

物理と化学が 生み出す未来物質

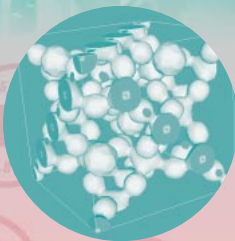
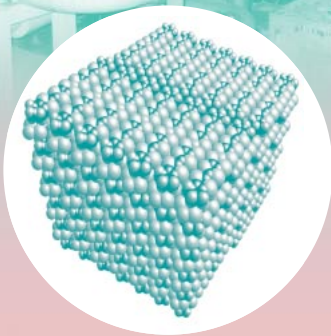
主催 学術創成研究「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究 - 物理学と化学の
真の融合を目指して - 」(平成13年度～平成17年度 / 代表者:茅幸二)

平成18年11月3日(金・祝)・4日(土)

有楽町朝日ホール

東京都千代田区有楽町2-5-1 有楽町マリオン11F

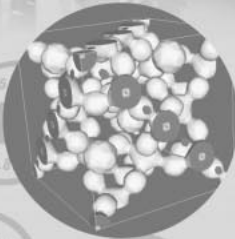
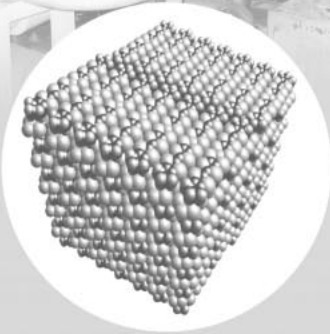
<http://www.asahi-hall.jp/yurakucho/index.html>



<http://www.riken.jp/lab/dri/newpro/>

予稿集

物理と化学が 生み出す未来物質



29 Copper Cu 63.55	13 Aluminum Al 26.98	7 Nitrogen N 14.01	8 Oxygen O 16.00	9 Fluorine F 19.00	2 Helium He 4.003
30 Zinc Zn 65.41	14 Silicon Si 28.09	15 Phosphorus P 30.97	14 Silicon Si 32.07	10 Neon Ne 20.18	18 Argon Ar 39.95
48 Cadmium Cd 112.4	32 Germanium Ge 72.64	33 Arsenic As 74.92	17 Chlorine Cl 35.45	18 Argon Ar 39.95	36 Krypton Kr 83.80
80 Mercury Hg 200.59	50 Tin Sn 118.7	34 Selenium Se 78.96	35 Bromine Br 79.90	36 Krypton Kr 83.80	54 Xenon Xe 131.29
81 Thallium Tl 204.38	51 Antimony Sb 121.8	35 Bromine Br 79.90	36 Krypton Kr 83.80	54 Xenon Xe 131.29	55 Cesium Cs 132.91
82 Lead Pb 207.2	52 Tellurium Te 127.6	53 Iodine I 126.9	54 Xenon Xe 131.29	55 Cesium Cs 132.91	56 Barium Ba 137.33

開催趣旨

平成 13 年度から 5 年間にわたって、我が国の物性研究を代表する 5 つの研究所（東北大学金属材料研究所、東京大学物性研究所、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、分子科学研究所、京都大学化学研究所）を軸とした学術創成研究「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究 - 物理学と化学の真の融合を目指して -」（代表者：茅 幸二）が行われました。このプロジェクトは、『コラボラトリー』という、従来とは異なる研究システムを手段として、物性物理学と物性化学が境界領域としてもつ、多様な電子相関係の物質科学研究を行い、物質科学基礎研究の新しいパラダイムを構築することを目指して行われました。その結果、多くの世界的な成果を得ることができただけでなく、これまでにない新しい研究領域の芽を見つけることができ、将来の物質科学の確かな方向性を探り当てることができております。

本シンポジウムは、この学術創成研究を終了するにあたり、得られた成果を広く社会に公開するとともに、物理・化学の研究者が描いている将来の物質科学の夢を聞いていただくことを目的としております。これにより、私どもの研究活動へのご理解および科学技術研究へのご支援を賜る機会になればと念じるものです。

なお、講演内容は後日、書籍として出版する予定です。

学術創成研究

「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究
物理学と化学の真の融合を目指して」

研究代表者 茅 幸二

第1日目 11月3日(金)

オープニングセッション 座長:遠藤 康夫(東北大学名誉教授 / 国際高等研究所)		7
---	--	---

11:00 ~ 11:30	開会挨拶 総論 物質科学の未来像 なぜナノサイエンスを研究するのか 理化学研究所中央研究所 茅 幸二	8
11:30 ~ 12:00	周期表は未来物質への出発点 理化学研究所フロンティア研究システム 玉尾 皓平	10
12:00 ~ 12:30	原子・分子の集合体としての物質 東京理科大学理学部 福山 秀敏	12
12:30 ~ 12:40	質疑応答	
12:40 ~ 13:40	休憩	

招待講演 1 座長:高野 幹夫(京都大学化学研究所)		15
-----------------------------------	--	----

13:40 ~ 14:15	室温超伝導をめざして 青山学院大学理工学部 秋光 純	16
14:15 ~ 14:20	質疑応答	

セッション 「物質:電子のマスゲームの舞台-観る、知る、利用する」 座長:福山 秀敏(東京理科大学理学部)		19
--	--	----

14:20 ~ 14:40	個性を主張する電子 東北大学金属材料研究所 前川 禎通	20
14:40 ~ 15:00	せめぎ合う電子が示す機能 遷移金属酸化物を中心に 東京大学物性研究所 上田 寛	22
15:00 ~ 15:20	超伝導となる有機結晶 東京大学物性研究所 森 初果	24
15:20 ~ 15:40	物質の中の電子を直接見るには? 電子状態解析の極限に迫る 東京大学物性研究所 辛 埴	26
15:40 ~ 16:00	物質構造の謎 放射光が照らす隠れた秩序 東北大学大学院理学研究科 村上 洋一	28
16:00 ~ 16:20	中性子でみる物質中の揺らいだ縞模様 東北大学金属材料研究所 山田 和芳	30
16:20 ~ 16:35	質疑応答	
16:35 ~ 16:50	休憩	

招待講演 3		座長：松本 吉泰(自然科学研究機構分子科学研究所)	59
14:30 ~ 15:05	単一分子の分光	東京大学大学院新領域創成科学研究科 / 理化学研究所 川合 真紀	60
15:05 ~ 15:10	質疑応答		
セッション 「ナノテクと未来物質」		座長：茅 幸二(理化学研究所中央研究所)	63
15:10 ~ 15:30	単一分子の化学反応を観る	東京大学物性研究所 吉信 淳	64
15:30 ~ 15:50	針先で見るナノの世界	東京大学物性研究所 長谷川 幸雄	66
15:50 ~ 16:10	分子でトランジスターをつくる	大阪大学大学院基礎工学研究科 多田 博一	68
16:10 ~ 16:30	スマートなじゅうたん爆撃 コンピナトリアル物質開発	東北大学金属材料研究所 川崎 雅司	70
16:30 ~ 16:45	質疑応答		
16:45 ~ 16:55	閉会挨拶	東京理科大学理学部 福山 秀敏	

オープニング セッション

座長：遠藤 康夫

物質科学の未来像 なぜナノサイエンスを研究するのか

茅 幸二

理化学研究所中央研究所

周期表は未来物質への出発点

玉尾 皓平

理化学研究所フロンティア研究システム

原子・分子の集合体としての物質

福山 秀敏

東京理科大学理学部



遠藤 康夫(えんどう やすお)

東北大学名誉教授 / 国際高等研究所・フェロー

1963年京都大学理学部化学科卒業。1965年京都大学大学院工学研究科博士課程中退。1965年東京大学物性研究所助手、1970年東北大学理学部物理第2学科助教授を経て、教授。1999年東北大学金属材料研究所教授。2003年東北大学定年退官。

専門は物性物理学。特に中性子散乱研究。

アメリカ物理学会フェロー、日本中性子科学会会長。

物質科学の未来像 なぜナノサイエンスを研究するのか

かや こうじ

理化学研究所中央研究所 茅 幸二



独立行政法人理化学研究所中央研究所・所長。理学博士。
1961年東京大学理学部化学科卒業。1966年東京大学大学院理学研究科博士課程修了。理化学研究所研究員、東北大学理学部化学科助教授、慶應義塾大学理工学部教授、分子科学研究所所長を経て、2004年より現職。
専門はクラスター化学。
1990年日本化学会学術賞、2001年日本化学会賞受賞。2005年文化功労者顕彰。

1. はじめに

わが国の科学技術基本計画の第2期から、ナノテクノロジーが重要研究分野として認知され、生命科学、情報科学および環境エネルギー科学と並んで、活発な研究振興対策が講じられている。ナノテク技術による化粧品さらには衣料が商品として登場しており、「ナノテク」という語句は、広く周知されているのが現状である。本講演では、「ナノメートルサイズの物質科学」という立場から、ナノテクノロジーあるいはナノサイエンスの意義を概説する。

2. ナノサイエンスの起こり

ナノメートルとは10億分の1メートルである。1メートルの10の9乗分の1といってもまったく実感がない。東京 長崎間が約1,000キロメートル(つまり $10^6\text{m} = 10^9\text{mm}$)であり、東京 長崎間を1メートルとすると、実際の1ミリメートルの長さが10億分の1に対応することになる。もっと実感的なのは、図1にあるが、あめ玉の10億倍が地球であり、地球を1メートルにしたとき、あめ玉がいかに小さくなるかを想像すると、ナノの世界の極微さが想像できる。

このような極微の世界で活躍するのが原子や分子で、原子の大きさは0.1 ~ 0.3ナノメートル程度である。原子が結合して構成される分子は、サブナノメートルから大きな高分子あるいはタンパクでは10ナノメートルに及ぶ広い範囲に存在している。物質の基本単位が原子・分子であることから、原子・分子を集めて目に見えるサイズにいたる途中で、どのように物質としての機能(伝導性、磁性、触媒など)を発揮するようになるかが研究されているが、原子分子が集積する初期過程であるナノメートルサイズがもっとも重要であることが認識され、このためナノメートルサイズの物質研究、つまりナノテクノロジー、ナノサイエンス研究が隆盛を極めるようになってきた。

この問題を最初に提唱したのは、米国のFeynman博士およびわが国の久保五先生である。Feynmanは、1959年の米国物理学会年会で7個の金属原子でトランジスターを作る夢を語り、ピン先ぐらいの大きさに大英百科事典(全部で24冊)を収納することが可能となることを予測した。1962年に久保先生は、バルクの物質を細分化してナノメートルサイズにした場合に起こる物質機能(磁

性など)の変化を量子効果として予測され、後年「久保効果」として知られるナノサイエンスの基礎理論を提唱された。それ以降、物理分野でナノサイズの特異な構造、物性を探索する多くの研究がなされたが、サブナノメートルサイズである分子を研究していた化学分野がこの分野に興味を持ち、物理学者と共同して、ナノサイエンスあるいはナノテクノロジー研究を本格的にはじめたのは1980年代になってからである。

3. ナノ物質科学、サブナノサイズ領域

1980年代になると、固体物理だけではなく、原子核物理そして化学分野がナノメートルサイズの科学に没頭した。Niels-Bohr 研究所などでは、原子核内の素粒子数が高々100個であるのに対し、原子を積み上げたクラスターでは、限りなく大きなサイズの原子集団の安定性を研究できることに着目して、原子核内での素粒子数(電子、中性子など)によってきまる安定性つまり魔法数の研究を原子クラスターに当てはめる試みをした。この研究は世界的な広がりの中からさまざまな成果を得たが、特にMartinによってなされたナトリウムクラスターの研究では、サイズの小さな領域での魔法数がナトリウムの価電子の総数で決まった周期性を持つこと、さらに大きくなると原子のパッキングによって、表面エネルギーを最小にする原子の殻による安定性による周期構造があることが発見された。生命体においてタンパク、細胞、組織といった階層構造が知られているが、ナノサイズの物質の集積に階層構造が発見されたこの研究は、その後のナノ物質研究に大きな波及効果をおよぼした。

本講演者のグループは、サブナノからナノメートル程度の金属ナノ粒子が上記のような電子数と原子数両面から魔法数の要請を充たす例を研究したが、本講演ではその例について説明する。



地球を10億分の1サイズにすると、あめ玉くらいになる!

図1 あめ玉と地球

1980年代に発見されたもっとも興味あるナノ物質は、C60を代表とするフラレン、およびわが国の飯島博士によってみいだされたナノチューブである。この両物質は世界的に広く研究がおこなわれ、特にわが国で企業が量産体制をとり、ナノ物質が材料科学の主役になる日が間近いことを予想させる。

しかし、材料として本当に利用するためには、安価に構造の確定したフラレン、ナノチューブを大量に合成しなくてはならない。その主役は化学合成、しかも不斉合成であり、高機能触媒が求められている。

4. やや大きなナノ物質科学

第一次大戦時の世界では、人口増加に伴う食物生産が天然肥料に頼っていたため大きな問題であったが、空気中の窒素固定によりアンモニア合成を可能とする人口触媒(フリッツ・ハーバー法)がこの問題を解決したことは化学の役割を示した画期的事例である。しかし、フリッツ・ハーバー法で用いる触媒をもってしても、天然の根粒菌がもつ窒素固定触媒(これは室温で効率よく反応を起こす)には、はるかに及ばない。根粒菌に存在するニトロゲナーゼと呼ばれる生体触媒は、鉄とモリブデンから構成されるナノクラスターが、巨大なタンパクに保護され、分子認識しつつ選択的触媒作用をする。このような生体触媒が合成可能となるための問題点は、タンパクなど一見無秩序にみえる巨大なナノ集積を自己組織化を利用し作り出すことが求められる。本講演では、生命科学と物質科学が共同して開拓すべき新しいナノ物質科学の夢を議論する。

周期表は未来物質への出発点

たまお こうへい

理化学研究所フロンティア研究システム 玉尾 皓平



独立行政法人理化学研究所フロンティア研究システム長。工学博士。
1965年京都大学工学部合成化学科卒業。京都大学大学院工学研究科合成化学専攻博士課程修了。京都大学工学部合成化学科助手、助教授、京都大学化学研究所教授を経て、2005年より現職。2000～01年京都大学化学研究所長。
専門は有機合成化学、有機元素化学。
1977年日本化学会進歩賞、1999年日本化学会賞、2002年アメリカ化学会 F. S. キッピング賞、2003年朝日賞受賞。2004年紫綬褒章受章。
共著に『大学院講義 有機化学』(東京化学同人、1998年、1999年)、編著に『有機金属反応剤ハンドブック』(化学同人、2003年)などがある。

1. 科学者達はいつも「未来物質」を追い求めてきた

科学研究は自然に学び真実を探求し、自然を超える新しいモノを生み出し人類社会に貢献しようとする営みである。私たちの身の回りのものはほとんど全て人の手の加えられたものばかりである。先達が「未来物質」として追い求め、英知によって生み出された物質群で今の私たちの生活が豊かになっている。現在も科学者たちは「未来物質」を求めてたゆまぬ努力を続けている。物質の根源は元素であり、科学者の思考の原点には周期表がある。周期表は常に未来物質への出発点なのである。

2. 「自然も暮らしもすべて元素記号で書かれている」

これは、筆者らが中心となって企画協力・製作し、文部科学省から2005年3月発行された「一家に1枚周期表」に記したキャッチフレーズである。かつて数学者ガリレイが「自然という書物が数学という文字で書かれている」と表現したのにならって、元素の特性を基に自然を理解し、また新しい物質を創り出してきた化学者から発したメッセージである。講演ではまず、「一家に1枚周期

表」と科学誌「ニュートン」(2006年10月号)の

周期表に関する特別企画「周期表の決定版：全111元素を徹底紹介」(監修：玉尾皓平、桜井弘、福山秀敏)などを基に、周期表の成り立ちや楽しみ方を紹介する。

3. 周期表に見る、わが国の科学技術の強さ

現在既に活躍している先端科学物質にはわが国の研究者たちによって発明発見された「未来物質」も少なくない。そのいくつかを「一家に1枚周期表」の中から、それぞれに用いられている主要元素とともに紹介する。113番元素は先端科学物質ではないが、わが国で初めて合成された新元素なので共に挙げておく。講演では、これらを中心に、元素の特性に着目した物質創製への取り組みの一端を、化学と物理学との融合の重要性と共に紹介する。



Ti

酸化チタンは光触媒、環境触媒
軽量で硬く腐りにくい金属
エチレン、プロピレンの重合触媒
BaTiO₃は優れたコンデンサー材料

チタン 47.87
22 Titanium

チタン（光触媒）



Ga

青色発光ダイオード (GaN)
GaAs半導体 (スーパーコン
ピュータから携帯電話まで)
放射性同位体は医療診断剤

ガリウム 69.72
31 Gallium

ガリウム
（青色発光ダイオード）



Ru

水素化触媒、炭素骨格変換触媒
王水にも溶けない金属
電子回路接点、抵抗器、ペン先
食塩水電解用の電極 (塩素の製造)

ルテニウム 101.1
44 Ruthenium

ルテニウム
（不斉水素化触媒）



Te

DVD-RAMディスク (Ge-Sb-
Te) レーザーで融けて一瞬に
アモルファス化 (非晶質化)
赤外線検出材料 (Sn-Pb-Te)

テルル 127.8
52 Tellurium

テルル
（DVD-RAMディスク）



Nd

最強力ネオジウム磁石Nd-Fe-B (ス
ピーカー、ワイパー、ドアロック)
Nd系YAGレーザー (レーザーメス)
紫色ガラス (サングラスなど)


ネオジウム 144.2
60 Neodymium

ネオジウム（最強力磁石）

2004年7月23日、日本の理
化学研究所で発見された新
元素。

半減期0.0003秒

113 元素 (278)



1 1 3 番元素

図1 わが国の研究者の成果の代表例

- (1) 22Tiの光触媒(本多健一、藤嶋昭)
- (2) 31Gaの青色発光ダイオード(赤崎勇、中村修二)
- (3) 44Ruの不斉水素化触媒(野依良治)
- (4) 52TeのDVDディスク(松下電産:高尾正敏)
- (5) 60Ndネオジウム・鉄・ホウ素磁石(住友特殊金属:佐川真人)
- (6) 113番元素の発見(理化学研究所:森田浩介)

原子・分子の集合体としての物質

ふくやま ひでとし

東京理科大学理学部 福山 秀敏



東京理科大学理学部応用物理学科・教授。理学博士。

1965年東京大学理学部物理学科卒業。1970年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。東北大学理学部・東京大学物性研究所助教授、東京大学物性研究所・東京大学理学部・東北大学金属材料研究所教授を経て、2006年より現職。1999～2003年東京大学物性研究所長、2002～05年国際純粋・応用物理学連合(IUPAP)Vice President。

専門は「物性理論」。

1985年アメリカ物理学会フェロー。

1987年日本IBM科学賞、1998年超伝導科学技術賞受賞。2003年紫綬褒章受章。

著書に『物質科学への招待』、『岩波講座 - 物理の世界』(岩波書店、2003年)、大学院物性物理2『超伝導』(講談社サイエンティフィック、1997年)がある。

1. はじめに：物質は原子の凝縮体

われわれの周囲にある物質はすべて周期表に記載されている原子、場合によっては原子少数個の集団である分子、によって構成されている。このように物質には原子がぎっしり詰まっているので、「凝縮系 condensed matter」とも呼ばれる。原子の大きさはおおよそ 1Å (10^{-8}cm)であり、従って一辺 1cm の物質には各方向ほぼ 10^8 個の原子が並んでいることになる。仮に原子を直径 5cm 程度のテニスボールの大きさだとすると物質の 1cm はテニスボールが $5,000\text{km}$ 並んだ状況に相当し、数個の原子集団や分子とは明らかに異なる。物質の性質(「物性」)はこのような想像を絶する数の原子凝縮系が持つ特質なのである。「物性研究」は高度に発展し、原子の種類とその空間配置に基づき物性を理解することは可能であるし、更には望ましい物性を持つ物質の設計について議論する場合さえある。なぜこのような理解が可能になったのであろうか？これを再認識することは物質のもつ可能性を更に追求する際の出発点である。

2. 物性の理解の基本

物性は元来原子に束縛されていた電子が原子間の「量子トンネル効果」によって物質中を跳び移ることによって出現するものであり、従って原子を基礎に物性を理解することは「1を知って 10^{23} を知る」ことである。孤立した原子における電子の状態「原子軌道」については既によく知られていて学問上の「不思議さ」は殆どないが、電子が異なる原子間を運動すると全く異なる様相を呈する。まさに“More is different”なのである¹⁾。このミクロとマクロの世界を結び付けるのが「バンド理論」である。これは、原子がきちんと空間的に整列している(「完全結晶」)という仮定の下に、一個の原子の離散的な状態に関する情報をもとに物質中の電子が持つ状態全体を規定する。「バンド構造」1枚の図の中に結晶全体の情報が描かれているのである(実際バンド構造を描く際の横軸、波数、は厳密には離散的であり原子の個数だけあるが、これだけの数の点が第1ブリリュアン域に閉じ込められているので連続変数とみな

してよく、「積分変数」となる)。現実の系は決して「完全結晶」ではないが、結晶の不完全性を考慮する際にもバンド構造は議論の出発点となる。この「1枚の図」が、他の学問分野では考えられない「1から 10^{23} への着実な飛躍」を可能にしている。

3. 金属と絶縁体

物質が示すさまざまな性質の中で、電流が流れる金属とそうでない絶縁体の違いほど顕著なコントラストはない。このような違いの起源は明快に理解されている²⁾。絶縁体は以下のように分類される。()量子力学の基本原則であるパウリ原理に基づくバンド絶縁体、()同じ原子軌道上での強い電子間クーロン斥力に起因するモット絶縁体、()異なる原子間の強いクーロン斥力による電荷秩序、()乱れによるアンダーソン局在(相互作用が弱い場合に生ずる密度波に伴う絶縁体は()に含まれる)、()を除き他の絶縁体状態では通常軌道あたりの電子スピンの期待値が残るためさまざまな「磁性」状態が生まれる。

4. 絶縁体へのキャリアドーピング

絶縁体は理解しやすいが、同時に可能性が限られる。このような絶縁体にキャリア(電子ないしは正孔(これは単に絶縁体状態より電子の数が減った状況に対する名称))が導入されるともとの絶縁体状態の特性を反映し多様な金属的状态が生まれる。特に上記()に対するキャリアドーピングは歴史的に重要な役割を果たしてきている。()においては不純物ないしは電界による半導体状態の実現(シリコン、ポリアセチレン、ダイヤモンド(超伝導))、()では、高温超伝導(銅酸化物)、巨大磁気抵抗(マンガン酸化物)。

5. 分子性金属

分子を構成要素とする結晶、分子性結晶、に関する研究は、1970年前後から「金属」の実現に向け活発に展開されるようになった。その方法は2種類の分子、A、B、をたくみに結晶中に配置させることにより分子間に電子の移動「電荷移動」を引き起こし、金属状態を実現しようというものである。これは4で見た半導体状態の実現と考え方の上では同じであるが「電荷移動」において導入されるキャリアー数は一般にはるかに多い。当初、ABについて A_2B という分子比を持つ結晶が実現し、今では数多くの分子性超伝導体さえが合成されている。さらに2002年にわが国で単一分子種金属が実現された³⁾。

6. ミクロとマクロのはざま：表面・界面・電極

物質が応用上役に立つ「材料」へと変身する際に、ほとんどの場合、異種の物質同士が接触する。異種の物質の境界、「界面」、は原子の軌道状態というミクロ世界と物質全体というマクロ世界が向き合う。「界面」は応用上の鍵を握ると同時に基礎科学の観点からも化学反応をはじめ挑戦的なテーマの宝庫である。とりわけ、分子と金属、というように全く異なるタイプの物質がどのように相手を認識するかは「電極問題」の本質であり、その理解は夢の「分子デバイス」の実現の鍵を握る。

7. 結晶から分子性非周期系へ：生体関連物質

「電極問題」においてはバンド理論で仮定されているマクロスケールでの原子の周期的な空間配置はなく、非周期系における「局所構造」とそこでの「電子状態」の理解がテーマとなる。しかし、「物性」に関する考察は可能であり、実際今までに研究されてきている。「物性論」においては

小さな系「ナノの世界」を考えることには何の原理的な問題がないからである。DNA や蛋白質のような生体関連物質はまさにそのような状況下にある分子凝縮系の一形態である。たとえば、ヘム蛋白質の中核にはFe原子がありそれは環状分子で囲まれ、さらにそれはアミノ酸の1次元的ネットワーク(アミノ酸同士は電子的に結合しており「非周期的1次元電子系」を作っている)に繋がっている。従って局所構造についての正確な実験情報さえあれば「物性論的研究」が可能であり実際そのような研究が開始されようとしている。これからの大きな発展が期待される⁴⁾。

参考文献

- 1) P. W. Anderson, *Science* **177**(1972)393, 解説として
金森順次郎「固体 - 構造と物性」(現代物理学叢書、
岩波書店(1994))まえがき
- 2) 福山秀敏「物質科学への招待」(「物理の世界」岩波書店(2003))
- 3) A. Kobayashi et al., *J. Mater. Chem.* **11**(2002)2078.
- 4) H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn* **75**(2006)051001.

招待講演 1

座長：高野 幹夫

室温超伝導をめざして

秋光 純

青山学院大学理工学部



高野 幹夫(たかの みきお)

京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター・教授。
理学博士。

1966年京都大学理学部化学科卒業。1972年京都大学大学院理学研究科博士課程単位修得退学。甲南大学理学部助手、講師、助教授、京都大学化学研究所助教授、教授を経て、1993年より現職。専門は固体化学。特に機能性酸化物。現在は磁性・電気伝導性・光物性に興味をもつ。

1997年(社)未踏科学技術協会新超電導材料研究会第一回超伝導科学技術賞、2005年第8回「ロレアル色の科学と芸術賞」金賞(ロレアルアーツアンドサイエンスファンデーション)などを受賞。

共著に『BISMUTH-BASED HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS』(Marcel Dekker、1996年)などがある。

室温超伝導をめざして

あきみつ じゅん

青山学院大学理工学部 秋光 純



青山学院大学理工学部・教授 / 先端技術研究開発センター・所長

1970年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。同年東京大学物性研究所中性子回折部門助手、1976年青山学院大学理工学部物理学科助教授を経て、1982年同教授(その間MIT、ブルックヘブン国立研究所客員研究員)。1999年先端技術研究開発センター所長。


1997年超伝導科学技術賞、1998年日本物理学会論文賞、仁科記念賞、2002年朝日賞、増本量賞、超伝導科学技術賞(再)、日本応用磁気学会業績賞、2003年 Bernd T. Matthias Prize 受賞。2001年紫綬褒章受章。

1. 超伝導とは

本講演の全体のタイトルは、「物理と化学が生み出す未来物質」と題され、このような物理と化学を含む広大な分野の中で、筆者が研究しているのが「超伝導」という分野です。「超伝導」は「超電導」とも書き大変奇妙な性質を持っています。たとえば、超伝導体の中では電気抵抗は全く生じません。実際超伝導体に電気を流すと、電気抵抗がないために電流が減衰せず、永久に電流は流れ続け、恐らく地球が滅びるまで流れ続けるだろうといわれています。実は、電流の源は物質中に存在する電子であり、この電子は不純物や原子の振動で散乱されて、これが電気抵抗の原因となります。どんな物質でも微量の不純物は必ず存在するので、電気抵抗が全くないというのは、大変不思議なことです。超伝導はその他にも大変面白い性質があります。例えば、超伝導体は磁場を中に入れないため、超伝導体を磁場の中に入ると反撥して浮きます。これを発見者の名にちなんで「マイスナー効果」といいます。さらに超伝導には、電圧をかけなくとも電流が流れるという大変奇妙な性質があります(ジョセフソン効果)。

これらの性質は応用の点からも大変重要で、例えば、最初の電気抵抗 = 0 の性質は磁石や送電線に使えます。実際これは「超伝導磁石」として実用化されています。その他に例えば線路を浮いた状態で走る「リニアモーターカー」は超伝導を応用していることは良く知られていることです。また、3番目にあげた「ジョセフソン効果」は将来のコンピュータ素子として注目されています。このように超伝導には面白い性質がたくさんあり、その応用も枚挙にいとまがありません。まさに、21世紀は超伝導の世紀と呼んでよいでしょう。

2. 超伝導探索の歴史

新超伝導体の開発は、1911年のオランダ、ライデン大学のカマリンオンネス(Kamerlingh Onnes)による水銀(Hg, $T_c = 4.2\text{K}$)の発見から始まりました。現在では、約2,000種にも及ぶ超伝導体が発見されていますが、 図1はその中でも主な超伝導体に絞り、超伝導転移温度の年代ごとの推移を表しています。年代を追って見ていきますと、まず水銀(Hg)から始まった単体元素の超伝導体ですが、冷却技術の発達とともに次々と

発見され、1930年ごろにはニオブ(Nb)の9.2Kにまで達しました。

1930年を過ぎた頃からは、合金や金属間化合物の超伝導体が登場し T_c の記録を更新しました。B1型と名付けられた構造を持つ超伝導物質群では、1940年ごろ発見されたNbNが17.3Kという高い T_c を記録しています。そして、B1型物質群の T_c がほぼ頭打ちになった1950年代に入ると、今度はA15型という構造をもつ超伝導物質群が登場し、20Kに迫る超伝導体 Nb₃Sn が発見されたことから、超伝導探索の主流はこのA15型物質群へと移り変わり、1970年代半ばには Nb₃Ge という薄膜でのみ生成される物質で $T_c = 23.3$ K にまで達しました。これからしばらくの間、 T_c は更新されなかったことから、理論的にも T_c の限界説がささやかれ出しました。これを「BCSの壁」といいます(BCSとはバーディーン(Bardeen)、クーパー(Cooper)、シュリーファー(Schrieffer)の頭文字をとったもので、超伝導の機構を説明する理論です。この理論にもとづき、 T_c の値を見積もったところ、30Kが T_c の上限に近いだろうというのが「BCSの壁」です)。

ところが、1986年、J. G. BednorzとK. A. Müllerによって発見された La_{2-x}Ba_xCuO₄ は、当時の最高記録であった Nb₃Ge の T_c の2倍近くある $T_c \sim 40$ K 級の超伝導を示すことがわかりました。この発見に続き、 T_c の最高記録は飛躍的に上昇し、そのわずか1年後には窒素の液化温度77Kを越える超伝導体 YBa₂Cu₃O₇ が発見され、その2年後には Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ や Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ などの100Kを越える超伝導体の発見に至りました。図2に La_{2-x}Ba_xCuO₄ 及び YBa₂Cu₃O₇ の結晶構造を示します。その後の精力的な研究によって、現在では Hg₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ の圧力下でしめす164Kが最高 T_c の記録となっています。これら銅

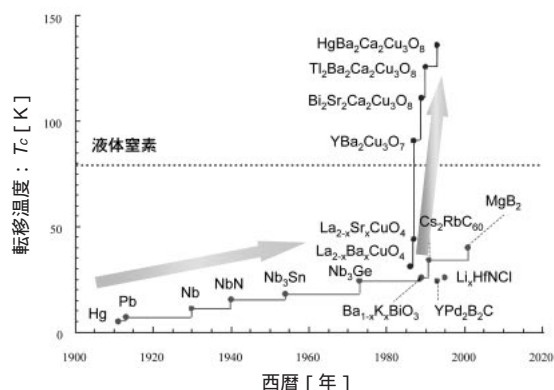


図1 超伝導転移温度の推移

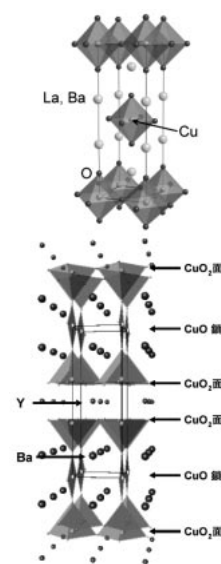


図2 (上)La_{2-x}Ba_xCuO₄
(下)YBa₂Cu₃O₇ の結晶構造図

酸化物超伝導体の発見までの T_c の更新が1K/3年であったのに比べ、銅酸化物超伝導体の登場により、一気にその記録を破っていったことをみると、いかにその発見が衝撃的なものであったかわかります。

当時、大学、研究機関や企業までも巻き込んだ“銅酸化物超伝導体フィーバー”の裏側で、銅を含まない酸化物や金属間化合物などでも比較的高い T_c を持つユニークな超伝導体が発見されています。1988年には銅酸化物と同じペロブスカイト構造を取る酸化物の Ba_{1-x}K_xBiO₃ が30Kで超伝導を示す物質として発見されました。現在でも

銅酸化物を除いた酸化物超伝導体の中では、最高の T_c を持っています。この物質では、電荷密度波が超伝導と密接に関連しているのではないかとされています。1990年に入ると、まずは60個のCがサッカーボール型に結合したフラレーン： C_{60} が注目を集めました。通常のイオンと比較して非常に大きい塊である C_{60} は、金属イオンで最もイオン半径の大きいアルカリ金属類と A_3C_{60} という化合物をとることにより、最高で $T_c = 33K$ ($RbCs_2C_{60}$) の超伝導を示すことが発見されました。このフラレーンに続き、1994年には硼炭化物における層状構造を持つ新物質 YNi_2B_2C ($T_c = 15.4K$) や、1998年の Li_xHfNCI ($T_c = 25.5K$) など、それまで金属間化合物で最高の T_c であった Nb_3Sn の $23.3K$ に匹敵する T_c を有した超伝導体が次々に発見されました。これらの T_c は、「BCSの壁」に既に到達していると、一般に信じられており、金属間化合物の T_c はほぼ頭打ちであろうと考えられていました。

そして、21世紀に入り我々の研究グループによって MgB_2 が金属間化合物でそれまで最高の T_c を持っていた Nb_3Sn の T_c を約2倍近く更新する $39K$ という高い T_c を持つ物質として発見されました(図3に MgB_2 の結晶構造を示します)。このような単純な化合物が思いも寄らない高い T_c を示し、しかも試薬として販売されていたことから、原料等の類似物質の再評価が盛んになり、大きな話題を呼びました。現在のところ、 MgB_2 は金属間化合物では最も高い T_c を持っています。

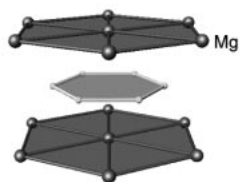


図3 MgB_2 の結晶構造

3. 超伝導探索のこれから

室温超伝導をめざして

これまでの超伝導探索を振り返ると、その時代その時代にそった物質探索指針が存在していたことに気が付きます。もちろん、それを見つけ出せるかどうか非常に苦しい作業(苦闘の歴史)になるのですが。

超伝導がより社会の役に立つためには、なるべく高い温度で超伝導になる物質を探したい。さらに室温で超伝導を示す物質があれば、物理学にとっても大きな進歩であることは間違いありません。このように高い温度で(出来れば室温で)超伝導になる物質を見つけるのが筆者の研究テーマであり、また夢でもあります。

この分野は競争が激しく、勝ったり、負けたり、の厳しい世界ですが、それなりにやりがいのある分野でもあります。これら超伝導発見の競争の興味深い例を挙げて述べてみたいと思います。

セッション

物質：電子のマスゲームの舞台 観る、知る、利用する

座長：福山 秀敏

個性を主張する電子

前川 禎通

東北大学金属材料研究所

せめぎ合う電子が示す機能 遷移金属酸化物を中心に

上田 寛

東京大学物性研究所

超伝導となる有機結晶

森 初果

東京大学物性研究所

物質の中の電子を直接見るには？ 電子状態解析の極限に迫る

辛 埴

東京大学物性研究所

物質構造の謎 放射光が照らす隠れた秩序

村上 洋一

東北大学大学院理学研究科

中性子でみる物質中の揺らいだ縞模様

山田 和芳

東北大学金属材料研究所

個性を主張する電子

まえかわ さだみち

東北大学金属材料研究所 前川 禎通



東北大学金属材料研究所・教授。理学博士。
1971年大阪大学理学研究科修士課程修了。東北大学金属材料研究所助教授、
名古屋大学工学部教授を経て、1997年より現職。
専門は物性理論。
2001年フンボルト賞、2003年日本応用磁気学会賞などを受賞。
著書に「Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures」(Taylor & Francis, UK, 2002年)、「Physics of Transition Metal Oxides」(Springer, Germany, 2004年)、「Concepts in Spin Electronics」(Oxford, UK, 2006年)などがある。

私たちは物質中の電子の様々な性質を利用しています。また、電子の振る舞いにより物性を区別しています。電気を良く通すものが金属、電気を通さないものが絶縁体、そしてその中間が半導体です。また電気を抵抗なしにいくらでも流し得るものを超伝導体と呼んでいます。しかし、このような私たちの常識は怪しくなってきました。約20年前に電気を通さない物質の代表格であったセラミックス(酸化物)で、それまでの常識では考えられないような高い温度で超伝導を示すことが発見されました。このいわゆる高温超伝導体の出現を皮切りとして、常識破りの物質を探索する研究が活発に行われています。その代表格が遷移金属酸化物です。

しかし、遷移金属酸化物は決して特種な物質ではありません。私たちの周りですでにいろんな形で利用されています。家庭の冷蔵庫にはマグネットでいろんなメモが付けられています。このマグネットは鉄の酸化物です。白色顔料(おしろい)はルチルと呼ぶチタンの酸化物です。これらは高温超伝導を示す銅酸化物と同じ遷移金属酸化物の仲間です。超巨大磁気抵抗効果と呼ばれる次世

代の磁気センサーの材料として研究されているマンガン酸化物も、ゴミ処理場で熱を電気に変える材料として有望視されているコバルト酸化物も全て同じ仲間です。

ここでは、遷移金属酸化物がなぜ常識破りの性質を示すか、ということをお話しします。結論を先にいってしまえば、電子が遷移金属酸化物の中では様々な個性を主張するということです。素粒子の一つであるはずの電子がなぜ個性を発揮するのでしょうか。

半導体エレクトロニクスの基礎を担っている物質はシリコンです。ただし、純粋なシリコンには電気的な性質を与える電子は存在しません。これをバンド絶縁体と呼びます。そこに導入された少数のキャリア(電子や正孔)が様々な電気的な特性を担います。一方、遷移金属酸化物の基にある状態をモット絶縁体と呼びます。モット絶縁体には非常に多くの電子が存在しますが、お互いに強く相互作用し合って動けなくなっている状態です。いうなれば、満員電車のような状態です。

満員電車では、少し隙間ができると、その隙間を利用して多くの人がたがいつせいに動き出しま

す。遷移金属酸化物は正にこのような状態であるといえます。満員電車での人々の動きは、どのような隙間ができるかによります。同様に遷移金属酸化物でも隙間の特性が電子の性質として跳ね返ってくるのです。

電子は基本電荷とスピンと呼ぶ磁気の基本単位を持っています。そのため、満員電車の状態にあるモット絶縁体では電子は動けなくても、スピンの方向を変えることができます。すなわち、電子は自身のN極とS極を動かすことにより個性を主張するわけです。これが、物質の磁気的な性質です。

また、モット絶縁体では電子がお互い同士せめぎ合って動けないわけですが、それでもできるだけ空間を見つけて広がろうとしています。そのため、電子(3d電子と呼びます)の電荷分布が周りのイオンの影響を受けて様々な形を取ります。この電子の電荷分布を軌道と呼びます。図1は6個の酸素イオンに取り囲まれた3d電子の軌道を示しています。この e_g と名付けた軌道では酸素イオンの方向に電子が広がっています。一方、 t_{2g} と呼ぶ三つの軌道は酸素イオンを避ける状態になっています。多くの遷移金属酸化物では電子はこのように酸素イオンの籠の中に閉じ込められ、軌道も使って個性を主張しているのです。

図2に示すように、軌道がお互いに相互作用し、集団で運動する場合があります。これを軌道波(英語ではオービトン)と呼びます。このような集団運動も物質の性質に跳ね返ってきます。

群集が個々の人間とは全く違った行動を取ることは良く知られています。電子も集団で行動する時には様々な常識破りの現象が見られます。また、それを逆手にとって、新奇な性質を引き出そうとする研究が行われています。ナノテクノロジーにより半導体デバイスが小さくなり、メモ

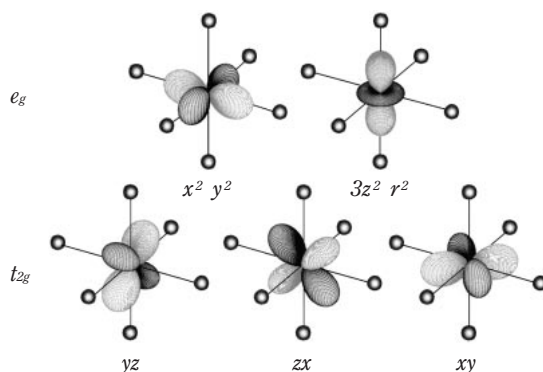


図1 3d軌道。上の二つを e_g 軌道、下の三つを t_{2g} と呼ぶ

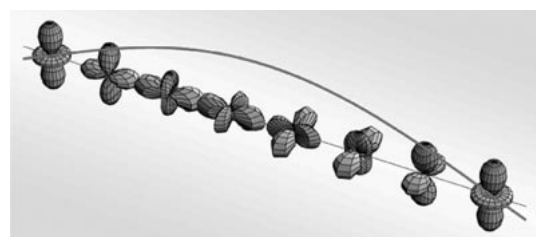


図2 軌道の集団運動(オービトン)

リーやスイッチ操作に関与する電子の数がどんどん少なくなってきています。その結果、さまざまな量子効果や量子揺ぎが生じ、デバイスとしての状態を示さなくなる心配が身近なものになりつつあります。このような問題を解消する一つの方向は多くの電子のいるモット絶縁体で電子集団の性質を利用することです。電子の集団運動の制御がナノテクノロジーの一つの方向であるといえます。

せめぎ合う電子が示す機能 遷移金属酸化物を中心に

うえだ ゆたか

東京大学物性研究所 上田 寛



東京大学物性研究所・教授。理学博士。

1971年神戸大学理学部化学科卒業。1977年京都大学大学院理学研究科博士課程修了。東京大学物性研究所助教授を経て、1997年より現職。

専門は固体化学。特に無機固体物性。現在は遷移金属化合物が示す超伝導、電荷軌道整列、量子スピン現象などに関心をもつ。

共著に『超伝導体の科学と物理』(三共出版、1990年)、『高温超伝導の科学』(裳華房、1999年)、『Frontiers in Magnetic Materials』(Springer、2005年)などがある。

物質の機能は、 10^{23} 個にもおよぶ多数の電子が結晶という舞台上で演じるマスゲームである。電子は電荷を持った小さな磁石で、軌道運動しているため、電荷・軌道・スピン自由度を持つ。多くの電子がひしめき合う状態では、電子間に何らかの相互作用が働く。高温では、熱擾乱がその相互作用を上回り(エントロピー大)、無秩序な状態が安定であるが、低温では、相互作用に基づく秩序状態に落ち着く。これは気体・液体・固体という状態変化と同じである。電子がポーラス凝縮をすると超伝導となり、スピン自由度を失うと色々な磁気秩序状態に入る。電荷の自由度を失えば電荷整列が生じ、また軌道秩序を生じる場合もある。このような電子の持つ電荷・軌道・スピン自由度が多様な機能の起源として最も典型的に顔を出す系として、ペロフスカイト構造という舞台を持つマンガ酸化物がある。ペロフスカイト型マンガ酸化物 $R^{3+}Mn^{3+}O_2$ では、電子間に強い相互作用が働き、電子がMn間を飛び移れない状態(絶縁体)にある。 R^{3+} の一部を A^{2+} で置き換えると $Mn^{3+}(^3f_{2g}, ^1e_g)$ の一部が $Mn^{4+}(^3f_{2g}, ^0e_g)$ になり、

e_g バンドに正孔が生じ、それがMn間を飛び移れるようになると金属となる。このとき、 t_{2g} 軌道にある電子のスピンを揃えた方が飛び移りに有利となり、強磁性金属状態となる。一方、電荷的には、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の混合原子価状態となり、電荷整列は、 $R^{3+}_{0.5}A^{2+}_{0.5}Mn^{3+}_{0.5}Mn^{4+}_{0.5}O_3$ のとき最も優勢となる。このとき、電子(正孔)がMn間を飛び移るエネルギーとMn原子に束縛され電荷整列するエネルギーとのせめぎあいとなる。電子の飛び移りは結晶構造におけるMn原子間の角度や距離に依存し、Aサイト金属イオンの R^{3+} と A^{2+} の平均イオン半径が小さくなるとMn-O-Mn角が180度からずれて e_g 電子(正孔)の飛び移りが困難となり、電荷・軌道整列が生じて系は金属から絶縁体に転移する。図1(a)に R^{3+} (希土類金属)と A^{2+} (Ca, Sr)の色々な組み合わせの場合の MnO_2 格子と $(R^{3+}_{0.5}A^{2+}_{0.5})O$ 格子の整合度(トレランス因子)を横軸にとった電子相図を示す。トレランス因子が1に近い方では、Mn-O-Mn角が180度に近く電子が飛び移りやすいので強磁性金属相(FM)が安定となり、トレランス因子が

1より小さくなると電子がMn原子に束縛され、電荷・軌道整列相(COI)が安定となる。強磁性金属と電荷・軌道整列の相境界付近では、金属強磁性相互作用と電荷・軌道整列相互作用が拮抗して、磁場を加えスピンを揃えることにより電荷・軌道整列絶縁体相を強磁性金属相に変換でき、このとき巨大磁気抵抗効果(磁場誘起絶縁体金属転移)が観測される。巨大磁気抵抗効果は実用上の有用な機能として注目されている現象である。

ところで、 $R^{3+}_{0.5}A^{2+}_{0.5}MnO_3$ ではAサイトに電荷とサイズの異なるイオン R^{3+} と A^{2+} が無秩序に分布しているのに何故 Mn^{3+} と Mn^{4+} が規則正しく配列できるのか、という素朴な疑問が浮かぶ。また、Aサイトの無秩序さがこれら電子状態に及ぼす影響も興味深い。そこで、我々は、本プロジェクトにより無秩序さを持たない物質の開発に着手し、Aサイト金属イオンが層状に秩序配列した $RBaMn_2O_6$ の開発に成功し、その構造および電子状態を明らかにした。結果を図1(b)に電子相図

の形で示す。その特徴は、(1)非常に高い温度での電荷・軌道整列、(2)4倍周期の新しい電荷・軌道整列様式、(3)電荷・軌道整列より高温での構造相転移(軌道秩序)の存在、(4)明確な強磁性金属と電荷・軌道整列の相境界、(5)安定なA型反強磁性金属相、(6)Aサイトの無秩序さと無関係な電子相分離($LaBaMn_2O_6$)、などがあげられる。これらの特徴の因はその特異な構造(MnO_2 格子はサイズの異なる $R^{3+}O$ 格子と BaO 格子に挟まれている)に求められる。特徴(1)を利用して、世界で初めての室温での巨大磁気抵抗効果の実現にも成功した。

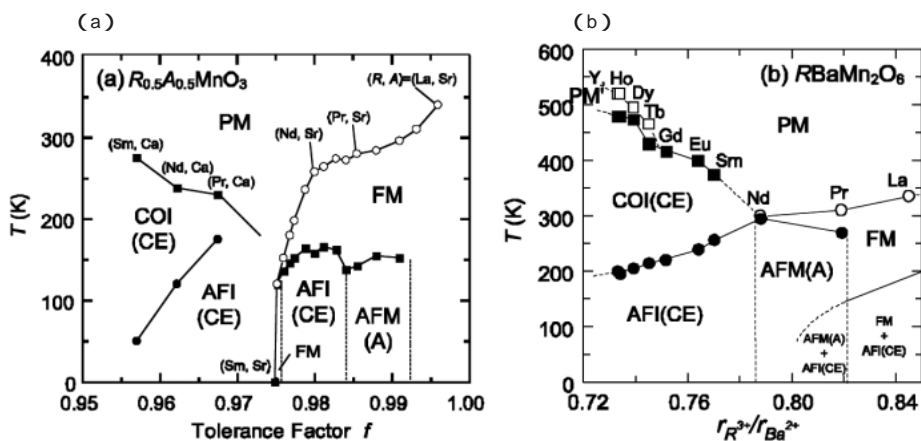


図1 電子相図(縦軸は温度): (a)Aサイト無秩序型 $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ (横軸はトレランス因子)
(b)Aサイト秩序型 $RBaMn_2O_6$ (横軸は R^{3+} と Ba^{2+} のイオン半径比)

- PM (PM') : 常磁性金属相
- FM : 強磁性金属相
- AFM (A) : Aタイプ反強磁性金属相
- COI(CE) : CE型電荷・軌道整列絶縁体相
- AFI(CE) : CE型反強磁性絶縁体相

超伝導となる有機結晶

もり はつみ

東京大学物性研究所 森 初果



東京大学物性研究所・助教授。理学博士。
1984年お茶の水女子大理学部化学科卒業。
1992年東京大学理学博士。
超電導工学研究所主管研究員を経て、2001年より現職。
専門は有機固体化学。有機ならではの機能性物質の開拓に関心をもつ。
著書に『超電導研究・開発ハンドブック』（オーム社、1991年）『超電導技術とその応用』（丸善、1996年）『第5版 実験化学講座7』（丸善、2004年）がある。

背景

有機物は元来絶縁材料として用いられ、たとえば銅線の被覆などに有機高分子ポリ塩化ビニルが利用されている。そのような有機物に電気を流すという試みは、(1)ドナー、アクセプター二成分間の電荷移動によるキャリアドープ、(2)二成分の分離積層形成による伝導パスの構築を実現することにより成功し、有機半導体、金属、超伝導体へと発展してきた。

さらに、有機伝導体は、分子が単位となる強相

関係で、伝導キャリアの運動エネルギー(W)とキャリア間のクーロン斥力(V)が競合して、後者が強いときポテンシャルエネルギーを稼ぐために1サイトおきに電荷が局在する“電荷秩序”状態が実現する。本講演では、この電荷秩序相と超伝導相の競合、2種類の電荷秩序が競合する系での有機サイリスタ直交変換効果を紹介する。

電荷秩序と超伝導状態の競合

超伝導相は、金属相と絶縁相の間に位置し、その機構は絶縁相に由来する。我々が開発した新規有機伝導体 (*meso* DMBEDT TTF)₂PF₆は、常圧90Kで絶縁化し、その絶縁相は上記の電子相関により、+0.7と+0.3の異なる電荷をもつ分子が碁盤の目のように並ぶ、チェッカーボード型電荷秩序相であることが、低温結晶構造解析から明らかとなった。この結晶に圧力を印加すると、絶縁化は抑えられて、4.0kbar下、4.3Kで超伝導転移する¹⁾。有機伝導体でも、このように電荷秩序と超伝導相が競合する系は大変珍しく、実際、電荷秩序がどのように溶けて超伝導になるのかは、まだ明らかではない。このサンプルは、比

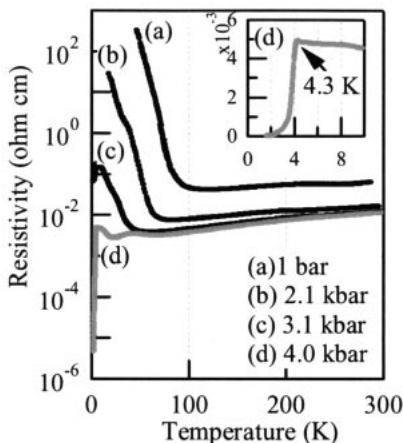


図1 チェッカーボード型電荷秩序と競合する新規有機超伝導体 (*meso* DMBEDT TTF)₂PF₆の加圧下超伝導転移

較的低圧下で超伝導転移するので、両相の競合を調べるのには最適である。

有機サイリスタの開発

近年、有機EL、有機トランジスタが精力的に研究されているが、それらに加え、最近我々は、新しい有機エレクトロニクス材料としての可能性を秘めた、“有機サイリスタ”を見出した²⁾。図2に示す有機単結晶 (BEDT TTF)₂CsCo(SCN)₂は、シリコンのサイリスタとは全く異なる原理で、サイリスタ特有の電流-電圧依存性を示し、図3で示すように、インバータ(40Hz、直流-交流変換素子)として働く。この結晶の20K以下の領域では、抵抗が電流印加とともに2桁以上急減する非線形伝導がみられ、2倍と3倍周期の電荷秩序が共存していることが明らかとなっている。この共存領域で、電流を印加しながらX線を照射したところ、3倍周期の電荷秩序は変化しなかったが、絶縁化の起源となる2倍周期の電荷秩序を示すX線散漫散乱は消えていくことが解った。その結果、遍歴性が増加して、n字型の電流-電圧特性が出、サイリスタ効果が観測されていることが明らかとなった。これは新しい有機エレクトロニクスの可能性を提示している。

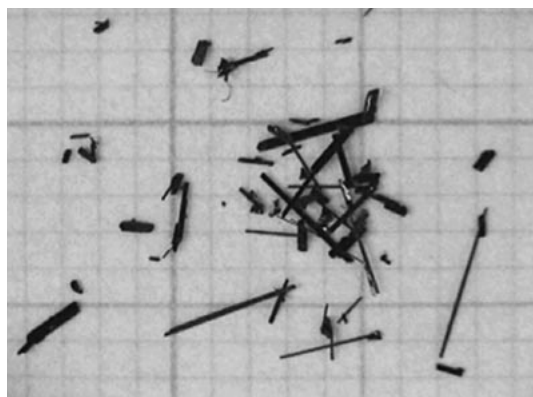


図2 有機サイリスタ (BEDT TTF)₂CsCo(SCN)₂の単結晶

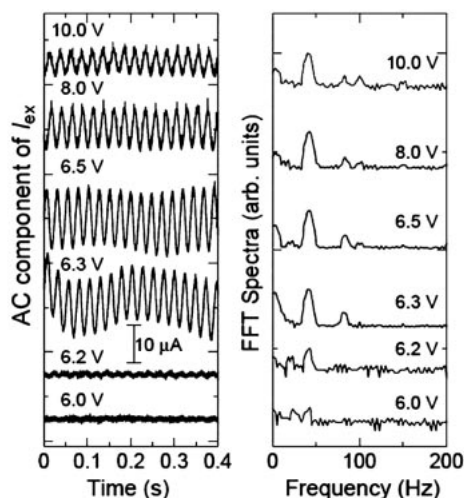


図3 有機伝導体 (BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₂のサイリスタ直流-交流変換効果

- 1) S. Kimura et al., Chem. Commun., 2454-2455(2004); S. Kimura et al., J. Am. Chem. Soc., 128, 1456-1457(2006); H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn., 75, 051003(2006).
- 2) F. Sawano, et. al., Nature 437 522-524 (2005).

物質の中の電子を直接見るには？ 電子状態解析の極限に迫る

しん しぎ

東京大学物性研究所 辛 埴



東京大学物性研究所・教授 / 理化学研究播磨研究所・主任研究員。理学博士。
1977年東京大学理学部物理学科卒業。1983年東京大学理学系研究科博士課程。
東北大学科学計測研究所助手、同助教授、東京大学物性研究所助教授を経て、2001年より現職。
専門は光物性。
2005年服部奉公賞、2006年文部科学大臣表彰科学技術賞受賞。

光電子分光は、紫外光や軟X線を入射することによって、固体中から飛び出してくる電子の運動エネルギーや運動量を測定し、固体の電子状態を直接知る実験方法である。固体中の電子をエネルギーだけでなく波数ベクトル、スピンまで直接知る実験方法は他にほとんど類がないため、物質科学研究にとって非常に有用である。しかし、分解能が悪いことが、これまで最大の欠点であった。私事で恐縮であるが、私が光電子分光を始めた25年くらい前では分解能はせいぜい0.3eVがいいところであった。物質科学を目指していながら、実際は化学分析に近いことしかできないので、毎日歯がゆい思いをしていた覚えがある。そのころは華やかで、洗練された物質科学の実験が盛んであった。しかし、ごく最近の超高分解能光電子分光が物質科学研究に与える成果には目覚ましいものがある事が次第に明らかになってきている。特に、分解能が2桁以上も上がったために物質の輸送現象との対比が直接出来るようになりだした。現在のところ固体の最高分解能は約0.4meVに達しており、近い内に0.1meVは切ることも夢ではないであろう。このようなエネルギースケールは物質

の性質を決定している温度のエネルギースケールにほとんど等しく、長年の夢であった輸送現象に関与している電子を、光で取り出して直接観測できるようになった。一方、このような超高分解能の光電子分光を行っている、よくなされる質問に「物性研究にはその様な超高分解能はいらないのではないか」という質問がある。しかし、そのような世界を我々はこれまで知らなかっただけである。

さて、このような分解能を利用してどのような物性研究が可能だろうか。よく知られているように、光電子分光は、紫外光や軟X線を入射することによって、固体中から飛び出してくる電子の運動エネルギーや運動量を測定し、固体の電子状態を直接知る実験方法である。図1は例として紹介する超伝導体 MgB_2 の光電子分光スペクトルである。左側はヘリウムランプで測定した以前のスペクトルである。印が付いた線が金属相、印が付いた線が超伝導相である。超伝導ギャップと超伝導ピークが観測される。しかし、矢印で示すように5meV付近にわずかな肩構造が観測されている。この構造により、超伝導ギャップが2つある

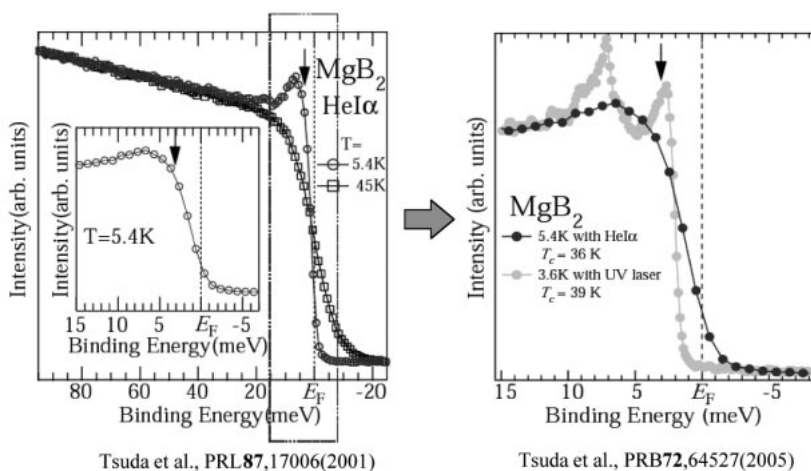


図1 MgB₂の光電子分光

左側はヘリウムランプで測定したスペクトル。レーザー光電子分光で測定すると右のようになった。

と、当時は結論した。光電子屋としては自信を持って解析を行っていたが、この結論が全ての人を納得させるには、まだ、説得力が足りなかった。右図の 印の線は左図の 線と同じ超伝導相のスペクトルである。横軸であるエネルギースケールは拡大してある。矢印は超伝導ギャップの肩構造を示している。右図のもう一つの線はレーザー光電子による0.5meVで測定された超高分解能スペクトルである。肩構造はレーザー光電子でははっきりとしたピークとして観測された。これだと、誰がみても納得することができるだろう。MgB₂における2ギャップ構造はこの物質の物性や転移温度まで決定する重要な性質である。もう1つこの図からわかる重要なことは、エネルギーが0のフェルミレベルでは、強度が完全になくなっている。これは超伝導の仕組みが高温超伝導体とは異なり、通常のBCS理論の範囲で説明できるということを表している。MgB₂などの超伝導物質に限らず、エネルギースケールが小さい物質群は、多彩な電子物性を示すために物質開発の新しい可能性を秘めている。超高分解能光電子分光によって、未知の世界であったフェルミ面近傍の微細構造を明ら

かにし、新しい物質開発の指針を得る事が期待できるようになった。

物質構造の謎

放射光が照らす隠れた秩序

むらかみ よういち

東北大学大学院理学研究科 村上 洋一



東北大学大学院理学研究科物理学専攻・教授。工学博士。

1980年大阪大学基礎工学部物性物理工学科卒業。1985年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了。筑波大学物質工学系講師、東京大学理学部助手、高エネルギー加速器研究機構助教授を経て、2001年より現職。

専門は物性物理学、特に放射光・中性子を利用した構造物性学。

1999年久保亮五記念賞、つくば賞、2003年日本IBM科学賞受賞。

共著に『実験物理学講座5, 6』(丸善、2000年、2001年)、『新しい放射光の科学』(講談社、2000年)などがある。

私たちの身の回りに存在する物質は、すべて原子や分子から構成されています。そして私たち自身もまた原子・分子の集合体です。これらが規則正しく配列したものを結晶と呼びます。雪や鉱物の結晶の精緻な構造に感動された方も多いでしょう。また植物や動物が自ら作る、機能を合わせた形態にはよく驚かされます。無機物から有機物に至るまで、自然が見せる精緻な構造と機能の美しさは、我々の理解を遙かに超えたもののように思われます。しかしそれでも「何故」と問いかけることにより、複雑きわまりない形や現象の

中に潜む、単純で力強い普遍的法則を見出しているというのが自然科学の目指すところです。その中でも、私たちは物性物理学という分野を研究しています。そこで主役を演じるのは物質の中の電子です。電子という主役が回りの電子やイオンと電磁氣的相互作用をすることにより、物質は驚くほど多彩な性質(物性)を持つことができます。我々が生命を維持できるのもこの電子の働きのおかげです。電子のマスゲームがこの世界の多様性を支えていると言っていいでしょう。

私たちは、電子という主役が、結晶構造という規則正しい舞台の中で、どのように振る舞うかを研究してきました。このような研究の中でも強相関電子系と呼ばれる、電子間のクーロン相互作用が実効的に強く働くような系が、多くの研究者の興味を集めています。この研究分野では、“系の物性を支配しているのは、強く相関した電子の持つ3つの内部自由度の秩序状態やそれらの自由度間の結合状

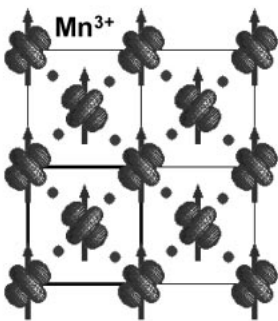
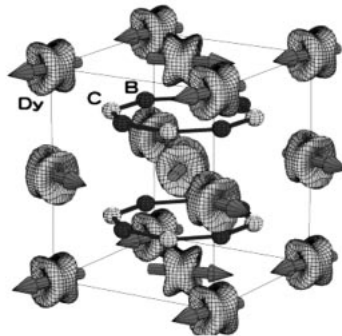
(a) LaMnO₃(b) DyB₂C₂

図1 電子軌道の模式図

態であり、これらの状態を調べることが物性を理解するためのキーとなる”という認識が広く受け入れられています。この電子が持つ3つの内部自由度とは、“電荷”“スピン”そして“軌道”の自由度です。“電荷”と“スピン”の自由度は、それぞれ電子の持つ電氣的、磁氣的性質ですので、それらは直接的に系の電氣・磁氣的性質に影響を及ぼします。それでは“軌道”自由度は何でしょうか。結晶の対称性が十分に高い場合には、複数の軌道状態が同じエネルギーを持つようになります。このとき電子がどの軌道状態に入るかという自由度が生じ、これを軌道自由度と呼びます。軌道自由度を持つ系では、軌道状態に偏りができる場合があります。その軌道状態の偏りが空間的に秩序正しく揃えられた状態を、軌道秩序状態と呼びます。図1には、典型的な軌道秩序物質である、 LaMnO_3 と DyB_2C_2 の電子軌道の模式図が示されています。軌道秩序は電子密度分布に異方性を与えますので、軌道が延びた方向と延びてない方向では、電子移動の確率に大きな差が現れます。この異方性は単に電氣伝導度の異方性を与えるだけでなく、磁氣的相互作用を変え磁氣的性質にも大きな影響を及ぼします。

軌道状態が物性に及ぼす重要性は古くから理論的に指摘されてきました。しかし、軌道秩序状態を直接的に観測することは大変困難な事であったため、「隠れた秩序」と呼ばれてきました。ところが、放射光という人工的に作られた光を利用することにより、軌道秩序の観測が可能になってきました。本講演では、放射光の持つエネルギー可変性・偏光特性をうまく利用して軌道秩序を観測できたというお話をした後、これらの研究の今後の展望について述べたいと思います。図2には、日本の代表的な放射光実験施設(Photon Factory と SPring-8)の外観が示されています。本講演で



(a) Photon Factory



(b) SPring-8

図2 日本の代表的な放射光実験施設

紹介します仕事は、これらの放射光実験施設において行われました。これらの先端的な実験施設における物質科学・生命科学研究は、基礎科学分野だけでなく、産業界を含む応用科学分野に大きな影響を与え続けています。

中性子でみる物質中の 揺らいだ縞模様

やまだ かずよし

東北大学金属材料研究所 山田 和芳



東北大学金属材料研究所・教授。理学博士。

1972年東北大学理学部物理学科卒業。1978年東北大学大学院理学研究科博士課程修了。1994年東北大学理学部助教授、1998年京都大学化学研究所教授を経て、2003年より現職。

専門は中性子散乱による固体物理。特に磁性。現在は超伝導と磁性の相関に関心をもつ。

2005年中性子科学会第3回学会賞受賞。

物質を構成する天文学的な数の原子や電子、そして磁性を担うスピンは物質中で集団運動をしていて、空間的にも時間的にも常に揺らいでいます。この揺らぎの研究が超伝導などの物性をミクロな立場から理解するうえで大変重要です。その揺らぎは、決して無秩序なものでなく、あるパターン(多くの場合縞模様のようになっています)を形成しています。このような揺らぎの時間的、空間的なパターンをみるのに中性子は欠かせない大切な道具の一つです。

中性子は原子核を構成する素粒子の一つですが、原子炉や加速器で取り出すことができます。取り出した中性子ビームを使いやすい温度(エネルギー)にまで冷やし、高輝度化し、取り出し方向と検出方向を精密に制御した中性子散乱実験を行うと、物質中のこのような揺らいだ縞模様をみることができます。特にスピンの揺らぎのパターンをみるのは中性子ビームの独壇場です。ただし通常の散乱実験では縞模様の揺らぎを波として分解したときの周波数と周期の分布が見えるので、私たちが見慣れた縞模様として見るには、

フーリエ変換という数学的な操作が必要です。

物質中の、特に電子が関わる縞模様は、いわゆる強相関電子系と呼ばれる物質群によく見られます。20年前に大フィーバーを巻き起こした銅酸化物高温超伝導体は、その典型的なもので、現在も多くの科学者をとりこにしている魅力的な研究テーマです。超伝導体となる銅酸化物には様々な種類がありますが、どの物質にも共通して銅と酸素がつながった平面(Cu-O面)があります。このCu-O面に半導体のドーピングと同じようにキャリアを注入(ドーブ)すると低温で超伝導が現れます。図1に銅酸化物超伝導体にキャリアをドーブした場合の電気伝導の変化と、それに対応したスピンの縞模様の様子を概念的に示します。ドーブする前は、銅のスピンが反強磁性的にそろっています(図1(a))。この反強磁性絶縁体に数%のキャリアをドーブすると、燐をドーブしたシリコンなどと同じ半導体になり、さらに注入を続けると、ついには低温で超伝導体となります。さらにキャリア量を増やすと、超伝導は弱まり、通常の銅などと同じような磁性が関係しない金属

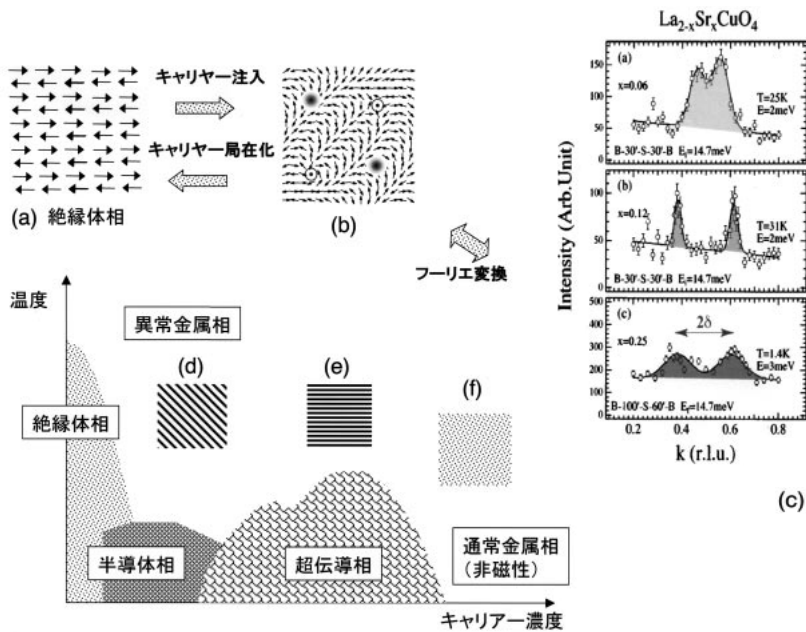


図1 中性子でみた銅酸化物超伝導体のスピンの縞模様

銅酸化物超伝導体にキャリアをドーピングした場合の電気伝導の性質の変化と、それに対応したスピンの縞模様の様子を概念的に示す。(b)はDr. Juricicの博士論文(Field-Theoretical Studies of a Doped Mott Insulator ISBN:90-393-4266-0)から引用(P.68, Fig.4.3)

になります。超伝導が始めの状態は、磁性と電気伝導の関係が強く、様々な異常な性質を示すので、異常金属とも呼ばれています。

中性子散乱を使うと、キャリアの注入によって、スピンの縞模様がどのように変化していくかを系統的に調べることができます。スピンの縞模様の信号は大変弱く、まだまだ未解明な部分がありますが、最近の研究でわかってきた事実を説明します。図1(a)の反強磁性絶縁体の中に、1~5%程度のキャリアを注入すると、スピンの縞模様は図1(b)のようになります。斜め方向に何か縞模様が見えます(図の中の2つの丸がキャリアを表しています)。この図は中性子散乱から得られた散乱強度のパターン(例えば図1(c))を説明するように、あるモデルをもとに計算した結果です。異なるモデルに基づいて似たような縞模様も描けますが、将来もっと精密な中性子散乱実験ができればどのモデルがいいかがはっきりするはずです。またごく最近の中性子散乱実験の結果が

らは、このようなスピンの縞模様は、スピンの揺れ動く周波数によって変わってくることで、そしてキャリアの動きやすさと密接に関係していることが明らかになりました。例えば超伝導相に入ると、斜め方向にできていた縞模様(図1(d))が横方向に突然変わります(図1(e))。これはキャリアの動きやすさが超伝導相で増加し、金属状態になったためとも考えられますが、まだ最終結論は出ていません。また、銅の位置をニッケルなどの異種金属で置換えると、キャリアがニッケルの周りに強く束縛され(キャリアの局在化)、元の絶縁体のようなスピンの配列(図1(a))に戻ることが明らかになりました。

中性子散乱でわかったもう一つ重要な事実は、通常金属相ではスピンの縞模様が消えてしまうことです。キャリアが過剰に入りすぎると、超伝導は消えてしまいがちですがそれと同時にスピンの縞模様もなくなります(図1(f))。このことはスピンの縞模様、あるいはそれを形成するための磁氣的

相互作用が超伝導と非常に深く関係していることを示唆しており、高温超伝導のメカニズム解明の重要な足がかりになると考えられています。

このように中性子は重要な実験手段ですが、実験を行うには、研究用原子炉や大型の粒子加速器が必要で、そのため中性子散乱実験が出来る施設は世界的にも限られています。現在、日本では茨城県東海村の日本原子力開発機構(JAEA)にある研究用3号炉で本格的な実験が可能です。また2008年度には同じJAEA内にJ-PARCという大型加速器を用いた研究施設が完成し、その中にパルス中性子を使った、世界トップクラスの中性子散乱研究のできる物質生命科学研究施設がスタートします。このような実験施設は巨額の資金を投入して作られる人類全体の重要な知的財産で、多くの研究者が有効に使うことができるのが理想です。そのためにも、コラボラトリーといった考え方に立った利用法も今後多いに検討される必要があります。

コラボラトリー 実験風景

座長：高柳 雄一

研究に国境はない コラボラトリーが拓く仮想世界

澤 博

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

大強度陽子加速器施設(J-PARC)における コラボラトリーの重要性

大友 季哉

高エネルギー加速器研究機構
大強度陽子加速器計画推進部

パネルディスカッション



高柳 雄一(たかやなぎ ゆういち)

多摩六都科学館・館長。

1964年東京大学理学部物理学科卒業。1966年東京大学大学院修士課程修了。日本放送協会NHKスペシャル番組部チーフ・プロデューサー、解説主幹、高エネルギー加速器研究機構教授、電気通信大学教授を経て、2004年より現職。

専門はコミュニケーション論。現在はサイエンス・コミュニケーションに関心をもつ。

1983年アジア放送連合テレビジョン賞受賞。著書に『天体の狩人』(ベネッセ・コーポレーション、1998年)、共著に『創造の種』(NTT出版、1995年)、『火星着陸』(NHK出版、1998年)などがある。

研究に国境はない コラボラトリーが拓く仮想世界

さわ ひろし

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 澤 博



高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・教授。理学博士。
1990年青山学院大学・理学博士。1989年より青山大学助手、東京大学物性研究所
助手、千葉大学助教授を経て、2001年より高エネルギー加速器研究機構物質構造科
学研究所助教授、総合研究大学院高エネルギー加速器科学研究科併任。2005年より
現職。
専門は構造物性。特に放射光X線回折。

本プロジェクトの使命の中に、KEK物構研を含めた5つの研究所をつなぐ研究ネットワークをはじめとした新しい研究体制の構築が上げられていた。ここでは、KEKが中心となって進めた“コラボラトリー”と呼ばれる新しい仕組みの構築と運営について報告する。

コラボラトリーとは、“Collaboration”と“Laboratory”の複合語で、複数の拠点をネットワークで繋ぐ事により遠隔の研究者同士が仮想的に一つの研究室を持つ仕組みである。多くの研究者が積極的にネットワーク型の研究を行うメリットはどのようなものが考えられるであろうか？以下に簡単にまとめる。

(1)施設の先端性

昨今では科学政策の充実によって各大学、研究施設には基本的な測定装置はほぼ完備されている。これらの装置は研究を進めるために必要であると同時に、特殊な状況にない限り他の施設の装置を利用する必要がなくなった。一方、特殊な測定装置や大型施設は世界的な競争力を持たせるために先端化されると同時に一極集中へと向かって

いる。従って、このような先端的な施設との日常的な情報共有には新しいネットワーク型の研究体制が必要となる。

(2)距離と共同研究者の増加

最近の最先端の研究は、1、2名の研究者だけで行っていることは少なく、ある程度の人員がその研究にかかわっていることが普通である。これは研究が先端化すると同時に専門化・細分化しているためである。このため、効率よい研究遂行のための情報交換を同時に行おうとすると、逆に多人数の出張が必要になる。地方からの研究者が一堂に会して行う研究会的な情報交換は時間的にもコスト的にもロスを含み、より効率的な新しい研究体制が望まれる。

(3)実験の性格

大型施設の研究でも以下のように二つに大別される。一つは、その場で多くの実験パラメーターを制御しながら研究方針を変更するようなスタイル、もう一つは自動運転の割合が大きい分析型の測定である。実はいずれの場合にも、コラボラト

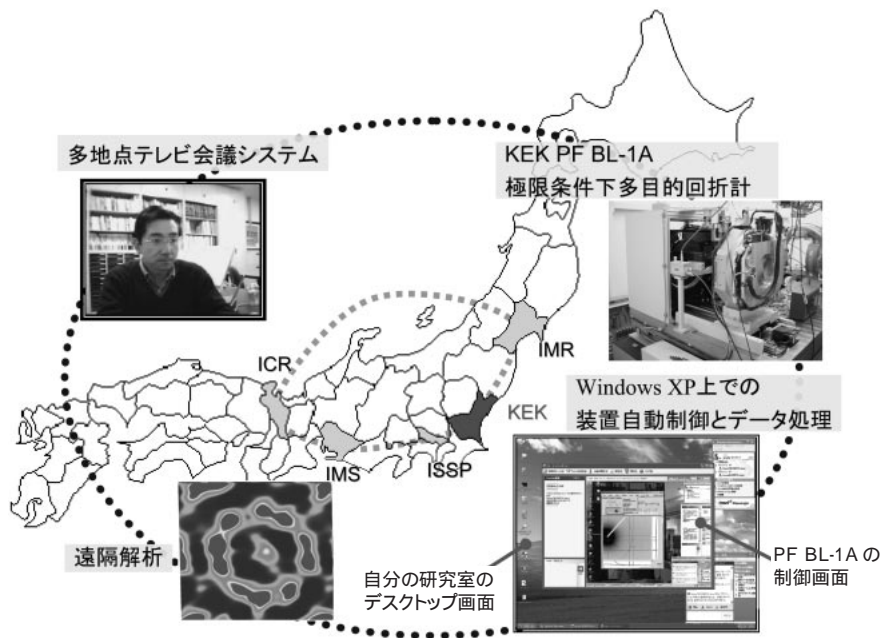


図1 5つの研究所を結ぶコラボラトリー

リーのシステムは様々なメリットを得られる。前者のように多くのパラメーターをその場で決定する場合、全ての情報を把握している研究者が全員現場にいるとは限らない。コラボラトリーシステムを用いれば、他の場所の研究者とのリアルタイムの情報交換が可能であり測定に直接関与できる。一方、分析的な自動運転を行う場合には、遠隔地からのリモートコントロールが有効な手段であることは自明である。このような運営が可能なシステム構築が必要である。

一方、現在の大型施設には以下のような問題点がある。

(a) 先端計測技術に対する敷居

多くの研究者は、所属する研究施設の測定装置などを利用することによって、十分な成果をあげている。多くの研究者にとって、わざわざ大型施設を利用してまで研究を進めようとするのに対して敷居があることは否定できない。

(b) 大型施設利用と物質合成のタイムスケール

新機能物質の研究の進行状況は加速度的に早くなっている。本来このような研究分野では最先端の研究設備の情報が重要な役割を占めるはずであるが、大型施設の共同利用体制は[申請 審査 配分 実験]という一連の流れを伴うためにアップデートな研究に対応しにくい。数か月から1年くらいの時間スケールで運営している現行の体制は、最先端の研究状況としては決して望ましいものではない。

(c) 施設の人員不足と出張型共同利用の限界

施設側に個々の研究に対応できるだけの専門知識を有した研究スタッフがいることが理想である。しかし、現実には施設の研究スタッフの人員は限られており、全ての分野を網羅することが難しいばかりでなく、関連する研究分野であっても全ての研究に関わる事は物理的に不可能である。一方、世界的なレベルを維持するために先端化され高度化された装置は、あまり頻度の多くない出張

型の実験だけでは最高性能を引き出すことが難しいのも現実である。これらのことも、大型施設の有効な活用を妨げる一因になっている。

以上のような大型施設の問題点の解決と新しい研究体制の構築を目指して本プロジェクトではコラボラトリーシステムの導入を試みた。我々の用意した仕掛けは、インターネットを用いて常時接続可能なTV会議システムとデジタルデータ会議(アプリケーション共有)を、多地点から行えるシステムである。多地点を同時に繋ぎ、実用に耐えるようなパフォーマンスを確保できるような仕組みはまだあまり一般的ではなく大変高価なものとなっているが、我々は導入に関する敷居を資金面、作業面の両方から検討して安価で簡単に導入できるシステムを採用した。

本プロジェクトの中では(2)の遠隔の多くの研究者がこのシステムによって会議や打ち合わせを行ってメリットを活かすことができた。また問題点としてあげた(c)に対して、実験現場での研究サポートの一部を外部の研究者が代行することが出来るなど有用な利用も行うことが出来た。但し、このシステムの運用についてはセキュリティ対策のFireWallに関係した様々なトラブルが生じ、安心して利用できるようになるまで2年近くかかったことを付加したい。このようにして、居ながらにして先端設備で実験、その場に居なくても研究に参加という出来そうで出来なかった新しい研究スタイルの実現が可能となった。

終わりに

以上述べてきたように、コラボラトリーのハードウェアの仕組みを作ると共に、広い分野の研究者がアクセスして研究を展開できるような放射光の利用研究の試みについても、このプロジェクトの中で行ってきた。インターネットが普及してい

る現在では、このような形態の研究が進んでいくことが予想される。このプロジェクトの成果は、研究分野がより細分化され先端化されていく昨今の流れの中で、大型施設が果たす役割と共同利用の体系作りに対して一つの可能性を提示したといえるのではないだろうか。

大強度陽子加速器施設(J-PARC)におけるコラボラトリーの重要性



高エネルギー加速器研究機構
大強度陽子加速器計画推進部

おおとも としや
大友 季哉

高エネルギー加速器研究機構大強度陽子加速器計画推進部・助教。
1993年東北大学大学院工学研究科博士課程修了。1994年高エネルギー物理学研究所(高エネルギー加速器研究機構)助手を経て、2003年より現職。
専門は中性子散乱、非晶質構造物性。

J-PARC(Japan Proton Accelerator Complex)は、世界最大パワーを有する陽子加速器により発生した二次粒子(中性子、ミュオン、K中間子、ニュートリノなど)を利用した科学研究を展開する施設である。原子核・素粒子実験、物質科学研究、加速器中性子による長寿命核種の短寿命化など、基礎から応用まで幅広い研究が行われる。高エネルギー加速器研究機構(KEK)と日本原子力

研究開発機構(JAEA)が共同で茨城県東海村において建設を進めており、2008年の完成を目指している。

中性子、ミュオンを使った物質科学研究は、J-PARC物質生命科学研究施設(Materials and Life science Facility, MLF)において展開されるが、世界最高性能の中性子源やミュオン源により、質的にも量的にも桁違いの研究結果が生まれると期待されている。最終的には、さまざまな性能を有する実験装置が、中性子源には23台、ミュオン源には4台設置され、基礎科学から産業利用まで幅広い研究が展開される。例えば、水素



図1 J-PARC大強度陽子加速器施設

貯蔵材料、電池材料などのエネルギー材料、酸化物超伝導体、タンパク質等の機能を原子レベルで解明することで材料創成や創薬に繋がる情報を得ることが期待される。世界三大中性子源計画の一つであり、アジアにおける研究拠点として、世界中の大学を始めとする研究機関のみならず企業を含む研究者により利用される施設となる。延べ人数で、年間数万人の研究者に利用されると考えられている。

J-PARCのような大型施設では、測定機器開発、実験機器、解析ソフトウェア開発などのコンポーネント毎に高い専門性が要求され、かつ世界

最高水準であることが求められる。実験が、より精密化、高精度化していくためである。実験グループも同様に、実験試料作製者、理論家、計算機シミュレーション専門家等により構成される。コンポーネント開発や実験遂行にあたり、グループ内でのディスカッションを効率的に行い、臨機応変で適切な判断と対処を行えるかによって、成果のレベルが大きく異なるものになる。つまり、さまざまな英知、ノウハウが J-PARC に集約されること(専門性の統合)が必要となるのである。しかしながら、膨大な人材を J-PARC の組織に擁することは現実的ではないため、遠隔地にいる大学や研究機関等の研究者との連携を図ることが必要である。コラボラトリーは、地理的ギャップを克服しつつ、専門性の統合を実現し、さらにソフトウェア・ハードウェア・人的資源の有効活用のための手段であり、J-PARC にとって重要な情報共有手段である。

コラボラトリーを実現するための技術は日進月歩であるが、もっとも問題となるのは時間調整で

ある。日本国内においても、参加者が多くなればなるほど、全員が参加できる会議の時間を設定するのは困難となる。また、実験者がたまたま休息(睡眠)中に、遠隔地の共同研究者が実験状況を知りたくなることは、ままあることである。海外とのコラボラトリーの場合には、時差という問題が立ちはだかる。例えば、日米欧の研究者が同時刻に会するためには、日本の深夜、アメリカの早朝、イギリスの昼時という設定しかない。J-PARC MLF では、KEK 澤グループが行ったコラボラトリーに加え、こうした時間の問題を少しでも解消するため、Web 技術及びデータベース技術を応用し、遠隔地ユーザーが実験状況やデータの最新情報を随時参照でき、必要に応じてコメントや図表等を同データベースに登録できるようなシステムを検討している。中性子、ミュオン実験で使用される計算機環境と深く関与する必要があるため、一朝一夕に開発できるものではないが、段階的な実現を目指している。

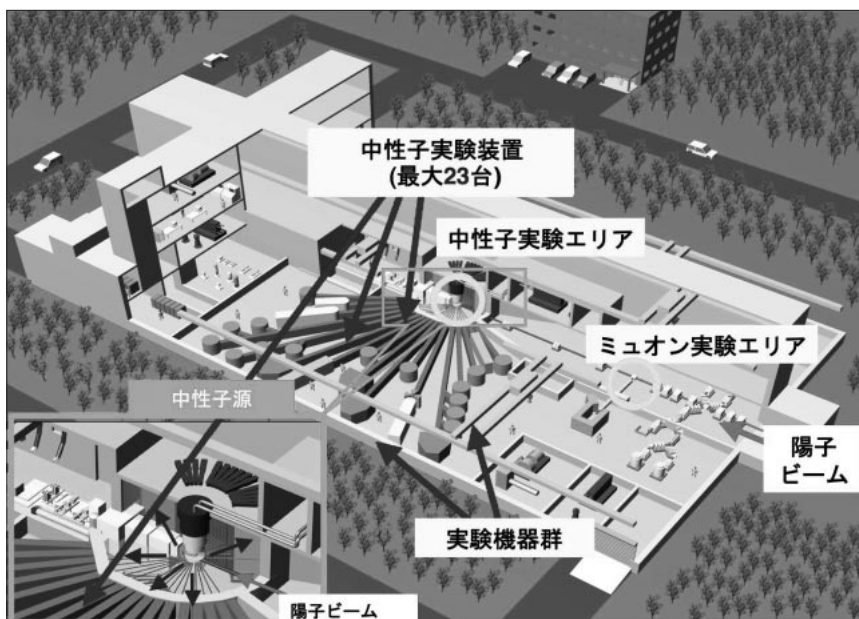


図2

パネルディスカッション

コーディネーター 高柳 雄一

パネリスト 村田 靖次郎
井上 克也
村上 洋一
澤 博
大友 季哉



村田 靖次郎(むらた やすじろう)

京都大学化学研究所・助教授。工学博士。

1998年京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士後期課程修了。同年日本学術振興会特別研究員(PD)、1999年京都大学化学研究所助手を経て、2006年7月より現職。2005年～(独)科学技術振興機構さきがけ「構造制御と機能」領域研究者兼務。専門は構造有機化学、フラレン化学。

2004年第53回日本化学会進歩賞、2006年第2回フラレン・ナノチューブ学会大澤賞、2006年度科学技術分野の文部科学大臣若手科学者賞受賞。

招待講演 2

座長：小林 速男

極限の薄さをもつナノ薄膜は何を生み出すか

国武 豊喜

北九州市立大学 / 理化学研究所



小林 速男(こばやし はやお)

自然科学研究機構分子科学研究所・教授。理学博士。

1965年東京大学理学部化学科卒業。1970年東京大学理学系研究科化学専攻博士課程修了。1970～71年日本学術振興会奨励研究生(1970年度)、理研特別研究生(1971年8月まで)。1971年東邦大学理学部講師、1975年同大学助教授、1980年同大学教授とを経て、1995年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所教授。2004年より現職。

専門は物性分子科学、特に分子性伝導体の開発と物性。

1997年日本化学会学術賞、2006年日本化学会賞受賞。

極限の薄さをもつナノ薄膜は 何を生み出すか

くにたけ とよき

北九州市立大学 / 理化学研究所 **国武 豊喜**

北九州市立大学・副学長 / 独立行政法人理化学研究所フロンティア研究システム時空間機能材料研究グループ・グループディレクター。Ph. D.

1958年九州大学工学部応用化学科卒業。1960年九州大学工学研究科応用化学専攻修士課程修了。1962年ペンシルバニア大学大学院化学専攻博士課程修了。カリフォルニア工科大博士研究員、九州大学工学部教授を経て、1999年より理化学研究所グループディレクター、2001年より北九州市立大学副学長。

専門は高分子化学、生物有機化学。

1978年高分子学会賞、1990年日本化学会賞、2001年学士院賞受賞。1999年紫綬褒章受賞。

1. ナノ薄膜の可能性

ナノ膜 (nanomembrane) とは、ナノの厚みをもつ自立性の膜である。自然界の代表的なナノ膜は生体膜である。生体膜は脂質分子が2個重なった2重膜成分とそこに含まれるたんぱく分子や糖鎖からなっている。その厚みは5 ~ 10nmであり、水中で自立して膜構造を保つ。厚さがわずか分子

2個分であるから、自立膜としては最も薄いと
いってよいであろう。

同様な薄さの自立膜が、基礎科学や産業応用の面で重要な意味を持つことは明らかであり、これまで人工的なナノ膜の作成がさまざまに試みられてきた。重要な応用例のいくつかを挙げる。膜の機能のなかでもっとも大きな意味をもつのは物

質分離であり、貴重なエネルギーや資源を有効に利用するための切り札である。海水から真水を製造する逆浸透膜は代表的な例である。逆浸透膜はいくつかの層が重なった構造をもっているが、水分子だけが透過するスキン層と呼ばれる部分は0.2ミクロン程度である¹⁾。また燃料電池の電解質膜は、プロトンなどのイオン種だけを通し中性のガス分子を通さないことが特徴であるが、その厚みは通常10 ~ 100ミクロンとされている。このような膜機能をさらに向上させ、ナノ厚みの実用膜を開発することは緊急の課題となっ

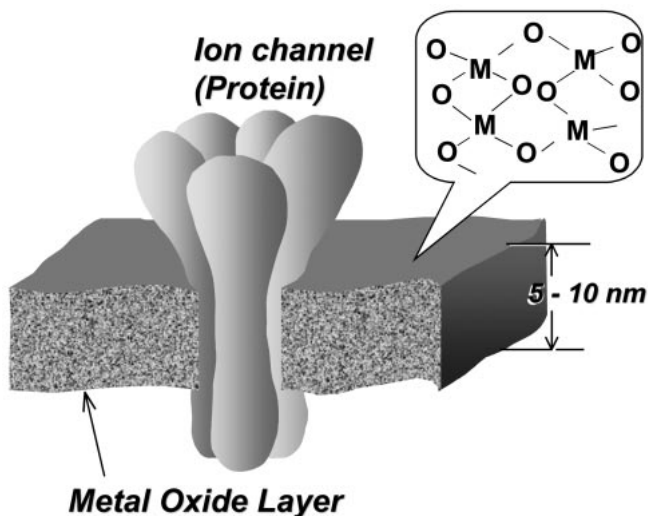


図1 期待されるナノ膜 / たんぱく複合体の例

ている。

ナノ薄膜のもうひとつの応用分野は、機能性分子システムの開拓である。たとえば、生体膜の巧妙な機能を活用するには、脂質二分子膜をマクロな平膜の形で利用することが望ましい。人工的なナノ膜の厚みが10nm程度になれば、たんぱく分子や糖鎖などの機能成分とのサイズのマッチングがよくなり、新しい機能分子システムが生まれやすくなる。生体分子以外でも、ナノ膜と複合化すれば有機無機の分子機能が直接マクロな形で発揮できよう。たとえば、膜透過のプロセスが分子拡散過程に支配されることなく一個の分子の動きそのものに支配されるような膜システムが設計できる。

2. 巨大ナノ膜の目標

以上の状況を踏まえると、未来物質としてのナノ膜の持つべき要素は以下の三つとなる。

- a. 膜厚が100nm以下で目標10nm
- b. 大きさと膜厚のアスペクト比が100万以上
- c. 多様な分子素材が使用可能であり、自立性をもつ

ナノ膜であることの特性を生かしかつ実際に利用するには、たとえば膜厚10nmであればサイズ1cm以上、すなわちアスペクト比100万以上であることが望ましい。このような膜が自立性を保って初めて、革新的な新機能が期待できる。従来の100nm以下の厚みをもつ自立性膜ではサイズが小さく不十分である。

3. 無機(セラミック)・メタルのナノ薄膜

溶媒に溶けやすいポリマー下地層の上に金属アルコシキドをスピコートして作成したセラミック薄膜は、下地を溶かしだすと剥がれて自立膜として取り出すことができる。この方法で、10～100nmの厚みと数センチ平方の面積をもつシリ

カ、チタニア、ジルコニアなどさまざまなセラミック薄膜の作成が実現できた²⁾。これらの薄膜は自立性を示すものの機械的には脆い。膜作成の際有機ゲスト分子を導入しておき、膜形成後に有機物を除くと、ゲスト分子に対応する空孔が生じる。ゲスト分子の量を増やすと空孔がつながって透過のチャンネルとなり、選択透過が可能となる。また、10～15nmのきわめて薄いシリカ膜に12nmの直径をもつたんぱく分子フェリチンを分散させることもできる³⁾。一方、下地ポリマーをPVAとし、白金やその合金をスパッターすると、50nm厚みの金属ナノ膜を分離することができる⁴⁾。

4. 有機・無機ハイブリッドのナノ薄膜

セラミック膜やメタル膜のもつ機械的な脆さは有機・無機複合膜として改善することができる。アクリルモノマーとジルコニア前駆体の混合物をスピコートしながらラジカル重合と加水分解縮合反応を同時に進行させると、相互侵入型のダブルネットワーク構造を持つ薄膜が生じる。この膜は35nmの薄さであっても、安定でかつ丈夫、極めて柔軟である。エタノール中に浮遊した膜は数万分の一の面積のマイクロピペット中に吸い込んでも元の形状を失わない。また、空気中で金属ワイヤのフレームに貼り付け手も安定である。その力学物性をバルジテストで測定した⁵⁾。

5. 有機ナノ薄膜

分子鎖間の橋掛け密度を大きくすれば、構成成分が有機ポリマーだけであっても同様に丈夫なナノ膜を作成することができる。ここではエポキシ樹脂の例を紹介する。エポキシオリゴマーとポリアミンをスピコートしてから硬化させ、20～30nmの厚みをもつマクロ膜を合成した。前記の

複合膜と同様なマクロな強度を示し、絶縁性に優れていることが明らかとなった⁶⁾。

6. おわりに

ナノマテリアルとしては、まずナノ粒子に関心が集まり膨大な研究開発が行われているが、ナノ膜についてはようやく始まった段階である。すでに20nm程度の厚みをもつマクロなナノ膜は多様な素材から作成できることが判明した。分子サイズに近い膜厚を利用した多彩な機能を持つ超分子複合体の開発、極限的な膜厚を活用し新しいメカニズムに基づく分離膜や輸送膜の開拓、バイオテクノロジーへの応用が今後の大きな目標となる。

出典

- 1) 東レ逆浸透膜エレメント, <http://www.toray-membrane.com/products/pdf/japanese.pdf>
- 2) Hashizume, M.; Kunitake, T.: "Preparation of self-supporting ultrathin films of titania by spin coating", *Langmuir*, 19, 10172-10178(2003)
- 3) Fujikawa S.; Muto E.; Kunitake T. : Manuscripts in preparation
- 4) Li, Y.; Kunitake, T.: "Fabrication of large, free-standing nanofilms of platinum and platinum-palladium alloy", Manuscripts submitted
- 5) Vendamme, R., Onoue, S., Nakao, A. and Kunitake, T. "Robust free-standing nanomenbranes of organic/inorganic interpenetration networks", *Nature Materials*, Vol. 5, 494-501(2006)
- 6) 渡邊宏臣、国武豊喜、「自己支持性ポリマーナノ薄膜の創製」、第55回高分子年次大会、名古屋、5月(2006)

セッション

化学が生み出す未来物質

座長：玉尾 皓平

分子を手術して内包フラレンをつくる

小松 紘一 福井工業大学工学部

不思議の国の磁石 右回り左回りの分子磁性体

井上 克也 広島大学大学院理学研究科

光で原子を集合させ、金属ナノシートを描画する

金属と炭素や有機物のナノ構造が生み出す新現象・新機能

西 信之 自然科学研究機構分子科学研究所

鉄より強い高分子

金谷 利治 京都大学化学研究所

生体内での鉄とイオウの共同作業

江崎 信芳 京都大学化学研究所

分子を手術して 内包フラーレンをつくる

こまつ こういち

福井工業大学工学部 小松 紘一



福井工業大学工学部環境・生命未来工学科・教授。工学博士。

1966年京都大学工学部燃料化学科卒業。京都大学大学院博士課程単位取得。ウイスコンシン大学博士研究員、京都大学工学部助教授、京都大学化学研究所教授を経て、2006年より現職。

専門は有機構造化学。特にカチオン性パイ共役系およびフラーレンの化学。現在はフラーレンの分子手術に関心をもつ。

1998年日本化学会学術賞、2002年アレキサンダー・フォン・フンボルト学術賞、2006年日本化学会賞受賞。

フラーレンとは、炭素原子だけでできた球状の分子である。その代表的なものは60個の炭素原子からできた C_{60} で、サッカーボールと同じ構造をしている。その内側は真空状態、つまり「空っぽ」なので、ここに原子や分子を入れることができれば、その外側の性質も大きく変わるはずである。しかし、完全に閉じた球の中に何かを入れる(内包させる)ことは容易ではない。これまでの方法は、炭素の固まりに高熱やレーザー光を照射してフラーレンをつくる時に、同時に金属原子を混

ぜておいて例えば C_{80} などの大きなフラーレンの中に偶然に金属や炭素化合物を入れるというものだった。できる量も少なく、混合物の中から分離するのも大変な苦労が伴う。

ではいっそのこと、フラーレンに手術をするように、これを切り開いてから中に望みの原子や分子を入れて、元通りに閉じることはできないだろうか。これが私たちの分子手術法である。これまでに C_{60} や C_{70} の中に水素や重水素の分子、そしてヘリウム原子などを入れることに成功した。その

方法とこれらの「内包フラーレン」の性質について紹介する。まずフラーレン分子の手術法の概略を述べよう。この手法の開発は、図1のステップAに示すように C_{60} とトリアジン化合物とが反応して八角形の穴が開くことを見つけたことから始まった。次いで、ステップBで十二角形に、さらにステップCで硫黄を含む十三角形へと開口部を拡大

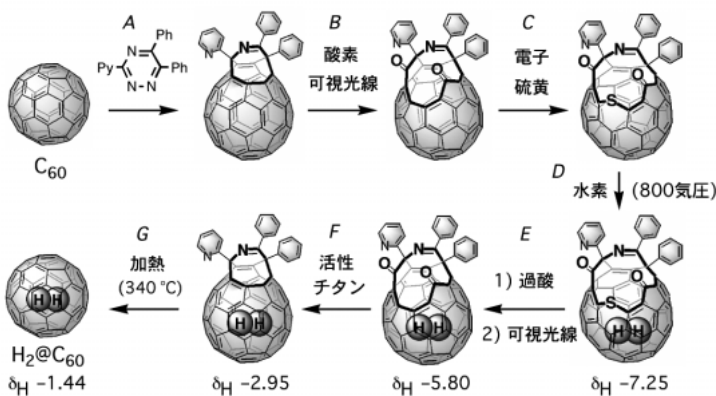


図1 C_{60} 分子を手術して水素内包フラーレン $H_2@C_{60}$ を合成する

し、ステップDで高圧の水素を開口部から内部に100%入れることに成功した。内包された水素分子は核磁気共鳴法のほか、放射光X線解析によって、開口フラレンのほぼ中心に位置していることが確認された。この水素は、160 に加熱すると完全に取り出すことができるので、この十三角形の開口フラレンは水素分子のナノサイズの容器と考えることもできる。

次に、ステップE、Fにしたがって、水素を内包したまま、開口部を縮小していき、最後にステップGで340 に加熱すると、ステップAの逆の反応によって、初めての水素を内包したフラレン、 $H_2@C_{60}$ を人工的に合成することができた。

水素内包フラレン、 $H_2@C_{60}$ の性質はほとんど空の C_{60} と変わらないが、 C_{60} 骨格の ^{13}C NMRケミカルシフトは水素を内包することによって0.078ppm低磁場シフトし、僅かながら水素との相互作用のあることを示唆している。また、電気化学的測定の結果は、 $H_2@C_{60}$ の第4、第5、および第6還元電位が、 C_{60} よりも、それぞれ0.05、0.08、および0.15V高くなることを示している。空の C_{60} と同様に、水素内包フラレン $H_2@C_{60}$ もカリウムでドーブすると超伝導体となり、その転移温度は C_{60} とほぼ同じであるが、水素の内包率が低いと転移温度も下がる傾向が認められる。

この「分子手術法」は重水素やヘリウムなど、他の小分子、原子にも適用でき、重水素およびヘリウム内包フラレン、 $D_2@C_{60}$ および $He@C_{60}$ (この場合のみ内包率約40%)を合成することができた。図1のステップDで、水素の代わりに重水素の入った十三角形の開口フラレンから、加熱により重水素の放出される速度は、通常の水素に比べて約10~15%遅く、一種の同位体効果が現れたものとみることができ、水素の質量効果を表すものとして興味深い。一方、ヘリウム原子が

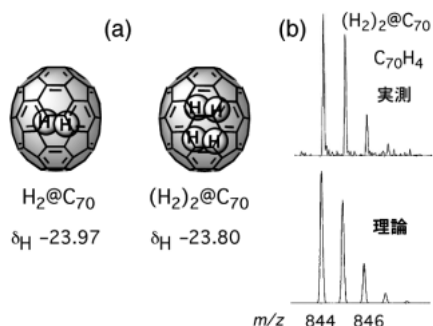


図2 (a) $H_2@C_{70}$ と $(H_2)_2@C_{70}$ の 1H NMR ケミカルシフト (b) $(H_2)_2@C_{70}$ の TOF MS スペクトル拡大図

放出される速度ははるかに速く、その活性化エネルギーは、水素分子の場合より11.5kcal/molも低い。

ヘリウム内包フラレン、 $He@C_{60}$ の場合には C_{60} 骨格の ^{13}C NMRケミカルシフトの低磁場シフトは0.023ppmと水素内包体よりもさらに小さく、この低磁場シフトは主にファンデルワールス相互作用によるものと考えられる。

図1に示した分子手術法を C_{70} に適用すると、ステップDの段階で、水素分子1個および2個が入った開口フラレンが97:3の割合で生じる。このうち水素2分子内包体を高速液体クロマトグラフィーで濃縮することが可能であり、さらにステップE~Gを経て、水素1分子および2分子を内包した $H_2@C_{70}$ および $(H_2)_2@C_{70}$ を初めて合成、単離することに成功した。

こうして新しく誕生した内包フラレン類についての物理と化学の共同研究が今まさに始められている。

不思議の国の磁石

右回り左回りの分子磁性体

いのうえ かつや

広島大学大学院理学研究科 井上 克也



広島大学大学院理学研究科化学専攻・教授。理学博士。

1964年佐賀県生まれ。1993年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了。北里大学理学部化学科講師、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助教授を経て、2004年より現職。

専門は固体物性化学。特に分子磁性。現在はキラリ磁性に関心をもつ。

1996年井上科学研究奨励賞、1997年森野分子科学奨励賞受賞。

著書に『チャンピオンレコードをもつ金属錯体最前線～新しい機能性錯体の構築に向けて～山下正廣、北川進[編]』(化学同人、2006年)などがある。

ルイスキャロルの「不思議の国のアリス」は有名ですが、続編に「鏡の国のアリス」があります。この物語では、鏡の中の世界でアリスが不思議な冒険をするというものですが、科学の目からは鏡の中と外ではどう違うのでしょうか？ いろいろな形についてまず考えてみます。たとえば人間ですが外見的には、右側と左側はほとんど同じです(内臓や細かい右左の違いは無視しています)。従って人間の外見は、鏡の中と外では同じです。では右手と左手ではどうでしょうか？ 右手と左手はよく似ていますが、重ねることができないので違う形です。実は鏡に写した右手は左手と同じになります。左手を鏡に写すと右手になります。従って右手と左手は鏡の中と外の関係の形ということになります。こういう形を科学的には対掌体(chiral、キラリ)または鏡像体(enantiomer)の関係といいます。「対掌体」は右手と左手の関係からつくられた言葉で、「鏡像体」は鏡に写したものと写ったもの関係であることから生まれた言葉です。さて、身の回りには、固体(結晶)も液体も原子か分子の集合体で

すが、原子の並び方または分子の形には、キラリな関係になるものがあります。その中でもキラリな分子は、生物化学や有機化学では有名です。というのも地球上の生物がつくり出す分子はキラリな分子が多く、しかも片方のキラリティーの分子しかつくりません。たとえば、二番目に簡単なアミノ酸であるアラニンでは、生命体に含まれる分子は全て左手型(L体またはS体)です。この生命体のキラリティーの謎は、古くから知られておりますがまだ完全には解明されていません。今回のお話ではこの謎解きではありませんが、将来関係してくるかもしれません。今回はこの右と左の形、すなわち鏡の中と外を持つ形がもたらす、磁性体に関する研究の紹介です。

キラリ構造と磁性体の物性

キラリな関係を持つ分子や結晶の物性として、古くから知られている光学活性と言われる性質があります。この光学活性はキラリな物質中を偏光が通過する際、偏光面が回転するというものです。すなわち右手系のものでは、右または左に回

転し、左手系ではその反対向きに回転します(回転方向と回転角の大きさについては、物質によって異なります)。光学物性以外の物理的性質は、まったく同じになります。一方、磁性体では磁性体としての物性の中に、磁気光学効果といわれる物性が知られています。磁気光学効果のうち、磁性体中を偏光が通過する際、偏光面が回転するという効果をファラデー効果といいます(反射の場合はカー効果と呼ばれます)。この場合、磁化の向き(磁石のN極とS極の向き)によって偏光が回転する方向が決まり、磁化の大きさ(磁石としての強さ)で回転角が決まります。これら二つの光学活性とファラデーの効果は、一見するとよく似ていますが、原因はまったく違います。光学活性は物質の電氣的対称性の破れに起因しているのに対し、磁気光学効果は時間反転対称性の破れに起因しています。ではキラルな構造を持つ磁性体では、何が起こるのでしょうか? 理論的にはキラル磁気光学効果や磁化誘起第二高調波発生、特殊な磁気異方性、電気磁気効果などのまったく新しい物性と示すと考えられています。

キラル磁性体の合成

キラルな構造を持つ磁性体では光学効果で特に新しい物性が期待されますが、一般に磁性体は金属か金属酸化物で光に対して透明ではありませんが、分子性の磁性体では透明なものが知られています。従って、透明な分子磁性体を用いて、キラルな構造を持つ磁性体をつくれればいいことになります。キラルな結晶をつくる方法はいくつか知られています。一つは右手系と左手系の混ざったものから、右手系だけで結晶ができるような条件を探すというもので自然分晶と言われる方法です。この方法では右手系と左手系が対をつくってしまう場合が多く(これをラセミ結晶といいます) 確

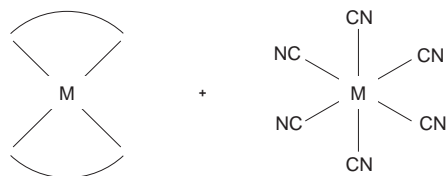


図1 キラル分子磁性体設計の例

率的には非常に低い方法です。もう一つの方法(図1)は、結晶の構造分子の一部に右手系または左手系の部分を含む分子を用意して結晶化させる方法で、不斉誘導と呼ばれます。この方法では、キラルな部分を含む分子が必要ですが、そのような分子ができればほぼ確実にキラルな結晶をつくることができます。このような考えから我々は、不斉誘導を用いて、強い磁性を持つ(強磁性またはフェリ磁性体)キラル結晶の合成研究を進めました。具体的には図1のような、キラルな部分を含むイオンを用い、フェリ磁性的相互作用を起こすように分子配列させることによってキラルなフェリ磁性体の構築に成功しました(図2)。

キラル磁気構造

磁性体は、主に電子スピンの磁気モーメントの配列形態によって、様々な磁性を示します。たとえば、磁気モーメントが結晶中で同じ方向に揃った強磁性体、反平行であるが大きさの違い磁気モーメントが互い違いに並んで結晶全体で磁気モーメントを持つフェリ磁性体などがあります。では上記のようにして得られたキラル磁性体は、磁気モーメントはどのように配列するのであるのか? まず電子スピンの位置がキラルな配置になっていること、スピンの周りの環境がキラルであり電場の偏りが存在することをあわせて考えると、磁気モーメントもキラルな配列になっている可能性が高いと考えられます。そこで得られた磁性体

のうちキラル磁性体 1 について粉末中性子線回折 (図 3) および中間子測定 (図 4) を行いました。中性子線回折では、電荷は持たないが磁気モーメントを持つ中性子線の回折を見るため、磁気モーメントの配列を知ることができ、中間子測定では負電荷を持ち磁気モーメントを持つ中間子の崩壊過程を観測するため、特定位置の内部

磁場を観測することができます。中性子線回折ではこのキラル磁性体の磁気モーメントの配列はキラルな磁気空間群である $P2_12_12_1$ であり、磁気構造もキラルであることが明らかになりました。また中間子測定では、右手化合物と左手化合物の特定位置の内部磁場がまったく同じであることが明らかになりました。このことはすなわち、右手化合物の磁気モーメントの配列は右手配列であり、左手化合物のそれは左手系であることとなります。つまり磁気モーメントの配列も右手系と左手系になることとなります。以上の結果よりこれらのキ

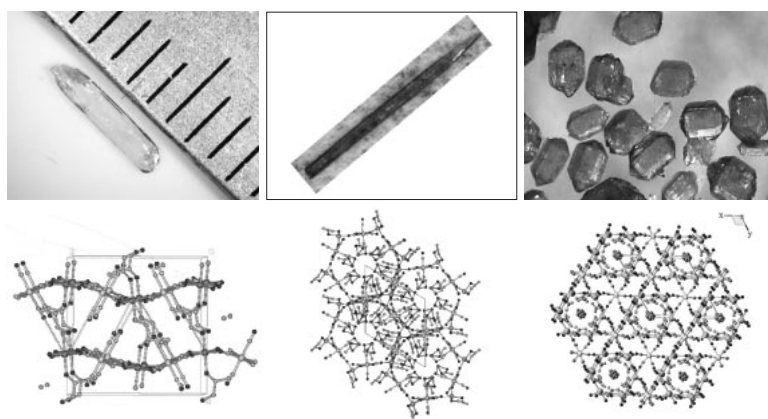


図2 キラル分子磁性体の結晶の写真(上)と結晶構造(下)

左から化合物 1 ; [Cr(CN)₆]Mn(S)-pnH(H₂O)](H₂O) (空間群 = キラル $P2_12_12_1$)
 2 ; K_{0.4}[Cr(CN)₆]Mn(S)-pn[S]-pnH_{0.6}(空間群 = キラル $P6_1$)
 3 ; [Cr(CN)₆]Mn((S)-aminoala)]·2H₂O (空間群 = キラル $P6_3$)

ラル磁性体の磁気構造もキラルになっていると考えられます。

まとめ

本研究では、様々な透明キラル分子磁性体の合成に成功しました。またこれらの磁気構造も左手系と右手系になっていることを明らかにすることができました。この成果は化学者の合成の手法と物理学者の磁気構造解明の研究が協力することによってはじめて可能となった成果です。

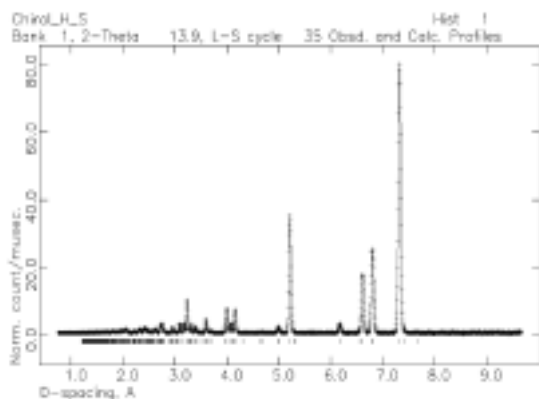


図3 磁気空間群 $P2_1'2_1'2_1'$ と仮定したときのシミュレーション結果と実測パターン

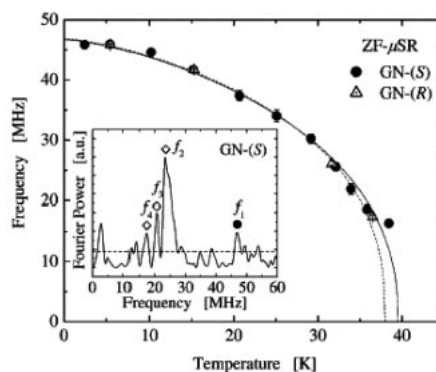


図4 1の単結晶の磁化容易軸方向におけるミュオン回転周波数の零磁場における温度変化。

f1 ~ f4 は周波数成分を表す

光で原子を集合させ、 金属ナノシートを描画する

金属と炭素や有機物のナノ構造が生み出す 新現象・新機能



自然科学研究機構分子科学研究所 西 信之 にし のぶゆき

自然科学研究機構分子科学研究所・教授。
山口高校卒業。1973年九州大学理学研究科博士課程修了。東京大学物性研究所助手、分子科学研究所助教授、九州大学理学部教授を経て、1997年より現職。
1991年井上学位賞受賞、1997年日本化学会学術賞受賞。

光は、物質にエネルギーを与え植物の光合成系では電子を移動させて様々な反応を通して物質変換を行う。私たちの視覚も、レチナルという物質が光を吸収してその信号が神経を伝わって脳に送られる。これほど高度な組織でなくても物質がうまく組み合わせられたシステムでは、光が原子を動かして全く異なった構造体を発生することがある。ここでは、金属と有機物、金属と炭素分子の混合系を用いて、光によって金属相と有機物相を分離させ、金属微細パターン焼き付けへの応用などを紹介しよう。

図1に、フェニルアセチレンの水素原子の代わりに銀原子を付けた($C_6H_5-C \equiv C-Ag$)分子の模型と幅40nmから200nm、長さが $50\mu m$ に至るワイヤー状の結晶を示す。この結晶の中では、図1の上にあるような中心に銀原子4個が作る平面を交互に折り畳んだアコーディオン型骨格と、これと垂直方向に銀の四角形1個あたりに4本のフェニルアセチレン部が螺旋状に配置している鎖が束になっている。銀原子の並びとベンゼン環の並びは

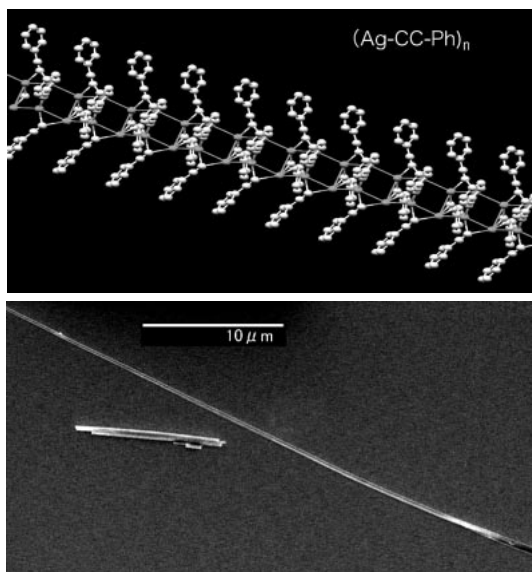


図1

見事であり、一見、電気を流しそうであるが、このままでは電気は流れない。しかし、この高分子は極めて光感受性が高く、光を当てると銀原子が集合して丸い粒子となり、図2のようにワイヤーの中に鈴なりとなって固定される。この時、周りにはベンゼン環を含む有機高分子となる。このよう

な金属粒子を近接させるとわずかに電流が流れるが、原料の結晶にイオンをドーブすると銀粒子の間にイオンが入り込み更なる伝導性発現が期待される。

では、金属原子を銅にするとどうなるであろうか。今度は、 $((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Cu})_{24}$ という有機溶媒に溶ける有機金属クラスター分子(図3)を用いる。これをヘキサン溶媒に溶かし、シリコン基板や有機高分子基板上にスピコート法によって15nmから800nmの均一な薄膜として固定し、これに光を当てるとまず、金属核が集合してナノシートに成長することがわかった。加熱では銀と同じように球状の粒子となるのだが、光では膜面

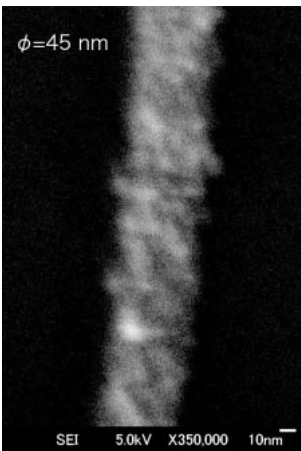


図2

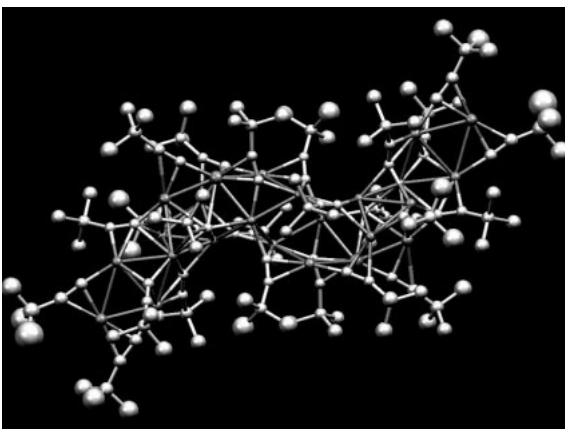


図3 $((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Cu})_{24}$ 分子

内にシートの金属格子(1,1,1)面の成長が観測された。パルス紫外レーザーは、光エネルギーを一斉に金属原子集団に集中させることが、この集団の格子振動を激しく励起する。励起が度を越すと加熱と同じようになってしまいが、適度な強度で照射すると金属原子集団の電子を励起するプラズモン励起状態が多く集団内で生じ、光電場の振動に励起電子の運動が同調され、この電子の振動が原子核のゆっくりとした振動励起を引き起こし、集団は扁平になってゆくと考えられる。800nmの厚さのクラスター分子薄膜に、KrFの248nmレーザー光を $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度に調整し10,000ショット程度照射すると図4の断面写真に見られるように上部に金属層が下部にポリマー層が形成されることが判った。最上層は、薄い有機ポリマー層で覆われているため金属層は酸化されることはない。また、このポリマー層は、少し強いレーザー光で取り去ることができる。光が当たった所だけに金属層が形成され、光を遮るマスクを用いて原料を残すと、これはヘキサンなどの溶媒で洗い流すことができるため、容易に金属パターンを有機層の上に展開固定できることになる。図5に石英板に固定したクロムマスクを用いて書いたドット列を示す。光の干渉によって

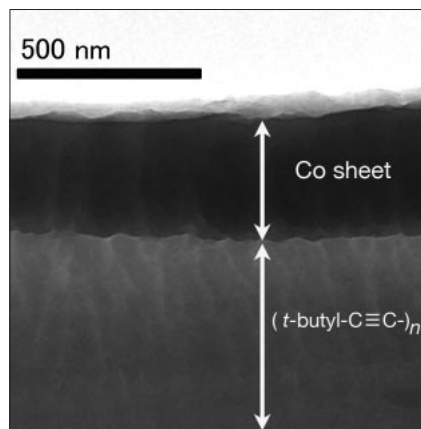


図4

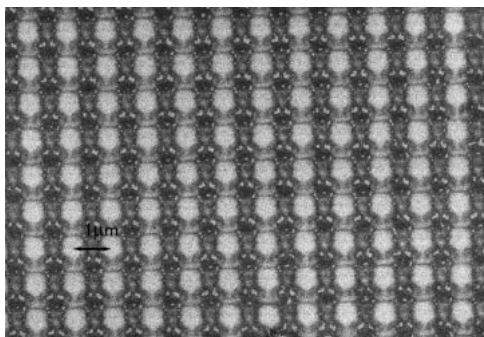


図5

100nm 程度のヒゲが延びていることが解る。このような2種の光の干渉を用いることによって更に微細な線を描くことも可能であろう。

講演では、他にナノ磁石やセンサー等も紹介するが、有機金属クラスター分子や金属のアセチリド化合物の光や熱による化学変換は、これを上手に制御することによって機能発現性の新しいナノシステムを構築することができる。

鉄より強い高分子

かなや としじ

京都大学化学研究所 金谷 利治



京都大学化学研究所・教授。工学博士。
1976年京都大学工学部高分子科学科卒業。京都大学大学院博士課程修了。京都大学化学研究所助教授を経て、2003年より現職。
専門は高分子構造。特に高分子結晶化、高分子アモルファス。現在は量子ビームによるソフトマターの構造、ダイナミクスに興味をもつ。
2002年繊維学会賞受賞。

高分子材料は、金属材料、セラミックス材料とならぶ3大材料の1つで、衣服、建材、医療材料など我々の身のまわりに多く使われています。その特徴は、軽量で加工しやすく、優しい感触を与えるところですが、弱点は強度が低く、耐熱性、耐候性に乏しいことです。しかし、高分子材料をうまく分子設計し、その高次構造を制御すると、鉄より強い高分子を作ることができるのですが、どの種類の高分子でも実現されているわけではありません。その理由は高分子がどのようにして高次構造を形成するかが解明されておらず、その制御方法が確立されていないからです。

まずポリエチレンを例になぜ高分子が鉄より強くなるか考えてみます。高分子は単純な繰り返し単位(ポリエチレンの場合は、 CH_2CH_2)が100から10,000個ほど連なってできている紐状分子で

すが、熔融状態では糸毬のように存在します(図1a)。これが結晶化して固化しても、分子の一部は結晶として整然と並びますが、全体としては非晶部分も含み、糸毬のような形のままで(図1b)。これでは、少し引っ張ってやると分子同士はずるずる滑り、また糸毬状態の高分子も簡単に变形してしまいます。弱い高分子材料です。ところが、すべての高分子を引き延ばしてきれいに整列させ、結晶化させればどうでしょう。そのような理想的状態にあるポリエチレン繊維の一部を図1cに示してあります。このような繊維を高分子鎖の方向(繊維軸)に引き伸ばそうとすると、すでに高分子鎖は伸びきっていますので、さらに伸ばすには化学結合角が開いたり、化学結合長が伸びたり、もしくは化学結合が切断されたりしなければいけません。これに必要な力やエネルギー

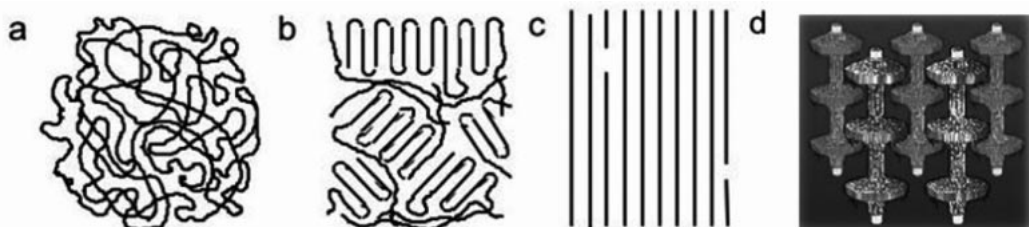


図1 (a): 溶融体でのコイル状態、(b): 等方的結晶状態、(c): 伸びきり鎖結晶状態、(d): シシケバブ構造の模式図

は非常に大きく、金属やセラミックスの場合とさほど変わりません。むしろ高分子は軽い元素でできているので、重さあたりにすると鉄よりずっと硬くて強い(高弾性率・高強度)材料になります。どのようにすれば、高分子鎖を完全に伸ばして結晶させることができるのでしょうか。ゲル紡糸や液晶紡糸と呼ばれる方法があり、ポリエチレンやポリアミドなどの一部の高分子では高弾性率・高強度が実現しています。しかし、実際の構造や分子レベルでの構造生成のメカニズムが分かりません。これが、解明されるとあらゆる高分子で高弾性率・高強度が実現でき、夢のような材料ができるのです。

高弾性率・高強度繊維研究には非常に長い歴史があります。弾性率の高いポリエチレン繊維の構造は、図1dに示すようなシシケバブ構造であると考えられています。この名前はトルコ料理の串刺しの焼き肉に似ているためで、シシと呼ばれる串の部分はポリエチレンの伸張鎖結晶からでき、お肉であるケバブは折畳み鎖結晶ラメラからできていると考えられています。私たちの目的は、高分子がどのようなメカニズムでシシケバブ構造を形成するかを分子レベルで明らかにすることです。最近大型施設で利用できるようになった中性子線や放射光X線を用いて、シシケバブ構造の生成機構について、0.1nm(1nmは10億分の1メートル)程度のスケールから数十 μm (1 μm は100万分の1メートル)のスケールまで非常に広い空間スケールで、ストロボ写真でスポーツ選手の動作を追いかけるがごとく、時々刻々と成長していく結晶とその高次構造の生成過程を時間分割で調べています。

シシの生成は偏光解消レーザー光散乱法で追跡しました。せん断流動と垂直の方向に鋭いストリーク状散乱が観察され、流動方向と平行にミク

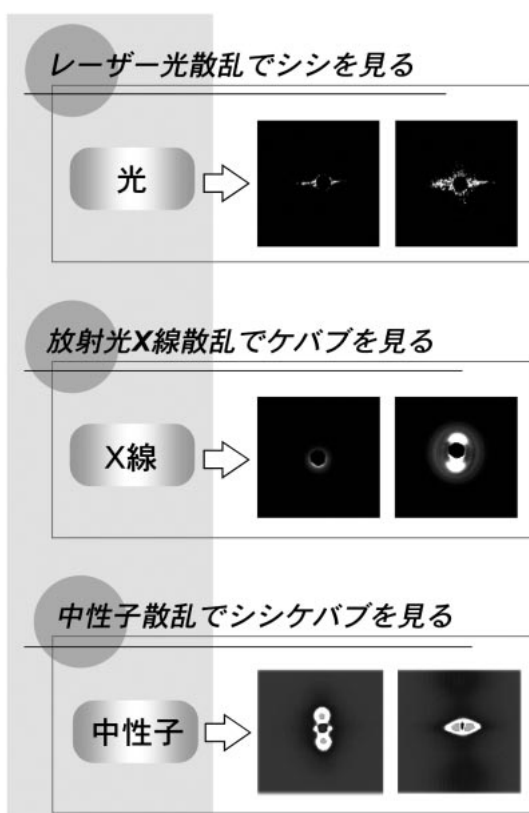


図2 量子ビームで見るシシケバブ構造

ロンスケールのシシ構造前駆体が生成していることが明らかになりました(図2上)。ケバブの生成は、時間分割小角X線散乱(SAXS)で調べました。ケバブ構造はナノメートルのスケールに存在し、シシの場合とは逆に流動方向に平行方向2スポット状の散乱が観測され(図2中)、シシ構造の上にエピタキシー的に成長していることが分かります。さらには、重水素化ラベル法を用いた小角中性子散乱法(図2下)では、シシは試料中の超高分子量成分から生成することが直接明らかにされ、シシケバブ生成には超高分子量成分の存在が重要であることが分かりました。このような中性子、放射光X線などの量子ビームによる研究は急激に進んでおり、近い将来どんな高分子も鉄より強くなる、しなやかな鉄の時代が来るかもしれません。

生体内での鉄とイオウの共同作業

えさきのぶよし

京都大学化学研究所 江崎 信芳



京都大学化学研究所環境物質化学研究系分子微生物科学研究領域・教授。農学博士。1979年京都大学大学院農学研究科博士課程修了。京都大学化学研究所助手、同助教授を経て、1996年より現職。2005年より京都大学化学研究所所長。

専門は生化学、応用微生物学。特に酵素化学。現在はD-アミノ酸生化学、セレン生化学に関心をもつ。

森永奉仕会賞、日本農芸化学奨励賞などを受賞。

編著に『生化学 基礎の基礎』(化学同人、2002年)などがある。

地球上の生物は様々な元素を巧みに利用して生命活動を行っている。炭素、水素、酸素といった主要元素の他にも、遷移金属元素である鉄、マンガ、亜鉛などのように、微量ながら生命に必須の役割を担う微量元素も多種用いられている(図1)。これらの中でも、鉄は電子伝達、酸素運搬、酸化還元酵素反応といった機能に関与することから、重要かつ生体内での動態が最もよく研究されている微量元素である。平均的なヒトは3~4gの鉄を持つが、その大半がタンパク質に結合した状態で存在する。例えば、鉄貯蔵タンパク質であるフェリチンは空洞の球のような形をしており、一分子当たり4,500個もの Fe^{3+} を結合する容量があることが知られる。また、よく知られるように、ヘモグロビンやミオグロビンは分子中に酸素分子

を結合する活性中心として、鉄ポルフィリン錯体(ヘム)を含有する。一方、鉄硫黄タンパク質と呼ばれる一群のタンパク質は、図2に示す例のような鉄と硫黄から成る金属クラスターを含有し、主に電子伝達体や触媒などとして働く。鉄硫黄タンパク質が行う反応の中には、 N_2 から NH_3 への触媒的還元や水の O_2 への酸化など、通常の条件において低分子化合物を用いた合成化学では非常に困難な反応も含まれている。このような多様な反応性は、クラスターを架橋する硫黄とタンパク質が鉄の酸化還元状態を巧みに制御することによって達成されている。

鉄以外の金属含有ユニットがタンパク質に高機能を付与する例も多数知られており、新規な金属クラスターと新規なタンパク質とを自在にハイブリッドさせることで新たな機能性分子を創製することが可能であると考えられる。しかし、比較的単純な形の鉄硫黄クラスターでさえ、どのように集合し、タンパク質に挿入されるのか、そのメカニズムの詳細は未だに明らかになっていない。

我々は、タンパク質中の鉄硫黄クラスターの特徴を調べると同時に、それらがどのような過程を経てタンパク質中に挿入されるのかに焦点を当

多量元素	
主要元素	O, C, H, N
準主要元素	Ca, P, S, K, Na, Cl, Mg
微量元素	Fe, Zn, Cu, Cr, Co, I, Se, Mn, Mo, V, Ni, Si, F, Sn

図1 生体に必須の元素

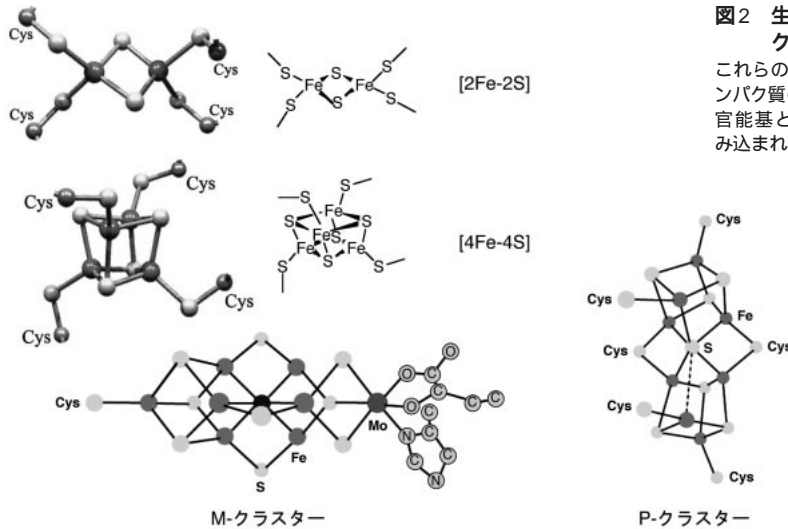


図2 生体に存在する鉄 硫黄クラスタの構造

これらのクラスタは鉄 硫黄タンパク質の内部にアミノ酸残基の官能基との共有結合を介して組み込まれている。

Enz-Cys-SH + L-Cysteine

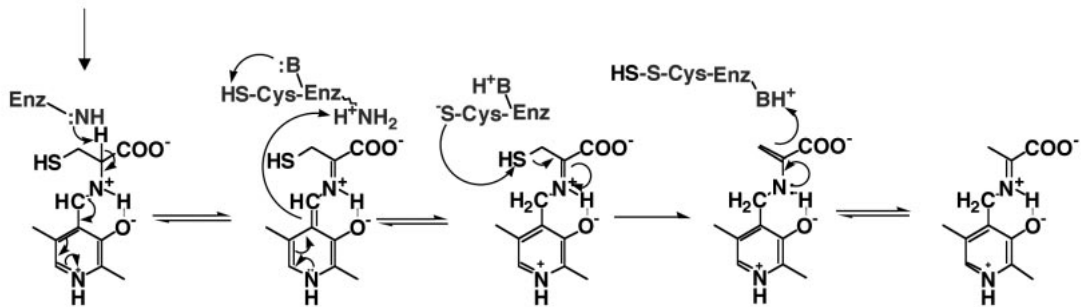


図3 システインデスルフラゼによるL-システイン分解反応の推定スキーム
Enzは酵素(システインデスルフラゼ)を表す。

てて研究を行っている。生体内では、鍵酵素であるシステインデスルフラゼが、他のタンパク質因子と共同して、遊離のLシステインの硫黄を鉄 硫黄クラスタに転移させる反応を触媒することが分かってきた。この反応の詳細は今後明らかにする必要があるが、タンパク質のシステイン残基上に形成されるペルスルフィド(R-S-SH)が重要であると考えられる(図3)。

これと関連する酵素として、Lセレノシステインを特異的に分解するセレノシステインリアーゼという酵素が哺乳類に存在する。セレノシステインはシステインの硫黄がセレンに置き換わった構

造を持つアミノ酸であり、生体において重要な役割を果たす。セレノシステインリアーゼが硫黄とセレンを厳密に区別する詳細な機構が解明されつつある。

招待講演 3

座長：松本 吉泰

単一分子の分光

川合 真紀

東京大学大学院新領域創成科学研究科 /
理化学研究所



松本 吉泰(まつもと よしやす)

自然科学研究機構分子科学研究所分子スケールナノサイエンスセンター・教授。工学博士。

1975年京都大学工学部工業化学専攻卒業。1977年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。1981年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。1990年分子科学研究所助教授、1997年総合研究大学院大学教授を経て、2004年から現職。

専門は物理化学。特に表面科学。現在は表面における光反応、超高速過程に関心をもつ。

2006年日本化学会学術賞受賞。

単一分子の分光

東京大学大学院新領域創成科学研究科 / 理化学研究所 かわい ま き 川合 真紀



東京大学大学院新領域創成科学研究科・教授 / 独立行政法人理化学研究所・主任研究員。理学博士。

1975年東京大学理学部化学科卒業。東京大学大学院博士課程修了。東京工業大学工業材料研究所(当時)客員教授(寄附研究部門担当)、理化学研究所主任研究員を経て、2003年より現職。

専門は表面科学。特に固体表面に吸着した分子の科学。

1996年猿橋賞、2005年日本表面科学会賞受賞。

共著に『表面科学・触媒科学への展開』(「岩波講座：現代化学への入門14」、岩波書店、2003年)などがある。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) / 分光 (STS) が開発されて以来、表面に吸着した単一分子の研究が精力的に行われている。STSは、原子レベルの空間分解能を有し、かつフェルミ準位近傍の状態密度を高エネルギー分解能で観測できる非常にユニークな分光法である。STMでは原子そのものの実像を観察しているのではなく、表面に吸着した分子の電子状態、特に真空側に張り出した軌道のフェルミ準位近傍における単一原子・分子の局所電子状態を観測しており、電子物性や化学反応活性に關する軌道の空間分布を、しかも、表面の特異サイトに吸着した一つの分子を選び出して観測することが可能である。しかし、単一分子の吸着状態の詳細をSTM像だけから同定するのは容易ではない。分子の吸着位置は後述するように、探針に意図的に分子を付け高分解能で基板金属の原子位置を観測することによりSTM像から求めることが可能であるが、分子の配向や化学結合の様子を知るには単一分子の振動分光が有力であり、非弾性トンネル電流の観測から振動状態の情報を得るべく、STM-非弾性トンネル分光 (inelastic electron tunneling spectroscopy :

IETS)の開発が期待されていた。STMの開発数年後(1985年)から可能性が予言されていたにもかかわらず、多くの実験面での困難があり、1998年になって初めてStipeらが、吸着分子の振動スペクトルを再現性よく観測することに成功した¹⁾。しかし、STM-IETSでの振動状態の信号は全電流の数%の変化しか与えないので、8年経った今日でも観測例は世界の限られた研究グループからのみ報告されているにすぎない。先駆者であるW. Hoグループからの報告²⁾を中心に、これまでの観測例を表1に示した。表面赤外分光法 (Infrared reflection absorption spectroscopy : IRAS) や高分解能電子エネルギー損失分光法 (High resolution electron energy loss spectroscopy : HREELS) の観察では、吸着分子由来の多くの振動モードが観測されるのに対し、これまでに報告されたSTM-IETSで検出されている振動モードは限られていることが表からも読み取れよう。STM-IETSで測定しているのは全トンネル電流の変化なので、IRASやHREELSが吸着分子の振動励起を直接捉えているのに対し、STM-IETSの解釈は複雑である。本講演ではSTM-IETSの原理と非

弾性トンネル過程における振動励起について
研究現状を紹介する³⁾。

- 1) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, *Science* **280** (1998)1732.
2) W. Ho, *J. Chem. Phys.* **117**(2002)11033.

- 3) M. Kawai et al., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **362**, 1163 (2004). Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 246102 (2005). M. Ohara, Y. Kim, S. Yanagisawa, Y. Morikawa and M. Kawai, to be submitted. Y. Kim, T. Komeda and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126104(2002). T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson, and H. Ueba, *Science* **295**, 2055(2002).

Molecule		Substrate		Vibrational modes reported
ethynyl	C ₂ H, C ₂ D	Cu(100) ^a		CH stretch
acetylene	C ₂ H ₂ , C ₂ D ₂ , C ₂ HD	Cu(100) ^b	Ni(100) ^c Ni(110) ^d	CH stretch
propyne	CH ₃ CCH, CH ₃ CCD		Ni(110) ^e	CH stretch
trans 2 butene	CH ₃ CHCHCH ₃	Pd(110) ^f		CH stretch
cis 2 butene	CH ₃ CHCHCH ₃	Pd(110) ^g		CH stretch, Pd C stretch
1, 3 butadiene	CH ₂ CHCHCH ₂	Pd(110) ^h		ND
1-butene	CH ₂ CHCH ₂ CH ₃	Pd(110) ⁱ		CH stretch
butyne		Pd(110) ^j		CH stretch
benzene	C ₆ H ₆ , C ₆ D ₆	Cu(100) ^k		ND
fullerene	C ₆₀	Ag(110) ^l		Hg(w ₂)
pyridine	C ₅ H ₅ N, C ₅ D ₅ N	Cu(100) ^m Ag(110) ⁿ		
pyrrolidine	C ₄ H ₈ NH	Cu(100) ^o Ag(100) ^p		CH and NH stretch, ring deform., CH ₂ bend
N methylpyrrolidine	C ₄ H ₈ NCH ₃	Cu(100) ^q		
tetrahydrothiophene	C ₄ H ₈ S	Cu(100) ^r		
Cu(2)tetraporphyrin 1		Cu(100) ^s		
formate	HCOO		Ni(110) ^t	CH stretch
carbone monoxide	CO	Cu(110) ^u	Cu(100) ^v	CO stretch, hindered rotation, hindered translation
oxygen	O ₂	Ag(110) ^w		O O stretch, O Ag asym. Stretch

表1 STM非弾性トンネル分光(STM-IETS)で観測された分子とその振動モード

- ^a ; Lauhon, L. J., Ho, W., *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000)1527.
^b ; Stipe, B. C., Rezaei, M. A., Ho, W., *Science* **280** (1998)1732. Stipe, B. C.; Rezaei, M. A., Ho, W., *Phys. Rev. Lett.* **82**(1999)1724.
^c ; Stipe, B. C., Rezaei, M. A., Ho, W., *Phys. Rev. Lett.* **82**(1999)1724.
^d ; Gaudioso, J., Lee, H. J., Ho, W., *J. of Ame. Chem. Soc.* **121**(1999)8479.
^e ; Ho, W., *J. of Chem. Phys.* **117**(2002)11033.
^f ; Kim, Y., Komeda, T., Kawai, M., *Phys. Rev. Lett.* **89**(2002)126104.
^g ; Sainoo, Y., Kim, Y., Okawa, T., Komeda, T., Shigekawa, H., Kawai, M., *Phys. Rev. Lett.* **95**(2005)246102.
^h ; Kim, Y., Komeda, T., Kawai, M., *Phys. Rev. Lett.* **89**(2002)126104.
^{i, j} ; Komeda, T., Kim, Y., Kawai, M. *unpublished data*.
^k ; Lauhon, L. J., Ho, W., *J. Phys. Chem. A* **104**(2000)2463. Pascual, J. I., Jackiw, J. J., Song, Z., Weiss, P. S., Conrad, H., Rust, H.-P., *Phys. Rev. Lett.* **86**(2001)1050.
^l ; Pascual, J. I., Gomez-Herrero, J., Sanchez-Portal, D., Rust, H.-P., *J. Chem. Phys.* **117**(2002)9531.
^m ; Lauhon, L. J., Ho, W., *J. of Phys. Chem. A* **104**(2000)2463.
ⁿ ; Ho, W., *J. Chem. Phys.* **117**(2002)11033.
^o ; Gaudioso, J., Lauhon, L. J., Ho, W., *Phys. Rev. Lett.* **85**(2000)1918.
^p ; Gaudioso, J., Ho, W., *J. Amer. Chem. Soc.* **123**(2001)10095.
^q ; Gaudioso, J., Ho, W., *Ang. Chem. Intern. Ed. Eng.* **40**(2001)1080.
^r ; Gaudioso, J., Ho, W., *J. Amer. Chem. Soc.* **123**(2001)10095.
^s ; Wallis, T. M., Chen, X., Ho, W., *J. Chem. Phys.* **113**(2000)4837.
^t ; Katano, S., Kim, Y., Kawai, M., to be submitted. 2006.
^u ; Lauhon, L. J.; Ho, W. *Phys. Rev. B* **60**(1999)R8525, Heinrich, A. J., Lutz, C. P., Gupta, J. A., Eigler, D. M., *Science* **298**(2002)1381.
^v ; Lauhon, L. J.; Ho, W. *Phys. Rev. B* **60**(1999)R8525.
^w ; Hahn, J. R., Lee, H. J., Ho, W., *Phys. Rev. Lett.* **85**(2000)1914.

セッション

ナノテクと未来物質

座長：茅 幸二

単一分子の化学反応を観る

吉信 淳 東京大学物性研究所

針先で見るナノの世界

長谷川 幸雄 東京大学物性研究所

分子でトランジスターをつくる

多田 博一 大阪大学大学院基礎工学研究科

スマートなじゅうたん爆撃 コンビナトリアル物質開発

川崎 雅司 東北大学金属材料研究所

単一分子の化学反応を観る

よしのぶ じゅん

東京大学物性研究所 吉信 淳



東京大学物性研究所・助教授。理学博士。
1984年京都大学理学部卒業。1989年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了。米国ピッツバーグ大学化学科博士研究員、理化学研究所研究員等を経て、1997年より現職。
専門は表面科学。特に原子・分子レベルの動的過程に興味をもっている。

はじめに

気体や液体状態の分子の反応は従来から非常に詳しく研究が行われてきました。表面における化学反応の研究は、触媒反応、薄膜形成、腐食、鍍金(めっき)など実用上たいへん重要なプロセスと密接な関係があるにもかかわらず、少々遅れをとっていました。しかしながら、ここ20年の実験と理論の革命的な進歩により、表面における原子・分子の振る舞いを直接観測し、理解できるようになってきました。気相や液相ではある特定の単一分子を観察することは非常に困難ですが、今ではむしろ、表面では分子が束縛されるので、一個の分子を観ることができるのです。本講演では、

有機分子の吸着(=表面と結合する反応)、そして吸着した分子の構造を、走査型トンネル顕微鏡(STM)などの最新の実験装置で観察した結果についてお話しします。

きれいな表面をつくる

原子・分子のスケールで表面を観察するためには、きれいな表面を準備する必要があります。今回観察の対象となるのは、半導体デバイスの基板として最も良く利用されているSi(100)表面です。超高真空という環境で(10兆分の1気圧以下:地球と月の間の真空度)、シリコン基板(ウェファとい

います)を約1200℃まで加熱すると、大気中でシリコン表面を覆っている酸化層や不純物が蒸発し、真の“清浄表面”を作成することができます。シリコンの結晶はダイヤモンド構造をしていますが、表面はダイヤモンド構造をそのまま切り出した構造にはなっていません。エネルギー的に安定な構造になるために“表面再構成”が起こり、Si(100)表面ではダイマー構造が形成されます。Si(100)表面の構造モデルとSTM像を図1に示します。

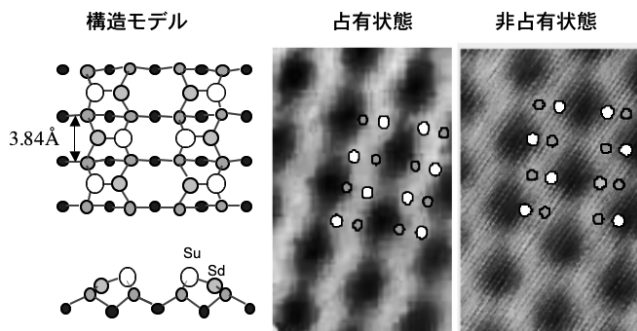


図1 左: Si(100)α(4x2)表面の構造モデル(上面図と側面図)
中: 80KのSTM像(占有状態)
右: 80KのSTM像(非占有状態)

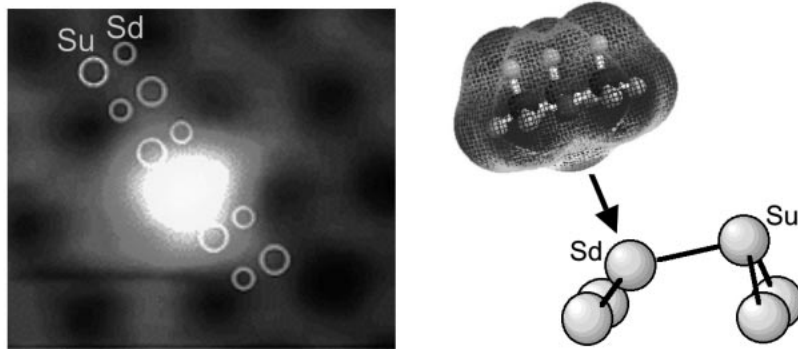


図2 左：Si(100)表面に吸着した1個のトリメチルアミン分子のSTM像
右：トリメチルアミンの窒素孤立電子対が電子受容性のSdに電子を供与する

このシリコンダイマーは非対称で、上部シリコン原子をSu、下部シリコン原子をSdと呼ぶことにします。占有状態STM像ではSuが、非占有状態STM像ではSdが明るく光って見えます。これは、Suが電子過剰(電子供与性)であること、Sdが電子不足(電子受容性)であることを意味しています。

分子の吸着反応を観る

さて、このように準備したシリコン表面に分子を反応させてみましょう。まず始めにトリメチルアミン($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)です。この分子は典型的なルイス塩基分子で、魚の腐敗臭の成分とされています。分子内の窒素原子に孤立電子対が存在し、反応する相手に電子を供与する性質を示します。先にSi(100)表面のSdは電子不足であることを述べましたが、トリメチルアミンの孤立電子対はSdサイトと選択的に反応することが予想できます。実際に、トリメチルアミンをSi(100)表面に反応させ、STMで観察してみるとSdサイトにトリメチルアミンが吸着している姿が観察できます(図2)。

講演では、シリコン表面における重要な化学反応(ルイス酸塩基反応、環化付加反応)を最新の

実験手法により観察したいくつかの例を紹介し、局所的な電子状態が表面反応をコントロールしていることを示したいと思います。また、経験的に構築されてきた化学の法則が表面反応にも適用できることを示します。

参考文献

- (1) 吉信淳『Si表面に有機分子を吸着させる』応用物理72(2003)1527.
- (2) 吉信淳『シリコン表面の有機分子吸着 反応、構造そして物性へ』固体物理39(2004)631.
- (3) Jun Yoshinobu, *Prog. Surf. Sci.*77(2004)37.

針先で見るナノの世界

は せ が わ ゆ き お

東京大学物性研究所 長谷川 幸雄



東京大学物性研究所・助教授。工学博士。
1991年東京大学工学系研究科物理工学専攻博士課程修了。IBMワトソン研究所博士研究員、京都大学工学部附属メゾ材料研究センター助手、東北大学金属材料研究所助教授を経て、1999年より現職。
専門は表面界面科学・ナノサイエンス。特に走査プローブ顕微鏡を用いた研究を進めている。

先端が鋭く尖った針を試料表面に近づけ、試料との間に流れる電流を測定したり、針に及ぼされる力を検出したりすることによって、針直下のナノスケール領域でのさまざまな性質を知ることができる。針を走査することによりその性質の分布像を得る走査プローブ顕微鏡 (SPM) は、物質の素性を原子レベル・ナノスケールの空間分解能で明らかにしてくれる。ここでは、電流を測定する

走査トンネル顕微鏡 (STM) と力を検出する原子間力顕微鏡 (AFM) を利用した研究を、得られた像とともに、いくつか紹介したい。

(1) 原子間での単電子移動による静電気力の検出

物質の表面では、原子配列が中身とは異なりそのため原子構造や電荷分布なども異なってくる。表面での電子の振る舞いはそこでの原子の吸着・反応やさらには結晶成長過程にも影響を与えることから重要な性質と言える。AFMを用いるとpN (ピコ・ニュートン) レベルの力を検出することが可能であり、表面原子間での電荷移動によるわずかな静電気力の差を像にすることができる。

図1は、シリコン表面上にゲルマニウムを蒸着した表面の静電ポテンシャル像である。ポテンシャル差から、図中白色の原子より黒色の原子 (ともにゲルマニウム原子) に電荷が移動している様子が観察される。表面での原子配列の観点からは歪みを持つ構造であるが電荷移動によって電子的には安定化しており、この歪みがシリコンとゲルマニウムの格子定数の違いによる薄膜内の歪みを緩和することにより、構造の安定化に寄与しているとされている。

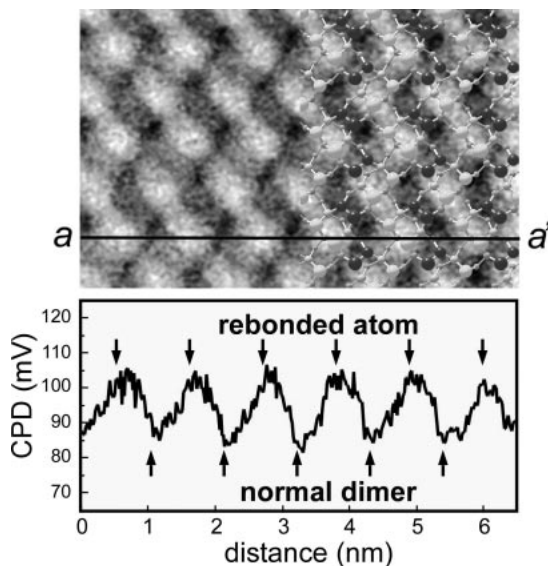


図1 AFMによるGe/Si(105)面上でのポテンシャル像とその断面図

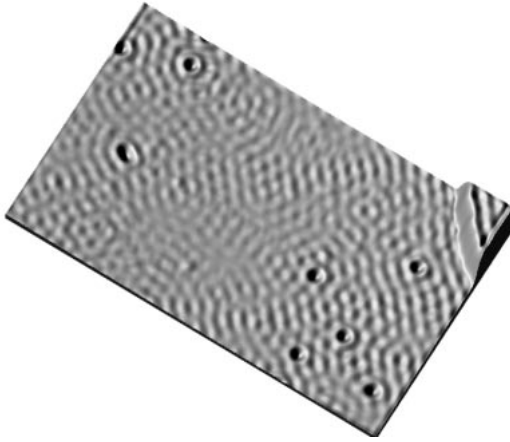


図2 Cu(111)表面上で観察された電子定在波のの間隔は1.4nmである。

(2) 電子の波の観察

金・銀などの表面では、表面にのみ局在する電子状態があり、面内に閉じ込められた電子が面水平方向には自由に動き回っているような系が存在する。走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いると、これらの電子が表面上のステップや吸着物の周りで散乱・干渉し波立つ様子を観察することができる(図2)。電子が波の性質を有することの実証例と言える。

ド・ブロイの関係式によれば、電子波の波長は、電子のエネルギーを変えると変化する。STM を使って各エネルギーでの電子波を観察すると、エネルギーの変化に伴って波の間隔が変化する様子が観察される。

(3) 遮蔽されたポテンシャルの観察

真空内に置かれた単電荷の周りでのポテンシャルは、クーロンの法則で記述される。電荷が物質内に置かれた場合、電荷によるポテンシャルに対応して物質内の電子がその分布を変化させポテンシャルを打ち消そうとすることから、結果的にはその強度は弱くなり、またポテンシャルの及ぶ範囲も狭められる。この現象は遮蔽効果と呼ばれ、

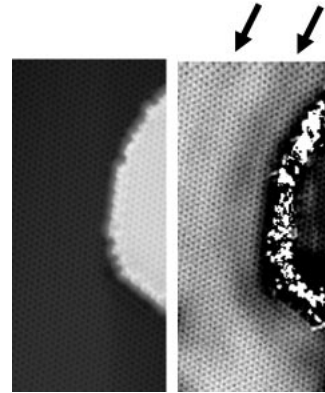


図3 Si(111)-3Ag表面のステップ近傍でのSTM像(左)とポテンシャル分布像(右) フリーデル振動が観察されている(波の間隔は約7nm)。

物質内での電子の振る舞いを考える上で基本的な現象である。

図3は、(2)で述べた表面の上の電荷列(ステップ)の周りでの静電ポテンシャルをSTMにより観察したものであり、遮蔽効果によるポテンシャル分布や、電子分布が急激に変化できないことに起因するポテンシャルの振動構造(フリーデル振動)が現れている。

分子でトランジスターをつくる

ただひろかず

大阪大学基礎工学研究科 冨田 博一



大阪大学基礎工学研究科物質創成専攻・教授。博士(理学)
1986年東京大学理学部化学科卒業、1989年同学理学系研究科博士課程中退、同学助手、1993年郵政省通信総合研究所、1996年京都大学工学研究科電子物性工学専攻講師、2000年自然科学研究機構分子科学研究所助教授を経て、2005年より現職。現在の専門は分子エレクトロニクス。
ホームページ： <http://www.molelectronics.jp>

1. はじめに

ここ数年、「電気を流す」有機分子を用いて電子部品を作ろうとする「分子エレクトロニクス(molecular electronics)」という研究が注目を集めている。「有機エレクトロニクス(organic electronics)」あるいは「プラスチックエレクトロニクス(plastic electronics)」とも呼ばれ、インクジェットプリンターや印刷技術などの簡便な方法を用いて、大面積の電子回路を作製できるのが大きな魅力で、フレキシブルなディスプレイや情報タグへの応用が期待されている。

一方、コンピューターを始めとする電子機器はますます性能が高くなり、サイズも小さくなっている。その性能を支えている電子部品の微細化や高集積化にも技術的および物理的限界が近づいており、新しい原理に基づく電子部品の構築が急務となっている。そのひとつに、高度に設計された有機分子を用いた部品の作製が検討され、スイッチングやメモリー機能を持つ分子が設計されている。ナノテクノロジーの進歩に伴い、1個の分子にどのように電気が流れるかを調べることも可能になりつつある。この研究分野は、「単一分子エレクトロニクス(single molecular electronics)」

あるいは「分子スケールエレクトロニクス(molecular-scale electronics)」と呼ばれ、国内外で活発な研究が行われている。

2. 有機薄膜デバイス

図1に、有機電界効果トランジスター(OFET)の基本構造を示す。絶縁層を挟んで3つの電極(ゲート、ソース、ドレイン)が配置されている。絶縁層には、例えば顕微鏡のカバーガラスやOHPシートのようなものでも利用可能であり、ソース電極とドレイン電極の間隔は数 μm ~数十nmのものが一般的である。有機材料を真空蒸着やスピコートなどの方法で塗布し、ソースとドレイン間に電圧をかけて電流値(I_{SD})をモニターしながら、ゲートに電圧を加えると、 I_{SD} 値が変化する。この変化の速さは、素子の応答速度を決め、有機材料中のキャリア移動度が高いほど高速の応答が期待される。そのため、キャリア移動度の大きな有機材料の設計・合成、および凝集構造制御が重要な課題となっており、また、p型半導体特性を示す有機材料が多いのに比べ、n型半導体特性を示す材料が少なく、その開発が精力的に行われている。

OFETにおいて、電極と有機材料の界面状態がその特性に重要な影響を与えることが判っている。また、素子と環境との界面も重要な影響を与える。すなわち素子のおかれた環境が、素子の特性や寿命に影響を及ぼす。さらに、ゲート絶縁膜と有機材料の界面が、素子の特性に大きな影響を与える。すなわち、これらの素子においては、3つの界面の理解と制御が不可欠であり、そこを工夫することで新たな素子も作製されている。

3. 分子の電気伝導度計測

一般的な分子の大きさは、およそ1nm前後で、大きいものでも数nm程度である。その分子の電気伝導度を計測する方法としては、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いる方法や、分子の大きさ程度の間隙(gap)を有する電極を作製して分子を挟み込む方法など、いくつかの方法が提案されている。

STMを用いる方法では、金属表面上に置いた分子の位置や配向を観察しながら、探針/真空ギャップ/分子/金属表面を流れる電流を測定することが可能である。とくに極低温で安定した動作が可能なSTMでは、分子内の特定の場所での電気伝導を調べることができる。

ナノメートルスケールのギャップを有する電極(ナノギャップ電極)を作製する方法もさまざまな方法が提案されている。電子ビームリソグラフィや収束イオンビーム加工装置などの微細加工装置を用いる方法もある。目標となる加工寸法は、数nmと加工可能な寸法以下であるため、過電流による切断(エレクトロマイグレーション)や金属メッキなどの工夫も施されている。問題点は、ナノギャップ電極に分子を正しく架橋する方法が確立していないこと、架橋している分子数や架橋状態を確認することが難しいことがあげられ

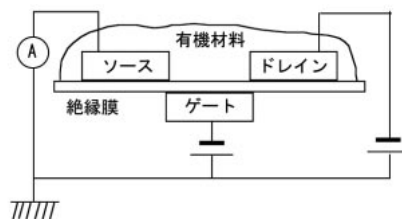


図1 OFETの基本構造

る。現在、分子の電気伝導度に関する実験結果が多数報告されているが、いずれも「状況証拠」にとどまっており、分子の存在と架橋状態を可視化し、「物的証拠」を得ることが最重要課題となっている。そのため、原子レベルで平坦な電極の作製や、10nmを超える長さを持つ分子の合成が行われている。

参考文献

- 1) 『進化する有機半導体』(エス・ティー・エス、2006年)
- 2) 『分子ナノテクノロジー』松重和美・田中一義編(化学同人、2002年)

スマートなじゅうたん爆撃 コンビナトリアル物質開発

かわさき まさし

東北大学金属材料研究所 川崎 雅司



東北大学金属材料研究所・教授。工学博士。
1984年東京大学工学部合成化学科卒業。東京大学大学院博士課程修了。東京工業大学助手、助教授を経て、2001年より現職。
専門は固体化学。特に酸化物の電子機能開拓。
2005年日本IBM科学賞エレクトロニクス部門受賞。

酸化物エレクトロニクス

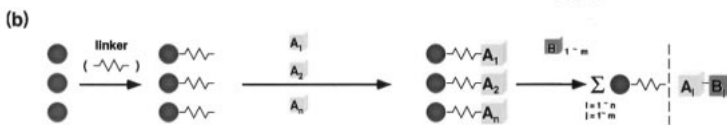
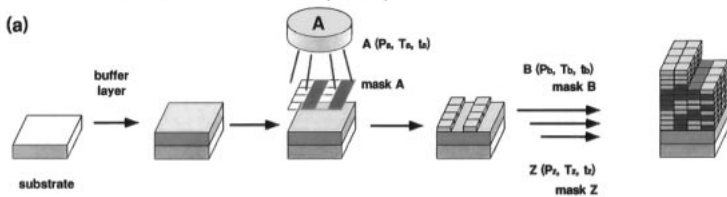
21世紀に「新石器時代」が再び到来するかもしれない。従来の半導体や金属の延長線上では実現できないような新しい機能が、金属酸化物で次々に実現している。構造材料や個別電子部品などに粉を焼き固めた「セラミックス」として利用されていた日陰の実力者が、エピタキシャル薄膜に姿を変えて。その背景には、銅酸化物で見えられた高温超伝導の出現でニーズとして顕在化した、酸化物薄膜の原子レベル制御成長技術の飛

躍的な発展がある。酸化物の強みは、個々の機能が非常に優れているだけではなく、磁性や強誘電性、超伝導、光機能と、似通った結晶構造の物質群が非常に多様な物性や機能を発揮し、それらをヘテロ接合や超格子として融合できる点にある。まさに、石ころのナノテクノロジーである。

高温超伝導が人々を魅了したのは、社会生活を一変する可能性を描いた夢であったし、未だに決着がつかない深遠なメカニズム解明への挑戦でもあった。物質として眺めると、精緻な天然の超

格子構造に注目が集まった。ペロブスカイト構造という鉱物で代表される酸化物のもっともありふれた結晶構造を持ちつつも、一軸の方向に異種のペロブスカイトが積層した構造となり、その積層のシーケンスに超伝導発現への重要な鍵がある。DNAでは4種類の核酸がつながる順序に意味があり、膨大な情報が蓄えられているのとよく似ている。当然

分子層エピタキシーの集積化 パラレルエピタキシー法 (1997)



Bruce Merrifield 法 1984ノーベル化学賞 逐次分子縮合反応の集積化

図1 薄膜の一括合成法とコンビナトリアル化学のスキーム

のように、各種の原子面を人為的に思い通りの順序で積層するための技術開発が活発化した。酸化物の単結晶薄膜を作製する簡便で制御性に優れたパルスレーザー堆積(PLD)法がメキメキと頭角を現し、湿式エッチングによる原子平坦基板の開発¹⁾により、原子制御ペロブスカイト超格子を作製できる環境は整った。

21世紀の研究手法「コンビナトリアル技術」

原子平坦面に、次々と酸化物原子面をエピタキシャル成長させる基本技術は確立したものの、成長条件をいちいち最適化しつつトライ&エラーを繰り返しているのは、大きな成功にたどりつくまでに時間がかかりすぎる。そこで、多種多様な物質群を一括で合成する手法を考えた。溶液有機合成では、「コンビナトリアル合成」による創薬技術が進歩した。基本技術は、ノーベル化学賞を受賞したメリフィールド法で、ポリスチレンビーズの表面にリンカーという活性部位を植え付けて、モノマー分子溶液に浸けては茶こしですくい取る作業を次々に繰り返すことで、高分子量の薬剤の候補物質を作製する手法である。モノマー溶液をたくさん用意して、その浸ける順序や組み合わせのバリエーションを漏れなくカバーすることで非常に多数の候補分子を合成できる(図1下)。現在では、製薬会社の研究員1名が1日で数十万から100万の分子を合成していると聞いている。

「メリフィールド法」と原子層エピタキシー技術は似ている。ここを突破口に簡易型のマスクをPLD装置に装着し、1枚の基板上に積層シーケンスが異なる薄膜を一括に合成する手法を発明した(図1上)。超格子を集積化するだけでなく、マスクパターンやマスク移動とターゲット交換のシーケンスを調節することで、デバイスライブラリーや組成傾斜ライブラリーが簡単に合成でき

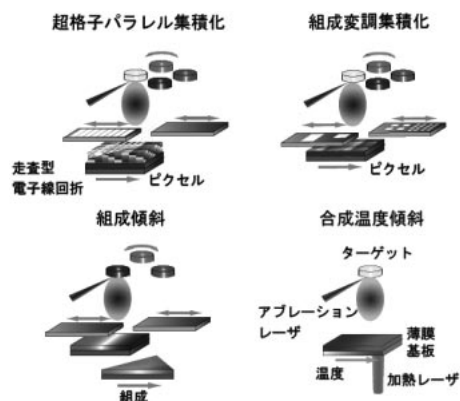


図2 固体化学コンビナトリアル化学のバリエーション

る。特に、基板の加熱に半導体レーザーを使用することで装置が小さく、マスク機構の複合化が高性能化だけでなく、意識的に基板温度に傾斜をかけるモードも可能になった(図2)²⁾。これらの手法を駆使して、酸化亜鉛紫外発光ダイオード³⁾や酸化チタン透明磁石^{4, 5)}など、酸化物半導体の新機能を発掘している。酸化物は半導体に限らず、特に強相関電子酸化物など興味深い物性と秘めたる機能を持つ化合物群もあり、こちらも目が離せない。なによりも、実証例が着々と積み上げられる「コンビ手法」が、様々な材料・デバイス開発に爆発的に応用され、持つ者と持たぬ者の差が顕わになる胎動が聞こえる⁶⁾。

- 1) M. Kawasaki et al., *Science*, **266**, 1540 (1994).
- 2) 鯉沼秀臣、川崎雅司監修「コンビナトリアルテクノロジー」、丸善(2004)。
- 3) A. Tsukazaki et al., *Nature Materials*, **4**, 42 (2005).
- 4) Y. Matsumoto et al., *Science*, **291**, 854 (2001)
- 5) H. Tyosaki et al., *Nature Materials*, **3**, 221 (2004).
- 6) 川崎雅司、*化学と工業*, **59**, 559 (2006).

制作

株式会社クバプロ

〒102-0072 千代田区飯田橋3-11-15 UEDAビル6F

TEL:03-3238-1689 FAX:03-3238-1837

E-mail:symposium@kuba.jp