な機能性材料である¹⁾. 一方コバラミン(B₁₂)等の補酵素は、金属酵素の活性中心

に存在し,温和な条件下で各種代謝反応を司る天然触媒であ り,安全・無毒な究極の錯体触媒と言える²⁾.本研究では,天 然のビタミンB₁₂から誘導したB₁₂型錯体と無機材料である酸 化チタンとを複合化することで,両者の機能を相乗した新規 機能性材料の開発を目的とし,従来のTiO₂光触媒反応の機能 を超えた,バイオインスパイアード型物質変換反応の開発を 行った.本光触媒システムは,紫外光照射によりTiO₂からの 電子移動を経てB₁₂型錯体が還元され超求核性のCo(I)種が生 成することで,天然B₁₂酵素のモデル反応のみならず,その反 応特性を利用したバイオインスパイアード型物質変換反応へ の応用が可能となる.本研究では,天然B₁₂酵素の反応中間体 であるコバルト-アルキル錯体とは異なるコバルト-水素錯 体を中間体とする光駆動型の物質変換反応について検討し た.



図1. B12-TiO2複合触媒(右上写真)の模式構造と光駆動型バイ オインスパイアード反応の概念図

2. 実験方法

<u>複合触媒の調整</u> 天然 B_{12} から2 段階の操作で,7 つの側鎖置換基が全て加水分解されカルボン酸となったコビリン酸を 合成した³⁾.本 B_{12} 誘導体をメタノールに溶解し,室温で酸化チタン粉末(アナターゼ型)と混合することで,カルボキシ ル基の配位を利用した B_{12} -TiO₂複合触媒を調整した.触媒の同定は,拡散反射 UV-VIS および MALDI-MS により行った.

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

<u>触媒反応</u>触媒反応は,基質(3 mM)を溶解したメタノール中に触媒 10 mg を分散し,窒素雰囲気下,室温で撹拌しなが らブラックライトを3時間照射した.反応後,触媒をフィルター濾過し,生成物を GC-MS および NMR により分析した.

3. 結果および考察

アルケン類としてスチレンを用いた場合, 還元二量体および 還元体としてそれぞれ 2,3-ジフェニルブタン(82%)および エチルベンゼン (10%) が生成することを我々は既に見出して いる (図 2 (1))³⁾. スチレン誘導体として α 位にエステル基を 有する 2-フェニルアクリル酸エチルを用いると反応選択性が 変化し、還元体である 2-フェニルプロピオン酸エチルが 90% の収率で得られた(図2(2)).さらに電子求引性置換基とし てトリフルオロメチル基を有するα-トリフルオロメチルスチ レンを用いた場合は、フッ化物イオンが脱離した gem-ジフル オロオレフィンが主生成物として得られた(図2(3)).興味 深い事に、α-ブロモスチレンからは C=C 二重結合を有する二 量体が得られた(図2(4)).一方電子供与性置換基を有する α-メチルスチレンからは,還元二量化が優先的に進行した(図 2 (1))³⁾. このように、スチレンのα位の置換基の違いで、様々 なタイプの反応が進行することを見出した. これらの反応は TiO,および B1,型錯体のみでは進行しなかった.また本反応は 炭素-炭素三重結合の還元にも適用でき、アルキン類としてフ ェニルアセチレンを用いた場合、スチレンを経由し2,3-ジフェ ニルブタン(70%)およびエチルベンゼン(18%)が得られた (図2(5)).

反応機構としては、B₁₂錯体の Co(I)種とプロトン(アルコー ル由来)が反応しコバルト-水素錯体が生成し、H ラジカルド ナーとして作用することで⁴⁾⁵⁾,基質ラジカルを経由して進行 するものと考えられる(図 3).各反応の選択性は、中間体の基 質ラジカル種に依存し、α位の置換基の違いで、カルバニオン 経由により還元体および脱フッ素化体が、カルベン経由により C=C 二重結合を有する二量体が生成すると考えられる.

4. まとめと今後の展望

生体由来材料(金属酵素の活性中心)であるビタミン B_{12} 誘 導体と無機材料である TiO_2 を複合化することで,両者の機能を 相乗させた協奏機能触媒の作成に成功した.本複合触媒は,バ イオインスオパイアード型反応として酵素の活性種とは異な

る反応中間体を生成し、ユニークな不飽和結合還元反応触媒として作用した. さらに本助成事業を受けて、我々の研究グループでは、可視光応答型の B₁₂-TiO₂ 複合触媒の開発にも取り組んでいる. 本研究の推進により、再生可能エネルギーである太陽光を利用した反応システムの構築を目指したい.

REFERENCES

- (1) A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C, 2000, 1, 1.
- (2) M. Giedyk, K. Goliszewska, D. Gryko, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 3391.
- (3) H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, ChemPlusChem, 2014, 79, 1250.
- (4) H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, "A Hybrid Catalyst for Light-Driven Green Molecular Transformations", ChemPlusChem, 2017, 82, 18.
- (5) H. Shimakoshi, Z. Luo, K. Tomita, Y. Hisaeda, "Cathodic Reductive Couplings and Hydrogenations of Alkenes and Alkynes Catalyzed by the B₁₂ Model Complex", J. Organomet. Chem., 2017, in press.



図2. B12-TiO2 複合触媒によるアルケン及びアルキン還元反応



図3. α-置換アルケンの還元反応における予想反応機構

特定課題研究

特定課題研究1

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(東北大学学際科学フロンティア研究所)

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 (量子科学技術研究開発機構)

塚田 真也(島根大学教育学部)

第5回研究会「物質開発・物性開拓の立場から期待する先端8次元計測」 2016年5月11日

物質の多重物理自由度(格子・分子・電荷・スピン・軌道)をどのように制御し,新しい機能を創出す るか.一方で新物質の機能をどのように検出するか.時間とエネルギー,位置と運動量の8次元空間のどこ に物質を特徴付ける量があり,機能発現のチャンネルがあるのか.物質開発の立場から計測の重要性と期 待を議論するために,国内最先端の研究者を招聘して研究会を開催した.

最初は大阪大学の木村剛先生により「キラリティを内包するフェロイック物質におけるドメイン構造の 観測と制御」という題目で講演が行われた.円偏光共鳴X線散乱によるキラルドメインと分極ドメインの 観察や,偏極中性子によるコニカルなスピン鎖の観測,キラリティ強度とキラルドメイン構造の関係など について紹介がなされた.

2番目は名古屋大学の谷口博基先生による「誘電体における既存の機能性の向上,あるいは新しい機能性 の創出に対する最近の取り組み」という題目での講演であった.酸素四面体ネットワークを利用した新規 強誘電体開発や,光チューナブル誘電体素子開発についての紹介がなされた.

3番目は産業技術総合研究所の堀内佐智雄先生により「ドナー・アクセプター分子による強誘電体新物質 開発」というタイトルでの講演が行われた.電荷移動錯体を用いた種々の有機強誘電体の開発と設計指針, 五角酸における大きな自発分極を有する強誘電性の発見などの紹介がなされた.

4番目は、東京工業大学の東正樹先生による「Co置換BiFeO₃のスピン構造転移と室温強磁性」というタイトルでの講演であった.マルチフェロイック物質であるBiFeO₃について、Co置換による分極回転の生成や磁気秩序のコントロールについての紹介がなされた.

5番目は理化学研究所の賀川史敬先生により「有機強誘電体が示す創発物性」というタイトルの講演が行われた.輸送測定と圧電応答顕微鏡観察を中心として,有強誘電体における強誘電ドメイン壁のダイナミクスや巨視的物性についての紹介がなされた.

最後は東京大学の森初果先生により「有機結晶における水素結合プロトンとπ電子の協奏機能物性」とい うタイトルでの講演が行われた.プロトンおよびπ電子の制御を用いて,純有機単一ユニット型電気伝導体 の開発,有機系における量子スピン液体状態やスイッチング機能等の発現について紹介がなされた.

第6回研究会「誘電体・磁性体若手の学校 ~強的秩序材料マルチプローブ計測に関わる最先端技術~」 2016年8月26日-27日

計測技術の継承・発展に必須なのは「人」であり,若手学生・研究者が様々な最先端計測に触れること, 更に,異分野の若手との共同開催による人材交流により,将来の種を育てることを目的に,豊田理化学研 究所特定課題研究のグループ(第六回研究会)と応用物理学会を中心とした「強的秩序とその操作に関わ る研究グループ」(代表:東北大 長沼博氏)の共同開催で「誘電体・磁性体若手の学校」を開催した.

初日の夏の学校の入校式で木村が豊田理化学研究所特定課題研究の主旨を説明し、その後、高エネ研の 雨宮健太先生が、「X線吸収分光法を用いた元素選択的な局所構造と磁性の観察」と言う題目で講義した. 続いて東工大の東正樹先生が「金属間電荷移動による巨大夫熱膨張」を、物材機構の大西剛先生が「PLD 法による複酸化物薄膜の作製:基礎と応用」を、東大の藤岡淳先生が「強相関トポロジカル半金属におけ る異常な磁気伝導現象」をそれぞれ講義した.チュートリアルな内容を含んだ講演の後、学生による研究 発表が2件行われた.夕食後、懇親会を兼ねたポスターセッションには、34件の発表があり、午前に至る 深夜まで熱心な討論が続いた.その中で、本研究グループのメンバーを中心に、量子ビームを用いた物性 研究の将来についても話しあわれた.

2日目は、朝から3件の講義が行われた.最初に、東北大の内田健一先生が「スピン流 — 熱流相互変換」 を、総合化学研究機構の松浦直人先生が「中性子散乱で見えるもの ~ 中性子散乱の特徴と誘電体・磁性 体・マルチフェロイクス研究への活用例~」を、慶応大の関口康爾先生が「ナノマグノニクス ~ micro-BLS分光が拓く磁性体の新しい可能性~」をそれぞれ講義した.その後、学生による研究発表が3件行わ れた.修了式では、前日のポスター発表に対するポスター賞が発表され、最優秀賞1名、優秀賞4名の学生 が表彰された.(審査対象28件,審査員19名)本研究会が研究者間の情報交換や研究体制の構築に関して 意味ある研究会であったことは勿論であるが、その他に、将来本研究分野を担う若手の育成という観点か らも有意義な研究会となった.

第7回研究会「計測技術と情報数理の融合」 2016年12月13日

計測技術の急速な進歩により,時空間観測領域が飛躍的に広がった.その一方で,膨大なデータから, どのように真実を抽出するかが課題である.8次元のうち,人間が同時に認知できるのは2次元であり,4 次元以上の,人間が認知不可能な計測データをバイアスなしで解析するには計算科学の力が必須である. このような観点で,「計測技術と情報数理の融合」というサブテーマのもとで研究会を開催し,3名の講師 の方々にご講演頂いた.

最初は「第一原理計算による強誘電体研究とマテリアルズインフォマティクスへの期待」と言う題目で、 JFCCの森分博紀先生により講演が行われた.第一原理計算から物質の強誘電性がどのように予測できるの か、そしてどのように実現できるのか説明があった.そして、現在、情報統合型物質・材料開発イニシア ティブで行っているデータベースの紹介があった.

2番目は「AI for Science とデータ駆動科学」という題目で、東京大学岡田真人先生の3時間の講演が あった. AIの活用がCERN(欧州原子核研究機構)で得られたビッグデータの解析に検討され始めたこと の紹介から始まり、AIにデータをどのように解析させるかスペクトル分解を例に概念や手法が丁寧に説明 された. データ駆動科学を基に大規模計算と大規模計測を統合して自然現象を理解していこうという姿勢 は、岡田先生独自のアイディアであり講演中・講演後にたくさんの質問が飛び交った.
3番目は「最尤推定解析からベイズ推定へ」という題目で名古屋工業大学の井田隆先生より講演があった. 測定(主に粉末回折計)における誤差,そしてそれの取り扱い方について詳しく説明がなされた. 粉 末回折実験結果において最尤推定解析を行うと単結晶解析に近い解析結果が得られるなど,井田先生が開発した解析技術が紹介された.

聴講者は、コアメンバーを含めて大規模実験施設の関係者など大量の実験データを扱う研究者が多く、 現在の解析方法に関してみんながそれぞれに問題意識を持っていたようであった.熱心に講演を聞く聴衆 が多く、講演中に限らず講演後も活発に議論が続いた.

特別研究会「東北放射光計画 SLiT-Jビームラインデザインコンペ検討会」 2017年1月23日

東北放射光計画(SLiT-J計画)において,施設建設と同時に計画されている10本のビームラインエンド ステーションのデザインコンペが公募された(http://www.slitj.tagen.tohoku.ac.jp/DesignCompetition/). 豊田理化学研究所特定課題研究の研究会を通じて知り合った講師の先生方とともにこのコンペに応募した. 異なる空間スケールで構造をプローブし,均一系(理想系)と不均一系(現実系)を繋ぐ構造の階層を明 らかにする.という観点で,従来型の構造物性研究(理想系物質における構造物性)と,ナノ構造物性 (現実系物質における構造物性)研究の両方を実現し,物質開発・機能開拓に資する構造解析装置を提案 し,第一次審査を通過した.二次審査の提案書を作成するべく,装置のスペックやサイエンスメリット, イノベーションメリットを更に詳細に検討するための研究会を開催した.するべく,計測装置の基本コン セプトとそれを用いたサイエンスの展開について,検討を行った.

まず,広島大学の黒岩芳弘先生・森吉千佳子先生から,「東北放射光施設SLiT-J計画におけるナノスケー ル顕微構造解析ステーションの提案」というタイトルで提案装置の基本コンセプトの説明がなされた.続 いて東京大学の野口祐二先生により,「ナノ領域構造解析による新規電気熱量物質の開拓と起源解明」とい うタイトルで局所領域の構造解明の重要性とそれを用いたサイエンス・イノベーションの展開について紹 介された.そして原子力機構の菖蒲敬久先生により,放射光ビームの集光技術と検出器の最新状況を紹介 していただき,本提案においてどのような集光光学素子と検出器が必要か,詳細な説明がなされた.その 後は出席者全員で自由討論を行い,提案装置の詳細について,活発な議論がなされ,二次審査の提案書の 内容について,骨子を固めることができた.

第8回研究会「総まとめ研究会」 2017年3月1日

2016年これまで行ってきた8回の研究会と特別研究会について、コアメンバーでそれぞれ総括し、内容 について議論を行った.今後もコアメンバーを中心に研究会を企画し、継続して行くことで合意を得た. また、この特定課題研究がきっかけとなって発足した、放射光施設SLiT-Jにおけるビームライン提案グ ループについても、そのメンバーと今回のコアメンバーで協力し合い、実現に向けてさらなる検討を進め て行くことでも合意した.

特定課題研究2 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

E	木	圡	
文	林	央	

- 研究代表者:長森 英二 (大阪工業大学工学部生命工学科・准教授)
- コアメンバー:藤田 英明(早稲田バイオサイエンスシンガポール研究所(WABIOS))
 - 森島 圭祐 (大阪大学大学院工学研究科・教授)
 - 秋山 佳丈(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)
 - 櫻井 英俊(京都大学iPS細胞研究所(CiRA)臨床応用研究部門・准教授)
 - 境 慎司(大阪大学大学院基礎工学研究科·教授)
 - 山田 真澄 (千葉大学大学院工学研究科・准教授)
 - 山口 哲志 (東京大学先端科学技術研究センター・准教授)
 - 伊藤 大知 (東京大学大学院工学研究科・准教授)
 - 深田宗一朗(大阪大学大学院薬学研究科・准教授)
 - 今井 祐記 (愛媛大学プロテオサイエンスセンター・教授)
 - 根建 拓 (東洋大学生命科学部・教授)
 - 岸田 綱郎 (京都府立医科大学大学院医学研究科・准教授)
 - 藤田 聡史(産業技術総合研究所バイオメディカル研究部門・グループリーダー)
 - 富田 秀太 (岡山大学大学院医歯薬学総合研究科・准教授)
 - 加藤 竜司(名古屋大学大学院創薬科学研究科・准教授)
 - 備瀬 竜馬(国立情報学研究所コンテンツ科学研究系・准教授)
 - 上杉 薫 (大阪大学大学院工学研究科・助教)
 - 堀江 正信(京都大学環境安全保健機構放射線管理部門·助教)

生体筋は、太陽エネルギーと二酸化炭素を元手に植物によって生産された糖(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(損失)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稀有な動力発生源である。骨格筋アクチュ エーターの実現とエネルギー利用分野における活用は、技術的な困難さ(高いハードル)は伴うものの、 世界のエネルギー消費形態にパラダイムシフトを巻き起こすような極めて大きな可能性(夢)を秘めてお り、強いインパクトと幅広い波及効果、ひいては世界に対して日本の技術的優位をもたらす機会が期待で きる。筋肉細胞を動力源とするコンセプトは2006年頃に一流学術誌に相次いで発表され、大きなインパク トで世界中の工学者を感嘆させたものの、実際には以後10年を経た現状の技術レベルにおいても、生体筋 組織を試験管環境で自在に作り上げ、低コストにて維持培養し、利活用することには技術的課題が極めて 多く、フィージビリティスタディを行う事すら困難な状況である。本研究課題では、生物工学、組織工学、 機械工学、生体材料工学などの異なる分野の若手研究者が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・発想すると同時に、新しい研究 領域の創出を模索した。平成27年度に2回の講演会や研究会を開催して進捗させたチーム形成や動向調査 に引き続き、平成28年度に行った活動の概要は以下の通りである.

第3回研究講演会(2016年4月26日(火)-27日(水))

講演会の部 2016年4月26日(火) 16:30-18:00 富山国際会議場201・202号室

研究会の部 2016年4月26日(火) 18:30-21:00)

27日(水) 9:00-12:00 ANA クラウンプラザホテル会議室

出席者:森島圭祐,松崎典弥,秋山佳丈,藤田英明,福田淳二,古川英光,今井祐記,長森英二 第3回の講演会は第55回日本生体医工学会大会オーガナイズドセッション"三次元ティッシュエンジニ アリングの最新技術"(オーガナイザー:福田淳二,小島伸彦(横浜市立大学))を共催する形で実施し,聴 講者は80名以上を数え盛会であった.生体医工学会において最新の組織工学技術を紹介するセッションと して講演はすべて招待講演にて企画され,研究代表者の長森が組織内に混入した異種細胞の挙動をトラッ キングする事で自己組織化プロセス(組織構造の成立プロセス)を動的に視て理解することの重要性や有 用性,これを実現するための道具や解析技術の提案と構築,これらを用いたプレリミナリーな実験結果に ついて報告し議論された.コアメンバーの松崎によってナノサイズの細胞外マトリクス断片を単細胞同士 の接着剤として用いて組織構築する技術の紹介やこれらを用いた多様なアプリケーションについて報告さ れた.井嶋博之先生(九州大学)は脱細胞化組織を用いた再生医療技術の開発を目的とした基礎的研究内 容について報告された.脱細胞化組織を再生医療に用いる研究はもちろん多数報告されているが,井嶋ら の方法では緻密に血管構造を残した状態で脱細胞化が可能であり,血管内皮細胞を再播種する事で血管様 構造を再度組織内に形成させることに成功したとの報告であった.遠山周吾先生(慶應義塾大学)は再生 医療に用いる心筋細胞集塊の形成を目指し,効率的な分化誘導法や,心筋細胞とその他の混在細胞の代謝 的特徴を設計に考慮した効率的な心筋分離プロセスの開発について報告された.

引き続いて行われた研究会では、骨格筋アクチュエーター実現を核に据えた領域提案チームの構築について、その方向性を議論することで、科研費新学術領域などへの応募を想定した提案骨子を固める事を目的とした. 骨格筋組織を自在に作り、維持培養、利活用するために必要な一連の要素技術群の洗い出しを 行ない、必要とされる個々の要素技術一つ一つに対して研究アイディアを話し合った. 今後の研究領域創 成に向けた提案活動の方向性として、細胞レベルから組織を作る技術開発を担う基盤技術研究グループと、 これを活用して筋アクチュエーターを代表例とする新しいバイオエンジニアリングや生体プロセス工学を 発想、構築する応用技術研究グループに分かれて議論を推進することとした.

第4回研究講演会(2016年9月5日(月)-6日(火))

研究会の部 2016年9月5日(月) 13:00-18:00 阿波観光ホテル会議室

講演会の部 2016年9月6日(火) 9:00-16:00 徳島大学常三島キャンパス共通講義棟5F

出席者:森島圭祐,秋山佳丈,森本雄矢,藤田英明,福田淳二,清水一憲,井藤 彰,堀江正信,

山田真澄,山口哲志,伊藤大知,境 慎司,藤田聡史,上杉 薫,長森英二

第4回の講演会は化学工学会第48回秋季大会シンポジウム"次世代再生医療の実現に向けた化学工学の 役割"(オーガナイザー:長森英二,境 慎司,藤田聡史)を共催する形で実施し,聴講者は100名以上を数 え盛会であった.複数細胞からなる複雑組織の構築を今後実現に導くためには.複雑組織を設計.製造す るための種々の新規手法を確立するとともに、それらを工業的なプロセスへと転換する方策が必要であり、 本シンポジウムでは、組織成立ちの理解から組織設計、組織製造プロセスの実現に化学工学的な考え方が 如何に貢献すべきか、課題やアイディア、体系化の方策を議論することを目的とした、招待講演としてバ イオプリンティング技術に関する先駆的な研究で著名な富山大学・中村真人先生と、細胞凝集塊を自動配 置することで大きな組織体を形成するベンチャーを立ち上げご活躍されている佐賀大学・中山功一から最 新の研究成果の紹介を頂いた.同セッションでは.コアメンバーや招へい研究者も多数の演題発表があっ た. 清水 (骨格筋細胞・組織のオンチップ培養技術の開発と応用),藤田英明 (細胞からのラマンスペクト ルを利用した細胞状態の把握). 秋山(ラベルフリー磁気アセンブリによる3次元組織構築に向けた取り組 み)、山口(光応答性マイクロウェルを用いた細胞選別システムの開発)、森本(培養骨格筋を用いたバイ オアクチュエータ), 堀江(軟培養面によるヒトiPS細胞培養への影響), 境(フェノール性水酸基導入高分 子を使ったバイオプリンティング)、長森(積層細胞シートを培養・解析雛型とした組織内混入異種細胞の 挙動理解と制御),藤田聡史(再生医療分野における細胞組織機能改変技術の重要性)がそれぞれの最新成 果をシンポジウム形式で講演し、議論をおこなった.

引き続いて行われた研究会では、科研費新学術領域などのプロジェクト公募への応募内容をさらに詳細 に固めることを目標として議論を行った. 骨格筋組織を自在に作成する技術開発(基盤技術構築)を提案 するチームの中に,自己組織化に基づく組織・臓器形成プロセスに含まれる多くの変数を計測・捕える技 術を指向するグループ(視る,測る),得られた多くの変数から目的とする現象を導くために必要な変数を 自動学習により選び出し知識化することを指向するグループ(ビックデータからの知識抽出による組織成 り立ち原理の理解)の2グループを設置し議論を進める事とした. 作製した組織・臓器を利活用する応用技 術研究開発チームにおいても,組織・臓器を安価に培養・維持すると共にアクチュエーターとして活用す るグループと,組織を創薬や再生医療,筋基礎研究に活用する2つのグループを設けることにした. 4つの グループが個々に密に連携し合い研究内容立案を進めるとともに,それぞれを横断的につなぎシステムと して成立させるための研究体制を整えた. これらの議論によって開発が必要な要素技術としてリストアッ プされたものの,担当する研究者がいない領域については,関連する研究者をリストアップし,本研究グ ループへの参画について順次コンタクトすることとした.

第5回研究講演会(2017年1月8日(日)-9日(月))

長森英二

講演会の部 2017年1月8日(日) 13:00-19:00 大阪工業大学うめきたナレッジセンターセミナー室1 研究会の部 2017年1月9日(月) 9:00-12:00 大阪工業大学うめきたナレッジセンターセミナー室1 出席者:森島圭祐,藤田英明,櫻井英俊,深田宗一朗,今井祐記,岸田綱郎,福田淳二,清水一憲,

井藤 彰, 堀江正信, 山田真澄, 伊藤大知, 藤田聡史, 上杉 薫, 冨田秀太, 蓮沼誠久,

まず講演会では長森の趣旨説明の後,11月に申請手続きを行った科研費新学術領域への提案チームに参 画いただいた先生方が相互に理解を深める場を作ることを目的に,各分野で活躍する17名の研究者による ショートプレゼンと質疑を行った.各分野でアクティブに研究進捗されている各先生方のご発表内容は短 時間の制限時間にも関わらず非常に濃いもので,また広範にわたる異分野(細胞組織工学,臓器培養工学, 筋発生学,筋再生医療,筋治療薬探索,筋治療薬に資する探索アッセイ技術,生体筋を活用した新動力創 出に関わる研究,自動学習を活かした生物プロセスにおける知識発見技術,組織内代謝物の網羅的計測, 組織内の細胞挙動や物理的な因子を動的に視る技術,など)の発表を聴講したフロアの先生方からの質疑 も極めて活発であったため,終了予定時刻を大幅に超過した開催となった.

引き続き行われた研究会では、提案チームを構成する4班のリーダーを中心に具体的な研究計画の立案や 分担の決定がなされた.科研費新学術領域への申請が不採択であった場合には、JST未来社会創造事業への 提案を行うことで合意した.次年度以降にも本特定課題と主旨を同じくするファンドの獲得を目指すなど、 何かしらの形で領域提案チームとしての活動を継続することが了承された.

本特定課題研究では2年の歳月をかけて,骨格筋アクチュエーターの実現を核とした新しい学術・技術領 域の創生を思考する研究領域,チームの構築を行った.結果,冒頭に記載したような非常に多数かつ幅広 い異分野若手研究者が一堂に会し,科研費新学術領域やJST未来社会創造事業へのテーマ提案を完了する ことができた.今後も本活動を通じて構築されたネットワークを維持し,今後到来する機会に積極的に挑 戦することで,目標とする先導的な研究開発をスタートさせるための土台を確保したい.最期に2年間にわ たり本課題の採択と推進に支援を頂いた豊田理化学研究所の理事及び事務局の方々,コアメンバーおよび 招へい研究者として参画してくださった先生方にこの場を借りて厚く御礼を申し上げる.

特定研究課題3 多元秩序制御による熱・体積機能の開拓

東 正樹

研究代表者:東 正樹 (東京工業大学フロンティア材料研究所)
 □アメンバー:森 茂生 (大阪府立大学大学院工学研究科)
 竹中 康司 (名古屋大学大学院工学研究科)
 白井 正文 (東北大学電気通信研究所)
 竹内 恒博 (豊田工業大学工学研究科)
 村上 恭和 (九州大学大学院工学研究院)
 舟窪 浩 (東京工業大学物質理工学院)
 溝川 貴司 (早稲田大学)
 勝藤 拓郎 (早稲田大学)

固体中電子の持つ様々な自由度 一電荷,スピン,軌道一と,電子の「入れ物」である結晶格子の特異性 が協奏した複合自由度系の相変態では,時として巨大な熱・体積機能を物質に賦与する.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.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的として,計4回の研究会を行った.

第1回研究会「熱・体積機能材料の現状と未来」(平成28年6月4日 於 大阪府立大学 I-site なんば)

特定課題研究「多元秩序制御による熱・体積機能の開拓」のキックオフミーティングを兼ねて、熱・体 積機能分野の研究者を集めて現状と未来を語り合う非公開の研究会を開催した.最初に東からこの特定課 題の趣旨説明を行った.ついで東北大の中から、巨大負熱膨張を示すBiNiO₃の電荷移動転移をモデル計算 で再現できる、との講演があった.溝川からはこうした電荷移動転移をX線吸収と光電子分光で観察する 研究の紹介、特に位置分解が可能である、との講演があった.名古屋大の谷口からは、SiO₂をベースとし た新奇強誘電体探索と、パイロクロア型強誘電体における鉛の電荷秩序に関する研究が紹介された.量研 機構の大和田からは、リラクサー強誘電体の放射光X線とフォノンダイナミクスをラマン散乱、非弾性X 線・中性子線散乱で解析する研究が紹介された.原研の社本からは中性子PDF解析による局所構造解析の 現状が紹介された.最後に大阪大の川村から、磁性体の幾何学的フラストレーションによるエントロピー 増大が熱・体積に及ぼす影響についてのディスカッションがあった.

第2回研究会「フォノンと熱・体積機能」(平成28年6月29日 於東京工業大学すずかけ台キャンパス) この研究会では、熱・体積機能に果たすフォノン・結晶格子の役割に焦点を当て、新しい物理的描像や 新物質・新機能の開拓、さらにはデバイス応用までを展望した。 最初に竹内から格子熱伝導度制御と高性能熱電材料の開発に関する取り組みが紹介された.続いて東大 の塩見から、「フォノン輸送の科学と制御」と題したフォノン輸送とその科学についてのレビューと、量子 ビームを用いた様々な研究の提案がなされた.森からは、電子顕微鏡観察による、相関不規則系物質での ファノンと熱散漫散乱に関する研究が紹介され、続いて量研機構の綿貫から、巨大負熱膨張に対する局所 構造の役割の説明がなされた.原研の社本からは、中性子およびX線による構造解析の現状が俯瞰され、 慶應大の粟野からは電子デバイスにおける熱マネジメントの取り組みが紹介された.続いて量研機構の大 和田から、誘電体におけるフォノン研究の現状と今後の展望が説明され、最後に東大の丸山から、カーボ ンナノチューブなど低次元物質の熱輸送についてのレビューが行われた.局所的な不規則構造がフォノン に与える影響と、そうした局所構造解析のための先進的な測定手法のレビューがほどよく織り交ぜられた、 非常に有意義な研究会であった.

第3回研究会「スピンと熱・体積機能」(平成28年8月17日 於 名古屋大学東山キャンパス)

この研究会では,熱・体積機能に果たす磁性の役割を中心に,磁性と様々な自由度とのカップリングに よる特異な現象や材料機能,磁性分野の新しい話題を加えて,当該分野における今後の研究を議論した.

はじめに産総研の藤田から、電子相関とスピン自由度による電子相エンタルピー・エントロピー補償を 起源とした、磁気冷凍や蓄熱などの固体を用いた熱マネジメントについての講演がなされた.続いて大阪 府大の小谷より、マンガン酸化物の磁気バブルと磁場―温度相図の研究が紹介された.物材機構の今中から は「強磁場を使った磁気光学物性研究」と題して、強磁場をプローブとした物性計測の現状と今後につい ての説明がなされた.白井からは遷移金属合金・化合物におけるスピン格子結合の第一原理計算について の講演があり、続いて大阪大の川村から「フラストレート磁性体におけるスピン― 格子結合」と題して、 幾何学的フラストレーションと結晶格子とのカップリングが生み出す特異な現象についてのレビューがな された.東北大の梅津からは「Ni基ホイスラー合金の磁場誘起構造相変態に伴う物性変化」と題して強磁 性形状記憶効果とアクチュエータ機能についての紹介があった.竹中からは新規負熱膨張材料の探索が紹 介され、最後に青山学院大の望月から「磁気スキルミオンの特異なダイナミクスとデバイス機能」と題し て磁気スキルミオンについての最新の研究成果が紹介された.

磁気エントロピーと熱・体積機能についての理解が深まった,有意義な研究会であった.

第4回研究会「電荷・軌道と熱・体積機能」(平成29年8月31日 於東京工業大学すずかけ台キャンパス) この研究会では、熱・体積機能に果たす電荷・軌道の役割に焦点を当て、新しい物理的描像や新物資・ 新機能の開拓について、当該分野における今後の研究を議論した。

始めに東から「Bi,Pbペロブスカイト化合物の電荷・軌道秩序と巨大体積変化」と題して、電荷移動や軌 道秩序による巨大体積変化と、元素周期表に沿った電荷分布変化についてのレビューが行われた. 続いて 東北大の中から、「バレンススキッパーを含む遷移金属酸化物における価数転移」と題して、ビスマス・鉛 酸化物の電荷分布変化に関する理論的な考察が行われた. JASRIの水牧からは、「X線分光法でみた電荷不 安定性をもつBi,Pbペロブスカイト化合物」と題してX線吸収、光電子分光についての報告があった. 続い て溝川から、「遷移金属化合物の電荷・軌道不安定性と電子状態不均一性」と題して、位置分解光電子分光 による電子状態の不均一性の観測に関する最新の研究が紹介された. 東工大の沖本からは、「ビスマス酸化 物の光励起状態について」と題して、軌道秩序による巨大電気分極がレーザー照射で現象する様子が紹介

249

された. 勝藤からは軌道/電荷整列と緩和現象についての紹介が,名古屋大の岡本からはβパイロクロア酸 化物CsW2O6の金属絶縁体転移の研究が紹介された.最後に大阪大の吉田から,「計算機ナノマテリアルデ ザインと実証について」と題して,バレンススキッパー元素に関する理論的考察や,材料デザインに関す る包括的な講演がなされた.

今後の予定

28年度に開催した4回の研究会シリーズを通じて、電荷・スピン・格子の多元秩序に伴うエントロピー 変化と、熱・体積機能についての理解が深まった。29年度は大型研究プロジェクトの提案を視野に入れな がら、研究会シリーズを継続する. さらに12月には、海外から15名の研究者を招聘して、負熱膨張の国際 会議である2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) を東京工業大学にて開催する予定である.

特定課題研究4

非線形エネルギー輸送による新しい物性理論の探求

土井祐介

研究代表者:土井 祐介 (大阪大学大学院工学研究科)
□アメンバー:木村 真之 (京都大学大学院工学研究科)
後藤振一郎 (京都大学大学院情報学研究科)
斎木 敏治 (慶応大学理工学部)
佐藤 政行 (金沢大学大学院自然科学研究科)
高橋 和生 (京都工芸繊維大学電気電子工学系)
宮戸 祐治 (大阪大学大学院基礎工学研究科)
吉村 和之 (鳥取大学大学院工学研究科)

渡邉 陽介(大阪大学大学院基礎工学研究科)

非線形格子系においては非線形局在モード(Intrinsic Localized Mode)/離散ブリーザー(Discrete Breather) と呼ばれる空間局在・時間周期の振動モードが存在することが知られている.結晶格子や周期構造物は離 散構造であり大振幅振動の場合に非線形性が強く現れる.非線形局在モードは結晶格子においてはフォノ ンモードとは異なる振動モードとして理解される.そのため従来のフォノンモードによるものとは異なる メカニズムによる熱伝達・エネルギー輸送を実現しうる.本研究課題では、この非線形局在モードについ て結晶格子,MEMSなどにおける励起機構や非線形ダイナミクスの研究を通じて、新しい非線形物性理論 の基礎の構築を目指す.特に、局在性を保ったまま物理系を伝播する移動型非線形局在モードに着目し、 その未解明の数理構造の理解および、物質中でのエネルギー輸送機構として果たす役割を理論の立場から 解析してその機構の理解および結晶内の原子スケールのダイナミクスへの適用を検討する.具体的には (1)数理モデル、結晶モデルでの移動型非線形局在モードの基本的性質の理解,(2)非線形領域において 非線形局在モードが担う熱輸送、エネルギー輸送の解析による新しい理論の基礎の構築に関する基本的性 質の理解,(3)非線形局在モードが大きな役割を果たす新しい物理現象、モデル化の枠組みの提案,(4) 非線形局在モードの研究者について国内の研究グループを核とした国際ネットワークの構築.を目標とし て活動を行う.本年度は国際ワークショップを含む4回の研究会を実施し、様々な議論を行ってきた.以下 に具体的な内容を示す.

第1回研究会(平成28年5月18日 大阪大学吹田キャンパス)

出 席 者:木村真之,斎木敏治,佐藤政行,高橋和生,宮戸裕治,吉村和之,渡邊陽介,土井祐介 他 一般参加者

(参加者内訳 コアメンバー:8名 学生:2名 総計 10名)

初回の研究会であるので,コアメンバーが参加し,各メンバーの主要な研究テーマの紹介および今後の 研究の方向性についての検討を行なった.それぞれの講演タイトルと概要は以下の通りである.

土井「結晶内の非線形局在モードとそのダイナミクス」分子動力学シミュレーションによるグラフェン やカーボンナノチューブにおける非線形局在モードの特性の解析.双安定非線形格子における非線形局在 モードによる結晶構造変化のモデル化などの研究を紹介した.渡邉「有限長さの周期構造に励起される非 線形局在モード」マクロ周期構造としてのばね質点模型における実験装置の紹介と、模型に出現する移動 型非線形局在モードの観測,理論解析について示した.佐藤「MEMS振動子アレイ中の非線形局在励起」 MEMEカンチレバーアレイを加振することによって励起される非線形局在モードおよびその移動特性に関 する実験および理論解析を紹介した. 高橋「結晶モデルとしての微粒子プラズマ | プラズマ中の荷電した 微粒子が形成する結晶構造であるイオン結晶の観測実験を紹介し、イオン結晶内に非線形局在モードが励 起する可能性について議論を行った.**宮**戸「ナノプローブ**計測法による**カーボンナノチューブの電気力学 物性評価 | AFM および関連技術を用いたカーボンナノチューブの局所特性解析方および欠陥同定の手法に ついて紹介を行った.また非線形局在モードによる欠陥生成の検出の可能性について議論を行った.斎木 「カルコゲナイド相変化材料の非熱的高速構造変化| カルコゲナイド相変化材料への極短パルス光入射時の 高速原子構造変化についての研究紹介を行ない、構造変化ダイナミクスと非線形局在モードの関連性につ いての議論が行われた.木村「少自由度1次元 FPU格子における非線形局在振動について」1次元原子鎖の モデルとして3次元空間に埋め込まれた1次元非線形格子における新しいタイプの非線形局在モードについ ての紹介を行った. 吉村「非線形格子波動の数理と応用 | 非線形格子における非線形局在モードの安定性, ダイナミクスについての解析手法についての紹介を行なった.

第2回研究会(クローズド、平成28年9月12日 金沢大学角間キャンパス)

出 席 者:木村真之,佐藤政行,吉村和之,渡邉陽介,土井祐介

同時期に開催された日本物理学会に参加する研究会のコアメンバーを中心に非線形格子における移動型 非線形局在モードのダイナミクスに関する研究の進捗の情報交換を行なった.また国際ワークショップの 運営計画など特定課題の運営,研究会メンバーを中心とした科学研究費補助金での研究プロジェクトにつ いての検討を行った.

第3回研究会(国際ワークショップ,平成28年12月2日,3日 京都市勧業館みやこめっせ)

出席。者:木村真之,後藤振一郎,佐藤政行,高橋和生,宮戸祐治,吉村和之,渡邉陽介,土井祐介

招待講演者: Sergey V. Dmitriev (Institute of Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Russia)

J. Chris. Eilbeck (Heriot-Watt University, UK)

Daxing Xiong (Fuzhou University, China)

Hiromi Yasuda (University of Washington, USA)

Yury A. Kosevich (Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Russia) Juan F. R. Archilla (University of Sevilla, Spain)

Takahiro Shimada (Kyoto University, Japan)

他 一般講演者・聴講者

/ 参加者内訳 招待講演者:7名,一般講演者:2名,コアメンバー:8名(内7名講演), ポスター発表:3名,聴講者:7名 総計 27名

第3回研究会は国際ワークショップ「International Workshop on Nonlinear Energy Localization in Crystals and Related Media (NELC2016)」として京都市勧業館で開催した.材料中のミクロスケールの非線形現象と して非線形局在モードを研究している研究者をはじめ、非線形媒質での熱伝導、折り紙メタマテリアルで の非線形ダイナミクスなどの研究者などあわせて7名の招へい研究者の招待講演を含む総計16件の講演,3 件のポスター発表が行われた.ワークショップには総計27名が参加し、ミクロスケールから機械構造物ま で様々なスケールでの非線形局在モード、非線形ダイナミクスの理論解析、実験に関して活発な討議が行 われた.また.この国際ワークショップを通じた国際共同研究の提案なども行われた.主要な講演のタイ トル及び概要は以下の通りである. S. V. Dmitriev「n-Crowdions」原子スケールで生じるn-キンク解の構造 とそのダイナミクスについての数値解析結果を示し、材料の微視的構造変化との関連を議論した.T. Shimada [Role of Intrinsic Localized Modes in Atomic Structures: Trigger of Stone-Wales Defect Formation in Carbon Nanotubes」カーボンナノチューブに励起される非線形局在モードと特性及び、非線形局在モード によって引き起こされる欠陥生成(Stone-Wales 転移)の数値シミュレーションについて紹介を行った. J. C. Eilbeck 「Mobile breather scattering in a 2D hexagonal crystal lattice」 2 次元結晶モデルにおける離散ブ リーザー、キンクの移動の数値シミュレーション、離散ブリーザーとキンクの相互作用による結晶構造変 **化についての議論を行なった.J. F. R. Archilla「Localized nonlinear excitations in silicate layers**」層状物質 中の層内に励起される非線形局在励起の観測実験について紹介し、非線形局在励起の移動に伴って電子が 輸送される可能性を示した. Y. A. Kosevich 「Confining interparticle potential makes both heat transport and energy diffusion anomalous in one-dimensional phononic systems」1次元非線形格子系における非線形局在励 起および非線形波動の分散性の理論解析およびエネルギー閉じ込めの数値シミュレーション結果を示し. メタマテリアルなどの微細構造による非線形励起の制御についての議論を行なった.D. Xiong「Nonuniversal heat correlation functions and their anomalous scaling in one-dimensional systems | 格子系において 非線形性が熱伝導に及ぼす影響を数値シミュレーションで解析し、その特性に非線形局在モードが果す役 割を議論した. H. Yasuda「Wave Propagation in Origami-based Mechanical Metamaterials」日本古来の折り 紙の方法論に基づいたメタマテリアルの構造を紹介し、得られた双安定構造をもつ周期構造の動力学特性, 幾何非線形による非線形波動伝播特性について議論を行った.

第4回研究会(平成29年1月20日 大阪大学吹田キャンパス)

出 席 者:木村真之,斎木敏治,佐藤政行,宮戸祐治,吉村和之,渡邉陽介,土井祐介 招待講演者:嶋田隆広(京都大学大学院工学研究科)

豊田健二 (大阪大学大学院基礎工学研究科)

他 一般参加者

(参加者内訳 一般:3名,学生:3名,招待講演者:2名,コアメンバー:7名,総計 15名) 量子スケールで出現する興味深い物理現象およびその背後にある非線形現象,また非線形局在現象との 関係性についての議論を深めるため,量子現象に関する数値シミュレーションおよび観測実験についての 最先端の研究を行っている2名の研究者を招待して研究会を実施した.講演会では多数の質問により量子ダ イナミクスと非線形ダイナミクスに関する議論が深まった.

それぞれの講演タイトルと内容は以下の通りである.

嶋田隆広「ひずみ誘起Electron Polaron 形成と原子スケールマルチフェロイクスの創出」

ナノスケール強誘電体の空孔に発現する磁性の特性についての量子力学シミュレーションの結果につい て紹介した.この磁性は材料に付加されるひずみによって強磁性・反強磁性・非磁性などに変化するとい う特長を有していることから,非線形局在励起が生み出す強い局所ひずみによる磁性変化,さらには移動 型非線形局在モードとこれらの現象との関連性が議論された.

豊田健二「Phonons in trapped ions from the viewpoint of nonlinearity」

井戸型電場に閉じ込められた複数のイオンからなる系の非線形ダイナミクスについての研究事例の紹介 が行われた.イオン間の相互作用はクーロン力によるものであるが,ソリトン,キンクなど多様な非線形 構造が観測されることが紹介された.さらにイオントラップを用いた2個のフォノンの量子干渉観測に関す る研究結果が示され,非線形領域の振る舞いについて議論された.

特定課題研究5

感染症数理モデルの解析に基づく新規ワクチンの 定期接種導入に関する判断の客観化

西 浦 博

研究代表者	:西浦	i 博	(北海道大学大学院医学研究科・教授)
コアメンバー	:水本	: 憲治	(北海道大学大学院医学研究科・特任助教)
	宮松	雄一郎	(北海道大学大学院医学研究科・特任助教)
	国谷	紀良	(神戸大学大学院システム情報学研究科・講師)
	Kyeo	ngah Nah	(北海道大学大学院医学研究科・特任助教)
	木下	諒	(北海道大学大学院医学研究科・学術研究員)
	斎藤	正也	(統計数理研究所・特任准教授)

上記メンバーおよび講演を求めた招聘研究者によって,初年度となる2016年度の間に全4回の研究会を 開催した.次年度に向けて有意義な議論ができたと同時に,IMAID2016 (Innovative Modelling and Analysis of Infectious Disease Data, 2016) と題して国際共同研究集会を神戸大学に於いて一般公開しつつ開催する ことができたので以下に報告する.

第1回研究会の開催(2016年5月)

日 時:平成28年5月30日(月)15:00-22:00,31日(火)8:45-12:00

場 所:北海道大学大学院医学研究科

出 席 者:西浦 博,水本憲治,ナギョンア,宮松雄一郎,松山亮太,木下 諒(以上,北海道大学) 斎藤正也(統計数理研究所)

【主な内容】

第1回研究会ということで、メンバー紹介を行い、以下の小項目に分けて研究を実施予定であることを共 有した。

- 1. 新規ワクチン接種プログラムの人口レベルで予防効果を評価・比較可能にする方法の構築
- 2. 既存のワクチン接種プログラム重要性比較と政策評価
- 3. 個々の接種プログラム最適化. 特に, 年齢及び地理に依存する摂取の最適配分の実装

また,専門分野が多岐にわたることから,本研究の狙いが理論的手法・実践的目標・政策提言の3点に分けていることを再確認した。

- ・理論:最低限の目標として、上記3つの小項目に対応する数理的アプローチを開発・報告する。
- ・実践:2年間の限られた期間の間に、課題1と2は方法論の日本への適用、課題3は風疹ワクチンに限定して事例研究を行い、これらの研究成果を学術雑誌に提出するまでを最低限の目標に据える。
- ・政策提言:上記3つの全ての課題が理論的・数理的に解決可能な課題であることについて,学術研究を通じた政策提言により政策立案者に広く認識させる。

第2回研究会の開催(2016年7-8月)

日 時:平成28年7月31日(日)-平成28年8月11日(水)

- 場 所:統計数理研究所(東京,立川市)
- 出席者:西浦博,水本憲治,ナギョンア,松山亮太,木下亮(以上,北海道大学) 國谷紀良(神戸大学),遠藤彰(東京大学),江島啓介(日本学術振興会)

【主な内容】

第2回研究会ということで、時系列計画について、出席者間で再確認した。本特定課題研究の時系列計画 は以下のとおりであるが、この保有統計データ整理及び免疫状態データの収集などを実施した。

【時系列計画】

2016年4-6月 保有している統計データ整理,免疫状態データの収集

2016年7-9月 比較検討すべき新規接種プログラムの特定,パラメータ推定

2016年10-12月 目的関数の最適化,学会発表と論文執筆開始,研究集会,厚生労働省でのプレゼン その後,予防接種対象疾患のデータを再確認し,対象事例としては風疹とすることをメンバー間で確認 し,パラメータ推定をおこなった。更に,2016年開催予定の国際研究集会開催にあたっての打ち合わせを 連日行い,場所(神戸大学大学院情報学研究科)及び日程(2016年10月11-12日)等の再確認の他,プロ

グラム・広報等について意見交換を実施した。特定課題研究の成果は,国際研究集会の特集号として出版 予定であることから,構成等について意見交換を実施した。

第3回研究会の開催(2016年10月)

日 時:平成28年10月10日(日)-平成28年10月12日(火)

場 所:神戸大学(兵庫県,神戸市)

出席者(コアメンバー):西浦博,水本憲治(以上,北海道大学),國谷紀良(神戸大学)

【主な内容】

<概要> 第3回研究会として,時系列計画にしたがって研究集会を開催した。また,パラメータ推定結果を共有し,目的関数の最適化を実施した。本特定課題研究の時系列計画は以下の通りである。第3回研究 会では計画進行についての意見収集も実施し,変更は必要ないという結論に至った。

特に,第3回研究会は神戸大学にて国際研究集会として一般公開で研究会を開催した。下記の招聘講師を 含め,参加者数は30人に至った。

招聘講師(敬称略): Ying-Hen Hsieh (China Medical University), Houssein Ayoub (Weill Cornell Medical

Center), Hyojung Lee (UNIST), 八島健太 (総合研究大学院大学), 三浦郁修 (東京

大学), 遠藤 彰 (東京大学), 松山亮太 (北海道大学), チャン ヤヒン (北海道大学)

本国際共同研究集会のプログラム詳細を次頁に提示する.

第2回打合わせ時に開始した風疹の予防接種対象疾患のデータに関して,パラメータ推定結果を共有した。第3回研究会ではこれらの結果をふまえ,目的関数の最適化に取り組んだ。2017年開催予定の国際研究集会開催にあたっての打ち合わせを実施した。場所を統計数理研究所とすることを決定し,日程(2017年10月中旬)や招聘講師等を検討した。特定課題研究の成果は,国際研究集会の特集号として出版予定であることから,構成等についてさらなる意見交換を実施した。

第4回研究会の開催(2016年11月)

- 日 時:平成28年11月6日(日)
- 場 所:一橋大学一橋講堂(東京都特別区)
- 出席者(コアメンバー):西浦博,ナギョンア(以上,北海道大学),國谷紀良(神戸大学)

斎藤正也(統計数理研究所)

招へい講師:竹内昌平(宮崎大学)

その他:浅井雄介(北海道大学)

【主な内容】

<概要> 第4回研究会として,日本熱帯医学会学術総会においてワークショップを公開して開催した. ワクチン接種の最適化問題を中心として予防接種政策について得られた知見の整理と現在進行中の研究内 容について発表し,一般参加の聴衆も交えて今後の数理モデルの活用などに関して活発な議論を行った.

*** Program ***

DAY 1: 11 October 2016 Tuesday

- 8:30 Registration (planned)
 - 9:00 Venue opened
 - 9:30 Opening remark. Toshikazu Kuniya
 - 9:45 Plenary talk 1: Professor Ying-Hen Hsieh, China Medical University
- 10:30 Break
- 10:40 Breakout session 1 (each talk 12 min + Q & A for 3 min):
 - Akira Endo, The University of Tokyo Yusuke Kakizoe, Kyushu University Kyeongah Nah, Hokkaido University
 - Kenji Mizumoto, Hokkaido University
 - Alexey Martyushev, Kyushu University
 - Takaaki Funo, Kyushu University
- 12:15 Lunch
- 13:45 Educational talk 1: Professor Hiroshi Nishiura, Hokkaido University
- $14{:}30 \quad Break$
- 14:40 *Breakout session 2* (each talk 12 min + Q & A for 3 min):
 - Yusuke Ito, Kyushu University
 - Louis Chan, Hokkaido University
 - Ryota Matsuyama, Hokkaido University
 - Shingo Iwami, Kyushu University
 - Kenta Yashima, Graduate University for Advanced Studies
 - Wei Shi, Hokkaido University
- 16:15 End of Day 1
- 18:00 *Banquet* (for those who registered in advance)
- DAY 2: 12 October 2016 Wednesday
 - 9:00 Venue opened
 - 9:20 Breakout session 3 (each talk 12 min + Q & A for 3 min): Shoya Iwanami, Kyushu University Kimihito Ito, Hokkaido University Fuminari Miura, The University of Tokyo & Hokkaido University Ryosuke Omori, Hokkaido University Ryo Kinoshita, Hokkaido University
 - 10:40 Break
 - 10:50 Plenary talk 2: Dr Houssein Ayoub, Weill Cornell Medical College Qatar
 - 12:10 Lunch
 - 14:00 Breakout session 4 (each talk 12 min + Q & A for 3 min):
 - Tatsuya Kurusu, Kyushu University
 - Toshikazu Kuniya, Kobe University
 - Masaya Saitoh, Institute of Statistical Mathematics
 - Yuuya Tachiki, Kyoto University
 - Hyojung Lee, Ulsan National Institute of Science and Technology
 - Yusuke Asai, Hokkaido University
 - 15:55 Closing remark, Hiroshi Nishiura

豊田理研懇話会

豊田理研懇話会

豊田理研懇話会は、75年の歴史を持つ豊田理化学研究所の存在意義を示すことができる特徴あ るゼミナールとなることをめざし、「最先端で活躍している著名な先生をお招きして、難しいこと を易しく話していただき、気軽に質問ができる雰囲気」で、参加することが楽しみとなるような 肩の凝らない会を目指している.

2016年度は前年度同様3回開催し、表1に示す3件の話題について、講演頂いた.

通算回数	開催日	講演者	講演題目
第13回	2016年 4月25日	佐川 眞人 NDFEB株式会社 代表取締役, インターメタリックス株式会社 最高技術顧問	Nd-Fe-B磁石の発明と発展 一技術は核発生と拡大により発展する— (聴講者数:125名)
第14回	2016年 8月30日	甘利 俊一 国立研究開発法人 理化学研究所 特別顧問,東京大学 名誉教授	人工知能と脳科学 (聴講者数:253名)
第15回	2016年 12月23日	北川 進 京都大学物質細胞統合システム 拠点(iCeMS)拠点長, 京都大学大学院工学研究科 教授	ナノ世界の立体パズル —夢を現実にする最も小さい空間を 持つ材料— (聴講者数:138名)

表1 豊田理研懇話会テーマ

Nd-Fe-B磁石の発明と発展 ―技術は核発生と拡大により発展する―

佐川眞人

(NDFEB株式会社 代表取締役, インターメタリックス株式会社 最高技術顧問)

講演概要

講演者は、1982年にNd-Fe-B焼結磁石を発明し、その工業化にも貢献した. その後もNd-Fe-B焼結磁石の特性改良・製法改良の研究に従事して来た. この34年間の経験から、会社の研究者は、会社のプロジェクト研究に積極的に参加して、成果を上げ、研究能力を獲得しつつ、いつかは自分自身が創始した研究を成功させることを画策すべきであると思う. どのようにして研究テーマを探すか、その研究を成功させるためにどのように研究を進めるべきか、研究者、研究管理者とともに議論したい.



佐川 眞人 先生

講演者紹介

ネオジム磁石は、史上最強の永久磁石として有名.従来の磁性材料とは全く異なる視点から研究開発に取り 組み、1982年にSm-Co系磁石の最大エネルギー積の記録を塗りかえる世界最強のNd-Fe-B(ネオジム-鉄-ほ う素)系磁石を発見するとともに、その実用化を成し遂げた.ネオジム磁石を利用したモーターは、小型軽量 で高い効率を得られるため、産業用から家庭用のエレクトロニクス製品の省電力化、2000年代からはハイブ リッド車のモーターや風力発電機など、省エネルギーや環境保護の分野にも応用範囲が広がっている.

主な受賞

1984	大阪科学賞
1985	科学技術長官賞
1986	米国物理学会 International Prize for New Materials
1990	朝日賞
1991	日本応用磁気学会 学会賞
1993	大河内記念賞
2003	本多記念賞
2012	日本国際賞

第14回豊田理研懇話会

人工知能と脳科学

甘利俊一

(国立研究開発法人 理化学研究所 特別顧問, 東京大学 名誉教授)

講演概要

人工知能が提唱されてから60年,近年の発展は人々を驚かせている.その仕組 みは,脳を模した神経回路網の学習能力にある.本講演では,脳のモデルと人工知 能の研究を歴史的に概観することから始めよう.ついで,今のディープラーニング の仕組みと能力を明らかにし,さらにこれから解決すべき課題を述べてみたい.ま た,脳科学と人工知能がこれから直面する,心と意識の問題を論じよう.人工知能 を備えたロボットが活躍する社会を考えるうえで,これは大事な論点になる.



甘利 俊一 先生

講演者紹介

神経回路網理論研究において,学習理論,自己組織化理論,連想記憶,統計神経力学,神経理論など数多く の卓越した業績を上げられ,数理脳科学の基盤を構築された.また,情報学に微分幾何学で切り込む情報幾何 学という全く新しい研究分野を創始された.

主な受賞

1986	電子情報通信学会米澤ファウンダーズメダル受賞記念特別賞
1990	AI学術賞(国際AI財団)
1992	IEEE Neural Networksパイオニア賞
1993	神経回路学会研究賞および論文賞
1994	INNS Neural Networks Leadership 賞
1995	日本学士院賞
1997	IEEE Emanuel R. Piore 賞
1998	Cainaniello記念賞
2002	日本統計学会賞
2003	C&C賞
2010	Gabor 賞

- 2011 瑞宝中綬章
- 2012 文化功労者

第15回豊田理研懇話会

ナノ世界の立体パズル

―夢を現実にする最も小さい空間を持つ材料学―

北 川 進

(京都大学物質-細胞統合システム拠点(iCeMS)拠点長,京都大学大学院工学研究科教授)

講演概要

ナノの世界で新しい材料を創り出すことが私の研究です. 建築物のような構造, 鉱物の構造など,あらゆる形・サイズの構造を有機分子や金属イオンの"ブロック" を使って作ることができます. この多様な構造の中には,ナノサイズの空間も実現 できます. この空間は,これまで不可能とされてきた,混合物や気体の分離,大量 貯蔵など多様な機能を生み出します. 空気,天然ガス,バイオガスなどの気体は, 非常に重要な資源. まさに気体の時代が始まっています. 今回は,この革新的な材 料「多孔性材料」について,現代の課題(地球環境,エネルギー,医療,健康)解 決に焦点をあてて講演します.



北川 進 先生

講演者紹介

固体内部に小さな穴を持つ物体を「多孔性材料」というが、特に分子サイズの穴を持つものは、気体分子を 多大なエネルギーを費やすことなしに分離することができる有用な材料である.しかし、初期の「多孔性材料」 で利用できるものは、穴の大きさや構造などの制御が難しいゼオライトや炭素材料等の無機物に限られていた. 講演者は、金属錯体と多孔性材料の類似に注目し、金属錯体から多孔性材料の結晶を生み出す研究を行い、97 年に世界で初めて室温で気体吸蔵を自在にできる多孔性金属錯体の開発に成功した.

多孔性金属錯体は,サイズや構造の自由度が非常に高く,メタンや水素の貯蔵にとどまらず,分子やイオンの選択貯蔵,徐放,隔離,輸送,分離,ナノ合成容器,触媒,センサーなど,多岐にわたる用途が期待されている.

主な受賞

2002	日本化学会学術賞
2007	日本錯体化学会賞
2009	日本化学会賞
2009	フンボルト賞(ドイツ)
2010	トムソン・ロイター引用栄誉賞
2011	紫綬褒章
2013	英国王立化学会ド・ジェンヌ賞:日本人初
2013	江崎玲於奈賞
2016	日本学士院賞
	Thomson Reuters Highly Cited Researcher
	Fred Basolo Medal(米国化学会)

論文・講演・受賞リスト

発表者	掲 載 誌	題名
S. Nagatomo, M. Okumura, K. Saito, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Nagai	<i>Biochemistry</i> , 56 (2017) 1261-1273, DOI: 10.1021/acs.biochem. 6b01118	Interrelationship among Fe-His Bond Strengths, Oxygen Affinities, and Intersubunit Hydrogen Bonding Changes upon Ligand Binding in the β Subunit of Human Hemoglobin; The Alkaline Bohr Effect
M. Sato, Y. Umezawa	<i>Methods in Molecular</i> <i>Biology</i> , 1360 (2016) 149-156	Genetically Encoded Fluorescent Indicators to Visualize Protein Phosphorylation in Living Cells
S. B. Kim, Y. Umezawa	<i>Methods in Molecular</i> <i>Biology,</i> 1461 (2016) 153-163	Multicolor Imaging of Bifacial Activities of Estrogens
S. B. Kim, T. Ozawa, Y. Umezawa	<i>MethodsX</i> , 7 (3) (2016) 483-489	A genetically encoded bioluminescent indicator for illuminating proinflammatory cytokines
K. Ohno	<i>Chem. Record,</i> 16 (2016) 2198-2218	Study of Potential Energy Surfaces towards Global Reaction Route Mapping
N. Kishimoto, M. Harayama, K. Ohno	<i>Chem. Phys. Lett.</i> , 652 (2016) 209-215	An Automated Efficient Conformation Search of L-Serine by the Scaled Hypersphere Search Method
H. Satoh, T. Oda, K. Nakakoji, T. Uno, H. Tanaka, S. Iwata, K. Ohno	J. Chem. Theory Compt., 12 (2016) 5293-5308	Potential Energy Surface-Based Automatic Deduction of Conformational Transition Networks and its Application on Quantum Mechanical Landscapes of D-Glucose Conformers
K. Ohno, N. Kishimoto, T. Iwamoto, H. Satoh	<i>J. Compt. Chem.</i> , 38 (2017) 669-687	Global Exploration of Isomers and Isomerization Channels on the Quantum Chemical Potential Energy Surface of H ₃ CNO ₃
S. Bae, N. Sugiyama, H. Raebiger, K. Shudo, K. Ohno	Physical Review Applied, 7 (2017) 024001	Defect-Induced Vibrational Modes of Ar ⁺ -Ion Irradiated MoS ₂ Surfaces
K. Kamazawa, M. Ishikado, S. Ohira-Kawamura, Y. Kawakita, K. Kakurai, K. Nakajima, M. Sato	Phys. Rev. B, accepted for publication	Interaction of spin-orbital-lattice degrees of freedom — vibronic state of corner-sharing-tetrahedral frustrated spin system HoBaFe4O7 by dynamical Jahn-Teller effect —
佐藤正俊	(著書) 単行本 内田老鶴圃 2017年2月発行 全256ページ	「遷移金属酸化物・化合物の超伝導と磁性」
佐 藤 正 俊	<i>RADIOISOTOPES</i> , 65 (2016) 201-210 日本アイソトープ協会	超伝導体、金属磁性体等の磁気・格子ダイナミクス 一強相関電子系を中心にして一
佐藤正俊	RADIOISOTOPES, 65 (2016) 345-355 日本アイソトープ協会	鉄系やNa _x CoO ₂ 水和物超伝導体の磁気・格子ダイナミクス
佐藤正俊	RADIOISOTOPES, 65 (2016) 345-355 日本アイソトープ協会	Y123系銅酸化物高温超伝導体の磁気・格子ダイナミクス
岡本拓也,中島信昭, 八ッ橋知幸	レーザー研究 (2017, <i>印刷中</i>)	フェムト秒レーザーによる液相化学反応およびナノ材料創成
H. Tanaka, N. Nakashima, T. Yatsuhashi	J. Phys. Chem. A, 120 (2016) 6917-6928	Anisotropic Coulomb Explosion of CO Ligands in Group 6 Metal Hexacarbonyls: Cr(CO) ₆ , Mo(CO) ₆ , W(CO) ₆
T. Yatsuhashi, K. Toyota, N. Mitsubayashi, M. Kozaki, K. Okada, N. Nakashima	ChemPhysChem, 17 (2016) 2977-2981	Intact Four-atom Organic Tetracation Stabilized by Charge Localization in the Gas Phase

論 文 リ ス ト (平成28年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
N. Mitsubayashi, T. Yatsuhashi, H. Tanaka, S. Furukawa, M. Kozaki, K. Okada, N. Nakashima	Int. J. Mass Spectrom., 403 (2016) 43-52	Anisotropic Coulomb Explosion of Acetylene and Diacetylene Derivatives
中島信昭	<i>光化学,特別記念号,</i> (2016) 43-44	研究と年齢, Faradayの最後の実験
中 島 信 昭	レーザークロス, 337 (2016) 3-4	フェムト秒パルスによる金属イオンの還元、金属微粒子の生成
T. Yamamoto, M. Tamura, K. Yakushi, R. Kato	J. Phys. Soc. Jpn., 85 104711 (13 pages)	Intra- versus Inter-dimer Charge Inhomogeneity in the Triangular Lattice Compounds of β '-Cs[Pd(dmit) ₂] ₂ : A Degree of Freedom Characteristic of an Interchange of Energy Levels in the Molecular Orbitals
T. Yamada, T. Yamato, S. Mitaku	<i>Biophysical Journal</i> , 111 (2016) 2086-2098	Forced Unfolding Mechanism of Bacteriorhodopsin as Revealed by Coarse-Grained Molecular Dynamics
S. Mitaku, R. Sawada	Biophysics and Physicobiology, 13 (2016) 305-310	What parameters characterize "life"?
美宅成樹,澤田隆介	パリティ, 32-01 (2017) 77-78	特集:物理科学,この一年:生物物理 「生命」を成立させるゲノム配列の原理
S. Watanabe, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn., 85 (2016) 044704-1-16	Basic Properties of Conductivity and Normal Hall Effect in the Periodic Anderson Model
S. Watanabe, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn., 85 (2016) 063703-1-5	Origin of Quantum Criticality in Yb-Al-Au Approximant Crystal and Quasicrystal
S. Watanabe, K. Miyake	Jpn. J. Appl. Phys., 56 (2017) 05FA01-1-7	New Quantum Criticality Revealed under Pressure
R. Eloirdi, C. Giacobbe, P. Amador Celdran, N. Magnani, G. H. Lander, JC. Griveau, E. Colineau, K. Miyake, R. Caciuffo	Phys. Rev. B, 95 (2017) 094517-1-5	Thermal Expansion of the Heavy-Fermion Superconductor PuCoGa ₅
K. Miyake, S. Watanabe	Philosophical Magazine, in press	Ubiquity of Unconventional Phenomena Associated with Critical Valence Fluctuations in Heavy Fermion Metals
森永正彦	日本金属学会 分科会シンポジウム 「チタン合金の開発最前線 2016」pp.5-8	電子レベルからのチタン合金の評価と設計
M. Morinaga	Titanium for Medical and Dental Applications: A review of all aspects of titanium use in the medical and dental industries, ed. F. H. Froes and Qian Ma, Elsevier, <i>in press</i>	The Molecular Orbital Approach and Its Application to Biomedical Titanium Alloy Design
H. Ueda, K. Yamada, H. Yamauchi, Y. Ueda, K. Yoshimura	<i>Phys. Rev. B</i> , 93 (2016) 195168/1-7	Electrical conduction mediated by fluorine atoms in the pyrochlore fluorides RbV_2F_6 and CsV_2F_6 with mixed-valent V atoms

論文リスト (平成28年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
H. Takeda, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, T. Jin-no, M. Isobe, Y. Ueda, S. Yoshida, Y. Muraoka, T. Yokoya	<i>Phys. Rev. B</i> , 93 (2016) 235129/1-7	Local electronic state in the half-metallic ferromagnet CrO ₂ investigated by site selective ⁵³ Cr NMR measurements
K. Kodama, K. Ikeda, M. Isobe, H. Takeda, M. Itoh, Y. Ueda, S. Shamoto, T. Otomo	J. Phys. Soc. Jpn., 85 (2016) 094709/1-5	Local Structural Analysis of Half-Metallic Ferromagnet CrO ₂
M. Nogami, A. Koiwai, T. Nonaka	J. Am. Ceram. Soc., 99 (2016) 1248-1254	Control of Oxidation State of Eu Ions in Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Glasses
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, L. L. Zhang, Y. Cao, M. Nogami	New Developments in Gold Nanomaterials Research, Chapter 2 (2016) pp.25-37	Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles by Modified Polyol Methods for Plasmonic Applications
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, L. L. Zhang, Y. Cao, M. Nogami	<i>New Developments in Gold</i> <i>Nanomaterials Research,</i> Chapter 7 (2016) pp.117-146	New Development of Gold Nanoparticles for Plasmonic Sensing
V. P. Tuyen, B. Sengthong, V. X. Quang, P. V. Do, H. V. Tuyen, L. X. Hung, N. T. Thanh, M. Nogami, T. Hayakawa, B. T. Huy	J. Lumin., 178 (2016) 27-33	Dy ³⁺ ions as optical probes for studying structure of boro-tellurite glasses
H. V. Tuyen, T. Nonaka, K. Yamanaka, P. M. Chau, N. T. Q. Hai, V. X. Quang, M. Nogami	<i>J. Lumin.</i> , 184 (2017) 83-88	Fluorescence properties of valence-controlled Eu ²⁺ and Mn ²⁺ ions in aluminosilicate glasses
M. Nogami, V. X. Quang, T. Nonaka, T. Shimizu, S. Ohki, K. Deguchi	J. Phys. Chem. Solids, (2017)	Diffusion and reaction of H_2 gas for reducing Eu ³⁺ ions in glasses
Y. Ye, Y. Wang, Y. W. Shen, Y. F. Wang, L. Pan, R. Tu, C. Lu, R. Huang, K. Koumoto	J. Alloys Compd., 666 (2016) 346-351	Enhanced thermoelectric performance of $xMoS_2$ -TiS ₂ nanocomposites
Y. Shen, C. Li, R. Huang, R. Tian, Y. Ye, L. Pan, K. Koumoto, R. Z. Zhang, C. L. Wan, Y. F. Wang	Sci. Rep., 6 (2016) 32501	Eco-friendly p-type Cu_2SnS_3 thermoelectric material: crystal structure and transport properties
R. Tian, G. J. Kearley, D. Yu, C. D. Ling, A. Pham, J. P. Embs, E. Shoko, S. Li	Sci. Rep., 6 (2016) 30530	Phononic Structure Engineering: the Realization of Einstein Rattling in Calcium Cobaltate for the Suppression of Thermal Conductivity
C. L. Wan, R. Tian, A. B. Azizi, Y. Huang, Q. Wei, R. Sasai, S. Wasusate, T. Ishida, K. Koumoto	Nano Energy, 30 (2016) 840-845.	Flexible thermoelectric foil for wearable energy harvesting
R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, A. Tsuruta, W. S. Shin, S. Li, K. Koumoto	J. Mater. Chem. A, 5 (2017) 564-570	A solution-processed TiS ₂ /organics hybrid superlattice film towards flexible thermoelectric devices

論 文 リ ス ト (平成28年度分)

発 表 者	揭 載 誌	題名
河本邦仁,田 若鳴, 万 春磊	カルコゲナイド系層状物 質の最新研究(監修:上 野啓司,安藤 淳,島田 敏宏),シーエムシー出版, (2016) pp.246-258	第6章 カルコゲナイド系層状物質を用いた熱電変換素子
K. Koumoto, R. Tian, R. G. Yang, C. L. Wan	Materials Aspect of Thermoelectricity, C. Uher Ed., CRC Press (2016) pp.501-518	Chapter 18 Inorganic/Organic Hybrid Superlattice Materials
河本邦仁,田 若鳴, 万 春磊	セラミックデータブック, 2016/17, 44 (2016) 76-80	フレキシブル熱電変換デバイス
河本邦仁,田 若鳴, 万 春磊	<i>金属</i> , 87 (2) (2017) 96-104	無機有機ハイブリッド材料の新規概念
S. Goda, M. Nikai, M. Ito, D. Hashizume, K. Tamao, A. Okazawa, N. Kojima, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Kobayashi, T. Matsuo	<i>Chem. Lett.</i> , 45 (2016) 634-636	Synthesis and Magnetic Properties of Linear Two-Coordinate Monomeric Diaryliron(II) Complexes Bearing Fused-Ring Bulky "Rind" Groups
K. Nomura, S. Suzuki, Y. Koike, H. Li, A. Okazawa, N. Kojima	Hyperfine Interact., 237 (2016) 26-1-10	Magnetic Property and Mössbauer Analysis of $SrSn_{1-x}Fe_xO_3$ Prepared by a Sol-gel Method
H. Kamebuchi, M. Enomoto N. Kojima	"Nafion: Properties, Structure and Applications," ed. A. Sutton (Nova Science Publishers, Inc., 2016) 119-140	Progress of Multifunctional Spin Crossover Complex Film Based on Nafion
T. Suemoto, R. Fukaya, A. Asahara, H. Watanabe, H. Tokoro, S. Ohkoshi	Current Inorganic Chemistry, 6 (2016) 10-25	Dynamics of Photoinduced Phase Transitions in a Prussian Blue Analog Studied by CN Vibrational Spectroscopy
J. Nishitani, T. Nagashima, M. Lippmaa, T. Suemoto	<i>App. Phys. Lett.</i> , 108 (2016) 162101-1-5	Optical pump-terahertz probe analysis of long-lived d-electrons and relaxation to self-trapped exciton states in MnO
M. Nishikino, N. Hasegawa, T. Tomita, Y. Minami, T. Eyama, N. Kakimoto, R. Izutsu, M. Baba, T. Kawachi, T. Suemoto	AIP Advances, 7 (2017) 015311	Formation of X-ray Newton's Rings from Nano-scale Spallation Shells of Metals in Laser Ablation
J. Phanich, T. Rungrotmongkol, D. Sindhikara, S. Phongphanphanee, N. Yoshida, F. Hirata, N. Kungwan, S. Hannongbua	Protein Science, 25 (2016) 147-158	A 3D-RISM/RISM Study of the Oseltamivir Binding Efficiency with the Wild-type and Resistance-Associated Mutant Forms of the Viral Influenza B Neuraminidase
F. Hirata, B. Kim	J. Mol. Liquids, 217 (2016) 23-38	Multi-scale dynamics simulation of protein based on the generalized Langevin equation combined with 3D-RISM theory
M. Holovko, A. Kovalenko, F. Hirata	J. Mol. Liquids, 217 (2016) 103-111	Partial molar volume of nonionic surfactants in aqueous solution studied by the KB/3D-RISM-KH theory

論文リスト (平成28年度分)

 発表者	掲 載 誌	題名
M. Sugita, F. Hirata	<i>J. Phys.: Condens. Matter,</i> 28 (2016) 384002-384013	Predicting the binding free energy of the inclusion process of 2-hydroxypropyl- <i>b</i> -cyclodextrin and small molecules by means of the MM/3D-RISM method
F. Hirata	J. Chem. Phys., 145 (2016) 234106; doi:10.1063/1.4971799	A molecular theory of the structural dynamics of protein induced by a perturbation
F. Hirata, N. Yoshida, B. Kim	Molecular Science of Fluctuations Toward Biological Functions, M. Terazima, M. Kataoka, R. Ueoka, Y. Okamoto, eds., Springer, 2016	Theory of Molecular Recognition and Structural Fluctuation of Biomolecules
J. Dong, S. Bai, S. Liu, K. Ueda, A. Kaminskii	Journal of Optics, 18 (2016) 055205	A high repetition rate passively Q-switched microchip laser for controllable transverse laser modes
X.L. Wang, J. Dong, X.J. Wang, K. Ueda, A. Kaminskii	<i>Optics Letters</i> , 41 (2016) 3559	Multi-wavelength Yb ³⁺ :YAG/Nd ³⁺ :YVO ₄ continuous-wave micro- chip Raman laser
J. Dong, Y. He, S.H. Bai, K. Ueda, A. Kamiskii	<i>Laser Physics</i> , 26 (2016) 095004	A Cr ⁴⁺ :YAG passively Q-switched Nd:YVO ₄ microchip laser for controllable high-order Hermite–Gaussian modes
I. Kuznetsov, I. Mukhin, O. Parashov, K. Ueda	<i>Optics Letters</i> , 41 (2016) 5361-5364	Thin-tapered-rod Yb:YAG laser amplifier
H. He, M. Zhang, J. Dong, K. Ueda	J. Optics, 18 (2016) 12502	Linearly polarized pumped passively Q-switched Nd:YVO ₄ microchip laser for Ince-Gaussian laser mode with controllable orientation
D. Zhou, Y. Shi, J. Xie, D. Chen, J. Dong, K. Ueda, J. Xu	<i>Optical Material Express</i> , 7 (2017) 1274-1280	Fabrication of Yb:LuAG transparent ceramic by wet chemical route and pressure-less sintering in reducing He
植田憲一	<i>光技術コンタクト</i> , 54 22-28 (2016)	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~
植田憲一	フォトニック・ニュース (応用物理学会 フォトニクス分科会), 2 (2016) 1	ユーザーコミュニティーの重要性
植田憲一	レーザー研究, 44 (2016) 299	科学と技術の再結合に向けて
植田憲一	<i>光技術コンタクト</i> , 55 (2017) 26-33	科学研究の役立て方
M. Tarama, T. Ohta	<i>Europhysics Letters</i> , 114 (2016) 30002	Reciprocating motion of active deformable particle
T. Ohta, C. Monzel, A. S. Becker, A. D. Ho, M. Tanaka	Submitted to Nature Communications	Simple Physical Model Unravels Influences of Chemokine on Shape Deformation and Migration of Hematopoietic Stem Cells
T. Ohta	Submitted to Journal of Physical Society of Japan (invited paper)	Dynamics of Deformable Active Particles

論 文 リ ス ト (平成28年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
O. Sekizawa, T. Uruga, Y. Takagi, K. Nitta, K. Kato, H. Tanida, K. Uesugi, M. Hoshino, E. Ikenaga, K. Takeshita, S. Takahashi, M. Sano, H. Aoyagi, A. Watanabe, N. Nariyama, H. Ohashi, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, T. Kudo, H. Kimura, H. Yamazaki, T. Tanaka, T. Bizen, T. Seike, S. Goto, H. Ohno, M. Takata, H. Kitamura, T. Ishikawa, M. Tada, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	J. Phys.: Conf. Series, 712 (2016) 012142-1-4	SPring-8 BL36XU: Catalytic Reaction Dynamics for Fuel Cells
S. Takao, O. Sekizawa, G. Samjeské, S. Namagatsu, T. Kaneko, K. Higashi, T. Yamamoto, K. Nagasawa, X. Zhao, T. Uruga, Y. Iwasawa	<i>Topics Catal.</i> (<i>ISHHC17 issue</i>), 59 (2016) 1722-1731	Spatially Non-uniform Degradation of Pt/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Imaged by Combination of Nano XAFS and STEM-EDS Techniques
T. Kaneko, G. Samjeské, S. Nagamatsu, K. Higashi, O. Sekizawa, S. Takao, T. Yamamoto, X. Zhao, T. Sakata, T. Uruga, Y. Iwasawa	J. Phys. Chem. C, 120 (2016) 24250-24264	Key Structural Kinetics for Carbon Effects on the Performance and Durability of Pt/Carbon Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Characterized by <i>In Situ</i> Time-Resolved XAFS
S. Takakusagi, A. Kunimoto, N. Sirisit, H. Uehara, T. Ohba, Y. Uemuara, T. Wada, H. Ariga, WJ. Chun, Y. Iwasawa, K. Asakura	J. Phys. Chem. C, 120 (2016) 15785-15791	A New Indicator for Single Metal Dispersion on a $TiO_2(110)$ Surface Premodified with a Mercapto Compound
Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada	Springer, New York (2016)	XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces
K. Nagasawa, S. Takao, Y. Iwasawa	SPring-8 Research Frontiers 2015, (2016) pp.64-65	Surface-Regulated Nano-SnO ₂ /Pt ₃ Co/C Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Prepared by a New Sn Deposition Method
岩澤康裕, 関澤央輝, 坂田智裕, 宇留賀朋哉, 唯美津木, 横山利彦, 高木康多	2015年度版 SPring-8 · SACLA 年報, (2016)	BL36XU先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン
Y. Takagi, H. Wang, Y. Uemura, T. Nakamura, L. Yu, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, G. Samjeské, Y. Iwasawa, T. Yokoyama	Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017) 6013-6021	<i>In situ</i> study of oxidation states of platinum nanoparticles on a polymer electrolyte fuel cell electrode by near ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy

論 文 リ ス ト (平成28年度分)

		頭 夂
开衣有 Y. Shimizu,	143 単义 中心	赵
T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, A. Ono, M. Itoh, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Yoshida, G. Saito	Phys. Rev. Lett., 117 (2016) 107203/1-6	Pressure-tuned exchange coupling of a quantum spin liquid in the molecular triangular lattice κ -(ET) ₂ Ag ₂ (CN) ₃
M. Pinterić, P. Lazić, A. Pustogow, T. Ivek, M. Kuveždić, O. Milat, B. Gumhalter, M. Basletić, M. Čulo, B. Korin-Hamzić, A. Löhle, R. Hübner, M. Sanz Alonso, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, M. Dressel, S. Tomić	<i>Phys. Rev. B</i> , 94 (2016) 161105/1-6	Anion effects on electronic structure and electrodynamic properties of the Mott insulator κ -(BEDT-TTF) ₂ Ag ₂ (CN) ₃
H. Ito, T. Asai, Y. Shimizu, H. Hayama, Y. Yoshida, G. Saito	<i>Phys. Rev. B</i> , 94 (2016) 020503/1-6	Pressure-induced superconductivity in the antiferromagnet κ -(ET) ₂ CF ₃ SO ₃ with quasi-one-dimensional triangular spin lattice
Y. Yoshida, K. Isomura, M. Maesato, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, H. Kishida, G. Saito	<i>Cryst. Growth Des.</i> , 16 (2016) 5994-6000	Cationic π -stacking columns of coronene molecules with fully charged and charge-disproportionated states
Y. Yoshida, H. Ito, Y. Nakamura, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Hayama, M. Maesato, H. Yamochi, H. Kishida, G. Saito	<i>Cryst. Growth Des.</i> , 16 (2016) 6613-6630	BEDT-TTF salts formed with tetrahedrally coordinated Zinc(II) complex anions
Y. Yoshida, K. Isomura, Y. Kumagai, M. Maesato, H. Kishida, M. Mizuno, G. Saito	<i>J. Phys.: Condens. Matter</i> , 28 (2016) 304001/1-14	Coronene-based charge-transfer complexes
Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito	<i>Chem. Eur. J.</i> , 22 (2016) 6023-6030	Conducting π -columns of highly symmetric coronene, the smallest fragment of graphene
K. Dan, A. Datta, Y. Yoshida, G. Saito, K. Yoshikawa, N. Biswas, M. Roy	J. Chem. Phys., 144 (2016) 084904/1-10	Screening out the non-Arrhenius behaviour of nematic-isotropic transition by room temperature ionic liquid
D. V. Konarev, S. I. Troyanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	Dalton Trans., 45 (2016) 6548-6554	Charge transfer complexes of fullerenes containing $C_{60}^{\bullet-}$ and $C_{70}^{\bullet-}$ radical anions with paramagnetic $Co^{II}(dppe)_2Cl^+$ cations (dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)

論文リスト (平成28年度分)

発表者	揭 載 誌	題 名
D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, M. A. Faraonov, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	Inorg. Chem., 55 (2016) 1390-1402	Coordination complexes of transition metals (M = Mo, Fe, Rh, and Ru) with Tin(II) phthalocyanine in neutral, monoanionic, and dianionic states
D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. V. Kuzmin, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	New J. Chem., 40 (2016) 2792-2798	Effective magnetic coupling with strong spin frustration in $(Ph_3MeP^+)(C_{60}^{\bullet-})$ and reversible $C_{60}^{\bullet-}$ dimerization in (Ph_3MeP^+) $(C_{60}^{\bullet-}) \cdot C6H5CN$. Effect of solvent on structure and properties
D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Chem. Asian J.</i> , 11 (2016) 1705-1710	Synthesis, structure, and properties of the fullerene C_{60} salt of crystal violet, $(CV^+)(C_{60}^{\bullet-}) \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$, which contained closely packed zigzagged $C_{60}^{\bullet-}$ chains
D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	Dalton Trans., 45 (2016) 10780-10788	SnPhPc phthalocyanines with dianion Pc ^{2–} and radical trianion Pc ^{•3–} macrocycles: syntheses, structures, and properties
D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	Eur. J. Inorg. Chem., 2016 (2016) 4099-4103	Bis(<i>N</i> -methylimidazole)-substituted neutral phthalocyanines $\{M^{III}(MeIm)_2(Pc)^{\bullet 3-}\}^0$ (M = Al, Ga) containing radical trianionic phthalocyanine macrocycles
D. V. Konarev, L. V. Zorina, S. S. Khasanov, A. A. Popov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Chem. Commun.</i> , 52 (2016) 10763	A crystalline anionic complex of scandium nitride endometallo- fullerene: experimental observation of single-bonded (Sc ₃ N@ I_{h} -C ₈₀) ₂ dimers
 D. V. Konarev, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, E. I. Yudanova, A. F. Shevchun, M. S. Mikhailov, P. A. Stuzhin, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya 	<i>Chemistry Select</i> , 1 (2016) 323-330	Metallic conductivity versus charge disproportionation in C_{60} complexes with noninteger average charges on fullerene
D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. V. Kuzmin, A. F. Shestakov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	Dalton Trans., 45 (2016) 17095-17099	<i>cis</i> -Conformation of indigo in the coordination complex (indigo- <i>O</i> , <i>O</i>)(Cp*Cr ^{II} Cl)

論文リスト (平成28年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	J. Am. Chem. Soc., 138 (2016) 16592-16595	Spin crossover in anionic Cobalt-bridged fullerene $(Bu_4N^+){Co(Ph_3P)}_2(\mu_2-Cl^-)(\mu_2-\eta^2,\eta^2-C_{60})_2$ dimers
Y. Nakamura, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	J. Phys. Soc. Jpn., 86 (2017) 014710/1-5	Optical properties of a quantum spin liquid candidate material, κ -(BEDT-TTF) ₂ Ag ₂ (CN) ₃
D. V. Konarev, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. V. Kuzmin, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	Cryst. Growth Des., 17 (2017) 753-762	Magnetic and optical properties of layered (Me ₄ P ⁺)[M ^{IV} O(Pc ^{•3-})] ^{•-} (TPC)0.5 · C ₆ H ₄ Cl ₂ salts (M = Ti and V) composed of π -stacking dimers of Titanyl and Vanadyl phthalocyanine radical anions
D. V. Konarev, S. I. Troyanov, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, M. Ishikawa, M. A. Faraonov, S. S. Khasanov, A. L. Litvinov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Inorg. Chem.</i> , 56 (2017) 1804-1813	The salts of copper octafluoro- and hexadecafluorophthalocyanines containing $[Cu^{II}(F_8Pc)^{4-}]^{2-}$ dianions and $[CuF_{16}Pc]^{-}$ monoanions
D. V. Konarev, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	Dalton Trans., (2017) DOI: 10.1039/c7dt00336f	Charge transfer complexes of metal-free phthalocyanine radical anions with decamethylmetallocenium cations: $(Cp_2^*Co^+)(H_2Pc^{\bullet-})$ · solvent and $(Cp_2^*Cr^+)(H_2Pc^{\bullet-}) \cdot 4C_6H_4Cl_2$
D. V. Konarev, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>Chem. Asian J.</i> , (2017) DOI: 10.1002/ asia.201700138	Tetrabutylammonium salts of aluminum(\mathbb{II}) and gallium(\mathbb{II}) phthalocyanine radical anions bonded with fluoren-9-olato ⁻ anions and indium(\mathbb{II}) bromide phthalocyanine radical anions
S. Tokunaga, Y. Itoh, Y. Yaguchi, H. Tanaka, F. Araoka, H. Takezoe, T. Aida	<i>Adv. Mater.</i> , 28 (2016) 4077-4083	Electrophoretic deposition for cholesteric liquid-crystalline devices with memory and modulation of reflection colors
S. M. Jeong, S. Song, H. Kim, KI. Joo H. Takezoe	<i>Adv. Func. Mater.</i> , 26 (2016) 4848-4858	Mechanoluminescence color conversion by spontaneous fluorescent- dye-diffusion in elastomeric zinc sulfide composite
M. Humar, F. Araoka, H. Takezoe, I. Musevic	<i>Opt. Exp.</i> , 24 (2016) 19237-19244	Lasing properties of polymerized chiral nematic Bragg onion microlasers
SW. Choi, H. Takezoe	Bull. Korean Chem. Soc., 37 (2016) 1556-1557	Chirality enhancement in a cholesteric liquid-crystalline polymer doped with nonchiral W-shaped molecules
SW. Choi, H. Takezoe	<i>Soft Matter</i> , 12 (2016) 7937-7942	Enhancing and reducing chirality by opposite circularly-polarized light irradiation on crystalline chiral domains consisting of nonchiral photoresponsive W-shaped liquid crystal molecules
S. Aya, Y. Sasaki, H. Takezoe, K. Ishikawa, K. Ema, T. Hikima, M. Takata, F. Araoka	<i>Langmuir</i> , 32 (2016) 10545-10550	Thermodynamically anchoring-frustrated surface to trigger bulk discontinuous orientational transition

論文リスト (平成28年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
SY. Jo, BC. Kim, SW. Jeon, JH. Bae, M. Walker, M. Wilson, SW. Choi, H. Takezoe	<i>RSC Adv.</i> , 7 (2017) 1932-1935	Enhancement of the helical twisting power with increasing the terminal chain length of nonchiral bent-core molecules doped in a chiral nematic liquid crystal
K. V. Le, H. Takezoe, F. Araoka	Adv. Mater., 29 (2017)	Chiral superstructure mesophases of achiral bent-shaped molecules — Hierarchical chirality amplification and physical properties
F. Araoka, M. Isoda, D. Miyajima, I. Seo, M. Oh-e, T. Aida, H. Takezoe	<i>Adv. Elec. Mater.</i> , 3 (2017)	Infrared-visible sum-frequency generation to probe polar dynamics in organic ferroelectrics: Study on ferroelectric/paraelectric columnar liquid crystals
H. Nadasi, R. Stannarius, A. Eremin, A. Ito, K. Ishikawa, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe, F. Araoka	Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017)	Photomanipulation of the anchoring strength using spontaneously adsorbed layer of azo dendrimers
竹添秀男, 宫地弘一	共立出版 (2017)	液晶 ―基礎から最新の科学とディスプレイテクノロジーまで―
S. Yang, T. Omori, C. P. Wang, Y. Liu, M. Nagasako, J. Ruan, R. Kainuma, K. Ishida, X. J. Liu	Scientific Reports, 6 (2016) 21754	A Jumping Shape Memory Alloy Under Heat
T. Yamashita, Y. Tanaka, M. Nagoshi, K. Ishida	<i>Scientific Reports</i> , 6 (2016) 29825	Novel Technique to Suppess Hydrocarbon Contamination for High Accuracy Determination of Carbon Content in Steel by FE-EPMA
J. J. Ruan, C. P. Wang, S. Y. Yang, T. Omori, T. Yang, Y. Kimura, X. J. Liu, R. Kainuma, K. Ishida	J. Alloy Compd., 664 (2016) 141-148	Experimental Investigations of Microstructures and Phase Equilibria in the Co-V-Ta Ternary System
I. Ohnuma, K. Ishida	Technol. Metal. Mater. Miner. Saõ Paulo, 13 (2016) 46-63	Phase Diagrams as Tools for Advanced Materials Design
D. W. Boukhvalov, V. Yu. Osipov, A. I. Shames, K. Takai, T. Hayashi, T. Enoki	<i>Carbon</i> , 107 (2016) 800-810	Charge transfer and weak bonding between molecular oxygen and graphene zigzag edges at low temperature
M. Ziatdinov, S. Fujii, T. Enoki, S. Jesse, S. V. Kalinin	Nanotech., 27 (2016) 495703-1-9	Data Mining Graphene: Correlative Analysis of Structure and Electronic Degrees of Freedom in Graphenic Monolayers with Defects
Y. Aoki, I. Iwasa, T. Miura, A. Yamaguchi, Y. Okuda	Journal of Low Temperature Physics, 183 (2016) 113-119	Control of Network Pinning Length of Dislocations in Solid Helium-4
T. Takahashi, R. Nomura,Y. Okuda	Journal Of Low Temperature Physics, 185 (2016) 295-303	⁴ He Crystals in Reduced Gravity Obtained by Parabolic Flights of a Jet Plane
T. Takahashi, H. Minezaki, A. Suzuki, K. Obara, K. Itaka, R. Nomura, Y. Okuda	<i>Phys. Rev. E</i> , 93 (2016) 052806	Control of the wetting properties of ⁴ He crystals in superfluid
H. Matsuda, A. Ochi, R. Isozaki, S. Minami, R. Nomura, J. Pollanen, W. P. Halperin, Y. Okuda	<i>Phys. Rev. B</i> , 94 (2016) 024509	Crystallization of ⁴ He in Aerogel via Mass Flow from Surrounding Solid ⁴ He

論文リスト (平成28年度分)
発 表 者	学会名	題名	発表年月
張 紀久夫	豊田理研ワークショップ 「キラル対称系の電磁応答」	キラル媒質における分散関係:Drude-Born- Fedorov方程式の信憑性	2016-10
張 紀久夫	豊田理研ワークショップ 「キラル対称系の電磁応答」	クーロンポテンシャルを含む多体シュレディ ンガー方程式のゲージ不変性	2016-10
北川禎三	佐賀大学理工学部	高次構造による蛋白質の機能制御:ヒトヘモ グロビンの協同的O2結合と四次構造変化	2017-1
北川禎三	佐賀大学理工学部	Unusual Heme Structure of Soluble Guanylate Cyclase Revealed with Resonance Raman Spectroscopy	2017-1
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, S. Lee, S. Vasiliev	2016年日本物理学会 第71回年次大会	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
Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, H. Kikuchi, A. Fukuda, A. Matsubara, S. Lee, H. Yamamori, S. Vasiliev	Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016 (APES2016)	Development of High-Frequency Magnetic Reso- nance System for DNP Measurements at Very Low Temperatures	2016-8
Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Koizumi, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, H. Kikuchi, A. Fukuda, A. Matsubara, H. Yamamori, T. Komori, S. Lee, S. Vasiliev	第三回西日本強磁場科学 研究会	超低温・高周波域における動的核偏極NMR測 定のための二重磁気共鳴装置の開発	2016-9
石川裕也,大矢健太, 三浦俊亮,小泉優太, 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,小森 剛, S. Lee, S. Vasiliev	2016年日本物理学会 秋季大会	超低温・高周波域における動的核偏極NMR測 定のための二重磁気共鳴装置の開発	2016-9
石川裕也, 大矢健太, 藤井 裕, 光藤誠太郎, 小泉優太, 三浦俊亮, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田 昭, 松原 明, S. Lee, 山森英智, S. Vasiliev	第55回電子スピン サイエンス学会年会 (SEST2016)	超低温・高周波領域におけるDNP-NMRのた めの二重磁気共鳴装置の開発	2016-11
石川裕也,大矢健太, 藤井 裕,光藤誠太郎, 小泉優太,三浦俊亮, 水崎隆雄,菊池彦光, 福田 昭,松原 明, S. Lee,山森英智, S. Vasiliev	第55回電子スピン サイエンス学会年会 (SEST2016)	超低温・高周波領域におけるDNP-NMRのた めの二重磁気共鳴装置の開発	2016-11
石川裕也,大矢健太, 藤井 裕,光藤誠太郎, 小泉優太,三浦俊亮, 水崎隆雄,菊池彦光, 福田 昭,松原 明, 山森英智, S. Lee, S. Vasiliev	第26回日本赤外線学会 研究発表会	超低温・高磁場におけるミリ波ESR/NMR二 重磁気共鳴測定のための装置開発	2016-11

講演リスト (平成28年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
石川裕也,大矢健太, 小泉優太,三浦俊亮, 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	2017年日本物理学会 第72回年次大会	超低温・高周波ESR/NMR二重磁気共鳴装置 の開発	2017-3
A. Fukuda, Y. Fujii, Y. Ishikawa, K. Ohya, Y. Koizumi, S. Miura, S. Mitsudo, T. Mizusaki, H. Kikuchi, A. Matsubara, H. Yamamori, S. Lee, S. Vasiliev	The 6 th International Workshop on Far-Infrared Technologies (IW-FIRT2017) and The 2 nd International Symposium on Development of High Power Terahertz Science and Technology (DHP-TST 2017)	ESR Experiments of P Impurities in Si and Dynamic Nuclear Polarization Aimed at the Application for Qubits	2017-3
大 野 公 一	先端化学・材料技術部会・ コンピュータケミストリ 分科会	GRRM 反応経路自動探索法による未知化学の 開拓	2016-5
大野公一,渡邊啓正	第10回分子科学討論会	量子化学計算による反応経路網及び立体配座 の大規模自動探索	2016-9
大野公一	日本化学会第97春季年会	高エネルギー貯蔵新型炭素Prism-C16分解・ 生成過程の自動探索	2017-3
K. Kamazawa, M. Ishikado, S. Ohira-Kawamura, Y. Kawakita, K. Kakurai, K. Nakajima, M. Sato	The 8 th International Conference in Highly Frustrated Magnetism (HFM 2016), Taipei	Dynamical Jahn-Teller effect in spin frustrated RBaFe ₄ O _{7(+δ)} (R=Y, Ho)	2016-9
蒲沢和也,石角元志, 河村聖子,川北至信, 加倉井和久,中島健次, 佐藤正俊	日本物理学会	スピンフラストレート系RBaFe ₄ O ₇ (R=Y,Ho) の動的ヤーン・テラー効果	2016-9
豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会	様々な鉄系超伝導体における局所構造のFe面 内対称性の破れについて	2016-9
後藤輝孝,栗原綾佑, 三本啓輔,赤津光洋, 根本祐一,小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会	超音波による鉄ヒ素超伝導体の十六極子-回転 相互作用の研究	2016-9
三本啓輔,栗原綾佑, 赤津光洋,根本祐一, 後藤輝孝,豊田真幸, 小林義明,伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	超音波吸収による鉄ヒ素超伝導体の十六極子 秩序の観測と超伝導転移	2016-9
栗原綾佑, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本 祐, 後藤輝孝, 小林義明, 佐藤正俊	日本物理学会	鉄ヒ素超伝導体の十六極子秩序による超音波 吸収と超伝導状態Ⅱ	2017-3
三本啓輔,高野恵理, 栗原綾佑,赤津光洋, 根本祐一,後藤輝孝, 豊田真幸,小林義明, 伊藤正行,佐藤正俊	日本物理学会	超音波計測による鉄ヒ素超伝導体の構造相転 移における四極子と超伝導における十六極子 の研究	2017-3

講演リスト (平成28年度分)

発表者	学 会 名	題名	発表年月
H. Tanaka, N. Nakashima, T. Yatsuhashi	9 th Asian Photochemistry Conference (APC2016) (Singapore)	Anisotropic Coulomb Explosion of CO Ligands in Group 6 Metal Hexacarbonyls	2016-12
中 島 信 昭	さきがけ「光の利用と物質 材料・生命機能」領域発展 研究会(札幌)	フェムト秒フィラメント中での金属イオンの 還元, ナノ粒子生成	2016-12
田中宏基,松本拓也, 中島信昭,八ッ橋知幸	日本化学会第97春季年会 3B3-40(東京)	高強度フェムト秒レーザーによる Mn ₂ (CO) ₁₀ のクーロン爆発	2017-3
久嶋健人,中島信昭, 八ッ橋知幸	日本化学会第97春季年会 3B3-42(東京)	フェムト秒レーザーによる単核クロム錯体の イオン化:イオン化波長依存性	2017-3
中村新男,山中健一, 宮浦健志, リム・ホンエン, 松田一成, テンディ・ボアネルゲス, 宮田耕充, 篠原久典	日本物理学会 第72回年次大会	ポリマー内包カーボンナノチューブの超高速 電荷移動とエネルギー移動	2017-3
美 宅 成 樹	ソフトな物工の未来を考 える会	全ての生物に成り立つゲノム配列の原理 トップダウンから見たタンパク質の階層構造	2016-7
S. Mitaku, R. Sawada	日本生物物理学会 第54回年会 Symposium: From atoms to life: Exploring a new view of life in the 21 st century	Life as a molecular information system	2016-11
S. Mitaku, R. Sawada	IGER International Sympo- sium on Physics of Life "Retirement Celebration for Professor Tsutomu Kouyama"	Constant ratio of membrane proteins in all genomes is controlled by characteristic bias of nucleotide composition at each codon letter position	2017-3
N. Nishida, K. Uchiyama	3 rd TOYOTA RIKEN International Workshop "Dynamics of Electron Vortex and Spin Vortex"	Vortex Dynamics and H-T Phase Diagram probed by STM in Type-II Superconductor YNi ₂ B ₂ C	2016-7
吉澤俊介,松葉 健, 茂築高志,平田和人, 西田信彦	日本物理学会 2016年秋季大会 (金沢大学)	STM/STSによるBi2212渦糸芯のコンポジッ ト撮影	2016-9
西田信彦	物性研短期研究会 「走査トンネル顕微鏡によ る物性研究の現状と展望」	渦糸ダイナミクスのSTM 測定とH-T相図	2016-10
K. Miyake, S. Watanabe	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Zhejiang University, Hangzhou, China (invited)	Ubiquity of Unconventional Quantum Criticality due to Critical Valence Fluctuations in Heavy Fermion Metals	2016-5
K. Ishida, M. Manago, Z. Q. Mao, Y. Maeno, K. Miyake	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Zhejiang University, Hangzhou, China (invited)	Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Nuclear Quadruple Resonace (NQR) Studies on Sr_2RuO_4	2016-5
三 宅 和 正	新学術領域「J-Physics:多 極子伝導系の物理」全体会 議(北海道大学)	Ce系重い電子系における結晶場基底状態の準 スピン自由度と多極子自由度	2016-5

講演リスト (平成28年度分)

_

発 表 者	学会名	題名	発表年月
三宅和正	新学術領域「J-Physics:多 極子伝導系の物理」若手夏 の学校(高野山大学) [招待講演]	f^1, f^2, f^3 電子配置の重い電子状態について	2016-8
三宅和正,松浦弘泰	日本物理学会 2016年 秋季大会(金沢大学)	バレンススキッピング効果によるNMR 緩和率 の異常の理論	2016-9
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 2016年 秋季大会(金沢大学)	Pr1-2-20系における超伝導の理論的研究	2016-9
檜原太一, 鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 2016年 秋季大会(金沢大学)	回転不変スレーブボソン法によるf ² 電子配置 での重い準粒子状態の理論	2016-9
K. Miyake	IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems 2016, Nagoya University (invited)	Changes of Paradigm for Origins of Superconduc- tivity	2016-9
三 宅 和 正	第16回琉球物性研究会 (琉球大学)	量子臨界価数ゆらぎと異常輸送現象	2016-11
三宅和正,松浦弘泰	第10回物性科学領域横断 研究会(神戸大学)	Pb _{1-x} Tl _x Teにおけるバレンススキッピング効果 による NMR 緩和率の異常の理論	2016-12
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 第72回年次大会 (大阪大学・豊中キャンパス)	μSRで観測されるカイラル超伝導体における 自発磁化の理論	2017-3
三宅和正	日本物理学会 第72回年次大会 (大阪大学・豊中キャンパス) [シンポジウム講演]	「最近の研究で明らかになった重い電子化合物 のエキゾチックな超伝導状態」:おわりに	2017-3
藤本行延,成清 修, 三宅和正	日本物理学会 第72回年次大会 (大阪大学・豊中キャンパス)	磁場印加状態下におけるCeCoIn5のゼーベッ ク係数への超伝導ゆらぎの効果	2017-3
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 第72回年次大会 (大阪大学・豊中キャンパス)	2チャンネルアンダーソン格子模型における超 伝導	2017-3
渡辺真仁, 三宅和正	日本物理学会 第72回年次大会 (大阪大学・豊中キャンパス)	Yb系準結晶と近似結晶の量子臨界性とT/Bス ケーリングの出現機構	2017-3
M. Morinaga, M. Yoshino, H. Yukawa, T. Homma, S. Kamado, A. Ishikawa, H. Nakai	The 9 th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto	Electronic Approach to the Local Lattice Strain near Alloying Elements in Magnesium	2016-8
森永正彦	日本金属学会 分科会シンポジウム 「チタン合金の開発最前線 2016」	電子レベルからのチタン合金の評価と設計	2016-9
宮川知也, 岩井秀麿, 本塚 智, 佐藤 尚, 森永正彦	日本金属学会 秋期講演大会	鉄粒子中に粉砕によって形成される集合組織 の発達過程の解明	2016-9
岩井秀麿, 宮川知也, 本塚 智, 佐藤 尚, 森永正彦	日本金属学会 春期講演大会	粉砕によって形成される集合組織の回復・再 結晶プロセス	2017-3

講演リスト (平成28年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 本間智之, 鎌土重晴, 石川敦之, 中井浩已	日本金属学会 春期講演大会	チタンおよび鉄中の合金元素近傍の局所格子 歪とマルテンサイト変態	2017-3
Y. Ueda	20 th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2016)	The discovery of pressure-induced insulator-metal (superconductor) transition in iron-based ladder compound, $BaFe_2S_3$	2016-4
瀧本涼介, 川崎 祐, 岸本 豊, 中村浩一, 上田 寛	日本物理学会 2016秋季大会	Bi ₄ V ₂ O _{11-δ} のNMRによる研究	2016-9
杉山 純, 野崎 洋, 梅垣いづみ, 礒部正彦, 高木英典, 上田 寛, M. Mansson, O. K. Forslund, Y. Sassa, D. Andreica, Z. Guguchia	日本物理学会 第72回年次大会	K ₂ Cr ₈ O ₁₆ の高圧µSR	2017-3
Y. Ueda	AnalytiX-2017	A Rich Interlayer Communication Behavior in Aurivillius Vanadate to Enable Defect Structures and Charge Order	2017-3
M. Nogami	7 th International workshop on advanced ceramics	Control of valence states of europium in sodium- aluminosilicate glasses	2016-9
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, M. Nogami	3 rd International conference on advanced materials and nanotechnology	Controlled synthesis and magnetism of hierarchical $a-Fe_2O_3$ particles by modified polyol Methods and Heat Treatment	2016-11
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, M. Nogami	3 rd International conference on advanced materials and nanotechnology	Synthesis and Ferrimganetism of Hierarchical $CoFe_2O_4$ Nano/microscale Powders With Grain and Grain Boundary	2016-11
河本邦仁	日本セラミックス協会関 東支部講演会 (東工大,大岡山) 特別講演	先端熱電変換材料・デバイスによる熱エネル ギーハーベスティング	2016-4
R. Tian, C. L. Wan, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. Shin, K. Koumoto	ICCPS-13 (Nara, Japan) ポスター発表	Flexible Thermoelectric Films by Facile Liquid Exfoliation and Self-assembly Approach	2016-5
K. Koumoto, C. L. Wan, R. Tian, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, W. Shin, A. Yamamoto	PTES2016 (Xi'an, China) プレナリー講演	TiS ₂ Intercalation Complexes for Flexible Ther- moelectric Devices	2016-5
K. Koumoto, R. Tian, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, W. Shin, A. Yamamoto, C. L. Wan	ICT/ACT2016 (Wuhan, China) 招待講演	Exfoliation-Reassembly Process to Fabricate $TiS_2/$ Organic Hybrid Film with Large Area for Flexible Thermoelectric Module	2016-6
R. Tian, C. L. Wan, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. Shin, K. Koumoto	ICT/ACT2016 (Wuhan, China) 口頭発表	Development of n-type flexible TiS ₂ /organics superlattice film by liquid exfoliation and self-assembly approach	2016-6
K. Koumoto	EF2016 (UNSW, Australia) プレナリー講演	THERMOELECTRICS — DREAM TECH- NOLOGY TO GENERATE ELECTRICITY DIRECTLY FROM HEAT	2016-7

講演リスト (平成28年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
河本邦仁	学振69委第2分科会 第70回研究会 (名大,名古屋) 招待講演	熱電変換材料の最近のトピックス― イン ターカレーション錯体	2016-7
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan	ICC6 (Dresden, Germany) 招待講演	Inorganic/Organic Hybrid Superlattices for Next- generation Thermoelectrics	2016-8
K. Koumoto, C. L. Wan, R. Tian, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, W. Shin, A. Yamamoto	SWT2016 (MPI Stuttgart, Germany) 招待講演	TiS ₂ -Organic Intercalation Complexes for Flexible Thermoelectrics	2016-8
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, G. J. Snyder, Q. S. Wei, T. Ishida, W. Shin	5 th Int. Seminar on Green Energy Conversion (Koumi Re-Ex Hotel, Nagano, Japan) 招待講演	Thermoelectric Energy Conversion — Technology to Harvest Electricity from Heat	2016-9
R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, A. Tsuruta, W. Shin, K. Koumoto	日本熱電学会 第13回学術講演会 (東京理科大学 葛飾キャンパス,東京) 口頭発表	Solution-processed inorganic/organic hybrid film towards flexible thermoelectric modules	2016-9
R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, A. Tsuruta, W. Shin, K. Koumoto	2016 ICFPE (Yamagata Univ., Yamagata, Japan) 招待講演	Scalable Inorganic/Organic Hybrid Film Towards Flexible Thermoelectric Modules	2016-9
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, W. Shin, A. Yamamoto	Thermoelectrics riding the waves (Hurtigruten Cruise Ship, Norway) 招待講演	Inorganic/Organic Layered Materials "Intercala- tion Complexes"	2016-9
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan	AMEC-2016 (Taipei, Taiwan) プレナリー講演	Intercalation Complexes for Flexible Thermoelec- trics	2016-12
R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, A. Tsuruta, W. Shin, S. Li, K. Koumoto	Wagga 2017 (Wagga Wagga, Australia) 口頭発表	Inorganic-organic hybridization: new strategy for flexible thermoelectric devices	2017-1/2
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. Shin, S. Li	MANA Int. Symp. 2017 (Tsukuba, Japan) 招待講演	TiS ₂ /Organic Intercalation Complexes for Wear- able Thermoelectrics	2017-3
河本邦仁,田 若鳴, 万 春磊	日本セラミックス協会年会 (日大,東京) 電子材料部会特別講演	無機/有機複合超格子材料のフレキシブル熱 電変換デバイスへの応用	2017-3
N. Kojima, M. Enomoto, A. Okazawa, M. Itoi, I. Watanabe	XXII International Symposium on the Jahn-Teller Effect (Tartu, Estonia)	Dynamical Behavior of the Charge Transfer Phase Transition in Dithiooxalato-Bridged Iron Mixed- Valence System	2016-8
A. Okazawa, T. Ishida, K. Ogawa, N. Kojima	International Conference on Molecular Magnetism 2016 (ICMM2016, Sendai, Japan)	Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Copper(II) Complexes with Bischelate and High-spin Biradical Ligand	2016-9

講演リスト (平成28年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
M. Enomoto, M. Shirakawa, H. Izawa, K. Sato, A. Okazawa, N. Kojima	International Conference on Molecular Magnetism 2016 (ICMM2016, Sendai, Japan)	The Charge Transfer Phase Transition in an Iron Mixed-Valence Complex with Specific π -Conjugated Cations as Intercalants	2016-9
N. Shida, Y. Suzawa, A. Okazawa, N. Kojima, M. Enomoto	International Conference on Molecular Magnetism 2016 (ICMM2016, Sendai, Japan)	Magnetic Properties of Substitution Effect in an Iron Mixed-Valence Complex	2016-9
矢□ 寛, 佐々木翔太郎, 榎本真哉, 岡澤 厚, 小島憲道	錯体化学会第66回討論会, 福岡大学	鎖状二価カチオンがもたらす鉄混合原子価錯 体における磁性層の歪みによる電荷移動挙動 の変化	2016-9
田中李叶子,小中尚, 佐々木明登, 岡澤 厚, 小島憲道,松下信之	錯体化学会第66回討論会, 福岡大学	ベイボクロミック鉄錯体電荷移動塩の粉末X 線構造解析による結晶構造解明	2016-9
田中李叶子, 岡澤 厚, 小島憲道, 松下信之	第 25 回有機結晶 シンポジウム,京都大学	ビピリジン骨格を有する有機アクセプターと 鉄錯体ドナーからなる電荷移動塩における固 相合成相の結晶構造	2016-9
N. Kojima	International Conference on Atomic and Nuclear Physics (Atlanta, USA)	Study on the Structural Evolution of Thiolate- protected Gold Clusters by Means of ¹⁹⁷ Au Mössbauer Spectroscopy	2016-11
小島憲道	第25回ポリマー材料 フォーラム, 名古屋国際会議場	イオン交換膜を利用したスピンクロスオー バー錯体膜の開発とプロトンの流れの可視化	2016-11
田中李叶子,小中 尚, 佐々木明登, 岡澤 厚, 小島憲道,松下信之	日本結晶学会 平成28年度年会, 茨城県立県民文化センター	ビピリジン骨格を有する有機アクセプター分子と鉄錯体ドナーからなるベイポクロミック 電荷移動塩における構造未知相の粉末 X 線構 造解析	2016-11
小島憲道, 吉田順哉, 岡澤 厚, 榎本真哉, 小林義男	平成28年度KUR専門研究 会「短寿命RIを用いた核 分光と核物性研究」, 京都大学原子炉実験所	メスバウアー分光から見た鉄混合原子価錯体 の電荷移動相転移と磁性	2016-12
N. Kojima	International Conference on Smart Materials (Bangkok, Thailand)	Progress of Multifunctional Phenomena Coupled with Spin, Photon and Charge Based on Organic- Inorganic Hybrid System	2017-3
T. Kumada, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Otobe, R. Motokawa, T. Suemoto	The 15 th International Conference on X-Ray Lasers (Nara)	Development of time-resolved small-angle X-ray scattering system using soft-X-ray laser	2016-5
N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Ishino, N. Ohnishi, A. M. Ito, Y. Minami, M. Baba, A. Y. Faenov, N. Inogamov, T. Kawachi, K. Kondo, T. Suemoto	The 15 th International Conference on X-Ray Lasers (Nara)	The observation of transient thin film structures during the femto-second laser ablation process by using the soft x-ray laser probe	2016-5
T. Suemoto, T. Kurihara, M. Nakajima, H. Watanabe	International Research School: Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts (IMPACT 2016 France)	Coherent Control of the Spin Systems by Terahertz Magnetic Field (Invited)	2016-8

講演リスト (平成28年度分)

_

発 表 者	学会名	題名	発表年月
浅原彰文,西村優里, 西谷純一,末元 徹, 山本智	第77回応用物学会 秋季学術講演会	天文観測用 NbTiN 超伝導薄膜の動的 THz 光学 特性	2016-9
末元 徹, 中村卓磨, 谷峻太郎, 小林洋平	第64回応用物理学会 春季学術講演会	Ybファイバーレーザーを用いたコンパクトな フェムト秒赤外発光計測装置	2017-3
F. Hirata	The 20 th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE20), Kasetsart University (Bangkok)	Multi-scale dynamics simulation of protein based on the generalized Langevin equation combined with 3D-RISM theory	2016-7
F. Hirata	Workshop on Computational Biomolecular Modeling, Kasetsart University (Bangkok)	Exploring life phenomena with a theory featuring chemical 'specificity' and physical 'universality'	2016-7
F. Hirata	International Conference on Structural Biology, New Orleans (USA)	Structure, Fluctuation, and Function of Biomolec- ules in Solution Explored by the 3D-RISM/RISM Theory	2016-8
F. Hirata	International Conference on Computation for Science and Technology (ICCST) 2016, Lankawi (Malysia)	A molecular theory of the structural dynamics of protein induced by a perturbation	2016-10
F. Hirata	Workshop on Computer Aided Drug Design (CADD), Lankawi (Malysia)	Exploring life phenomena with a theory featuring chemical 'specificity' and physical 'universality'	2016-10
F. Hirata	9 th Korea-Japan Seminar, Gyeongiu (Korea)	A molecular theory of the structural dynamics of protein induced by a perturbation	2016-11
F. Hirata	16 th KIAS Protein Folding Winter School, High 1 Resort (Korea)	Structure, Fluctuation, and Function of Biomolec- ules in Solution Explored by the 3D-RISM/RISM Theory	2017-1
K. Ueda	School on Nonlinear Physics, Nizhny Novgorod, Russia	Nonlinear gain, absorption and propagation: Mechanism for ultra-short pulse generation with high contrast	2016-2
K. Ueda	HPLSE 2016, Suzhou, China	New Laser Ceramics: Materials for Ultrashort and High Power Lasers	2016-3
K. Ueda	STAR7, Shonan Intl. Villege, Zushi, Kanagawa, Japan	New approach for thermal-lens-free ceramic lasers	2016-5
K. Ueda	Photonics North 2016, Quebec, Canada	Towards the Thermal-Lens-Free Solid State Lasers	2016-5
K. Ueda	FNP 2016, Boat "Nizhny Novgorod", Russia	New approach to thermal-lens-free solid state lasers	2016-7
K. Ueda	MPLP 2016, Novosibirsk, Russia	Challenge for thermal lens free ceramic lasers	2016-8
K. Ueda	ICUIL 2016, Montebelo, Canada	New approach for thermal lens free ceramic lasers	2016-9
E. Perevezentsev, O. Palashov, K. Ueda	The 2 nd International Conference "Science of the Future", Kazan, Russia	Development of the laboratory of the diagnostics of novel optical materials for advanced lasers in 2015	2016-9

講演リスト (平成28年度分)

T

 発表者	学会名	題名	発表年月
K. Ueda	ASILS-9 2016, Ninh Binh City, Vietnam	New Approach for Thermal Lens Free Ceramic Lasers	2016-11
植田憲一	平成28年度中部表面科学 シンポジウム 「将来の自 動車に向けた表面科学」, 名古屋工業大学	電気自動車のあるべき姿 異なった視点の提 供	2017-1
植田憲一	電子情報通信学会 第1回システムナノ技術 (SNT)研究会,産総研臨 海副都心センター別館	超高出力固体レーザーへの途 一熱レンズフリー固体レーザーは可能か?—	2017-2
K. Ueda	MIPT-UEC Joint Workshop, UEC at Chofu, Tokyo, Japan	Capacitive Active Mirror (HCAM) — A New Concept of Thermal-Lens-Free Solid State Laser —	2017-3
植 田 憲 一	光技術振興協会 第1回多元技術融合光プロ セス研究会,産総研臨海 副都心センター別館	日本の光技術の本質とその発展に向けて	2017-3
植田憲一	応用物理学会講演会, 横浜パシフィコ	熱レンズフリーアクティブミラー	2017-3
植田憲一	IFEフォーラム特別講演会, メルパルク大阪	セラミックレーザーの開発とその後	2017-3
太田隆夫	非平衡統計物理研究 (仮称)	非平衡統計物理学研究の現状と将来	2016-5
T. Ohta	International Conference "Patterns and Waves 2016"	Collective waves in deformable self-propelled particles	2016-8
T. Ohta	Current and Future Perspectives in Active Matter	Simple physical model for cell crawling	2016-10
T. Ohta	Interdisciplinary Applications of Nonlinear Science	Simple model for cell crawling	2016-11
岩 澤 康 裕	第23回燃料電池 シンポジウム, タワーホール船堀	放射光X線を用いた燃料電池触媒の解析の最 新状況	2016-5
Y. Iwasawa	Post-Symposium of 16 th International Congress on Catalysis on Nano and Interfacial Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, China	Chemical design and in situ characterization of active and durable nanoscale and interfacial catalysis by advanced XAFS and related X-ray techniques	2016-7
岩 澤 康 裕	SPring-8 BL36XUビーム ライン竣工3周年記念成果 公開シンポジウム「最先端 放射光分析:構造反応リア ルタイム&イメージング計 測」、岡崎コンファレンス センター	固体高分子形燃料電池触媒の "in situloperando", "時間軸", "空間軸" XAFS 先端計測評価	2016-8
岩 澤 康 裕	第8回岩澤コンファレンス 「サステイナブル社会のた めの最先端触媒化学・表 面科学」,名古屋大学VBL ベンチャーホール	触媒化学・表面科学の方向性と課題	2016-12

講演リスト (平成28年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
Y. Iwasawa	7 th Asia-Pacific Congress on Catalysis, Mumbai, India	<i>In situ/Operando</i> Characterization and Understand- ing of Active and Durable Fuel Cell Nano Catalysts by Advanced XAFS and Related X-ray Techniques	2017-1
H. Ito, K. Sato, Y. Eura, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	ICSM 2016	Metal-Insulator Transition of Mott Insulators κ -(ET) ₂ M ₂ (CN) ₃ [M=Cu, Ag] at Ambient and Applied Pressure by Ionic-Liquid Gating	2016-6
齋藤軍治	物性研短期研究会「 π 電子 系物性科学の最前線」	有機スピンフラスト系の物質設計 (ET, EOET, C ₆₀)	2016-8
伊東 裕, 清水康弘, 巴山洋美, 吉田幸大, 齋藤軍治	物性研短期研究会「π電子 系物性科学の最前線」	モット絶縁体 <i>κ</i> -(BEDT-TTF) ₂ CF ₃ SO ₃ の圧力 下超伝導転移と電子相図	2016-8
江浦悠介, 佐藤奎斗, 伊東 裕, 竹延大志, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治	物性研短期研究会「π電子 系物性科学の最前線」	イオン液体ゲートラジスタを用いたBEDT- TTF塩への常圧および力下キャリア注入	2016-8
吉田幸大,齋藤軍治, 前里光彦,水野元博, 岸田英夫	物性研短期研究会「π電子 系物性科学の最前線」	分子回転が内在する導電性コロネン陽イオン ラジカル塩	2016-8
伊藤弘毅,大畠洋和, 藤原里菜,川上洋平, 岸田英夫,吉田幸大, 齋藤軍治,岩井伸一郎	日本物理学会 2016年秋季大会	ダイマーモット絶縁体κ-(ET)2B(CN)4におけ るテラヘルツ波発生および時間領域分光	2016-9
清水康弘, D.V. Konarev, S.S. Khasanov, 大塚晃弘, 矢持秀起,前里光彦, 齋藤軍治	日本物理学会 2016年秋季大会	量子スピン系C ₆₀ 錯体のNMR	2016-9
堀川竜太郎,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 2016年秋季大会	α'-(BEDT-TTF) ₂ AuBr ₂ における光学応答と外 場効果	2016-9
浅田瑞枝,中村敏和, 吉田幸大,齋藤軍治	日本物理学会 2016年秋季大会	(coronene) ₃ Mo ₆ Cl ₁₄ のESR研究	2016-9
近藤 潤, 下澤雅明, 山下 穣, 前里光彦, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会 2016年秋季大会	量子スピン液体候補物質κ-(ET) ₂ Ag ₂ (CN) ₃ の 熱伝導率測定	2016-9
小野聡浩,清水康弘, 伊藤正行,大塚晃弘, 矢持秀起,前里光彦, 平松孝章,吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会 2016年秋季大会	三角格子量子スピン液体 <i>ĸ-</i> (ET) ₂ Ag ₂ (CN) ₃ に おける一軸圧縮下のNMR	2016-9
伊東 裕,巴山洋美, 吉田幸大,齋藤軍治	日本物理学会 2016年秋季大会	κ-(BEDT-TTF) ₃ CF ₃ SO ₃ の圧力下電子状態	2016-9
後藤秀徳,内山貴生, 秋吉秀彦,上杉英里, 江口律子,齋藤軍治, 吉田幸大,長田 洋, 西川尚男,久保園芳博	日本物理学会 2016年秋季大会	自己組織化単分子膜と分子吸着を用いた数層 グラフェンの電子状態制御	2016-9
堀川竜太郎, 中村優斗, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治, 岸田英夫	分子アーキテクトニクス 研究会第7回研究会	BEDT-TTF化合物における光を用いた電荷秩 序状態の制御	2016-10

講演リスト (平成28年度分)

発 表 者 学 会 名 題 名 発表年月 佐々木淳,小山剛史, カーボンナノチューブ内における縮合反応に 分子アーキテクトニクス 岸田英夫. 吉田幸大. 2016-10 研究会第7回研究会 よるドープされたπ共役分子の合成 齋藤軍治 伊藤弘毅,大畠洋和, 日本物理学会 藤原里菜,川上洋平, ダイマーモット絶縁体κ-(ET)2B(CN)4におけ 2017-3 岸田英夫, 吉田幸大, 第72回年次大会 るテラヘルツ波発生および時間領域分光Ⅱ 齋藤軍治, 岩井伸一郎 前里光彦, 留野慎也, 日本物理学会 三角格子スピン液体κ-(ET)₂Ag₂(CN)₃の低温 平松孝章, 吉田幸大, 2017-3 第72回年次大会 電子状態 齋藤軍治, 北川 宏 中村優斗,巴山洋美, 日本物理学会 亜鉛錯陰イオンを含むθ型BEDT-TTF塩の電 吉田幸大,齋藤軍治, 2017-3 第72回年次大会 荷秩序と光学応答 岸田英夫 堀川竜太郎, 中村優斗, 日本物理学会 α'-(BEDT-TTF)₂AuBr₂における光学応答と外 平松孝章, 吉田幸大, 2017-3 第72回年次大会 場効果Ⅱ 齋藤軍治, 岸田英夫 江浦悠介, 佐藤奎斗, 伊東 裕, 竹延大志, 日本物理学会 κ-(ET)₂Ag₂(CN)₃の圧力下超伝導転移に対す 2017-3 平松孝章, 吉田幸大, 第72回年次大会 るイオン液体ゲート効果 齋藤軍治 日本物理学会 Organic superconductors and quantum spin liquid G. Saito 2017-3 第72回年次大会 candidates in dimer-type BEDT-TTF materials 留野慎也, 前里光彦, 日本化学会 一軸性歪み下における量子スピン液体 平松孝章, 吉田幸大, 2017-3 第97春季年会 κ-(ET)₂Ag₂(CN)₃の伝導 齋藤軍治, 北川 宏 8th Japanese-Italian Liquid H. Choi, H. Takezoe Photo-induced rotational motion 2016-6 Crystal Workshop 26th International Liquic Polar Liquid Crystals Crystal Conference, 2016-7 H. Takezoe - Ferro, Antiferro, Banana, and Columnar -Tutorial Lecture 26th International Liquic H. Choi, H. Takezoe Crystal Conference, Photo-induced rotational motion 2016-8 Invited Lecture 2016年日本液晶学会 屈曲形分子B4相のゲル化とヘリカルリボン形 竹添秀男 2016-9 討論会 成 2016年日本液晶学会 ネマティック液晶中のマイクロ粒子の光誘起 竹添秀男 2016-9 ダイナミクス 討論会 2016年日本液晶学会 ネマティック自由表面膜における光起回転運 H. Choi, 竹添秀男 2016-9 討論会 動 2nd International Conference on Photo-induced Rotational Motions in Nematic H. Takezoe Photoalignment and 2016-11 Liquid Crystals Photopatterning in Soft Materials, Invited Lecture 3rd Asian Conference on Photomanipulation of the anchoring strength using H. Takezoe 2017-2 Liquid Crystal spontaneously adsorbed layer of azo dendrimers Y. Sato, S. Susukida, 11th International H. Kokawa, T. Omori, Wear of cobalt-based alloy tool during friction stir K. Ishida, S. Imano, Symposium on Friction Stir 2016-5 welding of Ti-6Al-4V alloy S.-H. Park, I. Sugimoto, Welding S. Hirano

講演リスト (平成28年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
T. Nakazawa, K. Tanaka, K. Sakairi, Y. Sato, H. Kokawa, T. Omori, K. Ishida, S. Hirano	11 th International Symposium on Friction Stir Welding	Performance of iridium containing nickel base superalloy tool for friction stir welding of Ti-6AL- 4V alloy	2016-5
T. Omori, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma	CALPHAD XLV	Thermodynamic analysis of BCC/FCC martensitic transformation in the Fe-Mn-Al system	2016-5
T. Hagisawa, T. Saegusa, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida	ISOPE-2016	Grain Growth of Dual-phase Structure Dispersed by Liquid Particles in the Fe-Mn-Al-Bi Alloys	2016-6
石 田 清 仁	日本金属学会関東支部	状態図・組織制御と合金設計	2016-8
K. Ishida	Forum on Materials Genome Initiative	From CALPHAD to Practical Applications	2016-9
K. Ishida	Workshop on Development Trend of Superalloys Seminar on High Temperature Alloys	Recent Progress in Co-base Superalloys	2016-11
佐藤 裕, 薄田真一, 粉川博之, 石田清仁, 大森俊洋, 今野晋也, 杉本一等, 朴 勝 馋, 平野 聡	溶接冶金研究委員会	Ti-6Al-4V合金の摩擦撹拌接合過程における Co基耐熱合金ツールの摩耗現象	2016-11
K. Tanaka, T. Nakazawa, K. Sakairi, Y. Sato, H. Kokawa, T. Omori, K. Ishida	TMS Annual Meeting 2017	Feasibility of Iridium containing nickel base superalloy tool to friction stir welding of high strength steel	2017-2
榎 敏 明	大阪大学 固体物理セミナー	ナノグラフェンの分子科学	2016-4
T. Enoki	5 th International Conference "Smart and Multifunctional Materials, Devices, Structures", (CIMTEC2016), Perugia, Italy (招待講演)	Role of edge geometry and chemistry in electronic and magnetic structures of nanographene	2016-6
T. Enoki	Global Graphene Forum, Stockholm, Sweden (招待講演)	Interplay of edge geometry and chemistry in the electronic structures of graphene nanostructures	2016-8
T. Enoki	Rudolf Zahradnik Honorary Lecture, Palacky University, Czech Republic (受賞講演)	Molecular science of graphene nanostructures	2016-10
T. Enoki	NANOCON Conference, Brno, Czech Republic (招待講演)	Graphene Nanostructures: Interplay between Edge Geometry and Chemistry in the Electronic Structure	2016-10
榎 敏 明	女子美術大学公開講座 "宇宙・人間・アート"	ナノグラフェン;新しい時代を切り開く素材 とその科学	2016-11
榎 嵌 明	日本化学会 第97回春季年会 "二次元物質の科学一グラ フェンなどの分子ナノ シートが牛み出す新世界"	ナノグラフェンの基礎科学	2017-3

講演リスト (平成28年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
野村竜司,秋山綱紀, 奥田雄一	文部科学省科学研究費 補助金 新学術領域研究 「トポロジーが紡ぐ物質科 学のフロンティア」 公募班キックオフ ミーティング 京都大学	磁場および粒子相関の制御による超流動ヘリ ウム3のトポロジカル量子臨界現象の探求	2016-6
D. Sato, H. Ikegami, Y. Okuda, K. Kono	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2016 (QFS2016)	Coupling of the Wigner Crystal with Liquid ⁴ He under Sliding Condition	2016-8
R. Nomura, H. Matsuda, A. Ochi, R. Isozaki, S. Minami, J. Pollanen, W. P. Halperin, Y. Okuda	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2016 (QFS2016)	Crystallization of ⁴ He in Aerogel via Mass Flow from Surrounding Solid ⁴ He	2016-8
野村竜司, 松田弘文, 南 茂生, J. Pollanen, W. P. Halperin, 奥田雄一	日本物理学会 2016年秋季大会	エアロジェル中における ⁴ Heの結晶化相図	2016-9
立木智也,高橋大輔, 村川 智,奥田雄一, 河野公俊,白濱圭也	日本物理学会 2016年秋季大会	固体ヘリウムの弾性に対する回転効果	2016-9
佐藤大輔,池上弘樹, 奥田雄一,河野公俊	日本物理学会 2016年秋季大会	スライディング下でのウィグナー格子とリプ ロンのカップリング	2016-9
野村竜司,秋山綱紀, 奥田雄一	第2回TMS領域研究会 (TMS2016)	超流動 ³ Heにおけるトポロジカル量子相転移 の探索	2016-12
野村竜司,松田弘文, 奥田雄一	第2回TMS領域研究会 (TMS2016)	「超固体性」によるエアロジェル中での ⁴ Heの 結晶化	2016-12

講演リスト (平成28年度分)

受賞リスト (平成28年度分)

受賞者	組 織 名 · 団 体 名	受賞	受賞月日
植田憲一	ロシア科学アカデミー	外国人会員	2016年11月27日
岩澤康裕	日本表面科学会	名誉会員称号	2016年5月21日
石田清仁	経済産業省	工業標準化事業,経済産業大臣功績賞	2016年10月6日
榎 敏 明	Rudolf Zahradník Lecture Series (Czech Republic)	名誉講演賞	2016年10月17日

	平成 29 年 5 月 29 日 印 刷 平成 29 年 5 月 29 日 発 行		
	公益財団法人 豊田理化学研究所		
編 輯 兼 発 行 者	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		