

# Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

**No. 71** 

2018年5月

公益財団法人 豊田理化学研究所

題字 公益財団法人 豊田理化学研究所 前理事長 豊田 章一郎

# はじめに

2017年度,公益財団法人豊田理化学研究所はその歴史に新たなページをき ざみました.豊田理化学研究所の中興の祖ともいうべき前所長の故井口洋夫先 生の広範なご業績を後世に伝える場,そして研究所の新たな活動拠点としての 「井口洋夫記念ホールHiroo INOKUCHI Hall」が2018年2月末に完成したの です.現在の豊田理研研究棟に隣接し,木立に囲まれ,池に面したこの「井口 ホール INOKUCHI Hall」(通称)が,フェローをはじめとした多くの研究者 達の研究発表会や講演会,国際会議などに活用され,新たな研究成果の発信源 となると共に、井口先生のご業績に触発された若き研究者達のネットワーク構



玉尾 皓平 所長

築のハブとしての役割を担えるよう、しっかりと活用していきたいと思っています.75年余の歴史ある豊田理研にとっては、2011年の研究棟新設以来の新たな一章の始まりといえましょう.

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2年前に始めた「異分野若手交流会」も軌道に乗ってきました. 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数名を中心に,「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 参画した,一泊二日合宿形式の交流会です.この交流会では,初めて出会った研究者たちの間で「異 分野連携研究の芽」を生み出すことを奨励し,支援しています.これらの「芽」が将来大きく育って 新たな研究分野として発展してくれることを密かに願っています.この新しい分野は,10年前のあの 「豊田理研異分野交流会」から生まれたのだね・・・・というような.

これに加えて,新たな若手人材育成制度の導入も検討しています.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共に,異分野交流・若手人材育成・研究者ネットワー ク構築のハブとなることを目指しています.

今後も,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.

公益財団法人 豊田理化学研究所

# 所長 玉尾 皓平

	目	次		
2017年度豊田理化学研究所の活動	I			頁 1
《研究報告》				
<b>《豊田理研フェロー》</b> 新奇強相関電子系物質の開発			上田 寛	23
銅イオンドープNa <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SıO <sub>2</sub> カラ	ラスの水素による	還元反応	野上正行	31
無機有機複合超格子熱電変換材料の化	学創製	河 本 邦	仁・田 若鳴	41
鉄混合原子価錯体における連結異性の	発現と制御のメス	バウアー分光研究	小 島 憲 道	51
フェムト秒発光分光計の高度化と白金	ナノ構造体の発光	记現象	末元 徹	59
蛋白質の構造揺らぎと Anfinsen の熱力	1学仮説		平田文男	67
希土類合金近似結晶からの正12角形準	4. お晶構造モテルの	の構築	石政 勉	73
電場誘起ESRによる高移動度有機トラ	シジスタ中のキー	ャリア観測	黒田新一	81
気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究			富宅喜代一	89
<b>《豊田理研客員フェロー》</b> 次世代燃料電池用の高活性・高耐久性	を併せ持つ凹型正	三八面体Pt <sub>3</sub> Nı/C電極触	媒 岩	101
量子スピン液体の現状とダイヤモンド	スピン格子(ET)A 齋 藤 軍 治・ 前 里 光 彦・	xg <sub>4</sub> (CN) <sub>5</sub> 吉田幸大・平松孝 清水康弘・土射津昌 伊藤	章・大 塚 晃 弘 久・中 村 優 斗 裕・岸 田 英 夫	111
液晶微小球レーサ			竹添秀男	119
《特別寄稿》 化学反応における対称性の破れの理論 光合成システムⅡの酸素発生CaMn 支援非ラジカル機構	(8) n <sub>4</sub> O <sub>5</sub> クラスターに	:よる水分解反応のカル 山 口 兆・庄 司 光 山 田	√シウム 男 磯 部   寛 悟・宮 川 晃 一	129
《豊田理研スカラー》				

機械学習を組み合せた有機半導体薄膜におけるドーピング効果のハイスループット探索 丸山伸伍 144

siRNA 創基の細胞内デリハリーイメージンクを指向した RNA 結合性蛍光プロー	ブの開発		
	佐藤雄	自介	146
木質バイオマス有効利用へ向けた植物細胞壁改変技術の開発	楢本悟	f 史	148
MEMS2軸力センサを用いた微小液滴の滑りにおける接触面の力分布の計測 NGUYEN	I THANH V	INH	150
三原色集積窒化物LED実現に向けた選択成長技術および発光色制御技術の高度化	; 関口寛	二人	152
環状共役π分子の配置制御および,環状共役π分子同士の熱融合による単層カーカ ナノチューブの合成	<sup>ギン</sup> 東 城 友	都	154
バイオマーカー検出,及びその検出向上のための参照LSI 混載型光学検出バイオ・ に関する研究	センサ 丸 山 智	史	156
多層運動評価の最適化に基づく複数の移動体の自律的・協調的な行動則設計	椿 野 大	: 輔	158
価数揺動を利用した新規熱電材料物質の探索	井村敬-	一郎	160
グラフェン液体セルの自在デザインと応用	北浦	良	162
水溶性空間を指向した分子設計に基づく不凍活性物質の開発	住井裕	司	164
2 軸濃度勾配を利用したラスマルテンサイトの組織サイズ決定因子の解明	知場三	周	166
分子イメージング技術を用いた衝撃波発生条件における超音速マイクロ内部流れ 現象解明	の 半田太	郎	168
ロバストな細胞膜マーカ解析探針としての人工細胞脂質膜ナノビーズ	凑 元 幹	、太	170
自己組織化の逆問題の解法	鳥 飼 正	志	172
難脱硫成分を分離可能なオイル耐性ろ過フィルターの探索	藤 井 義	次	174
発光団集積型かご型シルセスキオキサンの合成と応用	権 正	行	176
酸素分圧制御によるCe置換M型フェライト磁石の可能性の探索	和氣	剛	178
量子分子動力学法による水素・重水素・トリチウム分子凝集系の未知物性の解明	金賢	得	180
W型フェライトの単結晶を用いた磁気異方性の学理構築	道 岡 千	城	182
リピドナノテクノロジーによる膜タンパク質分離デバイスの創成	岡本行	広	184

シリコン量子井戸構造への高効率スピン注入と室温スピントランジスタへの応用	山	田	道	洋	186
有機リン酸を原料に用いたリン酸鉄リチウムの合成 表面修飾およびナノ粒子化	こ向 岡	け- 田	て健	司	188
電子受容性ポルフィリノイドの新規合成・修飾法の開発と材料応用	小	出	太太	郎	190
糖鎖高分子を用いた人工抗体の開発	111	浦	佳	子	192
新規な薬剤結合増強法を目指したエストロゲン関連受容体とハロゲン化フェノーズ 結合解析	ルの 松	島	綾	美	194
《スカラー共同研究》 超臨界流体堆積法を用いたMEMS圧力センサの作製 百瀬 健・	高	橋	英	俊	198
オリゴ (パラフェニレンエチニレン)を基盤とした高い配向 配列秩序と異方的電 輸送特性を有する革新的有機材料の創製 荒川 優 樹・石 井 佑 弥・	荷櫻	井	庸	明	200
<b>《特定課題研究》</b> 多元秩序制御による熱・体積機能の開拓	東		E	樹	207
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	211
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	睍化 西	浦		博	217
制御工学研究者と応用数学研究者の連携による革新的な制御理論構築	蛯	原	義	雄	223
《豊田理研懇話会》					
垂直磁気記録とビッグデータ時代	岩	崎	俊		230
獲得免疫の驚くべき幸運	本	庶		佑	231
数学材料科学連携による挑戦	小	谷	元	子	232
論文リスト					235
講演リスト					243
受賞リスト					254

# CONTENTS

# Annual Reports of 2017 Fiscal Year

# $\langle\!\!\! \langle Research \ Reports \rangle\!\!\!\rangle$

《Fellow》		
Struggle for correlated electron materials development	Yutaka UEDA	23
Reduction Mechanisms of Cu <sup>2+</sup> -Doped Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> O	Glasses during Heating	
ın H <sub>2</sub> Gas	Masayukı NOGAMI	31
Chemical Synthesis of Inorganic/Organic Hybrid-Superlatti Kunihit	ice Thermoelectrics o KOUMOTO and Ruoming TIAN	41
Study of the Linkage Isomerization and its Influence on the	Charge Transfer	
Phase Transition for Iron Mixed-Valence Complexes by	Means of	
Mossbauer Spectroscopy	Norimichi KOJIMA	51
Improvement of femtosecond luminescence spectrometer as	nd observation of	
luminescence in platinum nanostructures	Tohru SUEMOTO	59
Structural fluctuation of protein, and Anfinsen's thermodyn	amic hypothesis	
	Fumio HIRATA	67
Structure modeling of dodecagonal quasicrystal from rare-e	earth metal based approximants	
	Tsutomu ISHIMASA	73
Electron spin resonance spectroscopy of charge carriers in h	ngh-mobility organic transistors	
	Shin-ichi KURODA	81
Development of Gas-phase NMR Spectroscopy	K1yokazu FUKE	89
《Visiting Fellow》		
Octahedral PtNL/C with Continuous, Compressive and Con	cave Pt skin lavers as	
a Highly Active and Durable Cathode Electrocatalyst fo	r Next-Generation	
Polymer Electrolyte Fuel Cell	Yasuhiro IWASAWA	101
Present Status of Quantum Spin Liquid System and (ET)Ag	$_{44}(CN)_{5}$ with a Diamond	
Spin-Lattice C	Gunzı SAITO, Yukıhıro YOSHIDA	111
Takaakı HIRAMATSU, Akıhıro	OTSUKA, Mıtsuhıko MAESATO	
Yasuhiro SHIMIZU, Masahisa	TSUCHIIDU, Yuto NAKAMURA	
	Hıroshi ITO and Hıdeo KISHIDA	
Liquid Crystal Spherical Microlasers	Hideo TAKEZOE	119

# **«Special Contribution**»

A calcium-assisted non-radical (CNR) mechanism for the oxygen-oxygen bond	
formation coupled with the intramolecular one electron transfer (OET) in the	
oxygen evolving complex (OEC) of photosynthesis II (PSII), the nature of the	
chemical bonds in the transition structure	
Kızashı YAMAGUCHI, Mıtsuo SHOJI, Hıroshı ISOBE	129
Satoru YAMADA and Koichi MIYAGAWA	

# $\langle Scholarship \rangle$

High-throughput screening of doping effect of organic semiconduc	tor thin films	
using machine learning	Shingo MARUYAMA	144
Design of RNA-binding fluorescent probes for the analysis of deliv	ery process of	
sıRNAs	Yusuke SATO	146
Development of plant cell wall modification techniques for woody	biomass	
	Satoshı NARAMOTO	148
Measurement of force distribution on the contact area of sliding dro	oplets using	
a MEMS-based 2 axis force sensor	NGUYEN Thanh V1nh	150
Improvement of selective area growth and emission color control fe	or realization	
of three-primary color integrated LED	Hıroto SEKIGUCHI	152
Position Control of Carbon Nanorings with Conjugated Pi Orbitals	and Synthesis	
of Single-walled Carbon Nanotubes Pyrolyzed from the Carbor	n Nanorings	
	Tomohiro TOJO	154
Study on Optical Detection Bio-sensor for Biomarker Detection an	d Improving	
Detection	Satoshı MARUYAMA	156
Design of Autonomous and Cooperative Control Laws for Multiple	e Vehicles via	
Optimization of Multi-Layer Performance Criteria	Daisuke TSUBAKINO	158
Search for new thermoelectric materials with valence fluctuation	Kenchiro IMURA	160
Fabrication and application of graphene liquid cells	Ryo KITAURA	162
Development of Anti-Freezing Compounds Based on the Design of	fHydrophılıcıty	
of Three Dimensional Structure	Yuji SUMII	164
Clarification of determinant on size of lath martensite by using bias	tial compositional	
gradation	Tadachıka CHIBA	166
Study on the phenomena in a supersonic microduct flow using a mo	blecular imaging	
technique	Taro HANDA	168

Nano-Beads Coated with Artificial Lipid Membranes toward Robust Prob	bes for	
Cell Membrane Interaction	Kanta TSUMOTO	170
Free-Energy Functional Method for Inverse Problem of Self Assembly	Masashı TORIKAI	172
Research for Oil Resistant Filter Membrane Suitable for Eliminating the I	Hardly	
Desulfurizing Agent	Yoshihisa FUJII	174
Synthesis and Application of Luminophores-Integrated Polyhedral Oligor	neric	
Silsesquioxane	Masayukı GON	176
Study on Ce Substituted M-type Ferrite by Controlling Oxygen Pressure	Takeshı WAKI	178
Intermolecular and Intramolecular Structure and Dynamics in Hydrogen,		
Deuterium and Tritium Liquids	KIM Hyeon-Deuk	180
Magnetic Anisotropy of W-type Ferrite Studied by Using Single Crystals		
(	Chishiro MICHIOKA	182
Development of the membrane proteins separation device by lipid nanoted	chnology	
Y	'ukihiro OKAMOTO	184
Highly efficient spin injection into Si quantum-well structure for room ter	nperature	100
spin transistor	Michihiro YAMADA	186
Synthesis of organo-modified $L_1FePO_4$ nanoparticles from organo-phosph	onic acid	100
	Kenji OKADA	188
Development of Novel Synthesis and Modification Methods of Electron A	Accepting	100
Porphyrinoid and the Application for Materials	Taro KOIDE	190
Development of Artificial Antibody by Glycopolymers	Yoshiko MIURA	192
Evaluation of Halogen Bonds between an Estrogen-Related Receptor and		
Halogen-Containing Phenol Derivatives Ay	amı MATSUSHIMA	194
《Joint Research Projects》		
MEMS pressure sensor using Supercritical Fluid Deposition of Copper		100
Takeshi MOMOSE and Hid	etoshi TAKAHASHI	198
Synthesis and characterization of novel oligo( <i>p</i> -phenylene ethynylene) an	alogues	
transport properties Yuki ARAKAWA, Yuya ISHII and	e Tsuneakı SAKURAI	200
Special Promote Projects		205

Social Gathering of Toyota Pysical and Chemical Research Insitute	227
List of Papers	235
List of Presentations	243
List of Awards	254

# 2017年度豊田理化学研究所の活動

2016年度発行の「豊田研究報告」第70号から、豊田理化学研究所における、一年間の出来事や活動内容の要約を掲載することに致しました. 2017年度は、2014年度より検討を開始し、2016年度に一部着手した「井口洋夫記念ホール」の建設を本格的に進め、2018年2月末に計画通り竣工に至りました.本号では、研究所としての活動に加え、この「井口洋夫記念ホール」建設の経緯を詳しく記載しました.

# 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

2017年4月3日に,豊田理事長,玉尾所長出席のもと2017年度入所式が行われ,新たに3名の常勤フェローと1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7名となりました. 表1,表2にフェローの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. 2017年度 常勤フェローと研究テーマ

年 次	氏名	研 究 テ ー マ	
4年日	上田 寛(東京大学名誉教授)	新奇強相関電子系物質の開発	
4平日	野上 正行(名古屋工業大学名誉教授)	ガラス中でのガス高速移動現象の解明とその応用	
2年日	河本 邦仁 (名古屋大学名誉教授)	高効率熱電変換材料の化学創製	
3年日 小島 憲道(東京大学名誉教授) 光・スピン・電荷の相乗効果が拓く新しい分子磁性の開拓			
0年日	末元 徹(東京大学名誉教授)	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	
2平日	平田 文男 (分子科学研究所名誉教授)	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	
	石政 勉(北海道大学名誉教授)	新物質探索による準結晶構造と物性の研究	
1年目	黒田 新一(名古屋大学名誉教授)	電場誘起ESRによる有機半導体のキャリア観測と物性の制御	
	富宅喜代一(神戸大学名誉教授)	気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究	

表2.2017年度 客員フェローと研究テーマ

年 次	氏名	研 究 テ ー マ
	岩澤 康裕 (東京大学名誉教授/電気通信大学特任教授)	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
3年目	齋藤 軍治 (京都大学名誉教授)	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および応用研究
2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電子的・磁気的性質
	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年目	前田雄一郎 (名古屋大学シニアリサーチフェロー)	アクチン・フィラメントの構造と機能

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、2017年度は2回開催しました. 概要を表3に示し ます.理事, 監事, 評議員のみならず, フェロー, 元フェロー, 豊田中央研究所, トヨタグループ各社, 近隣の大学も 含め多数の聴講者があり, 活発な議論が行われました. 2月の報告会では、2017年度末に退任される6名のフェローか ら発表が行われ, 報告会後退任フェローの歓送会も兼ね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
第22回	2017年6月12日	常勤フェロー:4テーマ	74名
第23回	2018年2月22日	常勤フェロー:3テーマ 客員フェロー:3テーマ	86名

表3.フェロー研究報告会概要



写真3. 第22回フェロー研究報告会



写真4. 第23回フェロー研究報告会



写真5.第23回フェロー研究報告会後の意見交換会――退任する6名のフェロー

### 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することを目的 に、2015年度から開始しました。2017年度は、トヨタ産業技術記念館のホールを借用して3回のワークショップを開 催しました. 概要を表4に示します.研究内容の活発な議論に加え、プログラムには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ました.

通算回数	開催日	テーマ	代表者	参加者数
第5回	2017年10月19日 ~10月20日	スピン秩序の動的光制御	末元 徹 フェロー	55名
第6回 (国際WS)	2017年11月10日 ~11月12日	New Trends in Solid State Chemistry: from Oxides to Mixed Anion Compounds	上田 寛 フェロー	80名
第7回 (国際WS)	2017年11月24日 ~11月26日	Chirality in Soft Matter	竹添 秀男 客員フェロー	75名

表4. 豊田理研ワークショップ概要



写真6.豊田理研ワークショップの予稿集表紙(左から第5回,第6回,第7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、2017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、豊田理化学研究所において2日間にわたり大学院学生10名の教育にあたりました.

表5.	名古屋大学	1	リーディ	ング	`大学院」	講義概要

開催日	講	師	講義テーマ
6月26日	小島 フェ	憲道 ロー	遷移金属錯体を中心とした分子 集合体の物性科学
6月27日	河本 フェ	邦仁 ロー	熱電変換材料の構造・物性



写真7. リーディング大学院学生と講師,常務理事

# 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年度に開始し,2017年度は3名の講師に講演をお願いし活発な 討議が行われました.

通算回数	開催日	講演者	講演題目
第16回	2017年5月25日	東北工業大学 名誉理事長・名誉学長 東北大学 名誉教授 岩崎 俊一 先生	垂直磁気記録とビッグデータ時代 (聴講者数:92名)
第17回	2017年9月1日	公益財団法人先端医療振興財団 理事長 京都大学大学院医学研究科 客員教授 京都大学 名誉教授 本庶 佑 先生	獲得免疫の驚くべき幸運 (聴講者数:119名)
第18回	2018年1月16日	東北大学材料科学高等研究所 所長 東北大学大学院 教授 国立研究開発法人理化学研究所 理事 小谷 元子 先生	数学材料科学連携による挑戦 (聴講者数:151名)

表6. 豊田理研懇話会概要





# 2. 研究助成事業

# 2-1. 豊田理研スカラー

2-1-1.2017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」に,2017年度は表7に示す26名を採択し,助 成を行いました.なお2017年度より,これまでの工学系に加え理学系にも募集対象を拡げました.

大	学名	氏	名	職 位	四 研究 テーマ
	I	丸山 亻	伸伍	助教	機械学習を組み合せた有機半導体薄膜におけるドーピング効果のハイ スループット探索
東 北	理	佐藤	雄介	助孝	siRNA創薬の細胞内デリバリーイメージングを指向したRNA結合性蛍 光プローブの開発
		楢本	悟史	助考	本質バイオマス有効利用へ向けた植物細胞壁改変技術の開発
東 京	I	NGUYE THANH V	EN /INH	特 伯研究員	<ul> <li>MEMS2軸力センサを用いた微小液滴の滑りにおける接触面の力分布</li> <li>の計測</li> </ul>
		関口 貨	寛人	准教持	三原色集積窒化物LED実現に向けた選択成長技術および発光色制御技術の高度化
豊橋技術利	科学	東城	友都	助教	環状共役π分子の配置制御および,環状共役π分子同士の熱融合による 単層カーボンナノチューブの合成
		丸山	智史	特任助教	バイオマーカー検出,及びその検出向上のための参照LSI混載型光学 検出バイオセンサに関する研究
	I	椿野	大輔	講師	j 多層運動評価の最適化に基づく複数の移動体の自律的・協調的な行動 則設計
名古屋	理	井村 敬-	一郎	助孝	( 価数揺動を利用した新規熱電材料物質の探索
		北浦	良	准教持	グラフェン液体セルの自在デザインと応用
		住井 礼	裕司	助考	水溶性空間を指向した分子設計に基づく不凍活性物質の開発
名古屋工業	業	知場	三周	助教	2 軸濃度勾配を利用したラスマルテンサイトの組織サイズ決定因子の解明
豊田工業		半田	太郎	教	分子イメージング技術を用いた衝撃波発生条件における超音速マイク ロ内部流れの現象解明
		湊元 🕴	幹太	准教授	セバストな細胞膜マーカ解析探針としての人工細胞脂質膜ナノビーズ
三 重		鳥飼	正志	助考	自己組織化の逆問題の解法
		藤井	義久	准教持	難脱硫成分を分離可能なオイル耐性ろ過フィルターの探索
	Ŧ	権	正行	助考	2 発光団集積型かご型シルセスキオキサンの合成と応用
		和氣	剛	助考	酸素分圧制御によるCe置換M型フェライト磁石の可能性の探索
京都	理	金	賢得	助考	水素の室温大量貯蔵・輸送を実現する多孔性構造の分子ダイナミクス 描像に基づく解明と先導的デザイン
		道岡	千城	助孝	W型フェライトの単結晶を用いた磁気異方性の学理構築

表7.2017年度 豊田理研スカラーの所属と研究テーマ

2017 年度豊田理化学研究所の活動

大	学 名	氏	名	職 位	研 究 テ ー マ
大 阪	基礎工	岡本	行広	准教授	リピドナノテクノロジーによる膜タンパク質分離デバイスの創成
		山田	道洋	特 任 研 究 員	シリコン量子井戸構造への高効率スピン注入と室温スピントランジス タへの応用
	I	岡田	健司	助 教	有機リン酸を原料に用いたリン酸鉄リチウムの合成:表面修飾および ナノ粒子化に向けて
	<b>T</b>	小出	太郎	助 教	電子受容性ポルフィリノイドの新規合成・修飾法の開発と材料応用
九州		三浦	佳子	教 授	精密高分子を用いた人工抗体の開発
	理	松島	綾美	准教授	新規な薬剤結合増強法を目指したエストロゲン関連受容体とハロゲン 化フェノールの結合解析

# 2-1-2. 豊田理研異分野若手交流会

「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する」 という玉尾所長の提案のもと、2016年度からスタートした「豊田理研異分野若手交流会」を2017年度も開催しまし た.なお、本年度からは、「特定課題研究」代表者の研究報告もこの場で行うことにし、フェロー、企画・運営委員に 加え、新たに審査委員の先生方にも参加していただき、表8に示す内容で開催しました.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ました.

### 表8. 豊田理研異分野若手交流会概要

日時	2017年7月22日(土)~23(日)	場所	株式会社豊田自動織機 グローバル研修センター 幡豆アカデミー
参加者	スカラー (23名),スカラー共同研究 (2名) 所長 (1名),企画・運営委員 (3名),審査者	,特定課題研 委員(5名), <sup>3</sup>	究代表者(3名), 常勤フェロー(7名) 事務局(5名) 合計49名
内容	研究紹介プレゼンテーション、ポスターセッ	ション、フェ	.ロー特別講演, 意見交換会, 車座研究会 など



写真9. 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、右上:ポスターセッション、左下:車座研究会、右下:集合写真)

2-1-3. スカラー共同研究

2016年度に実施した「豊田理研異分野若手交流会」に於いて,異分野スカラー間での「共同研究」が発案されました.この要望に基づき,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 (Phase 1)」を2016年度下半期に試行しました.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共同研究テーマを募集し,企画・運営委員会で審査を行いました.その結果,表9に示す申請のあった2テーマ共1年間の延長が承認され,2017年度「豊田理研スカラー共同研究 (Phase 2)」に移行しました.

一方,2017年度「豊田理研異分野若手交流会」の開催後,本年度も「スカラー共同研究」の申請が有り,審査の結果,表10に示す2テーマがPhase 1の共同研究に採択されました.

No	所 属・氏 名	共同研究テーマ名
1	東京大学 助教 高橋 英俊	初防田法仕世巷社な田いちMEMS「コセン社の佐制
1	東京大学 講師 百瀬 健	超磁介加体地積広を用いた MEMS 圧力センサの作業
	京都大学 助教 櫻井 庸明	
2	豊橋技術科学大学 助教 荒川 優樹	オリゴ(パラフェニレンエチニレン)を基盤とした高い配向・配列 秩序と異方的電荷輸送特性を有する革新的有機材料の創製
	豊橋技術科学大学 助教 石井 佑弥	

表9. 豊田理研スカラー共同研究(Phase 2)の所属と研究テーマ

表10. 豊田理研スカラー共同研究(Phase 1)の所属と研究テーマ

No	所 属・氏 名	共同研究テーマ名
1	三重大学 准教授 湊元 幹太	曲束の焼劫田・如昭晴の曲束制御に下て腊友、パタケ所八離汁
1	大阪大学 准教授 岡本 行広	面 半 の 師 別 木 · 和 旭 族 の 面 半 町 岬 に よ る 族 チ シ ハ ク 員 力 離 広
	三重大学 准教授 藤井 義久	
2	九州大学 教授 三浦 佳子	分子間相互作用を利用したフィルター型分離リアクターの開発
	九州大学 准教授 松島 綾美	

### 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.2017年度は表11 に示す継続3件,新規1件の計4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	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
2	継続	東京工業大学 教授 東 正樹	10名	多元秩序制御による熱・体積機能の開拓
3	継続	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
4	新規	京都大学 准教授   蛯原 義雄	5名	制御工学研究者と応用数学研究者の連携による革新的 な制御理論構築

表11. 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年から開催しています。 2017年度は表12に示す8回の談話会を開催し、通算の開催回数は2018年3月末で392回になりました。

回	実施年月	講演者	講 演 テ ー マ	聴講者数
1	2017年6月8日	東北大学 教授 谷垣 勝己 氏	幾何空間・表面・界面における構造制御と物性:新 しい機能とエネルギー変換	26名
2	2017年6月12日	大阪大学 招聘教授 佐々木 祥介 氏	整数・分数量子ホール効果	19名
3	2017年6月28日	東北大学 准教授 野村 健太郎 氏	トポロジカル物質におけるスピントロニクス現象	39名
4	2017年7月15日	北海道大学 教授 折原 宏 氏	液晶電気対流により発現した負の粘性と履歴曲線	40名
5	2017年9月12日	東北大学 教授 佐藤 卓 氏	反転対称性を持たない磁性体中の磁気励起	14名
6	2017年11月1日	東京大学 教授 中辻 知 氏	強相関電子系におけるトポロジカル量子相とその機 能	50名
7	2017年11月24日	東京工業大学 教授 細野 秀雄 氏	エレクトライド(電子がアニオンとして働く物質) の物質科学と応用展開	40名
8	2017年12月8日	岡山県立大学 教授 末岡 浩治 氏	原子レベルの欠陥制御によるシリコン結晶の高品位 化	20名

表12.物性談話会の講演者と講演テーマ

#### 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年から開催しています. 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. 2017年度は表13に示す4回のフォーラムを開催し,通算の開催回数は2018年3月末で116回になりました.

回	実施年月	講演者	講 演 テーーマ
1	2017年8月2日	東京大学先端科学技術研究センター 教授 西成 活裕 氏	渋滞のサイエンス
2	2017年10月17日	慶應義塾大学理工学部 教授 寺坂 宏一 氏	世界に広がるファインバブルサイエンス
3	2017年12月22日	海洋研究開発機構(JAMSTEC) 海洋生命理工学研究開発センター センター長 出口 茂氏	深海に学ぶ未来技術
4	2018年3月9日	<ul> <li>分子科学研究所</li> <li>(1)准教授 藤 貴夫 氏</li> <li>(2)教授 解良 聡 氏</li> </ul>	光を作る,光で調べる (1) 究極の光を作る (2) 光で有機分子の電子の特徴を調べる

表13. 分子科学フォーラムの講演者と講演テーマ

### 3. 井口洋夫記念ホール

#### 3-1. 記念ホール本体建設工事と外構工事

2014年3月に急逝された井口洋夫前所長の功績を称え,先生の業績を長く後世に伝えると共に,フェロー研究をはじ めとする豊田理研の公益事業をより広く社会に向けて発信し,また,若手研究者の交流の場として活用することを目的 に,豊田理研研究棟に隣接した深田池の畔に「井口洋夫記念ホール」を建設しました(図1,写真10).表14に示す 経緯の中,2017年度は4月の地鎮祭と深田池護岸工事に始まり,7月からは本体工事に着手.基礎工事を経て10月には 立柱式を執り行い,2018年2月末には建物の竣工に至りました(写真11~22).この間,トヨタ自動車,豊田中央研 究所,竹中工務店,大島造園土木の関係者と共に,建築・設備・ランドスケープ等の分科会に加え,2週間毎(後に毎 週),通算58回の建設委員会全体会議を行い,関係者一丸となって建設を進めました.なお,建物本体の建設工事は豊 田理化学研究所が,また,深田池と周辺の外構工事はトヨタ自動車が,それぞれ出資して工事が進められました.

年月	主な事柄
2014年3月	井口洋夫第3代所長 逝去
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、記念ホール建設の声が挙がり検討を開始
2015年3日	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
2013 4 3 /1	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4月11日	地鎮祭,護岸工事開始
2017年7月	記念ホール本体建設工事着手
2017年10月4日	立柱式
2018年2月28日	建物竣工,引渡し
2018年3月5日	理事会・評議員会後に役員向け内覧会
2018年3月12日	竣工神事

表14.	井口洋夫記念館ホール建設の経緯
------	-----------------

#### 表15. 井口洋夫記念ホールの概要

項目	内容
構 造	鉄骨造地上2階建
建築面積	約 820 m <sup>2</sup>
延床面積	約1170 m <sup>2</sup>
建物高さ	約9.1 m
主な構成(1F) 井口ホール	講演会,研究発表会等 階段教室形式 席数177席 (ホワイエと一体で最大228席)
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) 井口ギャラリー	アプローチエリア:井口洋夫先生の語録 回廊エリア:同 プロフィール紹介 ギャラリーエリア:同 研究業績紹介 豊田理化学研究所の年表 歴代フェローの紹介
大会議室	役員会,研究会,セミナー等 席数40席
応接室	来客応対,講師控室,会議等 席数12席







図1. 井口洋夫記念ホールの構成



写真10. 建物外観(深田池側より)



写真11.着工前建設予定地と深田池(2016年2月)



写真12.深田池浚渫工事(2017年3月)



写真13.地鎮祭で玉串奉奠を行うご長男井口理様(2017年4月)



写真14. 建設委員会定例会議



**写真15.** 護岸工事(2017年5月)



**写真16.** 造成工事(2017年7月)



写真17. 基礎工事(2017年9月)



**写真18.** 立柱式(2017年10月)



写真19.鉄骨組み立て(2017年10月)



**写真 20.** 外装工事中(2017年12月)



写真21.足場が取れ内装工事中(2018年2月)



写真22. 建物完成,深田池注水(2018年3月)

#### 3-2. 建物内部

メインのホールとなる1階井口ホールは,階段教室形式で席数177席,240インチの電動スクリーンが設置されてい ます.井口ホール東側には,深田池に面してホワイエがあり,コーヒーブレイクや立食パーティーなどに使用できま す.ホワイエにも250インチの電動スクリーンが設置されており,ホールとホワイエ間の可動壁を動かすことで,最大 228席のホールになり,講演会や各種イベントに使用することができます.

2階には理事会,評議員会等に使用できる大会議室があり,机配置を変える事で教室形式の研究会やセミナー,あるいはポスターセッション等,多目的に使うことができます.また,部屋を2:1で間仕切ることも可能です.



写真23. 井口ホール(1階)



写真24.ホワイエ(1階)



写真25. 大会議室(2階)



写真26. 応接室(2階)

# 3-3. 展示ゾーン

井口洋夫前所長とその功績を紹介する展示ゾーンは、2017年3月から乃村工藝社と本格的な検討を開始しました.資料収集には、井口先生のご家族、分子科学研究所、JAXA(宇宙航空研究開発機構)、学士会、稲盛財団、藤原科学財団をはじめ、多くの方々のご協力を頂きました.一方、井口先生の研究内容を紹介するコーナーに関しては、新たに展示検討委員会を発足させました.委員は玉尾皓平所長、斎藤卓常務理事、榊裕之理事、北川禎三理事、齋藤軍治客員フェロー、榎敏明客員フェローの6名です.委員の先生方との議論に基き、井口先生の研究に留まらず、広く有機半導体・導体の科学史を記述したパネルを作成しました.また、豊田理研歴代フェロー紹介コーナーや豊田理研の歴史における井口先生の貢献を紹介するパネル等も設置しています.





写真27.井口博士のご経歴を紹介する回廊エリア

写真28. 有機半導体・導体の科学史パネルと展示ケース



写真 29. 豊田理化学研究所の年表パネルとラウンジ. 有機ELモニターで井口洋夫博士の映像上映



写真30. 歴代豊田理研フェロー紹介コーナー



写真 31. 展示検討委員会



写真32.顕彰等を紹介する展示ケース

### 3-4. ランドスケープ

井口洋夫記念ホールの建物と深田池周りのランドスケープを一体設計しました. 深田池の西側に,井口洋夫先生の故 郷,広島県の木「もみじ」を,東側には第2の故郷東京の花である「桜」を植えました.更に池の西側には棚田を模し たレインガーデンの中に,井口先生の研究で重要な役割を果たした有機半導体の分子構造をモチーフにしたガラスモ ニュメントを設置しています.また池の中には井口洋夫先生の座右の銘「足るを知る」が記された京都龍安寺の「知足 の蹲」をモチーフにした「睡蓮鉢」を設置しました.



写真33.「いろはもみじ」の樹とガラスモニュメント



写真34. 桜の樹「神代曙」



写真35. 深田池の中に設置した「睡蓮鉢」



写真36.対岸に設置した解説プレート

# 4. 広報活動

2017年度は、5月に豊田研究報告第70号を刊 行すると共にホームページを用いてフェロー 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。

また,井口洋夫記念ホールの竣工に合わせ, 新たに豊田理研紹介パンフレットを制作しまし た.豊田理研の沿革や事業内容,組織体系など を紹介しています.特にフェロー事業紹介ペー ジでは,現役のフェローにモデルをお願いし, 実験の様子や議論の場を撮影・掲載しています.



**写真 37.**豊田理化学研究所紹介パンフレット (左:表紙,右:フェローのページ)

# 5.人 事

#### 5-1. 役員人事

2017年6月9日付で石川宣勝理事が退任し,新たに川合眞紀理事,中村新男理事の2名が就任致しました.また, 2017年12月30日に豊田達郎評議員がご逝去されました.豊田評議員は,井口洋夫前所長が豊田理研の理事に就任され たのと同時の1988年4月1日に評議員に就任され,以来,30年近くの長きに渡り,豊田理研の発展にご尽力ください ました.ご冥福をお祈り致します.

#### 5-2. フェロー,研究員人事

2017年4月1日付で,石政勉,黒田新一,富宅喜代一の3名が常勤フェローに,また,前田雄一郎が客員フェローに, それぞれ就任しました.一方,2018年3月31日付で,上田寛,野上正行,河本邦仁の常勤フェロー3名が,また,岩 澤康裕,齋藤軍治,竹添秀男の客員フェロー3名が退任しました.また,河本フェローの研究協力者として3年間勤務 したTian Ruoming研究員が2018年3月31日付で退職となりました.

#### 5-3. 事務局人事

2017年4月1日付で,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名を,正社 員として採用しました.また,2017年7月1日付で,それまで応援として豊田中央研究所から派遣されていた太田孝夫 が,豊田理研専任の職員(主査)となりました.一方,テクニカルスタッフとして豊田中央研究所から出向していた池 田利明が,2017年12月31日付けで退職しました.また,2017年1月1日より,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,豊田中央研究所から部分出向の形で協力して頂いた樋田佳彦,山崎渉,村上豊の3名の出向 が2018年3月31日をもって終了しました.

# 新奇強相関電子系物質の開発

上 田 寛\*

# Struggle for correlated electron materials development

# Yutaka UEDA\*



Correlated electron systems have been the playground of various novel properties such as high  $T_c$ superconductivity, metal-insulator transition, quantum spin phenomena etc. I have struggled to develop correlated electron materials possessing novel properties for four years at Toyota Physical and Chemical Research Institute. In this report, three topics are reported. (1) Rhenium oxide: Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub> was successfully synthesized and a phase transition was found at 208 K. The magnetic susceptibility rapidly decreases below 208 K, suggesting a spin-singlet ground state. The phase transition is also accompanied by gradual changes of both the structure and resistivity. The obtained results suggest a Peierls transition or CDW (charge density wave) transition. (2) Perovskite related oxyhydride with ordered hydride anions: The introduction of hydrogen to  $CaVO_{3-\delta}$  with ordered oxygen vacancies has been tried.  $CaVO_{3-\delta}$  which was shielded into silica tube together with H<sub>2</sub> gas and heated at 873 K for 3 days gave the same X-ray diffraction pattern as that of the starting CaVO<sub>3, $\delta$ </sub> A weak signal has been observed in <sup>1</sup>H-NMR measurements, indicating the existence of hydride anions (H<sup>-</sup>). It is a possible first oxyhydride with hydride anions ordered in a chainlike form. (3) A collaborative investigation of  $\beta$ -vanadium bronzes:  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> shows a pressure induced superconductivity. The resistivity and ac-magnetic susceptibility were measured under high-pressure and high-magnetic field. The obtained superconducting properties capture a charge fluctuation mediated superconductivity on the verge of charge order.  $\beta$ -A<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A = Ca and Sr) were investigated in the structure and electromagnetic properties under high pressure, and a novel successive phase transition, a kind of "devils stare case"-type phase transition in the charge ordering phase was explored.

# 1. はじめに

多くの電子が存在する系では、電子間に強い相互作用 が働き、電子は自由にふるまえず、様々な制約を受け る. このような電子系を(強)相関電子系と言い、様々 な新奇な性質,たとえば,高温超伝導,金属-絶縁体転 移,量子スピン現象等の発現の舞台となっている. そこ で、世界中で新奇な性質を示す(強)相関電子系物質の 開発が盛んにおこなわれている、本研究は、新奇な性質 を持つ遷移金属化合物の開発を目指したもので、Reの 酸化物および水素がヒドリド陰イオン(H<sup>-</sup>)として存在 する酸水素化物の開発について報告する. 前者は  $Sr_7Re_4O_{19}$ で、レニウムの価数は $Re^{6+}$  (5 $d^1$ ; S=1/2) であ る. その構造は、ReO<sub>6</sub>八面体が頂点酸素を共有して作 るジグザグ鎖がさらに頂点酸素を共有して4本鎖を形成 し、鎖間にSrが位置する擬1次元構造を持つ。200 K近 傍で磁化率の急激な減少や電気抵抗、構造の変化を伴っ た相転移現象を見出した.後者は、CaVO3-H,で、ヒド

2018年2月21日 受理

東京大学名誉教授,理学博士

リド陰イオンが一次元鎖状に並んだ物質である.最近, 水素がヒドリド陰イオンとして存在する酸水素化物が新 規複合アニオン物質として注目を浴びているが,ヒドリ ド陰イオンが鎖状に並んだ物質の報告例はない.共同研 究としては, $\beta$ -バナジウムブロンズの高圧下の相転移現 象について報告する.電荷秩序型の金属一絶縁体転移を 示す $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は,加圧により電荷秩序は抑えられ, 8 GPa, 8 K付近で超伝導を示すようになる.高圧・高磁 場下でこの超伝導相の超伝導特性を調べた.結果,電荷 揺らぎやサイト間電荷移動などが超伝導に重要な働きを していることが判明した.また,同じく電荷秩序型金属 一絶縁体転移を示す $\beta$ -A<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A=Ca, Sr) においては, 0.9 GPa近傍で,奇数倍の電荷変調型超周期構造を持っ た相が次々現れる"悪魔の花"逐次相転移を見出した.

# 2. レニウム酸化物, Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>

層状構造を持つ物質は2次元電子系物質として興味深い. 蛍石型 $[Bi_2O_2]^{2+}$ 層とペロフスカイト型 $[MO_4]^{2-}$ 層からなるAurivillius物質はその候補物質である. これまで $Bi_2WO_6$ と $Bi_2MoO_6$ が知られているが、いずれもd電

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所フェロー

専門分野:固体物性化学, 無機合成, 物質開発

子ゼロの物質であり、d電子を持つ物質として以前 Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11.8</sub><sup>1.2)</sup>を開発したがペロフスカイト型[VO<sub>4.8</sub>]層に 酸素空格子点が存在するためか伝導性は見られなかっ た.そこで、WやMoと似た酸化物を形成するReに着 目し、Bi<sub>2</sub>Re<sup>6+</sup>O<sub>6</sub> (Re<sup>6+</sup>:5 $d^1$ , S=1/2)の合成に挑戦した. 安定で純粋なものが得られるReの酸化物はReO<sub>3</sub>なの で、それを出発物質として様々な雰囲気や温度でBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と反応させたが、得られる物質はBi<sub>3</sub>ReO<sub>8</sub>とBiRe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>で、 Bi<sub>2</sub>ReO<sub>6</sub>は合成できなかった.その理由の一つとして ReO<sub>3</sub>は400℃あたりでRe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とReO<sub>2</sub>に分解し、反応性の 高いRe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>がBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応してRe<sup>7+</sup>( $d^0$ )の物質Bi<sub>3</sub>ReO<sub>8</sub> が生成し、これが安定でいったんできてしまうと他と反 応しないためであると考えられるが、熱力学的に Bi<sub>2</sub>ReO<sub>6</sub>が安定に存在しない物質であるのかどうかは不 明である.

次にSr-Re<sup>6+</sup>-O (Sr<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>O<sub>1+2x</sub>)系の合成に着手し、これ までにSr<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (x=0.4), Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub> (x=0.36), Sr<sub>3</sub>ReO<sub>6</sub> (x=0.25) を得た. Sr<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>3)</sup>とSr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub><sup>4)</sup>はそれぞれ 異なる研究グループから報告があるがそのX線回折パタ ンはよく似ていて、また不純物相も含まれていて、違う 物質なのか同一物質なのか未解明であった.また、 Sr<sub>3</sub>ReO<sub>6</sub>は既知の物質Sr<sub>11</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>24</sub><sup>5)</sup>と同じX線回折パタ ンを示した.合成した物質はいずれも不純物相を含んで いたので、さらにSr<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub>とSr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の純物質合成に 挑み、構造、相転移、電磁気物性について検討した.

2.1. 合 成

粉末試料の合成は、以下の反応式に従って、SrOと ReO<sub>3</sub>の固相反応法により合成した。

3SrO + 2ReO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Sr<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

7SrO + 4ReO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>

ここで、ReO<sub>3</sub>は市販試薬を用い、SrOはSrCO<sub>3</sub>の真 空引き中1000℃での熱分解により得た.SrOは空気に さらすとSr(OH)<sub>2</sub>に変化するので、秤量・混合・プレス 成型はArガスを充満させたグローブボックス中で行っ た.プレス成型した混合物を金チューブに装填し、透明 石英管に真空封入して、800℃、3日間反応させた.色々 と試行錯誤の結果、ReO<sub>3</sub>が安定である酸素分圧を保持 するようにNiとNiOの混合物を同じ石英管に出発試料 混合物とは分離して封入し、いきなり800℃で加熱する ことにより純良試料を得ることに成功した.

#### 2.2. 実験結果と考察

得られた $Sr_7Re_4O_{19}$ の室温での粉末X線回折パタンは 報告されているX線回折パタンに似ている(報告されて いる $Sr_7Re_4O_{19}$ のX線回折パタンはCoターゲットのもの でX線の波長が異なり直接の比較はできないが,回折パ タンは酷似している)<sup>4)</sup>. 一方,  $Sr_3Re_2O_9$ のX線回折パ タンはSr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>のX線回折パタンに酷似していて、わ ずかに不純物らしき回折線が見受けられる.それゆえ Sr<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub>はSr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>と結論づけた.報告によると Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の構造は単斜晶*C*2/mで格子定数は*a*=13.64 Å, *b*=5.605 Å, *c*=10.37 Å,  $\beta$ =93.35°である<sup>4)</sup>.図1に [010]軸に沿って投影した構造を示す.その構造の特色 は、ReO<sub>6</sub>八面体が頂点酸素を共有してb軸方向に沿っ てジグザグ鎖を形成し、さらにジグザグ鎖2本は頂点酸 素を共有して連結し4本鎖を形成していることである (ジグザグ鎖よりなる梯子鎖ともみなせる).4本鎖は互 いに酸素では連結されていなく独立しているので、磁性 イオンReに着目すると4本鎖(ジグザグ鎖2本よりなる 梯子鎖)よりなる擬1次元構造とも言える.



図1.Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の結晶構造(単斜晶 C2/m). [010]軸に沿っての投影図.八面体はReO<sub>6</sub>,灰色球はSrを表す.

Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の磁化率を図2に示す.磁化率は室温から 温度下降とともに緩やかにかつわずかに減少し,208 K 以下で急激な減少を示す.磁化率の急激な減少の因とし ては、反強磁性磁気秩序か,あるいは、d<sup>1</sup>(Re<sup>6+</sup>)の物質 であるのでスピン・シングレットの形成が考えられる. 磁化率には極低温でキュリー的に増加する成分が見られ るが、これはスピンギャップ系における欠陥や磁性不純 物由来のフリースピンによる典型的な振る舞いに似てい て(スピン1/2としてキュリー則から濃度を見積ると 0.1%以下)、それを除く磁化率は~0.7×10<sup>-4</sup> (emu/Remol) と反強磁性体にしては非常に小さいことから基底 状態はスピン・シングレットと結論できる.一方、208 K以上の磁化率は1.4×10<sup>-4</sup> (emu/Re-mol) 程度で、こ れも局在系としては非常に小さく、非局在型のパウリ常 磁性と考えられる.

図3に焼結体を用いて測定した電気抵抗を示す. 電気 抵抗においても208 Kに異常がみられ,何らかの電子系 における相転移が208 Kで起こることを示している.



図2. Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の磁化率の温度変化. 測定磁場は1000 Oe.



図3. Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の電気抵抗の温度変化. 測定には焼結体を用いた.

208 K以上・以下とも半導体的であるが、208 K以上で はバンドギャップはかなり小さく、208 K以下では約4 倍に増加する.室温付近の電気抵抗は数十Ωcm程度で あるが、焼結体の電気抵抗であるため粒界での接触抵抗 を含んでいて、正味の電気抵抗は1桁以上小さいと考え られる.磁化率(パウリ常磁性の可能性)とも考え合わ せると、208 K以上では異方性の強い導体(低次元導 体)、特に擬1次元導体が考えられる.このことは結晶 構造とも一致する.擬1次元導体かどうかを検証するた めに単結晶の育成が不可欠で、現在計画中である.

この転移に伴う構造の変化の有無を知るために低温X 線回折測定を行った.図4にX線回折パタンの温度変化



図4.Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の粉末X線回折パタンの温度変化. 挿入図は単斜晶C2/mの(111)ピークの温度変化を示す.200 K以下でピークの分裂が見られ,低温相は三斜晶(P-1)構造 に歪んでいる.

を示す. 208 K以下では挿入図に示すように一部の回折 線に分裂が見られ、単斜晶(C2/m)から三斜晶(P-1) に歪むことが判明した. この構造変化でReのサイトは2 種類(C2/m)から4種類(P-1)に増える.図5に格子 定数の温度変化を示す.相転移温度で格子定数(a,b,c, β)に大きな変化はないが明らかに折れ曲がりが見られ る. これら格子定数の緩やかな変化および三斜晶構造に



図5. Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の格子定数の温度変化. 208 K以上では単斜晶*C*2/mで,208 K以下では三斜晶*P*-1構造 に変化する.格子定数の変化は2次の相転移を示唆している.

歪む角度 (*α*, *γ*) の温度変化からこの相転移は2次の相 転移であると言える.

現在, 微視的な電子状態を調べるためにReの核四重 極共鳴(NQR)測定を行っている.予備的ではあるが, 208 K以下で結晶学的サイトの増加と電荷変調を示唆す る複雑なスペクトルを得ている.

以上、比較的小さなバンドギャップおよび小さな磁化 率をあわせて考えると208 K以上では低次元導体の可能 性があり、結晶構造からは擬1次元導体の可能性が高 い. 低次元導体における金属 (半導体)--絶縁体転移, ス ピン・シングレット基底状態,構造変化,電荷変調,な ど考え合わせると、Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>における相転移はパイエ ルス転移あるいは電荷密度波(CDW)転移の可能性が 高い.パイエルス転移は、1次元電子系の不安定性に起 因する電子の局在化現象で、2次元電子系でも起きる CDW 転移の究極版とも考えられる. どちらも、格子を 歪ませるエネルギー損を電子の局在化による電子系のエ ネルギーの利得で補うことにより起きる相転移である. Sr<sub>7</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>19</sub>の結晶構造は純粋な1次元鎖構造ではなく、4 本の鎖(ジグザグ鎖2本)よりなる複雑な構造で、しか も鎖はすべてReO<sub>6</sub>八面体の頂点酸素共有でできている  $d^1$ 物質(電子は $t_{2s}$ 軌道を占めるのでd-d結合が起きにく い) であるので、どのようなスピン・シングレット(2) 量体化)やCDWが形成されているのか非常に興味深い が、詳しいことを知るためには単結晶による構造および 物性の精密測定が不可欠である。興味深いのは、梯子系 物質やCDW 転移を起こす物質で, 圧力により金属(半 導体)<br />
一絶縁体転移を抑えると超伝導が出現することで ある. 単結晶育成と単結晶による高圧物性測定が望まれ る.

# 3. 秩序配列したヒドリド陰イオンを含む 酸水素化物、CaVO<sub>3</sub>,H,

水素の化合物において水素は一般にはプロトン(H<sup>+</sup>) あるいは水酸イオン(OH<sup>-</sup>)として存在し、金属水素化物 では原子状水素として存在すると言われている.最近、 ペロフスカイト型遷移金属酸化物のCaH<sub>2</sub>を用いた低温 還元で、LaSrCoO<sub>3</sub>H<sub>0.7</sub><sup>60</sup>,BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub><sup>71</sup>,SrTiO<sub>2-7</sub>H<sub>0.3</sub><sup>80</sup>な どの酸水素化物(複合アニオン物質)が開発され、そこ では水素は陰イオンすなわちヒドリド陰イオン(H<sup>-</sup>)と して存在することが明らかになり注目されている.ヒド リド陰イオンの電子配置は1s<sup>2</sup>で閉殻をなしていて、そ の電子状態、金属イオンとの結合状態のみならず輸送現 象、触媒能と言った機能の面からも注目されている.こ れらの物質においてヒドリド陰イオンは酸素サイトを無 秩序にしめていて、また、その組成を制御することも難 しい、そこで、ヒドリド陰イオンが秩序配列した酸水素 化物を合成することに挑戦した、ヒントは筆者が20年

前に開発した酸素空格子点が秩序配列した一連の物質 CaVO<sub>3.6</sub><sup>9)</sup>にある.CaVO<sub>3.6</sub>は水素還元法では合成でき ず、Zr金属箔を使ってペロフスカイト型CaVO<sub>3</sub>から無 理やり酸素を奪うことにより初めて合成できる. 720℃ で2週間以上反応させることにより酸素空格子点が秩序 配列した一連の物質CaVO<sub>2.86</sub> ( $\delta$ =0.14), CaVO<sub>2.8</sub> ( $\delta$ = 0.2)の合成に成功した. 電子回折から決定したそれぞれ の超格子を図 6 に示す<sup>10)</sup>. CaVO<sub>286</sub> ( $\delta$ =0.14) と CaVO<sub>286</sub> (δ=0.2)の超格子はそれぞれCaVO<sub>3</sub>の60個分および 40個分に相当し、その超格子の中に同じく8個の酸素空 格子点(□)が規則配列している.従って、組成は  $Ca_{60}V_{60}O_{172}$  a および  $Ca_{40}V_{40}O_{112}$  b なる. 図6 に示 すように、酸素空格子点はトンネル状に配列しているの で、そこにヒドリドイオンを導入できれば、ヒドリド陰 イオンが鎖状に並んだ初めての酸水素化物となる. CaVO3.6は強制的に酸素を欠損させているので、室温空 気中だと1~2週間程度,150℃だと一瞬で酸化され CaVO<sub>3</sub>に戻るほど反応性に富んでいる.従って、水素 ガスと接触させることによりヒドリド陰イオン(H<sup>-</sup>)を 導入できるかもしれないと考えた.



図 6. CaVO<sub>2.86</sub> (δ=0.14) と CaVO<sub>2.8</sub> (δ=0.2) の超格子. 立方晶ペロフスカイト構造の[110] 軸投影図.小さい黒丸は バナジウム (V),白丸および灰色丸は酸素 (O),四角は酸素空 格子点を表す.ここで,Caは除いてある.

#### 3.1. 合 成

CaVO<sub>3</sub>はCaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固相反応法により合成 した.

#### $CaO + 0.25V_2O_5 + 0.25V_2O_3 \rightarrow CaVO_3$

ここで、CaOはCaCO<sub>3</sub>の真空引き中1000℃での熱分 解により得た.  $V_2O_5$ は市販試薬を用いた.  $V_2O_3$ は $V_2O_5$ の水素還元により得た. CaOは空気にさらすとCa(OH)<sub>2</sub> に変化するので、秤量・混合・プレス成型はArガスを 充満させたグローブボックス中で行った. プレス成型し た混合物を金チューブに装填し、透明石英管に真空封入 して、1000℃、1週間反応を2回繰り返した. **CaVO**<sub>3.8</sub>はZr金属箔を使って以下の反応式に従って得た.

 $CaVO_3 + \delta/2Zr \rightarrow CaVO_{3\delta} + \delta/2ZrO_2$ 

このときCaVO<sub>3</sub>は粉末にし、金チューブに詰めて、 Zr 箔とは分離して石英管中に真空封入し、720℃で2週 間加熱した.最も多く酸素空格子点を含むCaVO<sub>2.8</sub> ( $\delta$ = 0.2)を狙ってZr 箔を仕込んだが、X線回折測定で同定 するとCaVO<sub>2.86</sub> ( $\delta$ =0.14)とCaVO<sub>2.8</sub> ( $\delta$ =0.2)の混合物 であった.

次に,得られたCaVO<sub>3-8</sub>と水素ガスの接触による酸水素化物の合成を試みた.以下の二つの方法を試みた.

(1) 水素ガスを流しながら600℃に加熱.

- (2)水素ガスとともに石英管に封じ、600℃で3日間 加熱.このとき、真空引き後水素ガスを導入す る前に液体窒素でCaVO<sub>3-8</sub>の入った石英管を冷 やすことにより常温では1気圧以上に相当する水 素ガスを導入した.
- 3.2. 実験結果と考察

図7にCaVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>。(図7(a))および(1)と(2) の熱処理で得られたもののX線回折パタンを示す.(1) の場合,得られたもののX線回折パタン(図7(c))は 定比組成のCaVO<sub>3</sub>と全く同じで,水素ガスフローでは 酸化されてしまうことが判明した.なぜ純水素ガスフ ローで酸化されるのか原因は不明である.ガスフローの 場合,試料量に比べて十分なガス量があるので,水素ガ ス中にわずかに含まれる酸素や水分でもCaVO<sub>3</sub>まで酸 化するのに十分なのかもしれない.ちなみに,CaVO<sub>3</sub>。 の格子像を電子顕微鏡により観察するとき,電子線照射 により試料の温度が上がり,高真空下(~10<sup>-9</sup> Torr)にも かかわらずCaVO<sub>3</sub>まで酸化されることを経験している.

(2)の場合,得られたもののX線回折パタン(図7
 (b))は反応前のCaVO<sub>3-δ</sub>(CaVO<sub>2.86</sub>とCaVO<sub>2.8</sub>の混合物)
 と類似していた.水素が導入されているかどうかはX線



図7. CaVO<sub>3</sub>, (a) CaVO<sub>3,6</sub>, (b) CaVO<sub>3,6</sub>を水素ガスと一緒に石 英管に封じ600℃に加熱したもの, (c) CaVO<sub>3,6</sub>を水素気流 中で600℃に加熱したもの,のX線回折パタン.

回折では判別できないが、少なくとも酸化されなかった ことは言える.

そこで、水素が導入されたかどうかを検証するために 水素の核磁気共鳴(<sup>1</sup>H-NMR)測定を行った.NMR測定 にはできるだけプロトンを含まない材料で作成した検出 ホルダーを使い、スピンエコー法で行った.図8に室温 (280 K) での<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す.このスペク トルは試料を含まない状態で測定したバックグラウンド を差し引いたものである.強度は弱いが明確なスペクト ルが観測され、ヒドリド陰イオン(H<sup>-</sup>)の存在を示してい る.このことより、CaVO<sub>3-6</sub>の酸素空格子点位置にヒド リド陰イオン(H<sup>-</sup>)が導入された酸水素化物CaVO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> の合成に成功したことが示された.これはヒドリド陰イ オン(H<sup>-</sup>) が鎖状に配列した初めての酸水素化物であ る.現在、温度変化、スピンー格子緩和(T<sub>1</sub>)の測定を 計画中である.



図8. CaVO<sub>3</sub>。を水素ガスと一緒に石英管に封じ600℃に加熱したものの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル.

# 4. β-バナジウムブロンズ, β-A<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A=Na, Ca, Sr)

 $\beta$ -バナジウムブロンズはバナジウムブロンズの一種 で, 一般式β-A<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と表され, Aカチオンとしては1 価のLi, Na, Agと2価のCa, Sr, Pbの化合物が存在する. 共通の構造(単斜晶C2/m)を図9に示す.バナジウムの 結晶学的サイトは3種類(V1, V2, V3)あり, その構造 は、V1O6八面体の稜共有のジグザグ鎖とV2O6八面体 の角共有の2本足梯子鎖およびV3O5ピラミッドの稜共 有のジグザグ鎖よりなるトンネルを持ったV2O5骨格と トンネル内を占めるAカチオンよりなる. 電子構造的に は、2種類の2本足梯子(V1-V3梯子とV2-V2梯子)が 弱く結合した2本足梯子系であるとされている (図9). A=Pbの化合物以外はすべて電荷秩序型の金属--絶縁体 転移を示し<sup>11)</sup>,低温電荷秩序相では梯子方向(b軸方向) に3倍周期の電荷秩序(電荷変調)が生じている<sup>12)</sup>.こ の電荷秩序型の金属-絶縁体転移は圧力により抑えら れ、A=Li, Na, Agの化合物ではすべて8 GPa, 8 K近傍 で超伝導が現れる<sup>13)</sup>.一方, A=Ca, Srの化合物では金属 一絶縁体転移は圧力により抑えられるが超伝導相は現れ ない<sup>14)</sup>. そこで、 $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>について、高圧・高磁場



図9.  $\beta$ - $A_{0.33}$ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶構造(単斜晶*C*2/*m*).

バナジウムのサイトは3種類 (V1, V2, V3). 電子構造的には 2種類の2本足梯子 (V1-V3とV2-V2) が弱く連結した2本 足梯子系.

下で電気抵抗とac磁化率を測定し,超伝導特性を調べた.また,A=Ca,Sr化合物については高圧下での構造 変化と電磁気物性を調べた.

#### 4.1. 実験結果と考察

図10に、β-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の各結晶軸方向(a\*, b, c軸方 向)に沿って磁場(H)を印加し,超伝導臨界圧近傍の 色々な圧力下で測定した電気抵抗(R)の温度(T)変化 を示す.また、図11に色々な磁場下での電気抵抗測定 (R-T) とac磁化率測定 (χ-T) より求めた超伝導転移温 度(T<sub>sc</sub>)を圧力に対しプロットしたものを示す.結果 をまとめると、(i) 電気抵抗測定とac磁化率測定より求 めた超伝導転移温度に差があり、バルク超伝導相はバル クでない超伝導相によって包まれている, (ii) 鎖間, 梯 子間にジョセフソン結合はなく、擬1次元導体としては 中位の異方的コヒーレンス長を持つ(2種類の2本足梯 子が弱く結合した電子系),(iii) 圧力-温度電子相図に おいて超伝導相はドーム状になっていて、最高超伝導転 移温度は磁場に対しあまり敏感でない(電荷/フォノン 機構によるクーパー対形成の可能性), (iv) 磁場侵入長 と超伝導転移温度の関係はBCS的である. これらの結 果は、電荷秩序近傍での電荷揺らぎ媒介の超伝導を示唆 している.

 $\beta$ - $A_{0.33}$ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A=Ca, Sr) は、室温ですでにAカチオン がトンネル内でジグザグに秩序していて、結晶型は単斜



図10. β-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の各結晶軸方向(a\*, b, c軸方向)に沿って色々 な磁場(H)を印加し,超伝導臨界圧近傍の色々な圧力下で 測定した電気抵抗(R)の温度(T)変化.



 図11. β-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の電気抵抗測定 (*R*-*T*) より求めた超伝導転移 温度 (*T*<sub>sc</sub><sup>off</sup>) の圧力および磁場変化.
 (b) には*ac*磁化率測定 (*χ*-*T*) より求めた*T*<sub>sc</sub><sup>off</sup>の圧力変化も 示す.

晶 P2<sub>1</sub>/a (CDO1 相) である. 150 K 近傍で梯子 (b 軸) 方 向に3倍の超周期をもった電荷秩序相(CO1相)に転移 する.加圧すると5倍の超周期をもった電荷秩序相 (CO2相), さらに対称性要素a-glideを持たない電荷無 秩序相 (CDO2相) が現れる. 例としてβ-Sr<sub>033</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の圧 カー温度電子相図を図 12 に示す. CO1, CO2, CDO1, CDO2相が接する近傍で新奇な逐次相転移を見出した. 図13に圧力0.9 GPaでの単結晶放射光X線回折パタン の温度変化を示す.図は回折点(-5, k, 4)近傍での超 格子反射のkベクトルを示す. 低温相はb軸方向に5倍 (k=1/5)の電荷変調を持つ. 温度上昇とともに, k=1/5, 1/7, 1/11, 1/13の電荷変調を持った相が現れ, k=1/13以 上は分解能の関係で観測できないが、最終的にはk=0の 電荷無秩序相(CDO2相)に終端する. これはb軸方向 に5倍,7倍,11倍,13倍の超周期をもった電荷秩序相が 現れることを意味し、ある種の"悪魔の花"的逐次相転 移を示している.興味深いのは奇数倍(素数倍)の超周 期しか現れない点である. このような逐次相転移の因と しては、2本足梯子間(V1-V3···V2-V2)の電荷移動が 引き金になり、梯子内の電荷密度に対応する電荷変調波 が形成されるためと考えられる.なぜ奇数倍(素数倍) の電荷変調が現れるのかは構造の対称要素と関係がある と考えられる.その模式的機構を図14に示す.電荷無 秩序相(CDO1相)の空間群はP2<sub>1</sub>/a(b)で,対称性の要 素として単位格子の1/4(b)と3/4(b)にa-glide 面を持つ. 電荷秩序相においてもこの空間群は維持され、k=1/3 (3b)のCO1相では*a*-glide面が3b格子の1/4と3/4(元 の格子の3/4と9/4)のところにある超構造(空間群P21/ a(3b))となり, k=1/5(5b)相では5b格子の1/4と3/4(元 の格子の5/4と15/4)のところにある超構造(空間群 P21/a(5b))となる.一方,逐次相転移の終端相である CDO2相 ( $k=0=1/\infty$ ) は*a*-glide 面を持たない (空間群





CDO1:電荷無秩序相. CO1: b軸方向に3倍の超周期をもっ た電荷秩序相. CO2: b軸方向に5倍の超周期をもった電荷 秩序相. CDO2:対称要素a-glideを持たない電荷無秩序相.



図13. β-Sr<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>単結晶の放射光X線回折パタンの温度変化(圧 力は0.9 GPa).

横軸は回折点(-5, k, 4)近傍での超格子反射のkベクトルを 示す.



図14. β-Sr<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>における逐次相転移の機構.

対称要素*a*-glide 面が次々に除かれてゆくことによりnb (n=3,5,7,11…∞)の超構造を持った相が現れる.ここで, n=∞は空間群 $P2_1(b)$ の終端相(CDO2)である.

 $P2_1(b)$ ). すなわち, 逐次相転移を形成する相は*a*-glide 面を次々に削除することによってできる超構造を持って いる. *a*-glide 面はn/4(*b*) (n:0および偶数) 位置にはな いので, *a*-glide 面が次々にスライドして超構造を形成す る場合nb (n:偶数)の超構造, すなわち, *k*=1/n (n:偶 数)の超構造は現れない. この*a*-glide 面という対称性要 素の保持と梯子内電荷密度との整合から*k*=1/n (n:奇 数)の超構造を持った相の逐次相転移が引き起こされる ものと理解される. このような逐次相転移は初めて観測 されたもので,より高次のnを持った相の観測を計画中 である.

### 5.まとめ

本研究は、豊田理化学研究所における4年間の新奇な性 質を示す(強)相関電子系物質の開発についてのもので ある. 一つは,  $\operatorname{Re}^{6+}(5d^1, S=1/2)$ の酸化物である  $\operatorname{Sr}_7\operatorname{Re}_4\operatorname{O}_{19}$ で、純良試料の合成に成功し、新奇な相転移を見出した. その構造の特色は、ReO<sub>6</sub>八面体が頂点酸素を共有して 作るジグザグ鎖が頂点酸素を共有して連結し4本鎖(ジ グザグ鎖2本よりなる梯子鎖)を形成していることで、 擬1次元構造とも言える。208 Kで磁化率の急激な減少 と電気抵抗の変化を伴った相転移を見出した.構造も単 斜晶から三斜晶に変化することを見出した. ReのNQR 測定では、208 K以下で電荷変調を示唆する複雑なスペ クトルが観測された.構造や物性の転移点での変化は連 続的で緩やかであり、相転移は2次の相転移である、擬 1次元的構造, 金属 (半導体)--絶縁体転移, スピン・シン グレット基底状態,電荷変調等を考慮するとSr7Re4O19 の相転移はパイエルス転移あるいは電荷密度波 (CDW) 転移の可能性が高い. もう一つは、ヒドリド陰イオン (H<sup>-</sup>) が1次元鎖状に並んだ物質CaVO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>の開発であ る. CaVO<sub>3</sub>からZr金属箔を用いて強制的に酸素を取り 除くことにより,酸素空格子点が規則配列した物質 CaVO<sub>3.δ</sub> (δ=0.14, 0.2) を合成し、それと水素ガスを石 英管に封じて加熱することにより酸水素化物の合成に挑 んだ. <sup>'</sup>H-NMRにおいて強度は弱いが明確なシグナルを 観測し、水素がヒドリド陰イオン(H)として存在する 可能性を示した. これはヒドリド陰イオンが鎖状に並ん だ物質の初めての例である.

共同研究としては、 $\beta$ -バナジウムブロンズの高圧下の 相転移現象について研究した.電荷秩序型の金属-絶縁 体転移を示す $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、加圧により電荷秩序は抑 えられ、8 GPa、8 K付近で超伝導を示すようになる.高 圧・高磁場下でこの超伝導相の超伝導特性を調べた.得 られた結果は、電荷秩序近傍での電荷揺らぎ媒介の超伝 導を示唆している.また、同じく電荷秩序型金属-絶縁 体転移を示す $\beta$ -Sr<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>においては、0.9 GPa近傍で、 単斜晶のb軸方向に3,5,7,11,13倍の電荷変調型超周期 構造を持った相が次々現れる"悪魔の花"逐次相転移を 見出した.この新奇な逐次相転移の機構として、2種類 の2本足梯子間の電荷移動により梯子内の電荷密度に対 応する電荷変調波が形成され、それと対称要素*a*-glide 面を保持するという構造(空間群)上の要請により引き 起こされるというモデルを提唱した. 謝辞 本研究において、2節では、電気抵抗測定、磁化 率測定、NQR測定において名古屋大学理学研究科 伊藤 正行氏、小林義明氏にお世話になりました.また、低温 X線測定においては東京大学物性研究所 矢島 健氏に お世話になりました.3節では、NMR測定において名 古屋大学理学研究科 伊藤正行氏、小林義明氏にお世話 になりました.ここに記して感謝申し上げます.4節は、 東京大学物性研究所 山内 徹氏、植田浩明氏(現 京都 大学理学研究科)、Spring-8 大和田謙二氏、物質構造科 学研究所 中尾裕則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.

### 文 献

- 1) Y. Zhang and Y. Ueda, Inorg. Chem., 52 (2013) 5206.
- Y. Zhang, T. Yamamoto, M. A. Green, H. Kageyama and Y. Ueda, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 10925.
- B. L. Chamberland and F. C. Hubbard, J. Solid State Chem., 26 (1978) 79.
- K. G. Bramnik, H. Ehrenberg and H. Fuess, *J. Solid State Chem.*, **160** (2001) 45.
- K. G. Bramnik, G. Miehe, H. Ehrenberg and H. Fuess, A. M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, V. Yu. Pomjakushin and A. M. Balagurov, *J. Solid State Chem.*, **149** (2000) 49.
- C. A. Bridges, G. R. Darling, M. A. Hayward and M. J. Rosseinsky, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 5996.
- Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J.-E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano and H. Kageyama, *Nat. Mater.*, **11** (2012) 507.
- T. Yajima, A. Kitada, Y. Kobayashi, T. Sakaguchi, G. Bouilly, S. Kasahara, T. Terashima, M. Takano and H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 8782.
- 9) Y. Ueda, J. Solid State Chem., 135 (1998) 36.
- Y. Ueda and N. Nakayama, *Solis State Ionics*, **108** (1998) 303.
- 11) Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn., 69 (Suppl. B) (2000) 149.
- 12) J. Yamaura, M. Isobe, H. Yamada, T. Yamauchi and Y. Ueda, J. Phys. Chem. Solids, 63 (2002) 957.
- 13) T. Yamauchi and Y. Ueda, Phys. Rev. B, 77 (2008) 104529.
- 14) T. Yamauchi, M. Isobe and Y. Ueda, *Solid State Sciences*, 7 (2005) 874.

# 銅イオンドープNa<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスの 水素による還元反応

野上正行\*

# Reduction Mechanisms of Cu<sup>2+</sup>-Doped Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses during Heating in H<sub>2</sub> Gas



Masayuki NOGAMI\*

Controlling valence state of metal ions that are doped in materials has been widely applied for turning optical properties. Even though hydrogen has been proven effective to reduce metal ions because of its strong reducing capability, few comprehensive studies focus on practical applications because of the low diffusion rate of hydrogen in solids and the limited reaction near sample surfaces. Here we investigated the reactions of hydrogen with the Cu<sup>2+</sup>-doped Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses, and found that a completely different reduction is occurring than results reported so far, which is dominated by the Al/Na concentration ratio. For Al/Na < 1, Cu<sup>2+</sup> ions were reduced via hydrogen to metallic Cu, distributing in glass body. For Al/Na > 1, on the other hand, the reduction of Cu<sup>2+</sup> ions occurred simultaneously with the formation of OH bonds, while the reduced Cu metal moved outwards and formed a metallic film on glass surface. The NMR and FT-IR results indicated that the Cu<sup>2+</sup> ions were surrounded by Al<sup>3+</sup> ions that formed AlO<sub>4</sub>, distorted AlO<sub>4</sub>, and AlO<sub>5</sub> units. The diffused H<sub>2</sub> gas reacted with the Al-O<sup>-</sup>…Cu<sup>+</sup> units, forming Al-OH and metallic Cu, the latter of which moved freely toward glass surface and in return enhanced H<sub>2</sub> diffusion. We further successfully fabricated Cu nanoparticles with a uniform size on glass surface by using a one-step process of heating in H<sub>2</sub> gas.

#### 1. はじめに

ガラスは、古くから窓材、容器、光学レンズなどと して用いられてきたし、最近でも光ファイバー、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 る基幹材料として幅広く利用されている.このことを 可能にしたのは、ガラスは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、冷却時に徐々に硬くな るために様々な形状に成形できる性質を有しているこ とによる.さらに液体としての高い溶解性を活かして 希土類や遷移金属などの元素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<sup>1-3)</sup>.

希土類や遷移金属元素は,化合物としてあるいは母材 にドープされたとき,複数の価数状態をとり得るが,ガ ラスは高温に加熱して作られるために,多くの場合,高 価数状態で存在している.ドープされたイオンの価数を 変えることができれば,ガラスの材料としての有用性は

2018年2月12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

より高くなると期待できる. 例えば. 希土類イオンはガ ラス中で通常三価の状態で存在し、その4f電子は5s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 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. 只,希土類イオンの中でEu, Sm, Ybなどは二価イオン の状態でも存在し4-7), 5d-4f 遷移によって広い波長域に 渡って非常に強い発光が観測されるようになる. 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 いフッ化物を加え、更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<sup>8)</sup>も必要と なるが、高温での操作であるために価数制御のための条 件設定は複雑で期待通りの性能が得られるかは不確実で ある.一方,ガラスを作成した後,水素雰囲気下で加熱 処理して還元することも考えられるが、一般に水素のガ ラスへの移動速度は小さいために、ガラス表面層での変 化に限定されている<sup>9,10)</sup>. 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<sup>11)</sup>. 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かった. 只,ガラスを同一組成の結晶と比較したとき,その構造 は開放的であることから透過速度が大きくなると思われ 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,透過時間の短縮も期待でき る.

当研究所における研究目標を『ガラスの水素との反応 メカニズムの解明とその機能性ガラスへの展開』とし、 ドープイオンとしてユーロピウムを取り上げ、高い水素 拡散速度をもつようなガラスの探索と、Eu<sup>3+</sup>イオンから Eu<sup>2+</sup>への還元反応について検討してきた. Eu<sup>2+</sup>イオンは 波長450 nm付近の青色発光を示すことから、蛍光表示 体, LED, レーザなどへの応用も期待できる. ガラスに 関しても実用性を考慮してNa<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系とした. Eu<sup>3+</sup>イオンをドープした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べたところ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含 有量がNa<sub>2</sub>Oのそれより多い領域(Al/Na>1)のガラス でのみ, 拡散してきた水素と反応しEu<sup>3+</sup>イオンがEu<sup>2+</sup> に還元されることを見出した<sup>12,13)</sup>. Eu<sup>3+</sup>イオンの結合状 態をガラス構造との関係で調べるとともに、水素による 還元反応のメカニズムを考察した. Eu<sup>3+</sup>イオンが還元さ れ得るガラスでの水素ガスの拡散速度はそうでないもの より1桁以上大きく、かつ反応にはAl<sup>3+</sup>イオンの役割が 重要であることがわかってきた.得られた知見を基にし て、Eu<sup>3+</sup>イオン以外の希土類イオンや遷移金属イオンに ついても検討を続けてきた. 例えばMn<sup>4+</sup>イオンを共 ドープしたものでは還元されてEu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>イオンにな り、Eu<sup>2+</sup>からMn<sup>2+</sup>へのエネルギー移動が起こることで 発光効率の高い材料になることも明らかにした<sup>14)</sup>.

今年度は、銅イオンを取り上げ、ドープしたガラスの 水素との反応について調べた. 銅や遷移金属イオンは金 属にまで還元される可能性があり材料開発の観点からも その挙動は極めて興味深い. Cu<sup>2+</sup>イオンをドープしたガ ラスを作製し水素ガス中で加熱処理したところ、金属銅 が析出するが、その状態はガラス組成の影響を受けて全 く異なったものになることが分かった. なかでも、ガラ ス中Al/Na含有比が1より大きいガラスで、金属銅のナ ノ粒子がガラス表面に析出してくるといった今までに報 告されたことのない現象を見出した.透明なガラス基板 の上に銅ナノ粒子を直接載せることができるので、光セ ンサーなどとして多くの応用が期待できる. Cu<sup>2+</sup>イオン の結合状態をガラス構造との関係で調べ、その水素によ る還元反応を明らかにするために、主として核磁気共鳴 (NMR) および赤外線吸収 (FT-IR) スペクトルの測定 から追究するとともに、作成した銅ナノ粒子の表面プラ ズモン共鳴特性を用いたセンサー応用についても検討を 加えた.

# 2. 実 験 方 法

ガラス組成はモル表示で (30—x)Na<sub>2</sub>O・xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub> (x=0, 10, 15, 20) とし, 重量で1%のCuOをドー プするようにした. SiO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CuOを原 料とし, アルミナルツボを用いて1550~1650℃で6時 間溶融した. 電気炉から取り出しルツボごと空冷した. 冷却の途中, 徐冷炉に入れガラス転移温度付近で15分 程度保った後, 電源を切り炉内で室温まで冷却した. ガ ラスを厚さ1 mmの平板に切り出し, 粒径1µmのダイ アモンドスラリーで表面研磨したものを加熱処理用試料 とした. ガラスの水素ガスによる処理は内径30 mmの シリカガラスチューブ内に試料を置き, 定温制御電気炉 に装着し油回転ポンプで排気した後, 水素ガスを約5~ 10 mL/minの速度で流しながら行った.

<sup>27</sup>Al MAS NMR測定には日本電子JEOL ECX, 800 MHz (18.79 T) を用いた. 粉末試料を径: 3.2 mmのZrO<sub>2</sub> 管に入れ, MAS rate: 20, excitation pulse: 0.6 µs, pulse width : 30°, pulse delay time : 2.0 s  $\geq$  L  $\subset$  <sup>27</sup>A1 MAS NMRスペクトルを測定した.スペクトルは1M-AlCl<sub>3-aq</sub> のピーク位置を0 ppmとして補正した.<sup>27</sup>Al 3Q MAS NMR 測定はz-filter付きのthree pulse sequence法によ  $\vartheta$ , triple quantum excitation pulse : 2.7  $\mu$ s, conversion pulse :  $0.9 \,\mu$ s, selective pulse :  $15 \,\mu$ s, pulse delay time : 0.5 sとした.<sup>29</sup>Si MAS NMRの測定は日本電子JEOL ECX, 500 MHz (11.75 T) によった. 測定は MAS rate: 10 kHz  $\geq$  L, excitation pulse : 3.4  $\mu$ s, pulse width : 90°, pulse delay time: 20 sで計測した.<sup>1</sup>H MAS NMRスペ クトルの測定条件はMAS rate: 20 kHzとし excitation pulse : 3.0  $\mu$ s, pulse width : 90°, pulse delay time : 4 s とし、TMSからのシフト量として求めた.<sup>1</sup>H-<sup>27</sup>Al CPMAS NMRスペクトルの測定は contact angle: 2.0 ms, pulse delay time : 7.0 s, scanning number : 73000 とし、また、<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CPMAS NMR スペクトルの測定で は、それぞれを3.0 ms, 7.0 ms, 46000とした.

赤外線吸収スペクトルは日本分光製:FT/IR-4600を 用い,波数:4000~2000 cm<sup>-1</sup>の範囲で測定した.可視 光吸収スペクトルの測定は島津製作所製;UV-3600Plus によった.

#### 3. 結果および考察

# Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラス中でのCu<sup>2+</sup>イオンの 還元挙動

作製したガラスは薄青色を呈し、その光吸収スペクト ルには波長:800 nm にピークをもつ幅広い吸収帯が観 測された.この吸収は $Cu^{2+}$ イオンの $^{2}B_{11} \rightarrow ^{2}B_{2g}$ 遷移に帰 属できる.水素雰囲気下で加熱すると表面が赤色に変化 した.XRD測定から金属銅の析出していることが分 かった.ガラス組成を変えたものについても同様の処理
を行ったところ,全てのガラスで金属銅の析出が認めら れたが,その状態はガラス組成,特にAl<sup>3+</sup>/Na<sup>+</sup>比の影響 を受けて全く異なることが分かった.

図1に20Na<sub>2</sub>O・10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>(1wt%CuO) ガラス を水素中,500℃で15時間処理した後の光吸収とXRD スペクトルを示す.処理後のXRDスペクトルには, 2θ=25°付近にピークをもつ非晶質特有の幅広いシグナ ルに加えて、 $2\theta = 42^{\circ} \ge 50^{\circ}$ に回折ピークが観測された. これらはJCPDSファイル; No.04-0836に照合でき, 金 属銅の析出していることが確認できた. また光吸収スペ クトルに表れている波長590 nm にピークをもつシグナ ルは銅微粒子の表面プラズモン共鳴(SPR)シグナルで ある. 銅微粒子の析出状態については断面の顕微鏡観察 から調べた. 図2(a) はその一例で, 500℃で25時間加 熱したガラスの断面の写真である. ガラス表面から20 μm程度の深さまでの濃い茶色に変色している部分が金 属銅の存在によるものである. それより深い青色の部分 は未反応部で、Cu<sup>2+</sup>イオンとして存在していることを示 している。断面のSEM観察から50nm程度の大きさの 球状粒子が分散しているのが分かった. 只, 表面から1 µmまでのところでは銅粒子がほとんど見られず、その 分が表面に出ているようであった.加熱によってCu<sup>2+</sup>

イオンが表面に移動しそこで水素と反応して銅粒子に なったのか、ガラス内部に析出した銅微粒子が成長する 段階で表面にまで移動したのか不明であるが、表面から 離れたところでは銅粒子として成長していたことから, ガラス内部に拡散してきた水素によって還元されたCu 原子が銅微粒子として成長していくものと考えている. ガラス内に析出した銅微粒子による色変化は明瞭で、そ の厚みは光学顕微鏡で容易に決めることができた. 図2 (b)には400, 500および600℃で加熱した試料で, 銅微 粒子生成層の厚みと加熱時間の関係を示してある. 横軸 は時間の平方根で示してあり,両者の間に直線関係が認 められたことから、Cu<sup>2+</sup>イオンが還元され銅微粒子とし ての成長はガラス内を拡散していく水素ガスの速度で決 まると考えてよい.水素が拡散したところで反応が起こ り、その部分が色の変化として識別できる場合、その拡 散方程式はCrankによって所謂 Tarnishing modelとして 解かれ<sup>15)</sup>,時間:tまでに拡散した拡散厚さ:Xは次式で 与えられている.

$$X = (2pKt/C_x)^{1/2} = (4D*t)^{1/2}$$

ここで,*K*と*D*はガスの透過速度と拡散係数で,*p*はガ ス圧 (1気圧), *C*<sub>x</sub>は反応種 (Cu<sup>2+</sup>イオン)の濃度である.



Fig.1 X ray diffraction (a) and optical absorption (b) spectra of  $Cu^{2+}$ -doped  $20Na_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$  glass after heating in H<sub>2</sub> gas at 500°C for 15 h. Optical absorption spectrum of glass before heating is also shown as black line.



**Fig.2** Photographs of cross section of Cu<sup>2+</sup>-doped 20Na<sub>2</sub>O·10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·70SiO<sub>2</sub> glass heated in H<sub>2</sub> gas at 500°C for 25 h. Dependence of thickness of reduced layers on the heating period in H<sub>2</sub> gas.

図2の直線に上式を入れて $K \ge D$ を求めると,400,500, 600℃における $K \ge D$ の値はそれぞれ, $K=7.8 \times 10^{-18}$ , 2.2×10<sup>-17</sup>,1.2×10<sup>-16</sup> mol/(m·sec·Pa), $D=3.1 \times 10^{-16}$ , 1.8×10<sup>-15</sup>,4.5×10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/sec となった.Tarnishing model による計算は反応境界がシャープで明瞭な色変化として 識別できる物質に対して有効で,鉄,ニッケル、マンガ ン徴粒子の析出現象について同様の方法で解析されてい る<sup>16-22)</sup>.

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率(空隙のサイズ や方向性なども重要であるが)で決まるとしてよく、単 純にはSiO4四面体のネットワーク構造であるシリカガ ラスで最も大きく、Na<sup>+</sup>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イオンが導入されると、移動速 度は小さくなっていくと予想される. 組成の異なるガラ スで同様の実験を行い、600℃での拡散係数をガラスの 空隙率に対してプロットしたのが図3である. 空隙率は 構成イオンのサイズ(イオン半径で, Si<sup>4+</sup>: 0.04 nm, Al<sup>3+</sup>: 0.053 nm, Na<sup>+</sup>: 0.116 nm, O<sup>2-</sup>: 0.121 nm) とガラ スの密度から求めた. 例えば20Na<sub>2</sub>O・10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub> ガラスでは0.616となる(CuOの含有量は少なく計算に は入れていない). 図3には, 前報<sup>14)</sup>で求めたMnOドー プガラスやLi<sub>2</sub>Oを用いて作製したガラスの値も示して ある. 両者の間にはよい相関のあることが分かる. Cu<sup>2+</sup> やMn<sup>4+</sup>イオンはそれぞれCuとMn<sup>2+</sup>イオンに還元され るだけで、後述するようなガラス構造に変化が起こらな



Fig. 3 Relationship between the apparent diffusion coefficients of  $H_2$  gas, obtained at 600°C, and openness of glass structure. C(xNyA) denotes CuO-doped xNa<sub>2</sub>O·yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·70SiO<sub>2</sub> glasses and M(xN(or L)yA) denotes MnO-doped xNa(or Li)<sub>2</sub>O·yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(100-x-y)SiO<sub>2</sub> glasses<sup>25)</sup>. The closed black circle is determined from the formation of OH bonds for Cu<sup>2+</sup>-doped 10Na<sub>2</sub>O·20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·70SiO<sub>2</sub> glass.

い場合には、水素の移動はガラス構造の空隙率で決まる と考えてよい.

次に10Na<sub>2</sub>O・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガラスについても同 様の実験を行ったところ、上とは全く異なった結果に なった. 図4は水素中で500℃、1時間加熱したものの 結果である.金属銅の析出とSPRシグナルの観測は同じ であったが、その析出はガラスの中ではなく、ガラスの



Fig. 4 X ray diffraction (a) and optical absorption (b) spectra of  $Cu^{2+}$ -doped  $10Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$  glass heated in H<sub>2</sub> gas at 500°C for 1 h. (c): Photographs of cross section of the same glass. In (b), optical absorption spectrum of glass before heating is also shown as black line.

表面に膜を形成していた. XRDスペクトルには, 20Na<sub>2</sub>O・ 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub> ガラスの場合にみられた非晶質による ハローパターンが認められなかった. これは10µm程度 の厚い金属銅によって, それより内側にあるガラス相の 検出ができていないことによる.水素中での加熱で, こ れほど多くの金属銅がガラス表面に析出してくる現象の 報告例はなく, 今回の研究で初めて見出されたものであ る. このような現象の解明のために, ガラス組成を変え たものについて調査したところ, 金属銅がガラス表面に 形成されるのは, Al/Na比が1以上のものに限られるこ とが分かった.

### 3.2. 水素との反応によるNa<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラス 構造の変化

ガラス内にドープされたCu<sup>2+</sup>イオンの還元挙動は母 ガラスの組成の影響を強く受け、中でもAl/Na比=1を 境にして全く異なったものになることが分かった. Al/ Na比<1のものについての現象は多くのガラスにみられ るものと同じで、加熱によるガラス内での結晶成長とし ての速度論的解析が可能である。一方、Al/Na比>1の もので観測された銅皮膜の生成は初めて観測されたもの で、その原因を含めて詳しく調べることにした.先ず、 Cu<sup>2+</sup>イオン周りのガラス構造について考える. Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスは商業ガラスの基本的なものであ り、その構造は古くからよく調べられており、議論の対 象にもなっている. すなわち, Si<sup>4+</sup>イオンはSiO<sub>4</sub>四面体 となり、それを酸素で三次元・無秩序に連結して広がっ た網目構造を形成するのに対し, Na<sup>+</sup>イオンは網目構造 を切断するように結合する. そのためにNa<sub>2</sub>O量の増加 とともに、例えばガラスの粘度が低下し強度も低くな る. 一方, Al<sup>3+</sup>イオンはAlO<sub>4</sub>四面体となりSi<sup>4+</sup>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, AlO<sub>4</sub>四面体の負電荷はNa<sup>+</sup>イオンで補償 されるので<sup>23)</sup>, Na<sup>+</sup>イオンの存在にもかかわらず網目構 造が形成されAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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

上がっていく. このような構造の変化はAl<sup>3+</sup>とNa<sup>+</sup>イオ ンの量比で決まり、Al/Na比=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、Al/Na比が1より大きいガラスでの Al<sup>3+</sup>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<sup>24,25)</sup>.電荷補償となるNa<sup>+</sup>イオンが不足しているの でAlO<sub>4</sub>四面体を形成することはできず、AlO<sub>5</sub>やAlO<sub>6</sub> 多面体となって網目構造が切断されていくという考え方 と、過剰なAl<sup>3+</sup>イオンは依然としてAlO<sub>4</sub>四面体を形成 し、そこでの酸素イオンは3個のAl<sup>3+</sup>イオンと結合する というものとである. Cu<sup>2+</sup>イオンに関しては、Na<sup>+</sup>イオ ンのような電荷補償体としての役割はなく網目構造を切 断するように結合するだけであると考えられる.

Al/Na=1を境にした20Na<sub>2</sub>O・10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>(Al/ Na=0.5) と10Na<sub>2</sub>O・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub> (Al/Na=2) ガラ ス(いずれも1wt%のCuOをドープしてある)につい て、Si<sup>4+</sup>およびAl<sup>3+</sup>イオンの酸素イオンとの結合状態を 核磁気共鳴スペクトルから調べた. 図5に<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルを示す.シグナルの位置はSiO<sub>4</sub>四面体 の酸素イオンの架橋状態に依存し、-93~-98 ppm に検 出されるものはSiO<sub>4</sub>四面体で1個の酸素が非架橋になっ ているSi (Q<sup>3</sup>と表記される) に帰属されているが、本 系のように電荷補償体としてのNa<sup>+</sup>イオンとともにAl<sup>3+</sup> イオンをともなって架橋酸素になったSiO<sub>4</sub>四面体(Q<sup>4</sup> (1Al))のSiもQ<sup>3</sup>よりやや高磁場側にシグナルが検出さ れるとされている<sup>26)</sup>.図5を見ると、どちらのガラスと も非晶質特有の幅広いシグナルであるが、20Na<sub>2</sub>O・ 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガラスの方がやや幅が広く,-88 ppm と-95 ppmにピークをもつ2つのシグナルに分離でき た. ピーク位置と強度の比較から、それらは $Q^3 \ge Q^4$ (1Al) に帰属するのが妥当であろう.一方, 10Na<sub>2</sub>O・ 20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガラスのスペクトルは-97 ppm にピー クをもち,その形も対称的であったことから,Q<sup>3</sup>はな くSiO4四面体の全ての酸素は架橋酸素であると考えて よい.



**Fig.5** <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of Cu<sup>2+</sup>-doped 20Na<sub>2</sub>O  $\cdot$  10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\cdot$  70SiO<sub>2</sub> (**a**) and 10Na<sub>2</sub>O  $\cdot$  20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\cdot$  70SiO<sub>2</sub> (**b**) glasses before heating in H<sub>2</sub> gas. Black and red lines show the experiments and decomposed ones, respectively.

図 6 は<sup>27</sup>A1のMAS NMR および2次元 30MAS NMR スペクトルである.シングルパルスを使ったMAS NMR スペクトルからAl原子周りの情報が得られるのに対し、 3QMAS NMRスペクトルはより詳細な考察が可能にな る<sup>27-33)</sup>. 20Na<sub>2</sub>O · 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 70SiO<sub>2</sub> ガラスはAlO<sub>4</sub>四面 体のAI原子に帰属されている58 ppmにピークをもつ シャープなシグナルのみがみられたことから、このガラ スでは全てのAl<sup>3+</sup>イオンはAlO<sub>4</sub>四面体を形成している という考えを支持している. また2D3QMAS NMRスペ クトルにおいてもシグナルは一つで、かつ非晶質に特徴 的にみられるCS軸に広がったスペクトルであることか らも、AlO<sub>4</sub>四面体形成のみであると考えてよい、一方、 10Na<sub>2</sub>O・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガラスのスペクトルは複雑 である. MAS NMRスペクトルは58 ppmにみられる ピークに加えて高磁場側に広がったもので、57,47およ び28 ppmにピークをもつ3つのシグナルに分離すこと ができた. 28 ppmのピークはAlO5五面体に帰属される もので、2D3QMAS NMRスペクトルにおいても独立し たシグナルとして明瞭に認められることから、このガラ スでは、AlO<sub>4</sub>四面体に加えてAlO<sub>5</sub>五面体が存在してい ると考えてよい. 一方, 47 ppmのシグナルは2D3QMAS NMRスペクトルではAlO<sub>4</sub>四面体の範疇にあるが、シグ ナルの広がりはQIS軸に伸びていることから、AlO4四 面体のAl-O結合に大きなばらつきがあるものと考えら れる.

この2つのガラスについて水素ガス雰囲気下での加熱 前後のNMRスペクトルを比べたが、いずれのガラスに おいてもスペクトルに違いは見られなかった. ガラスか ら結晶が析出する現象は構成イオンの切断・再結合など を通して安定な結晶構造に変化するもので,通常,ガラ ス転移温度近辺かそれより高い温度での加熱が必要であ る. それに対し, 10Na<sub>2</sub>O・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガラスで 銅が表面に膜を作る温度は最低250℃以上で,このガラ スのガラス転移温度(765℃)よりかなり低いものでよ かったことから結晶化に伴う化学結合や構造に変化が起 こっていないと考えてよい.

金属銅がガラス表面に現れたガラスでの特徴的な変化 は、金属銅の析出と同時にガラス中にOH基が生成され ることであった. 図7は10Na<sub>2</sub>O・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガ ラスの水素中での加熱前後のFT-IRと<sup>1</sup>H MAS NMRス ペクトルである.FT-IRスペクトルには加熱が進むとと もに3600~2600cm<sup>-1</sup>の範囲での吸収強度が増加してい ることが分かる. ちなみに, 20Na<sub>2</sub>O・10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub> ガラスでは、水素中、600℃で長時間加熱してもこのよ うな変化がみられなかった. FT-IRスペクトルのこの領 域での吸収はOH基によるものであり、幅広い吸収帯は 水素結合しているOHの水素結合力の多様性を反映して いることによる.本系ガラスでの水素結合の相手として Si-OとAl-Oが考えられ、それらへの水素結合力の違い を考慮してFT-IRスペクトルの波形分離を試みたが、両 者の水素結合力の差が大きくないためか充分に信頼性の ある分離はできなかった.一方,<sup>1</sup>H MAS NMR スペク トル(図7(b))には明瞭に2本のシグナルが分離して観 測できている.ケミカルシフトと結合種との対応から,



**Fig.6** <sup>27</sup>Al MAS (top) and 2D <sup>27</sup>Al 3Q MAS NMR (down) spectra of  $Cu^{2+}$ -doped  $20Na_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$ (a) and  $10Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$  (b) glasses before heating in H<sub>2</sub> gas.



**Fig.7** (a); FT-IR spectra of  $Cu^{2+}$ -doped  $10Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$  glasses before and after heating in  $H_2$  gas at 500°C for various periods. (b); <sup>1</sup>H MAS NMR spectra of the same glasses before (dotted line) and after heating (red line) heating in  $H_2$  gas at 600 °C for 1 h. The <sup>1</sup>H MAS NMR spectra were normalized by the peak intensity at ~4 ppm for the sample before heating in  $H_2$  gas.

4 ppmと1 ppmのシグナルはそれぞれSiOHとAlOHの 水素に帰属されているので、OH基の生成を検討するの に都合はよい.水素雰囲気下で加熱した後には、2本の シグナルのうち、1 ppmのシグナル強度が4 ppmのそれ に比較して大きくなっていることから、水素との反応で AlOHが生成したと考えられる.このことを確かめるた めに、H-SiおよびH-Al CP MAS NMR スペクトルの測 定を行った.図8に結果を<sup>29</sup>Siおよび<sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルとともに示す.H-Si CP MASシグナルは検 出されていないのに対し.明瞭なH-Al CP MASシグナ ルは検出されている.以上の結果から、水素雰囲気下で 加熱したときの反応は、Al-O<sup>-</sup>に配位しているCu<sup>2+</sup>イオ ンが還元され、それに伴ってAlOHが生成すると考えて よいであろう.

 $Cu^{2+} \cdots (O-Al)_2 + H_2 = Cu + (AlOH)_2$ 

生成した金属銅: CuはAlOHと電荷的な結合関係はな く自由に動くことができるので、ガラス表面に出て膜を 形成すると予測できる.金属銅の動きを直接には観測で きないので、表面に析出した後のガラスの構造を調べる ことにした.すなわち,水素中で十分に長時間加熱し て、すべてのCu<sup>2+</sup>イオンを金属銅として表面に析出さ せた後、ガラスを希硝酸水に浸漬して表面の金属銅を取 り除いた.その状態でのガラスを電子顕微鏡で観察した ところ、加熱前の均一なガラス構造ではなく、数nm オーダーの2相のガラスが絡み合って存在しているよう にみえた.このような構造の存在はx線小角散乱測定か らも明瞭になっており、絡み合い構造の境界を銅原子が 移動していくとすることの論証になっていると考えてい る.

10Na<sub>2</sub>O・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガラスへの水素の拡散と 反応の速度について検討は生成するOH濃度や表面に積 層する銅の量の時間依存性から検討することができる. 結果の一例を図9の挿入図に示す.OHと銅の量はそれ ぞれ,FT-IRスペクトルのOHバンドの吸収強度と可視 吸収スペクトルの表面プラズモン共鳴シグナル強度とし た.表面に積層する銅の量の時間変化については,水素 との反応で銅が生成するのと表面にまで移動する速度の 重なりであるが,その変化はOHバンドの吸収強度の変 化,即ち還元で生成するOH濃度の変化と同じであるこ



Fig. 8 <sup>29</sup>Si (a) and <sup>27</sup>Al (b) -MAS (black lines) and -CPMAS (red lines) NMR spectra of Cu<sup>2+</sup>-doped 10Na<sub>2</sub>O·20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·70SiO<sub>2</sub> glasses after heating in H<sub>2</sub> gas at 600°C for 1 h.



Fig.9 Dependence of integrated intensities of OH band on heating period in  $H_2$  gas for  $Cu^{2+}$ -doped  $10Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$  glasses. The inset shows the dependence of intensities of optical absorption at 580 nm wavelength (red circles) and OH band (blue triangles) on heating period in  $H_2$  gas.

とから、実験値は水素の拡散に基づいた変化を示してい ると考えてよい.只、表面の銅の濃度が高くなると、測 定のための入射光が銅の膜で反射されるために、吸光度 を精度よく測定することができなくなる.図で10時間 を越えてのデータのないのがそのためである.一方、 OH量の測定にはそのような制約がないので、長時間加 熱した試料の測定でも正確な値を得ることができる.本 実験では、FT-IRスペクトルのOH濃度のデータで解析 することにした.図9は幾つかの温度で加熱したものの OHバンドの吸収強度を加熱時間の平方根でプロットし たものである.両者の間に直線関係が認められ、今回の 反応も、基本的には水素の拡散速度がCu<sup>2+</sup>イオンの還

元から析出までを決定していると考えてよい. 図9で、 700℃での実験で10時間より長く加熱するとOH濃度が 飽和してくるのは、反応が試料の中心部分にまで進んだ ことを示しているのであろう. それぞれの温度での直線 部分の傾きから算出した拡散係数は,400,500,600お よび700°C で  $2.2 \times 10^{-13}$ ,  $9.7 \times 10^{-13}$ ,  $2.7 \times 10^{-12}$ ,  $4.4 \times 10^{-12}$ 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/secと求まった. このガラスにおいても水素が ガラス構造の空隙を移動していくことによるとする と、図3で求めた関係で示されることが予測される. 10Na<sub>2</sub>O・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>ガラスの空隙率は0.635であ り、この値から拡散係数を外挿すると、~1×10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/ secとなる. 実験で得られた値は2.7×10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/secで, 予測値より1桁以上高い値である. 拡散してきた水素と の反応でAIOH基が生成して銅原子の移動経路ができる ことで、水素の拡散が促進されることによると考えられ る.

### 3.3. ガラス表面での銅ナノ粒子形成とそのセンサー 応用

以上のようにCu<sup>2+</sup>イオンをドープしたNa<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスを水素雰囲気下で加熱すると金属銅が析出 するが、その挙動は母材となるガラス組成の影響を強く 受けて異なることが分かった。ガラス組成がAl/Na比 <1にあるガラスにおいて析出した銅ナノ粒子はガラス に閉じ込められた状態であり、量子閉じ込めによる光学 非線形効果が現れるので非線形素子としての応用が期待 できる。一方、Al/Na比>1領域では、還元された銅原 子がガラス表面に移動し膜として露出しているので、前 者とは異なった応用の可能性がある。そのことを追求す るために水素雰囲気下での加熱条件を変えて処理し析出 する銅の形態を調査した。結果の一例として、表面の SEM像を図10に示す。300℃での加熱したもので約35 nmの大きさの粒子がガラス表面に一様に分布していた。



Fig. 10 SEM images of surfaces of 1 wt% CuO-doped  $10Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$  glasses heated in H<sub>2</sub> gas at 300°C for 30 min and histogram of the particle size of Cu nanoparticles.

加熱する温度を上げたり時間を長くすることで,ナノ粒 子のサイズが大きくなるが,特徴的なことは,一様な大 きさの粒子が凝集することなくガラス表面に一様に分布 していることである.

ナノ粒子は通常,溶液中での化学反応で合成されてい る.サイズを揃えるのはそれ程難しいことではないが、 溶液中では粒子が集まりやすく、分散させるには分散剤 を調合する必要がある。また分散液にしたとしても基板 に展開する段階で凝集する傾向があり、基板に均一に分 散したナノ粒子を得るのは容易ではない.それに対し今 回の方法は、銅イオンを含んだガラスを水素雰囲気下で 加熱するだけで、ナノ粒子が透明なガラス基板上に形成 するというもので、ナノ粒子の応用面からも魅力ある方 法と言えよう. 更に得られた銅ナノ粒子の基板への接着 力はそれ程高くないので、ナイフなどで削ぎ落すことが できるし希硝酸液などに浸漬するだけでも簡単に取り除 くことができる. その後, 水素中で加熱すれば再度銅ナ ノ粒子を析出させることができる。1 mm 程度の厚みの ガラス片であれば、数十回程度繰り返し作成することが できることを確認した.

透明なガラス基板上に析出した銅ナノ粒子のSPRシ グナル波長は、ナノ粒子の周りの屈折率の変化に依存し て変化するので、SPRシグナル波長を測定することでナ ノ粒子に吸着した検体をセンシングすることが可能にな る.また、SPR特性を利用したラマン強度増強効果を利 用することで極微量の検体を同定することも可能とな る.このようなセンサー応用として、金や白金などのナ ノ粒子の利用が検討されているが、それらに比べ銅ナノ 粒子が利用されることになれば、資源・価格の上で優位 になると期待できる.

#### 4.まとめ

 $Cu^{2+}$   $/ 1 + 2 \sim k - 2 \sim k \sim Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 = M = Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 = Na_2O_3 - SiO_2 = Na_2O_2 = Na_2$ 水素との反応を調べたところ、Cu<sup>2+</sup>イオンが還元され銅 ナノ粒子が析出するが、その析出状態はガラス組成、と りわけAl/Na量比の影響を強く受けることが分かった. 即ちAl/Na<1の組成のガラスでは、銅ナノ粒子がガラ ス内に留まって成長するのに対し、Al/Na>1のガラス では、還元された銅原子がガラス表面にまで移動し、そ こでナノ粒子として成長析出することを見出した.特に 後者の反応では、Cu<sup>2+</sup>イオンの還元と同時にAlOH基の 生成していることを確認した. AIOH基の生成によって 銅原子がガラス構造との結合から開放され、表面に移動 し易くなるとともに、水素の拡散速度も速くなると考え られた. ガラス表面に析出した銅ナノ粒子は、サイズが よく揃い、粒子が凝集することなくガラス基板に均一に 分布していることから,ナノ粒子のSPR特性を応用した センサーへの応用が期待できた.

#### 謝 辞

本報告はJ. Phys. Chem. B, 122 (2018) 1315-1322 に発 表した内容<sup>34)</sup>を中心にまとめたものである. 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.ガラス溶融と SEM 観察については (株)豊田中央研究所の水野真太郎博士 と松岡世里子氏の協力を得ました.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 and 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) M. Nogami, V. X. Quang, T. Nonaka, T. Shimizu, S. Ohki and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids*, **105** (2017) 54.
- J. Crank, *The Mathematics of Diffusion, 2nd edition*, Clarendon Press, Oxford, (1979) pp. 326-351.
- J. E. Shelby and J. Vitko Jr., J. Non-Cryst. Solids, 53 (1982) 155.
- C. Estournes, N. Cornu and J. L. Guille, *J. Non-Cryst. Solids*, **170** (1994) 287.
- 18) W. D. Johnston and A. J. Chelko, J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 295.
- 19) J. E. Shelby, J Appl. Phys. 51 (1980) 2589.
- 20) J. E. Shelby, J. Vitko Jr., J. Non-Cryst. Solids, 45 (1981) 83.
- M. M. Smedskjaer, Y. Z. Yue, J. Deubener, H. P. Gunnlaugsson and S. Morup, J. Non-Cryst. Solids, 356 (2010) 290.
- M. M. Smedskjaer, J. Wang and Y. Z. Yue, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6614.
- 23) N. J. Kreidl, Glass, Science and Technology, Vol. 1, Edited by D. R. Uhlmann. N. J. Kreidl, N. J. Academic Press, NY, 1983, p. 105.

- 24) E. D. Lacy, Phys. Chem. Glasses, 4 (1963) 234.
- M. Schmucker and H. Schneider, J. Non-Cryst. Solids, 311 (2002) 211.
- H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids, 127 (1991) 53.
- S. Risbud, R. G. Kirkpatrick, A. Taglialavore and B. Montez, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) C10.
- 28) R. K. Sato, P. F. McMillan, P. Dennison and R. Dupree, J. Phys. Chem. 95 (1991) 4483.
- M. Schmucker, K. J. D. MacKenzie, H. Schneider and R. Meinhold, J. Non-Cryst. Solids, 217 (1997) 99.

- A. Jaworski, B. Stevensson, B. Pahari, K. Okhotnikov and M. Eden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 15866.
- P. Florian, E. Veron, T. F. G. Green, J. R. Yatesw and D. Massiot, *Chem. Mater.* 224 (2012) 4068.
- 32) S. K. Lee and J. F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 4091.
- M. Eden, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 86 (2015) 237.
- 34) M. Nogami, V. X. Quang, S. Ohki, K. Deguchi and T. Shimizu, J. Phys. Chem. B, 122, (2018) 1315.

## 無機有機複合超格子熱電変換材料の化学創製

仁\* 河 若 本 邦 Ħ

> **Chemical Synthesis of Inorganic/Organic Hybrid-Superlattice Thermoelectrics**



鳴\*\*



研究員

Kunihito KOUMOTO\* and Ruoming TIAN\*\*

Inorganic/organic hybridization based on 2D nanomaterials is a promising strategy for constructing high-performance thermoelectric materials that can be applied to wearable energy harvesting in the future IoT society. We have discovered that TiS2-based intercalation complexes with 2D superlattice structures demonstrate high thermoelectric performance below 100°C as well as mechanical flexibility comparable to certain plastics. A new inexpensive "LESA" process was developed to produce large-area films by a liquid solution-based approach, and a prototype thin-film TE module consisted of n-type TiS<sub>2</sub>/ organics intercalation complex (IC) and p-type PEDOT: PSS polymer conductor generated a high power density of 2.5 Wm<sup>-2</sup> at a temperature gradient of 70K, which hit a new record among the organic-based flexible thermoelectric devices. However, the TiS2-based IC films synthesized in LESA process usually possess higher carrier concentration than the optimum value, so that the carrier concentration must be controlled (reduced in general) to extract the best performance, especially high power factor. Accordingly, we have just recently succeeded in controlling the carrier concentration through de-intercalation of organics by post-annealing and achieved a remarkably high power factor, PF = 904 $\mu$ Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> at 300 K (*ZT*~0.24).

### 1. はじめに

再生可能エネルギー,取り分け太陽熱や低温排熱の利 用を将来拡大していくためには、室温~100℃程度の低 温域で従来材料を超える性能と信頼性を備えた安価な熱 電変換材料の開発が不可欠である.しかし、低温域で ZT ( $S^2 \sigma T / \kappa$ ; Sゼーベック係数,  $\sigma$ 導電率, T絶対温度,  $\kappa$ 熱伝導率)が高くかつ安定性・信頼性の高い無機・金属 系材料を現状の延長線上で開発するのは、大変困難であ る. 今必要なのは、これまでにない新しい発想と戦略で 挑戦する新材料創製である.

最近10年の間に、有機系導電性ポリマーが室温付近 の温度域で比較的高い熱電性能を示す材料として登場 してきた. PEDOT-PSSをはじめ,いくつかの導電性 ポリマーやナノカーボン等との複合材料の熱電性能が 着実に上がってきている<sup>1)</sup>. 有機熱電変換材料の合成プ ロセスは簡便かつ安価であるのに加えて,通常合成さ れる厚膜シートはしなやかで柔軟なため、ウェアラブ ルデバイスや湾曲面への適用等、無機・金属系材料が

名古屋大学名誉教授, 工学博士

不得意とする新しい熱電応用を拓くことが期待される ようになった.

我々は、単一の無機系材料において導電率・熱起電 力・熱伝導率を同時に制御して高ZTを低温域で実現す るのは困難であるとの経験的認識に立って、層状構造を 持つ遷移金属二硫化物と有機系ルイス塩基を組み合わせ た無機有機ハイブリッド材料系で高ZT・高PF材料を創 製することを目指している.本稿では、無機・有機の単 なるコンポジットではなく、無機層間に有機分子をイン ターカレートすることによって原子・分子レベルでハイ ブリッド化した二次元複合超格子を構築し、双方のシナ ジー効果によって高ZT・高PFを実現するというナノブ ロックインテグレーション戦略を紹介し、この戦略によ り見出された無機有機複合超格子材料について概説す る. さらに、フレキシブル熱電素子として、IoT端末電 源等を始め様々なエナジーハーベスティングへ応用する 研究の動向にも言及する.

### 2. 低次元ナノ構造熱電変換材料

### 2.1. 遷移金属ニカルコゲナイド (TMDC)

MX<sub>2</sub> (M:3d~5d遷移金属, X:S, Se, Te) で表記さ れる遷移金属二カルコゲナイド (TMDC; Transition Metal Dichalcogenide) は、M原子層が2枚のX原子層

<sup>2018</sup>年2月5日 受理

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所フェロー

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

<sup>\*\*</sup>豊田理化学研究所研究員

でサンドイッチされたMX<sub>2</sub>層がファンデルワールス結 合で積層した層状構造を取る.Mによって電子構造が異 なり,絶縁体から半導体,半金属,金属,超伝導体まで 多様な物質群を構成する<sup>2)</sup>.

TMDCが科学の世界で注目を浴びるようになった発 端は、1969年前後にピリジン分子をTaS<sub>2</sub>の層間に挿入 したインターカレーション錯体(Intercalation complex; 以後ICCと略す)で超伝導が発見されたときに遡る<sup>3)</sup>. これを契機にTaS<sub>2</sub>以外のTMDC-ICCが欧米を中心に精 力的に研究されるようになり、1986年に酸化物超伝導 体が発見されるまで固体物性分野最大の話題の一つに なった<sup>4)</sup>. しかし、多くの研究者の努力にもかかわらず、 TaとNbのカルコゲン化物だけが超伝導を示し、しかも  $T_c$ が4~5K程度に留まることから、超伝導体としての 応用には繋がらなかった.一方、一連のTMDC研究の 中から、二硫化チタンTiS<sub>2</sub>がリチウムイオン電池の正極 材料になり得ることが副産物的に見出され、超伝導ブー ムの栄枯盛衰に影響されることなく全固体電池への応用 研究が続けられた<sup>5)</sup>.

時代は下って20世紀から21世紀に突入する前後に, 科学技術分野でいくつかのブレークスルーがあった. そ の中の一つに,フラーレンとカーボンナノチューブに続 くグラフェンの発見がある<sup>6)</sup>.グラフェンは炭素原子が2 次元に規則配列した物質で,電子構造が3次元結晶と大 きく異なるため,グラファイトには見られない特異な性 質を示す.粘着テープでグラファイト結晶を機械的に剥 離する操作を繰り返すことによって,炭素原子網面の単 層であるグラフェンが得られることをGeimらが最初に 示し,2010年ノーベル物理学賞に輝いたのは記憶に新 しい. この大発見に触発されて,層状構造結晶を剥離し て単層化する研究が最近10~15年の間に盛んに行われ るようになり<sup>7)</sup>,2次元性を利用したナノ構造材料・デバ イス化応用に向けた研究が世界で活発に行われるように なった.

グラフェンに加えて、その後合成できるようになった 黒リン (black phosphorus), 窒化ホウ素 (h-BN), 各種 金属酸化物, そしてTMDCなどのモノレーヤーないし ナノシートが, いわゆる2次元ナノ物質・材料 (2D nanomaterials) の範疇に入る<sup>8)</sup>. TMDCに関して言えば、モ ノレーヤーが生み出す特有の性質をフレキシブルエレク ロニクス, 薄膜トランジスタ, 光検知器, オプトエレク トロニクス, 電子触媒, ガスセンサなどへ応用する研究 が世界中で盛んに行われている<sup>9)</sup>. また, これらの2次 元ナノ物質を2種類組み合わせて交互積層した薄膜は、 フェレ結晶 (ferecrystal)<sup>10)</sup>あるいはファンデルワールス ヘテロ構造 (van der Waals heterostructure)<sup>11)</sup>と呼ばれ る新しい物質・材料群として,新機能発現に向けた研究が 進められている. 一方, TMDCを熱電変換材料へ応用す る研究も着実に進展してきており、今後の研究展開に よっては有望な材料に育っていく可能性がある.

#### 2.2. 熱電変換材料へ向けた研究

我々が知る限り, TMDCの熱電変換材料としての可 能性を示したのは、今井らのTiS2に関する報告が最初で あった<sup>12)</sup>.単結晶の室温ZTが0.16と高いことが示され たが, パワーファクター ( $PF=S^2\sigma$ ) はビスマステルル 並みに高いものの熱伝導率κが高いため、低ZTに甘んじ ていることが指摘された. そこで我々は、高PFを維持 したまま熱伝導率を低減して高ZT化するため、TiS2の 層間にSnSやBiSを挿入してできるミスフィット層状硫 化物に着目した. こうして組成・構造を複雑にすること で大幅に格子熱伝導率を低下させることに成功したが, キャリア濃度の制御が上手く行かないため、大幅な性能 向上には至らなかった<sup>13)</sup>. また, GuilmeauらはTiS<sub>2</sub>層 間にCuなどの金属をインターカレートして、ZT~ 0.5@700 Kまで向上させることに成功した<sup>14)</sup>.しかし、 いずれの場合も室温ZTはTiS2単結晶を上回ることがで きなかった. その後, 我々は層間に有機分子をインター カレートしたインターカレーション錯体がTiS2単結晶を 凌駕するZTを示すことを見出した.これについては、4 節で詳述する.

一方,  $MX_2$  (M=Mo, W; X=S, Se) については, ナ ノシートの積層数が変化した際のバンド構造の変化と, それに伴う熱電性能の変化が第1原理計算によって明ら かにされた<sup>15)</sup>. それによると、パワーファクター (PF) はMX, レーヤー数が概ね1~3(1L~3L)で最高値を示 し、300 Kにおいて~0.3 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>に達する.また、格子 熱伝導率(計算値は19~83 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, 実測値は1L-MoS<sub>2</sub> で34.5, fewL-MoS<sub>2</sub>で52 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)<sup>16)</sup>は高いが, MoS<sub>2</sub> の実測値を仮定して求めたZTは、p-typeで0.5~1.15  $(2LMoS_2)$ , n-typeで1~2.39  $(2LMoSe_2)$ と, 極めて高 い値を示した. さらに, Tangらのグループは, MoS<sub>2</sub>ナ ノリボンの室温ZTを最大3.4 (p型), 2.5 (n型) まで最適 化できることを、やはり第1原理計算によって示した<sup>17)</sup>. しかし、文献に報告されたZTの実験値は何桁も低く、 例えば純MoS2結晶で高ZTを実現するのは困難といえ る. 実際, MoS2結晶粒子を液相剥離した後に再スタック して合成したフレキシブル薄膜について最近報告された 室温*ZT*は0.01に留まっている<sup>18)</sup>. また以前, Kanatzidis らはMoS2層間にポリピロールをインターカレートした ナノコンポジット (ランダム配向多結晶体)の作製に成 功したが、熱電特性は極めて低く熱電材料への応用には 適さないことが示唆された<sup>19)</sup>. しかしながら, これまで に実験で合成された試料は、理想的なナノシートやナノ リボンからはほど遠い構造を持っているために低ZTを示 すと思われ、材料の品質を高めていけばZTを上げる余地 は十分残されていると考えられる. この意味で, Tangら

の高い理論予測値は達成可能な極限値と理解すべきで, 今後この目標値達成に向けた材料研究が待たれる.

Johnsonらは<sup>20)</sup>,積層構造が極端に乱れたWSe<sub>2</sub>薄膜 が,膜と垂直方向に10<sup>-2</sup>W/mKオーダーの極めて低い 熱伝導率を示すことを見出し,熱電変換材料への応用が 期待された.その後さまざまな組成のミスフィット層状 カルコゲナイドやフェレ結晶薄膜を検討したが,いずれ も電子物性の制御(特に高導電化)が上手く行かず,高 ZTの実現には未だ至っていない<sup>21)</sup>.しかし,この場合も キャリア濃度の制御や異種材料とのハイブリッド化へ広 げていくことによって,新しい高ZT材料の創製に繋が る可能性を秘めている.

TMDCではないが、*ZT*=2.6@923Kと高温で高性能を 示すことが知られているSnSeも2D層状構造を持つ<sup>22)</sup>. 最近の研究によると<sup>23)</sup>, SnSe結晶を層間剝離してでき るSnSeナノシートとPEDOT:PSSとのコンポジットが 室温で*PF*=380 $\mu$ W/mK<sup>2</sup>という高い値を示した.最初の 試みとしては比較的高い*PF*が得られているので、SnSe ナノシート自体の高性能化とともにコンポジットの最適 ナノ・マイクロ構造の設計・制御を行うことによって、 さらに高性能化が可能になるであろう.

さらにごく最近,2D層状構造を持つ金属窒化ハロゲン化物MNX(M=Ti,Zr,Hf;X=Cl,Br,I)が有望な熱

電変換材料になる可能性が指摘された<sup>24)</sup>. MNX 層間の 結合はグラファイトよりも弱いヴァンデルワールス結合 のため層間剝離する可能性があり,剥離してできる単層 の電子系のみのZT<sub>e</sub>は1以上になると計算されている. この物質は,山中らによってT<sub>e</sub>~25 K程度の超伝導体 になることが発見されたものであるが<sup>25)</sup>,新たに熱電変 換材料として有望であることが分かったことは大変意義 深い. 今後,有機化合物とのハイブリッド化によって高 性能化を図る研究が行われることを期待する.

### 3. ナノブロックインテグレーション戦略

熱電変換材料の性能は性能指数Z(=S<sup>2</sup>σ/κ)の大小で 決まる.そのため、大S、高σ、低κを同時に満たす材料 が性能の高い熱電変換材料になる.しかし、上記3つの 物性は互いにトレードオフの関係にあるため、単一の結 晶場ないし固体場においてこれらを同時に制御するのは 極めて難しい.そこで我々は、一つの固体内に存在する 異なる組成と構造を持った複数種類のナノメートルオー ダーの構造単位(ナノブロック)内で、電子輸送と熱輸 送を別々に制御することによって高ZT化を図るという ナノブロックインテグレーション戦略を提案した<sup>26)</sup>.

この戦略に基づいて開発されてきた熱電変換材料の例 を図1に示す.基本となるナノブロックであるTMDC



図1 ナノブロックインテグレーションによる二次元超格子の構築 — 熱電変換材料への応用例. [ ] 内は文献番号.

モノレーヤーや酸化物ナノシートの無機ナノブロックと 金属化合物の無機ナノブロックを交互積層してできる無 機/無機二次元超格子として、SrTiO<sub>3</sub>/Nb-SrTiO<sub>3</sub>人工 超格子<sup>27)</sup>,層状コバルト酸化物(Na<sub>4</sub>CoO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 系)<sup>28)</sup>,(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(Cu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)層状結晶<sup>29)</sup>、ミスフィット層状 カルコゲナイド<sup>30)</sup>、フェレ結晶<sup>21)</sup>等が挙げられる。一方、 無機ナノブロックと有機分子ナノブロックを交互積層し てできる無機有機複合超格子としては、TiS<sub>2</sub> (organics) 系ICC<sup>31)</sup>やZnO/organics人工超格子<sup>32)</sup>などがある。

これらはいずれも、異相界面の導入によるフォノン散 乱の助長効果が低熱伝導化に役立っている点で共通して いる。特定のナノブロック内の電子やフォノンが量子閉 じ込め効果を受けて、熱起電力の飛躍的な増加や格子熱 伝導率の低減が高ZT化に繋がっているケースもある。 また、ナノブロック間に誘起される種々の相互作用、例 えば電荷移動や誘電遮蔽効果などによって電子輸送が影 響を受けたり、フォノン一電気双極子相互作用によって フォノンの平均自由行程が影響を受けるなど、単一固体 場では見られない効果によってZTが左右される場合も 多い. さらに、ナノブロック個々の力学的な性質は材料 全体の機械特性に反映されるが、例えば硬いブロックと 軟らかいブロックを組み合わせることにより、フレキシ ブルな材料を作ることもできる<sup>33</sup>.

したがって、熱電特性が比較的高くて硬い無機ナノブ ロックと、熱電特性は低いが軟らかい有機ナノブロック とを交互積層して超格子構造を作れば、熱電性能が高く てしかもフレキシブルな材料ができる。実際、Karppinen らは、ALD/MLD (atomic layer deposition/molecular layer deposition) 法を用いて作製したZnO/有機分子(ヒド ロキノン等)の超格子薄膜がフレキシブル熱電素子にな ることを実証している<sup>32)</sup>.一方、上記のナノブロックイ ンテグレーション戦略をTMDCの一つであるTiS<sub>2</sub>に適 用してフレキシブル熱電素子を実現したのが、実は我々 が見出したインターカレーション錯体すなわちTiS<sub>2</sub>系無 機有機複合超格子であった<sup>31)</sup>.

## 4. 室温高*ZT*材料の創製

### 4.1. TiS₂系無機有機複合超格子

TiS<sub>2</sub>系無機有機複合超格子は、初めに小さなTiS<sub>2</sub>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.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.したがって、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<sup>34)</sup>.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TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>x</sub>(DMSO)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>を合成し、 室温ZT~0.21、100℃でZT~0.28を達成することができ た<sup>31)</sup>.

しかし,これはこれで世界初の成果として評価される のであるが,この時点ではキャリア濃度が高すぎて最高 性能を発揮したとは言えない状況にあった.すなわち, ルイス塩基(電子供与体)であるHAをインターカレー トしたため,元の純TiS<sub>2</sub>結晶に比べて極度に高いキャリ ア濃度をもつICCに変化し,ゼーベック係数の大きな低 下を招いたためZTも期待値より低かったのである.し たがって,さらにZTを上げるためにはキャリア濃度の 制御(この場合は低減)を行う必要がある.

#### 4.2. キャリア濃度制御による高 PF化・高 ZT化

TiS<sub>2</sub>のキャリア濃度増加はルイス塩基(HA等)のイ ンターカレーションに起因しているため、インターカ レーション時に流す電気量を減少することによって有機 カチオンの挿入量を減らせば、原理的にはキャリア濃度 を減らすことができる。また、いったんフルにインター カレーション(IC)した後に電流の向きを変えてやれ ば、挿入された有機カチオンがde-intercalation (De-IC)されてキャリア濃度を下げることが可能である。

図2に、印可電圧2VでHAをIC/De-ICサイクルした 時のXRDパターンの変化を示す.図から、時間の経過



図2 TiS<sub>2</sub>単結晶へのHA分子のIC/De-IC処理(印可電圧2V)に 伴うXRDパターンの変化; IC 30 minでインターカレーショ ン完了, De-ICによりHAの量が減少する.

とともにHAが挿入されてICC相であるTiS<sub>2</sub>(HA)<sub>x</sub> (DMSO)<sub>y</sub>と純TiS<sub>2</sub>の二相状態になり,30min経過後は ICC相のみの単相になってインターカレーションが完了 (Full-intercalation)することが分かる.さらに電圧(電 流)の向きを逆にして印可を続けると,ICC相が次第に 減っていくが,16min~20minを経過しても完全には 元の純TiS<sub>2</sub>には戻らず,ICC相の量もあまり変化しなく なる.

電圧2Vを30 min印可して得られたICC相をDe-IC し、その時間変化とともにキャリア濃度nとゼーベック 係数Sがどのように変化するかを見た結果が図3aであ る。約4 min~8 minまでnは減少、Sの絶対値(|S|) は 増加するが、その後はほぼ一定の値を保つことが分か る。16 min経過時点での値は $n=4.7 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>、S=-76 $\mu$ V/Kである。これらの値は、元のTiS<sub>2</sub>単結晶の $n=1.7 \times$  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>、 $S=-170 \mu$ V/Kに比べて高nかつ高|S|であり、 ドナーであるHAが完全に抜け切らないことを示唆して いる。さらに、印可電圧を上げてDe-ICした場合の16 min経過後のnとSの値を図3bに示す。印可電圧を上げ ると、HAの脱離を促進はするがその効果は小さく、4V 印可でも $n=3.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>、 $S=-98 \mu$ V/K程度に留まる。

以上, 電気化学的IC/De-ICによってキャリア濃度を ある程度は制御できるが, それには限界があることが結



図3 (a) De-IC時間変化に伴うキャリア濃度nとゼーベック係数S の変化.

(b) 印可電圧を変化した場合のDe-IC 16 min における n と S.

論付けられた. そこで、De-ICのための異なる方法とし て真空加熱処理法を試みた. すなわち, Full-intercalation によって作製した複合超格子を真空中で加熱処理して有 機カチオンを追い出し、カチオン濃度を減じることによ りキャリア濃度を減じる方法である<sup>35)</sup>. 電気化学的イン ターカレーションで得られる TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.19</sub>(DMSO)<sub>0.35</sub>を 真空中180℃で1h加熱するとTiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.025</sub>に変化して, キャリア濃度を $8.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-1</sup>から $4.0 \times 10^{20}$  cm<sup>-1</sup>に半 減することができ、室温ゼーベック係数が-70 µV/Kか ら-156 µV/Kに倍増する. 導電率はキャリア濃度の減少 のため700 S/cmから350 S/cmに減少するが、室温PF は343 µW/mK<sup>2</sup>から850 µW/mK<sup>2</sup>まで増加する. ただ し、真空加熱によって超格子構造が崩れTiS2相が析出し てICとTiS2の混合相になって熱伝導率が0.61 W/mKか ら1.3 W/mKに増加した. そのためZTはそれほど上が らず, 室温で0.2程度に留まった(図4). それでもZT の値は、これまで最高記録を持っていたTiS<sub>2</sub>(HA)<sub>x</sub> (DMSO)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>のZTと室温~100℃の範囲でほぼ同等 であることが分かる.

さらに、熱安定性(沸点)が異なる2種類の有機カチ オンをインターカレートしたのち、真空加熱することに よって熱的に不安定な有機カチオンを優先的に追い出 し、超格子構造を保ったままキャリア濃度を減じる方法 を試みた. すなわち, 沸点が~130℃のHAと熱安定性 がより高い(沸点>200℃)テトラブチルアンモニウム (TBA)<sub>0.016</sub>(HA)<sub>0.074</sub>(DMSO)<sub>0.079</sub>とし,180°Cで1h真空加 熱してTiS2(TBA)0.013(HA)0.019に変えた. その結果, キャ リア濃度は9.0×10<sup>20</sup> cm<sup>-1</sup>から4.8×10<sup>20</sup> cm<sup>-1</sup>にほぼ半 減, ゼーベック係数は-65 µV/Kから-142 µV/Kに倍 増, 導電率も250 S/cmから450 S/cmにほぼ倍増して, 室温*PF*は105µW/mK<sup>2</sup>から904µW/mK<sup>2</sup>まで約9倍増 加した. この値はフレキシブル熱電変換材料の中では極 めて高く,世界最高レベルに相当する.一方,基本的な 超格子構造は加熱処理後もほぼ維持されていたものの, 熱伝導率は1.15 W/mKにまでしか低下しなかったため, 最終的なZTは室温で0.24, 140℃で0.33に留まった (図5).とはいえ、フレキシブル熱電変換材料のZTと しては最高レベルの値であり、今回開発したキャリア濃 度制御法がZTを上げるために極めて有効であったこと を示す値であると言える.

この種の無機有機複合材料のキャリア濃度を制御する のは一般に大変難しいとされるが,我々が見出した上記 の方法は有用なヒントを与えるものである<sup>35)</sup>.今回得ら れた熱電性能(パワーファクター*PF*)をフレキシブル な有機系及びコンポジット材料の文献値と比較してみる と,現時点で図6のようになる.p,n型ともにカーボン ナノチューブ(CNT:SWNT,DWNT,MWNT)ないし



図4 (a) TiS<sub>2</sub>単結晶へのHA分子の電気化学的インターカレーションとその後の真空アニール処理による組成・構造変化,(b) TiS<sub>2</sub>単結晶, TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.19</sub>(DMSO)<sub>0.35</sub>, TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.25</sub>のXRDパターン,(c) TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.25</sub>のHAADF-STEM像,(d) TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.25</sub>の出力因子(PF)及 び(e) ZTの温度依存性;TiS<sub>2</sub>単結晶及びTiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.08</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.22</sub>(DMSO)<sub>0.03</sub>との比較を示す.



図5 (a) TiS<sub>2</sub>単結晶へのHA/TBA分子の電気化学的インターカレーションとその後の真空アニール処理による組成・構造変化, (b) TiS<sub>2</sub>単 結晶, TiS<sub>2</sub>(TBA)<sub>0.015</sub>(HA)<sub>0.074</sub>(DMSO)<sub>0.079</sub>, TiS<sub>2</sub>(TBA)<sub>0.013</sub>(HA)<sub>0.019</sub>のXRDパターン, (c) TiS<sub>2</sub>(TBA)<sub>0.013</sub>(HA)<sub>0.019</sub>のHAADF-STEM 像, (d) TiS<sub>2</sub>(TBA)<sub>0.025</sub>(HA)<sub>0.012</sub>, TiS<sub>2</sub>(TBA)<sub>0.013</sub>(HA)<sub>0.019</sub>の出力因子 (*PF*) 及び (e) *ZT*の温度依存性; TiS<sub>2</sub>単結晶及びTiS<sub>2</sub>(HA)<sub>0.08</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.22</sub> (DMSO)<sub>0.03</sub>との比較を示す.



図6 フレキシブル熱電変換材料の出力因子 (PF)の比較. []内は右に示す文献番号.

CNT/polymerコンポジット材料が最高レベルのPFを示 していて、将来有望のように見える、一方、我々の無機 有機複合超格子材料は, n型としては904μW/mK<sup>2</sup>とい う高いPFを示すものの、CNT系に比べると若干及ばな い.しかし、CNT系材料は熱伝導率が十分低減できて おらず、PFは高いもののZTが低いため、発電応用に供 する際に温度差が付きにくく高効率発電ができないとい う問題がある. また, CNTは高価であるため, 今すぐ 熱電変換材料へ応用するのは難しい、つまり、原料コス トの低減と熱伝導率の低減という2つの問題を今後解決 していかねばならない. これに対して, 無機有機複合超 格子材料は原料及び製造コストに大きな問題はないが, 大気中での安定性に問題があるため、耐環境性を上げね ばならないという課題がある.また、この材料はn型の みでp型パートナーを必要とする.いずれにしても、材 料開発・高性能化・低コスト化・高信頼化等を今後さら に進めて行かねばならない.

### フレキシブル熱電モジュールの 設計・シミュレーション

### 5.1. 大面積フィルム合成プロセスの開発とプロトタ イプ薄膜モジュールの作製

TiS<sub>2</sub>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を必要とする. 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しな ければならない. そこで我々は, 2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,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 イルを作ることができる所謂LESAプロセスを開発し た<sup>36, 37)</sup>.

先ず, TiS<sub>2</sub>単結晶粉末とヘキシルアミン(HA, 常温 では液体)を乳鉢に入れ, 窒素置換したドラフト内で粉 砕混合して機械的にHAをTiS<sub>2</sub>にインターカレートす る.液体が消滅して湿った固体粉末になったことを確認 した後, 粉末をN-メチルフォルムアミド(NMF;室温 静誘電率~190)溶媒に入れると, 自然に液相剥離が起 こって液体が綺麗な濃青色を呈するようになる. さらに この溶液に超音波照射を施すと,液相剥離が進んでナノ シートの生成が促進される. その後, この溶液を遠心分 離にかけると, 大きな粒子が沈殿して厚みが3~4 nm, 平面サイズが100~200 nm程度のナノシートが上澄み 液に分散したコロイド溶液が得られる.この上澄み液を シャーレ等に移して100℃前後の温度で真空乾燥する と,溶液の蒸発に伴ってナノシートが自己集合し,乾燥 した後にはフォイルないし紙状のフィルムが得られる. シャーレ中に基板を置いておけば,基板表面にナノシー トが自己組織化したフィルムを形成することもできる.

作製したフォイルの室温における熱電特性は次のとお りである<sup>36)</sup>: $n \sim 1.4 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>,  $\mu \sim 2.4$  cm<sup>2</sup>/Vs,  $\sigma \sim 520$ S/cm,  $S \sim -66 \mu$ V/K,  $\kappa \sim 0.77$  W/mK,  $S^2 \sigma \sim 230 \mu$ W/mK<sup>2</sup>, ZT ~ 0.09. 温度上昇とともに性能は上がってい き, 100℃でZT=0.12に達する.一方,基板上に形成し た薄膜も基本的にはフォイルと同様な構造を持っている が、ミクロレーヤーの積層状態には基板表面の平滑性が 反映されるため、熱電特性に若干の違いが表れる.一般 的に言うと、基板表面が平滑なほど積層の配向性が向上 し、また膜厚が小さい(膜が薄い)ほど配向性が上がっ てキャリア移動度が向上する傾向にある.いずれにして もパワーファクター PFはTiS<sub>2</sub>結晶に比べて大幅に低下 してしまうが、それでも室温で210~230 $\mu$ W/mK<sup>2</sup>と高 い値を示す.n型有機熱電変換材料のPFが100 $\mu$ W/mK<sup>2</sup> 以下でしかなかった2015年末の時点では<sup>38)</sup>,この値は 極めて高く,高性能を示すp型有機熱電変換材料のn型 パートナーとしてフレキシブル熱電変換デバイス・モ ジュールへの応用が可能になった.

そこで、LESAプロセスによりPETフィルム基板上に 形成したn型TiS<sub>2</sub>HA<sub>x</sub>NMF,薄膜と、p型PEDOT:PSS薄 膜を組み合せた $\pi$ 型薄膜モジュール(5対)を試作した <sup>37)</sup>. モジュールはフレキシブルで、最大出力密度は温度 差10 Kで0.05 W/m<sup>2</sup>, 70 Kで2.5 W/m<sup>2</sup>と、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桁も大きな性能を示す. Sunら<sup>39)</sup>のp及 びn型導電性高分子錯体を組み合せた $\pi$ 型モジュール (35対)に比べても、やはり1桁以上大きい、開発した 熱電モジュールは、電極種、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、 フレキシブル熱電モジュールとしては世界最高の最大出 力密度を示した<sup>37)</sup>.

# 5.2. フレキシビリティーを利用したモジュール構造 の設計 —— コインTEGの例

図7aに示すように、PETフィルムの片面にp型 (PEDOT:PSS) 及びn型 (TiS<sub>2</sub>(HA)(NMF)) 薄膜素子 が多数配置した所謂 "熱電テープ"を熱・電気絶縁体 ロッド (半径r<sub>0</sub>) に巻き付けることにより、コイン状の



図7 (a) n型TiS<sub>2</sub>/organics-p型PEDOT:PSS素子のフレキシブル熱電テープを熱・電気絶縁ロッド(半径r<sub>0</sub>)に巻き付けてできるコインTEG (半径r)

<sup>(</sup>b)  $r_0=5 \text{ mm}$ の場合に $W_{max}(N)$ を与えるコイン直径のw, dに対する依存性(d/w=4に固定),

<sup>(</sup>c) 開回路電圧 *E*<sub>N</sub>および最大発電出力 *W*<sub>max</sub> (N) と温度差 Δ*T* (*T*c=293 K) の関係; p. n素子厚み20 μmの場合. ただし, Nは pn 対の数.

熱電モジュール "コインTEG"を作ることができる. コ インの大きさはpn素子のサイズとpn対の数によって決 まる. 例えば,各素子の厚みを $20 \mu m$ ,テープ全体の厚 みを $100 \mu m$ ,絶縁ロッドの半径 $r_0$ を0.5 mmに固定し て,各素子の幅及び素子間隔をw mm,各素子の長さを d mmとしたときのコインTEGの直径を,pn対数 (N) を100, 1000, 2000と変えて見積もったのが図7bであ る. さらに,発生電圧 $E_N$ と最大発電出力 $W_{max}$ はpn対の 数とコイン表裏間の温度差で決まるが,前節で紹介した プロトタイプモジュールの熱電特性・性能をもとに見 積った値を図7cに示す.

図5bから分かる通り、w=1.0 mm、d=4 mmでN= 1000対のコインTEGを作ると、その直径は約2.5 cmに なる. このコインTEGの裏表間に5 Kの温度差をつけ ると、発生電圧 $E_N$ は0.4 V、最大出力 $W_{max}$ は6 $\mu$ Wとな り、温度差を10倍の50 Kにすると $E_N$ は10倍の4 V、  $W_{max}$ は100倍の0.6 mWまで増大する(図7c).N= 2000対にすると、直径3.2 cmのコインTEGにおいて温 度差5 Kで $E_N$ は0.8 V、 $W_{max}$ は12 $\mu$ W、温度差50 Kでは それぞれ8 V、1.2 mWに増加する.

コインTEGの性能は各素子の性能によってほぼ決ま る.例えば、n型素子に前述の高PF複合超格子材料を適 用することができれば、最大発電出力は現状のモジュー ルに比べて約4倍に高めることが可能である(図8). さらにp型素子の性能を上げることによって高出力コイ ンTEGの開発が可能になり、適用できる熱源も広がっ て駆動できるシステムの規模も拡大するであろう.

#### 6. おわりに

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. 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<sup>40)</sup>.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.

一方,本研究で開発したTiS<sub>2</sub>/有機複合超格子は地殻 に豊富に存在する無害な元素からできている.しかも, 高温・高圧プロセスを必要としない溶液プロセスによっ て簡単に大面積フィルムが作製できるので,有機系熱電 変換材料やコンポジット材料をパートナーとして低コス ト,軽量,無害なフレキシブル熱電デバイス・モジュー ルの設計・製作が可能である.今後,AIやIoT,情報通 信,医療・健康分野などで利用されるマイクロ電源や冷 却素子など,フレキシビリティーを活用する新しい応用 分野が拓けていくであろう.また,熱電性能がさらに向 上することによって適用対象となる部品・システムの規 模もさらに拡大していくことが期待される.

本研究は,清華大学の万 春磊助理教授, コロラド大 学のProf. R. G. Yang,南京工業大学の王 一峰教授,ノー スウェスタン大学のProf. G. J. Snyder,ニューサウス ウェールズ大学のProf. Sean Li,名古屋大学の鳥本 司 教授及び亀山達矢助教,名古屋工業大学の大谷 肇教授, 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リーダーらの協力を得 て行われました.ここに記して感謝します.また,本研 究はNEDO「未利用熱エネルギー革新的活用技術研究開 発」およびJSPS科研費25289226・16K05947の助成を 受けています.



図8 pn1対の最大発電出力 $W_{max}$ (1)と温度差 $\Delta T$ の関係(Tc=293 K);  $\pi PF$ はpn1対の出力因子. n型TiS<sub>2</sub>/organics-p型PEDOT: PSS素子の $\pi PF$ は183 $\mu$ W/mK<sup>2</sup>である<sup>37)</sup>.

50

### 文

 R. Tian, C. L. Wan, K. Koumoto *et al.*, *MRS Bull.*, **43**(3) (2018) 193-198; M. L. Chabinyc, R. Segalman *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, **1** (2016) 1-14.

献

- M. Chhowalla *et al.*, *Nature Chem.* 5 (2013) 263-275; E. Gibney, *Nature*, 522 (2015) 274-276.
- F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klein and T. H. Geballe, Science, 168 (1969) 568-570; Science, 174 (1971) 493-497.
- F. Levy ed., Intercalated Layer Materials, Springer, USA, 1979.
- M. S. Whittingham and F. R. Gamble, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975) 363-372; J. B. Goodenough, *Energy Storage Mater.*, **1** (2015) 158-161.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim *et al.*, *Science*, **306** (2004) 666-669; *Nature*, **438** (2005) 197-200.
- 7) V. Nicolosi et al., Science, 340 (2013) 1226419.
- 8) H. Zhang, ACS Nano, 10 (2015) 8121-8123.
- K. K. Amara *et al.*, *APL Mater.*, 2 (2014) 092509; 上野啓司, 安藤 淳, 島田敏宏 監修, "カルコゲナイド系層状物質の最新研究", シーエムシー出版 (2016).
- A. Atkins, D. C. Johnson *et al.*, *Chem. Mater.*, **24** (2012) 4594-4599; *ibid.*, **25** (2013) 1744-1750.
- 11) K. S. Novoselov et al., Science, 2016, 353 (6298), aac9439.
- 12) H. Imai, Y. Shimakawa, Y. Kubo, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 241104.
- 13) C. L. Wan, Y. F. Wang, K. Koumoto et al., Materials, 3 (2010) 2606-2617; Sci. Technol. Adv. Mater., 11 (2010) 044306; J. Electron. Mater., 40 (2011) 1271-1280; Appl. Phys. Lett., 100 (2012) 101913; Phys. Chem. Chem. Phys., 14 (2012) 15644; Scripta Mater., 66 (2012) 895-898; J. Adv. Ceram., 2 35-40 (2013); J. Electron. Mater., 43 (2014) 1870-1874.
- 14) E. Guilmeau, Y. Breard and A. Maignan, *Appl. Phys. Lett.*,
  99 052107 (2011); M. Beaumale, E. Guilmeau *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 115 (2014) 043704.
- D. Wickramaratne, F. Zahid and R. K. Lake, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 124710; W. Huang, X. Luo, C. K. Gan, S. Y. Quek and G. Liang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 10866.
- 16) W. Li et al., APL 103 (2013) 253103; Y. Cai et al., Phys. Rev. B 89 (2014) 035483; R. Yan et al., ACS Nano, 8 (2014) 986.
- 17) D. D. Fan, H. J. Liu, L. Cheng, P. H. Jiang, J. Shi and X. F. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 133113.
- 18) T. Wang et al., Nanotechnology, 27 (2016) 28573.
- L. Wang, M. G. Kanatzidis *et al.*, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1753-1755.

- C. Chiritescu, D. G. Cahill, D. C. Johnson *et al.*, *Science*, 315 (2007) 351-353.
- 21) D. R. Merrill, D. C. Johnson et al., Materials, 8 (2015) 2000-2029.
- 22) L. D. Zhao, C. Uher, V. P. Dravid, M. Kanatzidis et al., Nature, 508 (2014) 373-377.
- 23) H. Ju and J. H. Kim, ACS Nano (2016) DOI:10.1021/ acsnano.5b07355.
- 24) W. S. Yun and J. D. Lee, Sci. Rep., 7 (2017) 17330.
- 25) Yamanaka, S., Annu. Rev. Mater. Sci., 30 (2000) 53-82; J.
   Mater. Chem., 20 (2010) 2922-2933; J. Mater. Chem., 22 (2012) 10752-10762.
- 26) K. Koumoto, I. Terasaki and R. Funahashi, *MRS Bull.*, **31** (2006) 206-210.
- H. Ohta, K. Koumoto *et al.*, *Nature Mater.*, 6 (2007) 129-134.
- 28) I. Terasaki *et al.*, *Phys. Rev.* B 56 (1997) R12685-12687; S. Li, R. Funahashi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1659-1660; R. Tian, S. Li *et al.*, *Sci. Rep.*, 6 (2015) 30530.
- 29) Y. Liu, J. Li et al., J. Am. Chem. Soc., 113 (2011) 20112;
  L.-D. Zhao, D. Berardan, N. Drago et al., Energy Environ. Sci., 7 (2014) 2900-2924; D. Berardan et al., Materials, 8 (2015) 1043-1058.
- 30) E. Guilmeau, A. Maignan, C. L. Wan and K. Koumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 24541; N. S. Gunning, D. C. Johnson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 8803-8809.
- 31) C. L. Wan, K. Koumoto et al., Nature Mater., 14 (2015) 622-627; 河本邦仁, 日本熱電学会誌, 12(2) (2015) 2-3.
- A. J. Karttunen, T. Tynell and M. Karppinen, *Nano Energy*, 22 (2016) 338-348.
- 33) K. Koumoto, R. Tian, R. G. Yang and C. L. Wan, *Materials Aspect of Thermoelectricity*, C. Uher *ed.*, CRC Press (2016) pp. 501-518.
- 34) C. L. Wan, R. G. Yang, K. Koumoto *et al.*, *Nano Lett.*, 15 (2015) 6302-6308.
- 35) C. L. Wan, R. Tian, K. Koumoto *et al.*, *Nature Commun.*, 8 (2017) 1024.
- 36) C. L. Wan, R. Tian, K. Koumoto *et al.*, *Nano Energy*, **30** (2016) 840-845.
- 37) R. Tian, C. L. Wan, K. Koumoto *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 564-570.
- 38) J. H. Bahk, A. Shakouri *et al.*, J. Mater. Chem. C, 3 (2015) 10362-10374.
- 39) Y. Sun, D. Zhu et al., Adv. Mater., 24 (2012) 932-937.
- A.R.M. Siddique et al., Renew. Sustain. Energy Rev., 73 (2017) 730-744.

## 鉄混合原子価錯体における連結異性の発現と 制御のメスバウアー分光研究

小島憲道\*

### Study of the Linkage Isomerization and its Influence on the Charge Transfer Phase Transition for Iron Mixed-Valence Complexes by Means of Mössbauer Spectroscopy



\*小島憲道 フェロ-

### Norimichi KOJIMA\*

In the case of mixed-valence systems whose spin states are situated in the spin crossover region, new types of conjugated phenomena coupled with spin and charge are expected. In the case of  $(n-C_nH_{2n+1})_4$ N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>] (dto = C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), 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<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup> sites. At the CTPT, an anomalous enhancement of dielectric constant with thermal hysteresis appears in the whole measuring frequency range between 1 Hz and 1 MHz, which is attributed to the valence fluctuation between the  $Fe^{II}$  and  $Fe^{III}$  sites. This anomaly tends to become divergent as the frequency is lowered to 1 Hz, which is quite similar to the dielectric relaxation in the relaxor ferroelectrics having domain structures in mixed crystals. In order to investigate the origin of relaxor like behavior, we have synthesized two kinds of <sup>57</sup>Fe site selected complexes,  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[{}^{57}Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$  with  ${}^{57}Fe^{II}O_6$ and  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II} 5^7Fe^{III}(dto)_3]$  with  $5^7Fe^{III}S_6$ , by using 96% enriched iron metal as a starting material. From the analysis of <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra for the <sup>57</sup>Fe site selected complexes, we have evaluated the ratio of linkage isomerization from Fe<sup>III</sup>-S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>II</sup> to Fe<sup>III</sup>-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Fe<sup>II</sup> induced by the Hard and Soft Acids and Bases principle (HSAB principle) and the succeeding redox reaction between the Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup> driven by spin-entropy effect occurs in the precipitation process. The domain structure between the normal coordination and the linkage isomerization would be responsible for the relaxor like behavior in the temperature region of CTPT.

### 1. はじめに

金属イオンの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、電荷とスピンが連動した特異 な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピン オーバー錯体には見られない新現象が期待される.この ような観点から、これまで非対称配位子(mto=C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, dto=C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, tto=C<sub>2</sub>OS<sub>3</sub>)を架橋とする鉄混合原子価錯 体A[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>X<sub>3</sub>](A=(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N, spiropyran; X=mto, dto, tto)を開発し、(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N, Spiropyran; X=mto, dto, tto)を開発し、(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>](n=3, 4) では120 K~140 Kにおいてスピンと電荷の協同効果 によって発現するFe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> 間電荷移動相転移を見出し<sup>1)</sup>, (n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[M<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(mto)<sub>3</sub>](M=Mn, Fe; mto=C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S) では、Fe<sup>III</sup>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>サイトで起こる低スピン(S=1/2)・高ス ピン (S=5/2) 間の動的スピン平衡と連鎖する  $\text{Fe}^{II}$ -Fe<sup>III</sup>間 原子価揺動の協奏現象を見出してきた<sup>2)</sup>.

 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]では、非対称な配位子$ (dto)がFe<sup>II</sup>とFe<sup>III</sup>を交互に架橋して二次元蜂の巣構造を形成し、Fe<sup>III</sup>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<sup>II</sup>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 $いる<sup>3)</sup>. [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)_3]層はカチオン層<math>(n-C_nH_{2n+1})_4N^+$ 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. 二次元蜂の巣構造を持つ鉄混合原子価錯体  $(C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3](dto=C_2O_2S_2)は絶縁体であ$ るが、例えばn=3の場合、温度を下げて行くと約120 Kで電子がFe<sup>III</sup>からFe<sup>III</sup>に一斉に集団移動する電荷移動相転移を起こし、さらに低温で強磁性転移を起こす<sup>11)</sup>. この現象は、鉄イオン周りの配位子場がスピンクロスオーバー領域にあることから、Fe<sup>III</sup>からFe<sup>III</sup>に電子が集団移

<sup>2018</sup>年2月19日 受理

<sup>\*</sup>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

動して系全体のギブズエネルギーを最安定化するために 発現する相転移現象であり、高温相 ( $\operatorname{Fe}^{II}(t_{2g}^{4}e_{g}^{2}; S=$ 2),  $\operatorname{Fe}^{II}(\operatorname{t_{2g}}^{5}; S=1/2))$ と低温相 ( $\operatorname{Fe}^{II}(\operatorname{t_{2g}}^{6}, S=0)$ ),  $\operatorname{Fe}^{II}$  $(t_{2\sigma}^{3}e_{\sigma}^{2}; S=5/2))$ のスピンエントロピーの差が駆動力に なっている<sup>4)</sup>. この相転移は70 Kから130 Kにかけてヒ ステリシスを伴う一次相転移であり、ミューオンスピン 分光の解析から0.1 MHzの頻度でFe<sup>Ⅱ</sup>-Fe<sup>Ⅲ</sup>間の電荷揺ら ぎが起こっている5).また、電荷移動相転移が起こる70 K~130Kの温度領域で誘電応答に特異な増幅が現れる が,この特異な増幅には2種類の起源がある(Fig.1)<sup>6</sup>. 一つはミューオンスピン分光の測定と対応しているFe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>間の動的電荷揺らぎであり、他方は、誘電測定の周 波数を0Hzに向って低くして行くと、誘電応答の特異 な増幅が発散して行く現象であり、この傾向は強誘電体 のリラクサーに類似している7). 混晶系の強誘電体で観 測されるリラクサーは混晶系のドメインが重要な原因と されている.

ここでは、 $(C_3H_7)_4$ N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]において、電荷移 動相転移の領域で誘電応答の特異な増幅が周波数の低下 とともに発散する原因を探るため、<sup>57</sup>Feを96%に濃縮し た純鉄を出発原料として用い、酸素原子が配位した Fe<sup>II</sup>サイト(Fe<sup>II</sup>O<sub>6</sub>)を<sup>57</sup>Feで置換した錯体(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N [<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]および硫黄原子が配位したFe<sup>III</sup>サイト (Fe<sup>III</sup>S<sub>6</sub>)を<sup>57</sup>Feで置換した錯体 (n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>III 57</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]を合成し、連結異性の生じる条件を<sup>57</sup>Feメスバウ アー分光法により解析した.この系では、架橋配位子 (C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)が非対称であり、配位原子の硫黄原子および 酸素原子はそれぞれ柔らかいLewis塩基および硬い Lewis塩基である.一方、Fe<sup>II</sup>はFe<sup>III</sup>に比べて柔らかい Lewis酸である.したがって、合成温度および溶媒の条 件によっては架橋配位子のdtoが180°反転して連結異性 ( $Fe^{II}$ -S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- $Fe^{II}$  →  $Fe^{II}$ -O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>- $Fe^{II}$ )を起こす可能性 があり、これがドメイン形成とリラクサーに類似した特 異な誘電応答の原因になっている可能性がある.

## 2. (*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]および (*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]の合成

 $Fe^{III}$ サイトを<sup>57</sup>Feで置換した錯体  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}$ <sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]は下記の方針で合成した.

### $[K_2(dto)(dto=C_2O_2S_2)の合成]$

まず氷浴中の塩化オキザリル (COCl)<sub>2</sub>にドデカンチ オールCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SHを滴下することにより, C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (S<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>を合成する. その後, 70℃で攪拌し, 未反 応物質と副生成物の塩酸を完全に追い出した後, 室温ま で放冷した. 次にC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>に対して水硫化カリ ウムKHSを溶かした脱水メタノール溶液を滴下した後, 50℃まで加熱し撹拌することにより白色沈殿のK<sub>2</sub>(dto) が生成した.

### 【KBa[<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]・3H<sub>2</sub>Oの合成】

最初に<sup>57</sup>Feを硝酸に溶かし<sup>57</sup>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを合成 した.次に<sup>57</sup>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを蒸留水に溶かし、そこ に蒸留水に溶かしたK<sub>2</sub>(dto)を加えると、溶液は黒色に 変化した.その溶液を濾過してFeSなどの不純物を取り 除いた後、濾液にBaBr<sub>2</sub>水溶液を加えると直ちに黒紫色 の沈殿が析出した.十分撹拌した後、氷浴にて結晶を析 出させることによりKBa[<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]・3H<sub>2</sub>Oを得た.

### 【(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>ll 57</sup>Fe<sup>ll</sup>(dto)<sub>3</sub>]の合成】

窒素気流中で2:3の水/メタノール混合溶媒にFe<sup>II</sup>SO<sub>4</sub> ・7H<sub>2</sub>O,(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>NBrおよびアスコルビン酸を溶か す. その溶液に対して、2:3の水/メタノール混合溶媒



Fig. 1 (a) Temperature dependence of in-phase dielectric constant with the frequency between 1 kHz and 100 kHz for  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ . (b) Temperature dependence of in-phase dielectric constant with the frequency between 1 MHz and 1 Hz for  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]^6$ . Inset shows the magnified view of low temperature region.

にKBa[<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]・3H<sub>2</sub>Oを溶かした溶液を徐々に滴下することにより,黒色沈澱が析出する.吸引濾過して得た黒色沈殿に対して,水とメタノールの混合溶液とジエ チルエーテルで洗浄した後,真空乾燥して(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N [Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]を得ることができた.

【(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[<sup>57</sup>Fe<sup>ll</sup>Fe<sup>lll</sup>(dto)<sub>3</sub>]の合成】

最初に窒素気流中で<sup>57</sup>Feを塩酸に溶かし<sup>57</sup>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O を合成した.次に窒素気流中で2:3の水/メタノール混 合溶媒に、<sup>57</sup>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>NBrおよびアスコ ルビン酸を溶かした溶液に対して、2:3の水/メタノール 混合溶媒にKBa[Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>Oを溶かした溶液を徐々 に滴下することにより(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]を 得ることができた.

### 3. (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]および(*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [Fe<sup>III</sup><sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]の<sup>57</sup>Feメスバウアー分光

 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$ において、非対称配位子のdtoを架橋としてFe<sup>II</sup>とFe<sup>III</sup>が交互に結合して二次元 蜂の巣格子を形成している.dtoにおける配位原子の硫 黄および酸素はそれぞれ柔らかい塩基および硬い塩基で あることから、合成温度および溶媒の条件によっては dtoが反転して連結異性を部分的に起こす.この連結異 性を定量的に調べるため、 $^{57}$ Feを96%に濃縮した純鉄を 出発原料として用い、酸素原子が配位したFe<sup>II</sup>サイトを  $^{57}$ Feで置換した錯体 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[^{57}$ Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)\_3]およ び硫黄原子が配位したFe<sup>III</sup>サイトを $^{57}$ Feで置換した錯体  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II-57}$ Fe<sup>III</sup>(dto)\_3]を合成し、 $^{57}$ Feメスバウ アースペクトルを調べた.Fig.2は $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II-57}Fe^{III}$ 

Expected <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrum of  $(C_3H_7)_4N[Fe^{II} {}^{57}Fe^{III}(dto)_3]$ 

 $(dto)_3$ ]および $(n-C_3H_7)_4N[5^7Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ において予想 される $5^7Fe メスバウアースペクトルである.<math>5^7Fe^{III}S_6$ サ イトではS=1/2の低スピン状態とそれに起因する小さな 四極子分裂を伴ったスペクトル, $5^7Fe^{III}O_6$ サイトでは S=2の高スピン状態とそれに起因する大きな四極子分裂 を伴ったスペクトルが期待される.

Fig. 3 は (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]および (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [ $^{57}$ Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]における  $^{57}$ Fe メスバウアースペクトル である. 200 K において, (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>] のスペクトルは  $^{57}$ Fe<sup>IIS</sup> (*S*=1/2) のスペクトルに帰属され, (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [ $^{57}$ Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]のスペクトルは  $^{57}$ Fe<sup>II</sup>Ce<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]のスペクトルは  $^{57}$ Fe<sup>III</sup>Ce<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>] および (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [ $^{57}$ Fe<sup>III</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]に新しく出現し たスペクトルは、それぞれ  $^{57}$ Fe<sup>III</sup>Se (*S*=0) および  $^{57}$ Fe<sup>III</sup>O<sub>6</sub> (*S*=5/2) に帰属される. この解析により, 120 K付近で 起こる変化はFe<sup>II</sup> からFe<sup>III</sup> に電子が一斉に集団移動する 電荷移動相転移に起因するものであることを実証するこ とができた.

### <sup>57</sup>Feメスバウアー分光法による (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [Fe<sup>"</sup>Fe<sup>""</sup>(dto)<sub>3</sub>]における連結異性の解析

Fig.4は溶媒をメタノール,合成温度条件を10℃および40℃に設定して合成した(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[ $^{57}$ Fe<sup>II</sup>Fe<sup>II</sup>(dto)<sub>3</sub>]の $^{57}$ Feメスバウアースペクトルの比較である.合成条件が10℃の場合,200Kにおけるスペクトルは, $^{57}$ Fe<sup>II</sup>O<sub>6</sub>(S=2)に帰属される大きな四極子分裂のあるダブレット



Expected <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrum of  $(C_3H_7)_4N[{}^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ 

Fig. 2 Schematic representation of the honeycomb network structure of  $[Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$  and the expected <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of <sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>S<sub>6</sub> and <sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>6</sub> sites.



**Fig. 3** <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of  $(n-C_3H_7)_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$  synthesized at 10°C and  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}5^7Fe^{III}(dto)_3]$  synthesized at 30°C.



**Fig. 4** <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of  $(n-C_3H_7)_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$  synthesized at 10°C and 40°C.

が主成分である. なお、合成条件が10℃で合成した (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]のスペクトルで、60Kで出 現する新たなスペクトルは<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>6</sub> (*S*=5/2) に帰属され るスペクトルである.

ところが、合成条件が40℃の場合、170 Kにおけるス ペクトルは、<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>S<sub>6</sub> (S=1/2) に帰属されるスペクトル と<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>O<sub>6</sub> (S=2) に帰属されるスペクトルがほぼ1:1の 割合で共存しており、合成の温度条件に著しく依存して いることが分かる.これは、96%に濃縮した<sup>57</sup>Feを用い て(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]を合成して<sup>57</sup>Feメスバウ アー分光を行ったことにより明らかになったことであ る.なお、合成条件が40℃の場合のスペクトルは<sup>57</sup>Fe を濃縮しないで合成した(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]のス ペクトルと殆どかわらない.なお、合成の温度を変えて も120 K付近で電荷移動存転移が起こるため相転移温度 前後でスペクトルが大きく変化する.

Fig.5は溶媒をメタノール,合成温度条件を30℃および40℃に設定して合成した $(n-C_3H_7)_4$ N[Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]の<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルの比較である.合成条件が30℃の場合,200 Kにおけるスペクトルは、<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>S<sub>6</sub> (*S*=1/2)に帰属される小さな四極子分裂のあるダブレットが主成分である.なお、合成条件が30℃で合成した $(n-C_3H_7)_4$ N[Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]のスペクトルにおいて、60 Kで出現する新たなスペクトルは<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>S<sub>6</sub> (*S*=0)に帰属されるスペクトルである.

ところが、合成条件が40℃の場合、170 Kにおけるス ペクトルは、<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>S<sub>6</sub> (*S*=1/2) に帰属されるスペクトル と<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>O<sub>6</sub> (*S*=2) に帰属されるスペクトルがほぼ1:1の 割合で共存しており、合成の温度条件に著しく依存し ていることが分かる.なお、合成条件が40℃の場合、 (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]のスペクトルは(*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N [<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]のスペクトルと殆どかわらない.なお、 (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]において、合成の温度を変 えても120 K付近で電荷移動存転移が起こるため、相転 移温度の前後でスペクトルが大きく変化する.

Fig.6は、溶媒および合成温度の条件を変えて合成した( $n-C_3H_7$ )<sub>4</sub>N[Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]における<sup>57</sup>Fe×スバウ アースペクトルの変化を示したものである、溶媒をメタ ノール、合成温度条件を-20℃で合成した場合、<sup>57</sup>Fe<sup>IIS</sup>6 (S=1/2)サイトが87.5%、<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>O<sub>6</sub> (S=2)サイトが8% を占めている、溶媒をメタノール、合成温度条件を -20℃から25℃に上げて合成した場合、<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>S<sub>6</sub> (S=1/2)サイトが78.0%に減少し、<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>O<sub>6</sub> (S=2)サイトが 8.0%から15.8%に増加している、次に合成温度条件を 25℃に固定し、溶媒をメタノールからメタノールと水の 混合溶媒 (3:2) で合成した場合、<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>S<sub>6</sub> (S=1/2)サイ トと<sup>57</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>6</sub> (S=2)サイトの比率が44.5%と45.5%とな り、<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>O<sub>6</sub> (S=2)サイトの比率が44.5%と45.5%とな り、<sup>57</sup>Feを濃縮しないで合成した( $n-C_3H_7$ )<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]のスペクトルと殆ど変わらないことが分かっ た.



**Fig. 5** <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II} 5^7Fe^{III}(dto)_3]$  synthesized at 30°C and 40°C.



**Fig. 6** <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II} 5^7Fe^{II}(dto)_3]$  at 300 K under various synthesis conditions <sup>8)</sup>.



Fig. 7 Schematic representation of the linkage isomerization and its successive charge transfer under the precipitation process of  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ .

以上述べたように、非対称配位子であるdtoを架橋 とする鉄混合原子価錯体 $(n-C_3H_7)_4N$ [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]にお いて、Fe<sup>II</sup>およびFe<sup>III</sup>を別々に<sup>57</sup>Feで濃縮した錯体  $(n-C_3H_7)_4N$ [<sup>57</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]および $(n-C_3H_7)_4N$ [Fe<sup>II 57</sup>Fe<sup>III</sup> (dto)<sub>3</sub>]の<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルが合成温度および 合成温度に依存することを見出した、この系は、架橋配 位子が非対称であり、dtoの配位原子である硫黄原子お よび酸素原子は柔らかい塩基および硬い塩基であること から、硫黄原子および酸素原子はそれぞれ低原子価の Fe<sup>II</sup>および高原子価のFe<sup>III</sup>に結合する傾向がある.この ため、合成温度および溶媒の条件によっては溶液中にお いて、dtoが180°反転して連結異性(Fe<sup>III</sup>-S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>II</sup> →  $Fe^{II}-O_2C_2S_2-Fe^{II}$ ) を部分的に起こすことが考えられ る. この連結異性は溶液中において、 $[Fe^{II}(dto)_3]$ の  $Fe^{II}-S_2C_2O_2$ 配位結合を切ってdtoが180°反転してFe<sup>III</sup>- $O_2C_2S_2$ の結合を形成するため、活性化エネルギーを超 える必要がある. 合成温度を高くすることにより連結異 性の割合が増加するのはこのためである. 連結異性  $(Fe^{II}-O_2C_2S_2-Fe^{II})$ を起こした状態で錯体が析出すると、  $Fe^{II}S_6 (S=0)$ および $Fe^{III}O_6 (S=5/2)$ の状態が形成される が、この状態は120 K以下でのみ安定な状態であり、室 温付近では熱力学的に不安定なため、固体状態で電荷移 動を起こし、 $Fe^{III}S_6 (S=1/2)$ および $Fe^{III}O_6 (S=2)$ とな る. この連結異性とそれに連鎖する電荷移動現象をFig. 7に示す.

### 5.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特異な相転移現象 が期待される.実際,我々は,強磁性を示す鉄混合原子 価錯体  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3](dto=C_2O_2S_2)$  にお いて室温から温度を下げていくと、この物質が絶縁体で あるにも係わらず電子がFe<sup>II</sup>からFe<sup>III</sup>に一斉に集団移動 する電荷移動相転移をメスバウアー分光で明らかにし た. この系は、架橋配位子が非対称であり、dtoにおけ る配位原子の硫黄原子および酸素原子はそれぞれ柔らか い塩基および硬い塩基であることから、反応溶液中にお いてdtoが反転して連結異性を部分的に起こすことが考 えられるが、<sup>57</sup>Feを96%に濃縮した純鉄を出発原料とし て用い,酸素原子が配位したFe<sup>II</sup>サイトを<sup>57</sup>Feで置換し た錯体 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{II}(dto)_3]$ および硫黄原子が 配位した $Fe^{II}$ サイトを<sup>57</sup>Feで置換した錯体 $(n-C_nH_{2n+1})_4N$ [Fe<sup>I 57</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]を合成し,連結異性の生じる条件を定 量的に調べた結果、合成温度および溶媒の条件によって は溶液中において、架橋配位子のdtoが180°反転して連 結異性 ( $Fe^{II}$ -S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- $Fe^{II}$  →  $Fe^{II}$ -O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>- $Fe^{II}$ ) を部分的 に起こすことを明らかにした.また,連結異性(Fe<sup>Ⅲ</sup>- $O_2C_2S_2-Fe^{II})$ を起こした状態で錯体が析出すると、  $Fe^{II}S_6$  (S=0) および $Fe^{III}O_6$  (S=5/2) の状態が形成される

が、この状態は120 K以下でのみ安定な状態であり、室 温付近では熱力学的に不安定なため、固体状態で電荷移 動を起こしてFe<sup>III</sup>S<sub>6</sub> (*S*=1/2) およびFe<sup>II</sup>O<sub>6</sub> (*S*=2) となる ことを明らかにした.今後、電荷移動相転移の温度領域 に現れるリラクサーに類似した特異な誘電応答と連結異 性によるドメイン構造形成との相関関係について調べる 予定である.

謝辞 本研究成果は, 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), 影澤幸一博士(東北大学大学院理学研究 科)との共同研究によるものであり, ここに感謝の意を 表します. 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

- a) N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Y. Maeda, *Solid State Commun.*, **120** (2001) 165, b) T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima and M. Sorai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 4716, c) M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006** (2006) 1198.
- N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida and K. Kagesawa, Materials, 3 (2010) 3141.
- 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, M. Itoi and Y. Miyazaki, *Current Inorg. Chem.*, 4 (2014) 85.
- N. Kida, M. Enomoto, I. Watanabe, T. Suzuki and N. Kojima, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 144427-1.
- *a*) H. Ida, A. Okazawa, N. Kojima, R. Shimizu, Y. Yamada and M. Enomoto, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 8989, *b*) M. Enomoto, I. Watanabe and N. Kojima, *Current Inorg. Chem.*, **6** (2016) 49.
- A. A. Bokov and Z.-G. Ye, J. Adv. Dielectrics, 2 (2012) 1241010.
- K. Kagesawa, N. Kida, Y. Ono, M. Enomoto and N. Kojima, J. Phys.: Conf. Ser., 217 (2010) 012034.

## フェムト秒発光分光計の高度化と白金ナノ構造体の発光現象

徹\*

末 元

Improvement of femtosecond luminescence spectrometer and observation of luminescence in platinum nanostructures

### Tohru SUEMOTO\*



The aim of this study is a development of high performance time-resolved luminescence spectrometer and investigation of luminescence in metal nanostructures. In the first part, construction of mode-locked Yb-fiber laser with an amplifier, the up-converter optimized for infrared, high throughput spectrometer using bandpass filters and the control software are described. Factor four improvement was achieved in sensitivity and quick and efficient measurement of time-resolved spectra with a time resolution of 220 fs became possible. In the second part, investigation of luminescence in nanometer structures of platinum grown in mesoscopic-porous silica is described. We examined two types of structures, i.e., Pt-dots and Pt-wires with diameters less than 4 nm and found an intense luminescence in infrared region. The luminescence spectra are very broad extending from 1.05 to 0.3 eV, indicating existence of continuous density of states across the Fermi energy. Under low excitation fluence, typical lifetime was 100 to 200 fs in dot and wire type structures. In contrast at higher fluence, a long lived component emerged only in the wire type material, indicating a shape dependent relaxation mechanism. The luminescence dynamics are discussed in terms of the band structures and electron cooling.

### 1. は じ め に

### 1.1. ギャップレス物質の発光

物質に光を照射して電子を励起すると、その逆過程で ある光の放出すなわち発光が観測される.発光のスペク トルや減衰特性を調べることにより、励起電子状態やそ の緩和過程に関する情報を得ることができる.また発光 が非常に高感度で測定できることから、物質の同定や化 学分析の手段、あるいは特定物質や細胞のマーカーとし て生物学や医学でも利用されている.

効率よく発光する物質として、半導体や絶縁体が知ら れている.これらの物質ではエネルギーギャップが存在 するために、光励起された電子とホールはエネルギーの 小さなフォノンの放出では再結合できず、再結合の際に エネルギーギャップ程度の大きなエネルギーを持った光 子を放出するからである.一方、エネルギーギャップの ない物質である金属や半金属では電子とホールは小さな エネルギーのフォノンを放出しながら連続的に基底状態 に戻ることができるので、その過程に比べて比較的遅い 発光の過程が起こる前に、ほとんどエネルギーを失って しまう.このために、金属、半金属の発光現象は観測が

**専門分野:**物性光科学,超高速分光

困難であり,あまり研究が進んでいない.バルク金属で 例外的に研究されているのは,Au,Ag,Cuの貴金属であ る<sup>1,2)</sup>.これらの金属はs軌道成分で作られたフェルミ面 近傍の状態からちょうど可視光エネルギー(1~2 eV) 程度の深さにdバンドがあり,dバンド分散が小さいた め状態密度が高く,そこに作られたホールとフェルミ面 近傍の電子が再結合して可視発光が生じると考えられて いる.発光すると言っても量子効率は10<sup>-10</sup>程度と非常 に小さい.Auについては,表面のラフネスがあると,発 光強度が数倍から10倍程度上昇すること,微粒子にす るとさらに発光効率が上がることが知られている<sup>3,4,5)</sup>.

半金属であるグラファイト<sup>6)</sup>, ビスマス<sup>7)</sup>, アンチモン<sup>7)</sup> やトポロジカル絶縁体の金属的表面状態<sup>8)</sup>については, フェムト秒領域の非常に短寿命の発光が見られることを 最近我々が明らかにした. 典型的な金属において発光現 象があるのか. もしあるのであればどのような特性(ス ペクトル,寿命)を持っているのか,表面のラフネスや 粒子のサイズがどう影響しているのかを明らかにするた めに, 昨年度より豊田理研において研究を開始してい る. 本稿ではその進捗状況を報告する. なおギャップレ ス物質の発光現象に関する背景およびこれまでの経緯の 詳細については, 第70回豊田研究報告<sup>9)</sup>を参照された い.

<sup>2018</sup>年2月21日 受理

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所フェロー

東京大学名誉教授,理学博士

#### 1.2. 時間分解発光分光法

これまでの研究により半金属の発光の時間波形の特徴 的な振舞いは赤外領域に現れ,多くの場合寿命は100 fs ~数psの範囲にあることが分かっているので,この条 件に対応できる恐らく唯一の手法であるアップコンバー ジョン法(以下アプコンと略記)を用いる.光学系の概 略を図1に示す.超短パルスレーザー(ポンプ光)に よって励起された発光と元のレーザーパルス(ゲート 光)とを非線形光学結晶(LIO)内で混合して,和周波 を発生させ,これを分光計測することにより時間的に切 り出した発光の信号を取得する.和周波を取ることによ り,赤外のフォトンが可視のフォトンに変換されるた め,感度の良い測定が可能になる.また時間分解能はほ とんどパルス幅のみで決まるので,短パルス光源さえ用 意すれば数10フェムト秒までの時間分解能が実現可能 であるという特徴を持つ.

金属では、半金属より更に発光強度が弱くなると予想 されるので、測定装置には、(1)高い感度と、(2)長 時間積算のできる安定性が要求される。



図1 フェムト秒発光分光計の模式図.

レーザーからの光パルスはゲート光とポンプ光に分割され, ゲート光は光学遅延を経由してLIO結晶に導かれる.ポンプ 光で励起された発光は2つの放物面鏡を介してLIO結晶に到 達する. 放物面鏡の間には短波長発光カットのためのSiフィ ルターがブリュースター角で設置されている. LIOで発生し た和周波は分光器に導かれ,フォトマルとフォトンカウン ターによって検出される.

#### 2. フェムト秒発光分光計の開発

昨年度にフェムト秒赤外発光測定装置の1号機を完成 したが、今年度は感度の向上と測定の自動化など装置の 高度化を行ったので、その結果について報告する。

#### 2.1. 光物性用 Yb ファイバーレーザーの改良

本システムでは維持費の低減と長時間安定性を実現す るために1段増幅付きモードロックYbファイバーレー ザー(繰り返し周波数100 MHz)を光源として採用し た. 非線形偏波回転によるモードロックを行っているこ のレーザーは,比較的シンプルな構成で,短いパルス幅 (150 fs)と高い出力(600 mW)を得られるという特徴 があるが,現状では市販されておらず,東大物性研小林 研究室で開発された技術を用いている.極限的な時間分 解能を求めないのであれば、Tiサファイアレーザーの代 替として一般の光物性測定に十分利用可能であること を、昨年度の経験で実証できたが、レーザーシステムと しては研究室レベルであるため、運用に多少の経験を要 するという問題がある.特にCW(連続的)発振状態か らモードロック(パルス的)発振を開始させる作業に手 間がかかるので、これを自動化する試みを行った.原理 は非常に単純で、振動モーターにより共振器の終端鏡を 数mm幅で往復させ刺激を与えるものである.最適条件 が満たされていれば、ボックス内の光学系に手を触れる ことなく、モードロックを開始させることができるよう になった.

ただし、室温が大きく変化(±1度以上)した場合や、 長期間運転を休止した後には、波長板やミラーの角度な ど内部光学系の再調整を行わなければならないという問 題は克服されていない.これは、装置を小型化するこ と、すべての光学素子を十分な機械的強度をもって固定 することにより改善されるものと考えられるので、光学 素子の固定法などを改善し、250 mm×250 mmを150 mm×150 mmに縮小した2号機の製作にとりかかって いる.

キャリアー再結合発光のアプコン信号の大きさはレー ザー光強度の3乗に比例するため、レーザー出力の安定 性は精度の高い測定のために必須である.現状では、 レーザーパワーが時々数%程度ステップ状に変化するこ とがあるので、アプコン信号に20%程度のゆらぎを生 じ、長時間積算における測定精度の障害となっている.

増幅器の出力の常時モニターを行ったところ,出力の 変動は増幅媒質(Ybファイバー)の励起に用いている 半導体レーザーの温度の変動によること,また出力揺ら ぎの大きさは0.05℃程度の非常に狭い温度範囲では非常 に小さく,そのような「安定領域」は0.1℃程度の間隔で 周期的に現れることが分かった.室温の揺らぎを±1℃ 程度に抑えたとしても、半導体素子の温度を0.01℃台の 精度で制御するのは現実的でないと判断し、増幅器の出 力を電源電流にフィードバックするアクティブ制御方式 を採用することとし、物性研の協力を得てその準備を進 めている.

#### 2.2. パルス波形の計測

精密な時間分解測定を行うには、レーザーパルス波形 の管理が重要である.パルス波形の常時モニターを可能 にするために、小型のオートコリレータ(自己相関波形 の計測)を作製した.外観と構造の模式図を図2に示 す.対象を100 fs前後のパルスに限定し、測定時間幅を 最大2 psと短めに設定することにより、マイケルソン型 の光学系を大幅に小型化するとともに光学距離変調機構 を簡素化することに成功した.マイケルソン型光学系の



図2(a)オートコリレータ本体の内部構造と光学系.可動鏡はコイルによって駆動され左右方向に振動する.
 (b)オートコリレータの外観(左:本体、右:コントローラー).

1つの腕に設置されたミラーは板バネによるパラレロイ ド構造により平行を保ちつつ100 Hz 程度の周波数で0.3 mm程度の振幅で正弦波振動させることが可能になって いる.スキャン幅を狭くすれば、フリンジ分解の自己相 関波形測定も可能である.Tiサファイアレーザー (λ=780 nm),Ybファイバーレーザー(λ=1030 nm) に対応できる\*.

#### 2.3. 波長可変フィルター式分光器の開発

1号機で和周波の分光のために使用していた2重分散 型の分光器 (SPEX Gemini 180) は,波長640 nmにおい て透過率が12%と非常に低いことが分かった.これは回 折格子2枚とアルミ蒸着鏡6枚用の反射損失に起因する.

そこで、波長可変フィルターを用いた透過効率の高い 分光器を開発することにした。用いたのはSemrock社か ら最近売り出された波長可変バンドパスフィルター (TBP01シリーズ)で、メーカーは85%以上の透過効率 を保障している<sup>10)</sup>.図1に示すように入り口にピンホー ルを設け、コリメーターとしてはアクロマート凸レンズ 1枚だけを使用する。フィルターの透過スペクトルの例 を図3に示す。光軸に対するフィルターの角度を変化さ せることにより、透過波長を変えることができる。中心 波長814 nmのとき半値幅が15 nm程度(0.028 eV相当) である。一方、光源のスペクトル幅は1036 nmで約20 nm(0.023 eV相当)なので、和周波を分光するための



図3 790~890 nm用バンドパスフィルターの透過スペクトル. 角度によって中心波長が移動する.

波長分解能としてはちょうど適当な値といえる.1枚の フィルターでカバーできる波長範囲が狭いので、今回は 4枚のフィルターを用意し、それぞれ545~619 nm、 620~694 nm、695~789 nm、790~890 nmを割り当 てた.1つの回転ステージに2枚をセットできるので、2 枚組みのフィルターセット2個(発光エネルギー範囲 1.07~0.59 eV、0.58~0.3 eV)を手作業で交換する方 式となっている.分光器には更に2枚のシャープカット フィルターが組み込まれており、レーザーの基本波( $\omega$ 、 1036 nm)とLIOで発生する2倍波(2 $\omega$ 、518 nm)を カットしている.2重分散型分光器をこの分光器で置き 換えることで、約4~10倍(波長に依存)のS/N比向上 が実現した.

従来2重分散分光器を用いていたのはアプコン測定で はレーザーの2倍高調波(SHG)が光電子増倍管の感度 の良い波長領域に当たるため、ラマン分光並みの高いコ ントラストが必要なのが理由であったが、誘電体多層膜 技術の進歩によりフィルターで高いコントラストが実現 できるようになった.ゲート光のSHGは非常に強いの で, 分光器に直接入らないようにブロックしているが. それでもかなりの散乱光が分光器の入り口ピンホール上 に入射している.ゲート光のみを入れたときのバックグ ラウンドの大きさから、594 nm 付近(発光の0.9 eV に 対応)においてSHGに対して10<sup>7</sup>以上のコントラストが 達成されていると推定される. このバックグラウンド (50カウント/秒程度)は2ωカットのフィルターを挿入 しても余り変化しないので、SHGそのものではない. 一方,ゲート光強度の2乗に比例するのでLIOの1光子 励起蛍光でもない. したがって2光子吸収によるLIO結 晶からの蛍光,2倍波で励起された蛍光,パラメトリック 蛍光などの可能性が考えられる. 今のところ, このバッ クグラウンドがS/Nの限界を決めている.バックグラウ ンドはゲート光強度の2乗に、アプコン信号は1乗に比 例するので、積算時間を気にしないのであれば、バック グラウンドがアプコン信号の同程度以下になるように ゲート光を弱めたほうがS/Nのよいデータが得られる.

### 2.4. 時間分解スペクトル測定の自動化

アプコン測定の煩雑さの一つである光学的なアライメ ントについては、1号機の段階で光源との光学系のデカ プリングを図り、光学系の剛性を高めて長時間安定性を 実現することができた、またCCDカメラによってレー ザースポットを安定的に監視できるようにし、スポット をスクリーン上の十字線に合わせることで試料交換後も 確実に信号が得られるようになった.(図7(e)参照)

アプコン法では, 波長λを変更する毎にLIO結晶の位 相整合をとるために角度θを変更する必要があるという 問題がある. もうひとつの問題はSiフィルターである. 多くの場合励起された電子同士が衝突して高いエネル ギーの電子が生成されるため、励起フォトンエネルギー より高いエネルギーでの発光が生じる.これが赤外発光 のアプコン信号と同じ波長領域に現れるために、測定の 障害になるので、これを防止するためにローパスフィル ターとして高抵抗Si板を試料とLIOの間に設置してい る (図1).このためSiフィルターの群速度分散の波長 依存性を補償するために、波長を変更する度に時間原点  $t_0$ も変更しなければならない.

従来はこれらの作業(およびデータ処理)を手動で 行っていたために時間を取られていた.また,時間を固 定して波長を掃引するスペクトル測定は事実上不可能で あった.これらの問題を解決するために,LabVIEW\*\* によるプログラムを新たに構築し, λ, θ, t<sub>0</sub>の3つのパ ラメターを同期して動かすことができるようにした.こ れにより,時間原点補正済みの時間波形や任意の時刻で 切り出した時間分解スペクトルがその場で得られるよう になった.この機能を用いると,測定系の分光感度曲線 はタングステンランプ(黒体輻射)のスペクトルを取る ことにより簡単に得られるので,感度補正も容易であ る.未だ改良すべき点は残っているが,このプログラム によってアプコン測定法が,万人向けの汎用的な手法と して完成に近づいたものと考えている.

ソフトウェアの利便性の追求は一見本質から外れた テーマのように見えるが、測定および解析の時間と労力 が格段に軽減されれば、研究者は物性測定そのものに集 中することが可能になり、集まるデータの量も桁違いに 増えるので、超高速赤外発光という分野で新しい世界を 開く一助になるものと期待している.

2.5. 性能評価

これまでに測定した経験のある標準的な試料を用いて 新しい装置の性能を評価し,旧システムと比較した.

まず,図4(a) にタングステンランプ\*\*\*のアプコンス ペクトルと1900 Kの黒体輻射を仮定して算出した測定



- 図4 (a) タングステンランプ(色温度1900 K) のスペクトル(黒 線)と,総合感度の光子エネルギー依存性(赤線). 0.37, 0.58,0.8 eVに見える不連続はフィルターの切り替えによ るものである.
  - (b) 試料からの弾性散乱光とゲート光との相互相関波形. 時間分解能は半値全幅で210 fsである.

感度の波長依存性を示す.図4(b)は弾性散乱光とゲー ト光の和周波(クロスコリレーション)で評価した装置 関数である.これよりアンプ3.7Aの場合に時間分解能 (半値半幅)が210 fsであることが分かる.

図5にはInAs標準試料の発光時間波形(a)と時間分 解スペクトル(b)(感度補正前)を示す.特にスペクト ルはこれまでは時間波形のデータから手作業による処理 の後,極く粗い波長間隔でしか得られなかったが,ここ に示したように,その場で連続的な曲線として見る事が できるので,時間分解機能を持った「分光計」として使 うことが可能になった.



図5 InAs標準試料の測定例.

- (a) 各発光エネルギーにおける発光減衰曲線(各スキャンの 測定時間約1分).バンド底(0.38 eV)に近づくにつれ て立ち上がりが遅れる振舞いが見えている.
- (b) 各時間における時間分解スペクトル(感度補正なし.ただし0.6 eV以下のデータは1.4倍してある).測定時間は、 1本のスペクトル当り約20分である.電子温度の低下とともにスペクトルが低エネルギー側へ移動していることがわかる.

### 3. 白金ナノ構造体の発光

本装置を用いて最初に取り組んだ物性実験としてPtナノ構造体の発光現象について述べる.

#### 3.1. 背景:白金の電子状態と発光

金属微粒子の光物性研究では、金に関するものが先行 しており、粒径1 nm以下では分子的描像で理解され、 発光はLUMO→HOMO間またはLUMO→d-band 間遷 移で、粒径10 nm以上のものでは、表面プラスモンと表 面準位の結合状態が起源と考えられている<sup>11)</sup>.溶液中の 数 nmのコロイドでは、表面に配位したイオウやAu原子 の軌道が混成した状態が関与しているという説がある<sup>12)</sup>.

光吸収遷移(垂直遷移)が起こるためにはフェルミ面 の上下に対応するバンドがなければならないが、Ptで は、図6に示すように<sup>13)</sup>,可視近赤外領域でこの条件を 満たす場所はX点とL点の近傍のみである(上向き矢 印).同様に発光過程も同じ領域に限られる(下向き矢 印).運動量緩和があれば、破線矢印で示すような発光 遷移も可能である.Auより価電子が1個少ないPtでは*d* バンドがsバンドとともにフェルミ面近傍にあるため、



図6 Ptのバンド構造と可能な光学遷移.
 左側に状態密度(DOS)を示す.上向き矢印は1.19 eVの吸収,下向き矢印は0.9 eVの発光に対応する.

フェルミ面近傍の電子とdバンドホールとの再結合を基本とする描像はそのままは当てはまらない.バルクPtについてこれまで発光の論文報告はなく,微粒子の発光についてもほとんど報告されていなかったが,2015年になってthiolを配位した溶液中微粒子で47%という非常に量子効率の高い発光が見出され<sup>14)</sup>, ラベリングやイメージングなどの応用への期待が高まっている.

本研究では、Ptナノ構造における発光をより純粋な形 で理解するために、溶液ではなくナノポーラスシリカ中 に固定したものを試料として用いた.

### 3.2. ナノポーラスシリカ

今回測定対象としたPtナノ構造体は豊田中研におい て, 杉本, 稲垣らによって作製されたものである<sup>15)</sup>. シ リカの原料となるテトラメトキシシランに水と触媒とな る塩酸を加え部分縮合体を合成する。直線状のシリカ縮 合体が形成されこの透明溶液に界面活性剤を混合して適 当な濃度や温度の条件を満たすと、界面活性剤に覆われ た疎水性の成分が自己組織化により規則的な構造をもっ て配列する. この構造を維持したまま熱処理によりシリ カ原料部分を固化させ、さらに疎水性部分を熱処理に よって除去すると、大きさのそろった空洞が配列したメ ゾポーラスシリカすなわち「鋳型」が得られる.次にこ の「鋳型」にPt化合物(塩化白金酸H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)を水溶液 としてナノ細孔内へ導入し真空脱気後にUV光照射下で メタノール還元剤によって還元すると金属Ptが析出し、 Ptナノ構造体(ドットやワイヤー)がシリカの枠組み内 に規則的に配列した構造が得られる.この系の特徴は, コロイド溶液などとは異なり、各粒子がシリカ壁によっ て絶縁されていること、粒子サイズや形状が均一である こと、ワイヤーの場合はその方向が揃っていることなど である.したがって、ナノ構造体の基礎物性を調べるの に非常に有用である. さらにレーザー照射に対して耐久 性があるという点は今回の研究で分かった利点である.

今回用いたのは、シリコン基板上にナノポーラスシリ カ膜を作成し、Ptを析出させた後、Alを蒸着して電極と している. 電極は赤外センサーデバイスを試作する目的 であって、今回の実験には直接関係はない. 図7はPt-dot とPt-wireの透過電顕写真と構造の模式図である、dotある いはwireの中心間の間隔は4.2 nmであり、シリカの壁で 隔てられているので、直径は約4 nm以下と推定できる.



図7 Ptナノ構造体.

(a), (c) Pt-wireとPt-dotのTEM写真.(b), (d) Pt-wireとPt-dotの構造の模式図.(c) 測定に用いたデバイス構造の顕微
 像. 赤いクロスはレーザー照射の目標位置を示す.(f) Si基板上に作成したデバイス構造の断面(模式図).

#### 3.3. 可視近赤外発光スペクトルと時間特性

図8にHeCdレーザー(波長442 nm)で励起したと きに可視から近赤外にかけて現れる定常発光のスペクト ルを示す.スペクトル形状や強度は試料上の測定位置で かなり変化するが,いずれも700-800 nm付近に顕著な ピーク構造を持つ.コロイド溶液でもこの領域で発光 (黒線)が報告されているが,関係性は不明である.発 光寿命はナノ秒領域にあった(豊田中研におけるTAC による測定).



図8 試料のいろいろな部位からのPt-dot(青線)とPt-wire(赤線)の可視・近赤外定常発光スペクトル.
 励起はHeCdレーザー(λ=442 nm)である.PtNC(黒線)は溶液中Ptナノクラスター(ref. 14)のスペクトル.

図9はPt-dot(青線)とPt-wire(赤線)の赤外定常発 光スペクトルである.いずれも1150 nmにピークを持つ シリコン基板からの発光(黒線)を差し引いたものを示



図9 基板Siからの発光を差し引いたPt-dot(青線)とPt-wire(赤線)の近赤外発光スペクトル(励起波長442 nm). 黒点線はSi基板の発光スペクトル.感度の波長依存性に対す る補正は行っていない.

している. 1600 nm付近は検知器の感度の限界であるために信号が落ちている. 1300~1500 nm付近にはPtナノ構造からと思われる幅広い発光スペクトルがあり、その強度はPt-wireの方が強いことが分かる. そこでこの発光帯について時間分解測定を行った.

### 3.4. 赤外発光の時間分解スペクトル

図10にアプコン法で測定したフェムト秒発光のスペクトルを示す.図は1.19 eVの光で励起したときの時間 原点付近でのPt-dotの時間分解スペクトル(生データ) と感度補正したスペクトルである.0.9 eV付近で平坦な スペクトルを持っているという点では定常発光(図9) と矛盾しない.この発光の瞬時強度は,直接ギャップ型 で,バンド間の許容遷移が可能な半導体InAsにおける ホットルミネッセンスと同程度と非常に強い.Ptを析出 させていないブランクのナノポーラスシリカでは発光が 見えなかったので,観測したのはPtナノ構造体からのも



図10 Pt-dotにおける時間分解発光スペクトル. 青○印は測定の生データ,赤●印は感度補正を施したもので,縦軸はphotons/s/eVに比例する.時間分解能は約220 fs である.

のと判断される.またピーク発光強度は励起強度に対し て線形に近い(約1.3乗)依存性を示すので,自己位相 変調など高次の非線形効果ではない.

図10のスペクトルは1.05~0.3 eVという非常に広い 範囲でほぼフラットであることが特徴である.このよう な幅広いスペクトルが生じるためには,遷移可能な状態 が連続的に広がっていることが必要である.吸着分子や 欠陥などでは離散的な準位が期待されるので,これらは 発光起源としては考えにくく,金属的な連続状態の中で 発光遷移が起こっていることが示唆される.実際図6の 下向き矢印の左右を見ていくと,X点近傍で可視から 0.3 eV程度まで連続的に遷移が可能であることがわか る.さらにもし運動量保存則が破れていれば,エネル ギー差ゼロまでフェルミ面をまたぐ遷移が可能であると 予想される.

#### 3.5. 赤外発光の時間発展と励起強度依存性

図11には発光減衰特性の励起強度依存性を示す.発 光寿命は可視発光(図8)のnsに比べて遥かに短く,ps 領域にあるので,その起源は可視発光とは異なる.弱励 起の条件ではPt-dot,Pt-wireいずれにおいても減衰特性 は単一の指数関数でよく表現できる.Pt-dotの場合,寿 命は励起強度25%時の110fsから100%時の214fsまで 増加する.半導体の場合も同様の現象が見られることが あり,一般にホットフォノン効果で説明されている.こ れは電子系からフォノン系へのエネルギー流入があまり に大きくなると,フォノン系の温度が上がってしまい, 電子の冷却効率が下がるという効果である.



図11 Pt-dot(a)とPt-wire(b)における時間波形とその励起強度依存性.
 励起強度を最大強度を100%として表示している.

一方で半導体と大きく異なる点もある.半導体では電 子温度の冷却に伴って電子が伝導帯の底に溜まっていく ため、低エネルギーほど寿命が長くなるのが一般的であ る.半金属でもフェルミ面付近の状態密度が非常に小さ いために、ボトルネック効果があり、やはり寿命が延び る現象が見られる.ところがPt-dotでは発光寿命が光子 エネルギー 0.9 eVから 0.35 eVの間でほとんど変化しな い.これは図6の左に示すようにフェルミ面をまたいで かなり大きな状態密度(DOS)が存在することを示唆し ている.言い換えると、このサイズ(1000原子程度) のPt微粒子ではまだ固体金属なバンドが保たれており、 離散的な準位を持った分子的描像は適当でないというこ とになる.ただし、サイズを小さくしたことによる運動 量保存則の破れや表面プラズモンが強い発光に関与して いる可能性がある.

Pt-wireでは少し振舞いが異なっている. 弱励起の極 限ではPt-dotとほとんど同じ減衰特性を示し、500 fs以 内では励起強度依存性もほぼ同じである.しかし,励起 強度を上げていくと、寿命の長い成分が成長してくる. さらにその寿命は励起強度の増加とともに長くなり、強 度100%のとき、1.45psに達する. 長寿命成分もスペク トルはやはり広範囲で平坦なので、高温の電子からの発 光と同定される. dotとwireの違いとして、(1) バンド 構造の変化に伴う状態密度の変化、(2) フォノンスペク トルの変化によるホットフォノン効果の変化、(3)長さ 方向への電子・ホールの拡散、などが考えられるが、現 在のところ,特定するところまでは至っていない.た だ、dotでさえもバルク金属的な状態密度を維持してい るという状況を考えると、このサイズのdotとwireで状 態密度が大きく異なるとは考えにくい.同じ理由で(2) の可能性も低いと考えられる.したがって、(3)が有力 と現在のところ考えているが, wire間のキャリアーの乗 り移りの可能性なども含めて慎重に検討する必要がある.

#### 4. まとめと今後の計画

装置に関しては、光源から制御ソフトウェアまで一応 完結し、実用段階に入ったので、今後は物性測定を進め つつ、装置の完成度を高めていく計画である.課題とし て残っているのは、

### (1) 光源の小型化と安定化

オシレータ部分の250 mm<sup>2</sup>→150 mm<sup>2</sup>の小型化は試 作中であるが,モードロックの安定性をどう確保するか 解決策は見つかっていないので,機械的強度,温度管 理,ファイバーの固定法など検討を進める.

### (2) アップコンバーターのコンパクト化

現在,機械的不安定性を徹底的に排除した300 mm<sup>2</sup>版 を試作中である.これが機能すれば可搬型の装置として 製品化も可能と思われる.

#### (3) フィルター式分光器の全自動化

効率の4倍向上には成功したが,現状では,波長範囲 を変更する度にフィルターを取り外してネジ止めすると う作業が必要であり,実験の効率を損ねているので,こ の部分を自動化する.

物性測定に関しては、Ptナノ構造体における発光モデ ルを完成させるべく、追加の実験(wire 長依存性の測定 など)を進める.また銅など他のナノ構造についても入 手可能なものを対象として比較を行い、金属ナノ構造に おける発光現象の一般則を見出す努力をする.

バルク金属の発光に関しては、各種の蒸着膜、バルク の試料などについて予備的な測定を進めているところで あるが、いくつかの金属で発光と思われる信号を得てい るので、今後は各種金属試料について発光データを収集 し、表面状態、バンド構造との相関を究明したいと考え ている.

#### 謝 辞

東京大学物性研究所の共同利用制度によって小林洋平 氏,谷峻太郎氏,中村卓磨氏に光源の製作に関して指導 をいただき,金属,半金属膜の作成に関しては物質設計 評価施設の石井梨恵子氏にお世話になりました.

Ptナノ構造体は豊田中研の稲垣伸二氏,杉本憲昭氏に 提供していただき,定常発光測定および可視時間分解発 光測定に関しては西川和孝氏,山中健一氏にご協力いた だきました.装置開発に関しては,技術スタッフの池田 利明氏,宮下政則氏に大変お世話になりました.この紙 面をお借りして,この研究にかかわっていただいた方々 に謝意を表します.

なお研究経費の一部には今年度より科研費基盤研究C 補助金「超高効率超高速赤外発光計測システムの開発と 応用展開」(課題番号17K05505)を充てています.

#### Notes:

- \*同型の装置を豊田中研, 阪大, 東大の共同研究者に提供し た.
- \*\*National Instruments社の提供する制御システム開発用ソフトウェア(Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbenchの頭文字をとったもの).
- \*\*\*\*Helioworks社製EP-3965サファイア窓付きタングステン フィラメントIR光源(色温度1900 K).

献

1) A. Mooradian, Phys. Rev. Lett., 22 (1969) 185.

文

- 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.
- T. Suemoto, S. Sakaki, M. Nakajima, Y. Ishida and S. Shin, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 224302.
- 7) 竹田昌弘, 日本物理学会2015年春.
- S. Maezawa, H. Watanabe, M. Takeda, K. Kuroda, T. Someya, I. Matsuda and T. Suemoto, *Scientific Reports*, 5 (2015) 16443.
- 9) 豊田研究報告, 70 (2017) 75.
- 10) Semrock社カタログより.
- J. Zheng, C. Zhou, M. Yu and J. Liu, *Nanoscale*, 4 (2012) 4073.
- 12) X. Yuan, Z. Luo, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Zheng, J. Y. Lee and J. Xie, *Nanoscale*, **4** (2012) 4073.

- 13) Landolt Börnstein 5.3, 293 (Springer materials).
- J. G. Fernández, L. Trapiella-Alfonso, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Nanotechnology*, 26 (2015) 215601.
- H. Araki, A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima and M. Ichikawa, J. Molecular Catalysis A-Chemical, 199 (2003) 95-102. A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, N. Sugimoto, H. Tsukada, Y. Kumai, Y. Akimoto and M. Ichikawa, Nano Letters, 2 (2002) 793-795. N. Sugimoto, H. Funabashi and Y. Mitsushima, Phys. Status Solidi, C Current Topics in Solid State Physics, 4(2) (2007) 436. Y. Kumai, H. Tsukada, Y. Akimoto, N. Sugimoto, Y. Seno, A. Fukuoka, M. Ichikawa and S. Inagaki, Advanced Materials, 18 (2006) 760.

## 蛋白質の構造揺らぎと Anfinsen の熱力学仮説

平田文男\*

Structural fluctuation of protein, and Anfinsen's thermodynamic hypothesis

Fumio HIRATA\*



<sup>\*</sup>平田文男 フェロー

蛋白質はそのアミノ酸配列(一次構造)と適当な熱力学条件を与えると特異な天然構造に巻戻る (フォールデイング)ことが知られている.この現象はそれを発見した功績に因んでアンフィンセンの熱 力学仮説(いわゆる「アンフィンセンのドグマ」)と呼ばれている.本フェローは,自身が提案した蛋白 質構造揺らぎの統計力学理論に基づき,アンフィンセンの熱力学仮説を理論的に証明することに成功し た.この理論によれば,蛋白質の構造揺らぎの確率分布はガウス分布をとっており,蛋白質の巻き戻り 過程は熱力学条件の変化に伴うガウス分布の一次モーメント(平均値or平衡構造)および二次モーメン ト(揺らぎの分散)の変化として記述される.

The thermodynamics hypothesis, casually referred to as "Anfinsen's dogma," is described theoretically in terms of a concept of the structural fluctuation of protein, or the first moment (average structure) and the second moment (variance and covariance) of the structural distribution. The new theoretical concept views the unfolding and refolding processes of protein as a shift of the structural distribution induced by a thermodynamic perturbation, with the variance-covariance matrix varying. Based on the theoretical concept, a method to characterize the mechanism of folding (or unfolding) is proposed.

### 序

我々生物の体内では酵素やイオンチャネルなど様々な 蛋白質がそれぞれの役割(機能)を果たすことによって 生命活動を営んでいる.蛋白質がその機能を果たすため には、ある特異な天然構造(平衡構造)とその周りの揺 らぎが重要な役割を演じる. 例えば, 酵素は生体内で起 きる化学反応の触媒として機能する蛋白質であるが、そ れが触媒として働くためには、基質分子(酵素によって 変換される化学種)をその活性部位(空孔)内に取り込 まなければならない.しかし、活性部位への基質分子の 結合にとっていわゆる平衡構造(最安定構造)が最も適 しているとは限らない. 最安定構造の活性部位の入り口 が閉じた状態では、基質分子は侵入することができない からである.むしろ、平衡構造よりはポピュレーション の少ない「揺らいだ構造」であれば基質を入り込むこと ができる場合がある.(その方がより一般的である.)一 方. 化学反応によって生成された新しい化学種は蛋白質 外に排出されるが、それに伴って、蛋白質はもとの立体 構造を回復しなければならない、そうでなければ、次の

2018年2月8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

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 サイクルの化学反応を触媒することができないからであ る.このことは蛋白質の構造揺らぎが「線形」であるこ とを示唆している.(もし,非線形であれば,蛋白質の 構造は塑性変形 (plastic deformation)を起こし,元に は戻らない.)

それでは、何故、蛋白質の構造揺らぎは線形なのだろ うか? その理由はふたつある.ひとつは多自由度の確 率変数に普遍的に成り立つ「中心極限定理」である.<sup>1)</sup>蛋 白質は小さなものでも10000個以上の原子から成り立っ ており、その運動は水分子からの揺動力を受けて確率過 程とみなすことができる.この確率過程に対して中心極 限定理が成り立っているのである.中心極限定理は揺ら ぎが線形であること、別の言葉で言えば、その確率分布 が正規分布(ガウス分布)であることと同義である.

蛋白質の構造揺らぎが線形になるもうひとつの理由は 「水」である.蛋白質の構造安定性にとってその二次構 造(α-Helix やβ-sheet)を支える骨格原子間の水素結合 が中心的役割を演じている.天然構造から変性状態への 転移のように蛋白質構造が大きく変わる場合,当然,多 くの(分子内)水素結合は切れなければならない.も し,真空状態でそういう変性が起きたらどうなるだろ う.そのような変性は塑性変形を引き起こし,熱力学条 件を天然条件に戻したとしても、もとには戻らないだろ う.しかし、周囲の環境が水であれば、変性条件におい て切断された分子内水素結合は水分子との分子間水素結 合で補償され、天然条件に戻すと元の分子内水素結合を 回復することにより、天然構造に戻ることができる。

本フェローはこれまで蛋白質水溶液の位相空間の解析 に基づき,蛋白質の天然構造周りの揺らぎを記述する一 般化ランジェヴァン方程式を導いた.<sup>2)</sup>その方程式は蛋 白質の構造揺らぎが「線形」であることを示している. さらに,その理論と線形応答理論を組み合わせることに より,温度,圧力,変性剤濃度などを変えた場合の蛋白 質の構造変化を求める新理論を提案した.<sup>3)</sup>本研究では, この理論を蛋白質のフォールデイング問題に適用し,い わゆる Anfinsen のドグマ(熱力学仮説)に対する理論 的証明を与えたので,ここに報告する.<sup>4)</sup>

### I. Anfinsenの熱力学仮説とLevinthalの パラドックス

Anfinsenの熱力学仮説は俗に「Anfinsenのドグマ」と 呼ばれる仮説である. 例えば, Wikipediaでは下記のよ うに紹介されている.

"Anfinsen's dogma is a postulate in molecular biology that, at least for small globular proteins, the native structure is determined only by the protein's amino-acid sequence."

すなわち,「蛋白質の天然構造は<u>アミノ酸の配列のみ</u> <u>によって</u>決定される」というのが一般的な理解である. しかし,この理解は「アンフィンセンの仮説」に対する 全くの誤解に基づいている.アンフィンセン自身の説明 は下記のとおりである.

"This hypothesis states that three-dimensional structure of a native protein in its normal physiological milieu (solvent, pH, ionic strength, presence of other components such as metal ions or prosthetic groups, temperature, and other) is the one in which the Gibbs free energy of the whole system is lowest; that is, the native conformation is determined by the totality of interatomic interactions and hence by the amino acid sequence, in a given environment." <sup>5</sup>

すなわち,<u>適当な熱力学条件(環境)を与えれば</u>,蛋 白質の特異な三次元立体構造がその一次構造(アミノ酸 の配列)によって決定されるという仮説である.しか し,いずれにしても分子レベルでの生命現象の中で最も 神秘的な事象であることに変わりはない.

蛋白質のフォールデイングを論じる上で避けて通るこ とができないもうひとつの問題がある.それは俗に言う 「Levinthalのパラドックス」である.Levinthalは以下の ような思考実験を行って,完全に変性した蛋白質が天然 構造に折り畳むには天文学的な時間がかかることを示し た.<sup>6</sup>

今,100個程度のアミノ酸からなる蛋白質を考える. 「折り畳み」のような大きな構造変化に関わる自由度は ペプチド結合周りの二面角であり、その可能な角度はひ とつのアミノ酸当たり三つある(一つのトランスと二つ のゴーシュ). そうすると、100個のアミノ酸をもつ蛋 白質では、その可能な構造の数は~3<sup>100</sup>になる. もし、 ひとつの二面角の変化に10<sup>-9</sup>秒程度の時間がかかるとす ると、蛋白質の折り畳みに3<sup>100</sup>×10<sup>-9</sup>~10<sup>40</sup>秒の時間を 要することになる.(ここでは、二面角の変化に要する 時間を~10<sup>-9</sup>秒としたが、それを~10<sup>-12</sup>秒としても事情 は変わらない. 水の自由度を考慮すれば、蛋白質内の二 面角がピコ秒程度で変化することは絶対にあり得ないが ….)しかし、Anfinsenを含む多くの研究者による実験 結果は蛋白質が試験管内において~10<sup>-3</sup>から~10<sup>3</sup>秒程度 で折り畳むことを示している. これがLevinthalのパラ ドックスと呼ばれるものである.

このパラドクスを解くために、Levinthal 自身および その後の実験家の多くは、いわゆる「折り畳み経路 (folding pathway)」モデルを提唱している.すなわち、 蛋白質の構造変化はランダムに起きるのではなく、ある 経路に沿っておきるというモデルである.<sup>7)</sup>一方、それ とは異なる理論モデルが P. Wolynes およびその追随者達 によって提唱され、現在、この分野の国際舞台を席巻し ている.「エネルギー地形モデル」あるいは「ファネル モデル」と名付けられているこのモデルは蛋白質の天然 構造のエネルギーが変性状態に比べて圧倒的に低い(安 定)ということを仮定したモデルであり、そのモデルの 妥当性そのものに疑問が残る.<sup>8)</sup>

本フェローは、これらのモデルとは全く異なる蛋白質 のフォールデイング概念を最近のJCP誌上で提案したの で報告する.(ここで、「モデル」という言葉を使わず、 あえて「概念」とした理由は、次節以降で明らかにな る.)<sup>4)</sup>

#### Ⅱ. 蛋白質の構造揺らぎの理論

新しい蛋白質フォールデイング概念の出発点は, Kim およびHirataが一般化ランジェヴァン理論に基づいて導 いた「蛋白質構造揺らぎ」の運動方程式である.<sup>2)</sup>(この 節および次節の記述は2016年度の報告と一部重複する が,説明のため再度記述する.)

$$M_{\alpha} \frac{d^{2} \Delta \mathbf{R}_{\alpha}(t)}{dt^{2}} = -k_{B} T \sum_{\beta} \left( \mathbf{L}^{-1} \right)_{\alpha\beta} \cdot$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\beta}(t) - \int_{0}^{t} ds \sum_{\beta} \Gamma_{\alpha\beta}(t-s) \cdot \frac{\mathbf{P}_{\beta}(s)}{M_{\beta}} + W_{\alpha}(t)$$
(1)

ここで、 $\Delta \mathbf{R}_{\alpha}(t)$ は蛋白質内の原子 $\alpha$ の平衡位置からの変 位 ( $\Delta \mathbf{R}_{\alpha}(t) = \mathbf{R}_{\alpha}(t) - \langle \mathbf{R}_{\alpha} \rangle$ ),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、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階微分で与えられる.(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 ( $\langle \Delta R \Delta R \rangle$ )によって下記の様に表現される.

$$k_{B}T\mathbf{L}^{-1} \equiv k_{B}T\langle\Delta\mathbf{R}\Delta\mathbf{R}\rangle^{-1}$$
(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.

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

ここで、 $F({\mathbf{R}})$  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 ( $U({\mathbf{R}})$ ) と溶媒和自由エネルギー ( $\Delta \mu({\mathbf{R}})$ )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.

### Ⅲ. 蛋白質構造のガウス分布と線形応答理論

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二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、その揺らぎは線 形であり、またその確率分布はガウス分布であることを 意味する.

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

蛋白質の構造揺らぎがガウス分布をとることは決して自 明ではない.我々が導いた(1)式によって初めて明らか になったことである.一方,(後で分かったことである が)実験的にはその証明がすでに行われていた.それは 片岡および後藤による溶液X線小角散乱の実験結果であ る.<sup>9</sup>

片岡等は溶液内蛋白質(ミオグロビン)の様々な状態 (天然構造,モルテングロービュル状態,完全変性状態 など)のX線小角散乱実験を行ない,その平均自乗変位 (MSD)を波数ベクトルの自乗に対してプロットした. (Guinier プロット)そうすると,その小角部分 (≤0.07A<sup>-1</sup>: 実空間では,≥90A)は蛋白質の状態に関わり無く直線 になることを示した.Guinier プロットの小角領域は蛋 白質のグローバルな構造に対応しているから,片岡等の 実験は蛋白質のグローバルな構造揺らぎがその状態に関 わり無くガウス分布をとることを示している.

蛋白質のグローバルな構造揺らぎが線形(ガウス分 布)であることは、熱力学的なパラメタ(環境)の変化 に伴う蛋白質の構造変化を記述する理論にとって巨大な 意義をもつ.それはこの問題に対して物理の一般的な方 法論である線形応答理論を適用できるからである.<sup>100</sup>

蛋白質水溶液に何らかの熱力学的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.

$$F(\{\Delta \mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} k_B T \sum_{\alpha,\beta} \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \cdot (\mathbf{L}^{-1})_{\alpha,\beta} \cdot \Delta \mathbf{R}_{\beta} - \sum_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \cdot \mathbf{f}_{\alpha}$$
(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.<sup>4)</sup>

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

上で述べた線形応答理論(静的)は圧力,温度,変性 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,

$$\left\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \right\rangle = \left( k_{B} T_{0} \right)^{-1} \sum_{\beta} \left\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\beta} \right\rangle_{0} \left( \frac{\partial \Delta \overline{V}}{\partial \mathbf{R}_{\beta}} \right)_{P, T} P \tag{8}$$
上式中, Pは圧力 (変化),  $\Delta \overline{v}$ は蛋白質の部分モル容積,  $\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\beta} \rangle_{0}$ は非摂動系の構造揺らぎの分散・共分散行 列, そして,  $\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \rangle$ 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 $\beta$ に変位が起きる. (ル・ 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 $\alpha$ の変位を誘起する. 最終的な構造変化 ( $\langle \Delta \mathbf{R}_{\alpha} \rangle$ ) はすべての原子 ( $\beta$ ) に関して上記の寄与を足し合わせ たものである.

以上の理論的結論を概念図に示すと図1のようになる だろう.すなわち,蛋白質構造はある圧力 ( $P_1$ )におい てあるガウス分布 (青色の曲線)をしており,その平衡 構造 (ガウス分布の一次モーメント)および分散・共分 散行列 (二次モーメント) は ( $\mathbf{R}_1$ )および ( $\Delta \mathbf{R}_{\alpha} \Delta \mathbf{R}_{\beta}$ )で表 される.これに対して圧力 ( $P_2$ )が加わると,ガウス分 布の中心は ( $\mathbf{R}$ )<sub>2</sub>に移動する (赤色の曲線).(ここでは小 さな摂動を仮定して,分散・共分散行列は変化しないと している.)



図1 圧力変化に対する蛋白質の構造応答を表す概念図. 横軸({R})は蛋白質の構造(原子座標)を、縦軸はその構造の確率分布を表す.(実際の分布はこのように単純な分布ではなく、分散・共分散行列の異なる多数のガウス分布の重ね合わせである.)

### Ⅳ.蛋白質フォールデイングの理論

蛋白質のフォールデイングはグローバルな構造変化で あり、上で述べた「線形応答理論」をそのまま適用する ことはできない、例えば、熱変性状態の蛋白質の温度を 下げて天然構造に巻き込ませる場合を考えよう、この場 合、構造揺らぎの分散・共分散行列((7)式の応答関 数)が変化することは容易に予想できる、それは変性状 態の構造エントロピーの方が天然構造のエントロピーに 比べてはるかに大きいからである、このことは大きな温 度変化に対する構造の応答が線形では無いことを意味す る、我々は「解析接続」の概念を応用することにより、 熱力学摂動(例えば、温度変化)に対する蛋白質の構造 応答を非線形領域に拡張した、それには、まず、熱力学 的摂動(例えば,温度)をいくつかの小さなステップに 分け,それぞれのステップ内では応答が収斂半径内に収 まるようにする.そうすると,個々のステップ内では摂 動に対する構造応答が線形の範囲に収まる.こうして, 下記の式が得られる.<sup>3,4)</sup>

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

この式において, 添字*j*は上記の分割の*j*番目のステップ を意味する.

図2に、(7)式に基づく蛋白質の構造変化を概念的に 示してある.この概念の最も重要な特徴は、フォールデ イング過程を一個の蛋白質の構造変化と捉えるのではな く、蛋白質集団(アンサンブル)の分布(ガウス分布の 一次モーメントと二次モーメント)の変化と捉えること である.第II節で述べたように、蛋白質集団がガウス分 布をとることは「仮定」やモデルなどでは無い.それは 位相空間における蛋白質水溶液の時間発展方程式(一般 化ランジェヴァン方程式)に基づく理論的帰結であり、 確率過程に対して幅広く成り立つ「中心極限定理」の表 現でもある.



**図2** 蛋白質の構造転移を表す概念図. {**R**<sub>N</sub>}および{**R**<sub>D</sub>}はそれぞれ天然構造および変性状態を意味 する.

ここで提案された蛋白質フォールデイングの概念は Levithalのパラドックスに対する回答も与える.先に述 べたように,Levithalのパラドックスは一個の蛋白質の 折り畳み過程に伴う二面角の変化の解析に基づいてい る.その場合は確かにLevithalが指摘するように,蛋白 質の折り畳みには天文学的な時間を要するだろう.一 方,我々の概念では(~10<sup>20</sup>個ほどもある)蛋白質集団 の分布(ガウス分布)の変化を問題とする.この分布の 変化にはそれほど長い時間を要しないだろう.今,ある 温度で平衡になっている構造分布を考えよう.その分布 の中心にある最安定構造は当然ながら多数派を形成して いる.しかし,中心から少しだけ揺らいだ位置(構造) にも(最安定構造ほどではないが)多数の構造が分布し ているに違いない. それらの揺らいだ構造の二面角の分 布は最安定構造とそれほど違わないだろう. したがっ て,小さな熱力学的摂動に伴う少数の二面角の変化に よって,分布の中心が摂動を与える以前の揺らいだ構造 に移動することができる. この分布の移動にそれほど長 い時間は要しないことは容易に想像できる. (少なくと も天文学的な時間は要しない)蛋白質のフォールデイン グはこのようなプロセスにより行われていると考えれば Levithalのパラドックスは解決する.

# 参考文献

- Statistical Physics II, nonequilibrium statistical mechanics, R. Kubo, M. Toda and N. Hasitsume, eds., Springer Berlin.
- 2) B. Kim and F. Hirata, J. Chem. Phys., 138 (2012) 054108.

- 3) F. Hirata and K. Akasaka, J. Chem. Phys., **142** (2015) 044110.
- F. Hirata, S. Sugita, M. Yoshida and K. Akasaka, J. Chem. Phys., 148 (2018) 020901.
- 5) C. B. Anfinsen, Science, 181(No. 4096) (1973) 223.
- 6) C. Levinthal, *in* "Mossbauer Spectroscopy in Biological Systems." Proceedings of a meeting held at Allerton house, Monticello, Illinois. P. De Brunner, J. Tsibris, E. Munck *eds.*, University of Illinois Press (1969) 22-24.
- M. Arai and K. Kuwajima, *Advances in Protein Chemistry*, 53 (2000) 209.
- J. D. Bryngelson, J. N. Onuchic, N. D. Socci and P. G. Wolynes, *Proteins*, **21** (1995) 167.
- 9) M. Kataoka and Y. Goto, Folding & Design, 1 (1996) R107.
- 10) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn, 12 (1957) 570.

# 希土類合金近似結晶からの 正12角形準結晶構造モデルの構築

石 政 勉\*

Structure modeling of dodecagonal quasicrystal from rare-earth metal based approximants

Tsutomu ISHIMASA\*

Structure model of new type of dodecagonal (12-fold) quasicrystal is proposed, which consists of three types of columns. Their *c*-projections are an equilateral triangle, a square and a 3-fold hexagon with common edge length approximately 4 Å. They are local units formed in rare-earth metal-based crystals with hexagonal ZrNiAl- and tetragonal Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-types. These two crystal structures are first interpreted as approximants of a dodecagonal quasicrystal, and then corresponding crystal model is constructed in the 5-dimensional space for modeling the quasicrystal. The case of YbPdIn and Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>In is treated here as an example. Asymptotic approach from lower-order approximants to the ideal quasicrystal may be applicable to theoretical studies on the physical properties related to valence-fluctuation.

# 1. はじめに

準結晶の発見後に提唱された「近似結晶」は、「単純 な結晶と準結晶を漸近的に結びつける」概念である<sup>10</sup>. 準結晶の構造は、「規則的ではあるが、周期的ではない」 という特別な長距離秩序、準周期性を持っており、複数 種類の局所的構造単位の準周期タイル張りとして理解さ れている<sup>2.3)</sup>. それに対して近似結晶は同じタイルを周 期的に並べた結晶である.準結晶を高次元結晶のインコ メンシュレートな射影と理解する「射影法(高次元解析 法)」<sup>4.5)</sup>に基づけば、より明確に近似結晶を位置づける ことができる.すなわち、同じ高次元結晶を剪断変形さ せ、射影によりコメンシュレートな結晶を作り出すこと ができる.これが近似結晶であり、この剪断変形を線形 フェイゾン歪と呼ぶ<sup>60</sup>.

このように近似結晶は「近距離的には準結晶と似た構造」をもつ結晶であり、準結晶研究において重要な役割を果たしてきた.すなわち、(1)新しい準結晶探索のための出発物質として.(2)準結晶構造解析における局所構造解明のヒントとして.(3)準周期性に起因する物性解明のための参照物質としての役割である.最近見いだされた量子臨界準結晶Au-Al-Ybはその一例である<sup>7)</sup>. Au-Al-Yb近似結晶ではYbは中間価数2.8を示し、常圧では重い電子系物質であるが、2.0 GPa付近の圧力下で

北海道大学名誉教授,理学博士

量子臨界性を示す<sup>8)</sup>. それに対して,ほぼ同じ組成をも つAu-Al-Yb正20面体準結晶は,圧力に依存しない量子 臨界性を示す. この物性は同じ合金の近似結晶でも見ら れず際立っているので,実験的に認識された初めての 「準結晶固有の物性」ではないかと考えられている.1次 元準結晶においては,準周期性がもたらす波動関数の臨 界性が以前から理論的に指摘されており<sup>9)</sup>,3次元の準 結晶においてもこれに関連した物性が期待されて来た. Au-Al-Yb準結晶で認識された特異な量子臨界性が,準 周期系固有の「波動関数の臨界性」に起因するものかど うかは今の所分からない. このような準結晶に固有の物 性をより深く理解するために,Au-Al-Yb準結晶に続く 第2,第3の価数揺動準結晶の開発が望まれている.

本報告では、2次元準結晶の一種である正12角形準結 晶を取り扱う.正12角形準結晶は、1軸の12回回折対 称性をもち、その軸方向に2次元準周期面が周期的に配 列している構造である.金属・合金系ではNi-Cr超微粒 子、Ni基合金、Mn基合金など<sup>10-12)</sup>で報告されている 他、Ta-Teなどのカルコゲナイド<sup>13)</sup>、メソポーラスシリ カなどの無機物<sup>14)</sup>、さらに、コロイド系<sup>15)</sup>、ABC star polymerなどの有機物<sup>16)</sup>でも形成が報告されている.最 近では、Pt(111)表面のBaTiO<sub>3</sub>やPt<sub>3</sub>Ti(111)表面上の C<sub>60</sub>など表面構造としての形成も報告されている<sup>17.18)</sup>. それらの構造の基本は、辺の長さが同じ正3角形と正方 形の準周期的なtilingである<sup>19,20)</sup>.(なお、頂角30度の 菱形や3回対称6角形をタイルとして含むこともある.)



フェロー

「石政 觔

<sup>2018</sup>年2月20日 受理

<sup>\*</sup> 豊田理化学研究所フェロー

専門分野:金属物性,準結晶の形成条件・構造と物性

このように正12角形準結晶は、無機物から有機物に至 る広範囲の物質群で形成するが、いずれの系においても 回折点は広がりをもち、構造完全性や均一性は低い、結 晶とほぼ同等の構造完全性を示すものも存在する合金系 の正20面体準結晶(例えば、Zn<sub>85</sub>Mg<sub>5</sub>Sc<sub>15</sub>)や正10角形 準結晶(例えば、Al<sub>70</sub>Ni<sub>19</sub>Co<sub>11</sub>)と比べると、正12角形 準結晶の相としての完全性はまだまだ低い、このような 背景をふまえて、希土類元素を含む新しい合金系の正 12角形準結晶を探ることが本研究の目的である。

ここでは、2つの結晶型、六方晶 ZrNiAl型(空間群: P62m)と正方晶 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>型(P4/mbm)に着目し、これら が「未知の正12角形準結晶」の近似結晶と解釈できるこ と、またこれらの近似結晶から出発し準結晶構造モデル を構築できることを示す、以下では、これらの結晶型に属 する代表としてYbPdInとYb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Inを例として述べる。

#### 2. 六方晶 YbPdIn と正方晶 Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>In の構造関連性

図1に両構造のc軸投影図を示した. YbPdInの格子 定数は、a=7.573 Å, c=3.933 Å, またYb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Inの格子定 数は、a=7.5978 Å、c=3.6405 Åと報告されている<sup>21,22)</sup>. 両構造ともz=0と1/2に原子面があるc軸方向への積層 構造で、その積層周期cの違いは8%である. YbPdInの c軸投影図において、Yb (z=0)の原子間距離は3.95 Åで あり、図1aに示したような正3角形と3回対称6角形の ネットワークを形成している.3回対称6角形の内角は、 合金系によって異なるが、YbPdInにおいては87.2度と 152.8度である.正3角形と3回対称6角形のそれぞれ中 心にPd原子 (z=1/2) が位置している. 一方, Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>In のc軸投影図では、z=0の面に位置するYb原子は、3角 4角タイリングを形作っている.4角は一辺3.99 Åの正 方形で、3角は正3角形に近い2等辺3角形である(3辺 が3.99Å, 3.95Å, 3.95Å). この3角形の中心付近にPd 原子 (z=1/2) が位置しており,正方形の中心には, In原 子 (z=1/2) が配置している.3次元的に見れば,正方形 はc軸方向に縮んだCsCl型の単位胞,2等辺3角形は, 少し歪んだAlB2型六方晶の単位胞半分とみなすことが できる. さらに、Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Inの正方形とYbPdInの3回対 称6角形内のIn (z=1/2)の配置は類似している. すなわ



図1 近似結晶のc軸投影図. (a) 6方晶 YbPdIn, (b) 正方晶 Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>In. *a*<sub>n//</sub>のうち3つのベクトル*a*<sub>1//</sub>, *-a*<sub>3//</sub>と*a*<sub>4//</sub>を例示した. *a*<sub>5//</sub>は紙面 に垂直. ち、3回対称6角形の内角87.2度のコーナーを90度とみ なして正方形を3頂点に配置して、中央部に生じる3個 のYbの代わりに、Pd原子1個をおけば、3回対称6角形 の原子配置となる.このように、六方晶YbPdInと正方 晶Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Inの構造は密接に関連している.

ここで、さらに注目すべき事実がある.それはshield tilingと呼ばれる2次元dodecagonal準格子との類似性で ある.shield tilingは、辺の長さが同じ3種類のタイル、 正3角形、正方形、頂角90度の3回対称6角形(Shield) から構成されている<sup>20)</sup>.これらのタイルは、YbPdInと Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>InにおいてYbの配置として近似的に実現されて いるものであり、この類似性から正12角形準結晶のモ デル化が可能になる.

#### 3. 正12角形準結晶の準格子と近似結晶

具体的なモデル化を述べる前に、射影法(高次元解析 法)について整理しておく<sup>2-5)</sup>.先にも述べたように、正 12角形準結晶の構造は、2次元準周期構造と1次元の周 期性を組み合わせたものと理解できる.付録1に述べた ように、2次元dodecagonal準格子は4次元周期格子か ら作り出すことができる.そこで、4次元空間に1つの 基底を加えて、2つの格子定数 $a_{DD}$ とcをもつ5次元格子 を導入する(付録2).格子ベクトルは(A-6)式の $a_1$ ~ $a_5$ で与えられる.5次元格子の格子点rは5整数 $\{m_n\}$ を使って以下のように表される.

$$\boldsymbol{r} = \sum_{n=1}^{5} m_n \boldsymbol{a}_n. \tag{1}$$

射影法では、高次元空間を互いに直交する2つの部分 空間に分ける.この時、高次元格子がもつ12回の回転 対称性が保存するように部分空間を設定することがポイ ントである.部分空間の一つは、具体的な原子配置が現 れる3次元空間で物理空間と呼ばれる.もう一つは、 フェイゾン空間(phason空間あるいは垂直空間)と呼 ばれる空間で、今の場合は2次元平面である.フェイゾ ン空間は準周期性を生み出すのに必要な「格子点の選 択」に用いられる.準格子を作図するには、フェイゾン 空間に窓と呼ばれる領域Wを設定する.回折強度は窓の 形を反映するので、窓Wは必要な対称性を満たさなけれ ばならない.(2)式に従って、5次元格子点rをまず フェイゾン空間に射影し、それが窓W内に含まれていれ ば、その格子点を採用する.次にその格子点を物理空間 に射影して準格子点r<sub>w</sub>が得られる.

$$\{\mathbf{r}_{//} | \mathbf{r}_{\perp} \in W\}, \mathbf{r}_{//} = \sum_{n=1}^{5} m_n \mathbf{a}_{n//}, \mathbf{r}_{\perp} = \sum_{n=1}^{5} m_n \mathbf{a}_{n\perp}.$$
 (2)

ここで, *a*<sub>n//</sub>と*a*<sub>n</sub>\_は, それぞれベクトル*a*<sub>n</sub>の物理空間と フェイゾン空間成分である. それらを図2に示した. こ



図2 (a) ベクトル*a*<sub>n</sub>の物理空間成分. *a*<sub>51</sub> = *ce*<sub>5</sub> は紙面に垂直. (b) フェイゾン空間成分. *a*<sub>51</sub> = 0.

れらのベクトルの長さは、*a*=*a*<sub>DD</sub>/√2で、正3角形、正方 形と3回対称6角形などのタイルの一辺の長さと等しい. 以下では、Yb-Pd-In系の正12角形準結晶として、*a*= 3.96 Å (*a*<sub>DD</sub>=5.60 Å)、*c*=3.83 Åを仮定してモデル化を 行なう.

同じ高次元格子から近似結晶のモデルを得るには, (3)式のように格子点をフェイゾン空間方向に変位させ ることが必要である.このように変位させる剪断的な歪 が線形フェイゾン歪 (linear phason strain)である<sup>6)</sup>.後 述するように歪Dが適切な場合に周期的な近似結晶が得 られる.

$$\{\mathbf{r}_{\prime\prime}|\mathbf{r}_{\perp} + D\mathbf{r}_{\prime\prime} \in W\}.$$
 (3)

#### 4. 射影法による構造モデル化

前節では、準格子および近似結晶の格子について述べ た.次の段階として、それらを原子で修飾することを考 える. その為には、5次元単位胞内の原子位置、窓の形 と大きさを決める事が必要である.まず位置を決める 為,近似結晶 YbPdIn と Yb2Pd2Inの原子位置の5次元指 数付けを行なう.具体的には、Niizekiによって整理さ れた2次元dodecagonal準格子の特殊位置を参照して<sup>23)</sup>, a1//~a5//の線形結合で全原子位置を表す. 両構造におい て、Yb原子位置 (z=0) は全てタイル頂点にあるので、 5つの整数{m<sub>n</sub>}で指数付けできる. それらは5次元格子 の格子点に対応づけられるので、代表点は[00000]であ る.次に3角形の中心付近にあるPd<sub>1</sub>原子(z=1/2)につ いて考えよう. 「3角形を正3角形」, 「中心付近を中心」 と理想化することによって、Pd」原子の位置は[1/301/3 01/2]と指数付けできる. 同様な「形の理想化」によ り, 正方形の中心に位置するIn2は[1/2 00 1/2 1/2], 3 回対称6角形の中心のPd2は[1/3 1/3 1/3 1/3 0]と指数付 けされる. また, 3回対称6角形内の3個のIn<sub>1</sub>は, 上述 した正方形との類似性からIn2と同様[1/2 00 1/2 1/2]と 指数付けできる. これらを表1にまとめた.

さらに両結晶構造を参照して,各原子に対応する窓の 形と大きさも決めることができる.この時,「物理空間 とフェイゾン空間」での一対一対応が役立つ.既に述べ たようにYb原子の配置はshield tiling なので,Yb原子

表1 Yb-Pd-In正12角形準結晶(仮想)の5次元構造.各窓の一辺の長さは√2-√3a.

	,		
原子サイト	位置	多重度	形状
Yb	[00000]	1	正12角形
$Pd_1$	[1/3 0 1/3 0 1/2]	4	3回対称6角形
$Pd_2$	[1/3 1/3 1/3 1/3 0]	4	正3角形
In <sub>1</sub>	[1/2 00 1/2 1/2]	3	4個の正3角形*
In <sub>2</sub>	[1/2 00 1/2 1/2]	3	正方形

\*4個の正3角形が正方形を取り囲むように配置.

の窓は図2bに示した12本のベクトルの終点を結ぶ正12 角形である<sup>20)</sup>. それを図3aに示した.次にPd<sub>2</sub>原子を例 として考え方を述べる. Pd<sub>2</sub>原子は「6個のYb原子が物 理空間で3回対称6角形を形成する場合」にだけ生じる. 図4aに示した3回対称6角形OABCDEの各頂点に対応 して、フェイゾン空間ではO,A~Eの6点が図4bのよ うに配置する. この6点全てが図4cに示した正12角形 の窓に含まれていれば物理空間に3回対称6角形が現れ る. これは、図4cにおいて頂点A,C,Eがそれぞれ小さ な正3角形の中に含まれるという条件である. 言い換え ると「図4cの正3角形ACEの重心が図3cに示した正3 角形に含まれる」という条件である. このようにPd<sub>2</sub>原



図3 Yb-Pd-In 正 12 角形準結晶の窓. (a) Yb: [00000]. (b) Pd<sub>1</sub>: [1/3 0 1/3 0 1/2]. (c) Pd<sub>2</sub>: [1/3 1/3 1/3 1/3 0]. (d) In<sub>1</sub>と In<sub>2</sub>: [1/2 00 1/2 1/2]. In<sub>1</sub>の4正3角 形が In<sub>2</sub>の正方形を囲む.



図4 窓を決める考え方.3回対称6角形の中心にあるPd2の場合.
 (a)物理空間における3回対称6角形の6頂点.(b)フェイゾン空間における対応する6頂点.(c)フェイゾン空間における対応する6頂点.(c)フェイゾン空間における頂点A,CとEのそれぞれの許容範囲:小さな正3角形.

子の窓の形が決まる.図3b及びdに示したPd<sub>1</sub>, In<sub>1</sub>, In<sub>2</sub> の窓も同様に決めた.表1に各窓の形状と多重度を整理 した.この5次元結晶の空間群はP12/mmmである<sup>2.3)</sup>. このように決めた5次元結晶から得た準結晶の構造モデ ルを図5fに示す.また各窓内での分布を図5a~eに示し た.この構造モデルは、一辺の長さa=3.96Åの正3角 形,正方形、3回対称6角形の準周期タイル張りで構成 されており、各タイルの内部は2種類の近似結晶と同じ 原子配置を持っている.各窓の面積比から決まる合金組 成は、Yb:Pd:In= $(1+\sqrt{3})/2:(1+\sqrt{3})/2:1$ であり、YbPdIn とYb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Inの間に入っている.



 図5 12回軸方向から見た Yb-Pd-In 正 12角形準結晶の投影図.
 (a)~(e):フェイゾン空間における Yb, Pd<sub>1</sub>, Pd<sub>2</sub>, In<sub>1</sub>, In<sub>2</sub>の窓内の分布状況.
 (f)物理空間における c軸投影図.
 各原子の 種類については、図1を参照.
 タイルの一辺の長さは、a= 3.96Å.

ここまで述べてきたように準結晶構造はタイル張りと 言う観点で議論される事が多いが、もう一つの重要な見 方として covering がある. これは構造単位の「部分的重 なり」を許して全体を覆うという考え方であり、準結晶 構造安定化の起源と関連して議論されてきた<sup>24,25)</sup>.図5f に示した構造モデルを covering の観点で見てみる. 図5f の右下に2種類の星形図形を太線で示した。一つは3回 対称6角形の6辺に正3角形を貼付けたスーパータイル であり、もう一つは正方形の周りに4個の正3角形を貼 付けたものである. 六方晶 YbPdIn は前者の, 正方晶 Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>In は後者のcovering であり、図5f に示した準結 晶モデルは、これら2種類のスーパータイルのcovering になっている.この事実は、近距離秩序の観点におい て、この準結晶モデルが両近似結晶の「混じり合い」に なっていることを示しており, エネルギー的な安定性を ある程度保証するものである.次に図5fの左側に太線で 示した一辺a=3.96Åの正12角形のスーパータイルに着 目する. 図5fのタイル張りを仔細に調べてみると、この 1種類のスーパータイルで図5fが完全にcoveringできる

ことが分かる.1種類のスーパータイルによる covering の証明は今後の課題の一つである.

準結晶モデルの構造因子 $|F(g_{l'})|$ を図6に示す.構造因 子の計算は,標準的な方法で行なった<sup>2.3)</sup>.最も構造因 子の大きいBragg反射は00002(多重度2)で,次に強 い反射は,多重度24の11101反射(d=2.60 Å)である. CuのK<sub>a</sub>X線を用いた場合の粉末X線回折図形のシミ レーション結果を図7に示す.ここでは,等方的原子変 位パラメータ,B=1.00 Å<sup>2</sup>を仮定した.粉末X線では, 11101反射が極めて強いピークを作ることが分かる.こ の計算結果は今後の準結晶探索実験において役立つもの と考えられる.



 図7 Yb-Pd-In 正12角形準結晶の粉末X線回折図形 (シミレーション). Cuの特性X線K<sub>α</sub>を使った場合.

#### 5. 線形フェイゾン歪による近似結晶の解釈

以下では、5次元結晶に(3)式の線形フェイゾン歪D を導入することによって一連の近似結晶構造モデルを構 築できることを示す.まず、投影図が正3角形、正方形 と3回対称6角形の3種類、またはその内2種類の平面タ イル貼りで構成される「広い意味での近似結晶」を考え よう.(c軸方向に周期的で、格子ベクトルcはタイル平 面に垂直とする.)これらのタイルの辺は、図2aの12本 のベクトルで構成されているので、結晶の格子ベクトル *a*<sub>ap</sub>,*b*<sub>ap</sub>は4つの整数を係数とする*a*<sub>11</sub>~*a*<sub>41</sub>の線形結合で 記述される.*a*<sub>ap</sub>が4整数{*m<sub>n</sub>*}を使って以下のように書 けるとしよう.

$$a_{\rm ap} = \sum_{n=1}^{4} m_n a_{n/l} = \frac{a}{2} \left\{ \left( 2m_1 + m_3 + \sqrt{3}m_2 \right) e_1 + \left( m_2 + 2m_4 + \sqrt{3}m_3 \right) e_2 \right\}.$$
(4)

**a**<sub>ap</sub>に対応するフェイゾン空間のベクトル**a**<sub>ap</sub>⊥は同じ {*m*<sub>n</sub>}を使って以下のようになる.

$$a_{ap\perp} = \sum_{n=1}^{4} m_n a_{n\perp} = \frac{a}{2} \left\{ \left( -2m_1 - m_3 + \sqrt{3}m_2 \right) e_3 + \left( m_2 + 2m_4 - \sqrt{3}m_4 \right) e_4 \right\}.$$
(5)

フェイゾン歪Dによって周期構造が生じるためには,D はフェイゾン空間内の変位を打ち消すことが必要であ り、以下の条件を満たさなければならない。

$$a_{\rm ap} + Da_{\rm ap} = 0. \tag{6}$$

格子ベクトル $b_{ap}$ についても同様な条件が導かれる.こ れら2条件から5行5列のフェイゾン歪 $D=\{d_{ij}\}$ を求める ことができる.ただし値を持つのは、物理空間からフェ イゾン空間に変換する2行2列だけである.

見通しを良くする為、ここで特に $a_{ap/l} e_{1/l}$ ,  $b_{ap/l} e_{4/l}$ ,  $|a_{ap}| = |b_{ap}|$ ,  $m_1 > 0$ ,  $m_2 > 0$ を満たす斜方晶(直方晶)の近 似結晶を考える. この場合 $m_3 = 0$ ,  $m_2 = -2m_4$ が成立し $d_{ij}$ は次のように求められる.

$$d_{13} = -d_{24} = \frac{m_1^2 - 3m_4^2}{m_1^2 + 3m_4^2 - 2\sqrt{3}m_1m_4}, d_{ij} = 0$$
 左記以外. (7)

(7) 式の分子が小さくなる $m_1 \ge m_4$ の組み合わせ,すな わち $\sqrt{3}$ の連分数展開に対応する一連の近似結晶を表2 に示した.このように連分数展開と関係付けられる結晶 を「狭い意味での近似結晶」と呼ぶ.ここで,近似の次 数を上げ,線形フェイゾン歪みをゼロに近づけて,理想 準結晶に漸近できることは重要である.なお,正方晶 Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Inは低次の近似結晶であり, $\{m_i\}=(1,1,0,0)$ で特に4回対称軸を持つ結晶に対応する.格子定数  $a_{ap}=b_{ap}, c, \beta=2\pi/3$ の単斜晶についても,同様の近似結 晶を考えることができる.そのなかで,六方晶 YbPdIn は $\{m_i\}=(1,1,0,0)$ の場合で,特に6回反軸をもつもの に対応する.

表2 斜方晶(格子定数a<sub>ap</sub>=b<sub>ap</sub>)の近似結晶.

なお, {m<sub>i</sub>}=(1, 1, 0, 0)以外は, √3の連分数展開に対応する近 似結晶である.

$m_1$	$m_2$	<i>m</i> <sub>3</sub>	$m_4$	$d_{13} = -d_{24}$	$d_{14} = d_{23}$	$a_{\rm ap}/a$
1	1	0	0	0.13397	-0.23205	1.932
2	2	0	-1	0.07180	0	3.732
5	6	0	-3	-0.01924	0	10.196
7	8	0	-4	0.00515	0	13.928
19	22	0	-11	-0.00138	0	38.053

#### 6. 今後の展望とまとめ

Yb-Pd-In系を例として、2つの結晶構造、六方晶ZrNiAl 型と正方晶Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>型が未知正12角形準結晶の近似結 晶として解釈できることを示してきた. 実際に両構造は 多くの合金系で隣接相として形成する.3元合金につい て調べてみるとZrNiAl型は560以上の合金において、 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>型は280以上において形成するとされており, そのうち両方の構造が形成する合金は120種類以上あ る<sup>26)</sup>. それらは希土類金属を含むMg, Cd, In, Sn, Pb などの合金である(表3). このような合金における新 準結晶の探索は、今後の研究課題である.表3の中には 価数揺動を示す希土類元素を含む合金が多く含まれてい る. この報告で例として取り上げた YbPdIn と Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>In においても価数揺動に関する興味ある物性が報告されて いる<sup>21,27)</sup>. さらに, 前者と同形構造のYbAgGeや後者と 同形のYb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Snにおいては、価数揺動に関係した量子 臨界現象も報告されている.

本報告ではYb-Pd-In系を例として、「単純な近似結晶 の構造」から出発して準結晶モデルを構築する手法につ いて述べた.近似結晶から準結晶に至るこのような漸近 的な手法を物性理論に応用して、準結晶における「価数 揺動に関連した物性」と「特異な電子状態」の関係につ いて理解が進むことを期待したい.

表3 六方晶ZrNiAl型と正方晶Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>型両構造が形成する主な 希土類合金.

合金系	R
R-Cu-Mg	Y, La, Ce
R-Pd-Mg	Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho
R-Cu-Cd	Sm, Gd, Dy
R-Pd-Cd	La, Ce, Nd, Gd
R-Au-Cd	La, Ce, Nd, Pr, Sm
R-Ni-In	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu
R-Cu-In	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu
R-Rh-In	La, Ce, Pr, Nd
R-Pd-In	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
R-Pt-In	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho
R-Au-In	Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb
R-Pd-Sn	Ce, Yb
R-Pd-Pb	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm
R-Pt-Pb	La, Ce, Pr, Nd, Sm

#### 謝 辞

ここで報告した研究成果は, Marek Mihalkovič (Slovak Academy of Science), Marc de Boissieu (Univ. of Grenoble Alpes), 出口和彦, 佐藤憲昭(名古屋大学)の各氏との 共同研究にもとづいています. ここに記して感謝しま す. また, この研究は, 日本学術振興会・科学研究費・ 基盤研究 (C) (No. 17K05524)の援助を受けています.

#### 付録1:

#### 4次元周期格子からのdodecagonal 準格子導出

ここでは2次元dodecagonal準格子導出について補足 する. 良く知られているように2次元や3次元格子には 12回対称を満たすものは存在しないが,4次元空間群の 中には以下のRを生成要素とする dodecagonal 格子が存 在する<sup>20,28</sup>.

$$R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (A-1)

R<sup>12</sup>=Eとなるので, Rが12回の回転であることがわかる.しかも, Rの要素は全て整数なので,12回対称を満たす格子の存在を示している.しかし,この格子は正規 直交基底に基づくものではない.そこで,Rに相似で正 規直交基底e<sub>1</sub>~e<sub>4</sub>に基づく以下の行列Aを考える.

$$A = \begin{pmatrix} \cos\frac{\pi}{6} & -\sin\frac{\pi}{6} & 0 & 0\\ \sin\frac{\pi}{6} & \cos\frac{\pi}{6} & 0 & 0\\ 0 & 0 & \cos\frac{-5\pi}{6} & -\sin\frac{-5\pi}{6}\\ 0 & 0 & \sin\frac{-5\pi}{6} & \cos\frac{-5\pi}{6} \end{pmatrix}$$
$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & -1 & 0 & 0\\ 1 & \sqrt{3} & 0 & 0\\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 1\\ 0 & 0 & -1 & -\sqrt{3} \end{pmatrix}.$$
 (A-2)

行列BによってRはAに相似変換される.

$$A = BRB^{-1}.$$
 (A-3)

ここで,

$$B = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & \sqrt{3} & 1 & 0\\ 0 & 1 & \sqrt{3} & 2\\ -2 & \sqrt{3} & -1 & 0\\ 0 & 1 & -\sqrt{3} & 2 \end{pmatrix}.$$
 (A-4)

である. また, dodecagonal 格子の4つの格子ベクトル は, 行列Bを使って正規直交基底の以下のベクトルに対 応付けられる.



Rを相似変換した行列Aは12回の回転行列であり、 (A-2)式では二つの独立した2次元空間での回転から構成されている事に注意しよう.ここでは、(A-5)式の上 側2つの要素で構成され基底 $e_1 \ge e_2$ で張られる2次元空 間を物理空間、下側2つの $e_3 \ge e_4$ で張られるものをフェ イゾン空間と呼ぶ.((A-2)式において、 $\pi/6 \approx -5\pi/6$ の 符号を変える、又はこの回転操作を逆空間で定義するこ ともできる.)

# 付録2:

# 3次元 dodecagonal 準格子と Bragg 反射の指数

3次元のdodecagonal準格子は、12回軸方向に周期性 を持つ. そこで、付録1の考察に基づいて、 $e_1 \sim e_4$ に直 交する基底 $e_5$ を付け加えて、 $a_1 \sim a_5$ で張られる5次元格 子を考える.

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \end{pmatrix}, M = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 1 & \sqrt{3} & -1 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2c/a \end{pmatrix}$$
(A-6)

ここで、5次元dodecagonal格子の格子定数を $|a_n| = a_{DD}$ =  $\sqrt{2}a$  ( $n=1\sim4$ ),  $|a_s| = c$ とした、5次元の格子ベクト ルrは、本文(1) 式のように整数係数を持つ $a_1 \sim a_5$ の 線形結合で表され、その物理空間成分 $r_{//}$ は、 $e_1$ 、 $e_2 \ge e_5$ の 成分を、フェイゾン空間成分 $r_{\perp}$ は $e_3 \ge e_4$ の成分を持つ.

また、5次元の逆格子ベクトルは、以下のように与え られる.

$$\{a_n^*\} = M^{T^{-1}}\{e_n\}.$$
 (A-7)

ここで、 $M^{T^{-1}}$ は、行列Mの転置の逆行列である。格子ベクトルの場合と同様、逆格子ベクトルgもまた、物理空間成分 $g_{ll}$ とフェイゾン空間成分 $g_{\perp}$ から成る。実際に観察されるBragg反射のベクトルは、物理空間成分 $g_{ll}$ である。指数 $\{h_n\}$ をもつBragg反射のベクトル $g_{ll}$ は以下のように表される。

$$g_{ll} = \sum_{n=1}^{5} h_n a_{nll}^*.$$
 (A-8)

文 献

- 1) V. Elser and C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2883.
- 2) A. Yamamoto, Acta Crystallogr. A, 52 (1996) 509.
- W. Steurer and S. Deloud, *Crystallography of Quasicrystals* (Springer Series in Materials Science 126, Springer-Verlag, Belrin/Heidelberg, 2009).
- 4) M. Duneau and A. Katz, Phys. Rev. Lett., 54 (1985) 2688.
- 5) V. Elser, Acta Crystallogr. A, 42 (1986) 36.
- J. E. S. Socolar, T. C. Lubensky and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev.*, **B34** (1986) 3345.
- K. Deguchi, N. K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura and T. Ishimasa, *Nature Materials*, 11 (2012) 1013.
- S. Matsukawa, K. Deguchi, K. Imura, T. Ishimasa and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85** (2016) 063706.
- M. Kohmoto, L. P. Kadanoff and C. Tang, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (1983) 1870.
- T. Ishimasa, H.-U. Nissen and Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 511.
- H. Chen, D. X. Li and K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 1645.
- 12) S. Iwami and T. Ishimasa, Phil. Mag. Lett., 95 (2015) 229.
- 13) M. Conrad, F. Krumeich and B. Harbrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 1384.
- C. Xiao, N. Fujita, K. Miyasaka, Y. Sakamoto and O. Terasaki, *Nature*, **502** (2013) 215.
- D. V. Talapin, E. V. Sgevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen and C. B. Murray, *Nature*, 461 (2009) 964.
- 16) K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano and Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 195502.

- S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann and W. Widdra, *Nature*, **502** (2013) 215.
- 18) M. Paßens, V. Caciuc, N. Atodiresei, M. Feuerbacher, M. Moors, R. E. Dunin-Borkowski, S. Blügel, R. Waser and S. Karthäuser, *Nature. Com.*, 8 (2017) 15367.
- 19) P. Stampfli, Helv. Phys. Acta, 59 (1986) 1260.
- F. G\u00e4hler, Doctor thesis of ETH-Z\u00fcrich, Diss. ETH No. 8414 (1988), http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth: 37444.
- S. Cirafici, A. Palenzona and F. Canepa, J. Less-Com. Met., 107 (1985) 179.
- 22) M. Giovannini, H. Michor, E. Bauer, G. Hilsher, P. Rogl and R. Ferro, J. Alloys Com., 280 (1998) 26.
- 23) K. Niizeki, J. Phys. A: Math. Gen., 22 (1989) 4281.
- 24) P. Gummelt, Geometriae Dedicate, 62 (1996) 1.
- 25) F. Gähler, Mater. Sci. Eng. A, 294-296 (2000) 199.
- P. Villars, K. Cenzual and R. Gladyshevskii, *Handbook of Inorganic Substances* (Walter de Gruyter Belin/Boston, 2017).
- 27) E. Bauer, St. Berger, S. Gabani, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, M. Giovannini, A. Saccone, C. Gordart, P. Bonville, Y. Aoki and H. Sato, *Acta Phys. Polo.*, **34** (2003) 367.
- 28) H. Brown, R. Bülow, J. Neubüser, H. Wondratschek, H. Zassenhaus, *Crystallographic groups of four-dimensional space* (John Wiley & Sons, New York, 1978).

# 電場誘起ESRによる高移動度有機トランジスタ中の キャリア観測

黒田新一"

Electron spin resonance spectroscopy of charge carriers in high-mobility organic transistors

Shin-ichi KURODA\*



\*黒田新一 フェロー

Recently, organic field-effect transistors (OFETs) attract significant attention owing to their flexibilities as well as the mobilities exceeding those of amorphous silicon ( $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Direct observation of charge carriers in those OFETs is indispensable in clarifying the electronic processes occurring in the devices. We have developed field-induced ESR (FI-ESR) technique that can detect spins of the charges generated at the semiconductor/insulator interface with a high sensitivity (~10<sup>11</sup> spins). FI-ESR provides microscopic information such as spin-charge relationship, wave functions, dynamics of charge carriers and local molecular orientation, which is crucial in understanding the device performance. In this paper, we report our recent studies on high-mobility transistors using alkylated thienothiophene-based molecules  $C_8$ -BTBT and  $C_{10}$ -DNTT that show high mobilities even in polycrystalline thin films. From the motional narrowing of the ESR spectra, the charge carrier motion has been demonstrated even at 4 K in crystalline grains in both systems. Furthermore, in C<sub>10</sub>-DNTT system, significantly low activation energy of ~10 meV for inter-grain hopping, compared with pristine DNTT without alkyl chains, was observed, which shows that the alkyl substitution drastically enhances the carrier mobility of DNTT system. Highly organized end-on orientation at the device interface and delocalized wave functions over ~100 molecules are also discussed from the observed ESR spectra as the origin of high mobilities in those thieno-thiophene based molecules.

## 1. はじめに

近年, π共役高分子や低分子材料のもつ優れた有機半 導体的性質を応用した有機薄膜デバイスの開発が注目さ れている<sup>1.2)</sup>.有機トランジスタ,太陽電池,EL素子が 代表的なデバイスである.この中で有機トランジスタは アモルファスシリコンの移動度を超える1-10 cm<sup>2</sup>/Vsの 高移動度が実現し高性能化が進んでいる<sup>3.4)</sup>. 有機トラ ンジスタのキャリア輸送はデバイス界面における1~数 分子層厚みを持つ有機活性層で行われていると考えられ ている.このため有機活性層のキャリアを直接観測する ことは,その微視的状態の解析を通して,デバイスの高 度化や,さらには有機界面に形成される有機分子凝縮系 の物性解明に寄与するものとして関心が持たれている.

われわれは、有機トランジスタ界面の電界注入キャリ アを直接検出する手法として電場誘起ESR法を開発し た<sup>5.6)</sup>. 電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance : ESR)

- 名古屋大学名誉教授,理学博士
- 専門分野: 有機固体物性, 磁気共鳴, 分子エレクトロニクス

は界面注入キャリアのスピンを高感度に検出でき(約 10<sup>11</sup>スピン),導電性高分子の電荷やスピンのキャリア であるソリトン,ポーラロンの研究にも用いられてき た<sup>7.8)</sup>.電場誘起ESR検出は,立体規則性ポリチオフェ ン(P3HT)に始まり,その後,ペンタセン<sup>9)</sup>やルブレ ンなどをはじめとする典型的なトランジスタ材料へ適用 範囲が広がっている.これらの研究から電場誘起ESR は、キャリアのスピン・電荷関係,波動関数の広がり、 ダイナミクス,あるいはデバイス界面における局所的な 分子配向など、デバイス動作にとって本質的な情報を与 えることがわかって来た<sup>10)</sup>.

ここでは、最近の研究例として、瀧宮らにより開発されたチエノチオフェン系高移動度分子 C<sub>8</sub>-BTBT および C<sub>10</sub>-DNTT(図1)の薄膜トランジスタにおける電場誘 起ESRを紹介する<sup>11,12)</sup>.これらの系では多結晶薄膜材料 でも移動度が1 cm<sup>2</sup>/Vsを容易に超えることが出来るこ とから、その伝導機構は高い関心がもたれていた.極低 温までのESR測定により、結晶グレイン内では4 Kでも キャリアが明瞭に運動していることがはじめて明らかと

<sup>2018</sup>年2月26日 受理

<sup>\*</sup> 豊田理化学研究所フェロー



図1 チエノチオフェン系分子の分子構造.

なった. さらにC<sub>10</sub>-DNTTでは約10 meVという有機材 料中でも最も低い移動度活性化エネルギーを示す. その 起源が結晶ドメイン間のホッピング運動の熱活性化に由 来することを, ESR 信号の運動による先鋭化効果から直 接ミクロに裏付けることに成功した. 以下では, これら の研究内容とともに, ESR 信号のg値や線幅とその密度 汎関数 (DFT) 計算による解析から, デバイス界面の高 度の分子配向秩序や100分子におよぶキャリア波動関数 の空間広がりについても議論する. これらの結果から, チエノチオフェン系の高い結晶性と電場誘起ESR 法の 有効性が示される.

### 2. 電場誘起ESR法

この節では、電場誘起ESR法について簡単に紹介す る. 有機電界効果トランジスタ(FET)のデバイス構造 は、金属--絶縁体--半導体(MIS)のサンドイッチ構造 が基本となっている(図2). 電荷キャリアは絶縁体と 有機半導体の界面にゲート電圧の印加により蓄積され



図2 有機電界効果トランジスタの構造.



図3 立体規則性ポリチオフェン (P3HT) の電場 誘起ESR 信号. 磁場は基板面に垂直.

る. この状態でソース・ドレイン電圧の印加によりFET の出力電流が得られる. そこで有機界面におけるキャリ アを直接観測することは,界面の電子状態や局所的構造 を知り,電荷輸送機構を理解しFETを開発してゆく上で 重要な課題となる.

これまで、MIS 界面に蓄積されたキャリアの観測には 光学的な手法が用いられていたが、キャリアのスピンを 観測した例はなかった.我々は、ESR 観測に適した MIS デバイス構造の開発を行い、導電性高分子である立体規 則性ポリチオフェン (P3HT) のデバイス界面に電界注 入されたキャリアのESR信号を直接検出することに初 めて成功した<sup>5,6)</sup>.最初に用いたMISデバイスは、石英 基板にアルミ蒸着膜のゲート電極とアルミナの絶縁層を 使用した. これに負のゲート電圧を印加すると、p型半 導体であるP3HTの正電荷が絶縁体/半導体界面に蓄積 し、そのESR信号が検出される(図3). ESR信号のg 値は、P3HT/フラーレン複合体の光誘起ESRで観測さ れた正電荷ポーラロン<sup>2,8)</sup>とよく一致し、ESR信号が高 分子に由来することが確認される. また、磁場中でデバ イスを回転させると、ESR信号のパラメタであるg値や 超微細相互作用による線幅(超微細線幅)はπ電子によ る明瞭な角度依存性を示し、高分子がデバイス界面で エッジ・オン配向(図4)していることが確認された. このような有機半導体材料におけるπ電子の異方性は, 配向したポリアセチレンのESRで我々がはじめて観測 したもので<sup>7.8)</sup>,その後の有機半導体の材料やデバイス における分子配向の解析で不可欠の役割を果たしてい る.



図4 SiO<sub>2</sub>絶縁膜上のP3HTの分子配向.右上は炭素原子 のpπ軌道.

さらに、ESR 信号から得られるスピン数と、デバイス のキャパシタンスから得られる注入電荷数はゲート電圧 が低い場合はよく一致し、電荷キャリアがスピンと電荷 をもつポーラロンであることを裏付ける.ただし、ゲー ト電圧を上げていくと、スピン数は飽和傾向を示し、非 磁性のバイポーラロン(または、ポーラロン対)が出来る ことが示唆された.高分子への電荷キャリアのドーピン グは、ポーラロンからバイポーラロンを経て金属転移に 至る過程や熱電特性の観点から現在も盛んに研究されて おり、P3HTも基本物質として研究対象となっている.

はじめはMISデバイスから出発した電場誘起ESR だったが、低分子材料としてよく知られているペンタセ ンではFET構造で電場誘起ESR 信号の観測に成功した. そして超微細線幅の解析からポーラロン波動関数が10 分子程度に広がっていることがわかった<sup>9,10)</sup>.この結果 は、高移動度の低分子では、従来考えられていたような 1分子間のホッピング伝導ではなく、バンド的な伝導機 構を持つことをはじめてミクロに示したものである. 電 場誘起ESR法によるFET界面のキャリアのスピン検出 は、その後、他研究グループでも応用例が報告されるよ うになっている<sup>13)</sup>.また電場誘起ESRで使用する基板 として、われわれは低ドープのSiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si基板によりマ イクロ波共振器の〇値低下を抑制することに成功し、高 移動度のデバイスの研究を可能とした<sup>14)</sup>.以下では、そ の応用として, 最近高移動度材料として特に注目されて いる、瀧宮らにより開発されたチエノチオフェン核を有 する低分子材料, C<sub>8</sub>-BTBTおよびC<sub>10</sub>-DNTTのFETの 電場誘起ESR について述べる<sup>11,12)</sup>.

# チエノチオフェン系分子による 高移動度トランジスタのESR

チエノチオフェン系の分子は、2つのチオフェン環が 融合したチエノチオフェン核を共通に有する.チエノチ オフェン核に含まれる硫黄原子間の距離が短く、分子間 相互作用が強いため、高い結晶性が実現し、高移動度材 料が得られる<sup>15)</sup>. C<sub>8</sub>-BTBTおよびC<sub>10</sub>-DNTTはアルキ ル鎖を有する代表的な分子であり(図1)、塗布法および 蒸着法で薄膜形成が可能であるが、本稿ではSiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si 基板上に蒸着法を用いて形成した.また、移動度を向上 させるために、SiO<sub>2</sub>絶縁膜表面は自己組織化単分子膜 (SAM)の一種であるHMDS (hexamethyldisilazane)ま たはOTS (octyltrichlorosilane)で化学修飾を行った. C<sub>8</sub>-BTBTとC<sub>10</sub>-DNTTは類似した分子構造を有し、その ESR信号も類似することが予想されるが、他方、FET移 動度の活性化エネルギーは後者の方が顕著に低く、その 違いがESR信号にどう反映するかが重要な課題となる.

以下では、電場誘起ESRスペクトルからg値の主値を 決定し、DFT計算と比較することにより分子の電子状態 を明らかにする.また、ESR 信号の角度依存性をスペク トルシミュレーション法で解析し、絶縁膜界面での分子 配向を高精度に評価する.さらに、キャリアの熱運動に よる ESR 信号の先鋭化を観測し、特に外部磁場が基板 面と垂直な場合の ESR 信号から結晶グレイン内のキャ リアの運動を、また基板面と平行な場合の ESR 信号か らは結晶グレイン間のホッピング運動を評価する.極低 温でキャリア運動の停止している DNTT の不均一線幅を 参考にキャリア波導関数の広がりを議論する.

#### 3.1. C<sub>8</sub>-BTBT分子のESR

#### 3.1.1. g値とデバイス界面の分子配向

図5にC<sub>8</sub>-BTBTの分子構造と結晶構造,およびESR で確認されたデバイス界面での分子配向を示す. SAM 膜としてはHMDSを使用したC8-BTBTのトランジスタ は室温で最大4.3 cm<sup>2</sup>/Vsの移動度を示した。4 Kでは分 子の不対π電子(ポーラロン)に基づく電場誘起ESR信 号が明瞭に観測された(図6). ESR信号は顕著な角度 依存性を示し、キャリアの注入されたデバイス界面にお ける分子配向が高い精度で決定される. 図中, Θは基板 の法線と磁場のなす角を示し、gx、gy、gzは斜方対称的 なg値の主値を示している.最大のgシフト成分gy= 2.0110は基板法線方向(Θ=0°)で観測されている. DFT計算からg主値の最大値は分子の長軸方向となるこ とから, ESR 信号の角度依存性は分子長軸が基板に対し て垂直に立つ end-on 的な配向(図5)を示している.一 方, 基板面内方向 (Θ=90°) では、2本のピーク (gx, gz) が観測され,結晶子の2次元的なランダム配向によ る典型的なパウダースペクトルであり蒸着により多結晶 薄膜が形成されたこととよく符合している. また中間角 度では3本に分裂した特徴的な信号はgyの主軸が基板法 線からXY面内で有限角度( $\theta_0$ )傾いていることに起因 する. これらを考慮したESRスペクトルシミュレー



 図5(左)C<sub>8</sub>-BTBTの分子構造と結晶構造.
 (右)SiO<sub>2</sub>絶縁膜上の分子配向.
 基板法線方向と磁場のなす角度(Θ)および分子のY軸のな す角度(θ<sub>0</sub>)の定義.



**図6** C<sub>8</sub>-BTBTのFETの電場誘起ESR信号の角度依存性<sup>11)</sup>. 測定温度は4K,ゲート電圧はV<sub>g</sub>=-80V. ESR信号(点線) とシミュレーション(実線).

ションにより実験結果はよく再現され(図6赤線),分 子配向が高精度で求められる.その結果,分子長軸は基 板に対して垂直に立つend-on的な配向(図5)を考慮す ることで良く再現され, $g_y$ の主軸の傾きはXY面内で  $\theta_0=5^\circ \pm 1^\circ$ と求まった.また,界面での分子配向の揺ら ぎは極めて小さく(角度分布幅1°以下),分子はデバイ ス界面で高い分子配向秩序を持っており高移動度の主な 原因の一つと考えられる.

観測されたg値の異方性はDFT計算によりよく再現さ れ分子の電子状態に関する知見を与える.g値の主値の 最大値gr=2.0110は、それ以前に電場誘起ESRで観測 されたペンタセンやルブレンなど、炭素や水素だけから 成る分子のg値が2.002~2.004近傍であることと比較す ると顕著に大きなgシフトを示している.これはチエノ チオフェン系分子に含まれる重元素である硫黄原子の大 きなスピン軌道相互作用の寄与によることで理解され る.実際分子のスピン密度分布をDFT計算で求めた結 果(図7)、硫黄原子の上に有限のスピン密度があるこ とがわかる.DFT計算で求められた一分子の正電荷ラジ



図7 C<sub>8</sub>-BTBTのカチオンラジカルのスピン密度分布.

カルのg主値の最大値はg<sub>y</sub>=2.0061となり,実験値との ずれはDFT計算が一分子を対象としているのに対して, 観測値は固体状態で電荷キャリアの波動関数が複数の分 子にひろがっていることに起因すると考えられる.今後 の興味深い問題である.

3.1.2. キャリアダイナミクス:結晶グレイン内の運動

4KにおけるESR信号の持つもう一つの重要な情報と して、低温でのキャリアダイナミクスがある、図6の垂 直方向のスペクトルの線幅は約0.3G(ガウス)とペン タセンなどにおいて室温で観測される信号線幅と比べる と非常にシャープな幅になっている. しかも線形はロー レンツ型であり、スピンの運動が停止している場合に見 られるガウス型の線型とははっきりと異なり、運動によ る先鋭化 (motional narrowing) を示している. 図6に 示したESR信号ではすべての結晶グレインの分子軸が 磁場と同じ角度をなしており、観測された運動効果はグ レイン内部の情報を表す.一方面内のスペクトルの先鋭 化が観測される場合はグレイン間のキャリアのホッピン グ効果を示す<sup>16)</sup>. これらの事実からキャリアは4Kでも 結晶子内で熱運動していることがはじめて明らかとなっ た. ESR線幅の温度変化から昇温によって熱運動が活性 化し、線幅の先鋭化が促進される様子が見られる.これ らの振る舞いはC10-DNTTでもほぼ同様に観測されるの で,詳細な説明はそこで行う.

# 3.2. C<sub>10</sub>-DNTT分子のESR

3.2.1. g値と界面分子配向

 $C_{10}$ -DNTTでも $C_8$ -BTBTと同様に、薄膜FETでは室 温で1 cm<sup>2</sup>/Vsを超える移動度が得られる. SAM 膜とし ては主にOTSを使用した. 図8は、トランジスタの移



図8 C<sub>10</sub>-DNTTトランジスタの移送特性の温度依存性<sup>12)</sup>. ドレイン電圧はV<sub>g</sub>=-1V.温度領域(左図)292 Kから15 K.(右)10 Kおよび4 K.

送特性の温度変化を示す.温度の低下とともにドレイン 電流 I<sub>a</sub>が減少するのは,移動度が低温で減少するためで あるが,非常に興味深いことに,4Kでもゲート電圧 V<sub>g</sub> が最大値の-200 V付近ではトランジスタの動作が観測 される.C<sub>8</sub>-BTBTやアルキル鎖のないDNTTが極低温 域ではキャリアトラッピングのためI<sub>a</sub>が観測されないこ と<sup>11,16)</sup>を考えると,この結果はC<sub>10</sub>-DNTTの移動度の活 性化エネルギーが非常に低いことを示している.実際に 移送特性から移動度の活性化エネルギーを求めると9.4 meVとなり,有機トランジスタでは格段に低い値とな る(移動度の温度依存性は図13のinsetに示す).

図9はESR信号の角度依存性を示す.全体として, C<sub>8</sub>-BTBTの振舞とよく似ており,図10に示す end-on 配向した結晶子が基板面内で蒸着成膜の結果ランダム配 向した場合のスペクトルを示している.さらに,C<sub>8</sub>-BTBTと同様に,中間角度では3本に分裂したスペクト ル構造を示し,y軸が基板法線から有限の傾きを持って いる事も同様である.ただし分裂幅は若干狭くシミュ レーションの結果 $\theta_0=3^{\circ}\pm1^{\circ}$ であることがわかった.分 子軸の配向分布幅(1°以下)も同様極めて小さかった. 観測されたg主値の最大値は $g_Y=2.0094$ となり,DFT計 算で求められた一分子の正電荷ラジカルのg値は,



 図9(上) C<sub>10</sub>-DNTTのg主軸の定義.
 (下) C<sub>10</sub>-DNTTのFETの電場誘起ESR信号の角度依存性<sup>12)</sup>.
 測定温度は4K,ゲート電圧はV<sub>g</sub>=-80V. ESR信号(点線) とシミュレーション(実線).



**図10** SiO<sub>2</sub>絶縁膜上のC<sub>10</sub>-DNTTの分子配向.

*g<sub>Y</sub>*=2.0060と比較される. *g<sub>Y</sub>*が最大となる異方性もよく 再現される.

3.2.2. キャリアダイナミクス-1:結晶グレイン内の運動

図11は、基板法線方向( $\Theta$ =0°)でのESR信号の線幅(微分型のピーク線幅 $\Delta H_{pp}$ )の温度依存性を示している. *T*<50 Kでは温度上昇とともにローレンツ型のESR信号線幅が減少し、motional narrowingがさらに促進される様子が確認される.運動により十分先鋭化した線幅は $\sqrt{3}/2\Delta H_{pp}=\gamma(\Delta H_d)^2\tau_c$ で与えられる.ここで $\gamma$ は回転磁気比、 $\Delta H_d$ は先鋭化がない場合の不均一幅、 $\tau_c$ はキャリアのトラップ時間でありその逆数が運動の周波数を与える.上記理論式をデータにフィットすることにより、グレイン内の運動の活性化エネルギーは1.4 meVとなり、4 Kでも運動するキャリアがあることが理解される.



図11 C<sub>10</sub>-DNTTの電場誘起ESR 信号線幅の温度依存性<sup>12</sup>. 外部磁場⊥基板. ゲート電圧はV<sub>g</sub>=−80 V.

一方、T>50 Kでは、線幅は顕著に増加してゆくが、 これはスピン格子緩和時間 $T_1$ が短くなることによる緩和 線幅である.このように、 $T_1$ による線幅のブロードニン グ ( $\Delta H_{pp} \approx 1/T_1$ )が顕著に観測されるのは、硫黄原子の スピン軌道相互作用による大きなg値のシフトが観測さ れていることからよく理解される.また,*T*<sub>1</sub>ブロードニ ングの領域の線幅の温度依存性は*T*<sup>2</sup>に近い.このような 温度依存性は硫黄原子を含む高移動度分子による単結晶 トランジスタの電場誘起ESRでも最近報告されており, バンド的な電子によるスピン緩和であることが示されて いる<sup>17)</sup>.したがってこの実験事実は後で述べるキャリア 波導関数の100分子に及ぶ広がりから予想されるバンド 的な電子による電荷輸送とも符合している.

4Kにおけるキャリアの運動をさらに直接的に示すも のとして、線幅のゲートバイアス依存性がある(図12).  $\Delta H_{\rm pp}$ の $V_{\rm g}$ 依存性がSAM膜として冒頭に述べたOTSを 用いたデバイスに対して4Kと50Kのデータが、また 比較としてSAM膜としてHMDSを用いたデバイスの4 Kにおけるデータがのせてある. また右側にはOTSおよ びHMDSの化学式を示している.4KでV。を増加させ てゆくとΔHmが単調に減少してゆく. このような現象 はペンタセンの電場誘起ESRでも報告され、キャリア がトラップサイト間を運動する MTR (multiple trap and release) モデル理解されている<sup>13)</sup>. V<sub>g</sub>を増やしてキャリ アの注入を増加させると深いトラップ準位を埋め、浅く トラップされたキャリアの割合が増えるためにキャリア の運動性が増加し線幅のnarrowingが促進されることを 示す. ΔHmの大きさはOTSの場合よりも特にVgが低い 領域で大きく、これはHMDSの方がOTSのようにアル キル鎖がないためにSiO2絶縁膜と有機半導体層の距離 が短くSiO2表面のトラッピングの影響が大きいために、 線幅のnarrowingの度合いが低下することを示してい る. HMDSでもまだ線幅の先鋭化は残っているが、V。 が低くなるとキャリアの運動の停止した不均一幅に近づ いていると考えられる. 50 Kではこのような変化は見 られず、上記の活性化エネルギーの値と矛盾しない.



- 図12(左) C<sub>10</sub>-DNTTの垂直方向の電場誘起ESR信号線幅のゲート電圧依存性. SAM 膜としてOTSを用いた場合(4K, 50K)およびHMDS(4K)の場合を示す.
   (右) OTSおよびHMDSの化学構造を示す.
- 3.2.3. キャリアダイナミクス-2:結晶グレイン間のホッ ピング運動

トランジスタ特性の項で述べたように、C<sub>10</sub>-DNTTは
 C<sub>8</sub>-BTBTやアルキル鎖のないDNTTと比較して、移動

度の活性化エネルギーが顕著に低く、4 Kでもトランジ スタ動作が見られるなど結晶グレイン間の運動に関して は明らかに活性化エネルギーが低いことを予想させる. 基板面内方向のESR信号の温度変化は、この系の特徴 をミクロな観点から明らかにする.

図13は基板面内方向のESR信号の温度変化を示す。 4Kでの2次元パウダースペクトルが温度上昇とともに 一本の吸収線に変化し、さらに温度とともに線幅が先鋭 化してゆく様子が明瞭にみられる. このような変化は結 晶グレイン間でキャリアが運動し(図14),g値の分布 による不均一なESR 信号が先鋭化する motional narrowing現象である. 50 K以上で一本化した吸収線の線幅は  $\sqrt{3}/2\Delta H_{\rm np} = \gamma (\Delta H_{\rm d})^2 \tau_{\rm inter}$ で与えられることを利用してグレ イン間のホッピング周波数1/rinterを求めその解析から, グレイン間運動の活性化エネルギーが求められる。活性 化エネルギーの値は13~14 meVと得られた. この値は 移動度の温度変化(図13のinset)から得られる活性化 エネルギー 9.4 meV とかなりよく一致する. したがって 移動度の低い活性化エネルギーの主要な起源はグレイン 境界にあることがわかる.一方DNTTではESRによる グレイン間運動の活性化エネルギーの値は45 meVとか なり大きな値が報告されており<sup>16)</sup>, DNTT分子骨格への アルキル鎖の付加がグレイン間のバリアを低下させてい



図13 C<sub>10</sub>-DNTTの水平方向の電場誘起ESR信号の温度変化<sup>12)</sup>. Inset はFET移動度の温度依存性を示す.



図14 C<sub>10</sub>-DNTTのSiO<sub>2</sub>絶縁膜上の結晶グレインのランダム配向と グレイン間のキャリアホッピングの模式図.

ることがわかる.他方で、同様にアルキル鎖をもつ $C_8$ -BTBTでは低温でトランジスタ動作は観測されない.この違いは、より拡張された $\pi$ 共役分子骨格を有する $C_{10}$ -DNTTがグレイン間の結合を促進することを示唆している.

C10-DNTT系におけるグレイン間の運動性については さらに興味深い現象が4KにおけるESR 信号のゲート電 圧依存性から見いだされた.図15は、磁場が基板と平 行方向の場合の4KにおけるESR信号のゲート電圧依存 性を示す.ゲート電圧を増してゆくと-150Vを超える とESR信号がブロードニングを起こしてゆくことがわ かる、このような変化は、グレイン間のホッピングが、 高ゲート電界下でキャリア注入量を増やしトラップサイ トをうずめることにより活性化されることを示してお り、4Kにおいて高ゲート電界下でFETが駆動すること をミクロな観点から裏付けている. またグレイン間運動 の活性化エネルギーもゲート電圧とともにさらに減少す ることがわかった. このように極低温で有機薄膜のグレ イン境界を超える運動が直接観測されるのは初めてでか つ驚くべきことであり、チエノチオフェン系分子の可能 性を示すものであろう.



**図15** 4 KにおけるC<sub>10</sub>-DNTTの水平方向の電場誘起ESR 信号の ゲートバイアス依存性.

#### 3.3. キャリア波動関数とその空間広がり

ESR信号に含まれる重要なしかも基本的な情報とし て、キャリア波動関数の空間広がりがある.これはESR 信号のパラメタとしてg値とともに重要な水素核スピン との超微細相互作用の観測により可能となる.  $\pi$ 共役系 分子の固体の場合では、電子スピンの波動関数が多くの 炭素原子上にわたって広がる結果、ESR信号の超微細相 互作用による不均一線幅、いわゆる超微細分裂幅の原因 となる.ラジカルの一分子の超微細分裂による線幅(半 値全幅 $\Delta H_{1/2}$ または $\Delta H_{00}$ )は、キャリア波導関数がN分 子に広がる場合は超微細分裂の統計的効果で14/Nに減少 することとなる<sup>9.10)</sup>. そこでカチオンラジカルと固体の 線幅を比較することによりキャリア波導関数の広がりが 決定できる.

ただしこの場合、固体のESRスペクトルは運動によ る先鋭化があると不均一幅の正確な値が予測できないの で、本研究ではアルキル鎖を持たないDNTT系で報告さ れている低温での不均一線幅を参考にまず議論を行う. 最近,溶液中のC<sub>10</sub>-DNTT分子やDNTT分子のカチオン ラジカルの超微細相互作用が報告され<sup>18)</sup>, DNTTのカチ オンの超微細分裂線幅は~8Gとなる.一方,DNTTで は低温でキャリアの運動が停止しESR 線型もガウス型 となり、固体のESR線幅は~0.8Gとなる<sup>16)</sup>. そこで、 上記の議論を適用すると、キャリア波導関数の広がりは 約100分子という大きな値となる. 一方, C<sub>10</sub>-DNTTで は、4Kでも結晶グレイン内でキャリアの運動がある が、HMDS処理では運動は完全に凍結しないが4Kでは 線幅は最大0.6G程度になり(図12), 溶液ESRとの比 較からやはり100分子程度の広がりが予想される.この 値はペンタセンFETのキャリアの広がりより一桁大き く、C10-DNTT系の結晶性の高さとバンド的な電子状態 を示すものである.実際最近の研究では、Cg-BTBTお よびC10-DNTT.特に後者では結晶における分子の熱振 動がペンタセンなどの高移動度分子の結晶と比べて格段 に低いことが報告されている<sup>19)</sup>.また、ホール効果の測 定でもチエノチオフェン系のバンド的な伝導性が観測さ れている<sup>20)</sup>.

#### 4. まとめと今後の展望

チエノチオフェン系分子C<sub>8</sub>-BTBTおよびC<sub>10</sub>-DNTT の高移動度トランジスタにおける極低温までの電場誘起 ESRにより、結晶グレイン内では4Kでもキャリアが明 瞭に運動していることが明らかとなった. また, g値の 主値はDFT計算ともよく符合し, 分子は半導体/絶縁 体界面で高い分子配向秩序をもつことが確かめられた. さらにC<sub>10</sub>-DNTTでは、外部磁場が基板面内方向の信号 から、キャリアのグレイン間ホッピングの活性化エネル ギーが約10 meVと得られた. この値は, 面内ESR 信号 が低温では結晶子のランダム配向による2次元のパウ ダーパターンを示し、それが昇温とともに先鋭化するこ とを解析して求められる.得られた活性化エネルギーは 移動度のそれとよく一致し、有機FETの値として顕著に 低く、4KでもFETが動作することと符合した. さらに 低温のESR線幅から求められるキャリア波導関数の空 間広がりが100分子に及ぶことを示した.得られた結果 は, 拡張されたπ電子コアによる分子スタッキングを有 効に利用した高移動度分子の設計指針を示唆している.

# 謝 辞

ここに紹介したチエノチオフェン系分子  $C_{s}$ -BTBT お よび  $C_{10}$ -DNTT トランジスタの ESR 研究は、田中久暁 (名大)、下位幸弘(産総研)、瀧宮和男(東北大,理研)の 各氏との共同研究であり、ここに感謝申し上げます.使用 した分子の一部は日本化薬より提供を受けており、感謝 いたします.また JSPS 科研費 25287073 および 17K05506 の助成を受けています.

## 文 献

- M. Pope and C. W. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1999).
- 2) 黒田新一, 応用物理, 76 (2007) 795.
- 3) H. Sirringhaus, Adv. Mater., 17 (2005) 2411.
- M. E. Gershenson, V. Podzorov and A. F. Morpurgo, *Rev. Mod. Phys.*, **78** (2006) 973.
- K. Marumoto, Y. Muramatsu, S. Ukai, H. Ito and S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 1673.
- K. Marumoto, Y. Muramatsu, Y. Nagano, T. Iwata, S. Ukai, H. Ito, S. Kuroda, Y. Shimoi and S. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 (2005) 3066.
- 7) S. Kuroda and H. Shirakawa, Phys. Rev. B, 35 (1987) 9380.
- 8) 黒田新一, *日本物理学会誌*, **51** (1996) 273.
- K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 256603.
- 10) 丸本一弘, 黒田新一, 日本物理学会誌, 62 (2007) 851.

- H. Tanaka, M. Kozuka, S. Watanabe, H. Ito, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Phys. Rev. B*, 84 (2011) 081306 (R).
- Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2014) 033301.
- H. Matsui, T. Hasegawa, Y. Tokura, Y. Hiraoka and T. Yamada, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 126601.
- S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46 (2007) L792.
- T. Izawa, E. Miyazaki and K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 3388.
- H. Matsui, D. Kumaki, E. Takahashi, K. Takimiya, S. Tokito and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 035308.
- J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kubo, R. Häusermann, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe, J. Takeya, *Nature Phys.*, 13 (2017) 994.
- 18) S. Schott, E. R. McNellis, C. B. Nielsen, H.-Y. Chen, S. Watanabe, H. Tanaka, I. McCulloch, K. Takimiya, J. Sinova and H. Sirringhaus, *Nature Commun.*, 8 (2017) 15200.
- S. Illig, A. S. Eggeman, A. Troisi, L. Jiang, C. Warwick, M. Nikolka, G. Schweicher, S. G. Yeates, Y. H. Geerts, J. E. Anthony and H. Sirringhaus, *Nature Commun.*, 7 (2016) 10736.
- 20) T. Uemura, K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Uno, W. Li, M. Yamagishi, Y. Okada and J. Takeya, *Curr. Appl. Phys.*, **12** (2012) S87.

# 気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究

冨 宅 喜代一\*

# **Development of Gas-phase NMR Spectroscopy**

Kiyokazu FUKE\*



\*冨宅喜代一 フェロー

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique is widely used as a powerful tool to study the physical and chemical properties of materials. However, this technique is limited to the materials in condensed phases because of its low sensitivity. To extend this technique to the gas-phase molecular ions, we are developing a gas-phase NMR apparatus. We describe the basic principle of the NMR detection for molecular ions in the gas phase based on a Stern-Gerlach type experiment in a Penning trap and outline the apparatus under development. We also present the experimental procedures and the results on the formation and the manipulation of cold ions under a strong magnetic field, which are the key techniques to detect the NMR by the present method. In the last part of this report, recent progress in the development of the apparatus is described.

# 1. はじめに

核磁気共鳴 (NMR) 分光は物質の組成や構造と物性 を分析する方法として確立され広範に利用されている が、この分光法の測定感度は低く溶液や固体試料の分析 に限定されてきた.しかし、科学研究の進歩と相俟って 気相イオンの化学分析が多くの分野で行われるように なってきており、この物質相へのNMR 分光法の拡張が 重要な課題となっている.著者は気相分子イオンの NMR分光を実現するため、超電導磁石内に設置したペ ニングトラップ内でStern-Gerlach型実験を行う新しい 測定原理を提案している.本研究ではこの測定原理の検 証と気相分子イオンのNMR分光法の開発を目的として いる.本方法では非常に弱い磁気共鳴信号を核スピン分 極として検出するため分子イオンの極低温冷却が要とな る. ここでは新しい極低温冷却法を開発し,気相分子イ オンの核スピン分極とNMRスペクトルの観測を試み る.

# 2. 気相NMR研究の背景と歴史

#### 2.1. 研究背景

気相クラスターの分光学的研究は分子科学の一分野と して過去二十年間以上にわたって発展してきており,著 者も溶液の物性や反応性を理解する上で重要な電子,金 属イオンや生体分子イオン等の溶媒和の構造と反応性に 密接に関連した研究を進めてきた<sup>1)</sup>.中性やイオンクラ

神戸大学名誉教授, 理学博士

専門分野: クラスター科学,物理化学

スターの研究では、構造の情報を得るために分子で開発 されてきた紫外・可視および赤外レーザー分光法が用い られてきている.しかし、これらの分光法で得られる構 造の情報に制限があるため、サイズが大きくなると理論 計算の支援を得ても構造決定が困難な状況である.また 物質科学のみならず生命科学や医療科学等においても分 子の視点からの研究で極微量物質の化学分析が益々重要 さを増し,検出感度が極めて高い質量分析法が重用され ている.しかし質量分析法では質量の情報しか得られ ず、構造決定が困難を極めており研究進展の大きな障害 となっている. これらの研究分野で直面している大きな 課題は、気相分子イオンが益々重要な研究対象となって きているにもかかわらず、凝縮系のNMR分光法に相当 する一般的な構造解析方法が未開拓な点にある. この構 造解析の問題を解決する気相イオンの新しいNMR分光 法の創出は、物理化学分野の喫緊の課題と考えられる. 原子・分子の新しい冷却技術の導入が過去の新しい分光 法の誕生の契機となってきた<sup>2)</sup>.気相分子イオンについ ても極低温冷却法の導入により新しいNMR分光法の創 出が期待される.

#### 2.2. 気相での磁気共鳴の研究の歴史

電子スピンについては、SternとGerlachが楔形磁石の 中をAg原子線を通過させ、その偏向から電子スピンを 発見しており、気相での磁気共鳴の原点となっている<sup>3)</sup>. またDehmeltはこの実験を拡張し、ペニングトラップを 用いてg値を精密に測定することに成功している<sup>4)</sup>.

核磁気共鳴については、凝縮系でPurcellら<sup>5)</sup>とBloch ら<sup>6)</sup>による初めての検出とErnstによるフーリエ変換型の

<sup>2018</sup>年2月20日 受理

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所フェロー

分光測定法<sup>7)</sup>や二次元NMRの導入<sup>8)</sup>と相俟って飛躍的に 発展し、今では構造解析の不可欠な手段として多分野で 広範に利用されている.しかし、NMR分光法の歴史は RabiがSternらの分子線の方法を磁気共鳴の検出に採用 した分子線磁気共鳴法の開発に始まっている<sup>9)</sup>. Rabiは タンデムに並べた二つの強力な楔形磁石の中をビーム径 を精密に揃えた分子線を通過させ、中間に置いた静磁場 内で分子にRF磁場を照射し分子線の偏向の変調を観測 することにより, 原子や分子の磁気モーメントの測定に 成功している. Ramseyら<sup>10)</sup>は後にこの方法をさらに発 展させている. この方法は中性分子に限られるが、磁気 モーメントの検出に分子数の計数を用いており、磁気共 鳴の非常に低い検出感度の壁を克服している. また NMRの気相イオンへの拡張としては、上記のDemeltの 方法を長い年月をかけて改良し単一のプロトンに応用し た例が2011年にUlmerら<sup>11)</sup>により報告されているが, この方法は非常に軽い原子にしか適用できない. このよ うな背景で気相イオンのNMRを実現するには、この一 連のStern-Gerlach型実験を基に、新しい測定原理を考 える必要がある.

本研究ではRabiの方法を気相イオンに拡張するため, 超電導磁石内に捕捉したイオンについてStern-Gerlach 型の実験を行う「磁気共鳴加速法」を提案し<sup>12,13)</sup>,開発 を進めている.この方法は気相分子イオンのNMR検出 を実現するだけでなく,高磁場下で非常に類似した共鳴 実験により超高分解能質量分析を行うイオンサイクロト ロン共鳴(ICR)法と組み合わせることが可能となる. 同じ磁場内にICRセルとNMRセルを並置することによ り,将来的には質量分析機能を備えたNMR分光装置と して化学分析分野の一般機器に供せると考えられる.

#### 3. 測定原理と要請される実験条件

初めに気相イオンのNMR検出法として提案している 「磁気共鳴加速原理」と装置の概略について述べる.図 1aは気相イオンの磁気共鳴測定用のNMRセルの概念 図,図1bは超電導磁石の磁場の模式図で,両端の磁気 共鳴用の平坦な磁場(磁場強度はB<sub>H</sub>とB<sub>L</sub>)とその間の 急峻な傾斜磁場を示している.この磁石内に置いた一対



図1 (a) NMR セルの概念図, (b) 超電導磁石の磁場分布

の捕捉電極でイオントラップが形成される. 磁気共鳴の 情報を引き出すために、トラップの両端の平坦な磁場部 分にRFコイルを設置してNMRセルとし、このセルに 低速で速度分布幅の充分狭い極低温のイオン束を導入す る. (原理説明の簡単化のためにプロトンを例にとる). αとβスピンを有するプロトンイオン束は孤立状態でス ピン緩和時間が非常に長く,また往き還りでサイクロト ロン運動で発生する電磁気力が相殺されるため、磁束に 沿って長時間,往復運動する.この場合,核磁気モーメ ント (µ<sub>N</sub>) と傾斜磁場 (dB/dz) との相互作用で発生す る核磁気力 (F) も往復で相殺される. しかし, RFコイ ル内を通過する時間と同期してイオン束を共鳴周波数の RFパルス磁場 (πパルス) で励起すると核スピンは反転  $(\alpha \rightarrow \beta, \beta \rightarrow \alpha)$ し、往復とも同方向の力が作用して $\alpha$ とβスピンはそれぞれ連続に加速(減速)される.この 結果、往復回数の増加とともに核スピン状態の異なる二 つのイオン束の飛行時間差が増加して、図1のように空 間的に分離した「核スピン分極」が起こる. この変化は 下流の検出器で飛行時間差を観測することにより、次式 の速度増分(Δv)として実測される.

$$\Delta v = n \left( \mu_{\rm N} / M v_0 \right) \left( B_{\rm H} - B_{\rm L} \right) \left( 2N + 1 \right) \tag{1}$$

ここでMはイオンの質量, $v_0$ は初速度,Nは往復回数で ある.分子イオンの場合,速度増分は共鳴周波数の同じ 分子内プロトンの数 (n)に比例するため,各周波数で $\Delta v$ を測定するとNMR スペクトルが得られる.

本方法ではイオンを高感度で計数するため、測定感度 は試料濃度よりは核スピン分極に伴う飛行時間差の観測 精度で決まる. イオン束が低速で初期速度分布幅が狭い (温度が低い) ほど検出感度が高くなるため、イオンの 極低温冷却が重要となる. この検出要件を検討するた め、具体的な例としてNH<sup>+</sup>の窒素原子に直接結合した 水素の4つの核スピン状態に注目し、往復回数と速度分 布幅の関係を計算することにより核スピン分極の変化を シミュレーションした. $B_{\rm H}$ ,  $B_{\rm L}$ とNMRセルの有効長は 開発する装置の実測値としてそれぞれ9.4 T, 3.1 Tと 750 mmの値を用いた. イオンの初速度と速度分布幅を 100 m/sと0.4 m/s (FWHM) とした計算により、4回か ら5回の往復回数で分極による広がりの定量的検出が可 能になると示された. この結果より, M=100程度のイ オンについて, 試料イオンの初期速度voと初期速度分布 幅Δv<sub>0</sub>は100 m/s, 0.5 m/s (FWHM) 程度に制御する必 要がある.この速度分布幅はサブmKの並進温度に相当 し、イオンの極低温冷却が重要となる、この極低温イオ ン束をNMRセル内で発生させ、非常に弱い核磁気共鳴 相互作用を観測するために、セル内の浮遊電場の抑制と 低エネルギーのイオン束の精密制御が要となる.

#### 4. 気相NMR分光装置の開発

本研究の傾斜磁場型超電導磁石と真空装置は科学技術 振興機構 先端計測技術・機器開発プログラムの支援で 設計・製作した.平成24年度に分子科学研究所に装置を 移設後(本資料末尾参照),機器センターの装置の装置 開発の一環として研究を遂行した.本節ではこの経過を まとめ,次節で豊田理化学研究所での今年度の研究経過 について述べる.

#### 4.1. 開発指針

本方法で要請される数meV程度の低エネルギーのイ オン束の発生と捕捉のために、イオン光学系に残存する 浮遊電場の抑制が不可欠である.浮遊電場の発生源は接 触電位差や電極表面のパッチ効果等が考えられ、イオン 光学系のベーキングが重要となる.このため超電導磁石 の小さい内径のボーア内で作動するベーキングシステム を新たに設計・製作した.

本研究では極低温イオン束を発生するために、イオン 源は超音速分子線法で予備冷却した分子をレーザー光イ オンする方法を採用する.分子線で冷却した分子は中心 速度が600 m/s (キャリアー気体:Ar)と非常に速く、速 度分布幅は30 m/s (FWHM, 2K) 程度までしか狭めら れない.前記の実験要件を満たす100 m/s程度で速度分 布幅がmK以下のイオン束を発生するために、新しい減 速法と精密な速度選別法の開発が必要である.

本装置のNMR検出用のRFコイルと同調回路は市販 品が無いので新たに開発を要する.温度で回路特性が変 わるので,同調回路の4個のトリマーは外部から微調整 する設計が必要である.また真空中,高磁場下でコイル や同調回路は放電し易くノイズ源となるため,放電対策 とノイズ対策を要する.このためNMRセルとその支持 部に金属製パイプを用い,RF電力や制御信号用のセミ リジッドケーブルはパイプ内に配線した.

以上の点を考慮し,分子科学研究所に移設した気相 NMR分光装置について,減速器を組み込んだ(1)イオ ン源,(2) NMRセルと(3)イオン光学系のベーキング システムの開発を進めてきた.以下でこれらの項目の開 発経過について記す.

#### 4.2. 研究開発の経過

#### 4.2.1. 気相NMR分光装置の概略

本原理に基づくNMR検出装置のイオン光学系の概略 を図2aに示しており、光学系は上流側のイオン源と下流 側のNMRセルで構成される。図2bは以前にJASTEC社 と共同で製作した超電導磁石の磁場強度分布を示す。磁 石は高磁場と低磁場域に9.4 Tと3.1 Tの均一磁場域(約 700 mm間隔)、この間が最大25 T/mの傾斜磁場となる よう設計・製作した<sup>14)</sup>.NMRセルは両端に円筒電極対 からなる捕捉電極と、その内側に設置した9.4 Tと3.1 T 仕様の2種のRFコイルで構成され、図のように磁石の



傾斜磁場内に設置する. イオン源では分子線法で予備冷 却した分子をレーザーで光イオン化し, 生成したイオン を減速器で減速させる. このイオンは下流のNMRセル で捕捉しセル内を往復させると共に, この運動に同期し てRFコイルで磁場励起する. その後, 下流の捕捉電極 の電圧を下げて開放し, マイクロチャネルプレート (MCP)検出器で飛行時間を測定することにより核スピ ン分極を観測する. 分子線の進行軸に沿って磁場は急激 に変化し, 光イオン化で発生したイオン束の垂直軸方向 の分布径は磁場強度に逆比例して変化する. イオンを MCP検出器全面で受けるために, 光イオン化位置は上 流側の3Tの磁場強度付近に, 検出器は磁場内での検出 感度の劣化を予め測定して1T付近に設置している. 4.2.2. イオン源と低速イオンの生成法の開発

前述のように分子線で生成するイオンは中心速度が速 く速度分布幅も広いので、イオン源に減速器を設置し減 速する必要がある.イオンの減速法は古くから研究され てきており、主にポテンシャルスイッチ (PSW)が用 いられている.この方法ではドリフトチューブの中でイ オン化し、同時にチューブを負電位に下げると出口で負 の電場勾配が生じ、イオンはこの勾配を通過する際に並 進エネルギーを失って減速される.本研究ではこの方式 を用いた減速器の製作と改良を重ねて、バンチング機能 を有しイオン束を圧縮しながら減速できるPSWを開発 した.この結果、193 nmでの光イオン化で生成した NH<sup>4</sup><sub>3</sub>について、イオン速度を562 m/sから180 m/s以下 に減速し、並進エネルギーを3 meV程度までは下げられ ることを示してきた<sup>12,13</sup>.

しかし、この方法では光イオン化で発生したイオンの 大半は減速に伴ってPSWのドリフトチューブ内に残留 するため、イオン源としては暗いという欠点がある.こ の点を改良するため、中性分子種の極低温冷却で利用さ れている位相空間安定性の理論<sup>15)</sup>を基にした進行波型多 段減速器の開発をイオンで初めて試みた.この方法は高 磁場側にあるNMRセルヘイオンを効率よく移送する上 で最適と考えられる.新たに開発した減速器の写真を図 3aに概略図を図3bに示す.SIMION 8.1を用いた電場ポ テンシャルとイオン束の運動のシミュレーション計算に



図3 多段減速器を含むイオン源の(a)写真と(b)概略図

基づき,32枚の電極からなり4枚一組で8段の減速器を 設計・製作した.この方法では上流から下流に移動する イオンの到達と同期して電極群に適切な遅延時間と時間 幅のパルス電圧を印加する.この結果,イオン束の移動 と同期して周期的なポテンシャルの壁が下流に向かって 発生し,イオンの加減速が繰り返されるため,速度分布 幅の広がりを最小に抑えながら減速できる.この方法を 用いて266 nmで光イオン化したp-Xyleneイオンの減速 の結果を図4に示す.この図で一番目のピークは検出器 に直接到達したイオン,二番目のピークはNMRセルを 一回往復後に到達したイオンの飛行時間(TOF)スペク トルを示す.光イオン化で生成したイオンは各チャネル



図4 進行波型多段減速器を用いたp-Xyleneの減速結果

で定量的に減速され、中心速度が170 m/s以下に、また 遅いイオンは100 m/s以下まで減速される.この一連の イオン源の開発で、進行波型多段減速器を組み込んだイ オン源が最も明るく定量的に減速できることが明らかに なってきた.今後は気相NMR装置のイオン源として利 用する.この方法により100 m/s以下の速度のイオンの 生成も可能であるが速度分布幅が非常に広く信号強度も 弱い.NMRセルに導入し核スピン分極を測定するため に、後述のようにさらに減速と圧縮が必要である.

# 4.2.3. NMR セルの開発

前記のようにNMRセルは(1) イオンの捕捉と極低 温冷却の機能と(2) NMR検出の機能を持たせる必要 がある.イオンの速度制御法は高エネルギーイオンにつ いては詳しく研究されているが、本装置に必要な低エネ ルギーイオンの研究はまだ限られている.また超高真空 中でのNMR検出の研究例はほとんど無く、これらの機 能は後述のように独自で開発を進めた.

4.2.3.1. NMR セルの速度選別機能の開発

上記のイオン源により実験で要請される低速のイオン 束の発生が可能となってきたが. 同時に要請される mK 以下の速度分布幅は分子線だけで実現できない. ここで はNMRセルの高磁場側の捕捉電極の上流側に一対の メッシュ電極(透過率90%)を設置し、この電極にパル ス電圧を印加して速度を変えることなく速度分布を切り だす速度選別法を考案した<sup>12)</sup>. イオン源で生成したイオ ン束をNMRセルに導入しセル内で数回往復させて速度 を分散させた後に捕捉電極を0Vに落とし、イオン束の ピークが通過する時間を見計らってメッシュ電極に200 μs程度のパルス電圧を印加し、イオンをセルに戻す. こ の操作によりイオン束の一部がピーク強度を保ったまま で切りだされ、セルに捕捉される. 図5に新たに製作し たNMRセルで行った速度選別実験の例を示す.図5aは NH<sub>3</sub>の光イオン化で発生したNH<sup>+</sup>をイオン源で274 m/s (6.6 meV) まで減速し, NMR セルに導入して往復運動





させた結果を示している.イオン束は初速度分布幅が広 く,往復回数(N)と共に急激に広がる.図5bはセル内 を2回往復後,上記の方法で切りだしてセル内に捕捉し たイオンの往復運動の様子を示す.イオン束の時間幅を 飛行時間に対してプロットして求まる速度分布幅は,イ オン源から導入直後は±10 m/s(0.16 K)で,速度選別 後は±1.2 m/s(2.2 mK)と狭まり冷却されることがわ かる.このようにしてメッシュ電極を用いた速度選別操 作により,イオン束の速度に変化を与えないで非常に有 効に冷却できることが明らかになった.

4.2.3.2 速度分散補償を用いた極低温冷却法の開発

上記の方法だけで目標の1mK以下の冷却は困難なの で、新たな冷却法として速度分布の分散補償法の開発を 行った.NMRセル内で並進運動中のイオン束は特定の 温度に相当する速度分布幅をもち,飛行時間とともに空 間幅が拡がる傾向を有す、この伝搬の特徴はフェムト秒 光パルスの伝搬に類似した負チャープ状態に相当し、正 チャープを与える分散補償を加えることにより、速度分 布の大きな圧縮が実現できる. ここではシミュレーショ ン計算を基にして25枚の薄い円筒電極を抵抗列を介し て重ねた分散補償器(図6a)を製作し、図6bのように NMRセルの中央部に設置した. (図6aの左半分の電極 対は速度分散補償器に、また右半分の電極対は将来、分 散補償後さらに減速を実現するために製作した)この場 合, イオン束が補償器の中央部に到着する時間を見計っ て、中央付近の電極に負電圧パルスを印加し、速度分散 を相殺するように負の勾配をもつポテンシャルを発生さ せる.



図6 速度分散補償器と改良型NMRセル

(b)

このようにしてエネルギー分散を補償することにより、右側の出口から出るイオンの速度が揃い減速と圧縮 が同時に起こるため極低温冷却が達成される.この分散 補償器の特性を調べるため、図7に示すジメチルアミン イオンを用いた速度選別と速度分散補償の実験を行っ た.図7aは分子線冷却したジメチルアミンを213 nmで 二光子イオン化した後、335 m/s (27 meV)まで減速し てNMRセルに導入し往復運動させた場合の飛行時間ス



ペクトルを重ねて示している.分子線法により数Kまで 冷却されるが,速度分布幅は±15 m/sと非常に広くNと 共に急激に広がる.このイオン束を前記の速度選別法で ±3 m/sまで狭めた結果を図7bに示す.このイオン束の 速度をさらに速度分散補償器により揃えた結果を図7c に示す.この補償器によるイオン束の圧縮では印加する パルス電圧と遅延時間が制御因子となり,-57 mVの電 圧パルスの印加でイオン強度が数倍増大すると共に速度 分布の圧縮が起こる.この結果,速度分布幅は±0.17 m/s (0.25 mK)と非常に狭くなり,目標のmK以下の温度に 相当する速度の揃ったイオン束の発生が可能となった.

4.2.3 3. RFコイルとRF回路の開発

磁気共鳴加速法で核スピン分極を起こすためにRFコ イルを用いたπパルス励起が必須となる.市販のNMR プローブは利用できないため、本研究では新たに超高真 空中で作動するRFコイルと回路系の開発を進めている. RFコイルは有効にイオン束を磁場励起できるサドル型 の形状を採用し文献16を参考にして設計した.図8aに 開発したコイルの例を示しており、中心軸(図中のガラス 製NMRチューブに沿った軸)に沿ってイオンが通過し、 垂直方向にRF磁場が発生する構造になっている.低速 イオンから絶縁材料が見えないように、また振動等に非 常に敏感なので機械的強度を持たせることを考慮して、 銅パイプから切り出して製作し金(1µm)/銀(3µm)の メッキを施している.図6bのNMRセルには、9.4T側 に内径30 mm、3.1 T側に35 mmのコイルを設置した.



図8(a) RFコイルの写真と(b) 3.1T用 RF回路の写真

RFコイルを作動させるため,近いところに周波数の 同調とインピーダンス整合用の2個の非磁性トリマーを 用いたRF回路系を組み込む必要がある.トリマーの容 量は周囲の金属材料の浮遊容量に近く,回路系もまた機 械的振動に非常に敏感なため,振動と放電の対策を含め 熱伝導性と機械的特性の優れたZrO2製の治具を用いた 回路系を設計・製作した.図8bは3.1 T側のコイルと治 具に固定した一対のトリマーを示している.トリマーは 外部から回転導入器を通して微調整するが,調整軸は 1500 mm以上の長さで加熱時に伸縮するため,伸縮可 能な継手を製作し振動を極力抑えて回転を伝えている.

気相イオンの核スピン分極を高感度で観測するため に、イオン束を励起するパルス幅をできるだけ正確に設 定する必要があり、コイルで発生する磁場強度を予め測 定し校正しなければならない.前記のようにコイルの特 性は周りの配置に大きく依存するので、RFパルス磁場 の測定はNMRセルに設置したコイルに水を入れたNMR チューブを挿入してNMRスペクトルを測定することに より行った.図9は気相NMR装置の全体図と電子回路 系を模式的に示している.この図で132 MHzと400 MHzでの周波数発生器と電力増幅器はサムウエイ社の 製品を組み込んでいる.また水のNMRスペクトル測定



図9 気体NMR装置の制御回路を含めた全体図

は同社の広帯域フーリエ変換NMRスペクトロメーター を用いた.水のNMRスペクトル信号を用いたコイルの 磁場測定とRF回路の詳細は、5節で詳しく述べる. 4.2.4. NMRセルの非磁性ベーキングシステムの開発

前記のようにNMRセルの浮遊電場の抑制にベーキン グ操作は非常に有効である.本装置では超電導磁石の均 ー磁場部にNMRセルを設置するため、全長2060 mm, 内径135 mmの真空単管をボーア内に挿入し、この中に NMRセルを挿入している.磁石保護のため、ボーア内 の単管を外部からヒーターで加熱してセルをベーキング できない. ここでは図10aで示すようにNMRセル(外 径95 mm)) を銅パイプ(内径100 mm, 1.5 mm厚)で 囲み、この銅パイプを抵抗加熱で熱して輻射熱で内部の セルを加熱する方式を採用した. NMR セルと銅パイプ はネジ止め可能な円弧上のジルコニア製スペーサーで絶 縁した.また加熱に伴う単管の温度上昇で超電導磁石が 影響を受けないようにするために、図10bに示すように 単管の外部に銅管を巻き付け水冷した.抵抗加熱はSUS 316L線(外径0.5 mm)に通電して行い、銅パイプは 150℃,NMRセルは120℃まで加熱してベーキングを 行った.



図10 非磁性ベーキングシステムの写真と断面図

#### 5. 平成29年度の開発経過

上記のように分子科学研究所において気相イオンの NMR分光測定の原理検証実験の要となる極低温イオン の生成と制御法およびRF磁場発生法を開発した.豊田 理化学研究所に異動後,平成29年度は原理検証実験で 必要となる磁場励起条件を確立するため,適正なRFコ イルをNMRセルに組み込み,磁場強度の測定によりコ イル特性の検討を進めた.またNMRセル内でのイオン の速度の精密制御法の開発を進めると共に,極低温イオ ンの発生と制御の最適化で課題となっていた浮遊電場の 抑制技術の改良を行った.これらの結果をもとにして年 度末から原理検証の予備実験を進めてきた.

#### 5.1. RF磁場励起法の開発

測定原理で述べたように、本方法では磁気共鳴加速で 誘起される核スピン分極を観測し磁気共鳴を測定する. このためNMRセル両端のRFコイルでセル内を往復運 動するイオン束を磁場励起し、核スピンを順次180°反 転させる.磁気モーメントの回転角 $\vartheta$ は磁気回転比 $\gamma$ , RF磁場強度 $B_1$ と励起パルス幅 $\Delta T$ により決まり、

$$\vartheta = \gamma \times B_1 \times \Delta T \tag{2}$$

で表される.本実験ではΔTはイオンのコイル通過時間 に相当する.イオンの核スピンを反転させるために,実 験ではイオンの速度を考慮して最適のB<sub>1</sub>を発生するコイ ルを設置し,次項で述べるイオンの速度の微調整により πパルスの設定を行う.使用するコイルは予め発生する 磁場強度を測定し校正しておく必要がある.ここでは高 磁場側(9.4 T)と低磁場側(3.1 T)ともに有効長40 mmで内径が26 mmのコイルを組み込み,水のNMRス ペクトル測定により校正した.スペクトルは図9のシス テムとサムウエイ社製の広帯域フーリエ変換NMRスペ クトロメーターを組み合わせて測定した.

9.4 Tコイルの校正は、NMRセルの上流側から試料の 水を入れたNMRチューブ(内径5 mm)を設置でき、磁 場が高く充分な感度で自由誘導減衰信号が得られるので 容易にできる。図11aは9.4 Tコイルで得られたNMRス ペクトル強度と励起パルス時間幅の関係をRF増幅器の 出力、48、40、30、20、10 W について示す。水の共鳴周 波数は400.279743 MHzで-163 Hzの励起パルスで測定 した結果である。この図で48 Wの結果は380°に相当す るパルス幅まで示しており、最初の極小は180°、二番目 の極小は360°に相当する。360°パルスでは強度はほぼ



ゼロには落ちるが、180°パルスではRadiation Dumping の影響で強度はゼロにならない.この結果は試料として 使っている純水からの強い放射の影響によるもので、 180°パルスで寄与が大きい.ここでは180°パルスの時 間幅をより正確に決めるため360°パルスの時間幅から 求めた.図11bと図11cはRF出力と180°パルスの時間 幅およびRF出力と磁場強度(*B*<sub>1</sub>)の関係を示す.これ らの結果より、新たに設置した高磁場用コイルは並進速 度が250–100 m/sのイオンに適用できることが分かっ た.

3.1 Tコイルの動作確認は、磁場強度が1/3 程度になり 水のNMR信号の検出感度は1桁以上低下するため9.4T コイルに比べ困難である. 前記のようにRF回路の同調 条件はNMRセルのフレームの構造に非常に敏感なの で、コイルをNMRセルに設置して校正を行う必要があ る. 3.1 Tコイルはセルの上流側から850 mmに設置さ れており、水試料をコイル内に設置するために治具が必 要となる. ここではセルの下流端でNMRチューブをコ イル中央に保持する治具と1mのアルミパイプにNMR チューブを組み込んだ試料管を新たに製作し、NMRス ペクトル強度のパルス幅依存性を測定した. 3.1 Tコイ ルの共鳴周波数は132.16142 MHzで-1000 Hz程度の周 波数の励起パルスで測定した.この結果,180°パルスの 時間幅として310 µs (50 W), 350 µs (40 W)の結果を 得ることができ、上記の並進速度での検証実験に適用で きることが確認された.

またベーキング用の銅パイプを装着するとトリマーと 銅パイプの距離が近くなりコイルの実効容量が大きく変 わるため、コイルの特性が変化し動作が不安定になる問 題が残されていた.ここでは銅パイプを用いたNMRセ ルのベーキングは不可欠なため、RFコイルの開発研究 の一環としてこの問題を検討した.この結果、銅パイプ がRF回路に悪影響を及ぼすのはトリマーが近接する狭 い箇所に限定されることがわかり、トリマー付近に当た る40 mm 角の部分を切除して銅パイプに窓を開けるこ とにより、ベーキング効果を損ねることなく上記の問題 が解決されることを見出した.

#### 5.2. イオンの精密速度制御法の開発

前記のように、180°パルス条件の設定はイオンの速度 を変調して行う.イオンの速度はイオン源の減速器と NMRセル内の速度分散補償器により決まるが、速度の 微調整は困難である.このためセル内に速度変調器を設 置し速度を精密に制御する必要がある.この目的で SIMION 8.1によるポテンシャルの形状の解析を行うと 共に、図6の速度分散補償器の下流側の電極対に追加工 を加え、進行波型多段減速器を新たに製作した.図12b に示すようにセラミックスペーサーで絶縁した円筒電極 44枚を抵抗列で繋いだ3段の減速器を製作し、速度分散



図12 減速器を組み込んだ最新のNMRセルの写真と概略



**図13** p-Xyleneイオンを用いた減速実験の結果

補償器の下流に設置した.図12aはこの減速器を組み込んだ最新のNMRセルの写真を示す.この減速器の速度 変調の機能を調べるため、p-Xyleneイオンを用いた減 速実験を行った.図13はその結果を示しており、図 13aは速度選別と速度分散補償を加えて速度を揃えたイ オン束のTOFスペクトルを示す.図13bと図13cは減速 器に印加するパルス電圧(0.5 V, 5 µs)をイオンが到達 する時間近傍で遅延時間を変え測定した結果を示す.こ の方法により速度分布幅に影響を与えずに約1 m/sの精 度で減速できることが明らかになり、検証実験の際の速 度の微調整に非常に有効であることが分かった.

#### 5.3. 浮遊電場の抑制技術の改良

核スピン分極を観測するため、イオン光学系等で発生 する浮遊電場をできるだけ抑制する必要がある.浮遊電 場の原因は(1)接触電位差,(2)電極表面への水の吸 着,(3)金属表面の汚れや(4)金属表面のパッチ効果 等が考えられる.金属表面への水の吸着や残留試料の付 着による汚れを抑えるため、開発の当初からNMRセル は銅に銀ベースの金メッキを施した.またNMRセルの 製作に当たって機械的強度を確保しかつ磁気共鳴用の静 磁場をできるだけ乱さないようにするため、セルの支持 部の多くを非磁性のTi製とした.しかし、Tiの仕事関 数は4.1 VとNMRセルの金(4.9 V)や真空槽のステン レス(4.7 V)と比べ低く接触電位差が大きくなるため、 浮遊電場の制御が困難であった.この点を改良するた め、イオン源やNMRセルの支持部のTi製部品を非磁性 に近いSUS316L製部品に入れ替えた.この結果、NMR セルに発生する浮遊電場はかなり抑制されるようになっ てきた.

本装置で重要なイオンの捕捉や速度選別等に歪の少な い電場勾配を与えるメッシュ電極は貴重である.しか し、メッシュのワイヤー間隔は0.5 mm程度で、イオン はメッシュ通過時に金属表面に0.2 mm以下と接近し、 上記の(2)-(4)の影響を強く受けるため、イオンの透 過に支障が大きく出る.ここでは速度選別に用いている 2枚のメッシュ電極を、シミュレーション計算をもとに 設計した3枚の円筒電極に置き換えて浮遊電場の抑制を 試みた.

また本装置の超電導磁石のボーア長は1860 mmと長 く、イオン源とNMR セルは磁石の両端から挿入してい る. アースを共通にするためイオン源の先端にリン青銅 製スプリングを設置してNMRセルとの接触を保ってい る. しかし、NMRセルのベーキング後にイオン源と NMRセル間に数十mVの電位差が発生し(測定不可能 なためイオンの速度の透過下限値より推定). イオンの 透過が困難になる状況が頻繁に起こっていた、この問題 を克服するため、NMRセルのベーキングを繰り返して 試行錯誤的に電位差の発生原因を調べた. この結果, ベーキングの際の温度上昇で支持部を含め1700 mmの NMRセルが膨張して約2mm程度延び、イオン源が圧 迫され機械的な歪を生じるため電位差が発生することが 分かってきた. この問題を回避しNMRセルのベーキン グ効果を改善するためにイオン源側にベローズ型変換 ニップルを新たに導入し、ベーキング時にイオン源を NMRセルから離せるようにした.この結果,上記の問 題が解決され浮遊電場が抑制された.

#### 6. まとめと今後の研究計画

以上のようにして、分子科学研究所で開発を進めた気 相NMR分光装置について、NMR検出に必要なNMRセ ルとイオンの極低温冷却技術の整備と最適化を進めてき た.平成29年度は特に今まで課題となっていたイオン 源の浮遊電場の発生原因が特定され、改良した.また新 たに速度変調器を開発すると共にRFコイルを含めた磁 場励起技術の改良を行い、NMRセルの最適化を行った. 今後は標準サンプルとして高い測定感度が期待されるト リメチルアミンやt-ブチルアミンに注目し、原理検証実

#### 謝 辞

気相イオンのNMR分光法の研究開発を継続させて頂 いた分子科学研究所の大峯巌元所長,川合真紀所長に深 く感謝致します.開発に当たって大島康祐教授(東京工 業大学),横山利彦教授,解良聡教授,戸名正英博士(株 式会社アヤボ)に大変お世話になりました.また装置製作 に当たってお世話になりました分子科学研究所技術課と 装置開発室に謝意を表します.なお研究経費の一部には 科研費基盤研究補助金(課題番号24350009,15K13630) を充てた.

# 文 献

- K. Fuke, K Hashimoto and S. Iwata, *Adv. Chem. Phys.*, **110** (1999) 431.
- M. Schnell and G. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 6010.
- 3) W. Gerlach and O. Stern, Z. Phy., 9 (1922) 349.
- R. S. Van Dyck, Jr., P. B. Schwinberg and H. Dehmelt, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 26.

- 5) J. H. Gardner and E. M. Purcell, Phys. Rev., 76 (1949) 1262.
- F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.*, **69** (1946) 127.
- R. R. Ernst and W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.*, 37 (1966) 93.
- L. Müller, A. Kumar and R. R. Ernst, J. Chem. Phys., 63 (1975) 5490.
- I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, 55 (1939) 526.
- 10) N. R. Ramsey, Phys. Rev., 76 (1949) 996.
- S. Ulmer, C. C. Rodegheri, K. Blaum, H. Kracke, A. Mooser, W. Quint and J. Walz, *Phys. Rev. Let.*, **106** (2011) 253001.
- 12) K. Fuke, M. Tona, A. Fujihara and H. Ishikawa, *Rev. Sci. Instrum.*, 83 (2012) 085106-1.
- K. Fuke, Y. Ohshima and M. Tona, *Hyp. Interac.*, 236 (2015) 9.
- K. Kominato, M. Takeda, I. Minami, R. Hirose, O. Ozaki, H. Ohta, H. Tou, H. Ishikawa, M. Sakurai and K. Fuke, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, **20** (2010) 736.
- 15) E. M. McMillan, Phys. Rev., 69 (1945) 145.
- D. M. Ginsberg and M. J. Melchner, *Rev. Sci. Instrum.*, 41 (1970) 122.



(参考図)開発中の気相NMR装置全体の写真

# 次世代燃料電池用の高活性・高耐久性を併せ持つ 凹型正八面体Pt<sub>3</sub>Ni/C電極触媒

岩澤康裕\*

Octahedral PtNi<sub>x</sub>/C with Continuous, Compressive and Concave Pt skin layers as a Highly Active and Durable Cathode Electrocatalyst for Next-Generation Polymer Electrolyte Fuel Cell

Yasuhiro IWASAWA\*



\*岩澤康裕 客員フェロー

We have fabricated and characterized a robust octahedral core-shell PtNi<sub>x</sub>/C electrocatalyst with high ORR performance (mass activity and surface specific activity: 16.9 and 24.0 times larger than Pt/C, respectively) and tremendous durability (negligible losses after 10,000 rectangular-wave ADT cycles). The key issues of the robust octahedral nanostructures responsible for the remarkable activity and durability were addressed to be continuous three Pt skin layers with 2.0–3.6% compressive strain, concave facet arrangements (concave defects and high coordination), a symmetric Pt/Ni distribution and a Pt<sub>2</sub>Ni intermetallic core by STEM-EDS, *in situ* XAFS, XPS, etc. The robust core-shell PtNi<sub>x</sub>/C electrocatalyst was produced by the partial release of the stress, Pt/Ni rearrangement and dimension reduction of as-synthesized octahedral PtNi/C with 3.6–6.7% compressive Pt skin layers by Ni leaching during the activation process.

## 1. Introduction

Remarkable improvements of both the oxygen reduction reaction (ORR) performance and long-term durability of the current Pt-based cathode catalysts under the harsh PEFC conditions are needed for wide-spread commercialization.<sup>1–17</sup> Although various electrocatalysts involving Pt-skin nanoparticles have been proposed as promising PEFC cathode catalysts,<sup>15,18–24</sup> carbon-supported Pt and Pt-bimetal catalysts are still considered to be the most active cathode catalysts for PEFCs.<sup>15,25–35</sup> In contrast, key issues for simultaneous improvements of oxygen reduction reaction (ORR) performance and long-term durability of Pt-based electrocatalysts under potentialoperation conditions in acidic media are hard to be adequately addressed yet, which prevents developing new durable cathode catalysts toward next-generation PEFCs.

Recently, several Pt-based cathode catalysts with remarkable performances have been reported; e.g. nano-structured Pt/C, Pt-additive metal/C, etc.<sup>25,35–42</sup> However, most of them

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 show insufficient durability except for specific samples, such as nanoframe Pt<sub>3</sub>Ni/C (Pt<sub>3</sub>Ni further coated with the thermally segregated Pt skin),<sup>41</sup> Mo-Pt<sub>3</sub>Ni/C (Pt<sub>3</sub>Ni further doped with Mo),37 jagged nanowire Pt/C (fabricated from Pt@NiO with  $H_2$ ),<sup>25</sup> and Pt@PtPb/C (thin-nanoplate core-shell)<sup>43</sup> at rotating disk electrodes (RDE). While the structured electrocatalysts have been reported as promising candidates, alternative approaches towards highly active and stable catalysts preferably with low Pt are requested. DFT calculations on unique Pt-lanthanide/C prepared by a sputtering method showed that the stability decreases as the compressive strain increases,35 while reversely the ORR activity increases with increasing strain. The DFT calculations also suggested that Pt<sub>5</sub>Tb/C, most active among the examined Pt-lanthanide/C, should exhibit ~3% compression,<sup>35</sup> though the durability is insufficient. A Pt<sub>3</sub>Ni(111) crystal surface is regarded to be the most active surface so far.<sup>4</sup> Among practical Pt-based bimetal electrocatalysts octahedral PtNi,/C with {111} facets also showed remarkable mass activities (MAs) of 1.65-3.3 A  $mg_{Pt}^{-1}$  at 0.9 V<sub>RHE</sub> (vs. RHE) and surface specific activities (SAs) of 3.8–10.6 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-2</sup> at 0.9 V<sub>RHE</sub>.<sup>44</sup> However, rapid deactivation occurs with those octahedral electrocatalysts and the MAs decrease by 40-66% after 5000 ADT cycles at

<sup>2018</sup>年2月18日 受理

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所客員フェロー

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

around 0.6–1.0  $V_{RHE}$ ).<sup>37, 38, 40, 45, 46</sup> The trend-off aspect may be in a dilemma. In Pt-bimetal systems the preferential and ready dissolution of non-Pt components occurs under changing potentials in acidic media. Thus, most bimetal systems may not be stable due to leaching and segregation over time.<sup>47</sup> Tailored synthesis of the structure and composition that can improve and optimize performance and durability in Pt-alloys is mandatory.

Here, we summarize our recent study on a robust octahedral core-shell  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  electrocatalyst with high ORR performance and durability, which can be facilely fabricated by a synthesis procedure and an electrochemical activation process without further deposition of Pt skin layers and H<sub>2</sub> thermal reduction.<sup>48</sup> The as-synthesized and activated PtNi<sub>x</sub>/C electrocatalysts were characterized by TEM/STEM-EDS, *in situ* Pt L<sub>3</sub>-edge and Ni K-edge XAFS, Pt 4f and Ni 2p XPS, etc.<sup>48</sup> The present work may renew the current knowledge and viewpoint for instability of octahedral PtNi<sub>x</sub>/C samples.

# 2. Preparation of octahedral PtNi<sub>x</sub>/C electrocatalysts

Platinum(II) acetylacetonate (Pt(acac)<sub>2</sub>), nickel(II) acetylacetonate (Ni(acac)<sub>2</sub>), polyvinyl pyrrolidone (PVP), methyl formate (MF) and N, N-dimethylformamide (DMF), perchloric Acid were all purchased from Sigma-Aldrich. All the chemicals were used as received without further purification. Ultra-pure water (18 M $\Omega$  · cm) purified in a Millipore system was used in all experiments. Octahedral PtNix nanocrystals were typically prepared as follows. Pt(acac)<sub>2</sub> (40 mg), (Ni(acac)<sub>2</sub> (26 mg), PVP (520 mg) and DMF (40 mL) were added into a vial. After the vial was capped, the solution was mixed for 1 h. Then, MF (0.4 mL) was added into the solution and the mixture was stirred for 5 min. Lastly, this solution was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave (100 mL), which was heated at 130°C for 12 h. After cooling, the product was collected by centrifugation and washed with ethanol/acetone (V/V = 1:1) and Millipore water/ethanol (V/V = 1:1) for several times. The obtained sample was then dispersed in a Millipore water/ethanol (V/V = 1:1) solution. Carbon supported octahedral PtNix nanocrystals were prepared by using carbon black (Vulcan XC-72) as follows. Vulcan or CMC was well-dispersed in a Millipore water/ ethanol (V/V = 1:1) solution, to which the octahedral PtNi<sub>x</sub> nanocrystals fabricated above were poured, then dispersed under stirring and ultrasonic condition overnight. Finally, the dispersion was filtered and washed with ethanol and a large amount of Millipore water, followed by drying at 40°C under vacuum. The Pt loadings in the octahedral  $PtNi_x/C$  were regulated as 20 wt%.

# 3. In situ X-ray absorption fine structure (XAFS)<sup>49</sup>

Potential-dependent *in situ* XAFS spectra at Pt L<sub>III</sub>-edge and Ni K-edge for the activated PtNi<sub>x</sub>/C and Pt/C electrocatalysts at rotating disk electrodes (RDE) in N<sub>2</sub>-saturated 0.1 M HClO<sub>4</sub> at 1600 rpm were measured in a fluorescence mode by using a Si(111) double-crystal monochromator and an ion chamber (I<sub>0</sub>: Ar 5%/N<sub>2</sub> 95%) for incident X-rays and a 21 Ge-elements detector for fluorescent X-rays at BL36XU station in SPring-8. The BL36XU beamline with several XAFS systems for characterization of fuel cells was constructed by our group under a NEDO program.<sup>49,50</sup> The XAFS measurements and analysis were performed similarly to the previous reports.<sup>15,51–53</sup>

# 4. Fabrication and electrocatalytic activity and durability of a robust octahedral PtNi<sub>x</sub>/C

Figure 1 shows TEM images of typical PtNi<sub>x</sub> nanoparticles with different structures and shapes synthesized by using different amounts of MF in the presence (a-d) and absence (e and f) of PVP at 130°C. Under the synthesis conditions without PVP PtNix nanoparticles aggregated in an uncontrollable manner. In the presence of PVP the amount of MF was a key parameter for the synthesis of featured PtNix nanoparticles. At 0 mL of MF Pt<sub>3</sub>Ni dendrites were produced as shown in Figure 1(a), and by increasing the MF quantity each particle grew, and at 0.4 mL of MF octahedral Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> nanoparticles with an averaged particle size of  $14.2 \pm 1.9$  nm were fabricated as shown in Figure 1 (c). Further increase of the MF quantity grew particles to sizes above 20 nm and to form grained nanostructured PtNi<sub>x</sub> particles (Figure 1(d)). Thus the MF reducing agent can tune the nanostructured feature. The MF amount, the ratio of MF/PVP and fabrication temperature and period totally affected the shape and size of as-synthesized octahedral PtNix nanoparticles. The Pt/Ni compositions were determined by XRF, EDS and ICP-AES.

Figure 2 (a) and (b) show the CV and CO stripping curve for the activated octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  and the CO stripping curves for the activated Pt/C, dendrite  $Pt_3Ni/C$  and octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$ , respectively. The electrochemical surface areas (ECSAs) were estimated by integrated charge from  $CO_{ad}$  and  $H_{upd}$ . The ratio between ECSA<sub>CO</sub> and ECSA<sub>H</sub> values for the octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  was 0.99 (Figure 2 (a)). Figure 2 shows the more positive potential for oxygen electro-adsorption/ desorption (the weaker strength of oxygen adsorption) on  $PtNi_x/C$  than on Pt/C in the cyclic voltammograms (O<sub>2</sub> desorbs



Figure 1 TEM images of various as-synthesized PtNix nanoparticles obtained by changing the MF quantity with and without PVP. (a): PVP, (b)–(d): PVP+MF, (e): MF, (f): neither PVP nor MF.<sup>48</sup>



Figure 2 Electrochemical properties of the activated electrocatalysts, Pt/C (TEC10E20E), dendrite Pt<sub>3</sub>Ni/C and octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C(PtNi<sub>x</sub>/C).
 (a) CO stripping curve and cyclic voltammogram for the octahedral PtNi<sub>x</sub>/C. (b) CO stripping curves for the octahedral PtNi<sub>x</sub>/C, dendrite Pt<sub>3</sub>Ni/C and Pt/C. (c) ORR polarization curves; (d) the corresponding Tafel plots; (e) and (f) the mass and specific activities at 0.9 V<sub>RHE</sub> (e) and 0.95 V<sub>RHE</sub> (f), respectively calculated by the Koutecky-Levich equation.<sup>48</sup>

at 0.78  $V_{RHE}$  for PtNi<sub>x</sub>/C and 0.70  $V_{RHE}$  for Pt/C). The relative strength of oxygen adsorption/desorption is consistent with the activity trend for PtNi,/C and Pt/C. However, if we turned to the octahedral and dendrite PtNi,/C catalysts, the two catalysts have much different activities from each other, but they showed the similar potentials for oxygen adsorption/ desorption in the cyclic voltammogram. This inconsistence may be due to the different structures between the octahedral and dendrite PtNi,/C. The CO stripping reaction is known to be structure-sensitive, which may show a better consistent trend with the ORR activity for the current catalysts. The CO stripping peak for the octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  (0.74  $V_{RHE}$ ) shifted by 100 mV to the lower potential compared to that for the Pt/C reference (0.84  $V_{RHE}$ ) in Figure 2(b). The shift of the CO stripping peak for the dendrite  $Pt_3Ni/C$  (0.79  $V_{RHE}$ ) was 60 mV. These down shifts are larger than the shifts for the previously reported Pt<sub>3</sub>Ni alloy/C (11 mV) and Pt<sub>3</sub>Co alloy/C (22 mV), which are Pt-alloy electrocatalysts in a highest activity level among Pt<sub>3</sub>M/C series (M: transition metals).<sup>13, 15</sup> It is reported that the higher Pt d-band center energy induces the stronger CO adsorption due to a decrease in the electron back-donation from Pt to the antibonding orbitals of CO molecules and the CO stripping potentials at Pt and Pt-alloy nanoparticle surfaces have been correlated directly with Pt d-band center.<sup>15, 59–62</sup> Thus, it is suggested that the surfaces of the dendrite Pt<sub>3</sub>Ni/Vulcan and particularly, octahedral Pt73Ni27/C have the weaker oxygen adsorption strength than the Pt<sub>3</sub>Ni/C.

The ORR activities of the dendrite  $Pt_3Ni/C$  and octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  electrocatalysts were evaluated by the polarization curves in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M HClO<sub>4</sub> solution (Figure 2 (c)). The MA and SA increased in the order, Pt/C (TEC10E20E) < dendrite  $Pt_3Ni/C$  < octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  as shown in Figure 2 (e) (@0.9 V<sub>RHE</sub>) and (f) (@0.95 V<sub>RHE</sub>), where the three

electrocatalysts have the similar Pt loadings (20 wt%). The kinetic current densities were calculated by the Koutecky-Levich equation and used for the Tafel plot (Figure 2(d)). With a Tafel slope of 49 mV dec<sup>-1</sup>, the octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C showed a much higher activity than Pt/C with 76 mV dec<sup>-1</sup>. It is notable that the MA and SA of the octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C with an average particle size of 14.0 nm exhibited much higher values, 6.8 times and 20.3 times, respectively than those of commercial Pt/C (TEC10E20E) with an average particle size of 2.3 nm (Figure 2(e). The octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C was also much more active than a commercial Pt/C (TEC10E50E- HT) with 50.9 wt% Pt loading and an average Pt particle size of 5.1 nm, which is relatively closer to the particle size of the Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C, showing the MA and SA 16.9 and 24.0 times higher, respectively.

The most striking feature of the octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C is high durability. The loss of the MA of the octahedral Pt73Ni27/C after 10,000 ADT cycles was as small as 3.7% as shown in Figure 3(a) and (b). The ECSA also only reduced by 4.4% after 10,000 ADT cycles. In contrast, previous octahedral PtNi<sub>x</sub>/C electrocatalysts showed insufficient durability (40-66% MA loss), while exhibiting high activities<sup>37, 40, 45, 46</sup> as shown in Figure 2(e) at 0.9  $V_{\text{RHE}}$  and (f) at 0.95  $V_{\text{RHE}}$ Typically, the octahedral Pt24Ni/C and Pt25Ni/C prepared by the reduction of Pt(acac)<sub>2</sub> and Ni(acac)<sub>2</sub> with W(CO)<sub>6</sub> in the presence of oleylamine and oleic acid exhibited 60% MA loss after 10,000 ADT cycles and 40% MA loss after 5,000 ADT cycles.40,46 The octahedral Pt<sub>3</sub>Ni/C prepared by heating of Pt(acac)<sub>2</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub> and benzoic acid in DMF exhibited 59% MA loss after 8,000 ADT cycles, <sup>37</sup> and the octahedral PtNi/C prepared by heating of Pt(acac)2 and Ni(acac)2 in DMF exhibited 66% MA loss after 4,000 ADT cycles.45 It is difficult to make strict and accurate comparisons mutually among the durability data because of a variety of the ADT conditions in





(b) Comparison of the durability (MA loss % after the ADT 10,000 cycles) among the octahedral Pt-Ni/C catalysts, PtNi/C, Pt<sub>2.4</sub>Ni/C, Pt<sub>3</sub>Ni/C, Pt<sub>2.5</sub>Ni/C, and our Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C. The durability tests for these catalysts were not based on the same ADT procedure.<sup>48</sup>

the literature. Nevertheless, the comparison with the literature would provide useful and convincing information on the stability issue because our catalyst possessed a remarkable durability as shown in Figure 3. In this study we have examined the durability of our catalyst by an ADT protocol of the Fuel Cell Commercialization Conference of Japan (FCCJ) as described in Experimental.

# 5. Key factors for the simultaneous increase in the activity and durability of the octahedral $Pt_{73}Ni_{27}/C^{48}$

At the initial stage of the reduction of the Pt and Ni precursors during octahedral PtNix synthesis, small crystal nuclei of Pt as a main component are regarded to form hexapod-like concave nanocrystals, exposing different crystal planes such as  $\{110\}, \{100\}, and \{111\}$  with different surface energies.<sup>26,39</sup> Similar phenomena of Pt-rich phase segregation to edges during the synthesis of PtNi3 and PtCo3 rhombic dodecahedra in oleylamine were observed and the element manipulation in the rhombic dodecahedra or nanoframes was fully described.41,44,58 The under-potential deposition of Ni may occur preferably on Pt {111} due to the lower surface energy/ favorable energy barrier, which may bring about the formation of octahedral shape and Ni segregated {111} facets. Recent reports revealed that the migration of Pt from nuclei to surface also occurs to form a Pt-rich surface during the nanocrystal growth.<sup>36, 39, 41</sup> As well known, the electrochemical reactivity of Ni metal is higher than that of Pt metal due to the standard electrode potentials, Ni<sup>2+</sup>/Ni < Pt<sup>2+</sup>/Pt. In the present study using MF as a reduction agent in the presence of PVP, Ni<sup>2+</sup> ions are reduced by MF to Ni metal atoms, and a part of  $Pt^{2+}$  (Pt(acac)<sub>2</sub>) is probably reduced by Ni metal on the {111} facets besides the reduction with MF, resulting in preferential growth of the {111} crystal planes to form the as-synthesized octahedral Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C. During the activating treatment Ni atoms in the Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C are eluted to produce the concave octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C with three Pt skin surfaces.

It is notable that the compressive stress in the as-synthesized  $Pt_{50}Ni_{50}/C$  was partially released in the activated octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$ . In the as-synthesized  $Pt_{50}Ni_{50}/C$  the compressive strains at the edges, vertexes and {111} facets were 3.6%, 5.4% and 6.7%, respectively on average of the d(200) and d(111) spacings. The composition changed from  $Pt_{50}Ni_{50}/C$  to  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  by the activating treatment in 0.1 M HClO<sub>4</sub>, while keeping the octahedral structure. In the  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  the compressive strains at the edges, vertexes and {111} facets were 2.6%, 3.6% and 2.0%, respectively. The Pt/Ni composition of the bimetal core in the  $Pt_{73}Ni_{27}$  nanoparticles was estimated to be  $Pt_2Ni_1$  by taking into account the three Pt skin layers and 13.2 nm dimension.<sup>48</sup>

The Ni leaching occurred preferentially from the {111} facets as suggested by the EDS maps and also by the largest release of the surface stress at the {111} facets among the edges, vertexes and {111} facets though the Ni leaching also occurred a little from the edges and vertexes. The Ni leaching accompanied with the partial release of the compressive stress brought about a concave feature in the {111} facet planes and at the edges (Figure 4), which is another important structure change in the surface geometry. The concave domain-size and depth in the {111} facet planes became larger and more



Figure 4 Cross-section gray-values along with red lines in the STEM images for the activated octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C and the concave features. (a, b) Cross-section edge profile. (c, d) Cross-section {111} facet profile.<sup>48</sup>

distinct for the activated  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  compared to those for the as-synthesized Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C. The remarkable concave structure in the {111} facet planes of the octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub> nanoparticles (Figure 4(c,d) produced the exposed (110) and (001) facets besides the exposed (111) facets and provided concave defects. Calle-Valleo et al. 63-66 theoretically demonstrated that the steps located in concave nanostructures contain active concave defects with high coordination of Pt atoms at the step bottom and inactive convex defects with under coordination of Pt atoms at the step edge. They also revealed that the highlycoordinated concave defects have the smaller oxygen adsorption energy than the corresponding flat(111) plane and their ORR activity can surpass that of the flat(111) surface.<sup>63–66</sup> Our experimental results may provide an evidence to the theoretical calculations. It was also reported by Dubau et al.<sup>67,68</sup> and Chattot et al.<sup>69</sup> that the overall activity of the concave nanostructured surface can exceed the flat(111) surface though there are the less active convex defects in the concave nanostructured surface. The concave nanostructured surface may prevent from forming and adsorbing of strong (e.g. six-ring) water clusters at the {111} facet planes of the octahedral Pt73Ni27 nanoparticles, which can also promote the ORR performance of the octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub> nanoparticles.

In situ EXAFS for the Pt73Ni27/C revealed only Pt-Pt and Pt-Ni bonds were observed at 0.274 nm (CN<sub>Pt-Pt</sub>:  $9.8 \pm 0.7$ ) and 0.265 nm ( $CN_{Pt-Ni}$ : 1.1 ±0.5), respectively at 0.4  $V_{RHE}$  and at 0.273 nm (CN<sub>Pt-Pt</sub>:  $9.8 \pm 0.7$ ) and 0.265 nm (CN<sub>Pt-Ni</sub>:  $1.0 \pm$ 0.5), respectively at  $1.0 V_{RHE}$ . The similar structural parameters at 0.4  $V_{\text{RHE}}$  and 1.0  $V_{\text{RHE}}$  prove the remarkable stability of the octahedral Pt73Ni27/Vulcan under the potential operating conditions. The in situ Pt-Pt bond distance (0.273-0.274 nm) is significantly shorter than Pt bulk (0.2775 nm), which shows 1.6% (±0.4%) compression. The value agrees with the compressive strain (2.0%) of the  $\{111\}$  facets of the major area in the octahedral structure estimated by the STEM d spacing analysis. In situ Ni K-edge XANES spectra for the activated octahedral Pt73Ni27/C at 0.4 and 1.0 VRHE were almost same. If Ni atoms are exposed to the surface, they should be oxidized at 1.0 V<sub>RHE</sub>. Hence, the Ni K-edge XANES also evidences no existence of Ni atoms at the surface. The tightening Pt skin layers prevent Ni oxidative leaching from the bulk.48

It is also notable that the  $Pt_{67}Ni_{33}$  bimetal core in the activated octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  is an intermetallic phase rather than a random alloy phase as suggested by the coordination number of Pt-Pt and Pt-Ni bonds. If the  $Pt_{67}Ni_{33}$  bimetal core in the activated octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}/C$  has a random alloy phase, the Pt-Ni bond distance would be similar to the Pt-Pt bond distance and the Pt-Ni coordination number would be

expected to be 2.8. Actually, the coordination number of Pt-Ni bonds at 0.265 nm was determined to be as small as 1.1. Thus, the core may be an intermetallic phase rather than a random alloy phase. The  $Pt_{67}Ni_{33}$  intermetallic core induces the surface-compressive strain of the three Pt skin layers, resulting in undetectable oxygen adsorption on the Pt surface as suggested by the in situ XAFS analysis. The weaker oxygen binding strength promotes the ORR performance of the octahedral  $Pt_{73}Ni_{27}$  surface minimizing the surface coverage of interfering unreactive oxygenate species. The  $Pt_{67}Ni_{33}$  intermetallic core induces the surface-compressive strain of the three Pt skin layers, minimizing the surface coverage of interfering unreactive oxygenate species.<sup>48</sup>

# Structural transformation of the as-synthesized octahedral Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> to the activated octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub> by the partial release of the compressive strain and the dimension reduction

The seamless three Pt skin layers prevent from further leaching Ni atoms of the intermetallic core as proved by a negligible change in the Pt73Ni27 composition after the ADT 10,000 cycles as well as from deterioration of the octahedral structure. However, it has been demonstrated that even if Ni atoms are located in the core part surrounded by Pt shells, the Ni leaching still proceeds accompanied with the disappearance and deterioration of the shape/facet.37,45,70 Thus, it is suggested that the new robust property of the activated octahedral Pt73Ni27/C electrocatalyst originates from a partial release of the compressive strain from 5.4% to 3.6% at the vertexes, from 3.6% to 2.6% at the edges, and particularly from 6.7% to 2.0% at the {111} facets during the Ni leaching from the as-synthesized octahedral Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C in the activating process, where the Ni leaching may preferentially proceed from the {111} facets, while keeping the concave octahedral framework. The preferential Ni leaching from the {111} facets produced a concave feature with exposed (110) facets and high-coordination concave defects besides exposed (111) and (001) facets in the {111} facet planes, which can explain so high activity of the octahedral Pt73Ni27/C.63-66 The transformation of the as-synthesized octahedral  $Pt_{50}Ni_{50}/C$  to the activated octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C is subjected to the tensile Pt spacing and rearrangement of several surface layers to fill vacancies left behind the Ni leaching and the dimension reduction from 14.0 nm to 13.2 nm. The partial release of the stress and dimension reduction occur symmetrically to maintain the octahedral PtNix structure with the three Pt skin layers without its deterioration. Thus, the octahedral Pt73Ni27/C with the continuous, 2.0-3.6% compressive and concave Pt skin layers, the  $Pt_{67}Ni_{33}$  intermetallic core and the symmetric Pt/Ni distribution are totally regarded as key issues to enhance both the ORR activity and long-term durability of the  $PtNi_x/C$  electrocatalyst. Better control of catalytic architecture has made possible the preparation of electrocatalytic materials with enhanced activity and stability.<sup>48</sup>

# 7. Conclusions

The simultaneous improvement of the ORR activity and durability was achieved with the octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C catalyst. We found a strategic fabrication using metal precursors, Pt(acac)<sub>2</sub> and Ni(acac)<sub>2</sub> with a 1:1 ratio in DMF solvent, an adjusted amount of methyl formate (MF) as a reducing agent, and polyvinyl pyrrolidone (PVP) as a capping agent to synthesize octahedral Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> nanoparticles with a symmetric distribution of Pt (located more at edges and vertexes) and Ni elements (located more at {111} facets). The as-synthesized octahedral Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C with the compressive strains of 5.4% at the vertexes, 3.6% at the edges and 6.7% at the {111} facets was activated to the octahedral Pt<sub>73</sub>Ni<sub>27</sub>/C catalyst by symmetric Ni leaching preferentially from the {111} facet planes accompanied with the tensile rearrangement and dimension reduction by complete vacancy filling with Pt atoms at the surface layers to form the continuous and concave Pt skin layers electronically modified from the Pt<sub>67</sub>Ni<sub>33</sub> intermetallic core. The continuous and concave nanostructured Pt skin layers in the octahedral Pt73Ni27 structure possess the 2.0-3.6% compressive strains and concave defects with high Pt coordination, which may minimize the surface coverages of interfering unreactive oxygenate species and stronglyadsorbed water clusters under the ORR conditions. The continuous, 2.0-3.6% compressive and concave Pt73Ni27/C brought about the simultaneous improvement of the remarkable level ORR activity (mass activity and surface specific activity: 16.9 and 24.0 times larger than Pt/C, respectively) and long-term durability (negligible loss after 10,000 ADT cycles). The composition and structure of the octahedral coreshell Pt73Ni27/C remained almost unchanged after 10,000 ADT load cycles. The present results on the better control of robust catalytic architecture provide a new insight into development of next-generation PEFC cathode catalysts and renew the current knowledge and viewpoint for instability of octahedral PtNi<sub>x</sub>/C samples.48

## ACKNOWLEDGMENT

The XAFS measurements were performed with the approval of SPring-8 subject number 2016A7800, 2016B7800. This work was partly supported by the New Energy and Indus-

trial Technology Development Organization (NEDO) of the Ministry of Economy, Trade, and Industry (METI), Japan. Y.I. thanks Toyota Physical and Chemical Research Institute for supporting researches of next-generation fuel cell and green sustainable catalysis. The part of this work in collaboration with Dr. X. Zhao and Iwasawa lab members was supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

#### References

- 1) M. K. Debe, Nature, 486 (2012) 43-51.
- A. Rabis, P. Rodriguez and T. J. Schmidt, ACS Catal., 2 (2012) 864-890.
- R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima and N. Iwashita, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 3904-3951.
- 4) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas and N. M. Markovic, *Science*, **315** (2007) 493-497.
- P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney and A. Nilsson, *Nature Chem.*, 2 (2010) 454-460.
- D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo and H. D. Abruña, *Nat Mater*, **12** (2013), 81-87.
- 7) J. Wu and H. Yang, Acc. Chem. Res., 46 (2013) 1848-1857.
- 8) M. S. Dresselhaus and I. L. Nature, 414 (2001) 332-337.
- A. Z. Weber and J. Newman, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4679-4726.
- 10) C.-Y. Wang, Chem. Rev., 104 (2004) 4727-4766.
- M. Z. Jacobson, W. G. Colella and D. M. Golden, *Science*, 308 (2005) 1901-1905.
- 12) B. C. H. Steele and A. Heinzel, Nature, 414 (2001) 345-352.
- 13) V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley and J. K. Norskov, *Ange. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 2897-2901.
- 14) Z. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. Zhan and S. A. Barnett, *Nature*, 435 (2005) 795-798.
- 15) K. Nagasawa, S. Takao, S.-i., Nagamatsu, G. Samjeské, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Yamamoto, T. Uruga and Y. Iwasawa, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 12856-12864.
- 16) Y. Sha, T. H. Yu, B. V. Merinov, P. Shirvanian and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. Lett., 2 (2011) 572-576.
- I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl and I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6744-6762.

- 18) J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson and R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 22701-22704.
- 19) Y. Chen, Z. Liang, F. Yang, Y. Liu and S. Chen, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 24073-24079.
- 20) H. Yang, Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 2674-2676.
- J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki and R. R. Adzic, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 10955-10964.
- 22) K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang and R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 8602-8607.
- J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis and R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2132-2135.
- 24) J. L. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis and R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 12480-12481.
- 25) M. Li, Z. Zhao, T. Cheng, A. Fortunelli, C.-Y. Chen, R. Yu, Q. Zhang, L. Gu, B. Merinov, Z. Lin, E. Zhu, T. Yu, Q. Jia, J. Guo, L. Zhang, W. A. Goddard, Y. Huang and X. Duan, *Science*, **354** (2016) 1414-1419.
- 26) L. Gan, C. Cui, M. Heggen, F. Dionigi, S. Rudi and P. Strasser, *Science*, **346** (2014) 1502-1506.
- 27) L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer and D. M. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2080-2084.
- 28) M. Mavrikakis, B. Hammer and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2819-2822.
- 29) J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau and J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 156801.
- 30) M. W. Small, J. J. Kas, K. O. Kvashnina, J. J. Rehr, R. G. Nuzzo, M. Tromp and A. I. Frenkel, *Chem. Phys. Chem.*, 15 (2014) 1569-1572.
- L. Liu, G. Samjeské, S. Takao, K. Nagasawa and Y. Iwasawa, J. Power Sources, 253 (2014) 1-8.
- 32) N. Becknell, Y. Kang, C. Chen, J. Resasco, N. Kornienko, J. Guo, N. M. Markovic, G. A. Somorjai, V. R. Stamenkovic and P. Yang, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 15817-15824.
- 33) M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. Fayçal Hamou, P. Ulrich Biedermann, F. F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G. K. H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz, K. J. J. Mayrhofer and M. Arenz, *Nature Mater.*, **12** (2013) 919-924.
- 34) V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley and J. K. Norskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 2897-2901.
- 35) M. Escudero-Escribano, P. Malacrida, M. H. Hansen, U. G. Vej-Hansen, A. Velázquez-Palenzuela, V. Tripkovic, J. Schiøtz, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens and I. Chorkendorff, *Science*, **352** (2016) 73-76.
- 36) A. Oh, H. Baik, D. S. Choi, J. Y. Cheon, B. Kim, H. Kim, S. J. Kwon, S. H. Joo, Y. Jung and K. Lee, *ACS Nano*, 9 (2015), 9, 2856-2867.

- 37) X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y. M. Wang, X. Duan, T. Mueller and Y. Huang, *Science*, **348** (2015) 1230-1234.
- 38) L. Zhang, L. T. Roling, X. Wang, M. Vara, M. Chi, J. Liu, S.-I. Choi, J. Park, J. A. Herron, Z. Xie, M. Mavrikakis and Y. Xia, *Science*, **349** (2015) 412-416.
- 39) Z. Niu, N. Becknell, Y. Yu, D. Kim, C. Chen, N. Kornienko, G. A. Somorjai and P. Yang, *Nature Mater.*, 15 (2016) 1188-1194.
- 40) G. Niu, M. Zhou, X. Yang, J. Park, N. Lu, J. Wang, M. J. Kim, L. Wang and Y. Xia, *Nano Lett.*, **16** (2016) 3850-3857.
- 41) C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. L. Xin, J. D. Snyder, D. Li, J. A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K. L. More, Y. Li, N. M. Markovic, G. A. Somorjai, P. Yang and V. R. Stamenkovic, *Science*, **343** (2014) 1339-1343.
- 42) P. Hernandez-Fernandez, F. Masini, D. N. McCarthy,, C. E. Strebel, D. Friebel, D. Deiana, P. Malacrida, A. Nierhoff, A. Bodin, A. M. Wise, J. H. Nielsen, T. W. Hansen, A. Nilsson, I. E. L. Stephens and I. Chorkendorff, *Nature Chem.*, 6 (2014) 732-738.
- 43) L. Bu, N. Zhang, S. Guo, X. Zhang, J. Li, J. Yao, T. Wu, G. Lu, J.-Y. Ma, D. Su and X. Huang, *Science*, **354** (2016) 1410-1414.
- 44) H. Mistry, A. S. Varela, S. Kühl, P. Strasser and B. R. Cuenya, *Nature Reviews Materials*, 1 (2016) 16009.
- 45) C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi and P. Strasser, *Nature Mater.*, **12** (2013) 765-771.
- 46) S.-I. Choi, S. Xie, M. Shao, J. H. Odell, N. Lu, H.-C. Peng, L. Protsailo, S. Guerrero, J. Park, X. Xia, J. Wang, M. Kim and Y. Xia, *Nano Lett.*, **13** (2013) 3420-3425.
- 47) J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff and J. K. Norskov, *Nature Chem.*, 1 (2009) 552-556.
- 48) X. Zhao, S. Takao, K. Higashi, T. Kaneko, G. Samjeskè, O. Sekizawa, T. Sakata, Y. Yoshida, T. Uruga and Y. Iwasawa, ACS Catal., 7 (2017) 4642-4654.
- Y. Iwasawa, K. Asakura and M. Tada, XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials and Surfaces, Springer, New York, 2016.
- 50) 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) 012020-1-4.
- 51) 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) 4310-4315.

- 52) 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) 1319-1330.
- 53) S. Nagamatsu, S. Takao, G. Samjeské, K. Nagasawa, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Uruga, S. Gayen, S. Velaga, M. K. Saniyal and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 648 (2016) 100-113.
- 54) M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern and Y. Yacoby, *Physica B*, **208** (1995) 154-156.
- B. Ravel and M. J. Newville, *Synchrotron Radiat.*, **12** (2005) 537-541.
- 56) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7565-7576.
- 57) 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) 14110-14114.
- 58) C. Cui, L. Gan, M. Neumann, M. Heggen, B. Roldan Cuenya and P. Strasser, J. Am. Chem. Soc., 136 (2014) 4813-4816.
- 59) G. Zhang, D. Zhao, Y. Feng, B. Zhang, D. Su, G. Liu and Q. Xu, ACS Nano, 6 (2012) 2226-2236.
- B. Hammer and J. K. Nørskov, *Adv. Catal.*, 45 (2000) 71-129.
- 61) N. M. Markovic, B. Hammer and J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2819-2822.

- 62) I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl and I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6744-6762.
- 63) F. Calle-Vallejo, D. Loffreda, T. M. KoperMarc and P. Sautet, *Nat. Chem.*, 7 (2015) 403-410.
- 64) F. Calle-Vallejo, J. I. Martínez, J. M. García-Lastra, P. Sautet and D. Loffreda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 1-5.
- 65) F. Calle-Vallejo, M. D. Pohl, D. Reinisch, D. Loffreda, P. Sautet and A. S. Bandarenka, *Chem. Sci.*, 8 (2017) 2283-2289.
- 66) F. Calle-Vallejo, J. Tymoczko, V. Colic, Q. H. Vu, M. D. Pohl, K. Morgenstern, D. Loffreda, P. Sautet, W. Schuhmann and A. S. Bandarenka, *Science*, **350** (2015) 185-189.
- L. Dubau, J. Nelayah, T. Asset, R. Chattot and F. Maillard, ACS Catal., 7 (2017) 3072-3081.
- 68) L. Dubau, J. Nelayah, S. Moldovan, O. Ersen, P. Bordet, J. Drnec, T. Asset, R. Chattot and F. Maillard, ACS Catal., 6 (2016) 4673-4684.
- 69) R. Chattot, T. Asset, P. Bordet, J. Drnec, L. Dubau and F. Maillard, ACS Catal., 7 (2017) 398-408.
- 70) C. Baldizzone, S. Mezzavilla, H. W. P. Carvalho, J. C. Meier, A. K. Schuppert, M. Heggen, C. Galeano, J.-D. Grunwaldt, F. Schüth and K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 14250-14254.

# 量子スピン液体の現状と ダイヤモンドスピン格子(ET)Ag₄(CN)₅

齋	藤	軍	治*1	Ī	古	田	幸	大*2
平	松	孝	章* <sup>2</sup>	-	大	塚	晃	弘*3
前	里	光	彦*3	ž	青	水	康	弘*4
土身	寸津	昌	久*4	F	ŧ	村	優	斗*4
伊	藤		裕 <sup>*4</sup>	ļ	븣	Ħ	英	夫*4



\*齋藤軍治 客員フェロー

Present Status of Quantum Spin Liquid System and (ET)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub> with a Diamond Spin-Lattice

Gunzi SAITO<sup>\*1</sup>, Yukihiro YOSHIDA<sup>\*2</sup>, Takaaki HIRAMATSU<sup>\*2</sup>, Akihiro OTSUKA<sup>\*3</sup>, Mitsuhiko MAESATO<sup>\*3</sup>, Yasuhiro SHIMIZU<sup>\*4</sup>, Masahisa TSUCHIIDU<sup>\*4</sup>, Yuto NAKAMURA<sup>\*4</sup>, Hiroshi ITO<sup>\*4</sup> and Hideo KISHIDA<sup>\*4</sup>

The present status of the organic and inorganic quantum spin liquid (QSL) systems based on the spin-frustrated geometries of triangle, honeycomb, kagome, hyperkagome, and hyperhoneycomb structures is presented. No QSL systems have been developed yet based on a diamond spin lattice though intriguing spin state such as spiral spin liquid is known in inorganic material. The ET<sup>•+</sup> molecules in (ET<sup>•+</sup>)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub> form a three-dimensional (3D) diamond spin-lattice with S = 1/2, yielding a geometrical spin-frustrated system when the spins are localized, though a metallic nature has been proposed based on both band calculation and electron spin resonance measurements, where ET is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene. The planar anion layer  $[Ag_4(CN)_5]_{\infty}$  is composed of infinite zigzag chains of alternating Ag<sup>1+</sup> and CN<sup>1-</sup>. These chains are connected by the disordered CN<sup>1-</sup>, which creates large anion openings. Each ET<sup>•+</sup> molecule is confined in one of these openings. We observe that the salt is a Mott insulator. <sup>1</sup>H NMR reveals a divergent peak due to the 3D antiferromagnetic spin ordering at  $T_N = 102$  K, above which a quantum critical behavior due to a strong spin-frustration is observed. The crystal and band structures, absorption spectrum, and conductivity, magnetic, and NMR measurements reveal that this salt is the first example of a weak ferromagnetic diamond spin-lattice among the organic charge-transfer solids.

#### 1. Introduction

The quantum spin liquid (QSL) state is a spin-disordered insulating state stemming from geometrical spin-frustration, as proposed theoretically for a spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet (AF) of a triangular lattice in 1973.<sup>1)</sup> Such an insulator has been predicted to have no long-range spin ordering, even at 0 K, and a ground state with many degenerate

```
2018年3月8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
```

states.<sup>2)</sup> Spin-lattice geometries with triangular, kagome, honeycomb, and hyper-kagome and -honeycomb, which are the three-dimensional (3D) version of kagome and honeycomb, respectively, are the main spin-frustrated systems (Figs. 1a–1d, Tables 1–3).<sup>3,4)</sup> A characteristic feature of a strongly spin-frustrated system is the temperature insensitive behavior of spin susceptibility and NMR relaxation rate over a wide temperature range above the spin freezing AF or valence-bond-solid (VBS) ground state.<sup>5)F</sup>

Several parameters have been known to feature the strong spin-frustration and stable QSL state such as Weiss temperature  $\Theta_{\rm W}$ , AF magnetic exchange interaction |J|, and the frustration index  $f (=|\Theta_{\rm W}|/T_{\rm m})$ , where,  $T_{\rm m}$  is the magnetic ordering temperature<sup>3</sup>). Ramirez proposed that a system with f > 10
量子スピン液体の現状とダイヤモンドスピン格子(ET)Ag4(CN)5



Fig. 1 (a-d) Geometries of spin lattices with strong spin-frustration: (a) triangle, (b) kagome, (c) honeycomb, and (d) hyperkagome. (e-1) Molecules in Text. (e) BEDT-TTF (ET) molecule. (f)  $[Pd(dmit)_2]^{2-}$  anion molecule. (g) H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF molecule. (h) Oxalate dianion  $C_2O_4^{2-}$  molecule. (i) Pyrazine molecule. (j) TCNE molecule. (k) DCNQI molecule. (l) Naphthalene diimide- $\Delta$  molecule. Red arrows in (a) indicate spins and the direction of the third spin is not settled by the geometrical spin-frustration.

Table 1         Organic QSL systems											
materials	spin species, S, spin-lattice, z	sample	Te	$ \Theta_{\rm W} /{\rm K}$	$ J /k_{\rm B}$	f	$T_{\rm s}$	Ref			
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>	$ET^{1/2+}$ , 1/2, triangle, $z = 6$	single	20 mK	375	250	$1.8 \times 10^4$	250 mK	6			
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>	$ET^{1/2+}$ , 1/2, triangle, $z = 6$	single	120 mK	263	175	$2.2 \times 10^3$	175 mK	7			
EtMe <sub>3</sub> Sb[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	$[Pd(dmit)_2]^{1/2-}$ , 1/2, triangle, $z = 6$	single	19.4 mK	325-375	220-250	$1.7 \times 10^4$	220 mK	8			
к-H <sub>3</sub> (Cat-EDT-TTF) <sub>2</sub>	$(H_2Cat-EDT-TTF)^{1/2-}$ , 1/2, triangle, $z = 6$	single	50 mK	120-150	80-100	$2.4 \times 10^3$	80 mK	9			
Cs (phenanthrene)	(phenanthrene) <sup>-</sup> , 1/2, corner shared triangle chain	powder	1.8 K	—	77.9 (3)	—	78 mK	10			
$(TBA)_{1.5}(naphthalene diimide-\Delta)$	(naphthalene diimide- $\Delta$ ) <sup>-1.5</sup> , 1/2, hyperkagome, $z = 4$	single	70 mK	15	_	$2.1 \times 10^2$	7.5 mK	11			

 $(T_c: \text{lowest probed temperature}, \Theta_W: \text{Weiss temperature}, J: magnetic exchange interaction, f: frustration index defined by <math>f = |\Theta_W|/T_m, T_m: \text{magnetic ordering temperature}, T_s = |J|/10^3 k_B, z: average coordination of magnetic spins, --: data not available)$ 

materials	spin species, S, spin-lattice, z	sample	Te	$ \Theta_{\rm W} /{\rm K}$	$ J /k_{\rm B}$	f	$T_{\rm s}$	Ref
Pa Nish O	Ni <sup>2+</sup> , 1, triangle, $z = 6$ , 6 <i>H</i> -B phase	powder	350 mK	75.6	_	$2.2 \times 10^2$	20 mK	12
Da31NIS02O9	Ni <sup>2+</sup> , 1, triangle, $z = 6$ , 3C phase	powder	350 mK	182.5	—	$5.2 \times 10^2$	46 mK	12
YbMgGaO <sub>4</sub>	Yb <sup>3+</sup> , 1/2, triangle, $z = 6$	single	30 mK	4.78 (⊥)	—	$1.6 \times 10^2$	3 mK	13
Sc <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> CuO <sub>7</sub>	$Cu^{2+}$ , 1/2, triangle, $z = 6$	poly	50 mK	44	35	$8.8 \times 10^2$	35 mK	14
LiZn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	$Mo_3O_{13}$ cluster, 1/2, triangle, $z = 6$	pellet	50 mK	14 < 96 K	_	$4.4 \times 10^{3}$	9 mK	15
1T-TaS <sub>2</sub>	$Ta^{4+}$ , $(Ta^{4+})_{13}$ cluster 1/2, triangle, $z = 6$	poly	70 mK	_	1510		1.5 K	16
	Cu <sup>2+</sup> , 1/2, triangle, $z = 6$ , 6 <i>H</i> phase	poly	200 mK	55	32	$2.8 \times 10^2$	32 mK	17
$Ba_3CuSb_2O_9$	$Cu^{2+}$ , 1/2, honeycomb but triangle, z = 10/3, ortho phase	mixture of ortho & 6 <i>H</i> phases	20 mK	47 (poly) 42 (single)	av 54	$2.4 \times 10^3$	54 mK	18
$[(C_3H_7)_3NH]_2[Cu_2(C_2O_4)_3](H_2O)_{2.2}$	Cu <sup>2+</sup> , 1/2, honeycomb, $z = 3 \rightarrow 2$	single	2 K	120	43.8	60	44 mK	19
ZnCu <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	$Cu^{2+}$ , 1/2, kagome, $z = 4$	single	35 mK	300-314	170-197	$9.0 \times 10^{3}$	197 mK	20
ZnCu <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	$Cu^{2+}$ , 1/2, kagome, $z = 4$	powder	50 mK	79	65	$1.6 \times 10^{3}$	65 mK	21
Ca10Cr7O28	$Cr^{5+}$ , 1/2, kagome, $z = 4$	single	19 mK	_	_	_	_	22
$[NH_4]_2(C_7H_{14}N)[V_7O_6F_{18}]$	$V^{4+}$ , 1/2, kagome, $z = 4$	single poly	2 K 40 mK	81 58	_	$\begin{array}{c} 40\\ 1.5\times10^3 \end{array}$	81 mK	23
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	Cu <sup>2+</sup> , 1/2, hyperhoneycomb, $z = 3 \rightarrow 2.5$	single	60 mK	180		$3.0 \times 10^{3}$	288 mK	24
Pr <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7</sub> metallic QSL	Pr <sup>3+</sup> , 1, pyrochlore	single	100 mK	20	_	$2.0 \times 10^2$	-	25

 Table 2
 Inorganic QSL systems

 $T_{s}^{*}s \text{ of } Ba_{3}NiSb_{2}O_{9}, YbMgGaO_{4}, LiZn_{2}Mo_{3}O_{8}, [(C_{3}H_{7})_{3}NH]_{2}[Cu_{2}(C_{2}O_{4})_{3}](H_{2}O)_{2.2}, and [NH_{4}]_{2}(C_{7}H_{14}N)[V_{7}O_{6}F_{18}] were estimated by using <math>\Theta_{W} = zS(S+1)J/3k_{B}$ .

 Table 3
 Retracted ones showing fully or partial spin freezing

	materials         spin species, S, spin-lattice, z         sample $T_c$ $ \Theta w /K$ $ J /k_B$ $T_m$ $f$ Ref           rrazine)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sup>2+</sup> , 1/2, linear, z = 2         single         36 mK         -         10.6 $T_N \sim 107 \text{ mK}$ 96         26, 27           2S4         Ni <sup>2+</sup> , 1, triangle, z = 6         poly, single         350 mK         77-79         - $T_r \sim 10 \text{ K}$ , quadrupolar order         2.3 × 10 <sup>2</sup> 28 $v_2 IrO_3$ Ir <sup>4+</sup> ( $J_{eff} = 1/2$ ), honeycomb, z = 3         powder, single         1.5 K         116-125         - $T_N \sim 13.3 - 18.1 \text{ K}$ , zigzag AF         10         29 $2O_7(OH)_2 \bullet 2H_2O$ Cu <sup>2+</sup> , 1/2, kagome, z = 4         poly, single         20 mK         115         77-84 $T_g \sim 1.1 \text{ K}$ , orbital switching         10 <sup>2</sup> 30							
materials	spin species, S, spin-lattice, z	sample	Te	$ \Theta_{\rm W} /{\rm K}$	$J/k_{\rm B}$	$T_{\rm m}$	f	Ref
Cu(pyrazine)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$Cu^{2+}$ , 1/2, linear, $z = 2$	single	36 mK	_	10.6	$T_{\rm N}$ ~107 mK	96	26, 27
NiGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Ni <sup>2+</sup> , 1, triangle, $z = 6$	poly, single	350 mK	77–79	_	$T_{\rm f}$ ~10 K, quadrupolar order	$2.3 \times 10^2$	28
$\alpha$ -Na <sub>2</sub> IrO <sub>3</sub>	$Ir^{4+} (J_{eff} = 1/2)$ , honeycomb, $z = 3$	powder, single	1.5 K	116–125	_	<i>T</i> <sub>N</sub> ~13.3–18.1 K, zigzag AF	10	29
$Cu_3V_2O_7(OH)_2 \bullet 2H_2O$	$Cu^{2+}$ , 1/2, kagome, $z = 4$	poly, single	20 mK	115	77–84	$T_{\rm g}$ ~1.1 K, orbital switching	10 <sup>2</sup>	30
BaCu <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>	$Cu^{2+}$ , 1/2 kagome, z = 4	poly	46 mK	77	53	<i>T</i> <sub>N</sub> ~9 K	8	31
Na <sub>4</sub> Ir <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ir <sup>4+</sup> (low spin state), 1/2, hyperkagome, $z = 4$	ceramic	50 mK	650	300	$T_{\rm f}$ ~7 K	93	32
FeSc <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> , 2, diamond	poly	50 mK	45	_	spin-orbital liquid	$9 \times 10^{2}$	33
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sup>2+</sup> , 3/2, diamond	single	1.5 K	109	$J_2/J_1 \sim 0.109$	$T_{\rm N}$ ~6.5 K, collinear AF	16	34

112

possesses a strong spin-frustration. However, the real QSL system should have  $f \sim \infty$  and actually  $f \sim 10^3$  is not sufficient experimentally to claim the system to be a QSL one as shown below, and more convincing parameter for strong spin-frustration down to low temperatures will be a condition  $T_e \leq T_s = |J|/10^3k_B$  where  $T_e$  is the lowest probed temperature. The reported QSL systems will be more plausible when they have both high |J| and f with  $T_e \leq T_s$ . So far, at least twenty nine QSL candidates with 1D (linear), 2D (triangular, kagome, honeycomb), and 3D (hyperkagome, hyperhoneycomb) spinlattices have been reported and eight inorganic systems among them have been retracted (Tables 1-3).

# 2. Results and Discussion

# 2.1. Present status of QSL systems

The QSL systems typically suffer from the quality of specimens (powder, polycrystals, single crystals), a variety of disorders and impurities (different phases, magnetic or nonmagnetic defects), and interlayer magnetic couplings which may grow at low temperatures. For inorganic materials, strong spin-orbit coupling, Jahn-Teller distortion, and antisymmetric Dzyaloshinsky-Moria anisotropy are crucial to lower the symmetry of the spin-lattice geometry. Only high quality single crystals are suitable for examining the QSL state since the intrinsic magnetic properties are highly susceptible to defects, disorders, and impurities which frequently appear in polycrystalline or powder samples. A typical example is  $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  which was reported as a QSL system on polycrystals with  $f \sim 5.7 \times 10^3$ , however, was later concluded to exhibit magnetic long-range order at around 1 K on single crystals due to the orbital switching of dorbitals.<sup>30)</sup> Another example is spin-frustrated system NaTiO<sub>2</sub> (best sample is Na<sub>0.99(2)</sub>TiO<sub>2</sub>). Sintered powder has been examined to search for a QSL state for long, and no conclusive evidence for a QSL state has been forwarded owing to the inhomogeneity in either the sodium distribution or, the small Na/Ti disorder.35) The organic and inorganic QSL compounds with sufficiently large  $|\Theta_w|$ , |J|, and f examined on single crystals with  $T_e < T_s$  only include  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (1),<sup>6)</sup>  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (2),<sup>7)</sup> (ethyltrimethylantimonate) [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,<sup>8)</sup> κ-H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>,<sup>9)</sup> ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>,<sup>20)</sup> and  $[(C_2H_5)_3NH]_2Cu_2(\text{oxalate})_3^{24}$  and other QSL systems in Tables 1 and 2 need further studies to convince the QSL state using high quality single crystals, down to sufficiently low temperatures, and to be probed by sensitive method to the internal magnetic field.

Many of the QSL systems in Tables 1 and 2 are expected to have gapless QSL states as evidenced by the finite Sommer-

feld constant  $\gamma$  (not cited in Tables 1 and 2) determined from magnetic specific heat capacity  $C_{\rm M}$  measurements; namely they exhibit power law temperature dependence  $C_{\rm M} \sim \gamma T^{\alpha} (\alpha$ ~0.7–2), where  $\gamma$  is related with the density of states of spinon Fermi surface. Also the nuclear relaxation rate at low temperatures exhibit power law temperature dependence  $(T_1^{-1} \sim T^{\alpha})$ ,  $\alpha = 0.7-3.2$ ) contrary to the exponential T dependence expected for the gapped QSL state. However, the determination of magnetic specific heat is difficult since the specific heat becomes obscured by the contributions both of the lattice  $(\sim T^3)$  at higher temperatures and of the Schottky-like one arising from orphan spins, especially paramagnetic ones, at low temperatures. The  $\mu$ SR measurement is a much more sensitive probe of 3D long-range magnetic order than specific heat for the case of very anisotropic magnetic chains. For example, 1D spin-lattice, Cu(pyrazine)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> was proposed as a QSL system with  $f \sim 1.5 \times 10^2$  as early as 1999 based on the magnetization, neutron scattering, and heat capacity, which shows  $C_{\rm M} \sim \gamma T$ , measurements.<sup>26)</sup> However,  $\mu SR$ revealed freezing of spins at  $T_{\rm N} \sim 107$  mK.<sup>27)</sup>

# 2.2. Monomer Mott insulator (ET)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub> with a diamond spin-lattice

In the triangular and kagome spin-lattices (Figs. 1a, 1b), strong geometrical spin-frustration on the low-dimensional spin-lattices resulted in quantum fluctuations leading to the QSL state.<sup>1)</sup> The first such QSL system was a dimer Mott insulator  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (1)<sup>6</sup> where Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> is a counter anion (-1 charge), and an ET dimer has both +1 charge and one spin (S = 1/2). 2D arrangement of the localized spins on the ET dimers of 1, forms a nearly equilateral triangular lattice in terms of interdimer transfer interactions. A metallic state, as well as a superconducting (SC) state neighbored next to the QSL state under pressure with d-wave SC symmetry. The formation of a 2D triangular arrangement of ET dimers in  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X (X: anion) is a consequence of the triangularly periodic anion openings in the flat anion layer, formed by the 2D polymerized anion molecule. The architectonic origin for such periodicity is derived from the planar trigonal coordination ability of transition metals in anion molecules, and Cu<sup>1+</sup> and Ag1+ in X have such coordination ability, leading to a new SC  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X salts X = Ag(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]<sup>36)</sup> and a new QSL salt  $X = Ag_2(CN)_3 (2)^{7}$ . Besides these, more than ten ET salts with Ag containing anions have been known, among which  $(ET)Ag_4(CN)_5(3)^{37}$  was predicted to have a metallic nature based on the band calculations.

However, it should be noted that the ET molecule is fully ionized (+1) in  $(ET)^{\bullet+}[Ag_4(CN)_5]^{1-}$  and charge-transfer solids with regularly arranged donor<sup> $\bullet+$ </sup> or acceptor<sup> $\bullet-$ </sup> molecules, are

destined to be Mott insulators except in very rare metallic cases that satisfy high-dimensionality in their electronic structures with  $W \gg U$ , where W and U are bandwidth and effective on-site Coulomb repulsion energy, respectively.<sup>38)</sup> Since the magnetic exchange interaction |J| is proportional to  $4|t|^2/U$   $(|J| \propto 4|t|^2/U)$ , the tetrahedral (diamond) geometry for **3** strongly suggests that the salt has either a highly localized nature when transfer interactions *t* between neighboring ET<sup>\*+</sup> molecules are small  $(U \gg W)$ , or a 3D metallic nature when  $U \ll W$ . So it is a key to elucidate the electron correlation U/W for **3**, in order to characterize its electronic nature.

It is very important to examine diamond spin-lattices for further development of spin-frustrated systems. Several inorganic spin-frustrated diamond spin-lattices with intriguing magnetic properties have been reported, such as a spiral spin liquid state for MnSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,<sup>39)</sup> a spin-orbital liquid state for FeSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,<sup>33)</sup> a collinear AF ordering for CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> depending on J'/J where J' is the next-nearest-neighbor exchange interaction,<sup>34)</sup> and interpenetrating diamond AF state ( $T_{\rm N} = 73$  K) for Mn<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>.<sup>40)</sup> Special interest is that the diamond-lattice antiferromagnet with a moderate coupling between nearestneighbor exchange J and next-nearest-neighbor exchange, J' is predicted to suppress the collinear order, leading to highly degenerate spin-liquid ground states with order-by-disorder type transitions.<sup>41)</sup> While only a few are known in organics, however, the geometry is not a pure diamond geometry, i.e., highly conductive 3D interpenetrating super-diamond networks for Cu(DCNQI)242) and canted AF state below 21 K for Li • TCNE43) composed of two interpenetrating diamondoid sublattices. No QSL candidates, except spin-orbital

liquid and spiral spin liquid states, have been discovered within the spin-frustrated diamond spin-lattices in both inorganic and organic systems.

Figure 2a shows the crystal structure of 3 at 300 K (orthorhombic, Fddd) that is identical to that reported by Geiser et al.<sup>37)</sup> Each ET<sup>++</sup> cation is surrounded by a silver cyanide architecture consisting of ten Ag1+ cations and ten CN- anions which form a flat and circularly closed large hexagonal anion opening in the bc plane. As shown in Fig. 2b, ordered CN<sup>-</sup> anions and two kinds of Ag<sup>1+</sup> cations form a zigzag infinite polymerized chain along the b axis (two chains are drawn in blue), and these zigzag chains are connected by disordered  $CN^{-}$  anions, indicated as C/N, along the c axis, to form very large hexagonal anion openings. The area of anion opening is about 116.3 Å<sup>2</sup> at RT, which is very large compared to those of  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (19.5 Å<sup>2</sup> for 1, 15.8 Å<sup>2</sup> for 2). In the case of 2, an anion opening is composed of six CN<sup>-</sup> anions and six Ag<sup>+</sup> cations and an ET dimer (ET)<sub>2</sub> stands on the rim of the anion opening with a dihedral angle of 52.6° (key-keyhole relation for 2). This conformation with a large dihedral angle between the ET molecules and polymerized anion layers is commonly observed for  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X, partly ascribed to the small size of anion openings. While, each anion opening for 3 encloses one ET\* molecule with the molecular plane of ET in the bc plane (key-keyhole relation for 3) by the aid of the Coulomb interaction, S····C van der Waals contacts, and geometrical size fitting.

The diamond lattice is distorted with  $a < b \approx c$  at RT. Furthermore, the peak profiles of x-ray diffuse scattering down to ~9 K revealed peak splitting below approximately



Fig. 2 (a)  $(ET)Ag_4(CN)_5$  viewed along the a axis. One  $ET^{\bullet+}$  is located within one anion opening to show key (1spin)-keyhole (anion opening) relationship in 3. (b) Anion structures of 3 showing a zigzag infinite chain (two chains are drawn in blue) is connected to the neighboring chains by disordered  $CN^-$  groups (C/N) to form anion openings. (c) Five ET molecules in  $(ET)Ag_4(CN)_5$ . Center of ET molecules at the central C=C bond is labeled by red circles. (d) Diamond spin-lattice of  $(ET)Ag_4(CN)_5$  by point charge approximation. The distance between neighboring red points is 7.67 Å. Hydrogen is omitted in (a) and (c), gray: C, green: S, blue: N, red: Ag, white: H. N atoms in disordered CN are shown in gray.

200 K with a gradual growth of incommensurate peaks along the c axis, and associated twinning. The peak profiles indicate symmetry lowering from *Fddd*, and there is no inversion symmetry between nearest neighbor ET molecules at low temperatures. Figure 2c shows five ET molecules (ET1-ET5) in 3. When the center of the central C=C bond of ET molecule is labeled by a red circle, red circles form a diamond spinlattice as a unit (Fig. 2d) with the equal distance (7.67 Å) between red circles of ET5 and other ETs (ET1-ET4) at vertices. It is noticeable that the distances between the spin sites for 3 are less than those of the parallel and orthogonal ET dimers in 1 and 2: 8.58 Å and 7.95 Å for 1 and 8.70 Å and 7.99 Å for 2, respectively, at RT. There are two ET sites in the primitive unit cell and the nearest neighbor t is equal:  $t_{15}$  $= t_{25} = t_{35} = t_{45} = -68.4$  meV, where  $t_{45}$  is the transfer integral between ET5 and ETa (a = 1-4), indicating that the diamond spin-lattice is an adequate geometry. The absolute magnitude of t is larger than those in a metal  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag(CN)[N(CN)<sub>2</sub>] with weak electron correlation (t = 64.0, t' = 40.5 meV, U/W = 0.84).<sup>36)</sup> The experimentally obtained effective U value for 3 is 0.71–78 eV from the optical measurements and the DFT band calculation affords the bandwidth W of 0.56 eV giving rise to an electron correlated criterion for 3: U/W = 1.3-1.4and 3 should be a monomer Mott insulator.

# 2.3. Conductivity, <sup>1</sup>H NMR, and magnetic susceptibility measurements

The salt **3** was found to be an insulator ( $\rho_{RT} = 1.42 \times 10^3$  $\Omega$ cm,  $\varepsilon_a = 0.15 \text{ eV}$  (*I*//*b*) and  $\rho_{RT} = 1.12 \times 10^2 \Omega$ cm,  $\varepsilon_a = 0.23$ eV (*I*//*c*), single crystal) in accordance with the conclusion in the preceding section. The pressure dependence of resistivity (*I*//*b*) indicates that the activation for transport does not change much up to 1.5 GPa ( $\varepsilon_a = 0.12 \text{ eV}$  ( $T \ge 222 \text{ K}$ ) and 0.16 eV ( $129 \le T \le 172 \text{ K}$ ) at 1.5 GPa). The activation energy for **3** is notably larger than most of the  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X Mott insulators;  $\varepsilon_a = 0.012$ –0.088 eV for X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, and is a similar to that of robust Mott insulator with VBS ground state  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>B(CN)<sub>4</sub> ( $\varepsilon_a = 0.14$  eV).<sup>44)</sup> These results suggest that the salt **3** may have critical pressure of Mott transition (from a Mott insulator to a metal) above 10 GPa, to form a 3D Dirac semimetal as expected from the band calculation in the following.

The temperature dependence the <sup>1</sup>H NMR relaxation rate  $T_1^{-1}$  of the polycrystalline sample of **3** exhibited pronounced line broadening and distortion, just below 102 K, indicating the emergence of an internal magnetic field. Concomitantly, the <sup>1</sup>H NMR  $T_1^{-1}$  demonstrated a divergent peak. These results definitely confirmed that **3** formed a 3D AF state below  $T_{\rm N}$  = 102 K. <sup>13</sup>C NMR measurements revealed that the easy axis of AF spin ordering is along (1 1 0). A characteristic feature of a strongly spin-frustrated system is the quantum critical behavior, namely the temperature insensitive  $T_1^{-1}$ , over a wide temperature range above the ground states of AF or VBS. For 1 and 2, the temperature insensitive quantum critical behavior was observed over a wide temperature range (25-200 K), and for 3 such behavior was also observed for more than 100 K (110-250 K), which implies that these salts exhibit a strongly spin-frustrated state (spin liquid state) in this temperature range. The spin disordered states in 1 and 2 retained down to low temperatures to enter the QSL ground state, while the spin liquid state in 3 condensed into the AF ordered state with  $T_{\rm N} = 102$  K.

Figure 3a shows the  $\chi_{\text{static}}$  of the polycrystalline sample of 3 with  $7 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup> at RT and 0.01 T, comparable to those of Mott insulating  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X ( $\chi_{\text{static}} = 5-6 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup>). The  $\chi_{\text{static}}$  revealed a broad plateau at around 220 K then decreased gradually to  $6.2 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup> down to approximately 100 K, followed by a sudden but small jump at around 100 K. At 5 T, there isn't a jump at 100 K and the slight increase below 100 K is barely perceptible. The sharp increase of  $\chi_{\text{static}}$  below 20 K may be caused by Curie impurity



Fig. 3 The temperature and magnetic field dependence of static magnetic susceptibility  $\chi_{\text{static}}$  (a) and field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) of magnetization *M* at 0.01 T (b) for polycrystalline sample of (ET)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub> by SQUID.

in the **3** sample. The field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) magnetizations M at 0.01 T in Fig. 3b exhibit a bifurcation at 102 K, confirming both the AF transition observed by <sup>1</sup>H NMR and the occurrence of a weak ferromagnetism by the canting spins.

The canting angle  $\gamma$  for a polycrystalline sample can be estimated from sin  $(\gamma/2) = 2M_r (T \rightarrow 0)/M_s$ ,<sup>43)</sup> where  $M_r (T \rightarrow 0)/M_s$ 0) and  $M_{\rm s}$  are the remnant magnetization at 0 K and the saturation magnetization, respectively. By assuming  $M_r(T \rightarrow 0) \approx$ 0.3 erg  $Oe^{-1}$  mol<sup>-1</sup> at 0.01 T and  $M_s = 5585$  erg  $Oe^{-1}$  mol<sup>-1</sup> (same as that for Li • TCNE, S = 1/2)<sup>43)</sup>, the canting angle  $\gamma$ is calculated as approximately 0.012°. This angle is of the same order for  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl ( $\gamma$ = 0.046°)<sup>45)</sup> and one order smaller than those of the deuterated salt  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br  $(\gamma = 0.1^{\circ})^{46}$  and Li • TCNE  $(\gamma = 0.5^{\circ})^{.43}$  The weak ferromagnetism is most likely arising from a weak Dzyaloshinsky-Moriya interaction<sup>47,48)</sup> under the presence of both lowering of the crystal symmetry with no inversion center between the ET molecules and geometrical spin-frustration. This is similar to the mechanism observed in  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl where Dzyaloshinsky-Moriya interaction causes the weak ferromagnetism in the AF ground state.49)

The value of *J* was estimated by the analysis of  $\chi_{\text{static}}$  and the <sup>13</sup>C NMR relaxation rate as  $|J|/k_{\text{B}} = 220$  K and 240 K, respectively, which are comparable to the values for **1** and **2**. Taking the four nearest neighbor sites of the diamond lattice and S = 1/2,  $\Theta_{\text{CW}}$  is estimated to be  $J/k_{\text{B}}$ . However, in accordance with the relatively high magnetic ordering temperature  $T_{\text{N}} = 102$  K, the frustration index *f* for **3** is very small i.e. f = 2.

#### 2.4. Band structures

The band calculation shows that near the Fermi level the energy eigenvalues are degenerate at  $X(0, 2\pi/b, 2\pi/c)$ ,  $Y(0, 2\pi/b, 0)$ , and  $Z(0, 0, 2\pi/c)$ . In addition, the Z-X and Y-X lines have a very small density of states, giving rise to a Dirac-like dispersion. The presence of nearly degenerate lines with very small dispersion in all directions of crystal **3**, is characteristic of the 3D semimetallic nature. The calculated bandwidth W = 0.56 eV of **3** at RT is somewhat larger than those of the electron correlated  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X Mott insulators W = 0.38-0.54 reflecting 3D electronic structure of **3**.

The geometry of the spin-lattice of **3** is 3D and affords strong spin-frustration as indicated by  $t_{15} = t_{25} = t_{35} = t_{45}$  at higher temperatures, which is consistent with the experimental observation of temperature insensitive  $T_1^{-1}$  and spin susceptibility. Although the spin-lattice of **3** is favorable for strong spin-frustration with high *J* and  $\Theta_W$ , an AF spin-ordering proceeds preferentially instead of the occurrence of a QSL state because of the lowering of the symmetry of the crystal depressing the geometrical spin-frustration. Also the Néel ground state in **3** is consistent with a small  $J'/J \sim 1/200$  much smaller than the critical value of J'/J = 1/8.<sup>44)</sup> The AF states of aforementioned  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X are in close proximity to the SC state under pressure. Salt **3** may require much higher uniaxial pressure to reveal the 3D Dirac semimetallic and hidden SC states by preventing the lowering of the symmetry at low temperatures.

#### 3. Conclusion

The monomer Mott insulator (ET)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub> has a unique crystal structure, wherein the 2D anion layer has very large hexagonal anion openings. One ET<sup>++</sup> cation is confined to an anion opening with molecular plane of ET parallel to the anion opening. This key-keyhole relationship for the packing pattern of the S = 1/2 spin site (ET<sup>•+</sup> molecule) and anion opening, is different from those observed in the QSL candidates, dimer Mott insulators  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (M = Ag, Cu), which have much smaller anion openings. The salt is a semiconductor confirming that 3 is the first example of a 3D Mott insulator having diamond spin-lattice among the organic CT solids, with  $|J|/k_{\rm B} = 220-240$  K. The Mott insulating nature is consistent with the bandwidth W = 0.56 eV obtained by DFT calculations and observed effective on-site Coulomb repulsion energy  $U_{\rm eff} \sim 0.78 \text{ eV}$ :  $W < U_{\rm eff}$ . The Mott insulating state of 3 is robust compared with other dimer ET Mott insulators  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X. A semimetallic nature with Dirac-like dispersion was expected based on the DFT calculations, but this is difficult to realize under moderate pressure up to 1.5 GPa. <sup>1</sup>H NMR and static magnetic susceptibility measurements revealed an AF spin ordering at  $T_{\rm N} = 102$  K, above which temperature insensitive quantum critical behavior of  $T_1^{-1}$  and temperature insensitive magnetic susceptibility were observed. Weak ferromagnetism by spin-canting with a small canting angle of 0.012° was also observed in static magnetic susceptibility. The weak ferromagnetism is most likely due to a weak Dzyaloshinsky-Moriya interaction in the presence of the lowering of the symmetry of the crystal, in addition to geometrical spin-frustration.

#### ACKNOWLEDGMENT

The work was supported by the Grant-in-Aid Scientific Research from JSPS, Japan (23225005) "Development of multi-electronic-functions based on spin triangular lattice".

#### References

- 1) P. W. Anderson, Mater. Res. Bull., 8 (1973) 153-160.
- 2) G. H. Wannier, Phys. Rev., 79 (1950) 357-364.
- 3) A. P. Ramirez, Annu. Rev. Mater. Sci., 24 (1994), 453-480.
- 4) L. Balents, *Nature*, **464** (2010) 199-208.
- S. Chakravarty, B. I. Halperin and D. R. Nelson, *Phys. Rev.* B, 39 (1989) 2344-2371.
- Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 107001.
- 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.
- T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura and R. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** (2007) 145247.
- 9) 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.
- Y. Takabayashi, M. Menelaou, H. Tamura, N. Takemori, T. Koretsune, A. Štefančič, G. Klupp, A. J. C. Buurma, Y. Nomura, R. Arita, D. Arčon, M. J. Rosseinsky and K. Prassides, *Nature Chem.*, 9 (2017) 635-643.
- A. Mizuno, Y. Shuku, M. M. Matsushita, M. Tsuchiizu, Y. Hara, N. Wada, Y. Shimizu and K. Awaga, *Phys. Rev. Lett.*, 119 (2017) 057201.
- J. G. Cheng, G. Li, L. Balicas, J. S. Zhou, J. B. Goodenogh, C. Xu and H. D. Zhou, *Phys, Rev. Lett.*, **107** (2011) 197204.
- 13) Y. Li, H. Liao, Z. Zhang, S. Li, F. Jin, L. Ling, L. Zhang, Y. Zou, L. Pi, Z. Yang, J. Wang, Z. Wu and Q. Zhang, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 16419.
- 14) P. Khuntia, R. Kumar, A. V. Mahajan, M. Baenitz and Y. Furukawa, *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 140408.
- 15) J. P. Sheckelton, J. R. Neilson, D. G. Soltan and T. M. McQueen, *Nature Mat.*, **11** (2012) 493-496.
- M. Klanjšsek, A. Zorko, R. Zitko, J. Mravlje, Ž. Jagličič, P. K. Biswas, P. Prelovšek, D. Mihailovic and D. Arčon, *Nat. Phys.*, **13** (2017) 1130-1136.
- 17) H. D. Zhou, E. S. Choi, G. Li, L. Balicas, C. R. Wiebe, Y. Qiu, J. R. D. Copley and J. S. Gardner, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 147204.
- 18) S. Nakasuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. R-Rivera, M. A. Green and C. Broholm, *Science*, **336** (2012) 559-563.
- B. Zhang, Y. Zhang, W. Zheming, D. Wong, P. J. Baker, F. L. Pratt and D. Zhu, *Sci. Rep.*, 4 (2014) 6541.
- P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison,
   F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato and C. Baines, *Phys. Rev. Lett.*, 98 (2007) 077204.
- 21) Y. Li, B. Pan, S. Li, W. Tong, L. Ling, Z. Yang, J. Wang, Z. Chen, Z. Wu and Q. Zhang, *New J. Phys.*, **16** (2014) 093011.

- 22) C. Balz, B. Lake, J. Reuther, H. Luetkens, R. Schonemann, T. Herrmannsdorfer, Y. Singh, A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, J. A. R-Rivera, T. Guidi, G. G. Simeoni, C. Baines and H. Ryll, *Nature Phys.*, **12** (2016) 942-950.
- F. H. Aidoudi, D. W. Aldous, R. J. Goff, A. M. Z. Slawin, J. P. Attfield, R. E. Morris and P. Lightfoot, *Nature Chem.*, 3 (2011) 801-806.
- 24) B. Zhang, P. J. Baker, Y. Zhang, D. Wang, Z. Wang, S. Su, D. Zhu and F. L. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 122-125.
- 25) Y. Tokiwa, J. J. Ishikawa, S. Nakatsuji and P. Gegenwart, *Nature Mat.*, **13** (2014) 356-359.
- 26) P. R. Hammer, M. B. Stone, D. H. Reich, C. Broholm, P. J. Gibson, M. M. Turnbull, C. P. Landee and M. Oshikawa, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 1008-1015.
- 27) T. Lancaster, S. J. Blundell, M. L. Brooks, P. J. Baker, F. L. Pratt, J. L. Manson, C. P. Landee and C. Baines, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 020410.
- S. Nakatsuji, Y. Nambu, K. Onuma, S. Jonas, C. Broholm and Y. Maeno, J. Phys.: Condens. Matter, 19 (2007) 145232.
- 29) S. H. Chun, J.-W. Kim, J. Kim, H. Zheng, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. F. Mitchell, K. Mehlawat, Y. Singh, Y. Choi, T. Gog, A. Al-Zein, M. M. Sala, M. Krisch, J. Chaloupka, G. Jackeli, G. Khaliullin and B. J. Kim, *Nature Phys.*, **11** (2015) 462-467.
- H. Yoshida, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G. J. Nilsen and Z. Hiroi, *Nature Commun.*, 3 (2012) 860.
- M. Yoshida, Y. Okamoto, M. Takigawa and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn., 82 (2013) 013702.
- 32) A. C. Shockley, F. Bert, J-C. Orain, Y. Okamoto and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.*, **115** (2015) 047201.
- 33) A. Krimmel, M. Mucksch, V. Tsurkan, M. M. Koza, H. Mutka and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 237402.
- 34) S. Ghara, N. V. Ter-Oganessian and A. Sundaresan, *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 094404.
- 35) S. J. Clarke, A. J. Fowkes, A. Harrison, R. M. Ibberson and M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 372-384.
- 36) 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.*, **37** (2015) 123801.
- 37) U. Geiser, H. H. Wang, L. E. Gerdom, M. A. Firestone, L. M. Sowa and J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8305-8307.
- 38) G. Saito and Y. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 80 (2007) 1-137.
- 39) S. Gao, O. Zaharko, V. Tsurkan, Y. Su, J. S. White, G. S. Tucker, B. Roessli, F. Bourdarot, R. Sibille, D. Chernyshov, T. Fennell, A. Loidl and C. Rüegg, *Nature Phys.*, **13** (2017) 157-161.
- 40) C. M. Kareis, S. H. Lapidus, P. W. Stephens and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 3046-3060.

- D. Bergman, J. Alicea, E. Gill, S. Trebst and L. Balents, *Nature Phys.*, **3** (2007) 487-491.
- 42) O. Ermer, Adv. Mater., **3** (1991) 608-611.
- 43) J-H. Her, P. W. Stephens, R. A. Davidson, K. S. Min, J. D. Bagnato, K. van Schooten, C. Boehme and J. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 135 (2013) 18060-18063.
- 44) 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.
- 45) 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.
- 46) K. Miyagawa, A. Kawamoto and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 017003.
- 47) I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids, 4 (1958) 241-255.
- 48) T. Moriya, Phys. Rev., 120 (1960) 91-98.
- 49) A. Antal, T. Feher, B. Nafradi, L. Forro and A. Janossy, *Phys. Status Solidi B*, 5 (2012) 1004-1007.

# 液晶微小球レーザ

竹添秀男\*

# Liquid Crystal Spherical Microlasers

#### Hideo TAKEZOE\*



竹添秀男 客員フェロー

After explaining liquid crystal (LC) microlasers and summarizing related previous works, we report LC spherical microlasers. Spherical cholesteric (Ch) LC droplets are formed by mixing photopolymerizable ChLC with glycerol and stirring the mixture. The ChLC director is aligned with the helical axis orienting radially from the droplet center in each droplet. By light excitation, ChLC droplets containing dyes lase in two modes; distributed feedback lasing to radial direction due to the helical structure and whispering gallery mode lasing to tangential direction of the droplet. By photopolymerization, the droplets can be extracted from the glycerol and suspended in any solutions. In this way, we succeeded in controlling the two lasing modes.

#### 1. はじめに

X線の波長の周期構造を持つ結晶にX線を照射すると 回折(X線回折)が起こるように,可視光波長の構造周 期をもつ結晶に光を照射すると光の反射や回折が起こ る.このような構造周期を持つ結晶をフォトニック結晶 と呼ぶ.液晶には可視光波長オーダーの周期構造を持つ 相が多数存在し,これらはフォトニック結晶である. もっともよく知られているのがコレステリック液晶であ る.コレステリック液晶は平均的な分子長軸(ダイレク ター)方向がねじれ,1次元のらせん構造を形成する (図1).らせん軸に沿って円偏光を入射する時,その波 長が,らせんの光学ピッチ(構造ピッチ×屈折率)に 一致し,らせんと円偏光の掌性が一致する場合には全反 射が起こる.一方,掌性が逆の入射光は完全透過する.



図1 コレステリック液晶のらせん構造. 右らせんに、らせんピッチと同じ波長の右円偏光(RCP)を入射すると全反射が起こり、左円偏光(LCP)を入射すると 完全透過する、選択反射の現象を合わせて示す.

2018年1月30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

このように円偏光の掌性に対して選択的に反射が生じる ので、このような反射は選択反射と呼ばれる<sup>1)</sup>.

図2(上図)のような屈折率の高い白色層と低い灰色 層の繰り返しからなる一次元フォトニック結晶を考え る.このような周期構造中での光の分散関係を図2(下 図)に示す<sup>2)</sup>.電子のエネルギーギャップに対応する フォトニックバンドギャップ(PBG)が

$$2a\sin\theta = n\lambda = 2\pi n/k \tag{1}$$

のブラッグ条件を満たす周波数帯に現れる.ここでaは 構造の周期である.構造周期のkベクトルに沿って伝播 する光の場合(θ=90度),第一ブリルアンゾーン境界 k=±π/aに1次(n=1)のPBGが生じるのは電子のエネ ルギーヤップと同様である.図2(上図)に示すように, PBGの高(低)エネルギー側では屈折率の低い(高い) 領域に振幅極大を持つ定在波となる.コレステリック液 晶の場合には,分子に頭尾の区別がないのでaは半ピッ チに対応する.したがって,反射を受ける波長λは2aす なわちフルピッチと等価な波長である.2000年頃から コレステリック液晶レーザの研究が活発に行われてい る<sup>3.4</sup>.ここでは液晶レーザのこれまでの成果をまとめ たのち,コレステリック液晶微小球によるレーザ発振<sup>5)</sup> を報告する.

#### 2. 液晶色素レーザの特徴とこれまでの研究経緯

ー般のフォトニック結晶では、エアーギャップを含め た2種類以上の材料を精密に周期的に組み合わせて、図 2上図のようなデバイスを作製する必要がある。一方、 コレステリック液晶は、異方性のある単一の材料が自己

専門分野:有機機能性材料(特に液晶)の科学と応用



図2 高(白色),低(灰色)屈折率物質交互積層構造(上図)を持 つ一次元フォトニック結晶の分散関係(下図). 上図にフォトニックバンド上端と下端の光の電場と強度を示 す<sup>2)</sup>.下端(低エネルギー側)で電場,強度の極大が高屈折 率層中に存在する。

組織化により自発的にらせんという周期構造を形成して いる.これがフォトニック結晶としてのコレステリック 液晶の大きな特徴である.また,その(らせん)周期は 熱や光などの外部刺激によって容易に制御できる.この ことが,発振波長のチューニング(波長可変レーザ)を 可能にしている<sup>60</sup>.円偏光が選択的に発振されることも 特徴の一つである.

液晶レーザにもさまざまな種類がある.単にコレステ リック液晶をガラス基板で挟んだ ①分布帰還型レーザ, コレステリック液晶中に欠陥層を導入した ②欠陥モー ドレーザ,コレステリック液晶をレーザ共振器ミラーと して用いた ③分布ブラッグ鏡レーザなどである<sup>7)</sup>. ②に は色素を含むコレステリック液晶層間に等方的な高分子 膜や異方的な液晶膜をはさんだものや,単純にコレステ リックらせんの位相に不連続な変化を導入したものがあ る.多くの研究は①で行われているので,分布帰還型 レーザを例にとって,液晶レーザの基本的な性質を説明 する.

図3に反射帯波長領域近傍における透過率と光子の状態密度M (Density of state: DOS) を示す<sup>2)</sup>. Mは

$$M = \left| \frac{d}{d\omega} \operatorname{Re}(k) \right| \tag{2}$$

で与えられるので,バンドギャップの両端ではλ=2aの 定在波(光の群速度がゼロ)になり,DOSは発散的に 増大する.また,バンドギャップ内ではkは複素数とな り,k<sub>i</sub>(kの虚数部)のために,減衰波となる.このため 試料厚が1/kに比べて十分厚い場合には全反射となる. もし,コレステリック液晶内部からPBGに波長が重な るような光が発生すると,らせん軸方向に伝播する光は 液晶内部に閉じ込められる.励起光を強くすると,DOS の高いPBG端で増幅が起こり,ある励起光閾値でレー ザ発振する.これが分布帰還型液晶色素レーザである. 液晶のような,異方性媒質中ではフェルミのゴールデン 則として知られる発光効率Rの式は

 $R_i = M_i \left| E_i \cdot \mu \right|$ 

となる<sup>2)</sup>. ここで*R<sub>i</sub>*は固有モード*E<sub>i</sub>*に対応するものであ る. また, μは発光の遷移モーメントである. コレステ リック液晶中での固有モードは,反射帯から離れたとこ ろでは2つの円偏光である. 選択反射を受ける円偏光 (例えば,右らせんに対する右円偏光)は,反射帯に近 づくと楕円偏光から直線偏光に変化し,選択反射帯の両 端でそれぞれ液晶の局所ダイレクターと平行(低エネル



図3 左らせんコレステリック液晶に対する左円偏光(黒)および 右円偏光(赤)の透過スペクトル(a)と状態密度(DOS) スペクトル(b)<sup>2)</sup>.

ギー側,長波長側)および垂直(高エネルギー側,短波 長側)になる<sup>2)</sup>.棒状の色素を用いた場合,色素が液晶 の平均的な分子配向方向(ダイレクター方向)を向き,  $\mu$ は通常色素の長軸方向を向いているので, $E_i \cdot \mu$ すなわ ち $R_i$ は反射帯の低エネルギー端で最大となる<sup>8)</sup>. 当然, 液晶分子の配向秩序度が高いほど $R_i$ は大きくなる.この ような理由で,コレステリック液晶のレーザ発振は特別 な場合を除いて反射帯の低エネルギー側で生じる.

液晶レーザの大きな特徴は何といっても①波長、②方 向,③偏光の制御性である<sup>7)</sup>.これらについても簡単に まとめておく. レージングの波長を制御するためには 様々な方法がある.もっとも単純で容易な方法はコレ ステリック液晶ピッチの温度変化を利用する方法であ る<sup>9,10)</sup>.最大で60 nm 程度の波長チューニングが報告さ れている<sup>10)</sup>. また、キラルドーパントの溶解度の温度変 化を利用してピッチを変化させる方法も報告されてい る<sup>11)</sup>.液晶は電場印加によって容易にその配向を変化さ せるため、電場印加によってピッチを変化させることも 可能である. この性質を用い. 100 nmのレージング波 長変化を得た例がある<sup>12)</sup>.また、欠陥モードレーザで、 高分子コレステリック液晶にネマティック欠陥層を導入 した場合、電場印加によりネマティック液晶の配向が変 化することによって、欠陥層の屈折率が変化し、レージ ング波長を変化させることができる<sup>13)</sup>. その他, コレス テリック液晶の光化学変化を利用したり<sup>14)</sup>, コレステ リックエラストマーを力学的に延伸し、ピッチを変化さ せたりする方法<sup>15)</sup>も報告されている.我々はコレステ リック高分子液晶と等方的な高分子膜を重ね合わせるこ とによってレッド (R), グリーン (G), ブルー (B) の複数の波長に反射帯を形成し16),その構造を用いて RGBの同時レーザ発振にも成功している<sup>17)</sup>.

我々はさらに実用的な方法として, 空間的にピッチの 勾配を持つコレステリック液晶膜を作成し、可視光全域 にわたるレージング波長制御に成功した<sup>18)</sup>.この場合, 発光帯の異なる2種以上の色素を空間的に配置する必要 がある. 我々はガラス基板のサンドイッチセルの左側か らクマリン色素を含むピッチの短いコレステリック液晶 を,右側からクマリン色素とDCM 色素を含むピッチの 長いコレステリック液晶を注入し、2種の色素の濃度分 布とピッチ勾配を合わせ持つ試料を作成した<sup>18)</sup>.図4(a) の吸収,発光スペクトルに示すように、クマリンの発光 スペクトルとDCMの吸収スペクトルの重なりにより, フォルスター過程で効率的なエネルギー移動が起こるの で、クマリンを励起することによって、クマリンと DCM両方の発光が可能である. 図4(b)(c)には試料位 置を左から右へ変化させたときの反射スペクトルとレー ザ発振スペクトルを示す<sup>18)</sup>.反射帯(フォトニック帯) の低エネルギー側でレーザ発振が起こり、場所依存性は 可視域全体をカバーしていることがわかる.実際の発振 の様子を図4(d)に示す<sup>18)</sup>.右側,中央,左側を励起し たときに,それぞれ,図4(d)下からRGBのレージング が観測されている.これらレーザ発振は光重合性の液晶 を用いて高分子化し,基板の無いフリースタンディング フィルムとしても用いることができる<sup>19)</sup>.

レージングは通常らせん軸に沿って両方向に起こる. コレステリック液晶を用いた光アイソレータ<sup>20)</sup>を用いる と、電場によって、どちらかの方向にのみレーザ発振を 起こさせることが可能である<sup>6)</sup>.また、電場によってダ イレクター場に周期構造を誘起し、同時に多くの方向に レージングさせることも実証されている<sup>21)</sup>.

上述したように、単純な分布帰還型コレステリック レーザの場合、らせんの掌性と同じ円偏光のみがレーザ 発振を生じる.しかし、欠陥モードレーザでは左右いず れの円偏光も発振する.我々は図5のような構造のネマ ティック液晶レーザを作成し、電場印加によって直線偏 光、円偏光のレーザ発振に成功した<sup>22)</sup>.高分子で1次元 の周期構造を形成し分布帰還構造とし、さらにこの周期 構造による回折を利用して面法線方向にレーザ発振が生 じる構造になっている.色素を含むネマティック液晶は 周期構造に対して45度方向に配向し、電場印加によっ て起き上がり、ネマティック液晶を通過することによっ て生じる位相差を変化させることができる.これによ り、偏光を様々に変化させることができる.実際の発振 スペクトルを図6に示す<sup>22)</sup>.非常に選択性の良い偏光発 振が見て取れる.

以上, 我々の研究を中心に液晶レーザ, 特に外場によ る制御性について述べた. これまで述べてきた液晶レー ザは1次元キャビティを用いたものであるが, 3次元周 期構造を持つブルー相を用いたレーザも報告されてい る<sup>23)</sup>.本稿で述べる微小球レーザ<sup>5)</sup>は2009年に初めて報 告された液晶微小球共振器を利用したものである<sup>24,25)</sup>. 含色素コレステリック液晶の微小球からの発振には2種 類ある.球中心からの放射状のブラッグレーザ発振と球 接線方向へのウィスパリングギャラリーモード (WGM) 発振である.本研究では液晶を光重合し,液晶球を取り 出し周りの媒質の屈折率を制御することによって, これ ら2つの発振を制御できることを示した<sup>5)</sup>.詳細を以下 に報告する.

### 3. 微小球レーザ<sup>5)</sup>

#### 3.1. 研究の動機

これまで,低分子液晶のみではなく,高分子コレステ リック液晶,エラストマー,光重合性液晶なども液晶 レーザ用媒体として用いられてきた.これらは励起光に よる局所加熱による液晶の配向の乱れを避け,レージン グを安定化するために,一般的には有効である.また,



(a) 用いた色素クマリン(青)とDCM(赤)の吸収スペクトル(点線)と発光(実線)スペクトル.DCMの吸収帯(赤点線)とクマリンの発光帯(青実線)が大きく重なっており、エネルギー移動に適している.(b)選択反射スペクトルの場所依存性.(c)レーザ発振スペクトルの場所依存性.(d)レージングの様子. 左側、中央、右側の励起により、青、緑、赤のレージングが起こっている.

高分子化することによって基板のない自立膜として用い ることができるというメリットもある. さらなる付加的 なメリットはないものであろうか.

上述したようにコレステリック液晶微小球レーザには 2つの発振モードが存在する。一つは微小球中のコレス テリック液晶の配向に由来する独特のモードである。次 節で述べるような方法でグリセロール中にコレステリッ ク液晶球を作成すると、球表面に対して分子は水平に配 向するので、中心から放射状にらせん軸を持つコレステ リック液晶球が形成される<sup>24-26)</sup>.すなわち分布帰還型の キャビティが放射状に三次元配置する.したがって、光 励起によって、球の中心にある色素からの発光はあらゆ る方向に対して閉じ込めが生じ、ある閾値でレーザ発振 する.このブラッグレーザ発振は微小球の中心から放射 状に全方向へ発せられる<sup>24)</sup>.もう一つは等方的な含色素 微小球でも観測されているWGMである.微小球内部を 全反射しながら定在波を形成し、これがキャビティとな り、球の接線方向にレーザ発振をするものである<sup>24)</sup>.液 晶の場合、電場を印加することにより配向が変化し、屈 折率が変わるのでWGMをチューニングすることが可能 である<sup>25)</sup>.高分子化すると電場によるチューニング機能 は失われるが、本論で述べるように別のメリットを得る







図6 図5のデバイスを用いて達成した偏光レーザ発振<sup>22)</sup>.
 印加電場を変化させることによって直交する直線偏光,円偏光を発振させることが可能である.

ことができる.すなわち,高分子化した微小球を取り出 し,周りの場を変えることによって2つのモードを制御 できる可能性がある.実際,我々はレージングを安定化 するだけではなく,WGMの消滅に成功した<sup>5)</sup>.

#### 3.2. 実験方法

光重合性コレステリック液晶(Merck)に、粘性を下 げ、ピッチを調整するために重合性を示さないZLI- 2293 (Merck)を数%加えた.これによって色素DCM の発光ピークを選択反射帯の長波長端に一致させた.こ れらの混合物を等方相でよく撹拌し,試料とした.これ をグリセロール中に数%加え,攪拌することによって図 7(a)に示すようなコレステリック液晶微小球が得られ る.ガラス基板で挟み,強度400µW/cm<sup>2</sup>の紫外光 (365 nm)を5分ほど照射することによってコレステ リック液晶は重合される.重合された微小球を取り出し たいときにはガラス基板上に試料をのせて重合し,水で よく洗い,乾燥させた.微小球は様々な溶液に混合する ことができる.例えば,グリセロール (*n*=1.47)と比 べて,高い屈折率 (*n*=1.52)を持つ顕微鏡の液浸油を 用いると液晶微小球の屈折率とほとんどマッチングをと ることができる.なお,重合した微小球と重合していな



図7 グリセロール中のコレステリック液晶微小球<sup>5)</sup>.
 (a)広範囲の光学顕微鏡像.(b)無偏光.(c)直交偏光による単一の微小球の光学顕微鏡像.(d) SEM像.

い微小球とのレージングの比較を行うために別の混合液 晶も用いている.

レージング観測のために液体に分散させた単一の高分 子微小球を倒立顕微鏡のステージで観測し,パルス幅 1 ns,繰り返し10 Hz,最大強度10µJのQスイッチNd: YAGレーザを20倍の対物レンズで100µm程度に集光 し微小球に照射した.信号は0.05 nmの分解能を持つツ エルニターナ型イメージング分光器とEM-CCDカメラ を用いて行った.

#### 3.3 結果と考察

図7(a)に示すようにグリセロール中に分散させた液 晶微小球には様々な大きさがある.比較的小さいものに は中心に欠陥が観測されるが,大きいものでは欠陥は中 心から外れ,しかも別の欠陥も多数存在する.これは液 晶の高粘性によるものであるが,レージングを起こさな かったり,方向,波長なども不規則であったりする.図 7(b-c)には比較的小さな液晶微小球の顕微鏡写真を示 す.無偏光像(b)にも直交偏光像(c)にも中心の欠陥 に加えてわずかに別の欠陥も観測される.しかし,(c) からはおおむね良好な放射状のらせん軸の存在が予想さ れる.実際,ピッチの長いコレステリック液晶ではピッ チに対応する多数の同心円が観測される<sup>24,26)</sup>.図7(d) は液体から取り出し乾燥させた高分子液晶微小球クラス ターの SEM 像である.

グリセロール中の単一の液晶微小球をパルス光で励起 すると2種類のレージングが観測される.図8の挿入図 (下)に示したように、微小球の中心と周囲が明るく輝 いていることがわかる.図8に示したレージングスペク トルには等間隔の何本かの発振線に加えて、600 nm付 近でそれに重なった鋭いピークが見られる.前者が WGM、後者がブラッグレージングモードである.ブ



図8 グリセロール中のコレステリック液晶微小球のレーザ発振ス ペクトル<sup>5)</sup>.

周期的な発振線に加え,600 nm付近に鋭いピークが重なって 見える.左上挿入図は反射スペクトル,右上挿入図は微小球 の光学顕微鏡像,右下挿入図は発振時の微小球像. ラッグレージングピークは発光帯のピークと選択反射帯 の低エネルギー端に一致している.ブラッグレージング の線幅は0.2 nm, WGMの線幅は球の直径に依存する が,ここでは0.9 nmであった.

2つのモードへの同定を確認するために、微小球のイ メージを分光器のスリット上に集光投射し、微小球から 切り出した部分のスペクトルを観測した. 図9にその結 果を示す. 図の挿入図に、スリットを微小球の中心を通 るように置いた時を例に、スリットのサイズ1µm×60 µmを示す. 図9はx軸が波長、y軸が観測位置を示す. 赤丸で示したところにブラッグレージングを示す強い ピークが観測される. 一方,WGMは線状に観測され る. これは直径上のすべての位置からレージングが生じ るからである. 当然,エッジでは最も強度が高い. WGMの特徴は微小球を取り出し、周りの液体を変化さ せたときに際立ってみられる. もし、水のような低屈折 率液体中に浸すと、Qファクターが高くなり、低閾値の レージングが起こる. 空気中ではWGMの発振線の数が 増え、強度はブラッグレージングピークより強くなる.



図9 発振中の微小球をスリットに集光して測定した発振スペクト ルの場所依存性<sup>5)</sup>. 赤丸は中心からのブラッグレーザ発振ピークを示す.

逆にWGMレージングを抑えるにはコレステリック液 晶の平均屈折率と等しい,あるいは大きな屈折率媒体を 分散溶液に選ぶことが必要である.本研究ではコレステ リック液晶とほぼ等しい屈折率を持つ顕微鏡の液浸油を 用いてレージングを観測した.図10にその結果を示す. スペクトルから明らかなように,WGMレージングは抑 制され,微小球中心からのブラッグレージングのみが鋭 いピークを示している.右の挿入図にも中心のみが明る く光っている様子が見て取れる.

この試料を用いて発振の閾値特性を観測した結果を図 11に示す.(a)は重合試料,(b)が非重合試料であ る.励起光強度が低い領域ではいずれも入射光強度に比 例した発光強度が得られる.重合試料では約0.6 mJ/cm<sup>2</sup> を閾値としてレーザ発振が生じている.一方,非重合試 料では発振閾値は高く,閾値もはっきりしない.また,



図10 顕微鏡の液浸油中のコレステリック液晶微小球からのレーザ 発振スペクトル<sup>5)</sup>.

WGM レージングは生じない. 左右の挿入図はそれぞれ微小 球の顕微鏡像と発振状態の顕微鏡像.



図11(a) 光重合したコレステリック液晶微小球と(b) 非重合性 コレステリック液晶微小球のレーザ発振しきい特性<sup>5)</sup>.

発振後もレージングの安定性が悪いことがわかる.用い ている色素や液晶が異なるので一概には比較できない が、重合によって発振閾値が下がり、レージングの安定 性も改善されているということができる.

#### 4. まとめと今後の課題

液晶はこれまでディスプレイ材料として発展してきた.それに加えて、最近では新しい様々な応用分野へと展開している<sup>27)</sup>.本稿ではその一つである液晶レーザー般について解説した後、我々の最近の研究である液晶微小球レーザを報告した.コレステリック液晶マイクロ球レーザを作製し、球中心からの放射状のブラッグレーザ発振と微小球接線方向へのWGM発振を観測した.更に、液晶を光重合し、液晶球を取り出し、周りの媒質の屈折率を制御することによって2つの発振を制御できることを示した.

以上述べてきたように、液晶色素レーザには様々な特 徴があり、魅力的なデバイスの可能性を秘めている.し かしながら、実用化への課題は山積している<sup>28)</sup>.現状で はまだまだ発振閾値が高いこと、そのため、色素に対す るダメージが大きく、色素の退色が容易に生じる.した がって、発振閾値の低減は必要不可欠な課題である.こ の課題の克服のために多くの試みがなされてきた.大き く分けて、キャビティ構造からのアプローチ、励起条件 からのアプローチ、材料面からのアプローチがある.本 稿では新しいキャビティ構造を提案した.材料面からの アプローチである、有機色素に代わる量子ドットの利用 などにより、将来、実用に少しでも近づくことを期待し ている.

謝辞 本研究はJ. Stefan Institute (スロベニア) との 共同研究である. 竹添と荒岡史人博士(現在,理研)が J. Stefan Institute に滞在した際に共同で行った研究であ る. 論文の共著者である Matjaz Humar, Igor Musevic, 荒岡史人氏に感謝する. また,2節で紹介した研究の多 くは竹添が東京工業大学在籍中に研究室で行ったもので ある. これらの研究に参画したスタッフ,ポスドク,学 生諸氏に感謝する.

献

1) S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Chambridge University Press, Cambridge, 1992.

文

- H. Takezoe, Chap. 4. Photonic Devices using Liquid Crystal Nanostructures, in Nanomaterials from Research to Applications, *ed.* H. Hosono, Y. Mishima, H. Takezoe, K. J. D. Machenzie, Elsevier, Oxford, 2006.
- V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana and A. Z. Genack, Opt. Lett., 28 (1998) 1707.
- L. M. Blinov and R. Bartolino, Liquid Crystal Microlasers, Transworld Research Network, Kerala, 2010.
- M. Humar, F. Araoka, H. Takezoe and I. Musevic, *Opt. Exp.*, **24** (2016) 19237.
- H. Takezoe, Chap. 4. Tuning laser light from liquid crystal lasers, in [4].

- H. Takezoe, Chap. 1. Liquid crystal lasers, in Liquid Crystals beyond Displays — Chemistry, Physics, and Applications, *ed.* Q. Li, Wiley, Hoboken, 2012.
- K.-C. Shin, F. Araoka, B. Park, Y. Takanishi, K. Ishikawa,
   Z. Zhu, T. M. Swager and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*,
   43 (2004) 631.
- F. Araoka, K.-C. Shin, Y. Takanishi, Z. Zhu, T. M. Swager, K. Ishikawa and H. Takezoe, J. Appl. Phys., 94 (2003) 279.
- K. Funamoto, M. Ozaki and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) L1523.
- Y. Huang, Y. Zhou, C. Doyle and S.-T. Wu, *Opt. Express*, 14 (2006) 1236.
- H. Yoshida, Y. Inoue, T. Isomura, Y. Matsuhisa, A. Fujii and M. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 093306.
- M. H. Song, B. Park, S. Nishimura, T. Toyooka, I. J. Chung, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Adv. Func. Mater.*, 16 (2006) 1793.
- S. Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo and S. Mashiko, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 2491.
- W. Y. Cao, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray and B. Taheri, *Nature Mater.*, 1 (2002) 111.
- 16) N. Y. Ha, Y. Ohtsuka, S. M. Jeong, S. Nishimura, G. Suzaki, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Nature Mater.*, 7 (2008) 43.
- 17) N. Y. Ha, S. M. Jeong, S. Nishimura, G. Suzaki, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 2503.

- K. Sonoyama, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) L874.
- T. Manabe, K. Sonoyama, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 3040.
- 20) J. Hwang, M. H. Song, B. Park, S. Nishimura, T. Toyooka, J. W. Wu, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Nature Mater.*, 4 (2005) 383.
- B. Park, M. Kim, S. W. Kim, W. Jang, H. Takezoe, Y. Kim,
   E. H. Choi, Y. H. Seo, G. S. Cho and S. O. Kang, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 771.
- 22) S. M. Jeong, N. Y. Ha, F. Araoka, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 171105.
- W. Cao, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray and B. Taheri, *Nature Mater.*, 1 (2002) 111.
- 24) M. Humar and I. Musevic, Opt. Exp., 18 (2010) 26995.
- 25) M. Humar, M. Ravnik, S. Pajk and I. Musevic, *Nature Photon.*, **3** (2009) 595.
- 26) G. Lee, F. Araoka, K. Ishikawa, Y. Momoi, O. Haba, K. Yonetake and H. Takezoe, *Part. Part. Syst. Charact.*, **30** (2013) 847.
- 27) 竹添秀男, 宮地弘一, 液晶 一基礎から最新の科学とディ スプレイテクノロジーまで一, 共立出版, 2017.
- 28) 渡邊 陽, 荒岡史人, 竹添秀男, 光アライアンス, 5 (2010)5.

# 化学反応における対称性の破れのの理論(8): 光合成システムⅡの酸素発生CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターによる 水分解反応のカルシウム支援非ラジカル機構

山	$\square$	兆* <sup>,****</sup>	庄 司	光	男**	磯 部	寛 <sup>***</sup>
		山田	悟 <sup>****</sup>	宮	川 晃	****	

A calcium-assisted non-radical (CNR) mechanism for the oxygen-oxygen bond formation coupled with the intramolecular one electron transfer (OET) in the oxygen evolving complex (OEC) of photosynthesis II (PSII); the nature of the chemical bonds in the transition structure



<sup>\*</sup>山口 兆 元フェロー

Kizashi YAMAGUCHI\*, \*\*\*\*, Mitsuo SHOJI\*\*, Hiroshi ISOBE\*\*\*, Satoru YAMADA\*\*\*\* and Koichi MIYAGAWA\*\*\*\*

Full geometry optimizations of the  $Mn_{1(d)}$ -oxo (1) and Mn-peroxide (2) intermediates formed in the  $S_4$ state of the Kok cycle for water oxidation in OEC of PSII were performed by the quantum mechanics (QM)/molecular mechanics (MM) method. The location of the transition structure (TS) for the oxygenoxygen (O-O) bond formation from 1 to 2 was also performed by the QM (UB3LYP)/MM method. The optimized  $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$  distances of the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster in OEC of PSII were 2.20, 1.80 and 1.41 (Å) for 1, TS and 2, respectively. The natural orbital (NO) analysis of the broken-symmetry (BS) UB3LYP solutions was elucidated the occupation numbers (n) of the NOs and the orbital overlap ( $T_{HO}$ ) between radical orbitals. The metal-diradical character (y)  $[\cdot Mn(IV)_{1(d)} - O_{(6)} \cdot ]$  of the  $Mn_{1(d)} = O_{(6)}$  bond of 1 obtained by  $T_{HO}$  was smaller than 10% because of the participation of the Ca(II) ion, namely  $[Mn(V)_{1(d)}=O_{(6)} \cdot \cdot \cdot Ca(II)]$ . The spin density populations  $(1-T_{HO}^2)$  and diradical character (y) were decreased at the  $O_{(5)}-O_{(6)}$  sites in the course of the  $1 \rightarrow TS \rightarrow 2$  transition followed by the increase of the  $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$  bond order, indicating the Ca(II)-assisted non-radical (CNR) mechanism for the O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub> bond formation in the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster in contradiction to the radical coupling (RC) mechanism without participation of the Ca(II) ion. The down spin on the  $O_{(6)}$  site in 1 was delocalized into the  $Mn_{4(a)}$ -site for one-electron reduction from IV to III. Therefore, the valence state of the formal  $Mn(V)_{1(d)}$ - $Mn(IV)_{4(a)}$  pair of 1 was converted into the  $Mn(IV)_{1(d)}$ - $Mn(II)_{4(a)}$  pair of 2, indicating that the delocalized spin plays an important role for one-electron oxidationreduction process. Thus, the non-radical O-O bond formation (two electron process) and one-electron reduction of the high-valent Mn ions are feasible in present CNR mechanism coupled with the intramolecular one electron transfer (OET) for the water oxidation by the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster in OEC of PSII.

1. 序

論

本豊田研究報告で紹介して来たように太陽光を用いた 天然 光 合 成 システム photosystem Ⅱ (PSII) の oxygen evolving complex (OEC) における水の分解反応 ((1) 式)

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

の学理を解明するために数多くの実験および理論研究が 行なわれて来た.<sup>1-5)</sup> 豊田研究報告(6)<sup>6)</sup>で紹介したよう に反応(1)を触媒するPSIIのOECに内在するCaMn<sub>4</sub>Os クラスターは高ドーズ (HD) X線を用いるXRD実験中 にX線損傷を受けることが指摘され<sup>7)</sup>,実験法の改良が 問題となっていた.報告(6)<sup>6)</sup>では図1に示したように 5段階より構成される水分解反応触媒サイクル(Kokサ

<sup>2018</sup>年4月5日 受理 豊田理化学研究所元フェロー \*\* 筑波大学計算センター

<sup>\*\*\*</sup> 岡山大学異分野融合センター \*\*\*\* 大阪大学産業科学研究所



図1 天然光合成システムⅡ (PSII) における水分解Kokサイクル. KokサイクルでS<sub>1</sub>状態が最安定状態であり,Mn(Ⅲ)<sub>1</sub>Mn(IV)<sub>2</sub> Mn(IV)<sub>3</sub>Mn(Ⅲ)<sub>4</sub>[(3343) と略称]で表現される価電子状態を もつ.水分解反応で最も重要な酸素--酸素結合反応はS<sub>3</sub>から S<sub>4</sub>に移行する段階で起こる.本稿ではS<sub>3</sub>及びS<sub>4</sub>状態で生成す る中間体の構造と遷移状態の構造より酸素--酸素結合反応機 構について考察した.<sup>15)</sup>

イクル)<sup>8.9)</sup>において最安定なS<sub>1</sub>状態のX線自由電子レー ザー (X-ray free electron laser: XFEL) フェムト秒パ ルスを使用した無損傷構造解析結果<sup>10)</sup>を紹介した.しか し、最近ではフェムト秒XFELを用いた構造解析 (serial femtosecond crystallography; SFX) においても実験条 件によってはX線損傷が無視出来ない結果も報告<sup>11)</sup>され 始め、無損傷 XRD 実験法の開発が期待されていた.極 最近(2017年),大阪市大の田中,神谷ら<sup>12)</sup>はPSIIの極 低ドーズX線 (extremely low-dose (LD) X-ray) を用い る結晶構造解析 (XRD) に成功し、S1状態の無損傷3次 元構造を報告した. LD-XRD実験によればPSIIを構成 しているA,B(a)モノマー間でCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターの構 造と水素結合距離に微妙な差異が認められ、蛋白場の閉 じ込め効果の重要性を示唆する結果であった. そこで, 筆者らは従来から蛋白場を含む量子力学(QM)/分子力 学 (MM) 計算結果<sup>13,14)</sup>より導出されたヤーン・テラー効 果による分子変形式 (Jahn-Teller (JT) deformation formulae)<sup>14,15)</sup>をLD-XRDによるS<sub>1</sub>構造の解析に適用し<sup>16)</sup>, XFELおよびEXAFS実験による構造と比較検討した. さらに、LD-XRD構造に基づきXFEL構造におけるX線 損傷の可能性も検討した. その結果, LD-XRD, XFEL およびEXAFS実験結果は実験条件の相違や実験誤差を 考慮すればS1状態の構造に関して同一の無損傷構造を与 えることが判明した.<sup>16)</sup>従って、S1構造に関しては実験 手法による差異は無視出来る状況になり、構造と反応性 の関係を解明する理論計算の基礎が確立した.

田中,神谷らのLD-XRD構造解析結果<sup>12</sup>はCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> クラスターの微細構造変化には蛋白場の効果が無視出 来ないことを示唆しているので,昨年の豊田研究報告

(7)<sup>17)</sup>で紹介したS<sub>3</sub>状態におけるCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスター の種々の可能な最適化構造における水素結合様式の詳細 な解析を実行した. その結果, CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターの Mn<sub>1</sub>に水 (OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>) が挿入された場合 (right-opened 構造)には対極にあるO(4)サイトへの水素結合が強くな り,反対にMn<sub>4</sub>に水 (OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>) が挿入された場合 (leftopened構造)は対極にあるO(3)サイトへの水素結合が強 くなることが判明した. S<sub>3</sub>状態においても蛋白場の効果 が無視出来ないとすればKokサイクルの最終段階である S<sub>4</sub>状態における酸素--酸素結合形成反応においても水素 結合ネットワークの寄与が無視出来ない可能性が出てく る. すでに, Siegbahn<sup>18-20)</sup>は量子力学 (QM) 計算結果 に基づき水分解反応における酸素--酸素結合形成はラジ カルカップリング (radical coupling: RC) 機構により 進行することを強調している。確かに、酸素--酸素結合 形成は研究報告(7)<sup>17)</sup>で紹介したように強相関3d電子 系の有機金属反応の概念 (ラジカル性と局在スピン) で 理解できるが、PSIIのOECにおける金属 (Mn) 酵素反 応にも適用可能であるのかについては反応場の効果を詳 細に考察する必要性が残されているように思われる.

RC機構によればCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターに含まれる Ca(II)イオンは(1)式の水分解反応に直接関与しない. 後述するように筆者らの研究では高原子価 Mn オキソ結 合のラジカル性はCa(II)のルイス酸性により減少するこ とが判明している(研究報告(7)参照)<sup>21)</sup>. そこで, 蛋 白場の効果も取り込んでいるOM/MM法により、酸素-酸素結合形成反応の再検討を実行した. その結果, PSII のOECに存在するCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターでの酸素--酸素 結合形成反応は従来のRC機構とは全く異なるカルシ ウム支援非ラジカル機構 (Ca(II)-assisted non-radical (CNR) mechanism coupled with the intramolecular one electron transfer (OET)) で進行することが判明した. 本研究報告(8)では計算結果の詳細を報告し、さらに broken-symmetry (BS) UB3LYP解の自然軌道解析 (natural orbital (NO) analysis) により判明したCNR-OET機構と整合する軌道相互作用を紹介する.今回の計 算結果の歴史的背景の理解を深めるために、必要に応じ て過去30年間の筆者らの研究結果に関しても再訪する.

2. 高原子価遷移金属オキソ結合の理論的研究

### 2.1 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

豊田研究報告 $(7)^{17}$ で紹介したように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.当時の錯体化学の常識では遷移金属(M)オキソ結合は形式的に $M(X)O^{2-}(X=II \sim V)$ と表現され,酸素原子はジアニオン $(O^{2-})$ と見なされていた.従って,遷移金属(M)オ

130

キソ錯体の酸素原子 ( $O^2$ ) は求核的反応性を示すと考え られていた.しかし,Grovesら<sup>22,23)</sup>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.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2に示すように酸素原子と共有結合が 生成し,結合性 $d\pi$ - $p\pi$ 軌道(HOMO)に2電子が入り, 反結合性 $d\pi$ - $p\pi$ 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.<sup>24,25)</sup>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.

$$M(V)=O(M=Ru(V), etc) + H_2O + B$$
  

$$\rightarrow M(III)-OOH + HB^+ (B=base)$$
(2)

すでに,(2)式の反応様式で進行する4d,5d電子金属オ キソ(M=O)系触媒による水分解反応は数多く報告さ れている.

ー方、3d電子系の場合には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( $-2\beta$ : $\beta$ は 共鳴積分)が小さくなり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.<sup>26)</sup>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2に示したよ うにHOMO( $\phi_{HO}$ )とLUMO( $\phi_{LU}$ )の自発的混合(mixing) が誘起され、対称性の破れた軌道(broken-symmetry (BS) molecular orbital (MO))が出現する.<sup>26)</sup>

$$\chi_{HO} = \cos\theta\phi_{HO} + \sin\phi_{LU} \tag{3a}$$

$$\eta_{HO} = \cos\theta\phi_{HO} - \sin\phi_{LU} \tag{3b}$$

BS MOs ( $\chi_{HO}$ ,  $\eta_{HO}$ ) は図2に示すように其々遷移金属サ イト (M) と酸素原子サイト (O) に局在し, 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 (different orbitals for different spins : DODS) 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.<sup>24,25)</sup> この開殻電子状態は, 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) に起因す る反発効果が激減し, Mサイトに2電子が存在するイオ ン項を含む閉殻電子構造 (M=O) よりも安定になる.



Fig. 2 (A)  $\pi$  and  $\pi^*$  orbitals of MnO and DODS molecular orbitals for MnO and (B) MnO systems examined in this work.<sup>34)</sup>

筆者らはM=O結合のビラジカル性を定量的に表現す るために、(3)式のビラジカル軌道間の重なり積分  $T_{HO} = \langle \chi_{HO} | \eta_{HO} \rangle = \cos 2\theta \epsilon 定義し, T_{HO} が M=O結合の有$ 効結合次数 (effective bond order ; b) と等価であるこ $とを示した<sup>27)</sup>.実際, <math>T_{HO}$ は(3)式でHOMO-LUMO混 合が無い場合には $\theta$ =0であるのでb=1.0となり非ラジカ ル閉殻軌道状態 $\chi_{HO} = \eta_{HO} = \phi_{HO}$ に対応し、一方、HOMO-LUMO完全混合の場合には $\theta = \pi/4$ なのでb = 0.0となり 完全ビラジカル (complete biradical) に対応することが 解る.両極端状態の中間状態のビラジカル性 (biradical character)を定量的に表現するために幾つかのビラジカ ル指数 (biradical index) を考案したが (spin density, information entropy など)<sup>27)</sup>,本稿では基底配置と2電子 励起配置の重み ( $W_{DE}$ )を考慮したビラジカル指数 (y) 値を採用する.<sup>28)</sup>

$$y = 2W_{DE} = 1 - 2T_{HO}/(1 + T_{HO}^2)$$
(4)

y値はBS法を使用した場合に取り込まれるスピンの混ざ り物を除去した(spin projection)後で得られる有効結 合次数(B)とy=1-Bの関係にある.表1に高原子価 Mnオキソ種[Mn(W)=O]<sup>2+</sup>の場合のy値のUB3LYP計算 結果を纏めた.y値は使用した基底関数(basis set (BS) の種類(BSI=DZ, BSII=TZ)と電子状態( $^{4}\Sigma$ ,  $^{4}\Pi$ )に より値は異なりDZレベルでは過大評価される傾向にあ るが,TZレベルでも無視出来ない大きさである事が理 解されよう.<sup>28)</sup>

すでに,豊田研究報告(7)<sup>17)</sup>で紹介したように1980 年代に3d電子系の代表格である高原子価Fe=OやMn=O

**Table 1** Spin density (Q) and diradical character (y) of the high-valent Mn(IV)=O species by the brokensymmetry (BS) method<sup>a</sup>)

~	J J (= ~)					
State	Method	$Q (\mathrm{Mn})^{\mathrm{a})}$	$Q\left( \mathbf{O} ight)$	<i>y</i> (σ)	<i>y</i> (π)	$y(\pi_o)$
${}^{4}\Sigma^{-}$	UB3LYP/BSI	5.00	-2.00	0.00	71.0	71.0
$4\Sigma^{-}$	UB3LYP/BSII	4.98	-1.98	0.00	67.9	67.9
$^{4}\Pi$	UB3LYP/BSI	4.79	-1.79	26.8	54.0	
$^{4}\Pi$	UB3LYP/BSII	4.70	-1.70	16.1	41.5	

<sup>a)</sup>ref. 28, <sup>b)</sup>BSI (double zeta (DZ)), <sup>c)</sup>BSII (triple zeta).

131

活性種では実際にビラジカル性・Fe-O・,・Mn-O・が 無視出来なく、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<sup>25)</sup>, Groves らの実 験結果<sup>22,23)</sup>を理論的に説明出来た.

酸素--酸素結合反応も式(6)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<sup>1)</sup> が1996年に提案しているが、SiegbahnはUB3LYP\*計 算結果からRC機構の可能性を強調している.<sup>18-20)</sup>筆者 らも幾つかの人工光合成モデル系<sup>29-31)</sup>でUB3LYP計算 とスピン相関図よりRC機構を提案している.<sup>32,33)</sup>実験 的に反応条件によってはRC機構が可能であることを実 証したのは筆者の知る限り成田らが最初であったように 記憶している.<sup>29)</sup>図3に成田らのポルフィリン(Por)Mn オキソ錯体の連結二量体構造でのRC機構とacid-base (AB) 機構に基づく酸素発生反応を示した. 小泉らの UB3LYP計算<sup>28)</sup>では(4式)によるPorMn(V)=Oのビ ラジカル性(・Mn(N)-O・)は38%でありRC機構が 可能であることを示す.<sup>21,28)</sup> このように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<sup>26)</sup>や密度汎関数 (DFT) 理論<sup>34)</sup>はbroken-symmetry (BS) 法と総称され ている.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. 然し、PSIIのOECに存在する CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターではキュバン骨格にCa(II)イオン

が含まれているのでその反応機構への寄与も検討する必 要がある.

# 2.2 高原子価遷移 Mn オキソ結合のビラジカル性の反応場による制御

すでに,豊田研究報告 (4)<sup>35)</sup>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減少している可能性が高い (式 (4) 参照).<sup>21,36)</sup>

$$Mn-O \cdot + Ca(II) \rightarrow Mn=O \cdot \cdot \cdot Ca(II)$$
(7)

そこで,図4に示したように,高原子価Mn(V)=O活性種 に2個のアセテートアニオン (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) と3個の水分 子が配位した model 1を構築し、さらに2個の水分子を加 えた (model 1 + 2H<sub>2</sub>O) モデル, また model 1 に Ca(II)イ オンを導入したmodel2およびCa(II)-H<sub>2</sub>Oを導入した model 3を構築した. これらのmodel系のBS UB3LYP 計算を実行し、得られたBS解の自然軌道(NO)解析を 行い,対応する結合性および反結合性軌道対 (σ,σ\*),  $(\pi, \pi^*), (\pi_1, \pi_1^*)$ 間の重なり積分 $T_i$  (*i*= $\sigma, \pi, \pi_1$ ) を求 め、これらの異なる3軌道に関するメタルビラジカル性 を計算した.<sup>21)</sup> 表2に計算結果を纏める. 表2より, dσ-pσ原子軌道より構成されるσ分子軌道では重なり積 分T<sub>a</sub>が0.9以上であり強い共有結合が形成されており、 ビラジカル性は無視できる状態である.一方, dπ-pπ原 子軌道より構成されるπ分子軌道では重なり積分T<sub>π</sub>が構 築した model により変動し、 models 2 および3 ではその ビラジカル性はCa(II)および追加した水の配位構造に依 存して著しく低下することが理解される. 然し乍ら, 直 交した dπ\_-pπ\_原子軌道より構成されるπ\_分子軌道では 重なり積分 $T_{\pi_{I}}$ が小さく、Ca(II)および配位水の効果に よるビラジカル性の低下は見られない. これらの計算結 果は図5に示した自然軌道(NO)の空間的広がり方と



図3 PorMn(V)=0に二量体人工光合成触媒による水分解機構:a) radical coupling (RC) 機構;b) acid-base (AB) 機構. PorMn(V)=0のメタルビラジカル (・Mn(IV)-O・) 性は38%であり、反応条件によりRC機構が可能になる.<sup>21)</sup>



**Fig. 4** Computational model 1:  $[Mn(V)=O(CH_3CO_2)_2(H_2O)_3]^{+1}$  without (a) and with (b) extra  $2H_2O$ , model 2:  $[Mn(V)=O(CH_3CO_2)_2(H_2O)_2(H$ 

**Table 2** Orbital overlap  $(T_{HO})$  and diradical character (y) of the high-valent Mn(IV)=O species with several ligand field by the broken-symmetry (BS) method<sup>a)</sup>

• •	•	•				
Model	$T_{\scriptscriptstyle HO}(\sigma)$	$y\left(\sigma\right)$	$T_{\scriptscriptstyle HO}\left(\pi ight)$	<i>y</i> (π)	$T_{HO}\left(\pi_{o} ight)$	$y(\pi_o)$
Model 1	0.986	0.0001	0.398	0.313	0.183	0.646
Model 1 (2H <sub>2</sub> O)	0.984	0.0001	0.438	0.265	0.324	0.414
Model 2	0.971	0.0004	0.121	0.761	0.002	0.996
Model 2 (2H <sub>2</sub> O)	0.928	0.0028	0.577	0.134	0.171	0.668
Model 3	0.977	0.0003	0.252	0.526	0.210	0.598
Model 3 (2H <sub>2</sub> O)	0.920	0.0035	0.664	0.078	0.184	0.644

<sup>b)</sup>ref. 21.



**Fig. 5** Graphic drawings of the bonding and antibonding pairs of  $d\sigma - p\sigma(\sigma)$ ,  $d\pi_x - p\pi_x(\pi)$ , and  $d\pi_y - p\pi_y(\pi)$  type natural orbitals of MnO in the model 1 with extra 2H<sub>2</sub>O (b in Fig 4).<sup>21)</sup>

Ca(II)イオンおよび水素結合方向との相関により理解される.<sup>21)</sup> このように、高原子価Mn(V)=Oの電子状態は 配位環境の構造変化に敏感であることが理解される. PSIIのOECに存在する $CaMn_4O_5$ クラスターの場合には Ca(II)イオン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、 $Mn_{1(d)}$ サイトにオキソ結合が生成し てもラジカル性が顕著ではない $Mn_{1(d)}=O$ 型の電子状態 になる可能性があることが理解される.この結果は、水 分解反応機構の解析でも反応場の影響を詳しく検討する 必要性を示唆する.

### S<sub>3</sub>状態における中間体の相対安定性の 電子相関依存性

豊田研究報告 (6)<sup>6)</sup>で指摘したように, PSIIのOECに 存在するCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>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 研究報告 (7)<sup>17)</sup>で紹介したようにCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスター の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HDFT法の計算結果はそこに含まれるHartree-Fock (HF) 成分の割合 (w<sub>HF</sub>) で大きく変化する可能性があ るので注意を要する.<sup>15,37)</sup>物性理論(Hubbard model) やLSD + U)<sup>38-40)</sup>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.すでに研究報告(7)<sup>17)</sup>で紹 介したようにHDFT法においてHF成分  $(w_{HF})$  を10, 15, 20(%)と変化させてS<sub>3</sub>状態において生成可能な3

種類の中間体の相対安定性を検討した結果,図6に示し た傾向が判明している.図6よりw<sub>HF</sub>=10%以下の場合 には, Mn<sub>1</sub>サイトにハイドロキサイド (hydroxide; OH<sup>-</sup>) が挿入された Mn<sub>1</sub>-OH<sup>-</sup>構造が最安定になる.光 合成系の理論計算を実行しているLubitz, Pantazis, Coxらのグループ<sup>41-43)</sup>は各種中間体の構造最適化には BP86 (w<sub>HF</sub>=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<sub>HF</sub>=10%) 法を使用している. 従って、彼らはS<sub>3</sub>状態で最も安定な中間体はMn<sub>1</sub>-OH 構造であると結論している. Mn<sub>1</sub>-OH<sup>-</sup>構造ではO<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub> 距離は2.4 Å程度になるので研究報告(7)で紹介したよ うに岡山大学グループによるSFX実験44)により結論さ れた形式的には酸素--酸素結合生成に対応したO(5)-O(6) 距離(1.5Å)とは一致しない.一方, w<sub>HF</sub>=15%以上の 場合には、Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>4</sub>間に挿入されたペルオキシド (Mn<sub>1</sub>-O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>-Mn<sub>4</sub>) あるいはスーパーオキシドアニオ ンラジカル (Mn<sub>1</sub>-O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>・…Mn<sub>4</sub>) が最安定構造にな る. これらの中間体ではUB3LYP計算による最適化さ れたO(5)-O(6)距離は1.3~1.4(Å)程度になり研究報告 (7)<sup>17)</sup>で紹介したようにSFX実験<sup>44)</sup>により結論された O(5)-O(6)距離(1.5Å)に近くなる. 実際, 今年(2018) に入りO'Malleyら<sup>45)</sup>はDFT計算によりペルオキシド (Mn<sub>1</sub>-O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>-Mn<sub>4</sub>) 中間体の構造最適化計算結果を発 表し岡山大学グループのSFX 実験結果を支持している. しかし、研究報告(7)<sup>17)</sup>で紹介したようにMnイオンの 原子価状態はペルオキシド中間体でMn(Ⅲ)<sub>4</sub>Mn(N)<sub>3</sub>Mn (N)<sub>2</sub>Mn(Ⅲ)<sub>1</sub>((3443) と略称) であり、スーパーオキシ ドアニオン中間体で(3343)となりX線発光スペクト ロスコピー (X-ray emission spectroscopy; XES) で結 論されている原子価状態(4444)<sup>46,47)</sup>とは矛盾する結果 である.一方,UB3LYP計算で中間的な電子相関領域に



Fig. 6 Relative stabilities of the key intermediates in the  $S_3$  state of the Kok cycle.

The CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster in OEC of PSII is a typical example of the correlation electron system (CES). The Mn-hydroxide, Mn-oxo and Mn-peroxide intermediates are the ground state structures in the weak, intermediate and strong correlation regions, respectively, in the hybrid DFT (HDFT) model. The calculated  $O_{(6)}$ - $O_{(5)}$  distances were 2.4, 2.0 and 1.4 (Å), respectively.

相当する $w_{HF}$ =12~13%では $Mn_1$ サイトにオキソが挿入 された構造が最安定構造になる.<sup>15,37)</sup> $Mn_1=O_{(6)}$ 中間体で は $O_{(5)}-O_{(6)}$ 距離は2.0 (Å) 程度になり1.5Åよりは長い が、SFX実験<sup>44)</sup>でのS<sub>3</sub>状態以外の状態の混合や実験誤 差を考慮すれば許容範囲の距離と言えよう.さらに、 Mnイオンの原子価状態も蛋白場の効果を考慮すれば (4444)となりXESの結果<sup>46,47)</sup>と矛盾しない.このよう に、UB3LYP計算ではS<sub>3</sub>中間体構造は常温では単一で は無い可能性<sup>15,17)</sup>を示唆するが、可能なO<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>距離は 2.0~2.4 (Å)程度と予測される.

### 4. S<sub>4</sub>状態における酸素--酸素結合生成機構の 学理解明

#### 4.1 S<sub>4</sub>状態における Mn オキソ中間体の生成と酸素– 酸素結合形成

まず始めにS<sub>3</sub>状態でMn<sub>1</sub>サイトにハイドロキサイド (hydroxide;OH) が挿入されたMn<sub>1</sub>-OH 構造が形成 されたと仮定しよう.<sup>41-43)</sup> すでに庄司らは図7に示すよ うにS<sub>3</sub>からS<sub>42</sub>状態への遷移,即ちMn<sub>1</sub>-OH<sup>-</sup>から出発し てCa(II)-W3を媒介にしてH<sup>+</sup>イオンがMn<sub>4</sub>サイトに配 位するW2=OH<sup>-</sup>に輸送される反応経路をQM(UB3LYP) /MM計算により解明している.<sup>48)</sup> 生成物であるマンガ ンオキソ種S<sub>42</sub>(Mn<sub>1</sub>=O<sub>(6</sub>) はS<sub>3</sub>状態で考察した同一の 化合物である.従って、 $S_3$ 状態で $Mn_1=O_{(6)}$ 中間体が生成された場合でも、 $S_4$ 状態に移行すれば同一の中間体に 到達する.さらに、(Tyr-O・、H<sup>+</sup>His190) に $O_{(6)}$ サイトから一電子移動反応が起こり(Tyr-OH, His190) が 再生され、 $CaMn_4O_5$ クラスターの価数の調整のために  $W2=H_2Oの脱プロトン化反応が誘発されれば図6に示す$  $ようにマンガンオキソ種S<sub>44</sub>(<math>Mn_1=O_{(6)}$ )が形成される. 従って、 $S_{44}$ 構造でのマンガンオキソ結合の形式荷電は  $Mn(V)_1=O_{(6)}$ および $Mn(IV)_4=O_{(5)}$ である.第2節の図2 に示したBSモデルの計算結果を形式的に適用すれば

135

$$\mathrm{Mn}(\mathrm{IV})_{4} = \mathrm{O}_{(5)} \rightarrow \mathrm{Mn}(\mathrm{III})_{4} - \mathrm{O}_{(5)} \cdot$$
(8a)

$$\mathbf{Mn}(\mathbf{V})_{1} = \mathbf{O}_{(6)} \rightarrow \cdot \mathbf{Mn}(\mathbf{N})_{1} - \mathbf{O}_{(6)} \cdot$$

$$(8b)$$

$$\cdot \operatorname{Mn}(\operatorname{III})_{4} \cdot \operatorname{O}_{(5)} \cdot + \cdot \operatorname{O}_{(6)} \cdot \operatorname{Mn}(\operatorname{IV})_{1} \cdot \rightarrow \operatorname{Mn}(\operatorname{III})_{4} \cdot \operatorname{O}_{(5)} \cdot \operatorname{O}_{(6)} \cdot \operatorname{Mn}(\operatorname{IV})_{1}$$

$$(8c)$$

となり,必然的にradical coupling (RC) 機構による酸 素-酸素結合 (O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>) 生成が予想される.<sup>49)</sup> 実際, 人工光合成系では RC 機構が適用可能であり幾つかの報 告例がある.<sup>28-33)</sup> 前述にように,Siegbahn は蛋白場の効 果を含まないQM計算結果に基づき PSIIのOEC でも RC 機構が適用可能であることを強調している.<sup>18-20)</sup> しかし, QM/MM計算の立場<sup>13,14)</sup>ではOEC に存在する CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>



Fig. 7 Schematic illustrations of the oxygen-oxygen bond formation for water oxidation in the  $S_3$  to  $S_4$  transition of OEC of PSII. A common intermediate, Mn-oxo intermediate with the (4445) valence state  $S_{44}$  is formed in the early  $S_4$  state even if the different intermediates, Mn-hydroxide and/or Mn-oxo intermediates were assumed in the starting  $S_3$  state. The location of the transition structure for the  $O_{(6)}$ - $O_{(5)}$  bond formation in the  $S_{44}$  state was examined by the energy gradient technique of the HDFT solution as shown in Fig. 8.

クラスターにおいては (7) 式で示した「Ca(II)イオンや  $CaMn_4O_5$ クラスターを閉じ込めている蛋白場の効果に よるビラジカル性の制御機構の解明」が重要な研究課題 と言えよう.

そこで、OM(UB3LYP)/MM法を用いて酸素--酸素結 合(O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>)生成反応経路の探索を実行し、その遷移 状態構造を求めた.図8に反応中間体である(A)Mn オキソ錯体, (B) 酸素--酸素結合 (O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6</sub>) 生成反応 の遷移状態および (C) 反応生成物である Mnペルオキ ソ錯体の分子構造を示す. 図8よりMnオキソ錯体(A) における酸素-酸素間 (O<sub>(5)</sub>····O<sub>(6)</sub>) 距離は2.20 Åで ありSFX実験による値(1.5Å)よりは0.7Å長くなっ ており未だO<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>結合は生成していない. また, Mn<sub>4</sub>-O<sub>(5)</sub>, Mn<sub>1</sub>-O<sub>(6)</sub>およびMn<sub>1</sub>-O<sub>(5)</sub>距離はそれぞれ1.81, 1.70, 3.26 (Å) である. 一方, Ca(II)- $O_{(6)}$ およびCa(II)-O<sub>(5)</sub>距離はそれぞれ2.59, 2.69(Å) であり酸素原子O<sub>(5)</sub> およびO<sub>(6)</sub>とは中間的な強さで結合している.前述の LD-XRD実験より明らかになったO<sub>(4)</sub>およびO<sub>(3)</sub>サイト の水素結合距離に関してはO<sub>(4)</sub>-O<sub>(11)</sub>およびO<sub>(5)</sub>-N (His337) 距離はそれぞれ2.51, 2.86(Å) であり右側に 開いた (right-opened) 構造の特徴を示し,一般的傾向 と矛盾しない.次に遷移状態(B)における酸素--酸素間  $(O_{(5)} \cdots O_{(6)})$ 距離は1.80Åであり,  $Mn_4 - O_{(5)}, Mn_1 - O_{(6)}$ および Mn<sub>1</sub>-O<sub>(5)</sub>距離はそれぞれ 2.06, 1.77, 2.99(Å) で ある. 従って, 始原系と比較して, 其れ其れ0.25, 0.07 (Å) 長く, 0.27 Å 短くなっている. 一方, Ca(II)-O<sub>(6)</sub>お よびCa(II)-O<sub>(5)</sub>距離はそれぞれ2.62, 2.61 (Å) であり酸 素原子O<sub>(5)</sub>およびO<sub>(6)</sub>を掴んでいる.O<sub>(4)</sub>およびO<sub>(3)</sub>サイ トの水素結合距離に関しては大きな変化は起きていな い. 終状態のMnペルオキシド(C)における酸素--酸素 間 (O<sub>(5)</sub>····O<sub>(6)</sub>) 距離は1.41 ÅでありO<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>結合形 成を示しSFX実験<sup>44)</sup>による値(1.5 Å)と形式的に近い と言える. Mn<sub>4</sub>-O<sub>(5)</sub>, Mn<sub>1</sub>-O<sub>(6)</sub>およびMn<sub>1</sub>-O<sub>(5)</sub>距離はそ れぞれ2.46, 1.84, 2.75(Å) である. 従って, 遷移状態 と比較して、其れ其れ0.40, 0.07(Å) 長く、0.24 Å短 くなっている. 一方, Ca(II)-O<sub>(6)</sub>およびCa(II)-O<sub>(5)</sub>距離 はそれぞれ2.98, 2.46(Å) であり酸素原子O(5)とは強 く結合し、O<sub>(6)</sub>との相互作用は弱くなっている. O<sub>(4)</sub>お よびO(3)サイトの水素結合距離に関しては大きな変化は 起きていない. このようにQM (HDFT)/MM法は蛋白 場の効果を考慮した酸素--酸素結合反応経路探索に大変 有用である.

4.2 酸素--酸素結合形成反応における電子状態変化

**PSII**のOECにおける酸素--酸素結合形成反応経路が 解明されたので電子状態の変化について解析した. 表 3 に4個のMnサイトおよびO<sub>(6)</sub>およびO<sub>(5)</sub>サイトにおける スピン密度の変化を示した.表3ではHDFT法のHF交 換項の成分が20,15および10(%)の場合をUB3LYP, UB3LYP\*, UB3LYP\*\*と表現している.表3より, RC 機構による予想に反して酸素原子O<sub>(6</sub>)およびO<sub>(5</sub>)サイト におけるスピン密度が小さく, (8)式で表現される強い メタルビラジカル性が弱められていることが理解され る.従って, (7)式で表現されるCa(II)イオンによる安 定化の寄与が大きいことが理解される.BS法ではスピ





Fig. 8 (A) Full optimized geometry of the Mn-oxo intermediate in the  $S_{44}$  state (see Fig. 7) of OEC of PSII by UB3LYP (S=3) solution, (B) Full optimized geometry of the transition structure (TS) for the O-O bond formation in the  $S_4$  state and (C) Full optimized geometry of the Mn-peroxide intermediate. The calculated  $O_{(6)}$ - $O_{(5)}$  disatnces were 2.20, 1.80 and 1.41 (Å) for the initial Mn-oxo, TS and final Mn-peroxide structures, respectively. Detailed discussions are given in the text.

methods							
Туре	Method	$Mn_{1(d)} \\$	Mn <sub>2(c)</sub>	Mn <sub>3(b)</sub>	Mn <sub>4(a)</sub>	O <sub>(5)</sub>	O <sub>(6)</sub>
Mn-oxo	UB3LYP	2.77	2.90	2.85	-2.86	-0.09	-0.65
	UB3LYP*	2.67	2.85	2.80	-2.80	-0.10	-0.56
	UB3LYP**	2.55	2.80	2.74	-2.73	-0.11	-0.46
Transition State	UB3LYP	2.83	2.80	2.77	-3.53	0.09	-0.30
	UB3LYP*	2.75	2.84	2.73	-3.42	0.05	-0.26
	UB3LYP**	2.66	2.79	2.68	-3.30	0.01	-0.22
Mn-peroxide	UB3LYP	2.92	2.88	2.81	-3.77	-0.05	-0.05
	UB3LYP*	2.85	2.83	2.76	-3.73	-0.05	-0.03
	UB3LYP**	2.79	2.78	2.71	-3.68	-0.04	-0.00

Table 3 Spin densities on the Mn ions, and  $O_{(5)}$  and  $O_{(6)}$  sites in the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster of OEC of PSII by the hybrid DFT methods

**Table 4**Spin densities (Q), orbital overlap and diradical character in the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster of OEC of PSII by the hybridDFT methods

Туре	Method	$Q(Mn_{1(d)})$	$T_{HO}(Mn_{1(d)})$	$y (Mn_{1(d)})$	$Q\left(O_{(6)}\right)$	$T_{HO}(O_{(6)})$	y (O <sub>(6)</sub> )
Mn-oxo	UB3LYP	0.77	0.638	0.093	0.65	0.760	0.037
	UB3LYP*	0.67	0.742	0.043	0.56	0.829	0.017
	UB3LYP**	0.55	0.835	0.016	0.46	0.888	0.007
Transition State	UB3LYP	0.83	0.558	0.149	0.30	0.954	0.001
	UB3LYP*	0.75	0.661	0.080	0.26	0.966	0.001
	UB3LYP**	0.66	0.751	0.040	0.22	0.976	0.000
Mn-peroxide	UB3LYP	0.92	0.392	0.321	0.05	0.999	0.000
	UB3LYP*	0.85	0.527	0.175	0.03	1.000	0.000
	UB3LYP**	0.79	0.613	0.109	0.00	1.000	0.000

ン密度  $(Q^2)$  と重なり積分 $T_{HO}$ とは次式 (9)の関係があることが知られている.<sup>27)</sup>

$$Q^2 = 1 - T^2$$
 (9)

従って、 $O_{(6)}$ サイトのスピン密度 $(Q^2)$ からMnオキソ結 合[Mn(V)<sub>1</sub>=O<sub>(6)</sub>]の有効結合次数(T=b)やビラジカル 指数(y)が容易に求められる.表4に計算結果を纏め た. 本来, SP効果が無いとすれば, Mn(V)<sub>1</sub>, Mn(N)<sub>2</sub>,  $Mn(N)_3$ および $Mn(N)_4$ サイトのスピン密度は2,3,3,-3 であると考えられる.従って,表3,4より,図2に示した スピン分極 (spin polarization; SP) 効果による Mn<sub>1(d)</sub>お よびO<sub>(6)</sub>サイトのスピン密度は0.65, -0.65と同定され るので $[Mn(V)_1=O_{(6)}]$ のビラジカル指数 (y) はUB3LYP, UB3LYP\*, UB3LYP\*\*により4,2,1%と計算され, Ca(II) イオンのルイス酸効果の寄与が顕著であると言えよう. 一方, O<sub>(5)</sub>サイトのスピン密度は無視出来る程度なので [Mn(IV)<sub>4</sub>=O<sub>(5)</sub>]結合の(8a)式に示したSP効果は顕著 でないと言えよう. PSIIのOECに存在するCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>ク ラスターは蛋白場に閉じ込められているので、裸のMn オキソ結合とは状況が異なっている.酵素系(OEC)で はQM/MM計算<sup>13,14)</sup>が必須である所以である.

酸素--酸素結合形成の遷移状態(TS)に移行すると、 同サイトのSP効果によるスピン密度はUB3LYP法によ れば0.83、-0.30であり、O<sub>(6</sub>)サイトに存在するはずの 負のスピン密度の絶対値が減少している.表4よりMn (IV)<sub>4</sub>サイトのスピン密度値--3.5であるので--0.5はO<sub>(6</sub>) サイトから移動して来たものと考えられ、SP効果によ

る負のスピン密度の和は-0.8となり妥当な結果となる. 実際、TSに到達すると全体としてのSP効果によるスピ ン密度は0.65から0.83に増大し, Mn<sub>1(d)</sub>サイトの上向ス ピンはその傾向を示している.しかし,O<sub>(6)</sub>サイトの下 向きスピンは減少しMn<sub>4(a)</sub>に非局在化していることが理 解される. このように下向きスピンはCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラス ター内で移動可能(非局在スピン)でありO<sub>60</sub>サイトに 局在していると仮定する局在スピンモデルは破綻してい る. さらに, 生成物のMnペルオキシドになるとMn<sub>1(d)</sub> およびO<sub>(6)</sub>サイトのスピン密度は0.92, -0.05であるの で残りの-0.87はMn(IV)4サイトに移動していることに なる. このように、始原系でMn(N)<sub>1</sub>-O<sub>60</sub>サイトに存在 したスピンペア(↑↓)は生成物のMnペルオキシドでは Mn(W)<sub>1</sub>-Mn(Ⅲ)<sub>4</sub>サイトの局在スピンペア(↑↓) に移行 している. 従って, 酸素--酸素結合 (O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>) 形成過程 でMnイオンの価数はMn(V)<sub>1</sub>-Mn(N)<sub>4</sub>からMn(N)<sub>1</sub>-Mn (Ⅲ)<sub>4</sub>に変化しており、これらのMn サイトはそれぞれ一 電子還元過程を分担している.一方, O<sub>(5)</sub>およびO<sub>(6)</sub>サイ ト間ではスピン密度は遷移状態では減少している状況な ので (8c) 式で表現されるラジカル結合形成とは異なり, 形式的には2電子酸化により共有結合が生成していると 言えよう.従って、PSIIのOECでは (2) 式で表現され る単純な2電子過程のacid-base (AB) 機構や (8) 式で表 現される単純なRC機構<sup>50-54)</sup>とも異なり、光誘起一電子 移動過程を担う為にO<sub>(6)</sub>サイトからMn<sub>4</sub>サイトへのスピ ン非局在化反応と非ラジカル酸素--酸素結合(O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>) 形成過程とが両立する巧妙な機構が成立していることが 判明した.本豊田研究報告でもヘテロ原子の寄与がない 人工系や $CaMn_4O_5$ クラスターでもCa(II)イオンの効果 を考慮しない場合にはスピン相関図を用いてラジカル結 合 (RC)機構を説明して来た.<sup>49)</sup>しかし,天然系のOEC ではP680-Tyr-O・への $CaMn_4O_5$ クラスターからの光誘 起一電子移動と非ラジカル的O-O結合形成の両方が可 能になるように分子軌道が変形するので単純なRC機構 は成立しない.

#### 4.3 酸素--酸素結合形成反応の学理解明

上記の計算結果を理解するために, 前述のPorMn(V) =O<sup>28)</sup>とCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスター系との相違を検討してみよ う. そのためには図9に示すようにCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラス ター系で形成されたMnオキソ結合[Mn(V)<sub>1</sub>=O<sub>(6)</sub>]を中 心にした座標軸に変換してみよう. 図9(A) から明らか なように、His332, Glu189, O(3)およびO(1)から形成され る配位子場がPorMn(V)=OのPor環に相当すると言え る. OECではHis332はGlu329と強い水素結合で連結 されているのでG329はCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスター系のpath I (Asp61-Asp65…) を経由するプロトン移動反応に関与 することがアミノ酸置換実験(mutation)で証明されて いる. 20 Å以上も離れているアミノ酸残基がCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> クラスターを介して連動している事実はPSIIのOECは 分子システムでありその電子状態の解明にはOM/MM 計算<sup>13,14)</sup>が必須である事を示している.一方,O<sub>(6)</sub>サイ トはCa(II)イオンと相互作用しているがMn(IV)-O<sub>(6)</sub>-Ca (II)は直線的構造では無く<sup>36)</sup>折れ曲がっているのでO(5) と反応する場が確保されており、実際にO<sub>(6)</sub>-O<sub>(5)</sub>-Ca(II) サイトは遷移状態では2等辺3角形を形成する形になり 非ラジカル的O(6)-O(5)結合形成に有利な構造をしている



- Fig. 9 (A) Schematic illustration of the ligand coordination structure of the Mn-oxo intermediate in the transition structure (TS) for the oxygen-oxygen (O-O) bond formation in the S<sub>4</sub> state.
  - (B) The ligand coordination structure of the PorMn(V)=O complex for comparison with that of the Mn-oxo intermediate in (A). The structural similarity between (A) and (B) are clear except for the coordinarion of the O<sub>(6)</sub> and O<sub>(5)</sub> atoms to the Ca(II) ion in (A), indicating its crucial role for the stabilization of the non-radical O-O bond formation.

ことが理解される.従って、図3に示したPorMn(V)=O の二量体系における酸素--酸素結合形成に比較すれば  $CaMn_4O_5$ クラスターにおける酸素--酸素結合形成では Ca(II)イオンの寄与が重要であることが理解されよう.

酸素--酸素結合(O<sub>(6</sub>)-O<sub>(5</sub>))形成にラジカル結合(RC) 機構<sup>49)</sup>を適用すれば図10(A) に示したようにMn<sub>1</sub>, O<sub>(6)</sub>,  $O_{(5)}$ ,  $Mn_4$ サイトに上,下,上,下 ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ) スピンが整 列したスピン相関図で理解出来る. SiegbahnはPSIIの OECでもこのRC機構が適用可能であることを強調して いる.<sup>18-20)</sup> しかし、UB3LYP計算結果はPSIIのOECに閉 じ込められている $CaMn_4O_5$ クラスター内では $Mn(W)_4=$ O<sub>(5)</sub>結合のSP効果が小さく、SPしたMn(Ⅳ)<sub>1</sub>=O<sub>(6)</sub>結合 のO<sub>(6)</sub>サイトの下向きスピンも遷移状態ではMn(N)<sub>4</sub>サ イトに非局在化していき、O(6)サイトには寧ろホールが 生成している状態に近くなる.従って、O(6)サイトに生 成したホールとMn(IV)4=O(5)結合のO(5)サイトが非ラジ カル的に結合形成するという図10(B) に示した理論モ デルを支持する結果になっている. このように図1の水 分解反応において形式的に高原子価状態(4445)で表現 される価電子状態を有するS4状態までになるとクラス ター内電荷・スピン移動(非局在化)が可能となり、さ らにO<sub>(6)</sub>およびO<sub>(5)</sub>サイトではCa(II)イオンによる安定 化が寄与することにより単純なRC機構では無くなるこ とが理解されよう.



- Fig. 10 (A) Schematic illustration of the radical-coupling (RC) mechanism for the oxygen-oxygen (O-O) bond formation where the red and blue arrows denote the up and down spins, respectively. LSD means the local singlet diradical (LSD) configuration for the exchange-allowed radical reaction.
  - (B) Schematic illustration of the Ca(II) assisted (CA) nonradical (NR) mechanism for the oxygen-oxygen (O-O) bond formation between the  $O_{(5)}$  site of the  $Mn_4=O_{(5)}$  and the  $O_{(6)}$  site of the  $Mn_1-O_{(1)}$  bond.

UB3LYP計算により得られた電子密度を用いてBS解の自然軌道解析<sup>27)</sup>を実行すると、遷移状態(TS)でのHOMOは図11(A)に示すようにCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターのMn<sub>1</sub>,O<sub>(6)</sub>,O<sub>(5)</sub>,Mn<sub>4</sub>サイトに非局在化しており、その位相から判断してO<sub>(6)</sub>-O<sub>(5)</sub>結合形成はMn(W)<sub>1</sub>=O<sub>(5)</sub>の $d\sigma$ - $p\sigma$ 型閉殻分子軌道(HOMO)とMn(W)<sub>4</sub>=O<sub>(6)</sub>の $d\pi$ -



Fig. 11 (A) Orbital interaction between the  $d\sigma$ - $p\sigma$  type HOMO of the Mn<sub>4(a)</sub>=O<sub>(5)</sub> bond and  $d\pi$ - $p\pi$  type LUMO of the Mn<sub>1(d)</sub>=O<sub>(6)</sub> bond at the transition structure (TS) for the oxygen-oxygen (O-O) bond formation for water oxidation in the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster of OEC of PSII, (B) the resulting bonding HOMO of the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster at TS for water oxidation.

 $p\pi$ 型空分子軌道(LUMO)の軌道相互作用に起因して いることが結論される.一方,BSビラジカル軌道はそ れぞれ $Mn(W)_1$ と $Mn(W)_4$ サイトに主として局在化して おり $Mn(W)_4$ から $Mn(\Pi)_4$ へ, $Mn(V)_1$ から $Mn(W)_1$ への 一電子還元反応に対応していることが理解される.

 $S_4 状態での1 \rightarrow TS \rightarrow 2$ で表現される反応過程での O(5)-O(6)結合形成を定性的に理解するために図12に結合 次数 (Mulliken bond order) の変化を図示した. 図12 (A) より、Mnオキソ錯体 (図8(A) 参照) ではO<sub>(5)</sub>-O<sub>(6</sub>)結 合次数は0.11であり、共有結合は未だ形成されていない ことが理解される. さらに図12より, 遷移状態(図8 (B) 参照) ではO<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>結合次数は0.46に増加し, Mn ペルオキシド中間体(図8(C)参照)では0.89になり, O<sub>(5)</sub>-O<sub>(6)</sub>結合形成は完了していることが理解される. -方, Mn<sub>4</sub>-O<sub>(5)</sub>結合次数はMnオキソ錯体では0.72であり, 共有結合形成が認められるが、遷移状態では0.49に減少 し、Mnペルオキシド中間体では0.16になり、Mn<sub>4</sub>-O<sub>(5)</sub> 結合がO(5)-O(6)結合に移行していることが理解される. この変化は図11に示した軌道相互作用と良く整合して いる. Mn<sub>1</sub>-O<sub>(5)</sub>結合次数はMnオキソ錯体では0.90であ り、二重結合形成が認められるが、遷移状態では0.75に 減少し, Mnペルオキシド中間体では0.58になり, O(6) サイトからMn<sub>1</sub>サイトへの一電子移動(OET)により 二重結合性は消滅し、一重結合に移行していることが理 解される.一方, Mn<sub>3</sub>-O<sub>(5)</sub>結合次数は1→TS→2の反 応過程で0.57, 0.43, 0.40と少し減少するが一重結合性 は維持されることが理解される.以上の結果は1→TS →2反応過程は単純な acid-base (AB) 機構やRC機構 とは異なり二電子過程のO(5)-O(6)結合形成反応とMn1, Mn<sub>4</sub>サイトの一電子還元反応とが両立するCNR-OET機 構を支持していると言えよう.

 $S_4$ 状態の最終段階では前段階で生成したペルオキシド ジアニオンが酸素分子として離脱する必要があるが、こ の二電子酸化過程で $Mn(IV)_3$ から $Mn(III)_3$ へ、 $Mn(IV)_1$ 



Fig. 12 Mulliken bond orders (Mb) of the Mn-oxo intermediste (A), transition structure (TS) (B), and Mn-peroxide (C) intermediate for the water oxidation in the OEC of PSII. The Mb values between the  $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$  sites are 0.11, 0.46 and 0.89, respectively, for A, B and C, indicating the  $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$  bond formation in the  $A \rightarrow B \rightarrow C$  transition. On the other hand, the Mb values for the Mn<sub>4</sub>- $O_{(5)}$  bond are 0.72, 0.49 and 0.16, respectively, for A, B and C, indicating the smooth transfer from the Mn<sub>4</sub>- $O_{(5)}$  bond to the  $O_{(5)}$ - $O_{(6)}$  bond formation process.

から $Mn(III)_1$ への一電子還元反応が連動し最終的には (3343)の価電子状態を保つ $S_0$ 状態が生成される.この ようにP680の光励起一電子電荷移動に連動する酸化・ 還元反応は一電子移動により進行することが理解され る. $Mn(IV)_2$ サイトの変化の価電子状態の変化は無いが  $Ca(II)O_{(1)}O_{(2)}Mn(IV)_2$ のユニットは酸化・還元電位の調 節に重要な役割をしているものと考えられる.

#### 5. Acid-Base機構

2011年に図1に示したS1状態の高分解能XRD構造が 発見<sup>5)</sup>されたので早速発見者の先生方と協同で,XRD構 造を用いて(4444)価電子状態をも持つS<sub>3</sub>状態のBS UB3LYP解を構築し、其の自然軌道 (NO) 解析より、自 然軌道を求めることが出来た.55 LUMOに相当する自 然軌道の広がりからCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターのO<sub>(5)</sub>および O(4)が反応サイトに成りうることが予測され、可能な反 応経路も予測された.豊田研究報告(7)<sup>17)</sup>で反応予測<sup>55)</sup> のその後の発展を考察したが、極最近石北らはMn<sub>4(a)</sub>に 配位しているW1がO<sub>(4)</sub>サイトを求核攻撃する反応経路<sup>56)</sup> (path C) を解明したので、予測した全ての経路に関す る計算結果が出揃ったことになる.然し乍ら,O(5)およ びO(4)が反応サイトである model に共通することである が、水分解反応中にCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターの骨格が壊さ れることになるので、それに違和感を持つ研究者も多い と思われる.

図9に示した $Mn(V)_1=O_{66}$ 結合のビラジカル性がCa (II)イオンの配位により抑えられているとすれば、図13



- Fig. 13 (A) Schematic illustration of the calcium-assisted acid-base (CAB) mechanism for the oxygen-oxygen (O-OH) bond formation where W3 molecule coordinated to the Ca(II) ion undergoes the nucleophilic attack to the  $O_{(6)}$  site of the  $Mn_{1(d)}=O_{(6)}$  bond in the Ca $Mn_4O_5$  cluster of OEC of PSII. The  $O_{(5)}$  site is the proton acceptor (namely base) in this model in stead of a substrate for water oxidation.
  - (B) Schematic illustration of the acid-base (AB) mechanism for the oxygen-oxygen (O-OH) bond formation in the PorMn(V)=O dimer as illustrated in Fig. 3.

に示したようにCa(II)に配位したW3が新しく生成した Mn(V)<sub>1</sub>=O<sub>(6)</sub>結合のO<sub>(6)</sub>サイトを求核攻撃する(2)式に 示したacid-base型のO-OH結合形成反応の可能性が浮 上する. この場合にはO-O結合形成過程でCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>ク ラスターの骨格が壊れることは無くO(5)サイトはプロト ン受容体になる. すでに, Mn<sub>4(a)</sub>サイトにMn(V)<sub>4</sub>=O<sub>(6)</sub>結 合が新しく生成した場合にW3分子が求核攻撃し、O(5) サイトはプロトン受容体になる water-assisted (WA) proton-shuttle (PS) model はすでに2012年に提案<sup>57-59)</sup> しているので、図13のmodelはその展開である.詳細 は豊田研究報告(3)<sup>59)</sup>の図10を参照されたい。残念なが ら,図13のmodelではCa(II)が安定化に寄与している にも関わらず今回使用したQM/MMモデルでは活性化 エネルギーが高く計算されてしまった. しかし, acidbase (CAB) 型のO-OH結合形成反応の場合にはQM/ MMモデルのQM部分を大きく取り蛋白場の効果を十分 に取り込んだ計算が必須であるので早急な結論は禁物で ある. 今後の面白い研究課題である.

#### 6. おわりに

天然光合成系の水分解反応過程(Kokサイクル)の最 終段階(S<sub>4</sub>)における酸素--酸素結合形成機構では遷移 状態におけるCa(II)イオンの役割が重要であることが判 明し、現在までに知られている3d電子系におけるRadical Coupling (RC) 機構とは異なるカルシウム支援非ラジ カル (CNR) 機構が可能であることが結論された. 今 回の計算結果はMnイオンのように3d遷移金属を含む酸 化・還元酵素系でラジカル反応機構を提案している理論 に疑念を抱いている研究者にも納得頂ける結果と思われ る.この計算結果を理解するために、RC機構が可能な PorMn(V)=Oの配位子場とPSのOECのCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラ スターで形成されるMnオキソ[Mn(V)=O]結合の配位 場を図9に示し、Ca(II)イオンが非ラジカル的O(6)-O(5) 結合形成を支援する機構を解明した. さらに, O(6)-O(5) 結合形成を電子レベルで理解するためにHOMO-LUMO 軌道相互作用を図11に、結合次数の変化を図12に示し た.

今回のHDFT計算で局在スピンの生成のみを仮定し、 spin Hamiltonian(Heisenberg)modelを構成しスピン 相関図(spin correlation diagram)を描くことによりラ ジカル反応機構を予測する手法はヘテロ(hetero)原子 を含まない3d電子系人工光合成錯体を触媒による水分 解反応機構の定性的理解に適用できるが、Ca(II)などの ヘテロ(hetero)原子を含む3d電子系では破綻する可能 性があることが解った.理論的にはHeisenberg model ではなく電子の移動項(transfer integral :  $t(\beta)$ )を露に 含む $t(\beta)$ -JモデルやHuckel( $\alpha, \beta$ )-Hubbard(U)-Hunt(K) (HHH)を使用する手法の必要性を示している.このよ うに研究報告(7)で紹介したように、 $S_4$ 状態の電子構造と反応性は高ホールドープの強相関電子系の物性発現理論<sup>38)</sup>との類似性が認められる.

表3に示すHartree-Fock (HF) 成分を20%含むUB3LYP 法では図7に示した酸素--酸素結合反応の活性化エネル ギーは7 kcal/molと計算され,10%含むUB3LYP\*\*法 では11 kal/molとなる.この結果は遷移状態ではラジカ ル性が消えているのでHF成分の変動による効果が少な いが,始原系のMnオキソ中間体ではビラジカル性があ るので,HF成分の少ない手法の方が相対的に安定化さ れる結果活性化エネルギーは上昇することを示してい る.従って,活性化エネルギーの定量的議論にはHDFT 法を超えていく計算法 (beyond DFT)の適用が必要であ り,今後の問題である.しかし,O<sub>(6)</sub>-O<sub>(5)</sub>結合形成機構 の本質はHDFTレベルの計算で解明されたと言えよう.

#### 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、PSII のOECに存在する $CaMn_4O_5$ クラスターを触媒とする水 分解反応の学理解明は大変困難な課題であり今回の $S_4$ 状態の酸素—酸素結合形成に関する小生らの理論的解析結 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

- V. K. Yachandra, K. Sauer and M. P. Klein, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2927.
- 2) W. Ruttinger and G. C. Dismukes, Chem. Rev., 97 (1997) 1.
- 3) J. P. McEvoy and Q. W. Brudvig, *Chem. Rev.*, **106** (2006) 4455.
- 4) S. Mukhopadhyay, S. K. Manda, S. Bhadurl and W. H. Armstrong, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3981.
- Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, 473 (2011) 55.
- 6) 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.
- J. Yano, J. Kern, K.-D. Irrgang, M. J. Latimer, U. Bergmann, P. Glatzel, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, K. Sauer, J. Messinger, A. Zouni and V. K. Yachandra, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102** (2005) 12047.
- 8) P. Joliot, Biochem. Biophys. Acta, 102 (1965) 116.
- B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Photo*biol., **11** (1970) 457.
- 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.
- M. Amin, A. Badawi and S. S. Obayya, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 36492.

 A. Tanaka, Y. Fukushima and N. Kamiya, J. Am. Chem. Soc., 139 (2017) 1718.

141

- 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.
- M. Shoji, H. Isobe, T. Nakajima, Y. Shigeta, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Faraday Discussions*, 198 (2017) 83.
- 15) K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, T. Kawakami, S. Yamada, M. Katouda and T. Nakajima, *Mol. Phys.*, **116** (2018) 717.
- 16) M. Shoji, H. Isobe, A. Tanaka, Y. Fukushima, K. Kawakami, Y. Umena, N. Kamiya, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *ChemPhotoChem*, 2 (2018) 257.
- 17) 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寛, 山中秀介, 川上貴資, 中 嶋隆人, 豊田研究報告書, 70 (2017) 85.
- 18) P. E. M. Siegbahn, Eur. J. Chem., 14 (2008) 8290.
- P. E. M. Siegbahn, J. Photochem. Photobiol., 104 (2011) 110.
- 20) P. E. M. Siegbahn, ChemPhysChem, 12 (2011) 3274.
- K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron*, 26 (2007) 2216.
- 22) J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo and B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1981) 2884.
- 23) J. T. Groves, J. Inorg. Biochem., 100 (2006) 434.
- K. Yamaguchi, *Ryousikagaku Saizennsenn* (S. Aono *et al*, Kagaku Dojin, 1985) pp.19-29.
- 25) K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, *Appl. Quant. Chem.* (V. H. Smith *et al.* Eds, Reidel, The Netherlands, 1986) pp.155-184.
- 26) K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 33 (1975) 330.
- 27) K. Yamaguchi, *Instability in Chemical Bonds*, in Self-Consistent Field, Theory and Applications (R. Carbo and M. Klobukowski, Eds., Elsevier, 1990), pp.727-823.
- 28) K. Koizumi, M. Shoji, Y. Nishihara, Y. Maruno, Y. Kitagawa, T. Soda, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **100** (2004) 943.
- 29) Y. Naruta, M. Sasayama and K. Ichihara, J. Mol. Catal. A., 117 (1997) 115.
- T. Wada, K. Tsuge and K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 112 (2000) 1539.
- K. Tanaka, H. Isobe, S. Yamanaka and K. Yamaguchi, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109** (2012) 15600.
- 32) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, K. Tanaka and N. Ueyama, *Int. J. Quant. Chem.*, **112** (2012) 3849.
- 33) H. Isobe, K. Tanaka, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, **53** (2016) 3973.
- 34) H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 34.

- 35) 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.
- 36) S. Fukuzumi, Y. Moromoto, H. Kotani, P. Naunov, Y.-M. Lee and W. Nam, *Nature Chem.*, 2 (2010) 756.
- 37) H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 371.
- 38) Y. Tokura, Rep. Prog. Phys., 69 (2006) 797.
- 39) 山口 兆,他 編「物性量子化学入門」(講談社サイエン ティフィク,2004年).
- 40) 山口 兆・榊 茂好・増田秀樹 編「金属錯体の量子・計 算化学」(三共出版, 2014年).
- 41) W. M. Ames, D. A. Pantazis, V. Krewald, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz and F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 19743.
- L. Rapatskiy, N. Cox, A. Savissky, W. M. Ames, J. Sander, R. Rogner, A. Boussac, F. Neese, J. Messinger and W. Lubitz, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 19743.
- 43) N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac and W. Lubitz, *Science*, 345 (2014) 804.
- 44) M. Suga, F. Akita, M. Sugahara, M. Kubo, Y. Nakajima, T. Nakane, K. Yamashita, Y. Umena, M. Nakabayashi, T. Yamane, T. Nakano, M. Suzuki, T. Masuda, S. Inoue, T. Kimura, T. Nomura, S. Yonekura, L. J. Yu, T. Sakamoto, T. Motomura, J. H. Chen, Y. Kato, T. Noguchi, K. Tono, Y. Joti, T. Kameshima, T. Hatsui, E. Nango, R. Tanaka, H. Naitow, Y. Matsuura, A. Yamashita, M. Yamamoto, O. Nureki, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Iwata and J. R. Shen, *Nature*, **543** (2017) 131.
- 45) N. J. Beal, T. A. Corry and P. J. O'Malley, J. Phys. Chem. B., 122 (2018) 1394.
- 46) S. C. Jensen, K. M. Davis, B. Sullivan, D. A. Hartzler, G. T. Seidler, D. M. Casa, E. Kasman, H. E. Colmer, A. A. Massie, T. A. Jackson and Y. Pushkar, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8 (2017) 2584.

- 47) K. M. Davis, M. C. Palenik, L. Yan, P. F. Smith, G. T. Seidler, G. C. Dismukes and Y. N. Pushkar, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 3326.
- 48) M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **698** (2018) 138.
- 49) K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Nishihara, K. Koizumi, S. Yamada, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka and M. Okumura, *Int. J. Quant. Chem.*, **110** (2010) 3101.
- M. H. V. Huynth and T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 5004.
- C. S. Mullins and V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 416.
- 52) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocinio, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton and T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1954.
- 53) X. Sala, S. Maji, R. Bofill, J. Garcia-Anton, L. Escriche and A. LLobet, *Acc. Chem. Res.*, **47** (2014) 504.
- 54) L. Duan, L. Wang, F. Li, F. Li and L. Sun, Acc. Chem. Res., 48 (2015) 2084.
- 55) 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.
- K. Kawashima, T. Takaoka, H. Kimura, K. Saito and H. Ishikita, *Nature Commun.*, DOI: 10.1038/s41467-018-03545-w.
- H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, S. Kuramitsu and K. Yamaguchi, *Polyhedron*, 24 (2005) 2767.
- 58) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 13727.
- 59) 山口 兆, 斉藤 徹, 磯辺 寛, 山中秀介, 豊田研究報 告, 64 (2017) 37.

# 機械学習を組み合せた有機半導体薄膜における ドーピング効果のハイスループット探索

丸 山 伸 伍\*

High-throughput screening of doping effect of organic semiconductor thin films using machine learning

Shingo MARUYAMA\*

Doping is a fundamental technique to control semiconductor property in inorganic semiconductors. While it has been also useful in organic semiconductors, the doping efficiency is generally quite low compared with the inorganics due to the low permittivity. For the effective doping, it is important to enhance the uniform distribution of dopants with minimizing the aggregation/crystallization of them. In this study, we demonstrate that the combination of combinatorial synthesis and characterization with a machine learning approach would be a powerful tool for the screening of the doping effect in organic thin films.

#### 1. 緒言

ドーピングは無機半導体材料において半導体物性を制御する手法として確立した手法である. 有機半導体材料におい てもドーピングは有効であるが,有機半導体の低誘電率による高い励起子束縛エネルギー等のためドーピング効率が無 機材料に比べて低く[1],多量ドープすると結晶性/特性等が悪化する[2]だけでなくドーパントの凝集などが生じるためド ーピング効率がより悪化するという問題がある.また,これまで限られたドーパントや母材料,応用先でのみ研究されて きており,ドーパントの分散性に大きく寄与すると考えられる濃度・温度等の作製条件も含めた系統的な研究は少ない. そこで本研究では,有機半導体への高効率ドーピングを実現するための指針の確立を最終目的とし,それに向けてドーパ ント分子の凝集(相分離)抑制のための作製条件探索を,薄膜コンビナトリアル技術[3]と SPring-8 の高輝度 X 線を利用 した X 線マイクロビーム斜入射 X 線回折(GI-WAXS)測定による評価により網羅的に探索した.さらに,機械学習手法 の一つであるベイズ最適化を利用することで,より高効率な条件の最適化を試みた.

#### 2. 実験方法

図1にコンビナトリアルライブラリの作製要素技術について示す.可動マスクを用いた組成傾斜法は,一定速度で蒸着 中にマスクを移動させて,膜厚傾斜を作る操作を繰り返すことで,分子レベルの交互堆積により連続的に組成を傾斜させ る方法である.温度傾斜法は,基板ホルダの片端をヒータで加熱し,もう一端を水冷することで図に示すようなほぼ線形

の温度傾斜を基板上に設ける方法である. これらの手法はこれまで 無機薄膜で開発されてきたが有機薄膜に適用した例は少なかった. 本研究ではこの技術を用い,母物質として,大気安定な p型有機半 導体 dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) を,n型ドー パントとして 8-Hydroxyquinolinolato-lithium (Liq)を用い(図 2(a)の分 子構造に示した),ドーピング濃度と成膜温度依存性の2つのパラメ ータを1枚の基板上で同時かつ連続的に変化させた2次元コンビナ トリアルライブラリ(図 2(b))を作製した. 基板には SiO<sub>2</sub>(200 nm)/Si(100)基板を用い,赤外レーザ蒸着法[4]によりこれらの材料の 真空蒸着を行った.この試料に対し,SPring-8 BL46XU において,X 線マイクロビーム(3 µm×20 µm)を用いてGI-WAXS マッピングを 行った.



図1. 可動マスクを用いた組成傾斜作製と温度傾斜ホルダ

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻

<sup>2018</sup>年3月6日 受理 \*豊田理研スカラー

X線マイクロビームを用いることで基板の全反射条件である入射角 0.12 度においても、試料上でのビームのフットプリントを長手方向で約 1.4 mm 程度に抑えることができ、従来はサンプル全面にビームが照射されていたため難しかった面内マッピング測定が可能となった.

#### 3. ドープ濃度/成膜温度依存性の GI-WAXS マッピングとベイズ最適化による効率的な測定

図 2(c)に DNTT-25mol%Liq 組成で成膜温度 30℃における GI-WAXS パターンを示す. DNTT のスポットが面外・面内方 向に多数確認されるとともに、面直方向に Lig のピークが見られた. これらのパターンから DNTT と Lig は配向してお り、Lig 分子が結晶化していることが分かる. この Lig の結晶化は高濃度ドーピングによってドーパントそのものが凝集 してしまう問題を明白に示している.図2(d)に、図2(b)のコンビナトリアルライブラリについて、図2(c)に示したDNTT の面内を含むピーク1と面外方向のピーク2,及びLiq由来の面外ピーク強度を,成膜基板温度とLiq濃度のふたつのパ ラメータの関数としてマッピングした結果を示す.DNTT のピーク1は, Liq 濃度が低く, 成膜温度が 70℃程度でスポッ ト強度が最も強くなった(点線). さらにこの点でピーク形状は最もシャープであったことから DNTT の結晶化が最も進 行していると考えられる.一方、面外方向のピーク2は、面直方向から少し傾いた結晶からの回折を見ていることから、 面直方向の揺らぎの増大(すなわち結晶性の低下)に伴って強度が増す.結果はLiqの濃度増加と共に強度が増大する傾 向で、このピーク2からもLig 濃度の増加と共に結晶性が低下している様子が分かる.また、Ligのピーク強度はドープ 濃度が 15%程度からピークが現れ,20~30%程度で最大となってより高い濃度では減衰した.これは DNTT ピーク1と 同じく、高濃度で結晶化が進むと面直方向の揺らぎが小さくなり、この位置には回折が観測されなくなるためと考えられ る.次に,機械学習による測定の最適化について述べる.今回のマッピング測定は温度方向に7点,組成方向に65点の 計 455 点を測定しており約 1.5 時間を要する. 大型放射光施設はビームタイムが限られており, その時間内で効率よく多 数のサンプルの測定を行いたい. そこで, あるピーク強度を最大化するような条件を効率よく見つける手法の一つとして ベイズ最適化を試みた.ベイズ最適化はガウス過程による目的関数の推定手法であり、入力と出力が逐次与えられるブラ ックボックス関数の事後分布を考え、最も効果的と予測される探索点を逐次的に評価をすることができ、古くから地球統 計学などで使われている[5]. 図 2(e)はこの手法を用いて(d)の DNTT ピーク1の強度を目的関数として最大化するための,

探索点(測定点)を逐次更新 (20→50→70点)した様子であ る.結果として,点線で示した 強度の最大点を発見し周辺を 集中的に探索するまでに要し た測定点数は今回の全面マッ ピングの1/6以下であった.ま た,強度分布に従って探索点が 等高線のように分布している ことからも効率的な探索がな されていることが分かる.



### 4. まとめ

有機薄膜におけるドーピン グ効果の高効率な探索におい

図2. (a) 今回用いた分子, (b) サンプル模式図, (c) DNTT-25mol%Liq 組成・成膜温度 30℃における GI-WAXS パターン (d) (b)のライブラリにおける DNTT 及び Liq のピーク強度マップ, (e) ベイズ最適化プ ロセスにおける探索データ点の遷移 (赤点).

て、コンビナトリアルライブラリと放射光分析に加えて、機械学習手法を組み合わせる本手法の有用性が示された.また、 ここでは詳細は述べないが、本研究における成膜温度依存性を調べる過程で、ペリレン誘導体分子の薄膜において、高温 成膜時にグレインサイズが数 100 µm を超える巨大なグレイン成長が見出された.通常の蒸着手法による低分子有機半導 体薄膜では、最大でも数 10 µm 程度であることから、何らかの特異な拡散や成長モードが存在すると考えられる.現在、 成長メカニズムの解明とデバイス化を目指して研究を進めているが、このような"偶然の発見"はコンビナトリアルライ ブラリによる広範囲な網羅的探索の有用性を強く示すものであると考えており、今後、本研究でデモンストレーションさ れたような機械学習との組み合わせによって、ますます"偶然との出会い"が加速されることが期待できる.

#### REFERENCE

- (1) Shinmura et al., Appl. Phys. Exp. 7, 071601 (2014).
- (2) Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 2337–2341 (2013).
- (3) Koinuma et al., Nat. Mater. 3, 429 (2004).
- (4) Yaginuma et al., Appl. Phys. Exp. 1, 015005 (2008).
- (5) Cressie, N. Statistics for Spatial Data. Wiley (1993).

# siRNA 創薬の細胞内デリバリーイメージングを 指向した RNA 結合性蛍光プローブの開発

佐藤雄介\*

### Design of RNA-binding fluorescent probes for the analysis of delivery process of siRNAs

## Yusuke SATO\*

Carrier-mediated delivery of small interfering RNAs (siRNAs) into the living cells is important for the implementation of siRNA-based therapeutics to silence target genes through RNA interference. Here, siRNA overhang-selective fluorescent probes with strong affinity were designed based on the conjugation of cationic oligopeptides to peptide nucleic acid scaffolds. The use of the probes as affinity-labeling agents for siRNAs facilitates the fluorescence imaging analysis of siRNA delivery process, where the live cell imaging for analyzing 20 nM siRNA that was considered to show the minimal off-target effects was achieved.

# 1. 緒言

RNA 干渉機構により遺伝子発現を抑制する small interfering RNA(siRNA)はガンなど難治性疾患に対する遺伝子治療薬として 期待されているが, siRNA を標的細胞に効果的かつ安全に運ぶた めのキャリア分子(デリバリー技術)の開発が医薬応用に向けた 大きな障害となっている.現在, siRNA の細胞内デリバリー過程 解析法として蛍光ラベル化 siRNA を用いたアプローチが広く用い られている.しかし、蛍光ラベル化により siRNA が生来有する遺 伝子発現制御活性や細胞内動態(局在性・タンパク質との相互作 用)を損なうリスクが高く、分析技術として致命的な問題点を抱 えている.これに対して、我々は siRNA 選択的結合する蛍光プロ ーブを開発し、これを用いた siRNA 細胞内デリバリー解析法を提 案している.本手法では, siRNA 構造特有の 3'末端オーバーハン グ構造を識別する蛍光プローブ (PyAATO) を siRNA のアフィニ ティラベル化試薬として用いる. これまでに 200 nM siRNA がポ リマーや脂質をベースとしたキャリア分子による生細胞内にデリ バリーされる過程を可視化(イメージング)しうることを見出し



図 1. siRNA 結合性蛍光プローブを用いた 細胞内デリバリーイメージング解析

ている(図1).<sup>(1)</sup>一方,比較的高濃度のsiRNAを用いた場合,非特異的に遺伝子発現を抑制する効果(オフターゲット効果)がしばしば見られる.<sup>(2)</sup>したがって,siRNA 医薬の開発研究においてはオフターゲット効果を回避しうる 20nM 以下の siRNA を解析しうる分析技術が重要となっている.本研究では,低濃度 siRNA を解析しうる高親和性蛍光プローブの開発を目的として,PyAATO にカチオン性オリゴペプチドを 導入したプローブ群を新たに合成,設計し,その siRNA 検出能および細胞内デリバリー過程解析へと適用 した.

### 2. カチオン性オリゴペプチドを導入した蛍光プローブの開発

PyAATO はペプチド核酸(PNA)のN 末端にピレン,C 末端にチアゾールオレンジ(TO)を連結した構造を有 しており,PNA 部位と siRNA オーバーハング塩基との Watson-Crick 塩基対形成を介して siRNA オーバー ハング構造を選択的に認識することができる.この結合に伴い,TO 部位がオーバーハング近傍のRNA 二 重鎖領域にインターカレーションすることで,明瞭な light-up 応答を示す.本研究では,RNA 二重鎖と静

2018年2月28日受理

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー

東北大学大学院理学研究科化学専攻

電相互作用により結合しうるカチオン性オリゴペプチド(3)を導入す ることで siRNA オーバーハング構造に対する結合力の強化を試みた. 具体的にはオリゴリシンを PyAATO の C 末端に導入したプローブ (PyAATO-(Lys)<sub>n</sub>)を合成した.合成したプローブ群とホタルルシフェ ラーゼ GL2 遺伝子を抑制しうる siRNA(siGL2, オーバーハング塩基 = dTdT)との相互作用を蛍光分光法により評価したところ,合成した プローブはいずれも siGL2 配列の dTdT オーバーハング塩基を選択的 に認識し,light-up 応答を示すことが分かった.オーバーハング構造 に対する結合力を蛍光滴定実験により評価したところ,結合力はプ ローブのリシン残基数が多くなるにつれて顕著に大きくなることを 見出した.リシン残基を6個含むプローブ(PyAATO-(Lys)<sub>6</sub>)の解離定



図 2.siRNA オーバーハング構造に 対する結合力の算出

数 K<sub>d</sub>は 0.15 μM と算出され,この値はリシンを持たない PyAATO (K<sub>d</sub> = 5.9 μM)と比較して 39 倍小さいも のであった(図 2).したがって,リシン残基から成るオリゴペプチドの導入は siRNA オーバーハング構造 に対する結合力を効果的に強化することが分かった.さらに,結合反応の熱力学的解析から,PyAATO-(Lys)<sub>6</sub> では電解質効果が極めて有利に働いており,その結果 PyAATO よりも強い結合力の発現をもたらしている ことが分かった.ここで観測されたエネルギー的に有利な電解質効果はリシン残基が RNA 二重鎖領域のリ ン酸基と効果的に静電相互作用を起こしていることに起因すると考えられる.

# 3. 低濃度 siRNA の細胞内デリバリー過程イメージング解析

結合力を改良した PyAATO-(Lys)<sub>6</sub>を用いてキャリア(ポリマー)を介した低濃度 siRNA の細胞内デリバリ ー過程解析へと適用した.ここではオフターゲット効果回避の目安となる 20 nM の siGL2 解析を試みた. その結果,細胞質において PyAATO-(Lys)<sub>6</sub> 由来の蛍光シグナルが輝点状に観測された.これはキャリアに 内包された siGL2/ PyAATO-(Lys)<sub>6</sub> 複合体に起因するものと考えることができ,エンドサイトーシス機構に より細胞内導入された siGL2 の検出が可能であることを示唆している.一方で,結合力の小さい PyAATO を用いた場合では,このような輝点シグナルは観測されなかったことから, PyAATO-(Lys)<sub>6</sub>が 20 nM siRNA に対しても効果的にアフィニティラベル化することが可能であり,これにより細胞内デリバリー過程をイ メージング解析を実現できたものと考えられる.

#### 4. おわりに

本研究では、siRNA オーバーハング構造選択性蛍光プローブの結合力を強化した新規プローブを設計、 合成し、これによりオフターゲット効果を回避しうる低濃度 siRNA の細胞内デリバリー過程イメージング 解析に成功した.本研究は siRNA 医薬開発研究において有用な分析技術になるものと期待できる.

#### REFERENCES

- (1) Sato, T.; Sato, Y.; Iwai, K.; Kuge, S.; Nishizawa, S.; Teramae, N. "Synthetic fluorescent probes capable of selective recognition of 3'-overhanging nucleotides for siRNA delivery imaging", *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 1421.
- (2) Semizarov, D.; Frost, L.; Sarthy, A.; Kroeger, P.; Halbert, D. N., Fesik, S. W. "Specificity of short interfering RNA determined through gene expression signatures", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100, 6347.
- (3) Maeda, Y.; Iwata, R.; Wada, T. "Synthesis and properties of cationic oligopeptides with different side chain lengths that bind to RNA duplexes", *Bioorg. Med. Chem.*, 2013, 21, 1717.

# 木質バイオマス有効利用へ向けた 植物細胞壁改変技術の開発

楢本悟史\*

#### Development of plant cell wall modification techniques for woody biomass

## Satoshi NARAMOTO\*

Our economical activity is mainly based on fossil fuels, which leads to shortage of future fuels and also global warming due to the release of massive amount of carbon dioxide into surrounding environment. To prevent these, development of alternative fuels are expected. Plants fix carbon dioxide from atmosphere through photosynthesis and significant amount of fixed carbon accumulate as polysaccharide in plant cell wall, which potentially play important roles to prevent above mentioned social problems. Here I tried to develop techniques to establish plant cell walls that are suitable for use of biofuels and biomaterials. We focused on the major cell wall component cellulose that consists of linear chain of  $\beta$ 1-4 linked glucose. First, I express genetically modified cellulose synthase complex (CESA) that possess phosphorylation or non-phosphorylation mimic mutation and tested their crystallinity. I also analyzed the saccharification efficiency of plant cell walls that express mutated CESA. I found that specific mutations lead to reduce the crystallinity of cellulose and also accelerate the saccharification efficiency of cell wall, both of which are desirable nature for producing biofuels. Beside these, I also screen protein kinase that phosphorylate CESA. By using the transcriptomics data of genes that express during secondary cell wall development, I found that expression of 9 protein kinase are highly upregulated. I performed subcellular localization of these protein kinases and found that 3 protein kinases localized to microtubules, where CESA exists. I am now performing biochemical assay to clarify whether these protein kinase act on CESA or not. My analysis suggested that crystallinity as well as saccharification efficiency of cell wall can be manipulated by phosphorylation rate of CESA. I also found the candidate protein kinase that phosphorylate CESA. These analyses may provide the way for modifying plant cell walls as desirable biomass.

### 1. 序

近年、将来的な化石燃料の枯渇化や地球環境への懸念から,再生可能な生物資源として植物細胞壁が注目されている。 特に、二次細胞壁は陸上最大のバイオマスであり、地球上の有機炭素の約50%をも占めることから、バイオマス燃料やセ ルロースナノファイバー等の素材産業の主原料として期待されている。そこで本研究では,植物の二次細胞壁を産業・工 業に利用しやすいよう改変する技術の開発を目指す。具体的には、バイオエネルギーやバイオ材料を生産する際には、糖 が主な原料となることから、セルロース多糖を単糖に分解しやすくなるよう、二次細胞壁を改変する手法を開発する。ま た、セルロースナノファイバーは、様々なバイオプロダクトの複合材料の原料として期待されていることから、細胞壁か らセルロースナノファイバーを抽出しやすくする細胞壁改変技術の開発に向けた解析を行う。さらには、セルロースナノ ファイバーの太さ、長さ、複合材料の強度等の物性に強く影響を与えることから、セルロースナノファイバーの長さ、太 さを改変し、セルロースを高品質化する基盤技術の開発を目指す。

#### 2. リン酸化部位改変型 CESA 発現植物体のバイオマス形質の評価

リン酸化は、タンパク質の機能制御を担う重要な翻訳後修飾のひとつであり、リン酸化部位となるアミノ酸残基に変異を 挿入することにより、疑似的に恒常的リン酸化状態・非リン酸化状態を模倣した実験をすることができる。セルロース合 成酵素(CESA)は、細胞壁の主成分であるセルロースの合成を担う最重要分子であるが、特定アミノ酸部位がリン酸化され ることが近年見出されており、リン酸化により活性が調整される可能性が考えられる。

2018年3月13日受理

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー

東北大学大学院生命科学研究科分子生命科学専攻

そこで、CESA のリン酸化予想部位であるセリン残基を疑 (Uリン酸化型であるグルタミン酸に置換したコンストラ クト(以下、CESA-SE)、および、疑似非リン酸化型である アラニンに置換したコンストラクト(以下、CESA-SA)を作 成し、それらをモデル植物であるシロイヌナズナに形質 転換し、その表現型観察を行った。cesa ノックアウト変 異体に形質転換し、その表現型を観察したところ、CESA-



図1. リン酸化部位改変 CESA 発現体植物の確立

SE, -SA および無改変の CESA(以下 CESA-WT)を導入した形質転換体はいずれもノックアウト変異体の表現型を抑制し、 野生型と類似した表現型を示した(図 1)。以上の結果から CESA は、リン酸化の有無に関わらずセルロース合成活性を持 つことが示唆された。

IRX3 のリン酸化機能のさらなる理解を目的に、上述の CESA-SE、-SA、-WT 形質転換 cesa 変異体を用いて、それらの細胞壁の表現型解析を行った。細胞壁成分のキシラン、ヘミセルロースの含量、さらにはリグニン含量を解析したところ、 各形質転換体間において同様の量が存在することが明らかになった。以上の結果より、CESA のリン酸化は細胞壁の組成 自体には大きな影響を与えないことが明らかになった。

一方、CESA-SA, SE, WT 各形質転換体の花茎より木部細胞を単離し、セルロースの性質の解析を行った。その結果、 CESA-SE 形質転換体の木部では、CESA-SA, -WT 形質転換体と比べてセルロースの結晶化度あるいはセルロース含量が増加 することが示唆された。つづいて、セルラーゼ感受性を解析したところ、CESA-SE 形質転換体では、CESA-SA, -WT 形質転 換体と比較して遊離グルコース量増加が見られた。以上の結果より、CESA のリン酸化度合いの制御により、バイオマス 形質の異なる細胞壁を人為的に作成することが可能であることが示唆された。

#### 3. CESA7 を基質とするリン酸化酵素の探索

CESA のリン酸化状態を人為的に制御するには、CESA を基質とするリン酸化酵素の同定は非常に重要である。リン酸化酵素の同定へ向けた第一歩として、 まず、木部分化過程において遺伝子発現が上昇するシロイヌナズナのリン酸 化酵素の探索をおこなった。その結果、9種のリン酸化酵素が存在すること が明らかになった。セルロース合成酵素は細胞膜および表層微小管上に局在 することが知られている。そこで、これら全てについて細胞内局在解析を行 い、表層微小管あるいは細胞膜に局在するリン酸化酵素の探索を行った。そ の結果、3種のリン酸化酵素を見出すことに成功した(図2)。現在、これらを 有力候補と考え、CESA を実際にリン酸化することの有無を生化学的に解析を 行っている。



#### 4. まとめ

以上の結果から、二次細胞壁のセルロース合成に関わる CESA のリン酸化 は、二次細胞壁におけるセルロース含量、もしくはセルロースの結晶化度に

の細胞内局在解析

影響を与えることが明らかになった。さらには、CESAを実際にリン酸化するリン酸化酵素として、シロイヌナズナゲノム中に3種の候補を見出すことに成功した。本研究により、セルロース合成酵素のリン酸化制御により、バイオマス形質の異なる細胞壁を人為的に誘導できることが明らかになったことから、本研究は、将来的な、バイオマス植物の細胞壁改変へ向けた基盤技術の礎になりうるといえるだろう。

#### REFERENCES

- Hill, J.L., Jr., Hammudi, M.B., and Tien, M. (2014). The Arabidopsis Cellulose Synthase Complex: A Proposed Hexamer of CESA Trimers in an Equimolar Stoichiometry. The Plant cell.
- (2) Taylor, N.G. (2007). Identification of cellulose synthase AtCesA7 (IRX3) in vivo phosphorylation sites--a potential role in regulating protein degradation. Plant molecular biology 64, 161-171.

# MEMS2軸力センサを用いた微小液滴の滑りにおける 接触面の力分布の計測

# NGUYEN THANH VINH\*

### Measurement of force distribution on the contact area of sliding droplets using a MEMS-based 2 axis force sensor

# NGUYEN Thanh Vinh\*

We report on direct measurements of the normal and shear forces acting on the contact area of a droplet sliding on a rigid surface using a MEMS-based force sensor which are fabricated on the surface. The normal and shear forces acting on the micropillar of the sensor are calculated from the fractional resistance changes of the piezoresistors formed at the roots of the silicon structure underneath the micropillar. From the experiment results, it is shown that the normal force inside the droplet is inversely proportional to the droplet size, which is a result of the increase of Laplace pressure as the droplet becomes smaller. On the other hand, the maximum normal force and shear force acting at the receding edge of the droplet are independent of the droplet volume, which indicates that the interaction at the receding edge is local and is determined by the liquid properties (surface tension) and substrate physicochemical properties such as roughness and wettability.

#### 1. 研究背景

固体表面上での微小な液滴の滑りは、例えば木の葉を滑り落 ちる雨滴等,自然界でよく観察される現象である.この微小な液 滴の滑りのメカニズムは、流体の摩擦低減や撥水性表面の実現 等の工学的応用においても、重要な課題として近年研究されて いる.斜面を滑り落ちる液滴は、液滴の重力と液滴の接触面に働 く圧力及びせん断力によって、その運動が形成される.したがっ て、液滴の滑りメカニズムを解明するためには、液滴の地面から 受ける力分布を明らかすることが重要となる.液滴の滑りに関 する従来研究においては、主に高速度カメラを利用した観察に より、液滴の滑り速度、加速度などが推定されてきた<sup>(1-3)</sup>.しか し、これらの研究手法はいずれでも間接的なものであり、液滴と 固体表面との力を直接的に評価することが不可能であった.特 に、液滴の接触面内部を可視化することが困難であるため、その 領域における液滴と固体表面との力が不明であった.

本研究では、固体平面に MEMS2 軸力センサを形成することで、固体平面上の液滴の滑りにおける液滴の接触面の圧力とせん断力の直接計測を実現する (図 1. (a)).提案するセンサはマ



図 1.(a) 本研究の概念図 (b)試作したセンサ (c) 計測原理

イクロサイズのピラーとそれを支えるシリコン構造から構成される(図 1.(b)). 試作したセンサのマイクロピラーのサ イズと間隔はそれぞれ 30 µm と 100µm であった. ピラーの表面に働く垂直方向とせん断方向の力がシリコン構造に形成 された 2 つのピエゾ抵抗の抵抗変化率から計測される(図 1.(c)).

#### 2. 実験

製作したセンサにセンサのマイクロピラーと垂直方向及びせん断方向の力を加え,センサの応答特性を評価した.キャ

2018年3月9日 受理 \*豊田理研スカラー 東京大学IRT研究機構
リブレーション結果からセンサの垂直とせん断方向の力に対 する分解能はそれぞれ 0.03 µN と 0.06 µN と計算された.

次に試作したセンサを用いて微小液滴の滑りにおける液滴 の接触面に働く垂直方向及びせん断力方向の力の直接計測を 行った.実験の手順として,最初にステージを水平にし,セン サから数 mm 離れた位置に水滴を滴下する.その後,一定の回 転速度(~1 degree/sec)でステージの傾き角度を上げ,液滴がセン サの上を滑り落ちるようにする.その時,センサの抵抗変化率 の計測と同時に高速度カメラを用いて液滴の滑り様子を観察 した.また,液滴の体積を2μl~50μの範囲に変化させ,液滴 のサイズの影響を調べた.

体積が 3 µL 及び 15 µL の水滴を用いた計測結果を図 2 に示 す. 実験結果から、液滴の接触面の内部において、ピラーが垂 直方向に押されることが分かった.また、この領域においてせ ん断方向の力がほぼゼロとなった. それに対して、センサが液 滴の後縁に接触したとき, センサが垂直方向に関して上に引っ 張られ、そしてせん断方向に関して液滴の滑り方向に引っ張ら れることが分かった.この結果から、液滴と斜面との摩擦がほ とんど後縁に集中することが明らかになった. 液滴の体積を変 えた際の上記の3つの力について評価した.図3に示すように, 液滴のサイズが大きくなると液滴の接触面内部における垂直 方向の力は小さくなることがわかった. これの原因は液滴の内 部の圧力(Laplace pressure)が液滴の半径と反比例するためであ る. それに対して、液滴の後縁における力の最大値は液滴の体 積に依存しない傾向を示した. すなわち, 液滴の後縁における インタラクションは液体と基板との局所的な現象であるため, 液滴のサイズに依存しないことが分かった. これらの結果か ら、液滴の滑りにおいて接触面の後縁における力の評価が重要 であることが示された.

### 4. 結言

本研究では、マイクロピラーアレイ上の液滴の滑りにおける ピラーの表面に働く垂直とせん断方向の力を同時に計測でき る MEMS 2 軸力センサの設計・製作と評価を行った.提案した センサはサイズが数十 µm であり、また 0.1 µN 以下の分解能を 持つ.試作したセンサを用いて、液滴の滑りにおける力の計測 を行った.計測結果から、液滴が斜面を滑り落ちる際、せん断 力が液滴の後縁に集中することを示した.さらに、接触面内部 の垂直方向の力が液滴のサイズに依存するが、後縁における力 の最大値は液滴に依存しないことが明らかになった.今後、液 体の粘度や表面張力、また表面の粗さを変えて、その影響の評



図 2.(a) 本研究の概念図 (b)試作したセンサとその計測原理



価を進めることで固体表面上を滑り落ちる液滴の運動モデルの構築につながると考えられる.

#### REFERENCES

- P. Olin, S. B. Lindstrom, T. Pettersson, and L. Wagberg, "Water Drop Friction on Superhydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 29, pp. 9079-9089, 2013.
- (2) P. F. Hao, C. J. Lv, Z. H. Yao, and F. He, "Sliding behavior of water droplet on superhydrophobic surface," EPL, vol. 90, 2010.
- (3) C. Lv, C. Yang, P. Hao, F. He, and Q. Zheng, "Sliding of Water Droplets on Microstructured Hydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 26, pp. 8704-8708, 2010.

## 三原色集積窒化物LED実現に向けた選択成長技術 および発光色制御技術の高度化

関 口 寛 人\*

# Improvement of selective area growth and emission color control for realization of three-primary color integrated LED

## Hiroto SEKIGUCHI\*

Emission color can be controlled by changing column diameter for regularly arranged InGaN/GaN nanocolumns, which is expected to contribute to the monolithic integration of RGB nano LEDs. In this study, for large area and low cost fabrication, the selective are growth of GaN nanocolumn on Si substrate was developed. Well-aligned GaN nanocolumn was obtained using AlN/Si template. It was clarified that the nanocolumn height was an important parameter for obtaining the high crystalline quality. While the PL intensity monotonically decreased with increasing column diameter for the sample with a height of 350 nm, it was kept high up to the diameter in 200 nm for the sample with a height of 700 nm. Finally, emission color change from blue to green or from green to red was observed with changing the diameter for nanocolumn with InGaN/GaN quantum wells on Si substrate.

## 1. はじめに

近年,有機 EL ディスプレイに次ぐ新たなディス プレイとして,マイクロ LED ディスプレイが世界中 で注目されて研究開発が進められており,マイクロ LED を用いた大型パネルは商品化され始めている. 今後 10 年で市場規模をさらに拡大し,家庭用テレビ やスマートフォンなどに実装されていくことが予想 される<sup>[1]</sup>.将来的にはマイクロ LED ディスプレイを スマートフォンや小型プロジェクタに搭載し,壁や 机などに映像を投影することで,大型ディスプレイ を用いなくとも大面積に映像を表現できると考えら



RGB-LEDの一体集積化



える.マイクロ LED ディスプレイは輝度、コントラスト、消費電力、寿命などの性能面おいて従来の有機 EL ディスプレイや液晶ディスプレイよりも優れている一方で、作製コストが非常に高い.その作製手法は 青・緑・赤の3つのマイクロ LED チップをトランジスタ基板へと集積することで作製されるが、例えば4K のテレビを作製することを考えると、必要となるマイクロ LED チップは約 2500 万個であり、これらを1 つずつ配置するには長い時間とコストがかかる.三原色 LED の集積化に向けて本研究では窒化物半導体ナ ノコラム結晶を用いることを検討する.窒化物半導体ナノコラム結晶は結晶中に結晶欠陥を含まないため、 優れた発光特性を示し、特に緑色・赤色領域において、従来から用いられている薄膜結晶による発光デバ イスの発光効率をさらに高めることが期待されている<sup>(1)</sup>.このナノコラム結晶は分子線エピタキシー法に おいて金属マスクを用いた選択成長により位置・形状を自由自在に制御でき、発光色の均一化や一度の成 長で同一基板上の隣接領域に RGB 発光の集積化が実現可能であることを世界に先駆けて示してきた<sup>(23)</sup>. 本研究では、大面積・低コスト化に向けてシリコン基板上での選択成長技術の開発を行い、発光色制御が なされる全てのナノコラムサイズ範囲における高品質化の指標を示して、シリコン基板上において発光色 制御がなされることを実証した.

2018年3月8日 受理 \* 豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子情報工学系

## 2. シリコン基板上規則配列 GaN ナノコラム

シリコン基板上で直接金属マスクを形成 し選択成長を行ったとしても開口部に複数 の結晶核が形成されるため、ナノコラム結 晶の位置・形状制御は困難である.そこで、 本研究では、シリコン基板上に AIN 薄膜 (25nm)が成長された AIN/Si テンプレート基 板上に金属マスクを形成することで選択成 長による規則配列 GaN ナノコラムの作製を 試みた.図2に Si 基板上規則配列 GaN ナノ コラムの構造図および鳥瞰 SEM 像を示す.



図2.Si基板上規則配列GaNナノコラムの(a)構造図,および(b)(c)鳥瞰SEM 像(b:直径140nm, c:直径210nm)

シリコン基板上においても規則的な並んだ GaN ナノコラムが作製でき ることが示され、マスクに開口するナノホールサイズによってナノコラ ム直径を容易に制御できることが実証された.発光色制御は直径を 100-300nmの範囲で変化させることで得られるため、すべての直径にお いて高品質な結晶が得られることが必要となる.しかしながら、本研究 において直径に対する PL 強度について調べたところ、100-300nmの範 囲で単調に発光強度が低下していく結果を得た.これはこれまでの報告 例に一致する結果である.カソードルミネッセンス法を用いてその原因 について検討したところ、ナノコラム間に大きな特性の違いが生じてお り、発光する結晶と発光しない結晶に2分化されていることが明らかと なった.過去の報告例を参考に、結晶中に含まれる結晶欠陥の違いであ



ると考え,成長時間を増加させることで高さ700nmの高いナノコラム結晶を得て発光特性を調べたところ, 図3に示すように200nm程度までは高い発光強度を得られた.カソードルミネッセンス法により評価した ところ,ほとんどのナノコラム結晶が発光している様子が観測され,ナノコラムのもつ貫通転位フィルタ リング効果により結晶中の結晶欠陥を減少させることができたためであると考えられる.また高いナノコ ラム結晶では貫通転位の抑制だけでなく,深い準位によるイエローバンドの抑制効果があったり,細いナ ノコラムであるほど浅い欠陥準位からの発光を抑制し,高い結晶性が得られていることが明らかになり, ナノコラム結晶の結晶性向上のための明確な指針が得られた.

## 3. シリコン基板上規則配列 GaN ナノコラムによる発光色制御

シリコン基板上規則配列 GaN ナノコラムの高品質化の指針が得られたため,高さ 700nm を有する GaN ナノコラム上に InGaN/GaN 量子井戸の成長を行った. In 供給量が少ない場合にはコラム直径の増大に伴って 460nm から 550nm へと青色から緑色に発光色が変化し, In 供給量が多い場合にはコラム直径の増大に伴って 550nm から 650nm へと変化することを観測し、シリコン基板上の InGaN/GaN 量子井戸ナノコラムにおいても発光色制御技術が活用可能であることを明らかにした.

## 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. REFERENCE

(1) Y. Kawakami, S. Suzuki, A. Kaneta, M. Funato, A. Kikuchi, K. Kishino, "Origin of high oscillator strength in green-emitting InGaN/GaN nanocolumns", Appl. Phys. Lett. 89, 162124 (2006).

(2) H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, "Ti-mask Selective-Area Growth of GaN by RF-Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy for Fabricating Regularly Arranged InGaN/GaN Nanocolumns", Appl. Phys. Express 1, 124002 (2008).

(3) H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, "Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays grown on same substrate", Appl. Phys. Lett. 96, 231104 (2010).

# 環状共役 π 分子の配置制御および,環状共役 π 分子同士の 熱融合による単層カーボンナノチューブの合成

東城友都\*

## Position Control of Carbon Nanorings with Conjugated Pi Orbitals and Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes Pyrolyzed from the Carbon Nanorings

Tomohiro TOJO\*

Our approach to obtain single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) relied on utilizing carbon nanorings which are the fundamental unit of SWCNTs without any surfactants, thereby could lead to low changes in intrinsic physical and chemical properties for SWCNTs. In this study, the host-guest complexes formed with carbon nanoring hosts and various pi conjugated guests on a silicon substrate were pyrolyzed under an ethanol gas flow at a high temperature with focused-ultraviolet (UV) laser irradiation. The pyrolyzed carbon nanorings were observed to transform ring structures to tubular ones with 1.5–1.7 nm in diameter corresponding to the employed diameter of carbon nanorings. Therefore, our approach suggests that carbon nanorings are useful for structure-controlled synthesis of SWCNTs.

#### 1. 緒言

孤立の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は巻き方と直径(キラリティ)に応じて金属又は半導体の性質を示すことが知られている<sup>(1)</sup>。このうち、半導体 SWCNT は直接遷移型のバンド構造を有し、種々のキラリティを組み合わせた SWCNT 積層 体を形成することで紫外~赤外領域の光吸収発光特性が得られることが期待される。これにより、光-電気変換効率:100% の太陽電池セルへの応用が期待できる。しかし、SWCNT の電気的性質分離にはゲルクロマトグラフィー法を用いることが 現在主流であり<sup>(2,3)</sup>、SWCNT 分離に用いる界面活性剤が SWCNT 側面に強く吸着する。これにより、界面活性剤由来の分子 と SWCNT の間に電荷移動が生じるため、デバイス応用時に SWCNT 本来の電気的性質を発揮しきれないのが現状である。そ こで本研究では、SWCNT の最短骨格環状構造に着目し、環状分子同士を熱融合させることで、不純物を排除した SWCNT の 合成を達成できると考えた。予備実験として、半導体基板上に SWCNT 成長土台となる共役 π 分子を配列し、環状分子を 真空下で昇華導入・熱融合させることで、SWCNT の合成を達成した<sup>(4)</sup>。しかし、共役 π 分子土台と環状分子に働く分子 間力に応じて直径分布が変化した。これは、環状分子の熱融合時に環状構造が分解し、オリゴマーが生成されることで、円筒状構造を維持できないためであることが考えられた。そこで本報告では、SWCNT の直径分布を制限するために、共役 π 分子土台を変更し、SWCNT のキラリティ決定要素の同定に着目した。

### 2. 実験方法

(100) 面を有するシリコン基板上に SWCNT 成長土台となる共役π分子(土 台分子)を配列させた。この際、土台分子の大きさ、長さを変更するために、 土台分子には、球状分子としてフラーレン: C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>84</sub>および、直鎖状分 子として4,4'-ジホルミルビフェニルを用いた(図1)。後者においては、 予めシリコン基板上にアミノ基を導入後、アゾメチン結合によりシリコン 基板上に固定した。土台分子を配列したシリコン基板に対し、Ar+エタノー ル雰囲気下、~500℃にて環状分子(直径:約1.6 nm)を土台分子に導入す ると共に、紫外線を照射することで環状分子同士の熱融合を促進させた。 熱融合時間は文献(4)の条件を参考に、15分間とした。透過型電子顕微鏡 (TEM)像観察、走査型電子顕微鏡(SEM)像観察、ラマン分光分析、核磁気共 鳴(NMR)分析、第一原理計算を用いて、得られた試料の構造評価を行なった。



## 3. 実験結果および考察

C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>84</sub>の直径は0.71-0.8、~0.8、~0.9 nm で あるため、今回用いた環状分子を導入した際の分子間 距離は C<sub>70</sub>および C<sub>76</sub>では約 0.5 nm、C<sub>84</sub>では 0.43 nm と 予想された。フラーレンを SWCNT 内部に導入したピー ポッド構造では、分子間距離が 0.36 nm 程度であるた め、C84を用いることで、フラーレンと環状分子間の相 互作用が最も強くなるというもとで実験を行なった。 C70 又は C76 と環状分子を重クロロホルム中に分散させ た際の<sup>13</sup>C NMR および<sup>1</sup>H NMR 測定結果より、単独の分 子スペクトルに比べてピーク位置の変化は見られなか ったが、C84ではピーク位置・強度の変化が見られ、分 子間相互作用があることが示唆された。一般化密度勾 配補正(GGA-PBE)を用いた第一原理計算からも、C84 と 環状分子間の結合エネルギーが最も高く、環状分子の 中央に C<sub>84</sub> が収まるという安定構造を有した。

上記のように相互作用が異なる構造に対して熱融合 を行なった結果、C70を土台分子に用いた場合には、C70



図2. 各種フラーレン土台から合成した試料の SEM/TEM 像

ウィスカーの成長と環状分子の熱分解が観察され、C76および C84を用いた 場合には、円筒状構造の存在が観察された(図2)。特に、C84を用いること で、C76に比べて収率を高めることができたが、環状分子またはフラーレン が熱分解したものが多く存在することも判明した。ラマンスペクトルから も C70を土台分子に用いた場合には、C70単体のスペクトル形状であること から、ウィスカーの形成が確認された(図 3)。C76および C84を土台分子に 用いた場合には、炭素六角網面の欠陥由来のDバンド(1350 cm<sup>-1</sup>)と炭素六 角網面の整列由来のGバンド(1600 cm<sup>-1</sup>)が観測され、C<sub>84</sub>を用いた場合、構 造欠陥量が最も少ないことが判明した。直径分布は今回採用した環状分子 の直径と同程度(1.5-1.7 nm)となり、直径分布の制限には、最適な直径を 有する土台分子の採用が不可欠であることが示唆された。

フラーレンから直鎖状の土台分子に変更し、同様の構造解析を行なった 結果、SEM/TEM 像から円筒状構造の存在が観察されたが、フラーレンを土 台分子に使用したときよりも収率が低下した。これは、シリコン基板上に 直鎖状土台分子が垂直配向・配列しておらず、環状分子の熱融合配置がラ ンダムな状態になっていることが示唆された。そのため、直鎖状土台分子 の垂直配向性の向上が今後の研究課題である。

### 4. まとめ

今回、ピーポッド構造のような分子間距離が最適な組み合わせで環状分子を土台分子に導入させ、環状分子同士を熱融 合させることで、1.5-1.7 nm の直径分布を有する SWCNT の合成に成功した。土台分子の大きさや、配列を制御すること で、SWCNT の直径・キラリティの完全な制御につながる可能性が示唆される。

## REFERENCES

- (1) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, Carbon 33 (1995) 883-891.
- (2) H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura, Nat. Commun. 2 (2011) 309.
- (3) Y. Yomogida, T. Tanaka, M. Zhang, M. Yudasaka, X. Wei, and H. Kataura, Nat. Commun. 7 (2016) 12056.
- (4) T. Tojo, R. Inada, Y. Sakurai, and Y. A. Kim, Single-walled Carbon Nanotubes Directly-grown from Orientated Carbon Nanorings, Carbon Lett. (2018) in press.



図3. 各種フラーレン土台から 合成した試料のラマンスペクトル

# バイオマーカー検出,及びその検出向上のための 参照LSI混載型光学検出バイオセンサに関する研究

丸 山 智 史\*

## Study on Optical Detection Bio-sensor for Biomarker Detection and Improving Detection

Satoshi MARUYAMA\*

The novel signal transducing technique was performed in three steps, namely, mechanical deflection, transmittance change, and photocurrent change. A small readout photocurrent was processed by the integrated source follower circuit. We have demonstrated the differential measurement using the developed sensor. Although the proposed sensor has high signal conversion efficiency and can perform highly sensitive sensing, it is highly dependent on the pressure change and the drift of the light source intensity as a problem. Therefore, we have demonstrated that sensing that does not depend on incident light intensity can be performed compared with reference.

## 1. はじめに

現在、MEMS構造を利用したセンサは、圧力、加速度、表面応力などさまざまな物理量を実時間で検出することが可 能である。物理量のみでなく、生体分子や化学物質を測るセンサとして、分子の吸着による力学的応答を捉えるMEMS センサは、多様な分子を検出するために用いられており、吸着による構造体の機械的・電気的変化を実時間で観察できる。 従来の表面応力センサは膜の変位に対して、反射角度やピエゾ抵抗変化が線形変化を利用しているため、信号変換効率の 向上が難しかった。一方、ファブリペロー干渉型センサは、光干渉特性の指数関数的な変化を利用して信号変換効率を向 上し、解析的には2桁向上できることを示した<sup>(1)</sup>。また、MEMS光干渉型センサは構造体に特徴があり、センサ部はフ オトダイオードであるためCMOSイメージセンサとの一体化が可能であり、バッファアンプのみでセンサの応答を電圧 出力することができ、ガス分布を測るイメージングや生体分子のマルチ検出への拡張が可能である。本研究ではセンサと 信号処理回路を集積し<sup>(2)</sup>、外的ノイズの影響が少ない手法として、分子吸着による可動膜の変化量だけ検出可能な差分測 定型光干渉表面応力センサを提案し、差分測定を行った。提案するセンサは信号変換効率が高く高感度なセンシングがで きる反面、課題として圧力変化や光源強度のドリフトに大きく依存してしまう。そこで、基準値と比較して入射光強度に 依存しないセンシングができることを実証した。

### 2. デバイス構造

センシング部分であるフォトダイオードの上にファブリ ペロー干渉計を構成する中空構造としたMEMS可動膜を 有する構造となっている(図 1)。捕獲分子同士の分子間力 により中空構造を持った可動膜がたわみ、ファブリペロー 干渉計を構成しているエアギャップ長が変化する。特定の 波長に対する透過率が変化し、電圧信号で定量評価できる。 センサ可動膜が膨らむことによって、ファブリペロー干渉 計の干渉波長が変化する。ファブリペロー干渉計の光学多 層膜はシリコン酸化膜、空気、ポリパラキシレン(パリレン) から成る。このセンサの可動膜には、シリコンよりも二け た低いヤング率を持つパリレンCを用いており、表面応力





\*豊田理研スカラ-

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

に対する変形量の増大が期待できる。光干渉型表面応力センサを図2に示 す。光干渉型表面応力センサの課題として圧力変化や光源強度のドリフト に大きく依存してしまう。バイオマーカー検出するためには、センサ部分 を溶液に浸ける必要があるため、溶液の水圧によりセンサ可動膜に歪みが 発生する。この歪みによる光電流変化を除くことが出来れば、分子吸着に よる可動膜の変化量だけ検出可能であり、検出向上が期待できる。本研究 で提案する差分測定型センサは図3に示すような構成である。検出向上の 検証を行うため、表面処理し、アミノ基を付けたセンサ部と参照部に溶液 を滴下し、ファイバLEDを用いて、光電流の差分測定(変化量測定)を 行った。

## 3. 実験結果

本センサが溶液滴下による影響を受けないことを評価するため、 PBS (Phosphate buffered saline: リン酸緩衝生理食塩水)バッファ溶液を センサに滴下し、ファイバLEDを用いて差分測定を行った。ピペットで センサチップ上にPBSバッファ溶液を滴下し、チップ全体に白色光を常 時照射し、センサ側に周波数 0.1Hz の矩形波形モードでLED (530nm)を照射 した結果を図4(a)に示す。LEDのオンオフに追従した出力波形が確認で きた。チップ全体に周波数 0.1Hz の矩形波形モードでLED (530nm)を照射し、 センサ側に 680nm のレーザー光を常時照射した結果を図4(b)に示す。出力 波形にばらつきが生じているが、センサ部分に照射しているLEDのオン オフに影響がないことが確認できた。この出力波形のばらつきは、レーザ ー光の出力ばらつきが1%あり、このばらつきが受光され、光電流-電圧変 換されたのが原因であると考えられる。本センサは、溶液を滴下した状態 での差分測定も可能であることが実証できた。これらの実験結果から本研 究で提案した差分測定型光干渉表面応力センサは、変化量だけ測定可能で あり、外的ノイズの影響が少ない測定が可能である。

## 4. まとめ

センサの検出向上外的ノイズの影響が少ない手法として、分子吸着によ る可動膜の変化量だけ検出可能な差分測定型光干渉表面応力センサを提 案し、バッファ溶液を滴下し、差分測定を行った。提案する手法は信号変 換効率が高く高感度なセンシングができる反面、課題として圧力変化や光 源強度のドリフトに大きく依存してしまう。そこで、基準値と比較して入 射光強度に依存しないセンシングができることを実証した。一方、バイオ マーカーを検出するには出力値が小さく、差動増幅器の出力倍率を選択的 に調整できるような回路構成にする必要がある。今後は、本研究成果に基 づいて、差動増幅器の回路構成の検討とバイオマーカー(抗体)の塗り分 けによる検出対象の選択性について検討していく。

## 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助成によ って遂行されました。ここに深く感謝申し上げます。

#### REFERENCES

(1) K. Takahashi, et al., Sensor and Actuators B 188, pp. 393-399, (2013).

(2) S. Maruyama, et al., Sensors 2018, vol. 18(1), 138; doi:10.3390/s18010138





図4.PBSバッファ溶液を滴下したときの差分測 定結果

> (a) チップ全体に白色光源を照射し、セン サ側に530 nmのパルスモード単波長LEDを 照射した測定結果、(b) センサ側に680 nm のレーザー光とチップ全体に530 nmのパル スモード単波長LEDを照射した測定結果

157

# 多層運動評価の最適化に基づく複数の移動体の 自律的・協調的な行動則設計

椿 野 大 輔\*

## Design of Autonomous and Cooperative Control Laws for Multiple Vehicles via Optimization of Multi-Layer Performance Criteria

Daisuke TSUBAKINO\*

In this research, we propose a framework to design formation control laws for multiple autonomous vehicles. The achievement of formation is divided into some layers and performance indexes are assigned to each layer. Then, a formation control law is designed as a solution to an optimal control problem for vehicles with a cost function involving those performance indexes. Suitable definition of layers and performance indexes allows us to obtain control laws that have a multi-layer structure.

## 1. はじめに

フォーメーションを形成する複数の自律移動体を用いた科学探査や商業的な運用は、ドローンと呼ばれる 小型の無人航空機や人工衛星など、一機あたりの運動性能や搭載可能なセンサなどが限られているような場 合に、互いに異なる役割を担うことで、全体としてより多彩なミッションを実現する手段として研究が進め られている.移動体が自律的にフォーメーションを形成するためには、各移動体が自身と他の移動体の情報 をもとに、全体として協調しながらその行動を適切に定める必要がある.これは、移動体をサブシステムと するシステムに対して、分布的なフィードバック制御則を設計する問題と考えることができる.これまでの 研究では、移動体同士の情報交換構造をグラフによって表現し、移動体のダイナミクスとグラフが与えられ たときに、グラフがどのような性質をもてば、フォーメーション形成が可能かという議論が主であった.

本研究では、フォーメーション制御をある種の最適制御問題として捉えることで、その形成過程も考慮し た制御則設計手法を提案する.まず、フォーメーションの形成という目的を、移動体単体で達成すべき目的、 いくつかのグループ内で達成すべき目的、さらにはグループ間で達成すべき目的というように、いくつかの 層(段階)に分解することを考える.各層における目的を評価出力として定量化し評価関数を構成する.こ のとき、著者らの階層化最適制御理論の結果<sup>(1)</sup>に基づいて各評価出力を定めることにより、分散的で多層構 造を保持したフォーメーション制御則を設計することができる.特に、各層の評価出力に重みを付加し、そ れらを調整することで、上記のような目的のうちどれを重視するかを決定することができる.すると、フォ ーメーション形成までの過渡的な運動は、各目的の優先度を反映したものとなる.これにより、単なるフォ ーメーション形成だけではなく、その形成過程も考慮したフォーメーション制御則設計が可能となる.本研 究報告書では、複数の人工衛星の直線上のフォーメーションフライトに適用した結果<sup>(2)</sup>について述べる.

### 2. 人工衛星の直線上フォーメーション制御に対する定式化

まず,提案手法を人工衛星のフォーメーション制御へ適用するための定式化について述べる.目標とする フォーメーションとして,図1のように地球を中心とする基準となる円軌道まわりで,偶数個の人工衛星が 対称に直線上に並ぶフォーメーションを考える.基準となる円軌道上を周回する仮想的な主衛星を原点とす る動座標系をとると,十分近くの宇宙機の相対運動はCW (Clohessy-Wiltshire)/Hill 方程式によって記述 される.このCW 方程式は,重力以外の外力が生じない理想的な条件下で,原点からの距離が一定に保たれる

2018年3月12日受理

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻

レコード盤軌道と呼ばれる円軌道解をもつことが知られている. つまり,目標とするフォーメーションが達成される軌道は,いくつかのレコード盤軌道からなり,隣り合う軌道との半径の差が一定であり,一つのレコード盤軌道を2基の衛星が位相を180度に保って周回しているような軌道となる.以上より,解くべき問題は,CW方程式が有効な範囲内の任意の初期値に対して,解がそのような軌道へ漸近的に収束してゆくようなフィードバック制御則を求める問題となる.



このフォーメーション形成という目的を三つの層で考える.一つは各衛星がレコード盤軌道に入ることで ある.これは他の衛星との協調を必要とせず,単体でなすことができる目的である.これだけでは,各衛星 が異なるレコード盤軌道に入るだけでフォーメーションは形成されない.つぎの目的は,2基の衛星が協調 して互いの中点が原点となるように行動することである.これと最初の目的が同時に達成されれば,少なく とも2基ずつは同一のレコード盤軌道に入り位相を180度に保つことになる.しかし,軌道間の半径は一定間 隔とはならない.そこで,隣り合う軌道間で半径比を揃えることを最後の目的とする.後者の二つは個々の 移動体だけでは達成することはできず,協調的に達成する必要がある.この三つの目的は,どれが欠けても 目標フォーメーションが形成できないことに注意されたい.これらを階層化最適制御理論が適用できるよう な形で定量化し,評価出力を定めることで,層構造をもつフォーメーション制御則を設計することができる.

## 3. 数値シミュレーションによる有効性検証

4 基の衛星に対して提案手法を適用した例を図 2, 図 3 に示す.ともに上述の動座標系における各衛星の 3 次元軌道をプロットしており、 (× が初期値を (○) が計算での最終位置を表している.図 2 では三つの目 的のうち、個々の目的である一つ目の目的を、図 3 では衛星間の協調的な目的である残りの二つを重視した ものとなっている. どちらも最終的にフォーメーションが形成されているが、その形成過程は大きく異なる.図 3 では収束は早いが、変化の大きな軌道となっており、燃料消費が大きいものとなる.一方、図 2 では、収 束が遅いかわりに滑らかな軌道の変化を伴う運動となり、燃料消費は相対的に小さい.このように、各層の 目的の優先度を考慮することで、ミッションごとの要求に応じたフォーメーション制御則設計が可能となる.



図 2. 個々の目的を重視した場合



#### 4. おわりに

複数自律移動体のフォーメーション制御において、フォーメーションの過渡的な形成過程まで考慮した制 御則設計法として、全体の目的を多層な評価規範に分解した最適制御問題として扱う手法を提案した.今後 は、例えば燃料消費などを評価規範として、優先度の配分も含めた最適化も考えてゆく予定である.

#### REFERENCES

(1) 椿野大輔, 吉岡大輝, 原辰次, "代数的特徴付けに基づく大規模動的システムの階層化最適制御,"計測自動制御学会論文集 49(12), pp. 1154-1163, 2013.

(2)登林大朗,椿野大輔,稲守孝哉"レコード盤軌道上直線フォーメーションに対する階層化最適制御," 第61回宇宙科学技術連合講 演会講演集,JSASS-2017-4606,2017.

## 価数揺動を利用した新規熱電材料物質の探索

井 村 敬一郎\*

## Search for new thermoelectric materials with valence fluctuation

Keiichiro IMURA\*

Quasicrystals are known as candidate substances for thermoelectric materials because of their low lattice thermal conductivity and a possible pseudogap formation in the vicinity of the Fermi level. In this study, we have performed the resonant x-ray emission spectroscopy and thermoelectric property measurements for several intermediate-valence quasicrystals. The obtained results can provide a possible relationship between the valence instability of Yb ions in quasicrystal and non-Fermi-liquid property of Seebeck coefficient at low temperature.

## 1. 研究背景

各種の多面体で構成される複雑なクラスター構造を持ち、それらが準周期的に配列している「準結晶」は、強いクラス ター内結合と、弱いクラスター間結合により、低い格子熱伝導を示す場合が多い。また、フェルミ準位近傍に存在すると される擬ギャップ構造は、フェルミ面近傍の状態密度を減少させ、ゼーベック係数の増大に寄与する。このように、準結 晶は熱電材料として高いポテンシャルを持つが、実用化に耐えるような、高い熱電性能を有する試料は現在のところ得ら れていない。

熱電性能指数に含まれるゼーベック係数は、ボルツマン方程式によると、電子1個の運ぶエントロピー流である。エントロピー自身は内部自由度の大きさで決まる。つまり、固体の内部自由度をうまく利用して電子を動かすことが、大きなエントロピー流を生み出し、大きなゼーベック係数、ひいては実用に耐えうる性能指数を持つ材料を得ることに結び付くと考えられる。本研究で着目する Au-Al-Yb 準結晶中の Yb イオンは、価数揺動状態(複数の価数状態が時間的・空間的に揺らいでいる)にあることが知られており、この系で観測されている様々な異常物性との関連が指摘されている。本研究の狙いは、準結晶を構成する Yb 元素の持つ価数の自由度が生み出す巨大熱起電力である。そのためには、様々な中間価数準結晶を合成し、それらの Yb 元素の価数の直接観測と熱電特性の測定を行う。

#### 2. 実験方法

本研究に使用した準結晶試料は、テトラアーク炉を用いた溶融法によって合成された。XRD 測定により、ほぼ単相の 準結晶相が得られていることを確認し、Nelson-Riley 外挿法による、6 次元格子定数の評価を行った。

Yb イオンの価数測定は、共鳴 X 線発光分光法によって行われた。共鳴発光分光とは、Yb 元素の Lm 吸収端( $2p \rightarrow 5d$ ) に対応した X 線を試料に入射することで、電子を共鳴励起させた後に生ずる、L<sub>a1</sub>発光スペクトル( $3d \rightarrow 2p$ )を観測する 手法である。このとき、試料中の Yb イオンの価数状態(Yb<sup>2+</sup>もしくは Yb<sup>3+</sup>) によって、吸収端のエネルギーが異なり (ケミカルシフト)、共鳴ピークが 2 個出現する。これらのピークの強度比から、Yb イオンの平均価数を求めることがで きる。実験には SPring-8 の台湾 NSRRC 専用ビームライン BL12XU を用いた。

極低温領域から室温までの熱電能(ゼーベック係数)測定のため、実験装置の開発を新たに試みた。本装置の特徴は以下の2点である。(i)温度差を測定する為に通常用いられる熱電対の代わりに、低温で精度の良い、抵抗温度計を用いた。 (ii)起電力を測定する為のリード線として、絶対熱電能が小さく、かつ温度変化も小さいリン青銅線を用いた。これらにより、最低温度およそ2Kにおいて、±0.1 μV/Kの精度を持つ装置を作成することに成功した。

2018年3月9日受理

\* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(物理系)

## 3. 実験結果

図1は、Tsai型クラスター中の正20面体構造の頂点に配位 しているYbイオンの価数を、準結晶の6次元格子定数に対し て整理したものである。これにより、(i)Au-Al-Yb準結晶を中 心に、AuサイトおよびAlサイトの元素置換を行うことにより、 Ybイオンの価数を大きく制御でき得ること、(ii)ある臨界6次 元格子定数(7.25Å)において、Ybイオンの価数が急激に変化 すること、(iii)Au-Al-Yb、Al → Ga部分置換系、及びAu-Ga-Yb系が臨界格子定数に位置することを明らかにした。この臨界 格子定数近傍においては、Ybイオンの価数が(外場の制御によ り)不安定になっていると考えられ、それにより、様々な異常物 性の発現が期待される。現に、Au-Al-Yb準結晶においては、一 様磁化率の発散が観測されており、価数の揺らぎに起因する、非 従来型の量子臨界現象の可能性が議論されている<sup>(1)</sup>。

次に、Ybイオンの平均価数がおよそ 2.4 - 2.8 程度の値を持つ、臨界 格子定数近傍に位置する試料に対して、ゼーベック係数の測定を行っ た。図 2 に Au-Al-Yb、Au-Ga-Yb および Al→Ga 部分置換系における 室温から 2 K までの結果を示す。室温におけるゼーベック係数は、お よそ 5-10 µV/K の範囲にあり、降温に伴い単調な減少を示すことが明 らかとなった。この値は、典型的な価数揺動系である SmS (Sm イオ ンの平均価数 2.6 程度)において観測されている、-150 µV/K という 巨大なピーク構造とは対照的である<sup>(2)</sup>。この結果は、単に価数揺動して いるだけでは、必ずしも巨大熱起電力は発生しないことを示唆してい る。(SmS の場合は、低温で混成ギャップが開くことが、巨大熱起電力 の起源になっている可能性が考えられる。)

価数揺動準結晶において巨大熱起電力が得られなかったことは期待 外れであったものの、極低温領域において、思いがけない結果が得ら れた。図2の内挿図は、ゼーベック係数を温度で割った量の温度依存 性である。通常の金属(フェルミ液体)であれば、図中のAu-Ga-Ybの ように、低温極限で一定値を取るはずである。しかし、Au-Al-Ybにお いては、低温に向かって対数発散をすることが見出された。こうした 非フェルミ液体的挙動は、Au-Al-Ybにおける価数不安定性とも密接に 関連している可能性が高く、更なる研究が必要である。

#### 3.0 OC Au→Ci Au-Al-Yb 2.8 T = 300 K Al→Ga 2.6 2.4 Au-Ga-Yb Cd-Mg-Yb 22 Cd-Yb 2.0 8.0 7.8 7.6 7.2 7.4 a<sub>6D</sub> (Å)

図 1. Tasi 型クラスターを有する様々な Yb 系準結晶の
 6 次元格子定数と Yb イオンの価数との関係



図 2.Au-Al-Yb、Au-Ga-Yb 準結晶、Al→Ga 置換系に おけるゼーベック係数の温度依存性。

#### 4. まとめと今後の展望

本研究においては、Yb 系価数揺動準結晶の価数に着目し、熱電効果との関連を調べた。発光分光により価数を直接的 に観測したところ、Yb の平均価数が 6 次元格子定数に対して整理できることを明らかにした。また、価数が急激に変 わる臨界格子定数の存在と、Au-Al-Yb が臨界格子定数を持つことを見出した。期待された価数揺動に起源を持つ巨大 熱起電力は観測されなかったが、極低温におけるゼーベック係数の対数発散など、価数揺動に起源を持つと思われる、 新たな量子状態の観測に成功した。今後は、価数揺らぎと熱電効果との関連を更に明らかにするため、様々な系への適 用を図ると共に、低温・高圧・強磁場など、様々な環境下における実験を進める計画である。

#### REFERENCES

- (1) K. Deguchi, et al., Nat. Matter. 11 1013 (2012).
- (2) K. Imura et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80 113704 (2011)

## グラフェン液体セルの自在デザインと応用

北 浦 良\*

## Fabrication and application of graphene liquid cells

## Ryo KITAURA\*

The graphene liquid cell is the liquid cell whose barrier membranes are graphene. Excellent properties of graphene enable us to realize stable, high-contrast, and high-resolution observation of liquids. In previous studies on graphene liquid cells, control of cell size and shape was difficult, which have been limiting application of graphene liquid cells. In this work, we have utilized semiconductor microfabrication technique for the controllable fabrication of graphene liquid cells.

## 1. 背景と目的

最先端の透過型電子顕微鏡(TEM)を液体の観察に応用できれば、化学・生物にわたる広範なサイエンスに寄与できる革新的な構造解析法となりうる。 球面収差補正技術に代表される近年の TEM の発展は著しく、分解能1Åで の観察はもはや当たり前になりつつある(図1にグラフェンの TEM 像の例 を示す)。低加速電圧の電子ビーム利用による試料への電子照射ダメージの 低減化と相まって、TEM による構造科学を基盤としたサイエンスが大きく 発展しつつある。この最先端 TEM を溶液中の生体分子の直接観察に応用で きれば、創薬ひいては生命科学の発展に大きなインパクトを与える新たな構 造解析法となりうる。

これを実現するには、"試料周りを高真空に保たねばならない"という TEM を用いた液体観察における問題を克服することが鍵となる。真空中での液体 の蒸発を抑えるためには、液体を何らかのセルに閉じ込める必要がある。こ れまでに、SiN 薄膜を観察用の窓として用いたサンプルセルを利用した溶液

の TEM 観察が報告されているが、膜厚 10 nm 以上の SiN 膜を通して観察することになるため、そのコントラストおよび 空間分解能は大きく制限されている(SiN 膜による電子の散乱が原因)。

この問題を解決するため、本研究では先端材料のグラフェン<sup>(1)</sup>に着目する。グラフェンとは、グラファイト1層分に相 当する単原子層の物質であり、これ以上薄い膜は存在しえない。その究極の薄さのため、グラフェンは電子に対してほぼ 透明でありながら、その緻密な構造は水を始めとする小分子の透過を完全に遮断する。また、グラフェンは導電性をもつ ため、電子が照射された際にも帯電すること無く余分な電子を逃がすことができる。本研究では、液体を閉じ込める隔膜 としてグラフェン利用した"グラフェン液体セル"をデザインして作成する手法の開発とその応用を目指した。

#### 2. 実験

新規開発した作製法によって実現したグラフェン液体セルの模式図を図 2 に示した。この液体セルの作成は、以下に示した4段階を経て行った:①電子線リソグラフィー(electron beam

lithography:EBL) と反応性イオンエッチング (reactive ion etching:RIE) によ る六方晶窒化ホウ素(hBN)への貫通孔の作成、②マイクロマニピュレーション技 術を利用した hBN/グラフェン積層構造の作製、③hBN/グラフェンへの液体の 挿入、④グラフェンでキャップして液体を閉じ込め。この方法におけるポイン トは、EBLを始めとする半導体微細加工技術の導入である。従来の作製法では、 グラフェン上に液体を噴射した後、別のグラフェンを転写するというものであ ったが、この方法ではセルのサイズの制御が難しく、観察の目的に応じた設計 をすることができない<sup>(2),(3)</sup>。これに対して、今回開発した方法では、セルのサ イズを 50 nm ~ の範囲で制御可能であり、サイズ効果が現れるような微小セルか らセル内の液体がバルク液体と考えても良いマクロなサイズまで自在にサイズ を制御して液体セルを作製することが可能となった。



図2 グラフェン液体セルの模式図。見 やすいように個々の構成要素を分離し て描いてある。

図1 グラフェンの原子分解能 TEM 像 (炭素の並びが直接可視化されている)

<sup>2018</sup>年3月18日 受理 \*豊田理研スカラー

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系)

163

作製したグラフェン液体セルは、集束イオンビームによって貫通孔を開けたシリコン基板上へと転写することで TEM 観察用の試料とした。TEM 観察および電子線回折の測定には、ショットキー電子銃を備えた TEM (JEM-2100F)を用いた。

## 2. 実験

グラフェン上にある貫通孔を多数持つ hBN(hBN スペーサー)の光学顕微鏡像(図 2(a)) とその貫通孔部の原子間力顕 微鏡(AFM)を図 2(b)に示す。RIE を用いた hBN エッチングの条件を検討した結果、F を含むエッチャントを用いること で非常に早いエッチングが可能であることがわかった。これにより、100 nm 程度の貫通孔をもつ hBN スペーサーが容 易に作成することができた。図 2(b)に示した黒いコントラストの箇所が、作製した貫通孔であり、この例では 1 m 程度 の横サイズに対して、深さが 80 nm の貫通孔が形成されている。高さ方向のサイズは機械的剥離法によって得られる hBN を選択することにより決定し、横方向のサイズは、EBL を用いて自在に決定することができる。本研究では高さ 20nm~100nm、横幅 300 nm~1 m の貫通孔を自在に作製することに成功した。



図 3. (a),(b)グラフェン上にある hBN スペーサーの光学顕微鏡写真および AFM 像、(c)AFM の白線に沿った高さプロファイル

作製した hBN スペーサーを用いて、水とイソプロパノールを体積比 1 対 1 で混合した溶液を内包したグラフェン 液体セルの作製を試みた。作製した構造を AFM で観察したところ、液体が内部にフルに充填されたことによって、上面 のグラフェンが約 30nm 膨んでいることが確認できた。水/イソプロパノール混合溶媒に加えて、水、イソプロパノール、 界面活性剤を添加した水などの様々な液体を内包させる実験を継続しているが、液体をセルに内包させる過程が想像以上 に難しいことが解りつつある。現在、この過程が難しい原因は、グラフェンの濡れ性に起因するものであると考えている。 グラフェンの表面は疎水性であるため、親水性の溶媒と親和性が低い(濡れ性が悪い)。このため、グラフェン・グラフェン 間の強いファンデルワールス力が勝り、液体を排除してグラフェン同士の接触面積を増やす傾向が優勢となる。このため、 はじめに液体が存在していても、上面のグラフェンで蓋をする際にグラフェン・グラフェンの接触を作りながら液体を追 い出してしまうと考えられる。この解決のために、濡れ性の良い有機溶媒を利用するあるいは酸素プラズマによってグラ フェン表面に親水性の官能基を導入し、表面の親水性を上げるなどの検討を進めている。

### 3.結論

本研究では、半導体微細加工技術および原子層の実験で培ったマイクロマニピュレーションシステムを利用することで、 グラフェン液体セルの形とサイズを制御して作成することに成功した。EBLの分解能は10 nm以下にも及ぶため、サブ 10 nmスケールの超微小セルからサブミリメートルにおよぶ非常に幅広いサイズ範囲でグラフェン液体セルを制御して 作製することが可能になった。また、この研究を進めるなかで、液体をセルに内包させる段階が問題となることも明らか となった。今後、液体の選択およびセル表面の改質等でこの問題をクリアできれば、溶液における化学反応の直接観察、 水中における生体分子の構造およびダイナミクスなど、グラフェン液体セルを用いた様々な研究が進むと期待される。

### REFERENCE

- (1) KS Novoselov, et al, *Nature*, 438, 197 (2005).
- (2) JM Yuk, et al, *Science*, 336, 61 (2012).
- (3) Y. Sasaki, et al, Chem. Phys. Lett., 650, 107 (2016).

## 水溶性空間を指向した分子設計に基づく 不凍活性物質の開発

住 井 裕 司\*

## Development of Anti-Freezing Compounds Based on the Design of Hydrophilicity of Three Dimensional Structure

Yuji SUMII\*

Anti-freeze compounds are expected to use in the wide range of industry, such as medical field, food industry, and healthcare. The several kinds of anti-freeze compounds have been found in nature but all of them are glycoproteins with large size of molecular weights. Hence, man-made small-size anti-freeze compounds should be developed. In this context, design and synthesis of potential small-size anti-freeze molecules were investigated. We first hypothesized the mechanism of anti-freeze phenomena and designed the amphipathic compounds to be potential to inhibit the growth of ice crystals. We synthesized two types of fluorinated or non-fluorinated poliproline derivatives having galactoses and examined their anti-freezing activity. After careful investigation, non-fluorinated poliprolines have been found to show anti-freezing activity, while corresponding fluorinated polirolines show lower activity. We also established the solid-phase synthesis of poliproline.

#### 1. 研究背景

細胞は凍結すると壊れてしまうことが知られている。これは、凍結することによって水が氷へと変化することが原因である。そのため、臓器移植や再生医療などの医療の現場では、細胞や臓器の保存に保存液と呼ばれる不凍液を用いている。長期保存のためには低温であることが望ましく、-20 ℃のような低温でも細胞を壊すことなく保存する技術を開発することができれば、医療の分野をさらに発展させることが可能になる。

不凍糖タンパク質 (antifreeze glycoprotein (AFGP), 図1) は、低温 環境下に生息する生物から見出された、糖とアミノ酸の繰り返し構造から 成る分子量 2.6-33 kD の巨大な糖タンパク質であり、わずか数 mg/mL と いう低濃度で不凍作用を発揮する。不凍タンパク質の不凍活性は、不凍タン パク質が氷結晶に吸着、または分子内に氷結晶の種を取り込み、氷結晶の成 長を阻害することが明らかにされている。この不凍活性発現は特異的かつ既



**図1**. AFGP の化学構造

存の不凍物質とは異なる機構であることから、不凍タンパク質は新規不凍物質としての応用が期待されている。しかし、 AFGP は人工生産することが難しく、天然資源から供給しなければ量的確保が難しいといった課題がある。そこで本研究 では、独自の仮説をもとに設計した、中分子サイズの含フッ素糖タンパク質を新規不凍活性分子として開発を行った。

#### 2. 分子設計

Ben らは、AFGP の不凍活性に関する研究から、糖タンパク質の不凍活性が糖とペプチド鎖の微妙なコンフォメーション の変化と糖鎖の向きが、氷結晶を取り込む空間を作り出すことが重要ではないかと報告した。<sup>1</sup> また、最近申請者らは、 外環部にフッ素原子と糖を結合させた糖—フッ素化フタロシアニンが、氷結晶の成長を変化させて長方形状の氷結晶を 形成させる、これまで報告のない現象を見出している。これらの結果から、著者らは、親水性空間とフルオラス相(脂溶 性空間)を有する分子が不凍活性を示すのではないかと推定した。そこで、α-ヘリックス構造をとることが知られている ポリプロリンに、親水性基として糖を、フルオラス性としてフッ素原子を導入した分子を設計した。ポリプロリン II の ヘリックスは、3 残基ごとに1 らせんを取ることから、プロリンの 3 残基ごとに糖を結合させることとし、分子量 3000 以下の中分子サイズの化合物を合成することとした。

名古屋工業大学大学院工学研究科生命・応用化学専攻

## 3. 合成と不凍活性の測定

市販の 4-ヒドロキシプロリンから定法で合成した 4-アジド-プロリン, 4-フルオロプロリン (4-フルオロアルキルプ ロリン)を原料に用い。4-アジドプロリンが 3 残基ごとになるように 4-フッ素化プロリンを順次縮合させ、ポリプロリ ン鎖を合成した。プロリン鎖の伸長後、N 末端をアセチル基に変換し、最後にプロパルギル基を導入した糖とクリック反 応を行い、糖-フルオロプロリンポリマー (FPP) を合成することに成功した。また、同様の合成方法を用い、非フッ素 体の糖-プロリンポリマー (HPP)も合成した(図2)。



図2. 糖-フッ素化プロリンポリマーの合成

得られた糖ペプチド FPP と HPP の溶液を用い, −6℃に冷却し,氷結晶の様子を観察した。その結果,両化合物共に氷 結晶はブランクで観察されるものと異なる形状を示しており,不凍活性を有することを見出した。

### 固相合成法の適用

糖ペプチドに不凍活性が観察されたため,不凍活性 の増強を目指して,多様なペプチドを合成することとし た。そこで,簡便に多様なペプチドが合成可能な固相合 成法の導入を検討することとした。アミノ基を有する樹 脂に Fmoc プロリンを結合させた後,Fmoc 基の除去, Fmoc プロリンの付加を繰り返す。望む長さのポリプロ リンとした後,N末端を保護し,樹脂から切り出すこと で目的のポリプロリンを得ることに成功した(図3)。一



図3. 固相合成法を用いたポリプロリンの合成

連の固相合成反応はほとんど定量的に進行しており、糖-ポリプロリンの合成に適用可能である。

### 4. まとめ

今回我々は、糖一ポリプロリンが不凍作用を示すことを明らかにすることに成功した。フッ素を導入することで不凍活 性に差が見られたことから、フッ素を分子設計に積極的に組み込むことで、高活性な不凍活性物質の開発が見込まれる。 一方、著者らが独自の発想のもとで研究を遂行している際に、両親媒性の化合物<sup>2</sup>やポリプロリン<sup>3</sup>が不凍活性を示す ことが報告されており、著者らの仮設が正しいことを支持している。今後、不凍活性を有する含フッ素糖の合成を行うこ とにより、人工の不凍活性物質の開発に貢献したい。

#### 5. 謝辞

本報告書に記載の研究は名古屋工業大学大学院工学研究科,柴田研究室で行われたものであり,御指導いただきました 柴田哲男教授,ならびに協力してくださいました研究室の皆様に御礼申し上げます。また,本研究は公益財団法人豊田理 化学研究所の豊田理研スカラー助成によって遂行されたものであります。この紙面をお借りいたしまして,感謝を申し上 げます。

### REFERENCES

R. N. Ben *etal.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15745.
 M. I. Gibson *etal.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *139*, 9835.
 M. I. Gibson *etal.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *56*, 15941.

# 2軸濃度勾配を利用したラスマルテンサイトの 組織サイズ決定因子の解明

知 場 三 周\*

## Clarification of determinant on size of lath martensite by using biaxial compositional gradation

## Tadachika CHIBA\*

In this study, determinant on size of lath martensite was investigated by using biaxial compositional graded Fe-Ni-C alloy. Unfortunately, only uniaxial compositional graded Fe-Ni sample was successfully fabricated in this trial. However, size of lath martensite decreased with Ni content along to compositional gradation, it was indicated that higher strength of prior austenite due to lower martensite transformation temperature might be a dominant factor in uniaxial compositional graded Fe-Ni sample.

## 1. 緒言

近年,省エネルギー化や環境負荷の観点から自動車などの輸送機の燃費向上が 求められている.特に自動車では,鉄鋼材料が多く利用されており,車体の軽量化 のためには,鉄鋼材料のさらなる高強度化が必要となる.高強度鋼の主要な組織に はラスマルテンサイト(M)組織が利用されている.ラス M 組織の模式図を図1に 示す.組織内において変形や破壊の抵抗となる粒界には旧オーステナイト(γ)粒界 の他に,パケット境界およびブロック境界がある.従って,これらのサイズを微細 化することで材料の強度は向上する.パケットおよびブロックのサイズは旧γ粒径, 合金組成あるいは加工熱処理により様々であるが,このうち合金組成については, 組織サイズに影響を及ぼす因子である①母相強度,②変態の駆動力あるいは③積 層欠陥エネルギーなどを同時に変化させる.そのため,どの因子がパケット,ブロ



図1 低炭素鋼のラス M 組織の模式図

ック組織のサイズに支配的であるかは明らかでない.本研究では,2軸の組成勾配を有する試料を作製し,これにより系統的に各因子を変化させた中で生成するラス M 組織のサイズを定量的に評価し,上記の①から③の因子の内,組織サイズを決定している支配因子を明らかにすることを目的とする.

## 2. 組成勾配試料の作製

本研究では、Ni 組成を傾斜させた Fe-Ni 合金に対して垂直方向に炭素を固相浸炭させた試料を用いる.しかしながら, 後述する問題により,浸炭材の作製には至らなかった.そこで,組成傾斜 Fe-Ni 合金試料について詳細な調査を行い,今 後の実験に期することとした.仕込み組成を Fe-10Ni(mass%)および Fe-20Ni(mass%)とし,Fe 粉末および Ni 粉末を秤量し た.その後,遠心鋳造装置により直径 20mmの円筒状鋳型に鋳造することで Fe-10Ni 合金(低 Ni 側)を作製する.接合面と なる端面を鏡面研磨し,再度鋳型内に設置し,Fe-20Ni 合金(高 Ni 側)を同様に鋳造することで,Fe-10Ni/20Ni 接合材を作 製する.これに、1200℃において計 16 日間の等温保持を施すことで,組成傾斜を有する試料を作製した.組織観察には 光学顕微鏡,電子線後方散乱回折(EBSD)法を用い,組成分析には電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いた.また, Vickers 硬度試験により硬度を測定した.

## 3. 実験結果および考察

図2に鋳造まま材、5日間熱処理(5d)材、16日間熱処理(16d)材の元素マップを示す.鋳造まま材では明瞭な接合界面を 確認することができる.また低Ni側では、母相y粒界に沿ってNi濃度の高い領域があり、凝固偏析が生じている.5d材 および16d材では、接合界面が不明瞭であり、Ni濃度が連続的に変化している.しかしながら、組成傾斜幅は5d材およ び16d材で、それぞれおよそ250µm、340µmであり、16日間の熱処理後も組成傾斜幅は目標とした1mmには達していな かった.16d材では母相y粒界に沿って空隙が形成している.また、16d材の接合界面から遠方のNi濃度は12~13mass%(低

2018年3月7日受理

名古屋工業大学大学院物理工学科





図3 16d 材の組成傾斜領域の IPF マップ

図2 (a)鋳造まま、(b)5d 材および(c)16d 材の Ni 元素マップ

Ni 側), 17~18mass%(高 Ni 側)であり,全体的に中間組成に近づいていた.そのため,より広い組成傾斜幅を得るには等温保持と圧延を繰り返し行い,転位や空孔などを介した体拡散を促進させることが必要であると考えている.

図3は16d材において EBSD 法により取得した組織の逆極点図(IPF)マッ プである.組織は典型的な低炭素ラスM組織であり、パケットおよびブロッ クが明瞭に観察できる.図中の黒い実線は方位差が15°以上の大角粒界を表 している.16d材において、組織サイズを定量化するため、旧y粒界(PAGB)、 大角粒界(HAGB)の平均切片長さを測定した結果を Vickers 硬度、Ni 濃度と 共に図4に示す.ここで大角粒界は旧y粒界、パケット境界およびブロック 境界を含めた情報を持ち、旧y粒界は確認のために測定した.Ni 濃度に対応 して大角粒界の平均切片長さは連続的に変化し、Ni 濃度が高くなるにつれて 組織は微細化することがわかる.この結果は津崎ら<sup>(1)</sup>の結果とよく一致する. 組成勾配中の旧y粒径がほぼ同じであることから、従って、ラスM組織のサ イズはNi 濃度に依存して変化することを確認した.また、Vickers 硬度はNi の固溶強化と組織微細化強化により、急激な変化を示す.



図 4 16d 材の(a)旧γ粒界/大角粒界の平均切 片長さおよび(b)Vickers 硬度/Ni 濃度.

M 変態は $\gamma$ 相と M 相の自由エネルギーが一致する T<sub>0</sub> 温度からさらに過冷 した時に起こる.この温度は Ms 点と呼ばれ、T<sub>0</sub> 温度からの過冷分が変態の駆動力となる. Ni 濃度が高くなるにつれて

Ms 点が低下するため, M 変態する直前の母相の強度は上昇することが考えられる. この強度の上昇は Ni の固溶による 上昇分よりも大きい<sup>(2)</sup>. M 変態は変態ひずみを伴う相変態であり,変態ひずみを母相中で緩和しながら M 変態が進行す る. この際,同じ方位のラス M が核生成し,ブロック組織が形成される. しかし,母相の強度が高く,ひずみが十分に 緩和できなくなると,方位の異なるラス M が核生成し,新たにブロック組織が形成される. これは自己緩和機構<sup>(3, 4)</sup>と呼 ばれ,形状記憶合金や鉄合金の M 変態において議論される.本実験では,Ms 点の低下に伴う母相強度の上昇により自己 緩和が促進された結果,ラス M の組織が微細化したものと考えられる.

### 4. まとめと今後の展望

Ni 組成勾配試料を作製し、ラス M 組織のサイズに支配的に影響する因子について検討を行った.組成勾配試料においても、報告された実験結果とよく一致する組織サイズの Ni 濃度依存性を確認した.母相粒径がほぼ一定、変態の駆動力も同じであることから、Ni 組成勾配試料においては、Ms 点の低下による母相強度の上昇効果が組織サイズを決定する支配因子であることが示唆された.この結果を踏まえ、また、低 Ni 濃度側の空隙の除去、より広い組成傾斜幅といった課題を解決し、当初の目的であった2軸濃度勾配を有する試料を作製し、組織サイズ決定因子を明らかにしていく.

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.

#### REFERENCES

- (1) 津崎兼彰,牧正志,田村今男:鉄と鋼,65 (1987), p.504.
- (2) 門間改三, 須藤一, 早乙女和巳, 根本正: 日本金属学会誌, 29 (1965), p.191.
- (3) H. Tas, L. Delaey and A. Deruyttere: Metall. Trans. 4 (1973), p.2833.
- (4) T. Saburi and C. M. Wayman: Acta Metall., 27 (1979) p.979.

# 分子イメージング技術を用いた衝撃波発生条件における 超音速マイクロ内部流れの現象解明

半田太郎\*

## Study on the phenomena in a supersonic microduct flow using a molecular imaging technique

## Taro HANDA\*

The number densities of the supersonic flow in a rectangular microduct whose height is 500  $\mu$ m are measured using a molecular imaging technique. In this technique, acetone molecules seeded into the flow are excited by the 4th harmonic of Nd: YAG laser and thse resulting fluorescence distributions are captured using a CCD camera with an image intensifier. The measured number-density distribution reveals that no shock wave appears in the duct although the flow is under the condition that the shock wave has been believed to appear.

## 1. はじめに

マイクロ流路内に超音速流れを発生させると気体は膨張し,温度が下がるのでこのような流れは MEMS 構成要素や CPU などのマイクロスケール領域の冷却へ応用が考えられる.マイクロスケール領域の冷却について液体流れ(気液二 相流)を用いた研究が多くなされているが,気体流れを冷却に用いると熱伝導率は低くなるものの冷却対象として簡素な 設計が可能となる.大型計算機のように CPU が多数ある場合,メンテナンスの容易な気体流れによる冷却は魅力的であ る.気体を超音速まで加速すれば,発熱密度の高い CPU の冷却にも十分な熱流束が得られる試算<sup>(1)</sup>もあり,超音速マ イクロ内部流れにはマイクロスケール領域の冷却装置として広く普及する可能性が秘められている.このような応用を考 えた場合,流れの膨張・圧縮過程は冷却性能と直接関連があるので,これを調べることは実用上極めて重要である.一般 に,大きいダクト流れにおいては、ダクトが短いと背圧を十分に低くすれば、衝撃波がダクト出口より下流まで移動しダ クト全域が超音速になる.いっぽう、ダクトが長くなると摩擦の影響で背圧を十分に低くしても衝撃波が下流に移動ぜず ダクト内に定在する場合があることが知られている.摩擦の影響を考えると、流れがマイクロスケールになると比較的ダ クトが長くなくても、ダクト背圧を十分に低くした場合に衝撃波が定在する条件になり、この条件下で流れの膨張圧縮過 程を調べる必要がある.

超音速マイクロダクト流れの状態量を計測する場合,干渉計やシュリーレン法などの従来の光学計測法を用いると領域 が小さく流れを通過する光路が極めて短いので計測が実質的に困難である.したがって,超音速マイクロダクト流れの計 測には,流れに混入させた分子やダクト壁面にコーティングした分子の蛍光または燐光の情報から状態量を求める手法が 有効であると言える.本研究では,分子イメージング技術を用いて超音速マイクロダクト流れを測定し,流れの状態と熱 伝達特性を明らかにすることを最終目的とする.

## 2. 実験方法

2018年3月12日受理

本実験では、図1に示すように、スロート高さ286µm、出口高 さ500µm、長さ2948µmの超音速ノズルに接続された、長さ5000µm のダクト内に形成される超音速流れを対象とする. 超音速ノズル は特性曲線法で設計された設計マッハ数2.0のラバルノズルであ る. 作動気体は窒素であり、作動気体中に微量のアセトンを混入 する.流路上流のよどみ圧力p<sub>0</sub>は50kPa,流路下流の圧力p<sub>b</sub>は10kPa であり、作動圧力比p<sub>0</sub>/p<sub>b</sub>は5となる.ノズル出口に基づくレイノ ルズ数は本流れの場合、約3000である.



図 1. マイクロダクト

光源は Nd:YAG レーザーの4 倍高調波(波長 266nm)である.レ ーザーは焦点距離 1000mmのレンズを用いて細いビーム状にされた 後に流れ場に入射される.レーザーによって誘起されたアセトンの 蛍光はレーザービームに対して直角方向からイメージインテンシフ ァイア付きの CCD カメラを用いて取得される.図2は実験で取得さ れた蛍光画像である.アセトンの蛍光強度は過去の研究<sup>(2)</sup>により ほとんど温度に依存せず,流れの数密度のみの関数とみなせるので, 図2の蛍光画像をもとに流れの数密度分布を求めることができる.

#### 3.実験結果と考察

図3に実験で求めたダクト中心軸上の数密度分布を示す. 図の横軸は流路入口からの距離xをダクト高さh<sub>exit</sub>で正規化 した値,縦軸は流れの数密度nを流路上流の数密度で正規化 した値を表す.ダクト出口部でxの増加とともに数密度が低 くなっており,圧力比が十分に大きい状態であることが分か る.すなわち,ダクト内の流れは不足膨張状態であり,圧力 比 p<sub>0</sub>/p<sub>b</sub>をさらに高くしてもダクト内部の流れの状態は変化 しない.<sup>(3)</sup>

大きいダクト流れの解析に用いられる摩擦を考慮した一次 元解析<sup>(3)</sup>を行うと本流れの条件では衝撃波がダクト内に発 生することになる.しかしながら,図3においては衝撃波が 発生している様子は見られない.一般に,流路内に衝撃波が 発生すると衝撃波背後で気体は圧縮されて温度が上昇する. この温度上昇は流れを冷却装置として用いる場合には好まし くないので,衝撃波が発生しない本流れは冷却装置として考 えた場合,好ましい状態と言える.

ダクト中心軸上の流れを等エントロピー流れと仮定して数

密度から流れのマッハ数を求めると、ダクト領域では流れはすべて超音速であることがわかった.一般に断面積一定の大きなダクト内の超音速流れは下流方向に圧縮するので数密度が増加する<sup>(3)</sup>はずであるが、本流れのようにマイクロダクト内の超音速流れではダクトの途中から気体が膨張している.このような数密度の減少は過去に行われたマイクロ超音速 ノズル流れの実験<sup>(4)</sup>においても確認されており、超音速マイクロ流れ特有の現象である.この超音速マイクロ流れ特有 の現象が起こるために、ダクト内に衝撃波が発生しないと推測される.

#### 4. まとめ

アセトンの蛍光をイメージングすることで、マイクロダクト内の超音速流れの数密度分布を計測した. 従来から用いら れてきた解析手法を用いると本流れには衝撃波が発生するはずであるが、計測結果から衝撃波が存在しないことが明らか になった. すなわち、流れがマイクロスケールになると従来から信じられてきた状態にならないことが明らかになった. 今後はダクト壁面温度分布を計測し、流れの熱伝達特性を明らかにしていく予定である.

#### REFERENCES

- (1) Y. Takahashi, J. Okajima, Y. Iga, A. Komiya, S. Maruyama, Journal of Fluid Science and Technology, 9 (2014), JFST0069.
- (2) T. Handa, M. Masuda, M. Kashitani, Y. Yamaguchi, Experiments in Fluids, 50 (2011), 1685.
- (3) A.H. Shapiro, The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow,
- (4) T. Handa, Y. Matsuda, Y. Egami, Microfluidics and Nanofluidics, 20 (2016), 166.







図 3. ダクト中心軸状の数密度分布

## ロバストな細胞膜マーカ解析探針としての 人工細胞脂質膜ナノビーズ

## 湊 元 幹 太\*

## Nano-Beads Coated with Artificial Lipid Membranes toward Robust Probes for Cell Membrane Interaction

## Kanta TSUMOTO\*

Nano- and micro-beads are popularly used for biophysical analysis, and recently, solid beads coated with lipid membranes have been developed as probes for monitoring interaction with cells. We here reported experiments on preparation of such beads whose qualities could be verified by biotin-streptavidin interaction. In addition, we demonstrated that Brownian motion of these beads could be monitored using a negative (bright) phase contrast microscope without fluorescent staining.

#### 1. 背景と目的

細胞は、生命の基本構造で、細胞膜は外界から最初に情報を受ける場である.有名な流動モザイクモデルにより描写さ れるように、細胞膜には、基礎となるリン脂質2分子膜に多彩な膜タンパク質が組み込まれており、これらが種々の機能 を発現する.脂質2分子膜の人工膜ベシクル(リポソーム)へ膜タンパク質を導入して機能構成をめざす研究は長年にわ たり研究がなされ、最近も新手法が盛んに提出されている.私たちのグループも、吉村哲郎教授(三重大)のもと、リポ ソーム膜へ組換え膜タンパク質搭載バキュロウイルス出芽粒子を膜融合させることで、それを実現する新手法を開発し [1]、さらに、細胞サイズのベシクル(giant unilamellar vesicle, GUV)を用いた可視化解析などへ展開してきた[2,3]. 一方、リポソームの膜構造を安定させるため、近年、シリカなどの固体微粒子上へ脂質吸着により膜をコートする方法が 広く報告されるようになってきた[4,5].私たちは、これらの方法を組み合わせ、新たに細胞膜間の相互作用を検出する 素材として利用できないか検討することとした.本研究では、そのため、①シリカビーズへの脂質コートの確認と、②相 互作用解析に応用可能なサブミクロン微粒子の簡易の顕微観察法の検討、を行った.特に②では、蛍光法でネックとなる 褪色を避けるため、無染色観察法を取り入れ、ロバストなプローブとなりうることを提案したい.

## 2. 方法

曲率の異なるナノ~ミクロサイズ径シリカ粒子について, 脂質吸着による膜コートが起ることが分かっている[4,5]. DOPC(1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine, 日油)とBiotin-PEG(2000)DSPE(1,2-distearoylphosphatidyl ethanolamine, Avanti Polar Lipids, Inc., 最終 0.1mol%)を含むSUV(small unilamellar vesicle)を調製後, シリカビ ーズ(日産化学工業SNOWTEX, MP-4540M(420-480 nm))と混合した.さらに, ストレプトアビジン(StAv, 和光純薬), つ ぎに蛍光標識ビオチン (Biocytin Alexa Fluor 546, Thermo Fisher Scienctific)を加えた.後者の添加前に,予めビ オチン(非標識, 和光純薬)を添加したサンプルも調製した.

ブラウン運動の軌跡を追跡するため、シリカビーズ MP-4540M、ならびに前記の方法でシリカビーズと、DOPC と DOPS (1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phospho-L-serine, sodium salt,日油)を1:1で含むSUV とを混合したもの、を用意した.

観察は, ORCA-Flash 2.8 (または 4.0LT, 浜松ホトニクス)を搭載した, 暗視野/位相差/蛍光観察可能な生物顕微鏡 (Nikon ECLIPSE 80i) を用いて行った. ブライトコントラスト (ネガティブコントラスト) 観察には対物レンズ Nikon CFI Plan Fluor BM 40xAS を用いた. 軌跡の検出には ImageJ [6]のプラグイン Particle Tracker[7]を用いた.

<sup>2018</sup>年3月8日受理

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

#### 3. 結果と考察

図1は、DOPC/Biotin-PEG (2000) DSPE を吸着させたシリカビーズ MP-4540M へ、 ビオチンに対する強力な特異的結合サイトが4つあるStAvを作用後、蛍光標識ビ オチンを施した際の顕微画像である.ビーズの存在は暗視野照明の散乱による輝 点として確認できる.蛍光観察で、蛍光標識ビオチンによるビーズの染色が認め られ、一方、それが予め遊離ビオチンを加えることでブロックされた.これより、 ビオチン化脂質-StAv-蛍光ビオチンによる特異的結合が確かめられた.

シリカビーズは、暗視野像、蛍光像で可視化される.しかし、それぞれ、暗視 野照明となる条件、蛍光の褪色、などを考慮しながら観察する必要がある.シリ カ粒子の運動を、比較的長い間、簡便に捉えるために、ブライトコントラストの 位相差観察を行った.生物顕微鏡としてはダークコントラストが一般的であるが、図1.ビーズへのビオチン化脂質の結合. [8]、ブライトコントラストは、アスベストの観測などに広く利用され、非標識に <sup>蛍</sup>プフィルタ切替えあり.Bar:20 µm

w/ Biotin





図2. シリカナノビーズのブライトコントラスト位相差像. 5 フレームごと に経時取得した(30 frames/sec). Bar: 10 µm

### 4. 結語

シリカ粒子へ脂質吸着により調製した人工膜が,特異的相互作用 の場となることを確認した.ブライトコントラスト(ネガティブコ ントラスト)位相差顕微鏡は,無染色でシリカナノビーズを輝点と して経時観察することを可能とし,軌跡追跡は,脂質混在の有無に よる粒子の性状の違いを示唆した.細胞膜相互作用を知るためのプ ローブとしてこれが実際に使えるよう,さらに検討を進めたい.最 後に,本研究の実施にあたって協力を得た学生諸氏,特に大学院生 の中西航平氏,伊東裕揮氏に感謝申し上げます.



画像を Particle Tracker で検出した. Bar: 10 µm

シリカビーズおよび DOPC/DOPS 被覆ナノビーズの a跡. ブライトコントラスト位相差観察による連続

REFERENCES

- (1) K. Tsumoto, T. Yoshimura, *Methods Enzymol.* Vol. 465, pp. 95-109 (2009)
- (2) K. Kamiya, J. Kobayashi, T. Yoshimura, K. Tsumoto, Biochim. Biophys. Acta. Vol. 1798, No. 9, pp. 1625-1631 (2010)

図3.シリ 軌跡追跡。

- (3) M. Nishigami, T. Mori, M. Tomita, K. Takiguchi, K. Tsumoto, Colloids Surf. B. Biointerfaces Vol. 155, pp. 248-256 (2017)
- (4) C. Madwar, G. Gopalakrishnan, R.B. Lennox, Langmuir Vol. 31, No. 16, pp. 4704-4712 (2015)
- (5) F. Wang, J. Liu, J. Am. Chem. Soc. Vol. 137, No. 36, pp. 11736-11742 (2015)
- (6) W.S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, https://imagej.nih.gov/ij/
- (7) I. F. Sbalzarini, P. Koumoutsakos, J. Struct. Biol. Vol. 151, No. 2, pp. 182-195 (2005)
- (8) 加藤薰, 大瀧達朗, 鈴木基弘, 生物物理 Vol. 44, No. 6, pp. 260-264 (2004)
- (9) Y. Wang, C. Wang, Z. Zhang, J. Microsc. (2017) doi: 10.1111/jmi.12673.

w/o Biotin

## 自己組織化の逆問題の解法

## 鳥 飼 正 志\*

## Free-Energy Functional Method for Inverse Problem of Self Assembly

## Masashi TORIKAI\*

A free-energy functional method is used to determine the particle interactions with which the particles assemble into given target structures. The target structures, the body-centered cubic and simple hexagonal lattices, are successfully obtained by Monte Carlo simulations of particles with the predicted interactions. The case of the face-centered cubic lattice, in which the method fails to predict the correct interaction, is also discussed.

## 1. 序

多数の原子,分子やコロイドが集合した多体系の熱力学的性質や構造といった巨視的性質は,個々の構成粒子間の 相互作用によって決定される.ここでは構成粒子が自発的に形成する多体系の構造のみに注目する.粒子間相互作用 が与えられたとき多体系の構造を求める手法には,粒子の運動方程式を解く分子動力学法や種々のアンサンブルでの 平均値を求めることができるモンテカルロ法などの計算機シミュレーション手法[1]に加え,さまざまな分子論的考 察に基づく解析や液体論の分野で発展を続ける積分方程式といった解析的手法[2]があり多彩である.

与えられた粒子間相互作用から多体系の構造を求める問題を自己組織化の順問題と呼ぶならば、与えられた構造か ら粒子間相互作用を求める問題は自己組織化の逆問題である.この逆問題の解法を得ることは、基礎科学・応用化学 の両面において重要である.たとえばモデル粒子を用いて何らかの特定の巨視的構造を持つ物質を作りたい場合、目 標の構造を求めて適切な粒子間相互作用を闇雲に探索する(順問題を大量に解く)のは非常に効率が悪い.このよう な目的の場合には、必要とする巨視的構造の情報をもとにしてそれを構成しうる粒子間相互作用を求める方法、すな わち自己組織化の逆問題の解法が必要となる.自己組織化の逆問題を解くために、複数の手法[3,4]が既に提案され ており、さまざまな二次元および三次元の非自明な結晶を自発的に形成する粒子間相互作用が求められている.しか し既存の手法は全て計算機シミュレーションに依存しており巨視的構造と構成粒子の性質の間の普遍的な知見を得る ことが困難である.また計算に時間がかかるという点で実用上の問題もある.

本研究は、シミュレーションに頼る既存の方法とは異なる逆問題の理論的解法の確立を目的とする.本報告書の著 者による研究 [5]で構築し二次元結晶に適用して成功した理論を三次元結晶に適用した結果について述べる.

#### 2. 理論

系の化学ポテンシャルおよび外場をそれぞれ  $\mu$ および  $\phi_{ext}(\mathbf{x})$  とし、真性化学ポテンシャルを  $\varphi(\mathbf{x}) = \mu - \phi_{ext}(\mathbf{x})$ と定義する. 平衡統計力学が成立する多体系では、系の真性化学ポテンシャル  $\varphi(\mathbf{x})$  が決まれば粒子密度分布関数  $\rho(\mathbf{x})$  が決まり、逆に  $\rho(\mathbf{x})$  が決まれば  $\varphi(\mathbf{x})$  が決まる. 前者のように  $\varphi(\mathbf{x})$  から  $\rho(\mathbf{x})$  を求めるには、系の真性ヘルム ホルツ自由エネルギー汎関数  $A[\rho]$  から新たな汎関数  $\tilde{\Omega}[\varphi,n] = A[n] - \int n(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x})d\mathbf{x}$  を定義する. 粒子密度分布関数  $\rho(\mathbf{x})$ は、  $\tilde{\Omega}[\varphi,n]$  を最小化する関数  $n(\mathbf{x})$  として求めることができ、また最小値  $\Omega[\varphi] = \tilde{\Omega}[\varphi,\rho]$  はグランドポテンシ ャルである. こうして  $\rho(\mathbf{x})$  を求める方法が液体論でよく用いられる密度汎関数法である. 逆に後者のように  $\rho(\mathbf{x})$  か ら  $\phi_{ext}(\mathbf{x})$  を求めるには、新たな汎関数  $\tilde{A}[\rho,\psi] = \Omega[\psi] + \int \rho(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})d\mathbf{x}$  を定義する.  $\rho(\mathbf{x})$  が与えられたときの真性 化学ポテンシャルは  $\tilde{A}[\rho,\psi]$  を最大化する  $\psi(\mathbf{x})$  として得られる. つまり、 $\varphi(\mathbf{x})$  から $\rho(\mathbf{x})$  を求める問題を順問題と 見れば  $\rho(\mathbf{x})$  から  $\varphi(\mathbf{x})$  を求める問題は逆問題であり、この逆問題は  $\tilde{A}[\rho,\psi]$  を最大化することで解くことができる.

この方法を自己組織化の逆問題に応用する.系の粒子を一つだけ原点**0**に固定した状況を考える.すると原点の粒子がそれ以外の粒子に及ぼす粒子間相互作用ポテンシャル  $v(\mathbf{x})$ は、系が受ける外場と見なすことができる.このとき系の密度分布は、原点に粒子が固定されていない場合の二体密度分布関数  $\rho^{(2)}(\mathbf{0},\mathbf{x})$ を使って $\rho^{(2)}(\mathbf{0},\mathbf{x})/\rho(\mathbf{0})$ と表せることが知られている [6].以上のことを利用すると、構造(一体および二体密度分布関数  $\rho$ および $\rho^{(2)}$ )が与えられたとき、目的の粒子間相互作用を含む真性化学ポテンシャルが  $\varphi(\mathbf{x}) = \operatorname{argmax}_{\psi} \widetilde{\mathcal{A}} [\rho^{(2)}/\rho,\psi]$ として得られる.これが本研究で用いる逆問題の解法の基礎理論である.

### 3. 結果と考察

上述の理論に基づいて巨視的構造の情報から粒子間相互作用を求めるために,自由エネルギー汎関数  $\tilde{A}$  に近似を施し,一体密度分布関数  $\rho(\mathbf{x})$ ,および二体密度分布関数  $\rho^{(2)}(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ に標準的な仮定をおいて  $\tilde{A} \left[\rho^{(2)}/\rho,\psi\right]$ の表式を決

## 2018年3月5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



図1. (左)体心立方格子を自発的に形成することが予言されたパラメータr<sub>0</sub>/a = 1.88の場合のLJGポテンシャルv(r)の概形を黒破線で示した.赤実線は、この相互作用をもつ粒子系で計算機シミュレーションを実行して得られた結晶構造(右図)の対分布関数 g(r)である.体心立方格子の第n近接距離に青点線垂線を引き、近接粒子数を示した.(右)立方体のシミュレーション・ボックス 内で粒子数1458のシミュレーションを実行し、形成された体心立方格子の四回対称軸方向から見たスナップショット.

めた. 粒子間相互作用 v(x)の関数形として,一つの可変パラメータ  $r_0$ を含むレナード・ジョーンズ・ガウス (LJG) ポテンシャル:

$$v(r;r_0) = \varepsilon \{ (a/r)^{1/2} - 2(a/r)^{0} - \exp[-(r-r_0)^{1/2}/2\sigma^{2}] \}$$

を仮定した.ここで a, および  $\varepsilon$  は定数であり, それぞれ長さ,およびエネルギーの単位となる.  $\sigma$  はガウス型ポテンシャル谷の幅を決める定数であり,ここでは  $\sigma/a = \sqrt{0.02}$  とした.まず格子定数が a である体心立方格子(BCC)を目標構造としこれに対応する  $\rho$  および  $\rho^{(2)}$ を用いた場合は,  $\mathcal{A}$  は  $r_0/a = 1.88$ においてピークを取ることから,BCCを実現する粒子間相互作用は本理論による予言では v(r; 1.88a) である(図1左,黒破線).このポテンシャルを持つ粒子系のシミュレーションを実行し,高温ランダム配置から温度を下げると目標構造である BCC が実際に得られることがわかった(図1右).このシミュレーションで得た粒子配置から求めた動径分布関数 g(r)を図1左に赤実線で示し,同じ図中に青点線で BCC の第 n 近接距離とその位置における近接粒子数を示した.BCC の近接距離に粒子間相互作用の谷が位置することにより目標構造が安定化されていることがわかる.

体心立方格子だけではなく,他にも単純六方格子を目標構造とした場合も本研究の方法が成功することがわかった.しかし面心立方格子 (FCC)を目標構造とした場合には、この方法では正しいパラメータ $r_0/a = 1.00$  (この値は網羅的なシミュレーションによって求めた)を予言することができなかった.この問題の原因を明らかにするため、本研究で用いた近似のうち $\rho$ および $\rho^{(2)}$ に関する近似を避けて、これらの値としてシミュレーションから求めた値を利用した.その結果は $\rho$ および $\rho^{(2)}$ に関する近似を用いたときと大きな相違はなかったため、主な原因はこれらの近似ではなく自由エネルギー汎関数に関する近似にあると言える.目標構造が FCC の場合に失敗するのは、 $r_0/a = 1.00$ の LJG 粒子系では FCC 構造の安定性が他の構造の安定性に比較して顕著に高くはないことが原因であると考えられる[7].

## 4. まとめ

本研究で構築した自己組織化の逆問題の解法は、三次元結晶についても有用であることがわかった.ただしこの方 法が失敗する目標構造も見つかったことから、失敗の主要因であると考えられる自由エネルギー汎関数に関する近似 の改善が必要である.

## References

[1] D. Frenkel and B. Smit, Understanding molecular simulation: from algorithms to applications, Vol. 1 (Elsevier, 2001).

[2] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of simple liquids, Fourth Edition (Academic Press, Oxford, 2013).

[3] M. Rechtsman, F. Stillinger, and S. Torquato, "Optimized Interactions for Targeted Self-Assembly: Application to a Honeycomb Lattice", Physical Review Letters **95**, 228301 (2005).

[4] B. A. Lindquist, R. B. Jadrich, and T. M. Truskett, "Communication: Inverse design for self-assembly via on-the-fly optimization", The Journal of Chemical Physics **145**, 111101 (2016).

[5] M. Torikai, "Free-energy functional method for inverse problem of self assembly", The Journal of Chemical Physics 142, 144102 (2015).
[6] J. K. Percus, "Approximation methods in classical statistical mechanics", Phys. Rev. Lett. 8, 462–463 (1962).

[7] M. Torikai, "Free energy functional approach to inverse problem for self-assembly", in The 11th mini-simposium on liquids (Oct. 2017).

## 難脱硫成分を分離可能なオイル耐性 ろ過フィルターの探索

藤 井 義 久\*

## Research for Oil Resistant Filter Membrane Suitable for Eliminating the Hardly Desulfurizing Agent

Yoshihisa FUJII\*

It is not easy to solve the ongoing issues of worldwide environmental pollution. In both the chemical and petrochemical industries, the nanofiltration of organic solvents may make a significant contribution to improved energy efficiency in the production process. Polymer-based membranes are widely used for gas separation, filtration, desalination of seawater, wastewater treatment, etc. Chemical, petrochemical, energy and environment-related industries, however, strongly require highly durable membranes applicable under extreme conditions, since the present polymeric membranes gradually or sometimes rapidly deteriorate with time due to undesired swelling, clogging, and chemical reactions. In this study, new polymer-inorganic hybrid membrane which is oil resistant and suitable for eliminating the hardly desulfurizing agent was prepared.

## 1. 研究の背景と目的

石油・化学関連産業で使用されているエネルギーの40%が分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されており、地 球温暖化防止の観点からも、相変化を伴わない膜分離プロセスが大規模な省エネルギー化を達成しうる有力な候補とし て注目されている.今後、非在来型油ガス田の利用がよりいっそう高まると、随伴水処理の問題は喫緊の課題であり、そ の解決にはロバストな膜による分離プロセスが必要不可欠である.

近年は、無機素材を利用した膜の開発も進んできており、過酷な分離系への応用が期待されている.金属-有機構造体 (MOF)やゼオライトなどの多孔体は規則的なナノ細孔を有し、優れた分離特性を示すことが知られている.しかしなが ら、これらの無機系材料は優れた化学的安定性・分離特性に反して、硬いが脆いといった膜としての機械的強度に乏しい うえ、大面積・高速合成に適していないため、マクロスケールで膜状など様々な「形」に成形することは非常に困難であ った.一方、高分子分離膜は、操作が簡便で装置の小型化や連続的な分離が行えるため、将来的に欠かせない分離技術で あるにもかかわらず、オイル浄化の分野における実用例はまだ少ない<sup>1-2</sup>.実用化への障壁を高分子材料科学の視点から 捉えると、高分子特有の有機溶剤による「溶解あるいは膨潤・可塑化」と熱による「軟化」が挙げられる.特に、オイル に含まれるBTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)の可塑化の効果は著しい、そこで、本研究ではオイル成分を含む高 温液体の分離においても膜機能が低下しないオイル耐性ろ過フィルター材料の創出を目的とし、高分子分離膜への無機 微粒子の添加と、有機溶媒の濾過特性について検討した.

## 2. 実験方法

基材となる高分子としてポリスルホン(PSF)を,無機微粒子としてシリカをそれぞれ用いた. PSF 膜は、15~25 wt%の N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液からバーコーターを用いて一定速度で濾紙あるいは多孔性基材上に製膜した.非対称膜を作製するために,製膜後に数秒程度大気中で乾燥させ,水に1時間浸漬することで液液相分離に起因する構造を形成した. 膜構造は走査型電子顕微鏡(SEM)観察に基づき評価した.



図 1. 非対称膜の SEM 傷

2018年3月8日受理

\* 豊田理研スカラー

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

有機溶剤の濾過特性は、分子サイズの異なるアルカン(n-ヘキサン,n-ヘプタン,n-オクタン,n-デカン)を原液 として用いて、減圧条件における流束を測定することで評価した.さらに、難脱硫成分の分離性能については、標識分子 として 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(DDBT)を用いた濾過性能評価に基づき検討した.

## 3. 結果および考察

図2は、高分子中に直径 100 nm 程度のシリカ微粒子を混合して作製し た高分子/シリカ微粒子複合膜のSEM像である.シリカ微粒子の添加に ついて行った本予備検討から,高分子中に無機微粒子であるシリカが分散 し、高分子鎖と密着している様子が観察された.次に、ポリスルホン(PSF) からなる非対称膜にシリカ微粒子を導入するため、PSF の DMF 溶液にシ リカを添加し, 高速脱泡攪拌機で十分に混合した. 図3は, シリカ混合 PSF の DMF 溶液から作製した非対称膜の SEM 像である. SEM 像から, PSF 溶 液にシリカ微粒子を混合した系では,水浸漬中の液液相分離の過程でシリ カが水相に流出し、相分離後の空洞(水相が存在していた空間)に凝集し てしまうことが示唆された.シリカの凝集は、溶液濃度およびシリカ添加 量などを変えても改善されることはなかった. そこで、シリカ微粒子の分 散性を向上させるために,透析を行って中性にした粒径 100 nm のコロイ ダルシリカの混合を検討した.図4は、コロイダルシリカを添加して作製 した非対称膜断面の SEM 像である. コロイダルシリカを無機微粒子とし て用いることで、細孔内へのシリカの凝集が抑制されることが示唆され た. コロイダルシリカが非対称膜の細孔の壁面に取り込まれている様子の 典型例を SEM 像に赤丸で示している.実際の系では、コロイダルシリカ の添加量を増やすことで、高分子/シリカ複合膜の物性を制御することが 出来る.

濾過フィルターとして種々の有機溶剤に対する性能を評価するために、 非対称膜表面に非晶質のカーボン薄膜を積層し分離機能層とした.分子サ イズの異なるノルマルアルカンの透液性について検討した結果,流束の大 小関係は, n-ヘキサン > n-ヘプタン > n-オクタン > n-デカンで あり,その値はそれぞれ 88,41,14,10 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>であった.つまり,ノルマ ルアルカンで比較した場合,分子サイズが大きくなるにしたがい,流束は 低下したといえる.また,オイル中の難脱硫成分である 4,6-ジメチルジ ベンゾチオフェン(DDBT)を標識分子として行った濾過実験では,ヘキサ ン中から DDBT をほぼ完全に分離することが出来,阻止率は100%である ことが明らかとなった.



図 2. 高分子/シリカ微粒子複合膜の SEM 像



図 3. シリカを添加した非対称膜断面の SEM 像



図 4. コロイダルシリカを添加した非対称膜断面の SEM 像

### 4. まとめ

本研究では、オイル中の難脱硫成分を分離可能な高分子からなる濾過フィルターの作製を行い、その可能性が示唆さ れた. 今回の濾過機構は細孔の大きさによるサイズ分離であるが、現実の系で使用される分離システムでは難脱硫成分 よりも分子サイズが大きい有効成分(透過して欲しい成分)が存在することが予想される. そのため、今後の展開とし て、本研究で得られた成果をもとに分離膜の選択性についても研究を継続する予定である.

### REFERENCES

(1) S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima and I. Ichinose, "Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents through Diamond-Like Carbon Nanosheets", *Science*, **335**, 444-447 (2012).

(2) S. Karan, Q. Wang, S. Samitsu, Y. Fujii and I. Ichinose, "Ultrathin Free-standing Membranes from Metal Hydroxide Nanostrands", *J. Membr. Sci.*, **448**, 270-291 (2013).

## 発光団集積型かご型シルセスキオキサンの合成と応用

権 正 行\*

## Synthesis and Application of Luminophores-Integrated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

## Masayuki GON\*

Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) has a cubic structure composed of Si–O bonds. Multiple functions can be loaded by introducing organic groups into the eight vertices of the silica cube. Previously, POSS materials having  $\pi$ -conjugated luminophores connected to the eight vertices of the POSS core were prepared. The luminophores-integrated POSS showed both high thermal stability owing to inorganic scaffold and bright blue emission because of organic substituents even in the solid state by avoiding aggregation of the luminophores. In this research, we focused on the sphere-like and sparse structure of the luminophoreintegrated POSS and investigated compatibility with  $\pi$ -conjugated polymers whose luminescence was often reduced in the aggregation state because of the strong  $\pi$ - $\pi$  interaction. As a result, it was found that the luminophore-integrated POSS effectively exfoliated the  $\pi$ - $\pi$  interaction and the obtained homogeneous composite films showed much better luminescence performances than the pristine ones.

## 1. 緒言

有機発光材料は有機分子・高分子の設計の多様性から有機 EL 材料 への応用をはじめとしたフルカラー発光や樹脂への複合化,化学セ ンサーとしての利用など,目的やニーズに応じた機能性を持たせる ことが可能なため,研究開発が盛んに行われている.有機発光材料は 応用面で高いポテンシャルを持つ一方で,無機発光材料と比較して 耐久性が低いという問題点がある.応用に耐えうる分子が極わずか であるために,肝心の多様性が失われているのが現状である.加え て,一般的な有機発光分子は,材料として応用が容易な固体状態で分 子間相互作用のより発光性を大幅に低下させてしまうという問題点 も同時に存在し,高輝度固体発光の実現は必要不可欠な課題である. また,この問題点はより凝集力の強いπ共役系高分子において顕著 となり,π共役系高分子の機能を損ねる結果となっている.



図1. 無機元素ブロックである POSS の構造と発光団集 積型 POSS 誘導体の例

我々は、有機物と無機物を分子レベルで複合化した構造体を設計 することにより、有機発光分子の潜在的な問題点である耐久性の低さ、固体状態での発光性の低下を同時に解決すること を考えた.加えて、その特殊な分子構造に付随した新奇機能性の発現を目的として研究を進めてきた.具体的には、シリ カの立方体構造を有した無機元素ブロック<sup>(1)</sup>であるかご型シルセスキオキサン (POSS)の各頂点に放射状に有機発光分 子を配列した「有機-無機ハイブリッド分子」(図 1)を作成することで、有機発光分子の性質はそのままに耐熱性を向上 させることに成功した<sup>(2)</sup>.また、放射状に有機発光分子を配列した構造に着目すると、外側に向かって疎な球形構造と捉 えることができ、凝集力の強いπ共役系でありながらも、お互いに集まりにくい性質を有していることを示唆する結果を 得た.そこで、本研究ではこの「集まりにくさ」が同様の構造単位を有するπ共役系高分子に対する分散剤として利用可 能ではないかと考え、POSS 誘導体とπ共役系高分子の混合フィルムを作成し、物性検討を行った.

## 2. 合成および混合フィルムの作成手法

市販品であるオクタフェニル POSS を出発物質とし、フェニル基のヨウ素化を行った後、有機発光色素である $\pi$ 共役系 置換基を薗頭–萩原カップリング法により導入することで iPrPOSS の合成を行った(式1).また、 $\pi$ 共役系高分子とし て iPrPOSS と同様の繰り返し構造単位を有する poly(*p*-phenyleneethynylene) (PPE:  $M_n$ =1.3×10<sup>4</sup>,  $M_w/M_n$ =2.5)を別途合成し利

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

用した. 合成した **iPrPOSS** と **PPE** を任意の割合で混合したクロロホルム溶液 (**PPE**: 1.0 mg/300 μL) を調製し,スピンコ ート法により石英基板上 (1 cm×5 cm) に混合フィルムを作成した. **iPrPOSS** と **PPE** の混合重量比は 1:9 (10 wt%) から 9:1 (90 wt%) まで行い,全ての混合比において透明かつ均一な混合フィルムを作成することができた(図 2). また,放射 状に配列した効果を確認するため, POSS 骨格を持たない有機発光分子である **iPrTMS** を別途合成した.



式1. 発光団集積型 POSS (iPrPOSS) の合成法と iPrTMS および PPE の分子構造

#### 3. 結果と考察

調製したフィルムの光学測定の結果を図3および表1 に示す. iPrPOSS の重量比が増加すると、図 3(A)より 450 nm 付近の PPE 吸収極大波長が短波長側にシフトす ること、図 3(B)より発光極大波長も短波長側にシフトす ることが分かった.また表1より,混合フィルムにおい て iPrPOSS の重量比の増加に伴い,絶対蛍光量子収率  $(\Phi_{PL})$ の値が増加することが確認された.これらの結果 は, iPrPOSS が PPE 鎖間に挿入されることによって, 高分子鎖の分子間相互作用が抑制されたためであると 考えられる.また, iPrPOSS の有機発光置換基に相当す るモデル化合物 iPrTMS を同様に PPE に混合したとこ ろ, iPrTMS が結晶化することで相分離を起こし、均一 な混合フィルムを得ることはできなかった.また、比較 としてポリスチレンを PPE に混合しても発光量子収率 の増加はわずか (ΦPL=7%(0 wt%)→15%(90 wt%)) であ り, iPrPOSS の時のような連続した吸収スペクトルの短 波長化は観測されなかった. さらに、図 3(B)に着目する と、325 nmの光で iPrPOSS を励起し、iPrPOSS の重量



図3. 混合フィルムの(A)紫外・可視吸収スペクトル, (B)発光スペクトル, (C)発光性の写真(励起波長:328 nm)

表1. 混合フィルムの絶対蛍光量子収率

Content of iPrPOSS	PPE (0 wt%)	10 wt%	25 wt%	50 wt%	75 wt%	90 wt%
Ø <sub>PL</sub> / %	7	9	12	18	25	33

比が増加しているのにも関わらず, iPrPOSS 由来の発光がほとんど観測されない ことが分かった.これは, iPrPOSS 中の放射状に配置された置換基が光捕集ユニ ットとして働き,吸収した光エネルギーが PPE 鎖に高効率でエネルギー移動した ことを示している(図4).興味深いことに90 wt%フィルムに対し,450 nmの光 で PPE を選択的に励起したところ発光量子収率は *Φ*PL=27%であり,325 nmの光 で iPrPOSS を励起した場合の方が大きな値を示した(*Φ*PL=33%).これは,エネ ルギー捕集効果を利用し,PPE の性能を向上させることに成功したと言える.結 果として, PPE の単独フィルムに比べ,発光の強さにして約28 倍の増加を確認



図4. 発光メカニズムの模式図

することができた.一般的に,高効率なエネルギー捕集効果は複雑な分子修飾により達成させるものであることから,単なる混合によりこのような結果を得たことの意義は大きい.また,耐熱性の観点からも iPrPOSS を混合させることにより,空気中 200 ℃ という条件においても発光性を保持可能であり, PPE の耐熱性の向上に寄与することが分かった.

以上,無機元素ブロックを利用することで放射状にπ共役系を配列するという特殊な集合体を実現することが可能で あり,凝集力の強いπ共役系高分子を均一に分散させる効果を持つことを示すことができた.さらに,π共役系高分子の 大幅な性能の向上を達成し,本分子設計は産業的にも有用な結果であると期待している.

## REFERENCES

(1) (a) Y. Chujo, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 633. (b) M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. J.* **2018**, *50*, 109.
 (2) M. Gon, K. Sato, K. Tanaka, Y. Chujo *RSC Adv.* **2016**, *6*, 78652.

図2. 混合フィルム

## 酸素分圧制御によるCe置換M型フェライト磁石の可能性の探索

和 氣 剛\*

## Study on Ce Substituted M-type Ferrite by Controlling Oxygen Pressure

## Takeshi WAKI\*

We studied the phase stability of Ce substituted hexagonal SrM ferrite under various oxygen pressures for the possibility of next-generation permanent magnets. The solubility limit of Ce in  $\text{Sr}_{1,x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  is about x = 0.25. The variation of the *c*-axis according to *x* suggests that the valence of Ce in SrM is not 4+ but 3+ different from the previous expectation. The solubility limit of Ce for SrM is affected not only by ionic radius but also by the valence stability of Ce.

## 1. 緒言

フェライト磁石は希土類系磁石に比べ飽和磁化や保持力といった性能は劣るが、安価で化学的熱的に安定であるため、 自動車部品や家電製品のモーター用途を中心に今なお大量に生産されている。そのため、数%の性能向上が数億円の市 場効果をもたらすと言われており、今なお高性能化に期待が寄せられている。現在量産されているフェライト磁石は M 型 Sr フェライト SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>の Sr 及び Fe サイトを少量の La 及び Co で元素置換したもの(Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>19</sub>)で、数%の Co 置換により、保持力が非置換の系に対し 20%程度増大することが知られている[1]。元素添加により性能が改善するが、 永久磁石では母材の組成以外に組織や粒界がその性能に複雑に関わるため、元素添加が何に影響を及ぼすかは必ずしも 明確ではない。現在の理解では、Co<sup>2+</sup>の軌道モーメントにより一軸異方性が増強されることが保持力増大の主要因と考 えられているが、母材の組成と磁性の変化の相関は明確ではなかった。近年我々は La-Co 置換 SrM フェライトの単結晶 合成に成功し、その組成と磁性の相関を明らかにした[2]。それによると、一軸異方性は Co 濃度に単調に比例するもの の、Co の固溶限は想定されていたものよりも低く、添加した Co が実際には母相に取り込まれていない可能性を指摘し た。また、最近では Co の固溶限は酸素分圧に強く依存することを我々は明らかにした[3]。置換系フェライト磁石母相 の組成と磁性の相関はまだ未解明の部分が多いと考えられる。

M 型フェライト磁石で磁性を担うのは Fe<sup>3+</sup>であり、Co<sup>2+</sup>の導入にあたり電荷補償のために Sr<sup>2+</sup>の一部をより酸化数の高いイオンで置換する必要がある。現行では La<sup>3+</sup>が用いられているが、他の希土類による補償も可能と考えられ、軽希 土類(Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>)による Sr<sup>2+</sup>の置換の固溶限が報告されている [4]。また過去に、Ce-Co SrM が検討されたことがある [5,6]。この場合には Ce<sup>4+</sup>が Sr<sup>2+</sup>を置換し、3 価のイオンの 2 倍の効率で Co<sup>2+</sup>を導入できると期待されたが、固溶域が狭い ためか、その後注目されていない。上述したように、M 型フェライトでは置換イオンの固溶限は酸素分圧に強く依存し ており、Ce-Co SrM の固溶限を酸素分圧によって制御できる可能性がある。それによって La を Ce で代替できれば、現 在生産過剰気味の Ce の有望な用途を開拓できる。

そこで本研究では、Ce-Co SrM フェライト磁石の可能性を探索するため、酸素分圧を制御した条件での本系の安定性 を検討した。

## 2. 実験方法

Ce-SrM (Sr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)及び Ce-Co SrM (Sr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>12-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>19</sub>)の多結晶試料( $x, y \leq 0.4$ )は、固相反応法により合成した。 SrCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を所定の量取り混合し、ペレットに成型したのち 1200~1300℃で 24 時間焼結した。反応時は 大気中( $P_{02} = 0.2 \text{ atm}$ )、Ar 雰囲気中( $P_{02} < 0.01 \text{ atm}$ )、酸素雰囲気( $P_{02} = 1.0 \text{ atm}$ )、高酸素雰囲気( $P_{02} = 387 \text{ atm}$ )と酸素分圧を 制御した。得られた焼結体は一部を粉砕し粉末 X 線回折により相同定を行い、また波長分散型 X 線分光(WDX)により金 属イオン濃度を定量した。

#### 3. 結果

粉末 X 線回折の結果、M 相が主相の試料が得ることができた。Ce の初期濃度が高くなるにつれ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び CeO<sub>2</sub>が

<sup>2018</sup>年3月7日 受理 \*豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

不純物として現れるようになった。他の軽希土類の場合、第2相としてオルソフェライト *RE*FeO<sub>3</sub> が観測されるのと対照的である。酸素分圧を上げると、不純物が観測される初期濃度が低くなり、 $P_{O2} = 1.0$  atm では x = 0.1 を超えるあたりから不純物が現れ始めた。

不純物が現れると仕込み組成と実際の組成は一致しないため、得られた焼結体の M 相部分について WDX を用いて組成を定量した。Ce の置換上限は酸素分圧に依存し、高酸素雰囲気では 0.05、酸素雰囲気中で 0.10 程度、大気中、Ar 中では 0.25 程度になり、分圧が低いほど高くなることが明

らかとなった。

図に、WDX で決定した Ce 濃度に対し、XRD 測定より 見積もった格子定数をプロットした。文献[4]で報告され ている他の軽希土類の結果も合わせて示している。希土 類置換が進むに従い、a 軸長はほとんど変化しないが、c 軸長が急激に小さくなり、軽希土類のイオン半径 r(RE)がストロンチウムイオン半径  $r(Sr^{2+})$ より小さいことを反 映している。La 置換系に対し Pr 置換系の方が c 軸の収縮 が急激であるが、これは  $r(La^{3+}) > r(Pr^{3+})$ であるためである。 Ce 置換系については、La 置換系と同等の傾きで変化して おり、 $r(La^{3+}) \Rightarrow r(Ce^{3+}) > r(Ce^{4+})$ を考えると、 Ce の価数は、文献[5,6]で想定されているような 4 価では なく、3 価であると考えるのが妥当である。

また、軽希土類の SrM に対する固溶域は、La<sup>3+</sup>では全 率固溶であるのに対し、Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>と固溶域が狭くな っていく。 $r(Sr^{2+}) > r(La^{3+}) > r(Pr^{3+}) > r(Nd^{3+}) > r(Sm^{3+}) と$ いう関係を考えると、格子とイオン半径との整合性が固 溶域を決めていると考えるのが妥当である。しかし  $r(Ce^{3+})はr(La^{3+})とほぼ等しいにもかかわらず、Ce の置換$ 上限が Pr のものよりも低いのは、上に見たように Ce 価数の不安定性が要因となって M 相の安定領域を決めていると考えられる。そのため 3 価が安定化する低酸素分圧



下で固溶域が増大すると考えられる。また Ce<sup>4+</sup>については、イオン半径のミスマッチにより、M 相を安定化できないものと思われる。

一方で、Co<sup>2+</sup>置換量の上限は、Fe<sup>2+</sup>の発生を抑制できる高酸素分圧条件の方がより大きくなることがわかっており[3]、 本研究でもその傾向は確認された。しかしながら、酸素分圧に対しCeとCoの置換上限は相反する傾向を示すため、Ce-Co 置換SrMフェライト磁石の実現には、精密な酸素分圧制御が要求されると考えられる。

#### 4.まとめ

Ce-Co SrM の相安定性について様々な酸素分圧下において検討を行った。M型フェライト中で、Ce は当初想定されて いた 4 価ではなく 3 価と考えるのが妥当であることがわかり、またその固溶域は、イオン半径の整合性のみならず価数 の不安定性により決まっていることが明らかとなった。今後 Ce-Co 置換 SrM フェライト磁石の実現に向けては、より精 密な酸素分圧制御が必要となると考えられる。

#### 謝辞

本研究は、井上剛、加藤将樹、廣田健、田畑吉計、中村裕之、各氏との共同研究である。また研究の遂行にあたって、 公益財団法人豊田理化学研究所の支援を頂いた。

### REFERENCES

[1] K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. 23 (1999) 1093. [2] A. Shimoda and <u>T. Waki</u> et al., J. Solid State Chem. 239 (2016) 153.
[3] <u>T. Waki</u> et al., submitting to Mat. Res. Bull. [4] D. Seifert et al., J. Am. Ceram. Soc. 94 2109 (2011). [5] H. Taguchi et al., Ferrites: Proc of ICF 8 (2000) 405. [6] Y. Kubota et al., Ferrites: Proc. of ICF 8 (2000) 410.

# 量子分子動力学法による 水素・重水素・トリチウム分子凝集系の未知物性の解明

金 賢 得\*

## Intermolecular and Intramolecular Structure and Dynamics in Hydrogen, Deuterium and Tritium Liquids

KIM Hyeon-Deuk\*

We report significant isotope effects appearing in intermolecular and intramolecular structure and dynamics of hydrogen  $(p-H_2)$ , deuterium  $(o-D_2)$ , and tritium  $(p-T_2)$  liquids by the non-empirical molecular dynamics method which has successfully described real-time dynamics of  $p-H_2$  molecules including the bond length and vibrational frequency under various thermodynamic conditions. Accurate and efficient determination of isotopic effects in these quantum liquids has remained as one of the challenging problems in the condensed-phase physics and chemistry. Successfully reproducing the previously reported experimental isotope dependence on the bond length and vibrational frequencies of the  $p-H_2$ ,  $o-D_2$ , and  $p-T_2$  liquids, we found that distinctive isotope effects broadly and significantly appear in their intermolecular and intramolecular structure and dynamics even at higher temperature.

1. はじめに

水素は最小かつ最軽量の核という特異な性質によって、プロトン単体から分子凝集相に至るまで様々な 場面で核量子性が顕在化し、多くの実験家・理論家を驚かせ、悩ませてきた。最も"シンプル"な分子性 液体/固体であるはずの液体/固体水素も、他の分子性液体/固体にはない特徴的な構造やダイナミクス を示す。

著者らは最近、核と電子を同時にガウス波束化することで、孤立分子から固体まで、広範な凝集系に適 用可能な、量子分子動力学法と呼べる新手法(Nuclear and Electron Wave Packet Molecular Dynamics 法、 NEWPMD 法)を開発した。NEWPMD 法では、フェルミオンとして陽に電子波束を扱うことでパウリの排 他律を取り入れており、モデルポテンシャルや経験的パラメータの導入が一切不要となった。実際、導出 された分子間相互作用ポテンシャルは、Lennard-Jones ポテンシャルに特徴的な長距離分散力を表現でき ており、飽和蒸気圧下の液体や固体をはじめ、幅広い量子凝集系への適用が可能となった。これ以外にも NEWPMD 法は、①アンサンブル平均だけではない水素核1個1個の微視的ダイナミクスが実時間で追える、 ②分子配向/libration/H-H振動といった微視的自由度を記述できる、③水素核の時間発展がシンプルな 運動方程式の形で書かれているため計算コストが格段に抑えられる、④多彩な非平衡系に適用できる、と いった独自の優位性を持つ。

実際に NEWPMD 法を用いて、液体水素の構造や輸送係数を、その異常な温度依存性・システムサイズ依存 性まで含めて再現することに成功している。(6) さらに、分子配向/libration/H-H 振動/溶媒和構造 といった分子内・分子間自由度の動的挙動を議論することで、液体水素の新たな分子ダイナミクス描像を 提起してきた。(5) 一方で、安定な六方最密構造を持つ固体水素も実現し、液体とは異なるジグザグ型の 近接構造や、実験値に近い安定的なフォノンモード、そして液体から固体への相転移による libration 振 動数や H-H 振動数の不連続飛びまでを記述することに成功している。(4) また、未知の量子凝縮相である 過冷却水素を計算によって初めて実現し、温度上昇と共に red shift して消えていくボゾンピークが出現 し、10 K 以下の過冷却水素では超流動の前兆現象と思われる水素核の異常な量子性が顕在化することを予

京都大学大学院理学研究科化学専攻

言した。(3)最近では、水素分子系で初めて非平衡(熱伝導)状態を実現し、拡散運動の低下など分子間 ダイナミクスの抑制と、H-H 振動スペクトル強度の増幅など分子内ダイナミクスの活性化が、熱流のみに よって引き起こされる「動的秩序化」と呼べる新現象が発現することを報告している。(2)

## 2. 研究目的

本研究では、様々な熱力学状態において、水素、重水素、ト リチウムの分子間・分子内の構造やダイナミクスに出現する静 的・動的な同位体効果を初めて定量的に明らかにする。そのた め、3次元の周期的なシミュレーションボックスに 640 分子か らなる分子凝集系を用意し、① ノーマル液体 (25 K)、② 重水 素の凝固点(18.7 K)よりやや低い弱冷却液体(18 K)、③ 極 低温の強冷却液体(5 K)の特徴的な3つの熱力学状態を作り出 した。密度は、重水素の液体の飽和蒸気圧曲線上か、それを極 低温まで延長した密度で設定し、水素、重水素、トリチウムの 全てで温度・密度を同一にして比較することで、純粋な同位体 効果を見極めていく。



図1: 強冷却液体(5K) における動径分布関 数。水素>重水素>トリチウムの順に構造が弱 化している。

## 3. 主な結果

準備運動として、すでに実験結果があるノーマル液体における H-H、D-D、T-T の結合長や分子内振動数 の同位体依存性を再現した。その上で、物理的起源までを明らかにしつつ、水素、重水素、トリチウムの 分子凝集系に下記の主要な同位体効果が広範な熱力学状態において生じることを見だした。(1)以下、全 て水素>重水素>トリチウムの順での同位体効果である。



図2:ノーマル液体(25K)における核波束幅 の分布。水素>重水素>トリチウムの順に分 布幅が狭まる。特に、トリチウムは2ピーク の異常に広い分布を示す。

① 構造がより弱化している。(図1)
 ② 分子の mobility が高い。
 ③ libration 周波数が高くなる。
 ④ 低エネルギーの集団運動の周波数(強冷却液体ではボソンピークに相当)が高くなる。
 ⑤ ボンド長がより伸びる一方で、分布幅は狭くなる。
 ⑥ 分子内振動数と平均ボンド長がより温度変化に敏感になる。
 ⑦ 核波束幅がより非局在化するが、その分布幅は狭くなる。

水素、重水素、トリチウムの分子内・分子間の電子ポテン シャルは全て同一であり、温度と密度も全く同一の条件下で 比較しているため、上記の同位体効果は、純粋に核由来の同 位体効果から発生したものである。本研究は、放射性同位体 であるトリチウムを含む、同位体に依存した分子内・分子間

ダイナミクスを定量的に記述した初めての報告であり、今後さらに広範な系や熱力学状態に挑戦していく。

## REFERENCES

- (1) J. Phys. Chem. B, to be published (2018)
- (2) J. Phys. Chem. Lett. 8, 3595 (2017)
- (3) Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication) 18, 2314 (2016)
- (4) J. Chem. Phys. (Communication) 143, 171102 (2015)
- (5) Phys. Rev. B 90, 165132 (2014)
- (6) J. Chem. Phys. (Communication) 140, 171101 (2014)

## W型フェライトの単結晶を用いた磁気異方性の学理構築

道 岡 千 城\*

## Magnetic Anisotropy of W-type Ferrite Studied by Using Single Crystals

Chishiro MICHIOKA\*

We have studied the magnetic anisotropy of W-type hexaferrites systematically by using single crystals. By utilizing traveling solvent floating zone technique, we have successfully grown single crystals of  $\text{SrFe}_{18-x}M_xO_{27}$  (M = Mn, Ni, Mg, Sc, Al,  $x = 0 \sim 2.0$ ), and investigated their saturation moments  $M_s$  and magnetocrystalline anisotropy  $H_A$ . Comparison between M and W-type ferrites revealed that the magnetic properties of W-type are not affected by the orbital momentum so much.

## 1. 永久磁石

一般的に、永久磁石の強さは保磁力と残留磁東密度の大きさで評価される.永久磁石の磁化と反対向きに磁場を かけて、その磁化の向きが反転する磁場の強さが保持力である.この磁化の反転の過程では磁区内での磁化の回転 と磁壁の移動が起こっており、物質の磁気異方性による磁化の回転の抑制と、材料の粒構造による磁壁の移動の抑 制によって、保持力を高めることができる.また、外部磁場が無いときに発生できる磁東密度の大きさが残留磁東 密度である.残留磁東密度を高めるには、物質の飽和磁化が大きい必要がある.保磁力と残留磁東密度の大きな永 久磁石を作るには、材料の粒子の組織構造を最適化するとともに、磁気異方性と飽和磁化の大きな磁性体の開発が 必要である.

## 2. M 型および W 型フェライト磁石と本研究の目的

永久磁石は様々な分野で用いられているが、その中で最も多く利用 されているのが、フェライト磁石である.現在実用化されているフェ ライト磁石のほとんどは、六方晶のマグネトプランバイト型(M型:図 1左)の結晶構造をもち、様々な元素置換による特性の向上が試みられ ている.一方、類似の構造をもつ W型フェライト(図1右)については、 高い特性が期待されているものの、良質な材料を合成する条件が簡便 でないことなどから実用化には至っていない.

M型フェライトは、化学式 *R*Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(*R*=Ba,Sr)で表され、*c*軸を磁化 容易軸とする一軸磁気異方性をもつフェリ磁性体である.化学式から 分かるように、すべての鉄イオンは形式価数が三価である.M型の結 晶構造は、S層とR層が交互に積層した構造とみなすことができる. S層はスピネル構造をもつ層であり、八面体配位と四面体配位をした 鉄サイトからなる.R層は希土類原子もしくはアルカリ土類原子(*R*) を含む層であり、八面体配位と三角両錐五配位の鉄サイトからなる. 一方、W型フェライトは化学式 *R*Fe<sub>18</sub>O<sub>27</sub>で表され、化学式当たり2つ の鉄イオンが二価である.W型はM型におけるS層がそれぞれ二重 のSSRの周期をもった結晶構造である.W型はM型よりも高い飽和



図1.M型(左)およびW型(右)ヘキサフェ ライトの構造.

磁化と M 型と同程度の磁気異方性を持つため、より特性の高い永久磁石の実現が可能な材料と考えられている<sup>(1)</sup>. M 型フェライトの研究は、当初は Ba 系を中心に行われていたが、Sr 系の方が特性が良いことが判明し、現在では その置換系が実用化されている.一方 W 型においては、現在は Sr 系よりも Ba 系の研究が中心に行われている段階 である. フェライトに関する永久磁石の研究のほとんどは、多結晶体について行われている.実際の永久磁石の実用化に 必要な磁壁の移動の抑制の効果を検証するには、多結晶体を研究する必要がある.逆に、磁気異方性を正しく評価 するためには、単結晶または完全配向した試料が必要である.本研究では、物質固有の性質である磁気異方性と飽 和磁化に着目して、Sr系のW型フェライトの元素置換効果の検証を行った.

### 3. 実験結果

SrFe<sub>18-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>27</sub>(M=Mn, Ni, Mg, Sc, Al, x=0~2.0)についてそれぞれ 単結晶試料育成を溶媒移動型浮遊帯域溶融法によって行った.二 価の鉄イオンを含む W型の単結晶を得るためには,適切な酸素雰 囲気下で結晶を成長させる必要がある.雰囲気としては,アルゴ ンと酸素の混合ガスを用い,適切な濃度になっていることをシル コニア式酸素センサーで常時測定しながら結晶成長を行った.磁 気異方性の評価は,磁化容易軸である c軸と垂直方向の磁化過程 の測定から,異方性磁界を算出することによって行った.このよ うなシステマティックに W型フェライトの置換系単結晶の育成し 物質の本質的な磁化測定に成功したのは初めての例である.

異方性磁界 HAを正しく見積もることは難しいが,以前 M 型フ ェライト置換系の HAを見積もるために開発した方法<sup>(2)</sup>を用いて解 析を行った.その結果,M型の場合<sup>(2)</sup>と異なり,W型フェライト 置換系の磁界は単純な一軸性の異方性のみで記述され,置換され た元素や Fe<sup>2+</sup>の軌道モーメントやスピン - 軌道相互作用の影響が 小さいことが明らかになった.SrFe<sub>18-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>27</sub>における室温の異方性 磁界 HAと飽和磁化 M<sub>5</sub>の置換量 x 依存性をそれぞれ図 2 と図 3 に 示す.ほとんどの置換系において,おおよそ HAと M<sub>5</sub>は置換量を 増やすとともに減少している.HAについては AI 置換のみ大きくな る,もしくは減少度合いが小さい結果が得られたが,この理由は 不明である.M<sub>5</sub>について,Fe<sup>3+</sup>に比べて磁気モーメントの小さい Mn,Ni や非磁性元素の Mg,Sc,AI 置換系において置換量に比例して 小さくなることは,これらの置換元素がアップスピンサイトのFe<sup>3+</sup> と置換しているためであると考えられる.



方性磁界 $H_A$ の置換量x依存性.



磁化M<sub>s</sub>の置換量x依存性.

#### 4. 結論

以上のように本研究において軌道モーメントをもたない Fe<sup>3+</sup>のみで構成されている M 型フェライトに比べて, 軌 道モーメントをもつ Fe<sup>2+</sup>を有する W型フェライトの置換系の方が,その軌道の影響が小さいことが明らかになった. これは M型に軌道モーメントをもつ元素を少量置換した場合は、その軌道モーメントはサイトに固定されて H<sub>A</sub>に 特殊な効果をもたらす<sup>(2)</sup>一方, W型に置換した場合,もともと室温程度で頻繁に起きている Fe<sup>2+</sup>⇔Fe<sup>3+</sup>の交換ホッ ピングに置換元素も巻き込まれて,軌道がクエンチしているのではないかと考えられる.このような物質の詳細か ら, W型フェライトの応用開発を目指した置換系は、M型とは全く異なるコンセプトが必要となる.

#### 5. 謝辞

本研究は京都大学理学研究科,植田浩明博士および山東浩明氏の協力のもと行われた.また本研究遂行にあたり 支援いただいた公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝いたします.

#### REFERENCE

(1) F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans, and M. A. H. Huyberts, Journal of Applied Physics 51, 5913 (1980)

(2) H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, and K. Yoshimura, Phys. Rev. B 95, 224421 (2017).

# リピドナノテクノロジーによる 膜タンパク質分離デバイスの創成

岡本行広\*

## Development of the membrane proteins separation device by lipid nanotechnology

## Yukihiro OKAMOTO\*

A novel separation method for membrane proteins has been demanded for clarification of membrane proteins functions. For that, electrophoretic separations in micro or nanometer sized space is one of the best choices. However, separation of membrane proteins in nature state has not yet attained. Therefore, in this study, the application of lipid nanotechnology for membrane proteins separation was attempted. By utilizing lipid nanotechnology in membrane proteins separations, the possibility of membrane protein separation in nature state was successfully proved.

## 1. はじめに

膜タンパク質は、がん化を初めとする疾患、分化、情報伝達などの生命機能と関連している.このため、膜タンパク質 の分離は、膜タンパク質研究および診断において重要である.現状の分離プロセスは、界面活性剤により細胞膜を溶解し、 膜タンパク質を抽出後、液体クロマトグラフィーや変性ゲル電気泳動法による分離が試みられている.しかし、この場合、 膜たんぱく質は変性しているため、分離後、構造解析や機能解析に膜タンパク質を使用することは困難である.また、ク ロマトグラフィーや電気泳動過程において、薬剤等の分子と膜タンパク質との「真の」相互作用を定量評価することは困 難である.さらに、分離性能の観点では、電気泳動もしくは固定相との相互作用のみで分離を行うために、分離性能は決 して高くない.このように、膜タンパク質研究の発展を加速させるためには、新たな膜タンパク質の分離法の研究が必須 である.

マイクロ・ナノメートルサイズの微小空間は、流れが層流となる、熱を効率よく放散可能であるなど分離に有利な特性 を示す.そして、この微小空間内で電気泳動を行うキャピラリー・マイクロチップ電気泳動法は、生体分子の優れた分離 法として注目されている<sup>(1)</sup>.しかし、キャピラリー・マイクロチップ電気泳動でさえも、膜タンパク質の流路壁面への吸 着による分離能の悪化という問題を有している.また、前述した膜タンパク質の未変性状態での分離を可能とはしない. 一方、筆者は、脂質分子の自己集合体が有する物性・創発する機能、そして集合体のナノサイズ空間の特性に着目し、脂 質自己集合体を分離場とする「リピドナノテクノロジー」の研究を推進している<sup>(1,2,3)</sup>.そこで、脂質ナノ膜場を電気泳動 分離場とする膜タンパク質の分離法の確立を目指して研究を実施した.

#### 2. 実験方法

今回はモデル膜タンパク質として, streptolysin 0(SL0)を使用した. 脂質組成としては, Sphingomyelin (SM), 1,2-Dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC), Cholesterol (Ch)の混合脂質とし,比率を変えて脂質ナノ膜場を構築し た. 脂質ナノ膜場は,ガラス基板上に脂質溶液を滴下・溶媒蒸発・水和による作製方法(滴下法)と,脂質ナノ膜場を 構成する脂質により作製されたリポソームを用いた vesicle fusion 法により作製した. これを自作の電気泳動装置(電 気泳動ならびに検出・解析装置)にセットし,電気泳動挙動の解析を実施した.また,脂質ナノ膜場における SL0 の構 造解析には原子間力顕微鏡 (AFM)を使用した.そして,電気泳動前後の膜物性(疎水性度)は蛍光プローブ Laurdan の 二光子検出による解析により実施した.

2018年3月12日受理

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域

#### 3. 結果 · 考察

滴下法ならびに vesicle fusion 法で作製した脂質ナノ膜場 において, 蛍光標識した SLO の電気泳動挙動を観察した. v esicle fusion 法では、設定した条件では、SLOの電気泳動が 観察されず、滴下法で作製した脂質ナノ膜場では泳動が観察さ れた. これは、vesicle fusion 法では、脂質ナノ膜場の厚さ は約5 nm であり, SLO とガラス基板との相互作用を抑制できな いためと考えられる. 続いて, 滴下法により作製した脂質ナノ 膜場中の SLO を AFM 観察した結果, 脂質ナノ膜場では, SLO は 約20 nmのナノポアを形成し、native な構造に戻ることを明ら かとした(図2). さらに、光褪色後蛍光回復法により脂質ナ ノ膜場中での SL0 の拡散定数を算出した. その結果,水中の それよりも約1000分の1であった.理論的には、電気泳動 において拡散定数の低い物質ほど高い理論段数を得ることが可 能である. つまり, 脂質ナノ膜場を電気泳動分離場として活用 することで、高い分離性能が期待できることを明らかとした. この結果をもとに、SLOの脂質ナノ膜場中での電気泳動挙動を 解析した.その結果,脂質組成が異なれば,SLOの電気泳動挙 動が変化することを明らかとした. 脂質組成が変わると, 脂質 ナノ膜場が取りうる相状態も変化し、SL0との相互作用も変化 する. つまり, 脂質ナノ膜場を構成する脂質分子を変化させる ことで、SLOの電気泳動移動度を制御することが可能であるこ とを実証した. そして, さらにモデル系として, SLOと Melittin の混合試料の分離を試みた. その結果, SLO と Melittin の電気泳動分離を達成した.しかし、分離は達成した が、理論段数は予想したものより低い数値であった.この原因 として、脂質ナノ膜場の安定性・ジュール熱の発生そして対流 が考えられる.これらは今後の課題である.また,膜タンパク 質の吸着抑制は課題として残るが, 脂質ナノ膜場を分離場とす る電気泳動法の発展のために、ナノドメインを形成する脂質ナ ノ膜場を構築し、その膜場解析ならびに電気泳動挙動を解析し た. その結果, ナノドメインと相互作用するモデル荷電物質は 電気泳動過程において複合体を形成し、泳動することを明らか

とした.また、電気泳動前後で膜の組成(疎水性)は陽極・陰極



Electrophoresis in lipid membrane





図 3. 脂質ナノ膜場の構造解析

側で大きく変化していたこと(図3)より、中性ナノドメインとモデル荷電物質が相互作用し、複合体を形成することで、電気泳動前後の膜組成が局所的に変化したことを明らかとした.以上より、課題はあるが、脂質ナノ膜場を構成する 脂質分子あるいはナノドメインとの相互作用、そして膜タンパク質の電荷による電気泳動により膜タンパク質をnative な状態で分離できる可能性を実証した.

## 4. おわりに

本研究では、電気泳動の分離場としての脂質ナノ膜場の構築ならびに物性を明らかとした.また、脂質ナノ膜場に形 成されたナノドメインを活用することで、電気泳動と特異的な相互作用を活用した分離が可能であることを実証した. 今後は、実際に膜タンパク質を試料として、膜タンパク質の電気泳動分離を行い、さらに細胞からの膜タンパク質の抽 出と分離を融合したデバイスの開発を行う予定である.

## REFERENCES

- (1) Okamoto, Y. Chromatography, 2018, 39, 1-6.
- (2) Okamoto, Y.; Kishi, Y.; Suga, K.; Umakoshi, H. Biomacromolecules 2017, 18, 1180-1188.
- (3) Okamoto, Y.; Tsujimoto, Y.; Umakoshi, H. Electrophoresis 2016, 37, 762-768.

## シリコン量子井戸構造への高効率スピン注入と 室温スピントランジスタへの応用

山田道洋\*

## Highly efficient spin injection into Si quantum-well structure for room temperature spin transistor

Michihiro YAMADA\*

For developing spin injection/detection into Si/SiGe quantum well, we have explored the growth of relaxed SiGe(111) virtual substrate and spin injection/detection into a SiGe layer. The relaxed SiGe(111) virtual substrate were grown by low-temperature (LT) buffer method. The crystal quality and relaxation of SiGe layer depends strongly on growth temperature of LT-buffer. When the LT-buffer is grown at 450°C, the SiGe(111) layer on LT-buffer is high crystal quality and relaxed. Even on the SiGe layer, we demonstrated the spin injection/detection into SiGe using Co-based Heusler alloy/SiGe Schottky tunnel junction. This study gives us important knowledge to realize highly efficient spin injection/detection into Si/SiGe quantum well.

## 1. はじめに

身の回りのものをインターネットへと接続する IoT (Internet on Things) 技術の進展と共に情報量の爆発的な増加が予 想される中,情報処理・記憶にかかるエネルギー問題は喫緊の課題となっている.そこで,高速・低消費電力を実現でき るスピン MOSFET が注目されている.スピン MOSFET では,従来の MOSFET のソース・ドレインに強磁性体を用いて おり,強磁性電極の磁化配置が平行と反平行の場合とで抵抗が変化する磁気抵抗効果を用いてメモリ機能を付与する.こ こで重要になるのが,強磁性金属から半導体へとスピンを注入・伝導・検出する技術である.最近,我々は Si,Ge にお いて室温スピン伝導の観測に成功しており,大きな進展が見られる一方で,不揮発メモリ機能の性能指数である磁気抵 抗比 (MR 比) は 0.1%以下と小さく,実用化に向けては課題が残されている.また,これまで主にバルク材料へのスピ ン注入が行われてきたが,最近 (Al,Ga) As/GAAs ヘテロ構造中の二次元電子ガスへのスピン注入,伝導が実現され,こ れまでの物理モデルでは説明できない巨大信号が観測された.しかし,ここで用いられたスピン注入源は室温付近では強 磁性を示さないため,低温でのみの観測となっていた.そこで我々は,実用上重要となる高移動度 Si/SiGe 量子井戸構造 と室温で高いスピン偏極率を示す Co系ホイスラー合金を融合した新構造の創製に取り組んだ.本報告では,Si/SiGe 量 子井戸構造を実現するために不可欠な緩和 SiGe(111)擬似基板の作製とSi量子井戸へのスピン注入を行う上で重要な SiGe へのスピン注入技術の確立を行なった.ここで(111)基板を用いるのは,Co系ホイスラー合金が(111)面上で Si,Ge と原子 配列が一致しており,(111)面において急峻なヘテロ界面を実現し,高効率なスピン注入を実現可能なためである.

### 2. 実験方法

緩和 SiGe(111)擬似基板の作製には、低温バッファー法を用いた.先行研究においては(100)基板上で高品質緩和 SiGe が実現されている傾斜組成法が用いられたが、(111)基板上では多数の貫通転位が確認された.はじめに、洗浄を行なった高抵抗 Si(111)基板上に選択的に欠陥を導入し緩和を促進する低温バッファー層(成長温度  $T_{LT}$ , 膜厚  $t_{LT}$ )を分子線エピタ キシ(MBE)法により作製し、その上に Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>層(成長温度  $T_{SiGe}$ , 膜厚~500 nm)の成長を行なった [図 1(a)].ここで、結晶性が高い緩和 SiGe を得るために  $T_{LT}$  (350-500°C)、 $t_{LT}$  (25-75 nm)、 $T_{SiGe}$  (600-800°C)を系統的に変化させて最適条 件の探索を行なった.緩和 SiGe 層の結晶性ならびに緩和の評価は、高分解能 XRD を用いた.

次に、Si/SiGe 量子井戸では、SiGe を介して Si 量子井戸へのスピン注入を行うため、ホイスラー合金から SiGe へのス ピン注入技術が必要になる. Co 系ホイスラー合金(Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>)と SiGe の急峻な界面を実現するために、すでに我々

<sup>2018</sup>年3月12日受理

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

大阪大学基礎工学研究科システム創成専攻電子光科学領域
が Si, Ge で確立した独自技術である低温 MBE 法により強磁性電極 を作製した.電子線リソグラフィとArイオンミリングを用いて,図 2(a)に示す横型スピンバルブ構造を作製し,界面の I-V 特性評価と非 局所四端子法によるスピン伝導測定を行なった.

#### 3. 結果と考察

図 1(c)には、特に変化が顕著に見られ TLTの温度依存性の一部を示 す. TLTを上昇させるに従って SiGe 結晶性が向上しているが、その 一方で、T<sub>LT</sub> = 500°Cの試料では SiGe(333)のピークが低角度側にシフ トしており、緩和が不十分であることがわかる.これは低温バッフ ァー層の結晶性が向上し、その上の SiGe 層の結晶性が向上する一方 で, T<sub>LT</sub> = 500℃ では低温バッファー層での欠陥導入が不十分なため に緩和の促進が妨げられたためであると考えられる. したがって, 高い結晶性と緩和促進を両立しているTLT=450°Cでの成長が最適条 件であることがわかった. さらに、T<sub>LT</sub> = 450℃の最適条件での緩和 SiGe 表面を原子間力顕微鏡(AFM)により観察したところ[図 1(b)], 表面荒さ(RMS)は1.1 nm と緩和後の表面としては非常に平坦な表 面を実現した.

低温 MBE 法を用いて Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/SiGe 界面制御を行い, さらに 極薄 Si 層を挿入した Pδ-ドーピングをおこなうことで、良好なショッ トキートンネル接合が得られた [図 2(b)]. 次にトンネル伝導の観測さ れた素子に面内磁場を印加した際の非局所磁気抵抗測定の結果を図 2(c)に示す. 強磁性電極の磁化配置(平行・反平行)に対応した磁気抵 抗変化を観測し、量子井戸へのスピン注入に不可欠な SiGe 中のスピン 伝導の観測に成功した.

#### まとめと将来展望

以上の結果から, Si 量子井戸構造の基礎となる緩和 SiGe(111)層の作 製ならびにスピン注入のための強磁性/SiGe ショットキートンネル接合 を実現した. 今後, 緩和 SiGe(111)上に Si/SiGe 量子井戸構造を作製し, Co<sub>2</sub>FeAl<sub>05</sub>Si<sub>05</sub>/SiGeショットキートンネル接合を作製することでSi量子 井戸構造へのスピン注入・伝導の実現を目指す.

#### 謝辞

本研究は、大阪大学基礎工学研究科 浜屋宏平教授、山田晋也助教と 浜屋研究室の藤田裕一氏,塚原誠人氏,内藤貴大氏ならびに東京都市大学 澤野憲太郎教授と共同研究により行われたも のであり、ここに深く感謝いたします. 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 よって遂行されたものであり、心より感謝いたします.



# 有機リン酸を原料に用いたリン酸鉄リチウムの合成: 表面修飾およびナノ粒子化に向けて

岡田健司\*

#### Synthesis of organo-modified LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles from organo-phosphonic acid

## Kenji OKADA\*

Lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) is a promising cathode material for lithium ion batteries because of high theoretical capacity and chemical stability. However, poor lithium-ion and electronic conductivity cause poor rate capability. In order to overcome the deficiency, many efforts have focused on reducing particle size and carbon coating. In the present study, we report on a direct synthesis of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles with thin and uniform coating of carbon sources by a solvothermal method using organophosphonic acid. The organic groups on the surface of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles were subsequently carbonized, making homogeneously carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles. The carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles exhibited higher rate capability than that synthesized from orthophosphoric acid.

#### 1. 緒言

リチウムイオン二次電池は(LIB)は, 高容量, 高出力, 長寿命といった優れた特徴を有することから, ポータブル電源と して多くの用途に用いられている.近年,その用途は、小型機器から電気、ハイブリッド自動車にまで拡大しており、高 容量化に加え、急速充放電や長期信頼性の確保が求められている.LIBの正極材料としては、層状結晶である LiCoO2, LiNiO2等が商業的にも広く用いられて来たが、Co や Ni 等の高価な金属を用いる事に加えて、結晶の熱安定性が低く、熱 暴走を起こす可能性がある.以上のような背景から近年では資源的に豊富で安価な試薬で合成でき、安全性の高い材料を 用いた LIB の開発が一つのトレンドである. リン酸鉄リチウム (LiFePO4)は、資源的にも豊富で安価な鉄、リン酸を用い ているだけでなく、理論容量が比較的高く、また化学的も熱的にも安定なことから最も有望な正極材料として現在、研究 が集中している.しかしながら、リン酸鉄リチウムは絶縁性を有する事から、リチウムイオン拡散速度(<10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).電 子導電性(~10°S cm<sup>-1</sup>)が著しく低く,急速充放電に対応出来ない点が欠点として挙げられている[1].以上の問題を解決 するために、Li イオンの拡散距離を短くする目的で、活物質であるリン酸鉄リチウムの微細化(ナノ粒子化)と、低い導電 性を補うためのカーボンコーティングが主に行われており、それらを組み合わせたものが優れた特性を示している[2]. リン酸鉄リチウムは、構造規定剤を入れることで粒子形状、粒子サイズを制御しやすい液相法により前駆体を形成し、 その後の焼成による合成が主流である.カーボンコーティングの手法として最も主流に行われているのが、一度合成した リン酸鉄リチウムとカーボン源を混合後、不活性雰囲気での焼成によるカーボン源の炭化を経る事で、活物質表面をカー ボンで覆う.しかし、リン酸鉄リチウムと導電性物質との化学的な相互作用が乏しく、その殆どが物理的に付着している 状態である. その結果、充放電を繰り返すと、剥離等が生じ、長期信頼性が落ちる. 加えて、合成後の活物質に後付でカー ボンコートを行う現在主流な方法では、均一に被覆することが難しい.優れたサイクル特性を示すためには数 nm の均一 な層のコーティングが望まれると報告があり[3]、既存の方法と一線を画したカーボンコーティングの方法の開発が期待 される. そこで本研究では、ソルボサーマル法においてリン酸の一部を有機官能基を持つ有機リン酸に置換してリン酸鉄 リチウムを合成することで、有機リン酸が「粒子成長抑制剤」と「粒子表面へのカーボン源としての官能基の付加」の2 つの役割を果たすことで、ナノ粒子化と均一なカーボン源での表面修飾を同時に達成することを試みた.

#### 2. 実験方法

エチレングリコール(35 mL)に, 6 mmol FeSO4・7H2O, 15 mmol LiOH・H2O, 6 mmol のリン源(リン酸と有機リン酸の混合)を 溶かし,ソルボサーマル処理(180 度, 10 時間)を行った.比較として,リン酸のみで LiFePO4 の合成も行った.得られた粉末 試料を水,エタノールでそれぞれ 2 回洗浄の後,減圧下,70 度で一晩乾燥させた.得られた LiFePO4 ナノ粒子を H2/N2雰囲 気下,670 度で焼成しカーボンコーティングを行った.試料の解析,評価は X 線回折(XRD),フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR), 走査型電子顕微鏡(SEM), 透過型電子顕微 鏡(TEM), 窒素吸着測定, 充放電測定にて行った.

#### 3. 結果と考察

有機官能基修飾 LiFePO4 ナノ粒子は、リン源と して、リン酸と有機リン酸をモル比 0.95:0.05 で 混合して合成した.XRD 測定により、フェニルホ スホン酸(LFP-Ph)、メチルホスホン酸(LFP-Me)、 ドデシルホスホン酸(LFP-dodecyl)のすべての有機 リン酸を用いた場合において LiFePO4 の形成を確 認した(図 1(a)).また、FTIR 測定により、LiFePO4粒 子表面にそれぞれの有機官能基が存在することを 確認した(図 1(b)).図 2(a)にドデシルホスホン酸を 用い合成した LFP-dodecyl の SEM 画像を示す.リ

ン源としてリン酸のみで合成した試料(LFP)では球状粒 子が形成したが,一部をドデシルホスホン酸に置換して 合成した LFP-dodecyl では,粒子径が約 100 nm と LFP と 比較して小さいプレート形状の粒子が得られることがわ かった.LiFePO4粒子の形成過程において,ドデシルホス ホン酸が「粒子成長抑制剤」として働いたためプレート 状ナノ粒子が形成したと考えられる.窒素吸着測定の結 果,LFP が 36 m<sup>2</sup>/g,LFP-dodecyl が 86 m<sup>2</sup>/g の比表面積を 示した.他の有機リン酸を用いた場合でも同様の結果が 得られ,有機リン酸を加えることで更なるナノ粒子化に

加え,所望の有機官能基で修飾したLiFePO4ナノ粒子の形成に成功した. 有機官能基修飾LiFePO4ナノ粒子を不活性雰囲気下で焼成することで, 表面の有機官能基の炭化によるカーボンコーティングを行った.図 2(b) に表面有機官能が炭化後のLFP-dodecylのTEM画像を示す.TEM画像の 結果から,LiFePO4 ナノ粒子表面に 1~3nmの均一かつ薄いカーボンコー ティングを確認した.また,熱重量・示差熱同時測定(TG-DTA)にてカー ボン量を算出したところ[4],約0.9 wt%であることが分かった.充放電測 定の結果,リン酸のみで合成したLFPと比較して,ドデシルホスホン酸 を用い合成したLFP-dodecylは高い充放電特性を示し,10Cと急速充放電 条件においても約70 mAh/g と報告されているカーボンコートした LiFePO4 粒子と遜色ない値を示した(図 3).一般的な手法で得られるカー ボンコートLiFePO4 粒子においては約3.5 wt%のカーボン量が十分な値



図 1. 有機リン酸(LFP:リン酸のみ, LFP-Ph:リン酸とフェニルホスホン酸, LFP-Me:リン酸とメチルリン酸, LFP-dodecyl:リン酸とドデシルリン酸)を用いて合成 した LiFePO<sub>4</sub>の XRD(a)と FTIR (b)測定の結果.



図 2. (a) LFP-dodecyl の SEM 画像. (b) 表面有機官能基の炭化後の LFP-dodecyl の TEM 画像.



図3. 炭化後のLFPとLFP-dodecylの充放電測定.

を得るのに必要である.一方,本手法で合成した LiFePO4 ナノ粒子は約 0.9 wt%のカーボン量で十分な充放電特性を示した.これは,LiFePO4の更なるナノ粒子化の効果に加えて,均一にカーボンコーティングが行えたためと考えられる.

#### 4. まとめと展望

LiFePO4の合成に、リン源として通常用いられるリン酸に加えて有機リン酸を用いることで、有機リン酸が「粒子成長 抑制剤」と「粒子表面へのカーボン源としての官能基の付加」の2つの役割を果たすことで、ナノ粒子化と均一なカーボ ンコーティングを同時に達成したLiFePO4の合成に成功した.また、有機リン酸としてブロモ基やアリル基を有する有機 リン酸を用いた場合でもLiFePO4ナノ粒子を形成出来たため、ナノ粒子同士を導電性ポリマーで繋ぐことで更なる容量 の向上が期待できる.上記のように様々な種類の有機ホスホン酸の利用が可能な事から本手法は汎用性が高いだけでな く、他のリン酸系材料への展開も可能であると予想され、本手法の今後の展開が期待される.

#### REFERENCES

- (1) B. Kang, et al., *Nature*, 2009, 458, 190.
- (2) Z. Bi, et al., RSC Adv., 2013, 3, 19744.
- (3) Y. Wang, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 7461.
- (4) I. Belharouak et al., Electrochem. Commun., 2005, 7, 983.

# 電子受容性ポルフィリノイドの 新規合成・修飾法の開発と材料応用

小 出 太 郎\*

## **Development of Novel Synthesis and Modification Methods of Electron Accepting Porphyrinoid and the Application for Materials**

Taro KOIDE\*

"Porphycene", one of the structural isomer of porphyrin, has a possibility for the application to electronic materials and/or photosensitizer of photodynamic therapy (PDT), due to an electron accepting nature, redox properties, low energy absorption and emission, and high singlet oxygen generating ability. In this study, novel synthesis and modification methods of porphycene was developed. Especially, the modification of meso-position (bridging carbon) was investigated including  $\pi$ -extension by introducing the fused unit. We also investigated the reactivity of the cobalt porphycene, by using the characteristic redox property of porphycene. The novel reactivity that one-electron reduced form of the cobalt porphycene with alkyl halides to form cobalt-carbon (Co-C) bonds was revealed. Under electrochemical reductive conditions, not the central cobalt, but the ligand was reduced and reacted with alkyl halides to afford the cobalt-alkyl complexes under N<sub>2</sub>. Its reactivity could be also controlled by the peripheral substituents.

#### 1. 研究の背景と目的

ポルフィリンの構造異性体である「ポルフィセン」は、ポルフィリンと比 較してその構造対称性の低下から、LUMOの縮退が解け、LUMOのエネルギー準 位が下がっていることが知られており、それに由来する電子受容性、酸化還 元特性などを示す分子であり、可視光領域の強い吸収と発光、高い一重項酸 素発生能などから、工業材料や光線力学療法の光増感剤などとしての応用が 期待されている(図1)。しかしながら、その合成法や周辺修飾法がいまだ限 られており、汎用性が高く応用しやすい周辺修飾法の開発が望まれている1。 本研究課題では、ポルフィセンの新規な合成法及び周辺修飾法の開発による 機能化を目指して研究を行った。

特に、架橋炭素部分であるメゾ位への修飾は、分子の長軸方向への修飾で あり、電子供与/求引性置換基導入による遷移双極子モーメントの増大、2 炭 素連続したメゾ位を活かしたπ拡張による近赤外吸収や多段階酸化還元能の



LUMO

発現が期待される。実際に近赤外吸収を示す例も報告されているが<sup>2</sup>、未だ合 図1. ポルフィリンとポルフィセンの特徴の比較 成は難しく、汎用性の高い合成法が求められている。

また、ポルフィセンの電気化学特性を活かし、金属錯体の反応性についての研究も進めており、金属錯体の新たな反応 性や触媒系への応用についても研究を行った。

#### 2. 実験方法

①メゾ位π拡張ポルフィセンの合成

市販品から3段階でアセナフテンジピロールを合成し、それを前駆体として酸縮合による二量化によってπ拡張部 位を有するポルフィセンの合成を行った。

②ポルフィセンのコバルト錯体を用いた触媒反応系の開発

周辺置換基の異なる新規ポルフィセンを合成し、それぞれについて電気化学測定を行い、酸化還元電位に対する置 換基の影響について調査した。また、得られたポルフィセンのコバルト錯体をグローブボックス中、電気化学的還元 条件下、ハロゲン化アルキルと反応させた。さらに触媒的な反応についても試み、GC-MS 等を用いて生成物を分析し た。

2018年3月9日 受理

豊田理研スカラ-

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

#### 3. 結果と考察

①メゾ位π拡張ポルフィセンの合成 前駆体であるアセナフテンジピ ロールからの酸縮合によるポルフ ィセン合成によって、メゾ位π拡張



ポルフィセンと考えられる生成

図 2. π拡張ポルフィセンの合成

物が得られ、質量分析から目的物に一致するピークが観測され、吸収スペクトルでもπ拡張体に由来すると考えられ る近赤外領域の吸収帯が見られることも確認したが、収量・収率は低く、条件検討を行っても大きな向上はみられな かった。この反応については、目的の二量化反応ではなく前駆体が分子内で縮環する反応が進行していることがわか り、副反応が進行することが明らかとなった(図2)。現在、アセナフテンジピロールのピロールのα位へのハロゲン 化と続くウルマンカップッリングによって合成する手法と、前駆体の構造を変えてのマクロサイクル合成を検討して いる。

②ポルフィセンのコバルト錯体を用いた触媒反応系の開発

前述の通りポルフィセンはπ共役化合物としては珍しく電子受容性を示す骨格であるが、その金属錯体についても 特徴的な性質を示すことが知られており、コバルト錯体においては還元した時に中心金属ではなく配位子が還元され ることが知られている<sup>3</sup>。これはポルフィリンの錯体とは対照的な結果であり、今回中心金属ではなく配位子が還元さ れた活性種が有機ハロゲン化物と反応してコバルト-アルキル錯体を形成する新規な反応機構を見出した(図 3)。通 常反応性の高くないジクロロメタンなどとも反応することがわかっており、脱ハロゲン化触媒反応にも成功し、さら に周辺修飾置換基によって電位制御が可能であることまで明らかにした。今後は有機ハロゲン化物の無毒化や、光に よるコバルト-炭素結合の均等開裂によって発生するラジカルを利用した反応への応用などを検討する。





#### 4. まとめと今後の展望

本研究によって、これまで合成や修飾が難しかった電子受容性ポルフィリノイドである「ポルフィセン」の周辺修飾が 達成できた。π拡張ポルフィセンについては、さらなる合成法検討が必要である。また、前駆体にπ拡張部位を組み込む 手法ではなく、事後的にπ拡張部位を構築する手法についても検討を始めている。

また、金属錯体の反応性についても検討し、還元されやすいというポルフィセンの特徴を活かし、中心金属ではなく配 位子の還元を利用したハロゲン化アルキルとの反応を見出し、さらに周辺置換基による酸化還元電位の制御によって反応 性や生成物についても変化させられることを見出している。

今後は近赤外吸収・発光や多段階酸化還元などを目指した π 拡張ポルフィセンの合成法のさらなる検討、金属錯体を用 いた触媒反応の展開を目指し、医療材料や工業材料、新たな有機金属触媒反応開発などへつなげていきたいと考えている。

#### REFERENCES

1. G. Anguera and D. Sańchez-García, Chem. Rev. 2017, 117, 2481-2516.

2. T. Hayashi et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6227-6230.

3. M. Gross, E. Vogel et al. Inorg. Chem. 1994, 33, 2393-2401.

# 糖鎖高分子を用いた人工抗体の開発

三 浦 佳 子\*

## **Development of Artificial Antibody by Glycopolymers**

## Yoshiko MIURA\*

Glycopolymers, having saccharide at the sidechain, are bio-functional polymers that specifically recognize sugar recognition proteins. The glycopolymers were synthesized by RAFT living radical polymerization. When the block polymer was precisely designed, only the glycopolymers, which bound to the multiple sugar recognition sites, exhibited the strong interactions based on the multivalent effects. It was suggested that if the block polymer can be designed to fit the sugar recognition proteins, it is possible to design molecular recognition by sequence-controlled macromolecules such as proteins and nucleic acids.

#### 1. イントロダクション

近年盛んに開発されるようになった薬剤は抗体やタンパク質などの生体高分子である。高分子による薬剤は、病原体で あるタンパク質を効果的に捕えることができ、低分子の薬剤では治療効果が薄かった、癌やリュウマチなどの疾患につい ても高い治療効果を発揮することができる。低分子薬剤と高分子薬剤の違いは、高分子が作る大きな反応場であり、タン パク質全体を捕えることができる。高分子薬剤では、水素結合、静電相互作用、疎水性相互作用などの弱い相互作用を組 み合わせることで、特異的で強い分子認識を達成する。こうした薬剤は抗体、タンパク質、多糖などの生体高分子に限ら れている。一方で、強くて特異的な分子認識で重要なのは高分子による大きな反応場である、そのため、タンパク質や抗 体のような生体 "高分子"である必要はなく、合成"高分子"であっても良いに違いない。

生体高分子と合成高分子で一番異なるのは、官能基の精密な配置を達成する精密な構造を達成できるかであり、それ により、弱い相互作用の特異的な集積が起こせるかである。天然の高分子は官能基を精密に配置させて特異的に分子認識 している。一方で合成高分子を考えると、同じ高分子であるが、その組成は一般的にシンプルなもので、生体高分子のよ うに複雑な官能基の提示はこれまで達成できていなかった。それゆえ、もし合成高分子をタンパク質、核酸、多糖といっ た、生体高分子のように精密なシーケンス配列をすることができれば、天然高分子と同じように優れた分子認識を達成す ることが可能になると思われる。合成高分子を精密な高分子に導く重合法としてリビング重合法がある。リビング重合で は、タンパク質、抗体のようにシーケンスを制御した高分子の合成が可能になる。

本研究では、生体分子のリガンドである糖を側鎖に配置した糖鎖 高分子をリビングラジカル重合によって精密に重合することで、タン パク質を効率的に捕える材料の開発を行う。糖鎖高分子では、糖鎖(リ ガンド)とタンパク質のレセプター部位が、多点的に結合して多価効 果を発揮することこれまでも知られてきた。しかしながら、これまで に検討されてきた、その多くは、フリーラジカル重合によって得られ た高分子であって、糖鎖とレセプタータンパク質の相互作用を効果的 に制御できていなかった。



糖鎖高分子のリビングラジカル重合による設計では重合性糖鎖モノ マーが嵩高く、重合特性に劣ることが、分子設計の上で問題となって

図1高分子のタンパク質の分子認識の仕組み

いた。本研究では嵩高い、モノマーをも重合可能にする、リビングラジカル重合法である、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT) 剤を利用し、糖鎖モノマーについてはポストクリックケミストリーを利用することで、糖鎖高分子のマルチブロック高分 子の設計と合成を可能にした。<sup>1</sup>本研究では、リビングラジカル重合を駆使した、糖鎖高分子マルチブロック重合による、 生体機能性高分子の設計について、検討を行った。 2. 糖鎖高分子ブロック重合による、分子認識能の設計<sup>2</sup>

図2に示すような、糖鎖高分子の設計、合成を行った。プロパ ルギルメタクリレート(PrMA)、トリエチレングリコールメタク リレート(TEGMA)をRAFTリビングラジカル重合によって、重合 し、アジドマンノース(Man)をHuisgen反応によって付加するこ とで、糖鎖高分子を得た。糖鎖高分子は分子鎖長を25,50,100, 140量体と変化させて合成した。糖鎖の分布について、TEGMA(糖 が結合しないモノマー)との共重合体によって調製した。糖鎖高 分子については、マンノース認識タンパク質である、コンカナバ リンA(ConA)との結合については、蛍光法、赤血球凝集阻害試 験によって解析した。また、高分子の分子鎖については、動的光 散乱による実測と、半経験的フローリーモデルによる分子鎖長 の解析を行った。

ConA は糖鎖結合サイトが4つある、4量体タンパク質であり、 糖鎖結合サイト間の距離は 6.5nm と離れている。糖鎖の結合サ イトに上手く適合するように、糖鎖ブロックを設計し、分子認識

能力のデザインを行った。ホモポリマーの分子認識では、25,50 量体は6.5nm 以下で、100 量体以上になると分子鎖長が 7nm 程度になる。これらの分子認識能について、結合定数を比較すると、100 量体になると結合定数が急激に上昇して 106M-1 オーダーとなるが、25、50 量体では殆どないことがわかった。一方で、ブロックポリマーについては100 量体の 長さがあっても、Poly(Man50-co-TEG50 MA)の結合定数は25、50 量体とほぼ同程度であった。これは ConA のマンノース レセプター2箇所に対して結合すると多点的な相互作用を発揮して、強く結合することに起因する。一方で、糖鎖高分子 部位が末端2箇所に存在するような高分子、Poly(Man25-TEG50-Man25)野結合定数は、ホモポリマー100 量体とほぼ同等 で、強く106M-1 であった。高分子は、TEG の立体障害によって、一分子ずつ存在しており、設計通りの分子認識能を発 揮していることがわかった。



図2 (a) 糖鎖高分子とConAの蛍光強度変化試験。(b) 各ポリマーの結合定数

3. 糖鎖高分子の精密設計によるインフルエンザウイルス中和活性の検討<sup>3</sup>

インフルエンザウイルスは、膜中のヘマグルチニンというタンパク質が、シアル酸を含むオリゴ糖を認識することで、 感染することが知られている。ヘマグルチニンは3量体の膜タンパク質で、糖鎖結合間サイトが3つ存在する。このシア リルオリゴ糖がタンパク質のレセプターサイトの複数に結合すれば、インフルエンザウイルスを効果的に阻害すること ができる。水溶性の高い、シアリルオリゴ糖と高分子を混和させるために、アクリルアミド型のアセチレン結合型のモノ マーを合成し、分子鎖長と糖密度を変化させた糖鎖高分子を合成した。その結果、高分子の分子鎖長は100量体以上で 70%の側鎖糖含有量を持つ糖鎖高分子がインフルエンザウイルスA型に強く結合して、これを中和することがわかった。

#### REFERENCES

- (1) Miura, Y.; Hoshino, Y.; Seto, H. Chem Rev. 2016, 116, 1673-1692.
- (2) Jono, K.; Nagao, M.; Oh, T.; Sonoda, S.; Hoshino, Y.; Miura, Y, Chem Comun, 2018, 54, 82-85.
- (3) Nagao, M.; Fujiwara, Y.; Matsubara, T.; Hoshino, Y.; Sato, T.; Miura, Y. Biomacromolecules, 2017, 4385-4392.



図2 RAFT リビングラジカル重合によって合成した、糖鎖高分子ブロックポリマー

# 新規な薬剤結合増強法を目指したエストロゲン関連受容体と ハロゲン化フェノールの結合解析

松 島 綾 美\*

## Evaluation of Halogen Bonds between an Estrogen-Related Receptor and Halogen-Containing Phenol Derivatives

Ayami MATSUSHIMA\*

Signal transduction via activated receptors is transmitted by simple ligand-receptor interactions in life. These ligand-receptor interactions are composed of weak interactions such as electrostatic and hydrophobic interactions, however, many aspects of hydrophobic interactions in biomolecules still remain obscure. There are many kinds of receptors, for instance, nuclear receptors in nuclei and membrane receptors on the cell membrane. We previously present structure-activity studies on nuclear receptors and their chemical ligands present in the environment. Especially, we have a strong interest in  $\pi$ -interactions composed of aromatic amino acid residues<sup>1-3</sup>. The aim of this research project is to elucidate the contribution of halogen bonds in biological molecules. The covalent bond characters of the halogen-carbon (X-C) bond were calculated using Discrete Variationa (DV)-X $\alpha$  method<sup>4</sup>, one of the first-principles calculation methods, and the difference between the calculated X-C covalent bond character in solo ligand and that in ligand/ receptor complex were analyzed. The structure coordinate of each solo halogen-containing ligand is obtained from The Cambridge Structural Database. The ligand-bound receptor structures had been previously obtained by crystal structural analyses. Halogen-containing ligands will be a useful tool to control receptor-ligand interactions by constructing halogen bonds between receptors and their ligands<sup>5-7</sup>.

## 1. 緒言

生体内では様々なシグナルの伝達が行われている.シグナル伝達の多くでは、受容体タンパク質と、それに特異的な結合 分子との相互作用が発端となる.生物化学の分野では、この受容体に特異的な結合分子を「リガンド」と呼ぶ.リガンドと その受け手である受容体が、互いを認識し、複数の弱い分子間相互作用で結合し、それらの弱い相互作用が積み重なるこ とで、受容体のタンパク質構造の変化を惹起する.そして、それが下流にそのシグナルを伝えることになる.これが、シグ ナル伝達というドアをあける鍵である.このような弱い分子間相互作用には、水素結合、静電的相互作用、そして疎水的 相互作用などがある.疎水的相互作用と一括りに説明されるが、その実体は様々である.例えば、タンパク質中の芳香族ア ミノ酸がもつπ電子系に由来するπ結合もその一つである.最近は、特に、塩素や臭素などのハロゲン原子に由来するハ ロゲン結合が生化学の分野でも注目されるようになってきた[図1].これは、リガンドとタンパク質受容体の複合体の X 線結晶構造解析データが蓄積されるに従い、リガンド分子内に存在するハロゲン原子と、受容体タンパク質の相互作用部 位が見えるようになったことが大きい.本研究報告では、まず生体内分子が構築するハロゲン結合を概説し、核内受容体 であるエストロゲン関連受容体とそれに結合するハロゲン含有フェノールの間に構築されるペロゲン結合について、密 度汎関数法を用いた第一原理計算である Discrete Variationa (DV)-Xα法<sup>4</sup>により評価したので報告する.このような研究は、 ハロゲン原子を用いた薬剤設計や、分子の高次構造構築などに極めて有用である.

#### 2. 生体分子内におけるハロゲン結合

ハロゲン原子を介した結合は、小分子では古くから知られた概念である.1800 年代に見出された I2…NH3 の相互作用が初めてのハロゲン結合であり<sup>8</sup>、これは、ルイス酸であるハロゲン原子とルイス塩基の間の相互作用で

R<sub>1</sub> - X Ш A <sup>R</sup>2 X: ハロゲン原子 A: アクセプター原子

**図1**. ハロゲン結合の概念図

ハロゲンが求電子的に働くときに形成されると説明される.一方で,求核的に働く場合があることも分かっている.これ は、ハロゲン原子上には、これと共有結合している原子によって、電荷の偏りが生じるためである.この偏りは、ちょう ど共有結合している原子の反対側に、正電荷を帯びた領域を生じる.この領域はσ-ホールと呼ばれ、ハロゲン結合はσ-ホール結合と呼ばれることもある.こうしたことから、現在はハロゲン原子が関わる結合は、全てまとめてハロゲン結合 と呼ばれる.また、一般的には、タンパク質などの生体分子中では、タンパク質の酸素原子とリガンドのハロゲン原子の 間に形成される場合が多く、ちょうどハロゲン結合は水素結合に対応する形になる場合が多い.かつてはリガンド/受容 体タンパク質の結晶構造中にハロゲン原子が存在することは少なかったが、生体に内在する甲状腺ホルモンであるチロ キシンやトリヨードチロニンをはじめ、ハロゲン原子を含むリガンドや薬剤は多く開発されており、これらについて受容 体との複合体構造が明らかにされてきた.なお、生じる電荷の偏りの程度から、一般的にハロゲン結合は(F <<) Cl < Br < I の順に強いと説明される.

### 3. 本研究におけるハロゲン結合の評価戦略とその結果

生体内におけるハロゲン結合の評価および予測の試みは始まったばかり である.本研究では、ハロゲンを含有するリガンドの単結晶としての構造と、 受容体タンパク質の中におけるリガンドの構造を比較することによって、ハ ロゲン結合の強さを説明しようと試みた. すなわち, ハロゲン結合により, 受 容体タンパク質とリガンド分子のハロゲン原子が相互作用する場合には、そ の対面に存在するハロゲン原子と炭素原子との共有結合性は低下するため, その共有結合性の差分によりハロゲン結合の強さを評価できると考えた.受 容体タンパク質とリガンド分子の組み合わせとして、最近筆者らが受容体結 合試験および受容体/リガンドの複合体の結晶構造解析の両方に成就した, エストロゲン関連受容体とハロゲン化フェノールを用いた「図2]. 共有結合 性(bond overlap population)は、密度汎関数法を用いた第一原理計算である Discrete Variationa (DV)-Xα法により計算した.計算に用いる座標として、ハロ ゲン含有フェノールの単結晶の座標はケンブリッジ構造データベースより 取得した.また、受容体タンパク質中のリガンド構造については、筆者らが以 前取得した結晶構造解析データより、リガンド分子とそのハロゲン原子と相 互作用するタンパク質側の435位フェニルアラニン残基の側鎖を一体として 抽出した.これらについてそれぞれハロゲン原子-炭素原子間の共有結合性



した。 (右) 受容体結合による共有結合性変化。

を計算し、リガンドの受容体結合構造から得られた値とリガンド単体の構造から得られた値との差分をプロットした.その結果、Cl, Br, Iの順に共有結合性の顕著な低下が見られた[図3].したがって、この順にハロゲン結合は強くなると結論づけた.これらの結果は、筆者がこれまでに実施した放射リガンド競合結合試験による結合性の強さとも一致した.

#### 4. 展望

本研究のような3種のハロゲン原子を用いた系統的な解析は、計算に用いうる系統的なリガンド/受容体複合体構造の 蓄積がないことから例がない.今後、このような事例を増やしていくことにより、より精密にハロゲン結合を評価できる ようになると考えられる.本研究の成果は、今後のハロゲン原子を用いた薬剤設計などに大きく貢献すると期待される.

#### REFERENCES

- 1. A. Matsushima, T. Fujita, K. Okada, N. Shirasu, T. Nose, and Y. Shimohigashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 2531-2538 (2000).
- A. Matsushima, Y. Kakuta, T. Teramoto, T. Koshiba, X. Liu, H. Okada, T. Tokunaga, S. Kawabata, M. Kimura, and Y. Shimohigashi, J. Biochem., 142, 517-524 (2007).
- A. Matsushima, T. Teramoto, H. Okada, X. Liu, T. Tokunaga, Y. Kakuta, and Y. Shimohigashi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 373, 408-413 (2008).
- 4. H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875-883 (1978).
- 5. A. Matsushima, X. Liu., H. Okada, M. Shimohigashi, and Y. Shimohigashi, Environ. Health Perspect., 118, 1267-1272 (2010).
- 6. X. Liu, A. Matsushima, M. Shimohigashi, Y. Shimohigashi, PLoS ONE, 9, e101252 (2014).
- 7. 松島綾美,核内受容体が示す有害化学物質ビスフェノール応答, 生化学, 88, 733-743 (2016).
- 8. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, and G. Terraneo, Chem Rev., 116, 2478-2601 (2016).

## 超臨界流体堆積法を用いた MEMS 圧力センサの作製

百瀬 健<sup>\*1</sup> 高橋英俊<sup>\*2</sup>

### MEMS pressure sensor using Supercritical Fluid Deposition of Copper

Takeshi MOMOSE<sup>\*1</sup> and Hidetoshi TAKAHASHI<sup>\*2</sup>

Here we report the residual stress of a Cu film grown on a silicon under layer by supercritical fluid deposition (SCFD) for assessing the applicability of SCFD into MEMS devices. We developed the way to grow thickness-graded Cu film on a silicon on insulator (SOI) wafer. We thereby fabricated a submicron-thick cantilever array with different Cu film thicknesses from the single Cu-deposited SOI wafer. The residual stress was estimated from the radius of curvature of the cantilevers, which increased with film thickness but nominally  $300 \sim 450$  MPa.

## 1. 研究背景

高感度な MEMS デバイスは Si ウェハ上に形成したマイクロスケールの立体構造を利用する。例えば、厚さサブミクロ ンのピエゾ抵抗カンチレバーを用いた差圧センサでは、カンチレバー上下の圧力差によって生じる変位(反り)から圧力を 読み取る<sup>(1)</sup>。このときカンチレバーは圧力差がない時には反りがないことが理想であるが、実際にはカンチレバー上に形 成した配線層内の残留応力により反りが生じてしまう。また、将来的には、3 次元立体構造の側面にもピエゾ層/配線を形 成し、高感度計測の 3 軸化を目指しており、製膜の回り込み性も重要となる。これに対し、真空蒸着などの既存の薄膜堆 積技術は残留応力の低減や 3 次元構造側面への均一製膜が困難など本目的に対して最適な製膜プロセスとは言い難い。こ のように、センサの高感度化・多機能化に向けては、低残留応力の配線層を 3 次元的に形成可能なプロセスの開発が必須 である。これに対し、物質の第四体である超臨界流体(本研究では CO<sub>2</sub>)中において金属錯体を還元することにより金属 薄膜を得る超臨界流体堆積法(Supercritical Fluid Deposition: SCFD)は、反応場である超臨界流体の特異な物性を活用し、 アスペクト比が 100 を超える深遠な構造に対しても均一に薄膜を形成できる稀有な技術である<sup>(2)</sup>。そのため、上記課題を 解決する可能性を秘めたプロセスであるが、開発段階の技術であり、ピエゾ抵抗層上への製膜可否や残留応力などの検討 はなされていない。そのため、本共同研究を通じ、ピエゾ抵抗型センサへの適用性を検討する。

これらの背景を基に本研究では,Si 基板上に超臨界流体堆積法で製膜された金属層の残留応力を定量的に評価することを目的とし、サブミクロンの厚さのSi/Cuカンチレバーを試作し反りを評価した。以下では試作したカンチレバーの試作と反りの評価に関する実験結果について報告する。

#### 2. 超臨界流体堆積法による製膜

残留応力の製膜条件依存性は未解明な点が多く、1度の実験から複数の条件の残留応力を得る効率的手法が必須である。 本検討で使用するカンチレバーは 200 µm と小さいため、数 cm 角の基板上に膜厚の傾斜した薄膜を堆積できれば、1 度 の実験から残留応力の膜厚依存性が評価できる。しかし、SCFD は 3 次元構造に対しても均一に成長することから、基板 上に意図的に膜厚分布をつける手法を検討した。金属スペーサを使用して 2 枚の Si 基板を数百 µm の間隔を空けて対向 させた超高アスペクト比の平行平板内には傾斜が生じると予想したが、膜厚は均一であった。ここで均一成長機構を考察 する。SCFD は超臨界流体の溶媒能により原料である金属錯体の高濃度供給が可能であり、結果として成長表面が原料で 覆われる飽和吸着が起こる。一方、平行平板内では中心部に向けた原料の拡散と平板表面での製膜反応による消費が同時 進行するため、空間に原料濃度分布が生じる。しかし、成長速度を左右するのは空間中濃度ではなく吸着濃度であるため、 飽和吸着が達成されている限りは均一な成長が可能である。このことを考慮し、低濃度供給により原料の飽和吸着を抑制

<sup>2018</sup>年3月9日受理

<sup>\*1</sup>東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

<sup>\*2</sup>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



図 1. (a) Si/Cu カンチレバーのプロセスフロー及び作製したカンチレバーの SEM 写真。(b) 17 mm 角チップ上における超臨界流体堆積法で製膜した Cu の製膜分布とカンチレバーアレイの位置。(c) 3 か所の Si/Cu カンチレバーの反り。(d) 反りから計算した曲率半径及び残留応力。

し、膜厚分布を形成することが可能となった。

#### 3. カンチレバー製作と反りの評価

超臨界流体堆積法で Cu を製膜した SOI 基板に対して,図 1(a)に示すような差圧センサ作製と同様の手順により,200 µm×200 µm×0.3 µmのカンチレバー形状を製作するプロセスを確立した。堆積した Cu 薄膜は MEMS デバイス形成に 必要なフォトリソグラフィ,金属および Si のエッチングに対して十分な適合性を持つことが確認できた。一方で,通常 の SiO<sub>2</sub>層の HF 蒸気エッチングに対して,構造上の Cu 薄膜が剥がれやすい傾向がみられた。そのため,解決方法とし て,基板をホットプレートに固定し,40 度に温めた状態で HF 蒸気を当て,剥がれずにエッチングする冶具を作製した。 試作したカンチレバーアレイの SEM 写真を同じく図中に示す。図 1(b)に示すように 17 mm 角の SOI 基板上に Cu が厚

さに勾配をつけて製膜してあり、1 枚の基板上に厚さの異なるカンチレバーアレイが作製される。カンチレバーアレイは 12×12 か所に Cu があるものとないものがそれぞれ対になって配置される。これらの試作したカンチレバー構造の反りを レーザー変位計で計測した。それぞれ Cu 厚さの異なる 3 か所の Si/Cu カンチレバーの反りを計測した結果を図 1(c)に示 す。それぞれの Cu の厚さは 70 nm, 62 nm, 54 nm である。Cu が厚いほどカンチレバーの反りが大きくなっていること が分かる。この反りの曲率半径を最小二乗法により求めたものを図 1(d)に示す。さらに求めた曲率半径から Stoney の式 を用いて求めた。その結果,残留応力は 300~450 MPa 程度であることが算出された。

#### 4. 結言

ピエゾ抵抗型センサの基板である SOI 基板上に,超臨界流体堆積法によって Cu を製膜するプロセスを確立した。さら に1枚の基板内に厚さの勾配のある Cu を製膜した SOI 基板を用いて,MEMS のカンチレバー形状を試作し,その残留応 力を評価した。残留応力は 300~450 MPa 程度であることが算出され,真空蒸着などと比較して大きかった。超臨界流体 堆積法の製膜中の温度などのパラメータを変えることで,この値は制御できると考えている。さらにカンチレバー形状だ けでなく,赤外線ディテクタのための Si のナノホールアレイの側面に Cu を製膜することで感度が向上することを示した <sup>(3)</sup>。今後は,超臨界流体堆積法の MEMS デバイスへのさらなる応用を目指し,研究開発を行っていく予定である。

## REFERENCES

- 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.
- (2) T. Momose, M. Sugiyama, E. Kondoh, and Y. Shimogaki, "Conformal Deposition and Gap-Filling of Copper into Ultra Narrow Patterns by Supercritical Fluid Deposition," *Appl. Phys. Exp.*, vol. 1, p. 097002, 2008.
- (3) 安永竣,高橋英俊,菅哲朗,塚越拓哉,百瀬健,高畑智之,下山勲,"銅の超臨界流体薄膜堆積法によるナノホール型シリコン赤外ディテクタ,"第65回応用物理学会春季学術講演会,17p-P7-13,早稲田大学西早稲田キャンパス,東京,Mar. 17-20, 2018.

# オリゴ (パラフェニレンエチニレン) を基盤とした高い 配向・配列秩序と異方的電荷輸送特性を有する 革新的有機材料の創製

荒川優樹\*1 石井佑弥\*2 櫻井庸明\*3

# Synthesis and characterization of novel oligo(*p*-phenylene ethynylene) analogues exhibiting highly aligned and ordered structures and anisotropic charge transport properties

Yuki ARAKAWA<sup>\*1</sup>, Yuya ISHII<sup>\*2</sup> and Tsuneaki SAKURAI<sup>\*3</sup>

Novel oligo(*p*-phenylene ethynylene) (oligo-PPE) analogues have been synthesized, and their hole mobilities have been investigated using a time-resolved microwave conductivity method. Oligo-PPE analogues with heptyl termini recorded the highest hole mobility of 2.9 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> due to the formation of highly ordered crystalline lamellar phases. Furthermore, poly(methacrylate)s with bistolane structures in the side chains were also synthesized, resulting in the highest conductivity value of  $2.6 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. On the other hand, a number of uniaxially aligned electrospun poly(*N*-vinylcarbazole) fibers were fabricated, introducing a rotating collector.

## 1. 緒言

電荷や熱,光,エネルギー等を異方的かつ効率的に輸送・伝達可能な材料は様々な用途から魅力的である.そのような 材料を具現化するための一つの解として,π共役系分子骨格をナノ~マクロスケールで整列・配向させた異方的秩序構造 を有する材料を自己組織化により構築することが挙げられる.本スカラー共同研究 (Phase 2) では,一次元π共役分子 鎖であるオリゴ(p-フェニレンエチニレン)骨格 (oligo-PPE) に着目する.そのナノ~マクロスケールの配向制御によって 異方的な電荷輸送能を有する材料の開発を行い,さらに電極レス電気伝導度測定法により,その異方的電荷輸送能の迅速 な実験的検証を行うことを目的とする.また,エレクトロスピニング法により階層的な秩序構造を有する極細の高分子フ アイバの作製を検討し,電極レス電気伝導度測定法によりその異方的電気伝導特性を明らかにすることを目的とする.

#### オリゴ(p-フェニレンエチニレン)骨格を有する新規 π 共役系分子の合成と物性評価

スカラー共同研究 Phase 1 において,低分子系の oligo-PPE 液晶分子(図 1, *n*=2; BT-R)の側鎖 R の異なる類縁体(BT-C7, BT-O6 および BT-S6)においてマイクロ波過渡電気伝導度測定を実施し,その結晶相における電荷輸送特性が 注目すべきものであることを見出した(表 1).一方で,これら oligo-PPE を基本骨格とする分子系では,これまでに電 極間に有機半導体を挿入した Time-off-Flight(TOF)法を用いた電荷移動度の報告例があるものの<sup>(1)</sup>, *π* 共役系の大きさ および末端置換基を含む分子構造と,高次(凝集)構造および電荷移動特性との相関は明らかになっていない.一般に は,共役長の拡張に伴い HOMO レベルが上昇するため,分子構造の観点からは正孔移動度は向上していく傾向にはある ものの,基板へと塗布した際の凝集構造に電荷移動度は大きく影響するため,実際のデバイスにおける測定では,最適 な共役長およびアルキル鎖長が存在する.

スカラー共同研究 (Phase 2) ではまず, oligo-PPE の共役長を変え, 3つの異なる置換基を有するジフェニルーアセチ レン (*n* = 1; T-C7, T-O6, T-S6) を合成し (図 1), 電界誘起キャリア注入型マイクロ波電気伝導度 (FI-TMRC) 測定法<sup>(2)</sup> により正孔移動度の評価を行い, Phase 1 における BT-C7, BT-O6 および BT-S6 との比較を行った.表1に示すように, 全ての類縁体において広いπ共役系を有する BT-R の方が高い正孔移動度を有する結果が得られた.

2018年3月6日受理

<sup>\*1</sup>豊橋技術科学大学大学院工学研究科環境·生命工学系

<sup>&</sup>lt;sup>\*2</sup>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

<sup>(</sup>現在 京都工芸繊維大学大学戦略推進機構系グローバルエクセレンス)

<sup>\*3</sup>京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

次に, BT-R において最も高い正 孔移動度を示したアルキル基類縁 体に注目し, アルキル炭素数を変え ることでアルキル鎖長が正孔移動 度に与える影響を評価した. アルキ ル鎖のない BT-CO は正孔移動度を 測定できるレベルのプロットを得 ることができなかった. 一方で、メ チル基を導入した BT-C1 は, ヘプチ ル基類縁体 (BT-C7) には劣るもの の,  $0.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の高い正孔移動度 を示すことがわかった. また, 最も アルキル鎖長の長いドデシル基を導 入した BT-C12 では、 $1.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり, BT-C7 と比較してその正孔 移動度は低下した. つまり, アルキ ル鎖長がヘプチル基前後の中間の 長さにおいて正孔移動度が極大と なる可能性が示唆された. これらの 結果を考察するために, FI-TMRC 測定に用いたデバイス (SiO,上に PMMA 層を有する基板表面に室温 にて真空蒸着を行った試料)表面に

おける広角 X 線回折(WAXD) 測定の結果,置換基のないBT-C0では結 晶ラメラに由来する周期回折ピークがみられない一方で、メチル基の導 入により,結晶ラメラに由来する回折ピークが見られた.これより,最 も短いアルキル鎖であるメチル基でも,oligo-PPEの結晶ラメラの形成に 寄与し,高い正孔移動特性を引き出すために十分な役割を果たすことが 明らかとなった.また,BT-C7においても同様の結晶ラメラに由来する 回折ピークが見られるが,BT-C12では回折ピークは見られなかった.こ れは,長いアルキル鎖による大きなファンデルワールス力により分子間 の凝集力が強まり,真空蒸着を行った際の基板表面における結晶化過程 でラメラの形成が阻害され,正孔移動度が低下したものと考えられる. 明確な結晶ラメラの形成は見られなかったが,隣接分子間等の短距離秩 序による移動度が反映されたために、アルキル鎖のないBT-C0よりも高 い移動度を示したと考えられる.今後は真空蒸着する際の基板の温度を 高温にすることで化合物が基板と接触し結晶化する間の分子運動を活性 化させ、ラメラの形成が促進される条件の検討を行う.

最後に, 異方的な電荷輸送を可能とするナノファイバ材料への展開を 目指すために,これらビストラン骨格を側鎖に導入したポリメタクリレ ート (P-BT) へと展開した. π 共役系コアとリンカー間にはそれぞれエ ーテル結合 (酸素) およびチオエーテル結合 (硫黄) を導入したビスト



図1. 合成したオリゴ(p-フェニレンエチニレン)類縁体の化学構造.

表 1. FI-TRMC 法で測定した T-R および BT-R の正孔移動度.

Samples	$\mu_{\rm h}$ / cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Т-С7	0.01
T-O6	N.D.
T-S6	0.9
BT-C0	N.D.
BT-C1	0.5
BT-C7	2.9
BT-C12	1.8
BT-O6	0.7
BT-S6	1.6
ND	. 1 1

N.D.: not detected

ランのメタクリレートモノマーを合成し、AIBN を開始剤としたフリーラジカル重合により、それぞれ数平均分子量が 1.0 × 10<sup>4</sup>-2.0 × 10<sup>4</sup>程度のポリマーを合成し、はじめに π 共役系構造の中心のベンゼン環に置換基のないポリマーを合成したと ころ汎用有機溶媒には不溶であったため、立体障害によりポリマーへ溶解性を付与するために、中心のベンゼン環にフッ 素およびメチル基の導入を行った. 偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定および WAXD 測定により、エーテル系のポリマ ー[P-BT-(F)-OMe および P-BT-(Me)-OMe]では、最も流動性の高いネマチック相を有し、室温では N 相の配向状態のまま ガラス化することが明らかとなった. 一方で、チオエーテル系のポリマー[P-BT-(F)-SMe]は、層構造を有するスメクチッ クA相を示し、室温では結晶化することがわかった.ポリマー系の電荷 移動度の測定は、現状では測定デバイスの作製に真空蒸着プロセスを要 するFI-TMRC法での測定が困難なため、基板上への溶液塗布による測定 が可能な光電荷分離キャリア生成型マイクロ波電気伝導度 (FP-TMRC) 測定法により、P-BT系の電荷移動度特性の評価を行った.得られた最大 過渡電気伝導率( $\phi \sum \mu$ )maxの値を表 2 に示す.置換基の種類およびそれら による液晶相の違いにおける( $\phi \sum \mu$ )maxの大きな違いは見られなかったが、 FP-TMRC法により測定が行える程の電荷移動度特性を有していること が示された.今後は、大量合成により、次に示す溶液プロセスで作製す るナノファイバ作製条件の検討を行う予定である.

表 2. FP-TRMC 法で測定した P-BT ポリ

マーの最大過渡電気移動度

Samples	$(\phi \Sigma \mu)_{\rm max}  /  {\rm cm}^2  {\rm V}^{-1}  {\rm s}^{-1}$
P-BT-(F)-SMe	$2.6 \times 10^{-5}$
P-BT-(F)-OMe	$1.8 \times 10^{-5}$
P-BT-(Me)-OMe	$2.1 \times 10^{-5}$

#### 3. 有機半導体ポリマファイバの作製と異方的電気伝導特性の評価

Oligo-PPE 構造を側鎖に導入した高分子の合成方法が確立されるまでの期間に、同様にカルバゾール環構造を側鎖に有 する有機半導体材料であるポリビニルカルバゾール (PVK,図2)を材料とし、エレクトロスピニング法を用いてファイ バの作製を検討した.これまでに一軸配向した PVK ファイバの単糸の作製には成功しているが<sup>(3)</sup>、マイクロ波過渡電気 伝導度測定法による異方的電気伝導特性評価に十分な多数の一軸配向 PVK ファイバの作製は困難であった.そこで、フ ァイバの巻取り機構を導入したエレクトロスピニング装置を新たに構築し、多数の一軸配向 PVK ファイバの作製を検討 した.図3にファイバの巻取り機構を導入したエレクトロスピニング装置の外観を示す.ニードルから噴出する PVK の 溶液ジェットは、溶剤を揮発させながら極細ファイバとなり、回転コレクタに向かって飛翔する.ここで、ニードルに印 加した電圧は7.0 kV であり、回転コレクタに印加した電圧は0.0 kV であるため、電位差により PVK ファイバ(溶液ジェ ット)はコレクタに選択的に堆積する.ここで、回転コレクタを100-150 rpmの回転速度で回転させ PVK ファイバを巻 き取ることにより、多数の一軸配向した PVK ファイバを作製することに成功した.図4に接着テープ付きのクリップで 回収した一軸配向した PVK ファイバ東の光学顕微鏡像を示す.湾曲したようなファイバも含まれるもの の、大部分のファイバが高度に一軸配向していることが分かった.図6に同 PVK ファイバの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す.作製した PVK ファイバの直径が約1.2 µm であることが確認された.本手法が確立されたことにより、安定し て多数の一軸配向したファイバが作製出来る環境が整備された.

この一軸配向した PVK ファイバ束を石英基板上に転写して、マイクロ波過渡電気伝導度測定法による異方的電気伝導 特性を評価した.空洞共振器への石英基板の挿入方向を制御することで、マイクロ波の電場方向がファイバ束の軸方向と



図 2. PVK の化学構造

図3. ファイバの巻取り機構を導入したエレクトロスピニング装置の外観



図 4. 一軸配向した PVK ファイバ束の写真

図 5. PVK ファイバ束の光学顕微鏡像:(a)明視野像,(b)暗視野像

その垂直方向になるよう二通りの場合を実施し、それぞれで電気伝導度評価を実施した.現状では両者で最大過渡電気伝導度に有意な差は観測されていないものの、エレクトロスピニング法で作製した有機半導体ファイバをマイクロ波法で評価可能であることを今回初めて示すことができた.

## 4. 結言

Oligo-PPE を基本骨格とする π 共役系分子を新たに合成し,マイクロ波過渡電 気伝導度測定法により移動度を測定した.共役長を変化させて移動度を測定した ところ,共役長が長い分子の方が高い移動度を示した.また,置換基のアルキル 鎖長を変化させ移動度を測定したところ,ヘプチル基(BT-C7)を導入した類縁



図 6. PVK ファイバ束の SEM 像

体で最も高い局所正孔移動度 2.9 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>が得られた.これは,程よいアルキル鎖長の置換基がある場合に結晶ラメラの形成が促進されるためである.次に,ビストラン骨格を側鎖に導入したポリメタクリレートを新規合成し,移動度を測定した.チオエーテル系のポリマー[P-BT-(F)-SMe]は層構造を有するスメクチック A 相を示し,室温では結晶化することが分かった. P-BT-(F)-SMe において最も高い最大過渡電気伝導度度 2.6 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>が得られた.カルバゾール環構造を側鎖に有する PVK を材料とし,エレクトロスピニング法を用いてファイバを作製した.ファイバの巻取り機構を導入したエレクトロスピニング装置を新たに構築し,多数の一軸配向 PVK ファイバの作製を可能にした.同ファイバの光過渡電気伝導度の測定に成功した.

#### 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.

#### REFERENCES

- (1) T. Yatabe, H. Okumoto, Y. Kawanishi, T. Inoue, Chem. Lett., 2013, 42, 764-766.
- (2) Y. Honsho, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, S. Seki, Sci. Rep., 2013, 3, 3182.
- (3) Y. Ishii, S. Satozono, K. Omori, M. Fukuda, J. Polym. Sci. Pt. B Polym. Phys., 2016, 54, 1237-1244.

# 特定課題研究1 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) コアメンバー: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 貴志 (早稲田大学) 勝藤 拓郎 (早稲田大学) 水牧仁一朗 (高輝度光科学研究センター) 綿貫 徹 (量子科学技術研究開発機構)

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3回の研究会と,国際会議「2<sup>nd</sup> International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II)」を行った.

第5回研究会「局所構造と負熱膨張」(平成29年7月10日 於東京工業大学すずかけ台キャンパス)

電荷移動型負熱膨張物質,及び関連物質について,電子顕微鏡観察や放射光PDF解析による局所構造解 析の重要性を議論する研究会を行った.

最初に東工大の東から「ビスマス・鉛ペロブスカイトの局所構造解析」と題して、ビスマス・鉛ペロブ スカイトにおいて、短距離の電荷秩序や、低温相、高温相が入り混じったドメイン構造の発見が相次いで おり、それらが負熱膨張や絶縁体金属転移に大きな影響を与えていることが説明された.ついで、量研の 綿貫から、「PDF解析による局所構造解析」と題して、放射光X線PDF解析のデータ収集と解析の実際、 そしてPbCrO<sub>3</sub>とBi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>の研究が紹介された.東工大の西久保からは「Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>の局所構造変 化と負熱膨張」と題して、Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>のPDF局所構造変化と負熱膨張についての講演があった.KISTEC の酒井からは「Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>の負熱膨張」と題して、Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>の負熱膨張、特にPbリッチ領域での振 る舞いについて、詳細な報告があった.大阪府大の森からは「HAADF-STEM法によるPb電荷ガラス PbCrO<sub>3</sub>の微細構造解析」と題して、PbCrO<sub>3</sub>の結晶相・アモルファス相の共存と、結晶相内でのPb<sup>2+</sup>/Pb<sup>4+</sup>

2018年3月20日 受理

電荷ガラス状態のHAADF-STEM法による観察が紹介された.最後に九大の北條から,「BiNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の ドメイン構造と負熱膨張」と題して,電子顕微鏡のEELSを用いた負熱膨張物質BiNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>のドメイン 構造観察についての最新の報告がなされた.その後フリーディスカッションを行い,今後の共同研究の方 向性を模索した.

#### 第6回研究会「負熱膨張材料の新展開」(平成29年8月10日 於 名古屋大学東山キャンパス)

この研究会では、熱膨張制御に欠かせない、「温めると縮む」負熱膨張材料の新しい展開を目指して、新 規の材料や機構、その背景にある電子状態や結晶構造について議論した。

最初に名大の竹中から、「新規負熱膨張材料の開発」と題して、新しい負熱膨張材料であるCa2RuO4-yの メカニズム、特に、異方的な熱膨張を示す針状粒子が結合した材料組織において、負熱膨張特性が増幅さ れる事が説明された.ついで名大の井村から「価数揺動系硫化サマリウムにおける異常物性」と題して、 原子内電荷移動による電子状態変化に起因する負熱膨張特性を、組成制御でコントロールできることが報 告された.広島大の竹澤からは、「内部ジオメトリを工夫した複合材料による負熱膨張」と題して、 Ca2RuO4-y類似の巨大負熱膨張につながる材料組織の設計が議論された.同じく広島大の黒岩からは「電子 密度解析で観るペロブスカイト型酸化物の局所構造」と題して、電荷移動巨大負熱膨張につながるBi<sup>3+/5+</sup> やPb<sup>2+/4+</sup>の電荷不均化を、電子密度解析で可視化する取り組みが紹介された.最後に名大の片山から「放 射光X線を用いた機能性材料の構造物性研究」として、異常分散を用いた元素特定に関する発表がなされ た.新物質開発の取り組みと、それを支える材料設計、先端計測がバランス良く取り入れられた有意義な 研究会であった.

#### 第7回研究会「高エントロピー材料の局所構造」(平成30年3月5日 於 名生産開発科学研究所)

磁性体のエントロピー変化を用いた磁気冷凍材料が注目を集めている。一方で、電荷が長距離状態を持たず、グラス状の高エントロピー状態で凍結した物質も見つかっている。この研究会では、局所構造解析 を切り口に、こうした物質の研究の現状と今後の展望を議論した。

はじめに産総研の藤田から、「磁気冷凍研究の現状」と題して、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、磁気冷凍を俯瞰する講演がなされた.続いて生研の高野よ り、Fe<sup>4+</sup>を含むペロブスカイト酸化物の解説と、新しい磁気冷凍材料であるBaFeO3の説明がなされた.原 研の吉井からは「磁気冷凍材料としてのBaFeO3」と題して、BaFeO3の磁気冷凍性能が議論された.東北 大の平田からは「金属ガラスの局所構造解析」と題して、金属ガラスを題材に、パーシステントホモロ ジー解析を始めとする画像解析手法についての講演が行われた.ついで東から、「PbCrO3の電荷ガラスと 関連化合物」と題して、ビスマス・鉛ペロブスカイト化合物における乱れた局所構造を持った電荷秩序 (電荷グラス)についての説明がなされた.ついで綿貫より「PbCrO3の局所構造秩序と電荷移動相転移の エントロピー変化」と題して、上記電荷グラス状態の放射光X線PDF解析による解明と、原子間電荷移動 を司るエントロピー変化についての考察がなされた.最後に森より「PbCrO3の局所構造解析」と題して、 Pb<sup>2+/4+</sup>の電荷不均化に伴うオフセンターシフトを電子顕微鏡で観察した結果が説明された.局所構造解析 とエントロピー変化を通じて、一見関係の薄い磁気冷凍材料と電荷グラス状態への統一的な理解が深まっ た、意義深い研究会であった. 国際会議「2<sup>nd</sup> International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II)」(平成29年12月15日 於東京工業大学すずかけ台キャンパス)

ISNTEは、負熱膨張材料に関する研究者が、物質・材料の枠を超えて一堂に集うことにより、現象のより深い理解と、機能向上や新規材料開発、さらには応用を含めた他分野への波及・発信を行うことを目的に、研究者有志により組織された国際会議である。2015年、北京科技大学が中心となって第1回目が北京で開催され、今年、東京工業大学・フロンティア材料研究所、名古屋大学・大学院工学研究科とが中心となって、豊田理化学研究所特定研究の一環として、2回目を横浜で開催した。

招待講演27件,一般講演(ポスター講演)28の計55件の発表があり,国内外から76名が参加した. ISNTE-IIの特徴として,口頭発表は全て厳選された招待講演としたことがあげられる.「物質・材料の垣根 を取り払う」という目的を達成するべく,当該分野の主要な研究者ほぼ全てといってよい多彩な顔ぶれが, 国内外から招待講演者として集まった.トピックスとして,Open Framework Materials (8件), Ruthenates (2件), Charge/Orbital Ordering (3件), Magnetic Materials (4件)の4カテゴリーに加え,関連分野とし てFundamental Physics (3件)とAdvanced Measurement (5件)の2カテゴリーを設定した.さらに,基 調講演2件からなる Review Session を会議の冒頭に設けた.この基調講演により,様々な研究背景を持つ参 加者の間で当該分野の現状や今後の展望・課題などが共有でき,その後の活発な議論につながった.



講演の様子

ポスターセッションでは、大学院学生や博士研究員など若手研究者により28件の発表があった. Open-Framework and Other NTE/ZTE Materials (8件), Charge/Orbital-Order and Related Materials (12件), Magnetic Materials (8件) の3つのカテゴリーに分類され、参加者が関連する話題で議論しやすいよう配置などを工 夫した.本会議では、若手研究者奨励のため、Poster Award を新設した.招待講演者を中心とするシニアの 参加者の投票により Gold Poster Award 2件, Silver Poster Award 3件, Bronze Poster Award 3件が選ばれ た.これまで最大の体積変化量を有する新物質に関する発表など、質の高い講演が多く、当初は合計で4、 5名程度を想定していたが、想定人数では収まりきらず、7名を表彰した.授賞式のプレゼンターは、 Review Sessionにおいて最初に基調講演をした英国Durham大学教授のJ.S.O. Evans氏が務めた.同氏は 著名な負熱膨張材料ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の発見者として名高い.

本会議のもう一つの特徴は、民間企業からの積極的な参加があった点であり、負熱膨張材料の量産に取 り組んでいる国内材料メーカー2社による量産品の展示をはじめ、ポスター講演1件、聴講者7名の参加を 得た.新規負熱膨張材料の量産に関しては我が国が諸外国に先駆けて成功しており、国外の参加者は「す でに市販のレベルにあるのか」と驚きを隠さない様子であった.



ポスターセッションの様子

Poster Award 授賞者

3日目の夜には懇親会を開催し、61名が参加した.本会議での招待講演者であり、ISNTE-IのExecutive Organizerでもあった中国・北京科技大学教授のX. R. Xing氏にご挨拶をいただいた.会議の講演者,若手研究者のみならず,民間企業からの聴講者も参加し,交流が深められた.

4日目最終日,全講演終了後,第3回目の会議(ISNTE-Ⅲ)が2019年7月に英国Edinburghで開催される ことが,次回会議のExecutive Organizerである英国Edinburgh大学教授のJ. P. Attfield氏より説明された.

## 特定課題研究2

## 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) コアメンバー: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)

渡邊 陽介(大阪大学大学院基礎工学研究科)

本特定課題研究は非線形格子系において出現する非線形局在モード(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の結晶格子,周期構造としての 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,フォノン理論を超えた非線形物性理 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,関連分野の研究者との研究討議を通じてその基礎を確立することを目指す.また欧州,米国,ロシ アなどの研究グループとの研究交流を通じて,将来的な国内の研究グループを核とした研究基盤づくりを 目指している.本年度は国際シンポジウムを含む4回の研究会を実施し,様々な分野の研究者と研究討議を 行った.

第5回研究会(平成29年7月21日 京都大学大学院工学研究科桂キャンパス)

出 席 者:木村真之,佐藤政行,吉村和之,渡邊陽介,土井祐介 招待講演者:Zuonong Zhu (上海交通大学)

他 一般参加者

(参加者内訳 一般:1名, 学生:2名, 招待講演者:1名, コアメンバー:5名, 総計 9名) 2年目の最初の研究会として, 参加したコアメンバーが研究の進捗および新しいテーマの立ち上げについ てそれぞれ報告し議論を行った. また京都大学の山口義幸博士の非線形局在モードに関係した研究提案に ついての議論を行なった. あわせて来日中のZuonong Zhu教授(上海交通大学)を研究会に招待し, 数理 モデルにおける非線形波動の理論的な立場からの研究について講演を実施した. それぞれの講演タイトル と概要は以下の通りである.

#### Zuonong Zhu [On nonlocal nonlinear Schrödinger equation]

非局所相互作用を考慮した非線形シュレディンガー方程式におけるソリトンの解析解の導出法,解の構 造および安定性の議論,およびソリトンの相互作用についての数値シミューレション結果についての解説 が行われた.さらに離散系における非線形局在モードとの関連についての議論が行われた.

#### 土井祐介「PISLの拡張についての試み」

1次元Fermi-Pasta-Ulam (FPU) 格子の拡張として長距離相互作用を導入することによって非線形局在 モードの滑らかな移動を実現する Pairwise Interaction Symmetric Lattice について,現実の物理モデルへの 適用を目的としたより一般的なモデルへの拡張の検討例を紹介した.具体的には2次元モデルへの拡張およ び4次の非線形項以外の高次の非線形性の考慮が議論された.

#### 山口義幸「Discrete breather in long-range system」

格子モデルへの長距離相互作用の導入によって従来知られているものとは異なるメカニズムでフォノン ギャップが現れる可能性が示され、これとソフトな非線形相互作用を組み合わせることによって非線形局 在モードを励起可能であることが提案された.このメカニズムおよび工学的応用についての議論が行われ た.

#### 渡邉陽介「高次元格子ILMの研究に向けて」

Fermi-Pasta-Ulam格子系を高次元に拡張したモデルにおける静止型および移動型非線形局在モードの厳密な解析の必要性を指摘し、予備計算結果が示された.先行研究との比較および研究の進め方についての議論が行われた.

#### 佐藤政行「非線形コイル,非線形コンデンサーの伝送線路の局在励起」

非線形電気素子を用いた電気回路の回路方程式における非線形局在モードについての数値的および実験 的な検討・議論を行った.

#### 木村真之「PISLに関連したILMの基礎検討」

Pairwise Interaction Symmetric Lattice (PISL) で導入した長距離相互作用の強度を変えることによる非 線形局在モード構造及び安定性解析の結果から,対称性の異なる2つのモードの安定性が複雑に変化するこ とを示した. この結果からPISLの対称性と非線形局在モードの関係を新しい視点から解析する可能性につ いて議論を行った.

#### 吉村和之「Existence of discrete solitons in discrete nonlinear Schrödinger equations with non-weak couplings」

離散非線形シュレディンガー方程式において従来よりも要素間の結合強度が大きな領域における解の存 在証明の方法について紹介し,非線形局在モードが出現する格子系を含む他の非線形格子系への展開につ いての議論が行われた.

#### 第6回研究会(平成29年9月4日,5日 鳥取大学鳥取キャンパス)

出 席 者:佐藤政行, 吉村和之, 渡邉陽介, 土井祐介

招待講演者:山口義幸(京都大学大学院情報学研究科)

#### (参加者内訳 招待講演者:1名, コアメンバー:4名, 総計 5名)

京都大学の山口義幸先生を講師に迎え,第5回の研究会で提案のあった長距離性によるフォノンバンドの 形状変化に基づいた新しいメカニズムによる非線形局在構造の励起について詳細に議論を行った.またコ アメンバーの最近の研究の進展についての報告・議論を行った.移動型非線形局在モードが材料中の熱伝 導,相変化において果たす役割の議論,またそれらの数理モデル化および熱伝導の定式化についての検討 が行われた.それぞれの講演タイトルと概要は以下の通りである.

#### 山口義幸(京都大学):「長距離相互作用系における ILM」

プラズマやクーロン相互作用において現れる長距離相互作用を導入した格子系でオンサイトポテンシャル無しで振動数0付近にフォノンの禁止帯が現れること,さらにソフトな非線形相互作用を考慮することによって禁止帯に非線形局在モードが現れることを理論及び数値計算により示した.またこのメカニズムによる非線形局在モードの励起が可能になる物理系の構成について議論を行った.

#### 土井祐介(大阪大学):「双安定非線形格子における変調不安定と状態変化の数値解析」

結晶構造の相変化による状態変化を2個の安定平衡点を持つオンサイトポテンシャルでモデル化し非線形 相互作用を考慮した双安定非線形格子を構築し,変調不安定性によってフォノンモードのエネルギーが局 在し,平衡点間のポテンシャル障壁を乗り越えて状態変化する過程を解析した.初期の温度がポテンシャ ル障壁を乗り越えられるほど高くなくても非線形性によるエネルギー局在が構造変化を引き起こすという プロセスが確かめられた.

#### 渡邉陽介(大阪大学):「オンサイトポテンシャルのILM伝播に及ぼす影響」

現実の3次元結晶構造を1次元格子モデルに落とし込む際には注目している格子列と周辺の原子の相互作 用としてオンサイトポテンシャルを考慮する必要がある.ばね質点系の模型におけるオンサイトポテン シャルの実現法についての議論を行った.

#### 佐藤政行(金沢大学):「過飽和非線形格子中のILMの速度」

電圧が一定以上に大きくなると電気容量が一定になるコンデンサを用いた過飽和非線形電気格子において移動型非線形局在モードの移動に対して実効的に作用するパイエルスナバロポテンシャルをゼロに する実験結果を示し、その場合の非線形局在モードの移動速度を理論的に評価する方法を明らかにした.

#### <u>吉村和之(鳥取大学):「非弱結合離散非線形 Schrödinger</u>方程式における dark discrete soliton 解」

離散非線形シュレディンガー方程式における暗いソリトン解について従来よりも強い結合パラメータの 場合の解の存在性および安定性の証明方法を示し,具体的に解の構造を示した.

## 第7回研究会(平成29年10月27日,28日,金沢大学(サテライトプラザ(27日),角間キャンパス(28日)) 出 席 者:木村真之,佐藤政行,吉村和之,渡邉陽介,土井祐介

招待講演者:有江隆之(大阪府立大学)

吉矢真人 (大阪大学)

齊藤圭司 (慶應義塾大学)

他 一般講演者・聴講者

(参加者内訳 一般:1名, 学生:6名, 招待講演者:3名, コアメンバー:5名, 総計 15名) 有江隆之先生(大阪府立大学), 吉矢真人先生(大阪大学), 齊藤圭司先生(慶應義塾大学)を講師に迎 え, 数理モデル・物理から応用物理, 材料工学まで, また実験および理論の幅広い立場から熱伝導現象の 研究についての講演を頂いた. それに合わせて当研究会の非線形ダイナミクスと熱輸送の関係についての 立場からの発表も交えて様々な観点から熱伝導, エネルギー輸送について議論を深めた. それぞれの講演 タイトルと内容は以下の通りである.

#### 有江隆之(大阪府立大学)「グラフェンのフォノンエンジニアリングによる熱輸送制御の可能性」

グラフェンの特異な物性についてフォノンの平均自由行程と微細構造の代表帳の関係を考慮して特性を 制御,設計する研究を紹介した.特に複数のヘテロ界面の構造設計により熱伝導度を制御する実験につい ての結果が示され,数値解析や格子力学の立場からのコメントや議論が行われた.

#### 吉矢真人(大阪大学)「数値計算に基づく実空間熱伝導・熱膨張の機構解明および制御指針獲得の試み」

熱電変換材料の熱伝導,熱膨張についての摂動分子動力学を用いた解析の紹介を通じて数値材料力学, 計算材料設計に関する基礎的な考え方,解析の進め方について解説した.当研究会における数理物理的な アプローチとの接点,相違点について深い議論が行われた.

#### 齊藤圭司(慶應義塾大学)「非線形格子系における異常な熱輸送」

Fermi-Pasta-Ulam格子に代表される数理モデルとしての非線形格子における異常熱輸送問題の基本的な 考え方について概説した. さらに熱輸送を記述する可解モデルや流体力学的方程式によるモデル化などの 理論解析についての解説が行われた.

#### <u>土井祐介(大阪大学)「非線形エネルギー局在と結晶内ダイナミクスへの展開」</u>

非線形局在モードの基本的な考え方,これまでの研究や最近の研究などを概説し,応用例として結晶格 子内の非線形ダイナミクスとしての非線形局在モードの分子動力学解析についての研究を紹介した.材料 内の非線形ダイナミクスと熱輸送・熱伝導の関係の捉え方,具体的はポテンシャル形状とその物性への影 響について議論を行った.

#### 木村真之(京都大学)「数値実験のための移動型非線形局在振動の生成法」

数値シミュレーションおよび実際の物理系での実験において求められるエネルギー散逸の少ない移動型 非線形局在モードの生成方法についていくつかの構成法を示し,加えて評価法を提案した.それぞれの構 成法の特性を数値シミュレーションで詳細に評価した.

#### 宮坂風輝,佐藤政行(金沢大学)「非線形定在波によるILM列の生成」

電気回路において非線形定在波の変調不安定性による非線形局在モードの励起の数値シミュレーション 及び実験の結果について報告した.回路の駆動周波数を変化させることにより回路に励起される定在波の 個数が変化し、最終的に十分に大きな周波数では非線形局在モードが励起されることが示された.

## 吉村和之(鳥取大学), 土井祐介(大阪大学)「非線形格子のポテンシャル対称性と熱伝導」

特定の長距離相互作用をFermi-Pasta-Ulam  $\beta$ 格子系に付加することによって非線形局在モードが滑らか に移動する Pairwise Interaction Symmetric Lattice における熱伝導シミュレーションによる熱伝導度の測定 結果を示し、サイズ依存性、オンサイトポテンシャルの影響を議論した.

#### 第8回研究会(国際シンポジウム,平成30年1月25日,26日,27日 京都社会福祉会館)

出 席 者:木村真之,後藤振一郎,佐藤政行,吉村和之,渡邉陽介,土井祐介

招待講演者:木曽田賢治(和歌山大学)

Ivan Lobzenko (豊田工業大学)

Sergej Flach (Institute for Basic Science, 韓国)

Sergey Dmitriev

(Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences,  $\Box \hat{\mathcal{V}} \mathcal{T}$ ) Yury A. Kosevich (Semenov Institute of Chemical Physics,  $\Box \hat{\mathcal{V}} \mathcal{T}$ ) Denis Ryabov (Southern Federal University, ロシア) Juan F. R. Archilla (Universidad de Sevilla, スペイン) Alain Bertrand Togueu Motcheyo (University of Yaoundé 1, カメルーン) Yaroslav Zolotaryuk (Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, ウクライナ) Volodymyr Dubinko (NSC Kharkov Institute of Physics & Technology, ウクライナ) Jinkyu Yang (University of Washington, アメリカ) Hiromi Yasuda (University of Washington, アメリカ) Guillaume James (Université Grenoble Alpes, フランス) 他 一般参加者

(参加者内訳 一般:10名, 学生:6名, 招待講演者:13名, コアメンバー:6名, 総計 35名) 国際シンポジウム [International Symposium on Intrinsic Localized Mode — 30th anniversary of **its discovery**—」として開催した.Sievers, Takenoによる非線形局在モードの報告["Intrinsic Localized Modes in Anharmonic Crystals", Physical Review Letters, Vol.61, pp.970-973 (1988)] から30周年であるこ とから記念シンポジウムとした.シンポジウムでは9カ国から口頭発表22件,ポスター発表7件,計29件 の研究発表が行われた.総計35名が参加し結晶、メタマテリアル、電気回路での非線形局在モードの解析、 非線形局在モードと結晶構造変化、非線形局在モードと電子の相互作用などの物理現象との関連、また数 理モデルでの非線形局在モードの基礎理論などについて極めて活発な研究討議が行われた. さらに非線形 局在モードの歴史についての講演も行われ大変な盛り上がりを見せた. 主要な講演のタイトル及び概要は 次の通りである. Kenji Kisoda 「How Intrinsic Localized Modes were Produced」 武野正三先生による 非線形局在モード発見の歴史について紹介を行った. Sergej Flach「The Legacy of Discrete Breathers」 Sievers および Takeno による報告以降の非線形局在モードの研究の歴史を概観し、今後の研究課題を議論し た. S. V. Dmitriev「Delocalized Nonlinear Vibrational Modes: Relation to Discrete Breathers」非局在 の非線形振動モードとその不安定化による局在モードの生成について議論を行った. Yurv A. Kosevich 「Phase Dynamics of Tunneling Intrinsic Localized Modes in Weakly Coupled Nonlinear Chains」弱結 合した2つの格子系において非線形局在モードによってエネルギーが2つの格子系の間を遷移する現象に ついての数値シミュレーション結果を議論した. Ivan Lobzenko 「Modeling of Discrete Breathers in Crystals from *ab initio* and in Classical Approach: Pros and Cons」第一原理分子動力学計算を用いた結 晶内の非線形局在モードの動力学解析について議論を行った. Denis Ryabov 「Nonlinear atomic vibrations in strained graphene monolayer: bushes of nonlinear normal modes」群論に基づいた非線形定在 波解のクラス分けのアイデアを示し、ひずみを与えたグラフェンにおける非線形局在モードに対する適用 例を示した. Masayuki Sato [Experiments and simulations of stationary and traveling Intrinsic localized modes」移動型非線形局在モードに関する様々な電気回路とマイクロ機械構造体による実験結果を示し、 理論との対比を行った. Volodymyr Dubinko「Time-periodic Driving of Nuclear Reactions by Intrinsic Localized Modes Arising in Hydrogenated Metals」Ni水素化物、Pb水素化物における水素の形成する格 子における非線形局在モードの励起についての数値シミュレーション結果を示し、その物理的意味を議論 した. Juan F. R. Archilla [Experiments and theory on solitary waves in muscovite mica] 雲母の結晶 の非線形振動と電子の相互作用の理論を示し、そのアイデアに基づいた実証実験の結果を示した. Jinkyu "JK" Yang 「Topological Protection of Mechanical Wave Modes in Tunable 1D and 2D Lattices」 力学的

メタマテリアルにおける種々の波動制御とその実験について議論を行った. Hiromi Yasuda「Nonlinear Wave Propagation in Origami-based Mechanical Metamaterials」折り紙メタマテリアルの理論・実験 についての最新の成果を示し、その非線形力学モデルの構築について議論を行った. Guillaume James 「Discrete breathers in granular chains」剛体球の接触を考慮した格子系における非線形局在モードの励 起及びそのダイナミクスの実験結果を示した.

シンポジウムではコアメンバーと招待講演者の研究討議が頻繁に行われ,引き続き種々の国際会議での 交流を図ること,また共同研究を進めていくことが話し合われた.本特定課題研究終了後も継続的に研究 会,共同研究における協力を推し進めていく予定である.

## 特定課題研究3

# 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 博(北海道大学大学院医学研究院・教授) コアメンバー:都築 慎也(北海道大学大学院医学研究院・助教) Lankeshwara Munashinge(韓国Center for Disease Control and Prevention研究官) 小林 鉄郎(北海道大学大学院医学研究院・特任助教) 木下 諒(北海道大学大学院医学研究院・学術研究員) 斎藤 正也(統計数理研究所・特任准教授) 国谷 紀良(神戸大学大学院システム情報学研究科・講師)

上記メンバーおよび講演を求めた招聘研究者によって、2018年度には下記の9回の研究会を開催した. 研究会の開催により、「新規ワクチンの定期接種導入」を中心的課題とした多様かつ有意義な議論ができた. また昨年と同様の企画ながら、より規模と内容を充実したSummer Boot Camp of Infectious Disease Modeling Japan 2018 および IMAID 2018 (Innovative Modelling and Analysis of Infectious Disease Data, 2018) の 2つの国際共同研究集会を一般公開で開催することができた.報告は以下の通りである.

## 第1回研究会の開催(2017年6月)

日 時:平成29年6月25日(日)-平成29年6月27日(火)

場 所:北海道大学大学院医学研究院(北海道 札幌市)

出席者:<コアメンバー> 西浦 博,都築慎也,小林鉄郎,木下 諒, Lankeshwara Munasinghe (以上,北海道大学),斎藤正也(統計数理研究所)

<その他参加者> 松山亮太.浅井雄介(25日のみ)

#### 【主な内容】

2017年度の開催計画についてコアメンバー間での確認作業と意見交換を実施した.年間計画を以下のように決定し,8月実施予定の合宿形式研究会については招聘する外部講師の最終決定を実施した.

## 【年間計画】

2017年6月25-27日

風疹研究の研究会、データ解析の完了、論文化に関する議論.

2017年8月-10日

統計数理研究所における合宿形式研究会およびインフルエンザ研究の意見交換会.外部講師として遠藤 彰,坂本洋平, Hyojung Lee らを招聘することを決定した.

### 2017年10月2-24日

国際研究会議「Innovative Mathematical Modeling for the Analysis of Infectious Disease Data 2017」 (IMAID 2017)の主催.

## 2017年11月28-12月1日

「Epidemics 6 (6<sup>th</sup> International Conference on Infectious Disease Dynamics, スペイン, シッチェス)」 での研究報告および研究会の開催

2018年1-3月

研究会の開催および研究成果報告の作成

#### 【研究の進捗状況報告およびディスカッション】

斉藤を中心に進めてきた風疹の地域流行リスクの空間解析について研究進捗状況を共有し,データ解 析の妥当性と今後の方向性(特に一部地域での重点的ワクチン接種導入のシミュレーション等)につい て議論した.この議論を通じて解析方法の一部に修正を加え,再解析を実施したうえで,集中的に共同 研究者間で論文原稿執筆に取り組んだ.加えてインフルエンザの観察データについて解析を実施した.

## 第2回研究会の開催(2017年8月1日-10日)

日 時:平成29年8月1日(火)-平成29年8月10日(木)

場 所:大学共同利用機関法人 統計数理研究所 (東京都立川市)

出席者:<コアメンバー> 西浦 博,小林鉄郎,木下 諒, Lankeshwara Munasinghe (以上,北海道大学), 斎藤正也 (統計数理研究所)

<外 部 講 師>遠藤 彰, 濱口由子, Hyojung Lee (すべて北海道大学)

<その他参加者>松山亮太,浅井雄介

## 【主な内容】

登録者向けの公開研究会「入門:感染症数理モデルによる流行データ分析と問題解決」を統計数理研究 所にて開催した.併せてインフルエンザ研究についての議論を行うとともに,短・中期的予定についての 意見交換を実施した.

## 【公開研究会】

2017年8月1日から10日にかけて,「入門:感染症数理モデルによる流行データ分析と問題解決」(統計 数理研究所 統計思考院夏期大学院プログラムの一環で西浦 博が研究代表者として開催)を開催し,特定 研究課題「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」に関連 する研究発表を行った.

## 第3回研究会の開催(2017年10月23日-24日)

 日 時:平成29年10月23日(月)-平成29年10月24日(火)
 場 所:大学共同利用機関法人 統計数理研究所(東京都立川市)
 出席者:<コアメンバー>西浦 博, Lankeshwara Munasinghe(以上,北海道大学), 斎藤正也(統計数理研究所),國谷紀良(神戸大学)

 <外 部 講 師>濱口由子, Sung Mok Jung(北海道大学),三浦郁修(東京大学)

<外 品 商 部 / 復口出了, Sung Wok Jung (北海道八子), 二価部修 (東京八子)</p><その他参加者>松山亮太, 浅井雄介

## 【主な内容】

国際研究会議「Innovative Mathematical Modeling for the Analysis of Infectious Disease Data 2017」(IMAID 2017)を開催した.併せてインフルエンザ研究についての議論を行うとともに,短・中期的予定についての意見交換を実施した.

## 【公開研究会】

10月23日および24日にかけて統計数理研究所にて国際研究会議(IMAID 2017)を開催し、特定研究課題「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」に関連する研究発表を行った。各参加者の発表内容を以下に記す。

- 西浦 博: Progress of ID modeling and international collaboration ほか
- 國谷紀良: Spectral approximation theory for the numerical computation of Ro in age-structured epidemic models ほか
- Lankeshwara Munasinghe : Deciphering the heterogeneous transmission dynamics using contact data

濱口由子: The annual risk of TB infection with sero-prevalence survey of interferon gamma release assay

三浦郁修: Estimating the transmissibility of norovirus in household settings from final size distributions

### 第4回研究会の開催(2018年11月28日-12月1日)

- 日 時:平成29年11月28日(月)-平成29年12月1日(日)
- 場 所:Meliá Sitges Hotel Congress Centre (スペイン, シッチェス)

出席者: <コアメンバー> 西浦 博, 木下 諒(以上, 北海道大学),

斎藤正也(統計数理研究所)

<外 部 講 師>三浦郁修 (東京大学),

遠藤 彰 (The London School of Hygiene & Tropical Medicine)

<その他参加者>水本憲治(Georgia state university),浅井雄介,松山亮太(北海道大学)

## 【主な内容】

国際研究会議「Epidemics 6 (6<sup>th</sup> International Conference on Infectious Disease Dynamics, スペイン, シッチェス)」に参加し,「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」に関わる研究発表および情報収集と,海外研究機関の研究動向の調査をおこなった.また,その 会期中に海外研究機関(オランダおよびアメリカ)との共同研究のためのクローズド研究会を開催した.

#### 【研究成果発表および情報収集内容】

11月28日から12月1日にかけて、以下の研究内容の発表をおこなった.

西浦 博: Assessing the transmission dynamics of measles in Japan, 2016

- 斉藤正也: Concentrated distribution of vaccines and its effect on final size of Japanese rubella epidemic
- 遠藤 彰: Impact of migration on dynamics of avian influenza: A multi-site, multi-species transmission model along East Asian-Australian Flyway
- 三浦郁修: Estimating the transmissibility of norovirus in household settings from final size distributions (クローズド会議内での発表)
- また、これら発表のほか、海外研究機関インフルエンザおよび麻疹のワクチン関連情報を収集した.

#### 【新規ワクチンの定期接種導入研究に関するクローズド会議】

Princeton University (米国, ニューヨーク州)のBrian Grenfelll教授およびJessica E. Metcalf 准教授らの 研究グループと, 麻疹の流行周期と定期接種および excess mortality に関する共同研究打ち合わせを実施し た. また, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Mileu (オランダ, ビルトホーフェン)のJacco Wallinga 教授と, インフルエンザおよびノロウイルスの家庭内感染とワクチンの優占的配分対象の選定についての 議論を実施した.

### 第5回研究会の開催(2017年1月24日)

日 時:平成30年1月24日(水) 場 所:TKP品川カンファレンスセンター 会議室6B(東京) 出席者:<コアメンバー>西浦 博,木下 諒,都築慎也(以上,北海道大学) <外 部 講 師>山本奈央, Hyojung Lee, Andrey Akhmetzhanov(以上,北海道大学), 柿添友輔,伊藤悠介,岩波翔也(以上,九州大学),鍵浦文子(広島大学) <その他出席者>梯 正之(広島大学),岩見真吾(九州大学), 浅井雄介,松山亮太(以上,北海道大学)

## 【主な内容】

2018年1月24日に上記場所で特定研究課題「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」に関する研究発表および同課題の共同研究打ち合わせを行った.具体的 内容としては、インフルエンザの優先的配分対象の選定研究(都築)、麻疹の流行周期とワクチン定期接 種の効果推定(木下)を中心とした研究成果報告をおこなったとともに、インフルエンザの抗原変異予 測を含めた新規ワクチン接種導入やA型およびB型肝炎ワクチン導入と多剤併用治療法の効果的併用の 検討について、九州大学数理生物学グループおよび広島大学感染症数理グループとの共同研究方針を議 論した.

#### 【研究成果発表】

以下の研究内容の発表をおこなった. 都築慎也:インフルエンザの優先的配分対象の選定研究 木下 諒:麻疹の流行周期とワクチン定期接種の効果推定 岩見真吾:肝炎に対する多剤併用治療法の効果推定

## 第6回研究会の開催(2017年1月29日-31日)

日 時:平成30年1月29日(月)9:00-平成30年1月31日(水)12:00

場 所:並木七丁目診療所(千葉県我孫子市)

## 第9回研究会の開催(2017年2月15日)

日 時:平成30年2月15日(水) 9:00-12:00

場 所:にのみやこどもクリニック (大阪市城東区)

出席者: <コアメンバー> 西浦 博,都築慎也(以上,北海道大学)

<外 部 講 師>濱口由子(北海道大学)

<その他出席者>松山亮太(北海道大学),田中俊久(並木七丁目診療所), 二宮英一(にのみやこどもクリニック)

## 【主な内容】

2018年1月29日から31日にかけて、上記場所で特定研究課題「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」に関するインフルエンザワクチンの接種状況に関する発表 および実地調査を実施した.インフルエンザワクチンの優先的配分対象の選定研究と超過死亡率の研究成 果を発表するとともに、インフルエンザワクチン接種に対する接種者の意思決定についての共同研究方針 について議論した.

#### 第7回研究会の開催(2017年1月29日)

日 時:平成30年1月29日(月)17:00-21:00 場 所:東京都中央区八重洲二丁目7番地2号 八重洲三井ビルディング3階

### 第8回研究会の開催(2017年2月9日)

日 時:平成30年2月9日(月)17:00-21:00
場 所:東京都中央区八重洲二丁目7番地2号 八重洲三井ビルディング3階
出席者:<コアメンバー>西浦 博(北海道大学)

<外 部 講 師>坂本洋平(北海道大学)

<その他出席者> 今村顕史(東京都立駒込病院)

## 【内 容】

平成30年1月29日,上記場所において特定研究課題「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」に関する研究会及び発表を実施した.同会議ではウイルス感染症の 診断問題とAntiretroviral therapy導入時の治療過程におけるワクチン接種のキャッチアップやその対象者の 選定などについての議論等を行うと共に,それらについての研究成果についての発表を行った.

# 特定課題研究4 制御工学研究者と応用数学研究者の連携による 革新的な制御理論構築

蛯原義雄

研究代表者:	蛯原	義雄	(京都大学大学院工学研究科・准教授)
コアメンバー:	瀬部	昇	(九州工業大学大学院情報工学研究院・教授)
:	増淵	泉	(神戸大学大学院システム情報学研究科・教授)
	脇	隼人	(九州大学マス・フォア・インダストリ研究所・准教授)
	管野	政明	(新潟大学工学部情報工学科・准教授)
	椿野	大輔	(名古屋大学大学院工学研究科・講師)

本研究課題では,制御理論研究者と応用数学研究者の連携を推進し,応用数学分野での半正定値計画や 共正値計画と呼ばれる最適化手法に関する最新の研究成果を取り入れることで,制御工学分野において革 新的な制御理論を構築することを目的としている.平成29年度は,申請時に記した活動実施計画にならい, コアメンバーを中心とする情報交換会を2回,コアメンバーに加え外部から国内研究者を招聘して開催する 国内研究集会を1回,さらに海外から研究者を招聘して開催する国際研究集会を1回実施した.以下,各活 動の実施概要を記す.

#### 1. 情報交換会実施概要

平成29年5月30日(火)にコアメンバー全員が京都大学桂キャンパスに集い第1回情報交換会を実施した. 蛯原から特定課題研究の主旨説明を行うとともに、コアメンバーと国内研究集会、国際研究集会の開 催案および開催時期について議論した.また、コアメンバーの椿野、管野および蛯原が下記の研究紹介を 行った.

椿野:「バックステッピング法に基づく分布定数系の制御と状態推定」

管野:「Sum of Roots を用いた達成可能性能の特徴づけ」

蛯原:「外部非負システムへのシステム変換による離散時間線形時不変システムのH2 解析」

蛯原からの研究紹介に対してコアメンバーから多くのコメントが寄せられ, 論文執筆に向けて準備を進 めることで同意した. その後, 蛯原を中心として論文執筆を進め, 平成29年6月7日に蛯原とコアメンバー 全員を著者とする論文「外部非負システムへの変換による離散時間線形時不変システムのH2解析」をシス テム制御情報学会論文誌に投稿した.本論文は平成29年8月3日付で採択となり, 同論文誌のVol.31, No.2に掲載された. 続いて平成29年11月11日(土)にコアメンバー全員が電気通信大学に集い第2回情 報交換会を実施した. この情報交換会は後述の国内研究集会にあわせて実施した. おもに平成30年3月に 京都で開催する国際研究集会の実施詳細に関して議論した.

#### 2. 国内研究集会実施報告

国内研究集会として,下記の学会においてオーガナイズドセッション (OS) を企画した. 学会名:第60回自動制御連合講演会 http://www.sice.or.jp/rengo60/ 開催地:電気通信大学(東京都調布市) 実施日:平成29年11月10日(金) 16:30-17:50

OS名:錐計画における最先端研究と制御理論との接点を探る

本OSには、特別講演者として村松正和先生(電気通信大学)を招聘した.OSではまず蛯原が豊田理化学 研究所特定課題研究の概要を説明した後、「非負システムの解析・設計と共正値計画」と題した研究発表を 行った.続いて村松先生より「錐線形計画とFacial Reduction への招待」と題した特別講演を頂いた.とく にFacial Reduction に関して初心者にも分かりやすいように解説頂いた.最後にコアメンバーの脇が「H∞ 制御に対する面的縮小法」と題した研究発表を行った.とくに面的縮小法(Facial Reduction)の制御問題 への応用に関して発表頂いた.OS は極めて盛況であり(会場の定員を超える)40名以上の聴講者が参加す る熱気に満ちたものとなった.応用数学(最適化)分野の最先端の話題でもある共正値計画とFacial Reduction に対して、制御工学分野の研究者も大きな興味を抱いていることがうかがえた.

#### 3. 国際研究集会実施報告

平成30年3月7日(水)に京都大学桂キャンパスにてInternational Workshop on "Recent Topics in Control" と題した国際研究集会を開催した.本国際研究集会には,応用数学的アプローチで制御理論を展開する Prof. Carsten Scherer (The University of Stuttgart, Germany), Prof. Graziano Chesi (The University of Hong Kong, Hong Kong),杉江俊治教授(京都大学大学院情報学研究科),藤崎泰正教授(大阪大学大学院 情報科学研究科)をお招きし,それぞれの最新の研究成果をご報告頂いた.また,蛯原およびコアメン バーの椿野もそれぞれ研究発表を行った.研究集会のプログラムは下記の通りである.

10:00-10:10	Opening Address			
Morning Session	Chair: Yoshio Ebihara (Kyoto University, Japan)			
10:10-11:00	Subspace Identification in Uncertain Closed Loop via Nuclear Norm Minimization Toshiharu Sugie (Kyoto University, Japan)			
11:00-11:50	From Separation to Lyapunov Functionals Carsten Scherer (The University of Stuttgart, Germany)			
12:00-13:20	Lunch (at Cafeteria)			
Afternoon Sessio	<i>n I Chair:</i> Graziano Chesi (The University of Hong Kong, Hong Kong)			
13:20-14:10	Constructing Externally Positive Systems for General LTI System Analysis Yoshio Ebihara (Kyoto University, Japan)			
14:10-15:00	A Characterization of Algebraic Connectivity of Multi-Agent Systems with Hierarchical Network Structure Yasumasa Fujisaki (Osaka University, Japan) <i>in collaboration with</i> Hojin Lee (Osaka University, Japan)			
15:00-15:20	Tea Break			
Afternoon Sessio	n II Chair: Yasumasa Fujisaki (Osaka University, Japan)			
15:20-16:10	Static Output Feedback Control of Switched Systems with Dwell Time Constraints or Arbitrary Switching Graziano Chesi (The University of Hong Kong, Hong Kong)			
16:10-17:00	Hierarchical Optimal Controller Synthesis based on Matrix Subalgebras Daisuke Tsubakino (Nagoya University, Japan)			

#### \*\*\* Program \*\*\*

国際研究集会では発表者と聴衆の間で活発な議論が展開された.とくにProf. Carsten Schererの研究発表 に対しては多くの質問が寄せられ、同氏の研究に対する注目の高さがうかがえた.国際研究集会開催後に 撮影した写真を写真1に示す.なお、国際研究集会開催前日の3月6日(火)には、Prof. Carsten Scherer、 Prof. Graziano Chesiを同じく桂キャンパスにお招きし、蛯原およびコアメンバーの増淵、管野とともに終 日ディスカッションを行った.両氏から我々が特定課題研究の枠組の中で進める研究に対して様々なご助 言を頂き、大変有意義な時間を過ごすことができた.

Prof. Carsten Scherer, Prof. Graziano Chesi 両氏には,豊田理化学研究所の助成による訪日の機会を最大限に活用することも期して,平成30年3月9日(金)~3月11日(日)に東京で開催された第5回計測自動制御学会制御部門マルチシンポジウム(MSCS 2018)でもそれぞれ講演を実施して頂いた.とくにProf. Carsten Scherer には On Structured Controller Synthesis by Convex Optimization と題し,凸最適化を用いた構造制約を有する制御器設計手法に関する特別講演を頂いた.定員200名の会場は聴衆で埋め尽くされ,その多くが同氏の講演に聞き入っていた(写真2).特別講演開催後には,多くの参加者から,両氏の講演による充実したシンポジウムプログラムと豊田理化学研究所特定課題研究の取り組みに対して賛辞を頂いた.



**写真1**:3月7日の京都での国際研究集会 (中央左 Prof. Carsten Scherer, 右 Prof. Graziano Chesiを囲んで)



**写真2**:3月9日から東京で開催された MSCS 2018の模様 (特別講演をされる Prof. Carsten Scherer)

#### 第16回豊田理研懇話会

# 垂直磁気記録とビッグデータ時代

岩崎俊一

(東北工業大学 名誉理事長・名誉学長, 東北大学 名誉教授)

#### 講演概要

磁気記録技術は約120年の歴史を持つ.2005年に垂直磁気記録が実用化され, ハードディスク装置(HDD)の記録容量が飛躍的に増大した.超小型で大容量記 録が可能となり,様々な分野での新たな利用が始まった.更に,クラウドやビッグ データなどを生み出し,新たな情報化社会を築きつつある.垂直磁気記録の発明か ら実用化の経緯と,大容量ストレージの社会への影響を述べ,科学技術の社会との 統合の重要性についても触れる.



岩崎 俊一 先生

## 講演者紹介

電子工学の分野において,磁気記録方式の高密度化について研究を進め,磁気テープや磁気ディスクの大容 量化に関して,高性能金属微粉末テープ(メタルテープ)を発明したほか,磁気記録理論の確立とともに世界 で初めて垂直磁気記録方式を実現.現在,コンピュータや映像記録装置などに使われる磁気ディスク装置は, その全てが岩崎先生の実現した垂直記録方式に置き換わっており,電子工学の発展のみならず,今日の情報社 会の発展に多大な貢献をしている.

## 主な受賞

1984年 - 東レ科学技術賞 1986年 - 藤原賞 1987年 - 日本学士院賞,文化功労賞顕彰 2003年 - 瑞宝重光章 2010年 - 日本国際賞 2013年 - 文化勲章 2014年 - ベンジャミン・フランクリン・メダル

2017年5月25日(木) 於 公益財団法人豊田理化学研究所オープンコミュニティ

第17回豊田理研懇話会

## 獲得免疫の驚くべき幸運

本 庶

(先端医療振興財団 理事長, 京都大学大学院医学研究科 客員教授, 京都大学 名誉教授)

佑

#### 講演概要

1992年PD-1と遭遇し,これが免疫のブレーキ役を担うことを見出し,2002年に は動物モデルでPD-1阻害によってがん治療が可能であることを発見した.22年の 歳月を経て今日,がん治療のペニシリンとも称される新しい画期的な治療法として 結実した.ペニシリンに続いて発見された多くの抗生物質により人類が感染症の脅 威から解放されたように,今後はがん免疫療法が改良され,がんによる死を恐れな くてもすむようになるだろう.



本庶 佑 先生

## 講演者紹介

分子生物学的手法を用いて、リンパ球がウィルスや細菌などの病原体の認識と排除に最も適した抗体を作る しくみを解明した.更にタンパク質「PD-1」を発見し、免疫にブレーキをかける役割をもつことを明らかにす るとともに、この働きを制御してがんを治療するという、全く新しいがん免疫療法の道を開いた.本研究を基 に開発された抗がん剤「オプジーボ」は、現在さまざまながんの治療に使われ、人類の福祉に多大な貢献を果 たしている.

## 主な受賞

1981年 - 野口英世記念医学賞 1982年 - 朝日賞 1985年 - ベルツ賞 1988年 - 武田医学賞 1992年 - ベーリング北里賞 1992年 - ベーリング北里賞 1994年 - 上原賞 1996年 - 恩賜賞・学士院賞 2000年 - 文化功労者 2012年 - ドイツ ロベルト・コッホ賞 2013年 - 文化勲章 2014年 - アメリカ合衆国Cancer Research Institute ウィリアム・コーリー賞 2014年 - 日本癌学会 第4回JCA-CHAOO賞 2016年 - 京都賞 2017年 - Warren Alpert 財団賞(ハーバード大学医学部) 第18回豊田理研懇話会

## 数学-材料科学連携による挑戦

## 小谷元子

(東北大学材料科学高等研究所 所長, 東北大学大学院 教授, 理化学研究所 理事)

#### 講演概要

デジタル社会におけるデータ駆動のスマートな材料開発に対する期待が高まってい る.一方で、材料の機能発現は複雑な階層構造に基づくものであり、研究者の知見 や勘を活かすことなしには効果的な解析は困難である.特に、原子分子を観測・制 御できる今日において優れた機能を持つ材料を開発するには、ミクロな構造とマク ロな物性・機能の相関に関する深い理解が重要である.21世紀に開発された複雑系 を扱う数学や、階層をつなぐ数学をもちいることで、従来の材料理解を、秩序系か ら無秩序系へ、線形から非線形へと拡張するための数学—材料科学連携の挑戦につ いて紹介する.



小谷 元子 先生

## 講演者紹介

東北大学材料科学高等研究所所長として「数学と材料科学の相互作用」を目指し,世界的に見てもはじめて の試みである,研究所レベルでの数学と材料のコラボレーションを組織的に進め,異分野の研究融合を推進. 数学的な科学技術融合を世界的にリードし,先導的な活動を行っている.日本学術会議連携会員,同数理科学 委員会委員,日本数学会理事長などを歴任し,日本全体の数学振興にも貢献している.

## 主な受賞

2005年-猿橋賞
発 表 者	揭載誌	題 名
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, Soonchil Lee, Sergey Vasiliev	<i>日本赤外線学会誌,<b>27</b>(1)</i> (2017) 65-73	動的核偏極NMR測定のためのミリ波帯超低温磁気共鳴装置の 開発
Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, A. Fukuda, A. Matsubara, H. Kikuchi, T. Asano, H. Yamamori, S. Lee, S. Vasiliev	J. Phys.: Conf. Ser., (2017) in press	High-frequency electron-spin-resonance measurements on $Mn_xMg_{1-x}O$ ( $x = 1.0 \times 10^{-4}$ ) and DPPH at very low temperatures
Y. Ishikawa, K. Ohya, Y. Fujii, Y. Koizumi, S. Miura, S. Mitsudo, A. Fukuda, T. Asano, T. Mizusaki, A. Matsubara, H. Kikuchi, H. Yamamori	Journal of Infrared, Millimeter and Teraheltz Waves, (2017) in press	Development of a Millimeter-Wave Electron-Spin-Resonance Measurement System for Ultralow Temperatures and Its Application to Measurements of Copper Pyrazine Dinitrate
M. Nagai, N. Mizusawa, T. Kitagawa, S. Nagatomo	<i>Biophys. Rev.</i> , <b>10</b> (2018) 271-284 DOI: 10.1007/ s12551-0364-5	A role of heme side-chains of human hemoglobin in its function revealed by circular dichroism and resonance Raman spectroscopy
S. Nagatomo, K. Saito, K. Yamamoto, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Nagai	<i>Biochemistry</i> , <b>56</b> (2017) 6129-6136 DOI: 10,1021/ acs.biochem.7b00733	Heterogeneity between two $\alpha$ subunits of $\alpha_2\beta_2$ human hemoglobin and O <sub>2</sub> binding properties: Raman, <sup>1</sup> H NMR and THz spectra
R. Kashihara, M. Morimoto, S. Ito, H. Miyasaka, M. Irie	J. Am. Chem. Soc., <b>139</b> (2017) 16498-16501	Fluorescence photoswitching of a diarylethene by irradiation with single-wavelength visible light
B. Roubinet, M. Weber, H. Shojaei, M. Bates, M. L. Bossi, V. N. Belov, M. Irie, S. W. Hell	J. Am. Chem. Soc., <b>139</b> (2017) 6611-6620	Fluorescence photoswitchable diarylethenes for biolabeling and single-molecule localization microscopies with optical super-resolution
H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	J. Am. Chem. Soc., <b>139</b> (2017) 17159-17167	Cycloreversion reaction of a diarylethene derivative at higher excited states attained by two-color, two-photon femtosecond pulsed excitation
Y. Arai, S. Ito, H. Fujita, Y. Yoneda, T. Kaji, S. Takei, R. Kashihara, M. Morimoto, M. Irie, H. Miyasaka	<i>Chem. Commun.</i> , <b>53</b> (2017) 4066-4069	One-colour control of activation, excitation and deactivation of a fluorescent diarylethene derivative in super-resolution microscopy
Y. Takagi, M. Morimoto, R. Kashihara, S. Fujinami, S. Ito, H. Miayasaka, M. Irie	<i>Tetrahedron</i> , <b>73</b> (2017) 4918-4924	Turn-on Mode fluorescent diarylethenes: Control of the cyclo- reversion quantum yield
T. Ichikawa, M. Morimoto, M. Irie	Dyes & Pigments, <b>137</b> (2017) 214-220	Diastereoselective photocyclization of a photochromic diarylethene having a benzo[b]phosphole P-oxide group
M. Morimoto, T. Sumi, M. Irie	Materials, <b>10</b> (2017) 1021-1028	Photoswitchable fluorescent diarylethene derivative with thiophene 1,1-dioxide groups: Effect of alkyl substituents at the reactive carobons

論文リスト (2017年度分)

発 表 者	揭 載 誌	題名
H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, C. Okui, Y. Ishibashi, K. Kamada, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	J. Phys. Chem. Lett., <b>8</b> (2017) 3272-3276	Efficient cycloreversion reaction of a diarylethene derivative in higher excited states attained by off-resonance simultaneous two- photon absorption
M. Morimoto, M. Irie	Photon-Working Switches, Springer, Tokyo, 2017, 117-131	Turn-on mode fluorescent diarylethenes
T. Fukaminato, M. Irie	Photon-Working Switches, Springer, Tokyo, 2017, 169-180	Diarylethenes that photoswitch with visible light
森本正和,入江正浩	化学と工業, 70(4) 330-332	光に応答する分子結晶
K. Kato	ASM Handbook, Vol. <b>18</b> : <i>Friction, Lubrication, and</i> <i>Wear Technology,</i> ed. by G. E. Totten, ASM International, 2017, pp. Polishing Wear/252- Polishing Wear/265	Polishing Wear
T. Yatsuhashi, N. Nakashima	J. Photochemistry and Photobiology C: Photo- chemistry Reviews, <b>34</b> (2018) 52-84	Multiple ionization and Coulomb explosion of molecules, molecular complexes, clusters and solid surfaces
中島信昭	" <i>環境とグリーンケミスト</i> リー",東京化学同人, 3版(2017)	第3章 気候変動の化学(Chemistry in climate change)
中島信昭	J. Spectosc. Soc. Jpn., <b>66</b> (2017) 204-206	「ピコ秒レーザーホトリシスの黎明期」 (The early stage in the development of picosecond laser photolysis)
岡本拓也,中島信昭, 八ッ橋知幸	<i>Rev. Laser Engineering,</i> <b>45</b> (2017) 278-282	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
T. Yamamoto, T. Fujimoto, T. Naito, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, R. Kato	Scientific Reports, 7 (2017) 12930 (9 pages)	Charge and lattice fluctuations in molecule-based spin liquids
T. Yamada, S. Mitaku, T. Yamato	<i>Chem. Phys. Letters</i> , <b>691</b> (2018) 276-282	Characterization of mechanical unfolding intermediates of membrane proteins by coarse grained molecular dynamics simula- tion
S. Mitaku, R. Sawada	Biophysics and Physicobiology, <b>15</b> (2018) in press	Biological meaning of "habitable zone" in nucleotide composition space
チャールズ・コッケル 美宅成樹 (訳)	パリティ, <b>32-10</b> (2017) 13-20	生命と物理法則 (The laws of life)
美 宅 成 樹	パリティ, <b>33-01</b> (2018) 73-75	特集:物理科学,この一年:生物物理 タンパク質の特異的認識に関する一般論
K. Miyake, S. Watanabe	<i>Philos. Mag. B</i> , <b>97</b> (2017) 3495-3516	Ubiquity of Unconventional Quantum Criticality due to Critical Valence Fluctuations in Heavy Fermion Metals
Z. Ren, G. W. Scheerer, D. Aoki, K. Miyake, S. Watanabe, D. Jaccard	<i>Phys. Rev. B</i> , <b>96</b> (2017) 184524-1-5	Coincidence of Magnetic and Valence Quantum Critical Points in $CeRhIn_5$ under Press

論文リスト (2017年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
H. Mukuda, T. Matsumura, S. Maki, M. Yashima, Y. Kitaoka, H. Murakami, K. Miyake, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, I. R. Fisher	J. Phys. Soc. Jpn., <b>87</b> (2018) 023706-1-4	Anomalous Nuclear Spin Relaxation with Charge Kondo Behavior in $Pb_{1-x}TI_xTe$ with Valence Skipping Tl Dopants: <sup>125</sup> Te-NMR Probe
S. Watanabe, K. Miyake	J. Phys. Soc. Jpn., <b>87</b> (2018) 034712-1-6	Grüneisen Parameter and Thermal Expansion by the Self-Consistent Renormalization Theory of Spin Fluctuations
S. Watanabe, K. Miyake	J. Phys.: Condens. Matter, <b>30</b> (2018) 184001-1-11	Effects of Crystalline Electric Field and Interorbital Interaction in Yb-based Quasicrystal and Approximant Crystal
M. Morinaga	Proceedings of 4 <sup>th</sup> Inter- national Conference on Titanium Powder Metallurgy & Additive Manufacturing, 8-10 September 2017, Xi'an, China, in press	The Molecular Orbital Approach to Titanium Alloy Design
S. Motozuka, T. Ikeda, T. Miyagawa, H. Sato, S. Yanase, Y. Okazaki, Y. Kyyoul, M. Morinaga	Powder Technology, 2018, in press	Formation Process of {001} Fiber Texture in Iron Particles Using Simple Ball Milling
D. Zhou, Y. Shi, J. Xie, D. Chen, J. Dong, K. Ueda, J. Xu	<i>Optical Material Express</i> , <b>7</b> (2017) 1274-1280	Fabrication of Yb:LuAG transparent ceramic by wet chemical route and pressure-less sintering in reducing He
Sh. Kitajima, K. Yamakado, A. Shirakawa, K. Ueda, Y. Ezura, H. Ishizawa	<i>Opt. Lett.</i> , <b>42</b> (2017) 1724-1727	Yb <sup>3+</sup> -doped CaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> Ceramics laser
G. Li, K. Xia. Z. Wang, H. Shen, A. Shirakawa, K. Ueda, J. Li	Laser Physics Letters, <b>14</b> (2017) 075001	Conical refraction, for annular pumping of an efficient vortex Nd:YAG laser
S. Tan, C.e Zhou, A. Shirakakwa, K. Ueda, J. Li	<i>Optics &amp; Laser Technology</i> , <b>96</b> (2017) 76-80	Vortex Ti:Sapphire laser by using an intracavity spot-defect spatial filter
I. L. Snetkov, D. Zhou, A. I. Yakovlev, M. R. Volkov, I. I. Kuznetsov, I. B. Mukhin, O. V. Palashov, Y. Shi, K. Ueda	<i>Laser Physics</i> , <b>15</b> (2018) 035881	Laser generation on Yb:LuAG ceramics produced by nanocrystalline pressure-less sintering in $H_2$
T. Ohta	J. Phys. Soc. Jpn., <b>86</b> (2017) 072001	Dynamics of Deformable Active Particles
Y. Kawasaki, R. Morioka, Y. Kishimoto, K. Nakamura, K. Nishiyama, T. Koyama, T. Mito, T. Baba, T. Yamauchi, M. Isobe, Y. Ueda	J. Physics: Conf. Series, <b>807</b> (2017) 062001/1-6	$^{51}\text{V-NMR}$ study of charge order induced by cation order in $\delta\text{-Ag}_{2/3}V_2O_5$

論文リスト (2017年度分)

発 表 者	揭 載 誌	題名
I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, J-I. Yamaura, Y. Ueda	<i>Phys. Rev. B</i> , <b>96</b> (2017) 205114/1-13	Local magnetic susceptibility, spin dynamics, and charge order in the quasi-one-dimensional conductor $\beta$ -Li <sub>0.33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> by site-selective <sup>51</sup> V NMR
Y. Ueda, T. Ohtani	Handbook of Solid State Chemistry, R. Dronskowski, S. Kikkawa and A. Stein <i>ed</i> . Wiley-VCH (2017) pp383-433	Mechanochemical Synthesis, Vacancy-Ordered Structures and Low-Dimensional Properties of Transition Metal Chalcogenides
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, M. Nogami	<i>J. Electronic Mater.</i> , <b>46</b> (2017) 3301-3308	Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Uniform Hierarchical Polyhedral $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Particles
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, L. H. Phuc, M. Nogami	<i>J. Electronic Mater.</i> , <b>46</b> (2017) 3615-3621	Polyol-Mediated Synthesis, Microstructure and Magnetic Properties of Hierarchical Sphere, Rod, and Polyhedral $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oxide Particles
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, L. H. Phuc, L. L. Trong, M. Nogami	J. Electronic Mater., <b>46</b> (2017) 6001-6008	Controlled Synthesis and Ferrimagnetism of Homogeneous Hierarchical CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Particles
N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, L. H. Phuc, V. P. Tuyen, M. Nogami	J. Mater. Lett., <b>212</b> (2018) 202-206	Hierarchical micro/nanoscale NdFe <sub>11</sub> Co oxide and alloy materials synthesized by polyol mediated methods with heat treatment
M. Nogami, V. X. Quang, S. Ohki, K. Deguchi, T. Shimizu	J. Phys. Chem. B, <b>122</b> (2018) 1315-1322	Reduction Mechanisms of Cu <sup>2+</sup> -Doped Na <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> Glasses during Heating in H <sub>2</sub> Gas
河本邦仁,田 若鳴, 万 春磊	<i>日本熱電学会誌</i> , <b>13</b> (3) (2017) 157-164	遷移金属二カルコゲナイドのフレキシブル熱電素子への応用
C. Wan, R. Tian, M. Kondou, R. Yang, P. Zong, K. Koumoto	<i>Nature Commun.</i> , <b>8</b> (2017) 1024	Ultrahigh thermoelectric power factor in n-type flexible hybrid inorganic-organic superlattice
J. Gao, L. Miao, C. Liu, X. Wang, Y. Peng, X. Wei, J. Zhou, R. Hashimoto, T. Asaka, K. Koumoto	J. Mater. Chem. A, <b>5</b> (2017) 24740-24748	A novel glass-fiber-aided cold-press method for fabrication of $n$ -type $Ag_2Te$ nanowires thermoelectric film on flexible copy-paper substrate
R. Tian, C. Wan, N. Hayashi, T. Aoai, K. Koumoto	<i>MRS Bull.</i> , <b>43</b> (3) (2018) 193-198	Wearable/flexible thermoelectrics for energy harvesting
小島憲道 監訳/ 小川桂一郎・錦織紳一・ 村田 滋 訳	東京化学同人 (2017)	『ブラディ・ジェスパーセン 一般化学 上』(著書)
小島憲道 監訳/ 小川桂一郎・錦織紳一・ 村田 滋 訳	東京化学同人 (2017)	『ブラディ・ジェスパーセン 一般化学 下』(著書)
A. Sugahara, H. Kamebuchi, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima	<i>Inorganics</i> , <b>5</b> (2017) 50-1-23	Control of Spin-Crossover Phenomena in One-Dimensional Triazole-Coordinated Iron(II) Complexes by Means of Functional Counter Ions
A. Taufiq, A. T. Sunaryono, N. Hidayat, A. Hidayat, E. Giri, R. Putra, A. Okazawa, I. Watanabe, N. Kojima, S. Pratapa, Darminto	Nano, World Scientific, <b>12</b> (2017) 1750110-1-11	Studies on Nanostructure and Magnetic Behaviors of Mn-Doped Black Iron Oxide Magnetic Fluids Synthesized from Iron Sand

論文リスト (2017年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
N. Shida, Y. Suzawa, M. Inaba, A. Okazawa, N. Kojima, M. Enomoto	Polyhedron, <b>136</b> (2017) 143-148	Magnetic Properties of V-substitution Effect an Iron Mixed-Valence Complex
M. Nishikino, N. Hasegawa, T. Tomita, Y. Minami, T. Eyama, N. Kakimoto, R. Izutsu, M. Baba, T. Kawachi, T. Suemoto	<i>Proc. of SPIE</i> , Vol. <b>10091</b> (2017) 100910O-1	Observation of fs-laser spallative ablation using soft X-ray laser probe
H. Watanabe, T. Kurihara, T. Kato, K. Yamaguchi, T. Suemoto	Appl. Phys. Lett., <b>111</b> (2017) 092401	Observation of long-lived coherent spin precession in orthoferrite ErFeO <sub>3</sub> induced by terahertz magnetic fields
R. Matsuzaki, H. Soma, K. Fukuoka, K. Kodama, A. Asahara, T. Suemoto, Y. Adachi, T. Uchino	<i>Phys. Rev. B</i> , <b>96</b> (2017) 125306	Purely excitonic lasing in ZnO microcrystals: Temperature-induced transition between exciton-exciton and exciton-electron scattering
J. Lu, X. Li, HY. Hwang, B. K. Ofori-Okai, T. Kurihara, T. Suemoto, K. A. Nelson	Phys. Rev. Lett., <b>118</b> (2017) 207204	Coherent Two-Dimensional Terahertz Magnetic Resonance Spectroscopy of Collective Spin Waves
N. A. Inogamov, V. A. Khokhov, Y. V. Petrov, V. V. Zhakhovsky, K. P. Migdal, D. K. Ilnitsky, N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Yamagiwa, M. Ishino, N. Kawachi, A. Y. Faenov, N. A. Pikuz, M. Baba, Y. Minami, N. Suemoto	AIP Conference Proceed- ings, <b>1793</b> (2017) 070012	Rarefaction after fast laser heating of a thin metal film on a glass mount
T. Kurihara, H. Watanabe, M. Nakajima, S. Karube, K. Oto, Y. C. Otani, T. Suemoto	Phys. Rev. Lett., (2018) in press	Macroscopic magnetization control by symmetry breaking of photoinduced spin reorientation with intense terahertz magnetic- nearfield
T. Hasegawa, M. Sugita, T. Kikuchi, F. Hirata	J. Chem. Inf. Model, <b>57</b> (2017) 2789-2798	A Systematic Analysis of the Binding Affinity bewteen the Pim-1 Kinase and Its Inhibitors Based on
F. Hirata, M. Sugita, M. Yoshida, K. Akasaka	J. Chem. Phys., <b>148</b> (2018) 020901-020909	Perspective: Structural fluctuation of protein and Anfinsen's thermodynamic hypothesis
F. Hirata	J. Mol. Liquid 57, in press	On the interpretation of the temperature dependence of the mean squure of displacement (MSD) of protein, obtained from the inelastic neutron scattering
杉田昌岳,菊地武司, 平田文男	<i>生物物理</i> , <b>57</b> (6) (2017) 001-003	創薬を見据えた3D-RISM 理論の応用研究
N. K. Sato, S. Matsukawa, K. Nobe, K. Imura, K. Deguchi, T. Ishimasa	J. Physics Conf. Series, 868 (2017) 012005	Quantum critical behavior in magnetic quasicrystals and approxi- mant crystals

論文リスト (2017年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
M. Matsunami, M. Oura, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Ideta, K. Tanaka, T. Takeuchi, T. Yamada, A. P. Tsai, K. Imura, K. Deguchi, N. K. Sato, T. Ishimasa	Physical Review B, <b>96</b> (2017) 241102(R)	Direct observation of heterogeneous valence state in Yb-based quasicrystalline approximants
K. Kamiya, T. Takeuchi, N. Kabeya, N. Wada, T. Ishimasa, A. Ochiai, K. Deguchi, K. Imura, N. K. Sato	Nature Communications, 9 (2018) 154	Discovery of superconductivity in quasicrystals
T. Sakanoue, J. Li, H. Tanaka, R. Ito, S. Ono, S. Kuroda, T. Takenobu	<i>Adv. Mater.</i> , <b>29</b> (2017) 1606392-1-7	High Current Injection into Dynamic p-n Homojunction in Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells
M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, H. Murasugi, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, B. K. Breedlove, M. Yamashita	J. Am. Chem. Soc., <b>139</b> (2017) 6562-6565	Multiple-Hydrogen-Bond Approach to Uncommon Pd(III) Oxidation State: A Pd-Br Chain with High Conductivity and Thermal Stability
S. Kawamura, A. Wakamatsu, S. Kuroda, T. Takenobu, H. Tanaka	Jpn. J. Appl. Phys., <b>57</b> (2018) 02CA04-1-4	Microscopic Observation of Highly Mobile Charge Carriers in Organic Transistors of Semicrystalline Conducting Polymers
S. Kumagai, S. Takaishi, H. Iguchi, B. K. Breedlove, T. Kaneko, H. Ito, S. Kuroda, M. Yamashita	Inorg. Chem., <b>57</b> (2018) 12-15	Correlation between Chemical and Physical Pressures on Charge Bistability in $[Pd(en)_2Br](Suc-C_n)_2 \cdot H_2O$
O. Sekizawa, T. Uruga, K. Higashi, T. Kaneko, Y. Yoshida, T. Sakata, Y. Iwasawa	ACS Sus. Chem. Eng., <b>5</b> (2017) 3631-3636	Simultaneous Operando Time-Resolved XAFSXRD Measurements of a Pt/C Cathode Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell under Transient Potential Operations
X. Zhao, S. Takao, K. Higashi, T. Kaneko, G. Samjeskè, O. Sekizawa, T. Sakata, Y. Yoshida, T. Uruga, Y. Iwasawa	ACS Catal., <b>7</b> (2017) 4642-4654	Simultaneous Improvements of Performance and Durability of An Octahedral $PtNi_x/C$ Electrocatalyst for Next–Generation Fuel Cells by Continuous, Compressive and Concave Pt skin layers
Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, T. Yokoyama	<i>Appl. Phys. Express</i> , <b>10</b> (2017) 076603	X-ray Photoelectron Spectroscopy under Real Ambient Pressure Conditions
O. Sekizawa, T. Uruga, N. Ishiguro, H. Matsui, K. Higashi, T. Sakata, Y. Iwasawa, M. Tada	J. Phys.: Conf. Series, <b>849</b> (2017) 012022-1-4	<i>In-situ</i> X-ray nano-CT System for Polymer Electrolyte Fuel Cells under Operating Conditions
H. Huang, T. Wada, H. Ariga, S. Takakusagi, K. Asakura, Y. Iwasawa	<i>Chem. Phys. Lett.</i> , <b>683</b> (2017) 18-21	Controlling the Inhomogeneity of Solid Catalysts at the Mesoscopic Scale

論文リスト (2017年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, G. Samjeskè, T. Yokoyama	Phys. Chem. Chem. Phys., <b>19</b> (2017) 30798-30803	Non-contact Electric Potential measurements of Electrode Components in a Operating Polymer Electrolyte Fuel Cell by Near Ambinet XPS
K. Higashi, G. Samjeské, S. Takao, T. Kaneko, O. Sekizawa, T. Uruga, Y. Iwasawa	J. Phys. Chem. C, <b>121</b> (2017) 22164–22177	The Relationship between the Active Pt Fraction in a PEFC Pt/C Catalyst and the ECSA and Mass Activity during Start-Up/Shut-Down Degradation by <i>in Situ</i> Time-Resolved XAFS Technique
Y. Tang, Y. Li, V. Fung, D. Jiang, W. Huang, S. Zhang, Y. Iwasawa, T. Sakata, L. Nguyen, X. Zhang, A. I. Frenkel, F. Tao	Nature Commun., <b>9</b> (2018) 1231	Single Rhodium Atoms Anchored in Micropores for Efficient Transformation of Methane under Mild Condition
岩 澤 康 裕	<i>加速器ハンドブック</i> (日本加速器学会編), 丸善,21章5節5項 (2017)	燃料電池開発への応用
岩澤康裕	<i>車載テクノロジー,</i> 技術情報協会, <b>4</b> (2017) 38-46	次世代燃料電池触媒の開発設計因子:世界オンリーワンSPring-8 BL36XUビームライン計測システムからのフィードバック
H. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, Y. Nakamura, H. Kishida, M. Watanabe, R. Kumai	Bull. Chem. Soc. Jpn., <b>90</b> (2017) 1073-1082	Design and Preparation of a Quantum Spin Liquid Candidate $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> Having a Nearby Superconductivity
Y. Yoshida, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Hayama, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito	Cryst. Eng. Comm., <b>19</b> (2017) 3626-3632	Racemic Charge-Transfer Complexes of Helical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecule
M. Sasaki, T. Koyama, H. Kishida, K. Asaka, Y. Saito, Y. Yoshida, G. Saito	J. Phys. Chem. Lett., <b>8</b> (2017) 1702-1706	Facile Synthetic Route to Atomically Thin Conductive Wires from Single-Species Molecules in One-Dimensionally Confined Space: Doped Conjugated Polymers inside Single-Walled Carbon Nanotubes
D. V. Konarev, S. I. Troyanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	New J. Chem., <b>41</b> (2017) 4779-4782	Fullerene C60 dianion salt, $(Me_4N^+)_2(C_{60}^{2-}) \cdot (TPC)_2 \cdot 2C_6H_4Cl_2$ , where TPC is triptycene, obtained by a multicomponent approach
D. V. Konarev, M. A. Faraonov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, Y. Nakano, S. I. Norko, M. S. Batov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	<i>New J. Chem.</i> , <b>41</b> (2017) 6866-6874	Crystalline salts of metal phthalocyanine radical anions $[M(Pc^{\bullet 2}-)]^{\bullet-}$ (M = Cu <sup>II</sup> , Pb <sup>II</sup> , V <sup>IV</sup> O, Sn <sup>IV</sup> Cl <sub>2</sub> ) with cryptand (Na <sup>+</sup> ) cations: structure, optical and magnetic properties
K. V. Le, H. Takezoe, F. Araoka	<i>Adv. Mater.</i> , <b>29</b> (2017) 1602737-1-21	Chiral superstructure mesophases of achiral bent-shaped molecules — Hierarchical chirality amplification and physical properties

論文リスト (2017年度分)

発 表 者	揭 載 誌	題名
F. Araoka, M. Isoda, D. Miyajima, I. Seo, M. Oh-e, T. Aida, H. Takezoe	<i>Adv. Elec. Mater.</i> , <b>3</b> (2017) 1600503-1-8	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) 7597-7606	Photomanipulation of the anchoring strength using spontaneously adsorbed layer of azo dendrimers
F. Araoka, A. Eremin, S. Aya, G. Lee, A. Ito, H. Nadasi, N. Sebastian, K. Ishikawa, O. Haba, R. Stannarius, K. Yonetake, H. Takezoe	Proc. SPIE 10125, Emerging Liquid Crystal Technologies XII, 101250H (2017) DOI:10.1117/12.2251128	Photoresponsive smart surface of LC azo-dendrimer: photomanipu- lation of topological structures and real-time imaging at a nano-scale
BC. Kim, M. Walker, SY. Jo, M. R. Wilson, H. Takezoe, SW. Choi	<i>RSC Adv.</i> , <b>8</b> (2018) 1292-1295	Effect of Terminal Chain Length on the Helical Twisting Power in Achiral Bent-core Molecules Doped in a Cholesteric Liquid Crystal
JH. Noh, V. S. R. Jampani, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe, J. P. F. Lagerwall	<i>Mol. Liq., published online</i> doi.org/10.1016/j.molliq. 2018.02.004	Sub-second Dynamic Phototuning of Alignment in Azodendrimer- doped Nematic Liquid Crystal Shells
竹添秀男, 宮地弘一	共立出版(2017)	液晶 一基礎から最新の科学とディスプレイテクノロジーまで―
H. Takezoe, A. Eremin	CRC Press (Boca Raton, USA, 2017)	Bent-Shaped Liquid Crystals — Structures and Physical Properties —
H. Takezoe, O. Haba	Chapter 1 in Dendrimers, In Tech (2018)	Chap.1. Azodendrimers as a Functional Material
K. Tanaka, T. Nakazawa, K. Sakairi, Y. Sato, H. Kokawa, T. Omori, K. Ishida	FRICTION STIR WELDING AND PROCESSING IX, ed.: Y. Hovanski, R. Mishra, Y. Sato, P. Upadhyay, D. Yan, <i>Minerals Metals &amp;</i> <i>Materials Series</i> (2017) 29-35	Feasibility of Iridium Containing Nickel Based Superalloy Tool to Friction Stir Spot Welding of High Strength Steel
K. Ishida	Metallurgical and Materials Transactions A, <b>48</b> (10) (2017) 4990-4998	Schaeffler-Type Phase Diagram of Ti-based Alloys
J. J. Ruan, X. J. Liu, S. Y. Yang, W. W. Xu, T. Omori, T. Yang, B. Deng, H. X. Jiang, C. P. Wang, R. Kainuma, K. Ishida	Intermetallics, <b>92</b> (1) (2018) 126-132	Novel Co-Ti-V- base superalloys reinforced by L1 <sub>2</sub> -ordered $\gamma'$ phase
R. Nomura, H. Abe, Y. Okuda	New J. Phys., <b>19</b> (2017) 023049	Asymmetry in melting and growth relaxation of <sup>4</sup> He crystals in superfluid after manipulation by acoustic radiation pressure
T. Yoshida, A. Tachiki, R. Nomura, Y. Okuda	J. Phys. Soc. Japan, <b>86</b> (2017) 074603 (Editor's choice)	Inchworm Drive of <sup>4</sup> He Crystals in Superfluid

論文リスト (2017年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
若林 肇	第149回 ニューガラス研究会	物質移動現象を追って ・・・ 溶融と高温ガラス, 3成分系イオン交換・・・	2017-5
Y. Ishikawa, Y. Fujii, K. Ohya, S. Miura, Y. Koizumi, S. Mitsudo, A. Fukuda, T. Mizusaki, H. Kikuchi, T. Asano, A. Matsubara, H. Yamamori, S. Lee, S. Vasiliev	International Society of Magnetic Resonance [ISMAR2017] (Joint with 2017 Rocky Mountain Conference on Magnetic Resonance on EPR spectroscopy)	Development of mm-wave ESR/NMR double magnetic resonance measurement system at very low temperatures	2017-7
石川裕也,藤井裕, 三浦俊亮,大矢健太, 浅野貴行,小泉優太, 光藤誠太郎,福田昭, 水崎隆雄,菊池彦光, 松原明,山森英智	2017年日本物理学会 秋季大会	超低温領域における <i>S</i> = 1/2 擬一次元反強磁性 体Cu(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> の高周波ESR	2017-9
Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, A. Fukuda, A. Matsubara, H. Kikuchi, T. Asano, H. Yamamori, S. Lee, S. Vasiliev	28 <sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics	Development of mm-wave ESR/NMR double magnetic resonance system for measurements at very low temperatures	2017-8
石川裕也,藤井裕, 三浦俊亮,大矢健太, 浅野貴行,小泉優太, 光藤誠太郎,福田昭, 水崎隆雄,菊池彦光, 松原明,山森英智	第四回西日本強磁場科学 研究会	S=1/2 擬一次元反強磁性体Cu(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> の超低温高周波ESR	2017-9
石川裕也, 光藤誠太郎, 藤井 裕, 三浦俊亮, 大矢健太, 浅野貴行, 小泉優太, 福田 昭, 水崎隆雄, 菊池彦光, 松原 明, 山森英智	第56回電子スピン サイエンス学会年会	S=1/2 擬一次元反強磁性体Cu(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> の超低温高周波ESR 測定	2017-11
石川裕也,藤井裕, 三浦俊亮,大矢健太, 浅野貴行,小泉優太, 大見謝恒宙,光藤誠太郎, 福田昭,水崎隆雄, 松原明,菊池彦光	2018年日本物理学会 第73回年次大会	希釈冷凍機温度における <i>S</i> = 1/2反強磁性鎖 Cu(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> の高周波ESR	2018-3
加藤康司	慶應義塾大学大学院 グローバルビジネス フォーラム	持続可能な生活スタイルと自立型住宅	2017-9
加藤康司	日本エネルギー学会 省エネ消費者行動部門 発足記念講演会	健康と持続可能社会実現技術 ~ロハス消費者に導かれて~	2017-11
加藤康司	日本大学工学部市民公開 第7回ロハスの工学 シンポジウム	ロハスの技術と産業 ~エネルギー水材料自立・自然共生のふくしま~	2018-2
樋 渡 保 秋	第31回分子シミュレー ション討論会 (於 金沢商工会議所) 2017年11月29日(水)~ 2017年12月1日(金)	特別企画 特別講演 祝 分子シミュレーション研究会20周年 「研究会の目標について」	2017-11

講演リスト (2017年度分)

発 表 者 学 会 名 題 名 発表年月 時子山宏明, 渡邊啓正, DFT及びHF計算レベルでのベンゼンの異性 第20回理論化学討論会 2017-5 化経路のNeoGRRM を用いた高速自動全探索 大野公 大野公一, 渡邊啓正, 第33回化学反応討論会 Global exploration of reaction paths for H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 2017-6 岸本直樹 H. Satoh, T. Oda, The Global Reaction Route Map DB and QM-11th WATOC K. Nakakoji, T. Uno, 2017-8 based Conformation Search S. Iwata, K. Ohno 大野公一, 渡邊啓正, 量子化学計算による反応経路の大規模自動探 第11回分子科学討論会 2017-9 時子山宏明 索:探索結果の可視化とIRC解析 大野公一, 佐藤寛子, 日本化学会第98春季年会 新型炭素構造の探索:六角網目2重層 2018-3 岩本武明 K. Yokoyama, Actinoides 2017 Concept of laser assisted separation and recovery 2017-7N. Nakashima, T. Yaita (Sendai, Japan), MoPS-9 for *f*-electron elements さきがけ「光の利用と物質 材料・生命機能」 中島信昭 領域発展研究会 Eu回収のためのレーザー化学 2017-11 (大阪大学, 吹田キャンパス) 日本化学会第98春季年会 N. Nakashima. (日本大学理工学部, T. Yatsuhashi, K. Sakota, Laser chemistry for Eu recovery 2018-3 船橋キャンパス), I. Iwakura, K. Yokoyama 1PB-03 日本原子力学会 2018年春の年会 中島信昭 (大阪大学, レーザーによる金属イオンの価数変化 2018-3 吹田キャンパス). 3H\_PL02 The Chem-Bio Informatics Society, Tokyo, Focused "Second principle" common to all biological Session FS-07 S. Mitaku genomes 2017-10 "About principles of OMICs 生物ゲノムに共通の「第2の原理| — for the future of drug design-" The Chem-Bio Informatics Society, Tokyo, Focused From 'the second principle of organisms' to Session FS-07 medicine S. Mitaku 2017-10 "About principles of OMICs 「生物の第2の原理」から医薬学への道 — for the future of drug design-" 第7回「ソフトな物工の未 物質科学と生物科学の類似性 来を考える会」、IPC生産性 美宅成樹 On the similarity between material science and 2017-11 国際交流センター,神奈川 biological science The 14<sup>th</sup> International Conference on Muon Spin Visualization of the vortex glass states in type-II N. Nishida Rotation, Relaxation and superconductors by scanning tunneling spectro-2017-6 Resonance scopy (Sapporo, Japan) 第25回渦糸物理国内会議 第2種超伝導体渦糸ガラス状態の走査トンネル 西田信彦 2017-11 (OIST, Okinawa) 顕微鏡による可視化 日本国際医学協会 西田信彦 第433回国際治療談話会 自然を見る — 実験物理学 超伝導の渦 2018-3 (学士会館,神田)

講演リスト (2017年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
K. Miyake, H. Matsuura	International Workshop on Open Space between Aperiodic Order and Strongly Electronic Correlations	Theory for Charge Kondo Effect and Valence Skipping Phenomenon: Anomalous $^{125}$ Te-NMR Relaxation in Pb $_{0.99}$ Tl $_{0.01}$ Te	2017-6
K. Miyake, A. Tsuruta	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems	Duo of Broken Time-Reversal-Symmetry in Spin- Triplet Chiral Superconductor Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	2017-7
K. Miyake	First USC Theory-Experiment Collaborative Meeting	Theory for Extremely Small Spontaneous Magnetic Field in Chiral Superconductor $Sr_2RuO_4$ Measured by $\mu SR$	2017-9
A. Tsuruta, K. Miyake	J-Physics 2017: International Workshop on the Multipole Physics and Related Phenomena	Theoretical study of the antiferro quadrupole and superconducting ordered state in Pr 1-2-20 systems	2017-9
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 2017年秋季大会	2チャンネルアンダーソン格子模型における秩 序状態	2017-9
渡辺真仁, 三宅和正	日本物理学会 2017年秋季大会	遍歴電子系の磁気量子臨界点における熱膨張 係数とグリュナイゼンパラメータ	2017-9
K. Miyake	Workshop on Fundamental Enduring Problems in Quantum Condensed Matter	Renormalization and Superconductivity in Heavy Fermion Metals: History and Frontier	2017-12
K. Miyake	"ZUNOJUNKAN" Workshop — Exotic properties of heavy fermion super- conductors under extreme conditions and Future directions of superconduc- tivity research —	Superconductivity by Enhanced Valence Fluctua- tions and Valence Skipping Effect	2018-2
三宅和正,渡辺真仁	日本物理学会 第73回年次大会	Ce <sub>x</sub> La <sub>1-x</sub> Cu <sub>5.62</sub> Au <sub>0.38</sub> (x = 0.02–0.10) におけ る量子価数臨界ゆらぎによる非フェルミ液体 的振る舞いの理論	2018-3
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会 第73回年次大会	2チャンネルアンダーソン格子模型における四 極子秩序と超伝導	2018-3
八島光晴, 堀川琉星, 松村隆史, 牧 翔太, 椋田秀和, 三宅和正, 村上博成, P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. Geballe, I. Fisher	日本物理学会 第73回年次大会	PbTe系における電荷近藤効果の微視的電子状 態とドーパント依存性	2018-3
森永正彦	第43回異分野新素材研究会 東北大学東京分室	電子レベルから見た金属結晶のおもしろさ 一合金元素近傍の原子の局所変位とマルテン サイト変態—	2017-4
M. Morinaga	International Conference on Materials Genome Initiative (ICMGI 2017), Shanghai University, Shanghai, China, Invited Talk	Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transformation in Titanium and Iron Alloys	2017-9

講演リスト (2017年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
M. Morinaga	4 <sup>th</sup> International Conference on Titanium Powder Metallurgy & Additive Manufacturing, Xi'an, China, Invited Talk	The Molecular Orbital Approach to Titanium Alloy Design	2017-9
本塚 智, 尹 己烈, 兵藤公彦, 岡崎靖雄, 佐藤 尚, 森永正彦	日本鉄鋼協会春季講演大会 千葉工業大学 新習志野キャンパス	ランダムキューブ組織を有する鉄粒子で作製 したリングコアの磁気特性	2018-3
K. Ueda	PLD 2017 (Pacific Rim Laser Damage Symposium), Invited talk	Toward the thermal-lens-free active mirror lasers	2017-3
K. Ueda	ALPS 2017 (Advanced Lasers and Photon Sources)	New Concept on Thermal-Lens-Free #Solid State Lasers — Heat Capacitive Active Mirror (HCAM) —	2017-4
植田憲一	浜松ホトニクス中央研究所 特別講演会,特別講義	重力波天文学から真空からの物質生成まで 一最先端科学研究が必要とするレーザー・光 学技術とは—	2017-4
K. Ueda	SIOM Special Lecture (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS)	Toward the thermal-lens-free active mirror lasers	2017-5
K. Ueda	Special Seminar, Department of Material Sciences, Shanghai Institute of Technology, Special Lecture	What we need for the advanced solid state lasers tomorrow	2017-5
K. Ueda	STAR-8 (Shanghai-Tokyo Symposium on Advanced Research), Plenary Talk	Thermal-lens-free heat capacitive active mirror lasers	2017-5
植田憲一	コンポ研究会, 特別招待講演	先端科学研究を開拓する高出力レーザー技術	2017-5
植田憲一	サイエンスを読む会, 浜松ホトニクス中央研究所 特別講義	科学と技術の再結合	2017-6
植田憲一	CORAL (東京大学CORAL機構), 特別講義	科学と技術の再結合を考える	2017-6
K. Ueda	NWP 2017 (Nonlinear Wave Physics), Plenary Talk	Thermal-lens-free heat capacitive active mirror	2017-7
K. Ueda	TPB 2017 (International Symposium on Topical Problems of Bio-photonics), Invited Talk	Bio-photonics research works in SAKIGAKE program Japan	2017-7
K. Ueda	ICO24 (The 24 <sup>th</sup> International Conference on Optics)	Thermal-lens-free heat capacitive #active mirror lasers (HCAM)	2017-8

講演リスト (2017年度分)

発 表 者	学 会 名	題名	発表年月
K. Ueda	ILP Seminar (Institute of Laser Physics, Novosibirsk, Russian Academy of Sciences), Special Lecture	Thermal-lens-free heat capacitive active mirror lasers (HCAM)	2017-9
K. Ueda	NGC 2017 (Nano & Giga Technology Conference), Invited Talk	Thermal-lens-free heat capacitive active mirror lasers	2017-9
植田憲一	日本結晶成長学会, 第99回バルク成長分科会 研究会,招待講演	熱レンズフリーセラミックレーザーとアク ティブミラーの新しいデザイン	2017-9
K. Ueda	JST-Osaka Univ. Joint Symposium, Keynote Lecture	Beyond the Limit	2017-10
K. Ueda	LCS 2017 (International Symposium on Transparent Laser Ceramics), Invited Talk	Thermal-lens-free heat capacitive #active mirror lasers (HCAM)	2017-12
植田憲一	文部科学省光拠点 合同シンポジウム	熱レンズフリー固体レーザーを可能にする Heat Capacitive Active Mirror HCAM	2018-1
植田憲一	レーザー学会	熱レンズフリー固体レーザーを可能にする Heat Capacitive Active Mirror HCAM	2018-1
K. Ueda	ASILS 2018 (International Symposium of Asian Intense Laser Network), Invited Talk	Thermal-lens-free Heat Capacitive Active Mirror	2018-3
上 田 寛	第2回固体化学フォーラム 研究会	新物質開発:固体化学と鉱物との出会い	2017-6
O. K. Forslund, D. Andreica, Y. Sassa, H. Nozaki, I. Umegaki, V. Jonsson, Z. Guguchia, Z. Shermadini, R. Khasanov, M. Isobe, Y. Ueda, M. Månsson, J. Sugiyama	The 14 <sup>th</sup> International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance	Pressure dependent study of magnetic properties of $K_2Cr_8O_{16}$	2017-6
上 田 寛	日本物理学会2017秋季大会 招待講演	二本足梯子系における圧力誘起絶縁体-金属 (超伝導)転移	2017-9
Y. Ueda	The 6 <sup>th</sup> Toyota RIKEN International Workshop, "New Trends in Solid State Chemistry: from Oxides to Mixed Anion Compounds"	Bridging Solid State Chemistry & Minerals: Crystal Growth and Physical Properties of Hollandites, $K_2M_8O_{16}$ ( $M$ = Ti, V, Cr, Mn)	2017-11
M. Nogami	European Advanced Materials Congress	Glasses for reducing $Eu^{3+}$ ions by reaction with $H_2$ gas and their fluorescence properties	2017-8
野上正行,大木 忍, 出口健三,清水 禎	ガラスおよびフォトニクス 材料討論会	水素がガラスを高機能化する	2017-11
野上正行,加藤雄一, 松岡世里子	日本セラミックス協会年会	ガラス基板上への銅ナノ粒子形成と表面プラ ズモン共鳴特性	2018-3

講演リスト (2017年度分)

発 表 者	学 会 名	題名	発表年月
R. Tian, K. Koumoto	PACRIM 12 (Oral presentation)	Inorganic/organic hybridization: new strategy for flexible thermoelectric devices	2017-5
K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, S. Li	ICE2017 (Invited talk)	TiS <sub>2</sub> /Organics Hybrid Superlattices for Flexible Thermoelectrics	2017-5
河本邦 仁	フルラス・岡崎記念会 総会・特別講演	私の研究のHoly Grail	2017-6
K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, S. Li	Nagoya UTsinghua U Toyota Motor Corp Hokkaido U. 9 <sup>th</sup> NTTH Joint Symposium (Invited talk)	Two-dimensional Inorganic/Organic Hybridization Toward Next-Generation Flexible Thermoelectric Devices	2017-7
河 本 邦 仁	熱・電気エネルギー技術 財団 技術研究会 (招待講演)	フレキシブル熱電デバイス開発の最新動向	2017-7
K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, S. Li	IUMRS-ICAM 2017 (Keynote talk)	Flexible Thermoelectric Devices for Energy Harvesting	2017-8
R. Tian, C. Wan, Y. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, K. Koumoto	IUMRS-ICAM 2017 (Oral presentation)	Two-dimensional inorganic/organic hybridization towards next-generation flexible thermoelectric devices	2017-8
K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, S. Li	MANA Int'l Symposium 2017 (Invited talk)	TiS <sub>2</sub> /Organic Intercalation Complexes for Wear- able Thermoelectrics	2017-9
河本邦仁	加藤科学振興会 · 加藤記念賞 (受賞講演)	熱電変換ナノ材料の創製とエネルギーハーベ スティングへの応用	2017-11
R. Tian, C. Wan, Y. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. Shin, S. Li, K. Koumoto	ICONN 2018 (Oral presentation)	Two-dimensional inorganic/organic hybridization towards next-generation flexible thermoelectric devices	2018-1
河 本 邦 仁	<ul> <li>長崎大学</li> <li>「材料・界面のサイエンスに</li> <li>関する講演会」</li> <li>(招待講演)</li> </ul>	2次元超格子熱電変換材料の創製とエナジー ハーベスティングへの応用	2018-1
河本邦仁	COMPO研究会 (招待講演)	2次元超格子熱電変換材料の化学創製とエナ ジーハーベスティングへの応用	2018-1
R. Tian, C. Wan, S. Li, K. Koumoto	Oz Future Energy 2018 (Oral presentation)	Flexible Inorganic/Organic Superlattice Materials for Powering Wearable Electronics	2018-2
K. Koumoto, R. Tian, C. Wan	Kyushu University International Workshop on Thermoelectrics (Invited talk)	Low-dimensional Thermoelectric Nanomaterials	2018-3
	第65回応用物理学会	無機右機旗へ招杦子によるフレキシブル執雲	

春季学術講演会 S7シンポジウム(招待講演)

河 本 邦 仁

無機有機複合超格子によるフレキシブル熱電 変換デバイス

2018-3

講演リスト (2017年度分)

 発表者	学会名	題名	 発表年月
河本邦仁	第65回応用物理学会 春季学術講演会 S28シンポジウム(招待講演)	低次元ハイブリッド熱電変換材料	2018-3
小島憲道	メスバウアー分光研究会・ 講習会(東京理科大学)	鉄混合原子価錯体の電子状態および相転移の メスバウアー分光法による解析	2017-8
N. Kojima, J. Yoshida, A. Okazawa, M. Enomoto, Y. Kobayashi	International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (St. Petersburg, Russia)	Control of charge transfer phase transition and ferromagnetism for iron mixed-valence complexes by means of photo-isomerization	2017-9
N. Kojima	International Congress on Chemistry and Materials Science (Ankara, Turkey)	Progress of Multi Functional Properties of Organic-Inorganic Hybrid System, A[Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> X <sub>3</sub> ] (A = $(C_nH_{2n+1})_4N$ , Spiropyran; X = $C_2O_2S_2$ , $C_2O_3S$ )	2017-10
小島憲道	京都大学原子炉実験所専門 研究会「短寿命RIを用いた 核分光と核物性研究」	鉄混合原子価錯体における連結異性と電荷移 動相転移に及ぼす効果のメスバウアー分光研 究	2017-12
R. Tanaka, A. Okazawa, N. Kojima, N. Matsushita	Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (Funahashi, Chiba)	Crystal structure construction of organic salts comprising proton, H <sup>+</sup> , as a counter cation	2018-3
南 康夫, 片山郁文, 武田 淳, 末元 徹	第78回応用物学会 秋季学術講演会	Naベータアルミナ内のTHz 波誘起イオン伝導	2017-9
石野雅彦, デン・タンフン, ファエノフ・アナトリ, 犬伏雄一, 市丸 智, 大和田成起, 河内哲哉, 木下博雄, 今 亮, 坂上和之, 末元 徹, ピクツ・タチアナ, 保 智己, 錦野将元, 長谷川登, 羽多野忠, 東口武史, 鷲尾方一	第78回応用物学会 秋季学術講演会	超短パルス軟 X 線レーザー照射によるアブ レーション	2017-9
中屋敷勉, 毛塚博史, 松本益明, 長谷川修司, 真梶克彦, 光岡 薫, 佐藤 誠, 鈴木 功, 並木雅俊, 江尻有郷, 近藤泰洋, 末元 徹	第78回応用物学会 秋季学術講演会	2017年国際物理オリンピック参加に向けた実 験研修の成果と課題	2017-9
大塚洋一, 末元 徹, 他 26名	日本物理学会2017年 秋季大会	物理チャレンジ2017報告:Ⅳ 第2チャレンジ 実験問題	2017-9
南 康夫, 片山郁文, 武田 淳, 末元 徹	日本物理学会2017年 秋季大会	テラヘルツ波によるイオン伝導体内の超高速 イオンマニピュレーション	2017-9
末元 徹, 杉本憲昭, 西川和孝, 山中健一, 稲垣伸二	日本物理学会2017年 秋季大会	白金ナノ構造体における赤外超高速発光の観 測	2017-9
長谷川登, 錦野将元, ギン・タンフェン, 石野雅彦, 南 康夫, 馬場基芳, 末元 徹	レーザー学会学術講演会 第38回年次大会	フェムト秒レーザーアブレーションで発生す る過渡的な微細構造の観測	2018-1
末元 徹, 杉本憲昭, 西川和孝, 山中健一, 稲垣伸二	第65回応用物学会 春季学術講演会	白金ナノ構造における電子冷却過程のフェム ト秒発光による観測	2018-3

講演リスト (2017年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
末元 徹, 谷峻太郎, 小林洋平	第65回応用物理学会 春季学術講演会	フェムト秒発光スペクトロメータの高感度化 と自動化	2018-3
平田文男	分子研研究会	蛋白質の構造揺らぎと水	2017-6
平田文男	第35回物性物理化学研究会	3D-RISM 理論に基づく計算機支援薬剤設計 (CADD)	2017-7
F. Hirata	8 <sup>th</sup> Internatinal Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems	Structural fluctuation and dynamics of protein in water: a statistical mechanics theory	2017-7
F. Hirata	The 9 <sup>th</sup> Conference of the Asia Consortium on Computational Materials Sciences (ACCMS-9)	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen's Dogma	2107-8
F. Hirata	9 <sup>th</sup> International Meeting on Biomolecules under Pressure (IMBP)	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen's Dogma	2017-8
F. Hirata	Computer Aided Drug Design, Seminar and Workshop	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen's Dogma	2018-12
F. Hirata	The 12 <sup>th</sup> ACCMS-VO General Meeting	Structural Fluctuation of Protein and Water	2018-12
T. Ishimasa	Open Space between Aperiodic Order and Strong Electronic Correlations, Annecy, France	Approximants connecting quasicrystals to periodic crystals	2017-6
林 裕人,石政 勉, 林実奈美,井村敬一郎, 出口和彦,佐藤憲昭	日本物理学会2017年 秋季大会	Zn-Ag-Sc準結晶の極低温電気抵抗率測定	2017-9
廣川慎之介,出口和彦, 米山祐樹,横田晋次郎, 井村敬一郎,佐藤憲昭, 豊永 詞,石政 勉, 山本義哉,山岡人志, 平岡 望,石井 啓	日本物理学会2017年 秋季大会	Tsai 型クラスターをもつ Yb 系準結晶・近似結 晶の磁性	2017-9
米山祐樹,出口和彦, 松川周矢,廣川慎之介, 難波慶介,井村敬一郎, 石政 勉,佐藤憲昭	日本物理学会2017年 秋季大会	Au-Al-Yb準結晶における置換可能な元素の探 索と低温物性	2017-9
石政 勉, 出口和彦, 佐藤憲昭	日本物理学会2017年 秋季大会	Yb系価数揺動近似結晶の構造解釈:正12角形 準結晶の観点から	2017-9
T. Ishimasa	C-MAC Days 2017, Athens, Greece	Approximant connecting some heavy fermion crystals to quasicrystals	2017-11
石 政 勉	第16回岡シンポジウム	準結晶構造の数理:物質科学の視点から	2017-12
石 政 勉	第22回準結晶研究会	新規正12角形準結晶の構造モデル検討	2018-3
林 裕人,本山 岳, 石政 勉,井村敬一郎, 出口和彦,佐藤憲昭	日本物理学会 第73回年次大会	Zn-Ag-Sc準結晶・近似結晶の極低温電気抵抗 及びトンネル効果測定	2018-3
Y. Shimoi, H. Tanaka, S. Kuroda	9 <sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M & BE 9)	Electronic and structural properties of donor- acceptor type conjugated polymers: DFT and ESR studies	2017-6

講演リスト (2017年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Y. Shimoi, H. Tanaka, S. Kuroda	International Conference on "Interface Properties in Organic Electronics: Key Challenges"	Molecular orientation at interfaces in organic transistors: theoretical <i>g</i> -values and field-induced ESR measurements	2017-7
S. Kuroda, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya	14 <sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics (ECME 2017)	Low-temperature ESR studies of charge carriers in organic transistors of a high-mobility molecule $C_{10}$ -DNTT	2017-8
H. Tanaka, A. Wakamatsu, S. Kawamura, S. Kuroda, T. Takenobu, Y. Shimoi, Y. Y. Noh	The 12 <sup>th</sup> International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2017)	Direct observation of efficient charge transport across domain boundaries in thin-film transistors of Donor-Acceptor type conducting polymers	2017-9
田中久暁, 若松綾人, 竹延大志, 下位幸弘, 黒田新一	第78回応用物理学会 秋季学術講演会	ドナー・アクセプタ型高分子TFTにおけるド メイン間電荷輸送のESR 観測	2017-9
田中久暁, 若松綾人, 竹延大志, 下位幸弘, 黒田新一	第56回電子スピン サイエンス学会年会 (SEST 2017)	ドナー・アクセプタ型高分子を用いた有機ト ランジスタにおけるキャリアダイナミクス	2017-11
黒田新一,田中久暁, 下位幸弘,瀧宮和男	日本物理学会 第73回年次大会	高移動度分子C <sub>10</sub> -DNTTを用いた有機FET中 のキャリアの低温挙動	2018-3
富宅 喜代一	分子科学討論会	気相イオンの極低温冷却と気相NMR分光法へ の応用	2017-9
Y. Iwasawa	253 <sup>rd</sup> ACS National Meeting, San Francisco (invited)	Real-time and imaging XAFS and related X-ray techniques for fuel cell nanoparticle catalysis	2017-4
Y. Iwasawa	6 <sup>th</sup> International Conference on Fuel Cell & Hydrogen Technology, Putrajaya, Malaysia (invited)	Characterization and understanding of active and durable nanoscale cathode catalysis in PEFCs by <i>in situ/operando</i> , time-resolved (real time) and spatially-resolved (imaging) XAFS and X-ray techniques	2017-4
K. Asakura, T. Uruga, Y. Iwasawa	Workshop on X-Ray Absorption Spectroscopy for the Crystallographer, IUCr 2017, Hyderabad, India (invited)	A SPring-8 New Beam Line for the Fuel Cell Analysis	2017-8
Y. Iwasawa	International Symposium on Nano Surface/Interface and Cluster Chemistry in Energy Materials, Xiamen Univ., China (invited)	Unprecedented approaches to the origin of active and durable interfacial catalysis based on advanced XAFS	2017-12
清水康弘, 土射津昌久, 大塚晃弘, 前里光彦, 矢持秀起, 中尾朗子, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会2017年 秋季大会	三次元ディラック電子系(ET)Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>5</sub> のバ ンド構造と磁性	2017-9
伊東 裕, 巴山洋美, 吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会2017年 秋季大会	κ-(BO) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> の低温電気伝導	2017-9
留野慎也,前里光彦, 吉田幸大,平松孝章, 齋藤軍治,北川 宏	日本物理学会2017年 秋季大会	三角格子スピン液体 <i>κ</i> -(ET) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> の一軸 性ひずみ効果	2017-9

講演リスト (2017年度分)

講演リスト (2017年度分)

 発表者	学会名	題名	登表年月
大橋亮介,中村優斗, 岸田英夫,吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会2017年 秋季大会	PMMA膜中に分散させた多環芳香族炭化水素 コロネンの光学応答	2017-9
丹後駿介,中村優斗, 岸田英夫,中野義明, 矢持秀起,吉田幸大, 齋藤軍治	日本物理学会2017年 秋季大会	多環芳香族炭化水素 benzo[ghi]perylene 錯体の ラマン分光	2017-9
吉田幸大, 丹後駿介, 磯村和秀, 中村優斗, 岸田英夫, 是常 隆, 坂田雅文, 中野義明, 矢持秀起, 齋藤軍治	第11回分子科学討論会	低対称多環芳香族炭化水素benzo[ghi]perylene を用いた電荷移動錯体の開発:回転ならびに 電子的挙動のcoronene錯体との比較	2017-9
H. Kishida, R. Horikawa, Y. Nakamura, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	ISCOM 2017	Charge Disproportionation and its External Field Effects in $\alpha$ '-Type BEDT-TTF Dimer-Mott Insulators	2017-9
Y. Shimizu, A. Otsuka, M. Maesato, M. Tsuchiizu, A. Nakao, H. Yamochi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	ISCOM 2017	Magnetic ordering and 3D Dirac semimetal in diamond lattice	2017-9
Y. Yoshida, S. Tango, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, M. Sakata, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito	ISCOM 2017	Charge-Transfer Complexes Based on C2v- Symmetric Benzo[ghi]perylene	2017-9
M. Maesato, S. Tomeno, Y. Yoshida, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Kitagawa	ISCOM2017	Commonalities and Differences in Spin Liquids Based on BEDT-TTF	2017-9
S. Tomeno, M. Maesato, Y. Yoshida,T. Hiramatsu, G. Saito, H. Kitagawa	ISCOM 2017	Uniaxial Strain Induced Superconductivity in Quantum Spin Liquid $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>	2017-9
H. Ito, Y. Eura, Y. Edagawa, T. Takenobu, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, H. Akutsu, H. M. Yamamoto, Y. Kawasugi, R. Kato	ISCOM 2017	Control of Metal-Insulator and Superconductivity Transitions of BEDT-TTF Salts by Electric Double Layer Transistor under Applied Pressure	2017-9
Y. Nakamura, H. Hayama, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	ISCOM 2017	Optical Observation of Charge Disproportionation in $\theta$ -Type BEDT-TTF Salts with Zinc Complex Anion	2017-9
H. Takezoe	Chirality 2017	Chirality control in liquid crystal systems contain- ing achiral bent-shaped molecules	2017-7
SY. Jo, BC. Kim, SW. Jeon, JH. Bae, SW. Choi, M. Walker, M. Wilson, 竹添秀男	液晶討論会	コレステリック液晶にドープされた非キラル 屈曲形分子のヘリカルツイスティングパワー に及ぼす影響 ―末端鎖長依存性―	2017-9
H. Takezoe	16 <sup>th</sup> Ferroelectric Liquid Crystal Conference	Nonlinear optics for polar liquid crystals	2017-12

発 表 者	学会名	題名	発表年月
Y. Sato, S. Susukida, H. Kokawa, T. Omori, K. Ishida, S. Imano, S. H. Park, S. Hirano	International Welding/ Joining Conference	Advances of Co-based superalloy tool for friction stir welding of ferritic steels and titanium alloys	2017-4
K. Ishida	International Conference on Materials Engineering and Functional Materials	Recent Progress in Co-Base Superalloys	2017-5
鷲見芳紀, 横田恭平, 大崎元嗣, 高林宏之, 豊田 豪, 秋月孝之, 大森俊洋, 石田清仁	日本ばね学会 春季定例講演会	高温対応耐熱ばねCOWALOYの開発	2017-6
石田清仁	日本金属学会 秋季大会	Ti 合金における Schaeffler 型状態図	2017-9
飯塚将俊, 須藤祐司, 安藤大輔, 小池淳一, 石田清仁	日本金属学会 秋季大会	Fe-Mn-Al-C系抵抗材の比抵抗と温度依存性に 及ぼす熱処理の影響	2017-9
Y. Koyanagi, H. Takabayasi, S. Ueta, M. Osaki, T. Omori, K. Ishida	20 <sup>th</sup> International Forgemasters Meeting	Development and manufacturing of wrought Co-Ni-Al-W-Cr alloy "COWALOY" with high temperature strength and high hot workability	2017-9
平野 聡, 杉本一等, 佐藤章弘, 佐藤 裕, 粉川博之, 石田清仁	溶接学会 秋季大会	FSWによるTi-6Al-4V合金継手の機械的特性	2017-9
K. Ishida	NIMS Week	Alloy development based on phase diagram and microstructural control	2017-10
K. Akiyama, R. Nomura, Y. Okuda	International Conference on Topological Materials Science 2017 (Topo Mat 2017)	Effects of Perpendicular Magnetic Field on Topological Surface States in Superfluid <sup>3</sup> He-B	2017-5
R. Nomura, Y. Okuda	International Conference on Topological Materials Science 2017 (Topo Mat 2017)	"Supersolidity" Assisted Crystallization of <sup>4</sup> He in Aerogels	2017-5
R. Nomura, H. Abe, Y. Okuda	The 28 <sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics The Swedish Exhibition Centre/Gothia Towers, Gothenburg, Sweden	Anomalous Asymmetry in Melting and Growth Relaxations of <sup>4</sup> He Crystals after Manipulation by Acoustic Radiation Pressure	2017-8
R. Nomura, Y. Okuda	The 28 <sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics The Swedish Exhibition Centre/Gothia Towers, Gothenburg, Sweden	Contact Angles of <sup>4</sup> He Crystals on a Rough Wall	2017-8
R. Nomura, K. Akiyama, Y. Okuda	ULT 2017 Frontiers of Low Temperature Physics Kirchhoff-Institute for Physics, Heidelberg University, Germany	Surface Majorana states of topological superfluid <sup>3</sup> He	2017-8
野村竜司,阿部陽香, 奥田雄一	日本物理学会 2017年 秋季大会(岩手大学)	変形した <sup>4</sup> He結晶が示す成長・融解緩和過程 の非対称性	2017-9

講演リスト (2017年度分)

発 表 者	学 会 名	題名	発表年月
野村竜司,高橋拓也, 峯崎裕基,鈴木 茜, 小原 顕,伊高健治, 奥田雄一	日本物理学会 2017年 秋季大会(岩手大学)	<sup>4</sup> He結晶の濡れ特性の制御Ⅱ	2017-9
檜枝光憲, 滝沢亮人, 立木智也, 高橋大輔, 白濱圭也, 奥田雄一, 河野公俊, 松下 琢, 和田信雄	日本物理学会 2017年 秋季大会(岩手大学)	QCM測定における2次元およびバルク <sup>4</sup> Heの 回転効果	2017-9
田中康太郎,武田修一, 光岡 薫,小田俊郎, 前田雄一郎,成田哲博	第55回 日本生物物理学会年会, 熊本大学	ATPase mechanism and dynamic assembly of actin revealed by the F-form crystal structures : F型結晶構造から明らかとなったアクチン重合と ATP加水分解機構	2017-9
I. Fujiwara, R. Fan, S. Takeda, Y. Maeda, A. Narita	International Symposium on "Harmonized supramolec- ular motility machinery and its diversity", Nagoya University	Serving regulation of gelsolin superfamily on single and bundled actin filaments	2017-9
武田修一,成田哲博, 小田俊郎,田中康太郎, 小池亮太郎,太田元規, 藤原郁子,永江峰幸, 渡邉信久,前田雄一郎	名古屋大学シンクロトロン 光研究センター シンポジウム,名古屋大学	高分解能X線結晶構造から明らかとなったア クチン重合・ATP加水分解機構	2018-1
S. Takeda, A. Narita, T. Oda, K. Tanaka, R. Koike, M. Ota, I. Fujiwara, N. Watanabe, Y. Maeda	The 62 <sup>th</sup> Biophysical Society Annual Meeting, San Francisco	F-form actin crystal structures: Mechanisms of actin assembly and F-actin ATP hydrolysis	2018-2

講演リスト (2017年度分)

受賞者	組 織 名 ・ 団 体 名	受 賞	受賞月日
入江正浩	内 閣 府	瑞宝中綬章	2017年5月9日
加藤康司	内閣府	瑞宝中綬章	2017年5月9日
河本邦仁	公益財団法人加藤科学振興会	加藤記念賞	2017年11月10日
H. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, Y. Nakamura, H. Kishida, M. Watanabe, R. Kumai	日本化学会	BCSJ Award	2017年9月15日
石田清仁	本多記念会	本多記念賞	2017年5月29日
石 田 清 仁	物質・材料研究機構	NIMS Award	2017年10月4日

受賞リスト (2017年度分)

	平成30年5月30日 印 刷 平成30年5月30日 発 行
編 輯 兼 発 行 者	公益財団法人 豊田理化学研究所 豊 田 章 一 郎
	〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1
発 行 所	公益財団法人 豊田理化学研究所 電話 〈0561〉63-6141(直通)
印 刷 所	名古屋市千種区不老町 名古屋大学生協印刷部