

「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」研究領域
 領域活動・評価報告書
 ー平成 19 年度終了研究課題ー

研究総括 潮田 資勝

1. 研究領域の概要

この研究領域は平成 14 年度に発足したナノテクノロジー分野別バーチャルラボに属する 10 領域の中で唯一の個人型(さきがけタイプ)研究領域であり、情報通信、バイオ、環境に係わるナノテクノロジー分野において、個人の独創的な発想に基づくこれまでにない新技術、新物質、新システム等の創製を目指した新しいルートを切り拓く挑戦的な研究を行うことをめざした。具体的には、ナノスケールにおける物理現象に係わる研究、化学や生物系新材料の機構・機能等に係わる研究、センシング、操作、制御等の技術の基盤となる研究、既存技術の限界に挑戦する新しい情報通信、バイオ、環境の技術の創出に向けた研究、現在まだ原理の解明等の段階にとどまっている現象を次世代のデバイスやシステムのコンセプトに結びつける研究等が含まれる。

2. 研究課題・研究者名 別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 最近の計算科学の進展は目覚しく、これをナノスケールにおける現象の解明あるいはデバイス・材料設計に適用することによってナノテクノロジー分野の研究の進展に大きく寄与することが期待される。このような状況に鑑み、平成 16 年度に、ナノテクノロジーに関するモデル化・シミュレーション技術の開発を主目的とした新規課題を、5 件を目処に選定することとした。選考は、新たに委嘱した計算科学の専門家と研究総括によって行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、研究内容が優れていることはもちろんであるが、3 つの戦略目標それぞれに関連した研究課題をバランスよく選定することを考慮して選考する。

4. 選考の経緯

一応募課題につき、選考委員と書類査読員 4 名が書類審査を行い、それをもとに研究総括と選考委員が書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	68 名	13 名	5 名

5. 研究実施期間

平成 16 年 10 月～平成 20 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議: 6 回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 平成 16 年度から平成 18 年度の間に技術参事がすべての研究者を訪問し、研究実施場所の状況を把握するとともに、研究計画等についてヒアリングを行い、随時研究総括に報告した。以後は研究実施場所の移動、設備の導入などに際し適宜、状況の確認を行った。

7. 評価の手続き

研究者が課題別評価用報告書に自己評価を記載して提出。これに加えて研究総括の定めた様式に則って、応募時の達成目標のうちで達成された内容、達成されなかった内容および未達成の理由、応募時の目標以外で得

られた重要な成果を簡潔にまとめた資料を提出。これらの提出資料および最終領域会議での口頭報告・質疑、研究総括と領域アドバイザーによって行われた評価の総合的な議論・検討を基に、領域アドバイザーが課題事後評価票を作成して総括に提出。総括は領域アドバイザーの評価、コメントを加味して各研究課題の評価を行った。

(評価の流れ)

平成 19 年 10 月	研究課題別評価提出
平成 19 年 11 月	事後評価会(最終領域会議)開催
平成 20 年 1 月	研究総括による評価
平成 20 年 3 月	研究期間終了

8. 評価項目

- (1) 応募時の目標の達成に向けて妥当な方向で研究がなされてきたか、その結果として目標が達成されたか
- (2) 得られた研究成果の先進性、科学技術への貢献
- (3) 今後の発展性

9. 研究結果

最近の計算科学の進展は目覚しく、これをナノスケールにおける現象の解明あるいはデバイス・材料設計に適用することによってナノテクノロジー分野の研究の進展に大きく寄与することが期待される。このような状況に鑑み、平成 16 年度に、ナノテクノロジーに関するモデル化・シミュレーション技術の開発を主目的とした課題 5 件を採択した。本領域は、物理、バイオ、環境の 3 つの戦略目標を含むことから、それぞれの戦略目標に関連した研究課題をバランスよく選定することを考慮し、物理系 2 件、バイオ系 2 件、環境系 1 件を採択した。

本領域では、すでに平成 14 年度に、実験を専門とする研究者 19 名が採択されている。そのため、新たに加わることとなった計算科学の 5 名の研究者には、自分自身の研究を推進することはもちろんのこと、領域内の実験の研究者達とも積極的に交流し、計算科学と実験との協力関係を築くことを期待して、領域会議などの機会を捉えてこれを強調した。加えて、この領域には、物理、化学、生物学、工学などの広い専門分野の研究者が集まっているため、自身の専門分野だけでなく異分野の研究者にも理解される発表内容や方法を工夫することが非常に重要である。各研究者もそのような意識を持って、領域会議の回数を重ねるごとに、少しずつではあるが、発表方法に工夫と成長が感じられた。領域会議では、十分な討論を行うことを重視して、発表時間と同等程度に討論のための時間を取ったことで、研究者間及び研究者とアドバイザー間で活発な議論が行われた。領域会議での相互交流をきっかけとして、実験研究者の実験上の具体的な課題を、計算科学の研究者が検証するといった協力関係が生まれた例もあり、異分野交流・融合という面で成果はあったと考えられる。

本領域の開始時には 5 人の研究者の間には個々の科学的 maturity にかなりの差が見られたが、領域会議におけるアドバイザーや他の研究者との突っ込んだ議論と切磋琢磨を重ねるうちに全員が科学者として成長したことが領域総括として特に喜ばしいことであった。特筆すべき成果としては、電流駆動の磁壁移動のマイクロメカニズム解明や FDTD 法の根幹にある問題点の解明など基礎的に大きな発見があった。これらの成果は「革新的技術の創成」に直接的につながるものであり、本領域において「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」という所期の目的は充分達せられたと思う。

10. 評価者

研究総括 潮田 資勝 北陸先端科学技術大学院大学 学長

領域アドバイザー氏名(五十音順)

郷 信広 *1	(独)日本原子力研究開発機構 関西研究所 特別研究員
志賀 昭信 *1	ルモックス技研 化学コンサルタント
寺倉 清之 *1	北陸先端科学技術大学院大学 先端融合領域研究院 特別招聘教授
土井 正男 *1	東京大学大学院工学系研究科 教授
平尾 公彦 *1	東京大学大学院工学系研究科 教授
藤原 毅夫 *1	東京大学大学院総合教育研究センター 特任教授
油谷 浩幸 *2	東京大学国際・産学協同研究センター 教授
江刺 正善 *2	東北大学未来科学技術共同研究センター 教授
関 一彦 *2	名古屋大学物質科学国際研究センター・高等研究院 教授
高柳 邦夫 *2	東京工業大学大学院理工学研究科 教授

名取 俊二*2 (独)農業生物資源研究所 理事、東京大学 名誉教授
 八田 一郎*2 金井学園福井工業大学 教授
 馬場 寿夫*2 NEC 基礎・環境研究所 研究部長
 原 正彦 *2 東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授
 和佐 清孝*2 横浜市立大学理学部 客員教授

*1(計算科学アドバイザー)平成19年10月～平成20年3月

*2平成14年10月～平成18年3月

(参考)

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	9	51	60
口頭	112	85	197
その他	12	0	12
合計	133	136	269

※平成20年1月現在

(2)特許出願件数

国内	国際	計
8	0	8

(3)受賞等

・多々良 源

井上科学振興財団 第10回久保亮五記念賞(平成18年)

丸文研究交流財団 研究奨励賞(平成17年)

・増淵雄一

日本レオロジー学会 日本レオロジー学会奨励賞(平成18年)

(4)招待講演

国際 31件

国内 27件

別紙

「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
河野 秀俊 (兼任)	特異的な DNA 配列に結合する蛋白質 の設計システム開発 (独)日本原子力研究開発機構)	(独)日本原子力研究開発機構 量 子ビーム応用研究部門 研究主幹 (日本原子力研究所 中性子利用研 究センター 副主任研究員)	54
多々良 源 (兼任)	電流誘起磁壁移動型磁気メモリの開 発に向けた理論研究 (首都大学東京都市教養学部)	首都大学東京都市教養学部 准教 授 (大阪大学大学院理学研究科 助 手)	30
田丸 博晴 (兼任)	プラズモニック光学素子の解析と設計 (東京大学先端科学技術研究センタ ー)	東京大学先端科学技術研究センタ ー 助教 (同上 助手)	40
増淵 雄一 (兼任)	アナログ & デジタル融合高分子ナノシ ミュレーション (京都大学化学研究所)	京都大学化学研究所 准教授 (東京農工大学大学院共生科学技 術研究部 助教授)	47
宮崎 康次 (兼任)	メタマテリアルの熱伝導率予測 (九州工業大学大学院生命体工学研 究科)	九州工業大学大学院生命体工学研 究科 准教授 (同上 助教授)	57

研究課題別評価

1 研究課題名:

特異的な DNA 配列に結合する蛋白質の設計システム開発

2 研究者氏名:

河野秀俊

3 研究のねらい:

本研究は、計算機シミュレーションにもとづき、新規ナノ機能分子、DNA配列特異的に結合する蛋白質の設計システムを構築することを目的とする。DNA配列に対する特異性を持った蛋白質ができれば、DNAの切断機能など異なる分子機能を持つ蛋白質を融合することによって、さまざまな分子機能を特定のDNA配列に作用させることができる。DNA結合蛋白質とDNA切断機能を融合した蛋白質は、すでに培養細胞において欠陥遺伝子を正常遺伝子に置き換えることに成功したという報告もある。また、DNA結合蛋白質自体が特定のDNA配列に結合することによって、各遺伝子のオン・オフ状態(転写)を制御することができる。本研究では、このDNA結合蛋白質がどのようにDNAと配列特異的に結合しているかを天然蛋白質に学び、それにもとづいて特定のDNA配列に対して結合する蛋白質の創製を目指す。

4 研究成果:

(1) 蛋白質-DNA 認識における直接認識の定量化

転写因子などDNA結合蛋白質は、配列特異的にDNAに結合し、遺伝子の発現を制御している。その認識機構を解明するために、500以上の蛋白質とDNAの複合体の立体構造が決定されているが、個々の複合体構造を眺めただけでは特異性を定量的に評価することができない。また、どのようなDNA配列を蛋白質が認識するか調べるためには、蛋白質ひとつひとつに対して膨大な量の結合実験を行なう必要がある。そこで、構造バイオインフォマティクスのアプローチにより、蛋白質-DNA複合体の立体構造の特徴を解析し、どのDNA結合蛋白質にも共通に使えるアミノ酸残基-塩基対(20x4通り)のポテンシャル関数(直接認識ポテンシャル)を構築した。このポテンシャルを用いて、蛋白質-DNAの複合体を評価すると、図1に示すように特異的結合の複合体(図1の左)では好まれるアミノ酸残基と塩基のペア、つまり、エネルギーの低い赤い部分の領域が複数存在するのに対し、非特異的結合の複合体(図1の右)では大部分がエネルギーの高い青い面になっている。つまり、DNAの配列によって直接認識エネルギーが異なる。特異性の定量化は、複合体構造にランダムDNA配列を載せたときのエネルギー値の分布に対して認識配列を載せたときのエネルギー値がどの程度ずれるか(Z-score)で評価した。

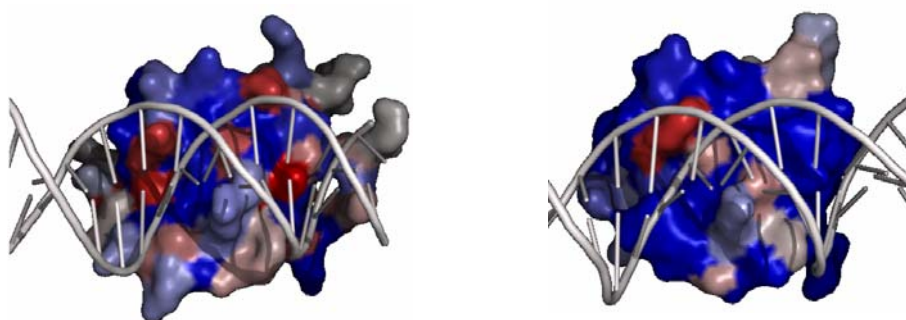


図 1. 蛋白質-DNAの直接認識エネルギー。蛋白質の表面にエネルギーをマップ。低エネルギーが赤、高エネルギーが青。左: 特異的結合。右: 非特異的結合。

(2) 蛋白質-DNA 認識における間接認識の定量化

水素結合など蛋白質と直接的な相互作用をしていない塩基対を変えることによって蛋白質とDNAの結合親和性が大きく変化することが数多く報告されている。これは、蛋白質-DNA認識

において、アミノ酸残基と塩基との直接的な相互作用(直接認識)のみならず、DNA自体の構造と柔軟性(間接認識)の効果が重要であることを意味する。この効果を定量的に評価するために、DNAの構造変形のしやすさに配列依存性があるか調べた。これまでの研究により、DNAの立体構造データやゲル中のDNAの流速測定からAT配列に代表されるプリン-ピリミジンと続く配列は硬く、TA配列のようなピリミジン-プリンと続く配列は柔らかいことが知られている。しかし、このようなダイマー配列(10配列パターン)の特徴でDNAとの結合親和性の変化を説明しきれない。そこで、より長い配列のテトラマー配列(136配列パターン)の構造特徴を調べた。既知のDNAの立体構造ではこのテトラマー配列パターンを調べるだけの十分な統計量がないため、分子動力学計算により各テトラマー配列の構造案サンプルを得た。塩基対を剛体として扱うことにより、DNAを6つの構造パラメータで表現した。

まず、X線結晶構造解析によって得られた立体構造既知のDNAとMDの結果を比較した。構造既知のDNAの数が少ないため、テトラマー配列をその真ん中のダイマー配列にまとめて比較を行った。結晶構造とMDの結果は、平均構造、構造変形のしやすさ(S_{xy} =パラメータの分布の大きさ、つまり、多次元分布の体積で評価)はともによい相関を示し、特に、構造変形のしやすさは高い相関を示した(相関係数 0.9)(図2)。また、これまでの研究によって明らかにされているように、ATなどプリン-ピリミジン配列は最も硬く、AAなどのプリン-プリン配列がその次に硬く、TAなどのピリミジン-プリン配列は最も柔らかいという結果が再現されていた。しかし、テトラマー配列では、真ん中の塩基対の前後の配列の影響を強く受け、柔軟性は著しく変化した(図3)。特に、ピリミジン-プリン配列では、前後の配列によってプリン-ピリミジンと同等の硬さを持つ配列から非常に柔らかい配列まであり、単にダイマー配列だけで硬い、柔らかいを判断できないことがわかった。6つのパラメータの値は多次元ガウス分布に近い分布を示したので、調和関数型のポテンシャルを各テトラマー配列に対して構築した。このポテンシャルを用い、遺伝子の転写制御に重要なヌクレオソーム構造をとりやすいDNA配列とそうでない配列を明確に区別することができることを示した。これは、DNAの構造特性に遺伝子制御の情報が刷り込まれていることを意味する。以上の結果は、論文1, 5で発表した。また、複合体の立体構造から直接認識、間接認識の特異性を評価するweb server を公開(論文3)し、蛋白質のDNA認識についての総説(論文4)をまとめた。

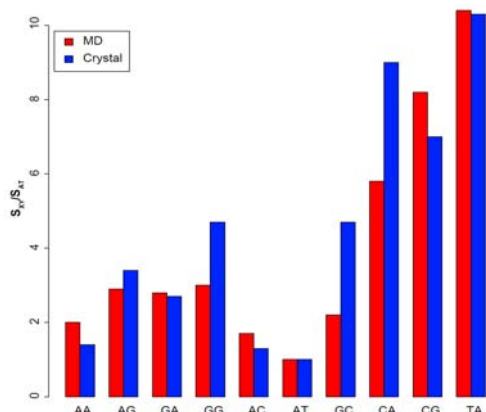


図2. DNAの構造変形のしやすさ(S_{xy})とDNA配列。テトラマーを真中のダイマーごとにまとめた。結晶構造とMDの結果がよく一致している。

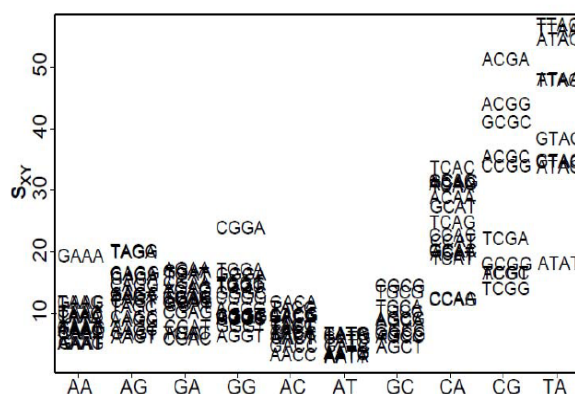


図3. テトラマー配列の構造変形のしやすさ。真ん中の配列が同じであっても両側の配列が変わることによって、配列の構造変形のしやすさが大きく変わる。

(3) 新規亜鉛結合フィンガー型蛋白質の設計と実験による検証

(1) および(2)で開発したポテンシャルをもとに、亜鉛結合フィンガー型蛋白質のひとつ Zif268 を設計のテンプレート構造(図4)としてアミノ酸配列の設計を行った。亜鉛結合フィンガー型蛋白質は、ひとつのフィンガーが3塩基対を認識する。それをn個つなぐことにより、3n長のDNA配列を特異的に認識できると期待されること、ヒトなど真核生物の転写因子に最も多く



図4. 亜鉛結合フィンガー型構造。

見られる構造であることから実験的によく研究されている。

望むDNA配列を認識する蛋白質の設計に成功するには、次の2つの条件をクリアしなければならない。ひとつは、想定どおりの立体構造をとること、もうひとつは望む配列を選択的に認識することである。一つ目の条件はさきがけ研究課題として採択される前に開発した、与えられた立体構造に矛盾しないアミノ酸配列を計算する方法を用い、二つ目の条件は直接、間接認識ポテンシャルを用いて配列選択性を設計した。設計の正しさを検証するために、蛋白質を合成もしくは大腸菌で発現させ、その構造とDNA結合能を調べた。実験による検証は、同志社女子大学、根木博士、京大科研の今西助教の協力を得た。

a) テンプレート構造をとるアミノ酸配列およびDNA配列選択性を持つアミノ酸配列の設計

まず、ポテンシャルの精度を知るため、Zif268蛋白質のさまざまなDNA配列に対する結合自由エネルギーの実験値と直接認識エネルギーを比較した。図5に示すように、両者は高い相関を示し、直接認識エネルギーが結合親和性の指標になることがわかった。次に、さきがけ研究開始以前に開発した方法を用いて、テンプレート構造に矛盾しないアミノ酸配列群を計算した。その結果をもとに、DNAを認識するヘリックス部分のアミノ酸配列以外は計算した構造に最適なアミノ酸配列にし、DNAを認識するヘリックス部分の7つのアミノ酸配列を設計した。設計は、全配列パターン $20^7 (= 1.3 \times 10^9)$ の中からターゲットDNA配列を選択的に認識する配列を探しだすことで行った。ターゲット配列は、野生型と同じTGG、これまで認識に成功したという報告がないTAG、TCG、TTGとした。蛋白質を配列選択的に結合させるため、認識させたいDNA配列とそれ以外の配列のエネルギー差が大きくなるようなアミノ酸配列を計算した(図6)。つまり、 1.3×10^9 のアミノ酸配列に対して、64通りの3塩基対に対する親和性を計算し、ターゲット配列とそれ以外の配列に対するエネルギー差が大きいアミノ酸配列を探した。その結果、図7に示すように、TGGをターゲットにした場合、TGGとの親和性が最も高い(直接認識エネルギーが最も低い)、かつ、次に親和性の高いDNA配列との間に明確なエネルギー差のあるアミノ酸配列が見つかった。その他の配列に対して、明確なエネルギー差をもったアミノ酸配列は見つからなかった。

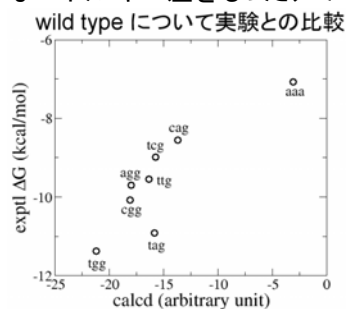


図5. 結合自由エネルギーと直接認識エネルギーの関係。

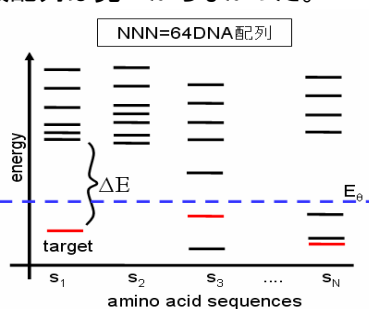


図6. アミノ酸配列設計の概念図

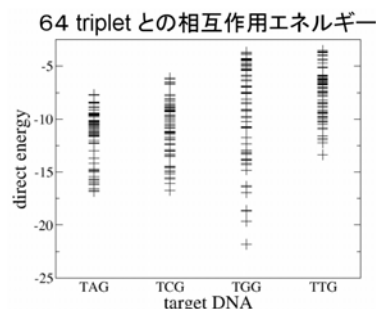


図7. ターゲットDNAとの相互作用エネルギーを最小とするアミノ酸配列の64のトリマーDNA配列に対する相互作用エネルギーの分布。

b) 実験による構造、結合能の検証。

a)で設計した4つの蛋白質の立体構造(2次構造形成)を調べるため、円二色性スペクトルを測定した。スペクトル曲線はどれも野生型によく類似しており、設計したアミノ酸配列は野生型と同様な立体構造をとることが示唆された。ゲルシフトアッセイによるターゲットに対する結合実験では、4つのアミノ酸配列とも数nMから1000 nMの解離定数でターゲットDNAに結合をした。特に、TGGに対しては、設計した蛋白質は約5倍親和性が落ちるものの、野生型より2から6倍高い配列選択性を示した(図8)。残りの3つの蛋白質の

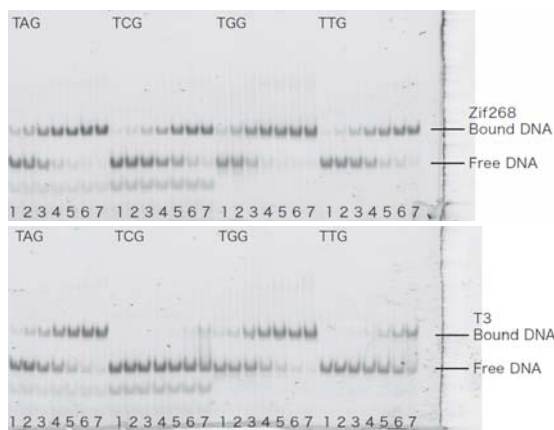


図8. ゲルシフトによる結合実験結果。上段: wild type. 下段: 設計した蛋白質。TGGへの選択性が向上。

配列選択性は低く、TNNパターンに同程度の親和性で結合した。この結果は、設計において最も親和性の高い配列と次に高い配列にエネルギー差がなかった計算結果と矛盾しない。さらに、TGG結合蛋白質の配列親和性の序列を計算と実験で比較してみた。計算では、TGG > TTG > TAG > TCG > CAG > AAA の順であるのに対し、実験では TGG > TAG > TTG > TCG > CAG > AAA であり、TTGとTAGの順序の反転を除いて両者は一致した(論文投稿準備中)。

設計したTGG結合蛋白質の配列選択性が野生型に対して向上した要因は、2つ考えられる。ひとつはDNA認識ヘリックスのアミノ酸配列を変えたこと、もうひとつはフィンガー全体のアミノ酸配列を変えたことである。どちらの要因が効いているか明らかにするために、野生型に設計した蛋白質のヘリックスを入れたもの、設計した蛋白質に野生型のヘリックスを入れたものを作成し、結合実験を行った。結果、どちらの場合も選択性が少し上がった。つまり、2つの要因が相まって選択性を上げていることが示唆された。この要因を立体構造の見地から明らかにするために、設計した蛋白質とDNAの複合体の立体構造を決定すべく、結晶化を試みている(東大、西山教授との共同研究)。同時に、モデル構造による分子動力学シミュレーション計算を行い、蛋白質-DNAのダイナミクスの見地から解析を進めている。

(4) DNA の構造変形のしやすさと DNA の水和の関係

(2)にまとめたように、136 のテトラマー配列をもつ DNAの構造変形のしやすさを分子動力学計算によって調べ、その配列依存性を明らかにした。では、その配列依存性はどこから生じてくるのであろうか。X線結晶構造解析によって、AATT配列はDNAの副溝に水のスパイン構造をもつことが知られている。そこで、副溝における水の水和率(水分子を介した異なる2本鎖間の塩基の水素結合ブリッジ形成率)で評価した。安定な水和構造には、塩基間に水1分子が介在するもの、水2分子が介在するものが観察され、図9に示すようにこのふたつのブリッジの形成率と構造変形のしやすさに強い相関があることがわかった(論文投稿準備中)。また、副溝の幅はブリッジ形成率が高い(すなわち、硬い)配列は小さく、水和率が低い(すなわち、柔らかい)配列は大きいことがわかった(論文2)。この相関からは、ブリッジを形成したからDNAが変形しにくいのか、それとも、DNAが変形しにくいから安定にブリッジを形成するのかわからない。それを明らかにするために、ブリッジ形成率の最も高いAATT配列に対して、仮想的に水がブリッジしている塩基の原子の電荷をゼロにし水素結合を形成できない条件で分子動力学計算を行い、ブリッジ形成率と構造変形のしやすさを調べた。結果、水のブリッジが形成されないにも関わらず、DNAは硬い構造(S_{xy} が小さい値)をとった。これは、DNAの硬さは水和によってもたらされた結果ではなく、DNAの揺らぎが小さいことが結果的に水のブリッジ形成をうながしていると解釈される。すなわち、DNA構造の変形のしやすさは、おもに塩基対のスタッキングエネルギーによって決まることを示唆している。

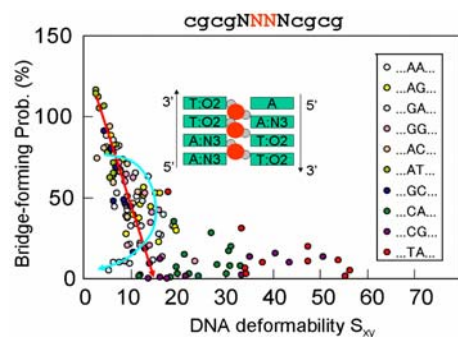


図9. 9ns 間における副溝での水のブリッジ形成率と DNA の構造変形能との関係。4 塩基対配列を真中の 2 塩基対配列ごとに色をつけた。同時に複数の水がブリッジすることがあるので 100%を超える。

5 今後の展開

(1) 今後の研究の展開

まず、野生型に比べて配列選択性の向上した蛋白質と DNA の複合体の立体構造を決定し、その選択性向上の要因を明らかにする。次に、蛋白質設計を亜鉛結合型蛋白質ではない他の蛋白質の構造をテンプレート構造に拡大し、これまで認識することの実現されていない DNA 配列に対する配列選択性と親和性の高い蛋白質を引き続き設計する。また、制限酵素や蛍光蛋白質を DNA 結合蛋白質に連結し、ゲノム中の狙った位置で機能するナノ機能分子としての蛋白質を作成する。

(2) 他の研究事業への展開

特になし。

(3) 実用化に向けた展開
特になし。

6 領域内外での活動とその効果

(1) 領域内の活動とその効果

領域会議は、毎回さまざまな刺激を受け研究遂行の励みとなった。ただ、2年目の時点で領域内の研究者がシミュレーション研究の5名と継続の1名の研究者のみになり、先輩研究者から大きな刺激や研究の方向性に関するアイデアを得ていただけに、少人数になったのは残念であった。

(2) 領域横断的活動とその効果

さきがけによる研究支援のおかげで、別領域のさきがけ研究で亜鉛結合蛋白質を用いて研究を展開している京大化研、今西助教や同志社女子の根木助教と共同研究を実施することができ、理論計算の実験的検証を行うことができた。

7 研究成果の今後の貢献について

本研究で目指した、任意の DNA 配列に対して配列選択性と親和性の高い蛋白質の創製が容易になれば、DNA 切断蛋白質や蛍光蛋白質を DNA 結合蛋白質に連結することによってさまざまな分子機能をもった蛋白質をゲノム中の狙った位置で働かせることができる。例えば、DNA を切断する蛋白質を連結することにより、特定のゲノム配列の位置に正常遺伝子の導入を行ったり異常遺伝子を除去したりできるようになると期待される。このようなツール蛋白質群の創製は、生命科学、医学、工学といった幅広い分野に資することができると思う。

8 自己評価：

蛋白質の設計は、 $20^{(\text{アミノ酸の数})}$ 乗に及ぶ実験では到達不可能な数のアミノ酸配列群の中から想定した立体構造に適合し、かつ、DNAに結合するアミノ酸配列を効率よく見つけ出す問題と捉え、その膨大な配列を瞬時かつ的確に評価できる簡単なポテンシャルを開発することからスタートした。構造バイオインフォマティクス的なアプローチにより、塩基に対するアミノ酸残基の空間分布にもとづく単純なポテンシャルで、DNA結合蛋白質のターゲットDNA配列を推定することができた。また、DNAの構造変形能にインプリントされた蛋白質-DNA認識における配列選択性への寄与を定量的に評価することができた。さらに、テトラマー配列の系統的な構造特性を世界に先駆けて発表することができた。

当初に目論んでいた、これまで認識することが実現されていない DNA 配列を選択的に認識する新規蛋白質を設計することはできなかった。しかし、計算シミュレーションにもとづき、高々5回の試行により安定な構造をとる蛋白質を創製できること、しかも DNA に結合する蛋白質を創製できることを示すことができた。実験とシミュレーションのサイクルをもっと回す予定であったが、実験結果の解釈に手間取ったり試料の DNA 合成、ペプチド合成の発注、納品に時間がかかり、5サイクルしか回すことができなかった。シミュレーションが単なる計算結果に終わらず、実験研究者と組むことでその結果を検証することができたのは、さきがけの支援のおかげであり、非常に感謝している。今後、この共同研究を発展させていきたい。

9 研究総括の見解：

天然蛋白質では認識しない塩基配列を選択的に認識する新規蛋白質を設計するという、最も挑戦的な目標はまだ達成されていないが、天然型よりもかなり優れた配列選択性を示す TGG 結合蛋白質の設計に成功したことは評価できる。蛋白質設計に関わる複雑で広い範囲の問題に正面から取り組み、実験と計算の間のフィードバックによって両者を結びつけようとした努力は評価できるが、今後、計算手法の完成度をより高めるために、近年の電子状態計算に基づく手法との比較検討が望まれる。

10 主な論文等

(1) 論文(原著論文)発表

- 1) Fujii, S., Kono, H., Takenaka, S., Go, N. & Sarai, A. in press. Sequence-dependent DNA deformability studied using molecular dynamics simulations. *Nucleic Acids Res.*
 - 2) Yonetani, Y., Kono, H., Fujii, S., Sarai, A. & Go, N. (2007). DNA deformability and hydration studied by molecular dynamics simulation. *Molecular Simulation* **33**, 103–107.
 - 3) Ahmad, S., Kono, H., Arauzo-Bravo, M. J. & Sarai, A. (2006). ReadOut: Structure-based Calculation of Direct and Indirect Readout Energies and Specificities for Protein-DNA Recognition. *Nucleic Acids Res.* **34**, w124–127.
 - 4) Sarai, A. & Kono, H. (2005). Protein-DNA Recognition Patterns and Predictions. *Annu Rev Biophys Biomol Struct.* **34**, 379–398.
 - 5) Arauzo-Bravo, M., Fujii, S., Kono, H., Ahmad, S. & Sarai, A. (2005). Sequence-Dependent Conformational Energy of DNA Derived from Molecular Dynamics Simulations: Toward Understanding the Indirect Readout Mechanism in Protein-DNA Recognition. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16074–16089.
- その他、国際 3 報、国内 2 報

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果

招待講演 国際 3 件、国内 3 件、その他学会等での発表 31 件

- 1) Kono, H. Protein-DNA Recognition Studied by Structural Bioinformatics. *Invited Research Seminar*, Univ. of East Anglia, Norwich, UK. (May, 2007)
- 2) Kono, H. & Sarai, A. Cryptic DNA recognition by Transcription Factors. 第44回日本生物物理学会年会, 沖縄. (Nov. 2006).
- 3) Kono, H. Structural Bioinformatics Approach for Understanding Protein-DNA Recognition Mechanism. *2nd International Symposium: Molecular Control of Gene Expression*, Erlangen, Germany. (June 2006)
- 4) Kono, H., Solvic, A. M., Lear, J. D., Saven, J. G. & DeGrado, W. F. Computational design of water-soluble analogues of the potassium channel KcsA. 第42回日本生物物理学会年会, 京都 (Dec. 2004).
- 5) 河野秀俊. 立体構造からみたDNA結合蛋白質のDNA配列認識機構. 日本バイオインフォマティクス学会 第3回生物情報ネットワーク研究会, 東京. (Nov. 2004).
- 6) Kono, H. Combinatorial protein design strategies using computational method. *2nd International COE Symposium on "Large-Scale Computing Methods for Materials Chemistry and Bioscience*, Sendai, Japan. (Nov. 2004)

研究課題別評価

1 研究課題名:

電流誘起磁壁移動型磁気メモリの開発に向けた理論研究

2 研究者氏名:

多々良 源

3 研究のねらい:

大容量不揮発メモリは、コンピュータの常識と IT 技術を革新的に変えるものと期待されている。本研究ではナノサイズの磁石を用いた省電力不揮発性の新型高集積磁気抵抗メモリ(MRAM)の開発に向けた基礎研究を行う。書き込みはナノの世界に特有な磁石と電気の強い相互作用を利用し電流で行い、読み出しはナノ接合の著しい信号増幅効果を用いるという新しいメカニズムを提案し、革新的なメモリの開発を目指す。

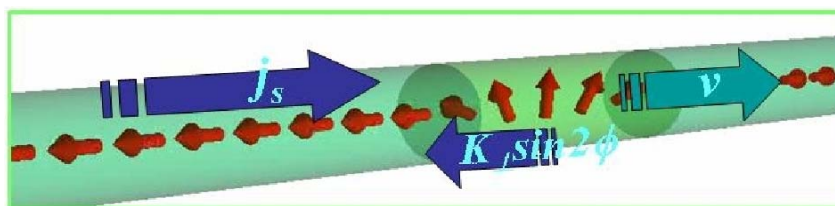
4 研究成果:

概要

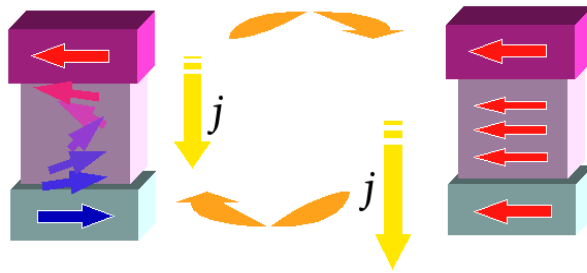
現在のIT社会はコンピュータなどに代表される半導体電子回路と小さな磁石への情報記録を組み合わせた情報機器から成り立っている。磁性(磁石の持つ性質)はその安定性、制御性と高密度化においてのメリットのため、ハードディスクなど記憶媒体の主流となっている。デバイス中の小さな磁石の操作は、実に1820年頃、まだ蒸気機関の時代に発見された原理、Ampere、Oerstedの発見した電流が磁場を作る働きと、Faradayによる磁場変化が起電力(電圧)を生む働きによるもので、この原理がこれまでの著しい技術発展を支えてきた。しかし、この古典的メカニズムではこれ以上の高密度化には限界がある。そこで注目されているのが全く新たな原理である。まず情報書き込み(磁石の制御)には、電流との直接相互作用を用いる。この相互作用は磁石と電子の持つ微小磁石(スピン)との間の強い量子力学的相互作用に基づくものである。これを用いるとナノスケールの小さい磁石を効率よく制御できる。(電流誘起磁化反転と呼ぶ。)一方、情報読み取りに関しても、新たな動作原理が見つかってきている。物質中の量子相対論効果は電流と磁性を強く結びつける性質のもので、これを利用すると磁石の持つ磁気情報を直接電気信号に交換することが可能であることも最近明らかになってきた。今後の技術革新では、こうした物質の持つ量子及び相対論的效果を利用することが重要となる。我々の研究ではこのために必要な物理現象の発見と理解に向けた理論研究を進め、幾つか重要な成果を得ることができた。

1. 電流誘起磁化反転

Berger, Slonczewski らによる初期の理論から最近まで、電流誘起磁化反転の現象の記述は微視的な理論計算によらない古典的現象論により行われてきた。こうした記述は磁化(磁石の向き)がゆっくりとした極限(断熱極限)では有効だが、現実には非断熱性やスピン緩和などの出現により量子性が重要になると不十分なものとなる。我々はこの点を改善するため、非平衡グリーン関数を用いた量子多体論の厳格な定式化を行うことに成功した。これにより、磁石に電流を流すことでどのようなトルクが磁化(スピン)に働くのかを明らかにすることができ、電流による磁化変転の効率化に向けた指針を得ることができた。



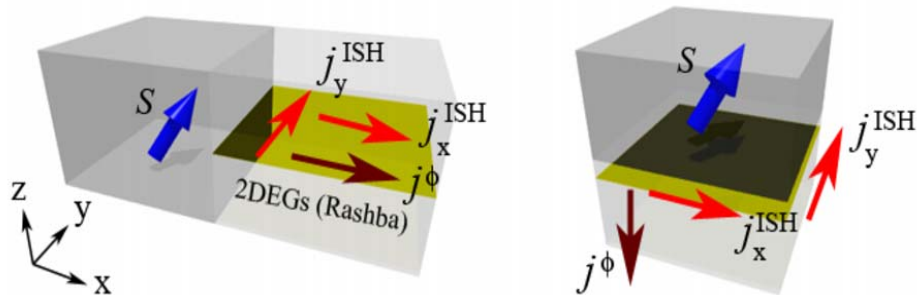
図：電流下での磁壁の速度は電流によるトルクと磁気異方性からのトルクのバランスで決まる。



図：こうした電流による磁壁移動と磁壁生成は、磁場を用いない完全電流制御の磁気抵抗メモリ(MRAM)としての応用も考えられる。

2. 磁化による電流生成

量子相対論効果であるスピン軌道相互作用は磁気(スピン)と電流(電子の軌道運動)を結合させる相互作用である。これを用いることで磁気情報をスピンの流れ(スピン流)や電流に変換できる可能性が我々のグループも含む研究により最近明らかになってきた(逆スピンホール効果)。この現象に対しても微視的な定式化により現象の理解と効率化の可能性を明らかにしている。



図：磁化(s)による電流(j)生成は様々な形状で実現可能である。形状や方向などにより特性の異なった電流が生じる。

主要成果の詳細

・スピン流による磁壁生成(Shibata, Tataru & Kohno (2005))

スピン流は磁化に対してスピン流に沿った磁化の空間配置に Berry 位相を誘起するはたらきがある。我々はこのスピン流の働きにより一様な強磁性状態にスピン流をかけるとある臨界値以上で磁壁生成が起こることを理論的に示した。

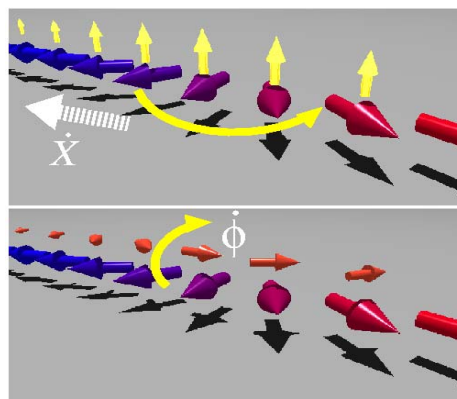
・スピン流のもとでの熱活性型の磁壁の運動(Tataru, Verner & Ferre (2005))

現在の実験では主に直流電流あるいはパルスで磁壁を動かしているが、この場合磁壁の運動がスピン流に伴うスピントルクによるものなのか、それとも電流の持つ圧力(運動量移行効果)によって引き起こされているのかははっきり決めることはできない(例外は交流電流を用いた最近の実験である)。しかし実は有限温度で臨界電流以下での運動を見るとスピントルクによるかどうかはわかることを見いだした。ピン止めされた磁壁に小さなスピン流によるトルクをかけた場合を考え、運動量移行の効果は無視する。このとき臨界電流値以下の熱活性型の運動の領域では磁壁の速さがピン止めや物質定数によらないユニバーサルな項になっていることをしめした。つまり臨界電流以下の熱活性運動の領域でこのユニバーサルなふる舞いがみえれば、スピントルクが磁壁を動かそうとする主要因であることがわかる。

・伝導電子のスピン緩和から生じるトルクの微視的計算(Kohno, Tataru & Shibata (2006))

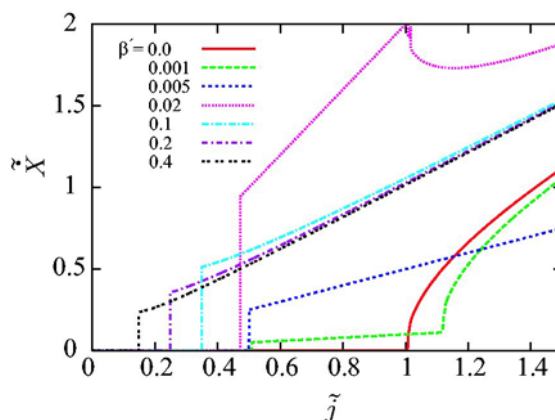
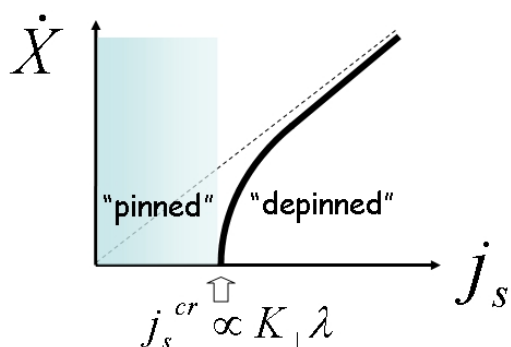
伝導電子にスピン反転散乱やスピン軌道相互作用などのスピン緩和機構がはたらいっている場合、伝導電子と磁化の間のスピン移行が影響を受ける。これまでこの際には磁化に対する摩擦項(alpha, Gilbert damping)と、スピン移行トルクとは直交した方向にはたらく新たなトルク項(beta 項)が生じることが現象論的議論により指摘されていた。こうした項の大きさは磁壁駆動の効率を決める重要なファクターであるが、これらの現象論的議論ではその定量的評価はできなかった。理論によっては $\alpha=\beta$ を予言するものもいくつかあり、実際にそれらの値がどうなのかは最近の大きな問題であった。我々は、微視的モデルから、スピン緩和機構のもとでのトルクの評価を厳格に行い、 α と β がたしかに生じ、それらの値は独立であることを初めて示した。これによりスピン緩和まで含めた曖昧性のない理論記述が可能となり、同時に磁壁駆動の効率をあげるための指標が与えられた。

右図：電流から受けるトルクにはゆっくりしたスピン構造で主要となるスピン移行トルクと、電子スピン緩和(スピンの散逸)や非断熱性(速いスピン変動による散乱)に起因するトルクがある。スピン移行トルクは磁化構造に垂直な磁化を生みだし、構造を並進運動させるはたらきがある。一方スピン緩和や非断熱性はスピン構造を安定面から傾けるはたらきがある。



・スピン緩和、外的ピン止めを考慮した磁壁移動の臨界電流の評価(Tatara et al. (2006))

スピン緩和によるトルクの導出と関連して、スピン緩和などから生じる β 項と外的なピン止め力を考慮した磁壁の運動を、rigid wall の際の運動方程式に基づき解析した。その結果、磁壁移動に必要な臨界電流値が外的ピン止めによって決まっている領域と、それによらない内的ピン止め領域があることを明らかにした。最近の実験結果でも臨界電流が外的ピン止めに対してほとんど変化しないケースと、強く依存するケースが報告されており、我々の解析によりこれらの理解をするとともに臨界電流を下げる方策がみいだされると期待される。なお、一連の磁壁の理論の総まとめとなるレビュー論文(招待論文)を J. Phys. Soc. Jpn. に投稿中である。



左図：スピン緩和や非断熱性が弱い場合の磁壁の速さとかけた電流の関係。臨界電流はサンプル形状から来る異方性エネルギーで決まる。右図：スピン緩和や非断熱性は β 項という新しいトルクを生み出し、磁壁の速さと臨界電流値を大きく変える。

・磁化構造による電気伝導特性と、電流からの力の関係(Tatara et al. (2007))

磁壁などの構造から生じる電気抵抗やホール抵抗が、電流から構造が受ける力と対応していることを式で示した。これにより磁化と伝導電子との相互の物理現象が正しく記述されていることが確認され、我々の定式化の正しさも示すことになった。

・逆スピンホール効果によるスピン電池(Saitoh et al (2006), Ohe, Takeuchi & Tataru (preprint, 2007))

交換相互作用とスピン軌道相互作用は、共に電気伝導と磁化との間の相互変換であるため、スピン軌道相互作用を用いれば、電流を流すことでスピンの流れ(スピン流)を発生し、結果として磁化を発生することが可能である(スピンホール効果)。一方、交換相互作用は磁化からスピン流や電流という電子の流れを生じるはたらきがある。これらを組み合わせると磁化から発生したスピン流をスピン軌道相互作用を用いて電流に変換することが期待される。これは逆スピンホール効果とよべる現象で、磁場をかけるだけで電圧を全くかけずに電流が取り出せることになる。これはスピン電池ともいえる磁気エネルギーを電気的エネルギーに変換する新しいメカニズムである。このアイデアは実際に慶応大斎藤との共同研究により実験的検証がされ、またこのメカニズムの理論的裏付けも半導体の Rashba 型スピン軌道相互作用の場合などすすめた。

5 今後の展開

(1) 今後の研究の展開

1. 電流が磁化に与えるトルクの微視的定式化を行ったことで、完全に量子論的にトルクを計算し、現実的な磁化反転の効率を評価するための基盤を作った。第一原理計算と組み合わせ、f 電子系などの重い元素も取り入れることで、今後は効率の高い物質探索を行う。

2. 逆に磁化のダイナミクスが生み出す電流(逆スピンホール効果)という新たな視点を見いだすことができ、これの理論解析を進めるとともに、この新メカニズムに基づいた微小なスピン電池の提案なども行ってゆく。

(2) 他の研究事業への展開

ドイツ、フランス及び韓国のグループとの共同研究を始めた。また、イギリス、シンガポールのグループとの連携体制もとることとなった。

(3) 実用化に向けた展開

企業の研究者との議論を行い、どのような物質が効率の良い磁化反転に重要な指針を話した。その後の展開は企業秘密に属することなのか、聞いていない。

6 領域内外での活動とその効果

(1) 領域内の活動とその効果

領域会議において、メタマテリアルの研究と共通の問題もあることがわかり、議論を行った。新たな発想を得ることができた。また、有機や生体材料を磁性材料と組み合わせる可能性も、領域内の他の研究者との議論によりいろいろ考えることができた。これらの結果はまだ論文などの形にはなっていないが、今後成果になることは十分に考えられる。

(2) 領域横断的活動とその効果

該当はなかった。

7 研究成果の今後の貢献について

今後の高度情報化のための要請もあり、ナノスケールの磁気現象は学術上及び応用上重要なテーマである。ナノスケールになると、従来と異なり理論的記述に量子多体論的效果を取り入れることが必要になる。我々の研究により、ナノスケールでの磁気と電気伝導を厳格に扱う手法が確立し、電流が磁気を与えるトルクをファインマン図を用いて物理量として表すことが可能となった。これにより、大規模数値計算などにより物質パラメータを考慮した定量的予言や応用に向けての効率化の実現への道がひらかれた。

8 自己評価：

反省点としては、当初の目標であった実際のメモリの開発の実現にまでは至ることができなかった。また、数値計算による定量的評価も期間内に結果を出すにはいたらなかった。これらは、解析的研究の領域に、当初予想していなかったスピン緩和などの重要な効果の解析が多数不可欠なものとして現れ、それらの理解を優先したためである。しかし、解析的研究に専念したことで得られた成果は十分なものであったと考えている。実際、手計算による解析は重要な部分はほぼ

網羅することができ、世界をリードする電流駆動磁化反転の微視的理論として完成させることができた。この過程により特に、反転効率を決める要因としてはスピン緩和と非断熱性が重要となることが明らかになったので、効率化の実現に向けた今後の研究方針も明確にすることができた。定量的評価についても、第一原理計算のグループとの共同解析を2007年にスタートさせることができたので、今後数年間の間に重要なデータがでてくることを期待できる。さきがけ研究により多くの国際会議での招待発表や国際研究討論を行うことができたが、その結果世界的にも我々の研究の独創性は高く評価されていることがわかり、また多くの国の特に実験グループとの連携体制をとることができたことは大変よかった。

このように、当初の到達点とはやや異なる目標を実現することとなったが、5年間の研究として1つの完結した理論体系を構築することができ、また今後の長期的な目標をいくつか得ることができ、十分な結果が得られたと考えている。なお、一連の磁壁の理論の総まとめとなるレビュー論文(招待論文)をJ. Phys. Soc. Jpn.に投稿中である。

9 研究総括の見解:

当初目標であった、電流駆動の磁壁移動のマイクロメカニズム解明において、世界的にトップレベルの成果を挙げたことが高く評価できる。メモリ開発の実現に必要な数値計算による定量的評価にまで至ることはできなかったが、一方で、磁気メモリの読み取りに使える可能性のある逆スピンホール効果という新しいメカニズムの糸口を見つけたことは当初予定以上の興味深い成果であり、今後さらに広い分野に影響が広がっていくことが期待される。海外の招待講演も多く、本成果が高く評価されていることが裏付けられた。

10 主な論文等

(1) 論文(原著論文)発表 (国際 21件)

Current-induced resonance and mass determination of a single magnetic domain wall
Eiji Saitoh, Hideki Miyajima, Takehiro Yamaoka and Gen Tatara
Nature, 432, 203-206 (2004).

Anomalous Hall Effect and Skyrmion Number in Real- and Momentum-space
Masaru Onoda, Gen Tatara and Naoto Nagaosa
J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2624-2627 (2004).

Microscopic Theory of Current-Driven Domain Wall Motion
Gen Tatara and Hiroshi Kohno
Journal of Electron Microscopy 54(suppl 1), 69-74 (2005).

Effect of Spin Current on Uniform Ferromagnetism: Domain Nucleation
Junya Shibata, Gen Tatara and Hiroshi Kohno
Phys. Rev. Lett. 94, 076601-1-076601-4 (2005).

Universality of thermally assisted domain wall motion under spin torque
Gen Tatara, Nicolas Vernier and Jacques Ferrère
Appl. Phys. Lett. 86, 252509-1-252509-3 (2005)

Domain wall displacement triggered by an AC current below threshold
Gen Tatara, Eiji Saitoh, Masahiko Ichimura and Hiroshi Kohno
Appl. Phys. Lett. 86, 232504-1-232504-2 (2005).

Current-induced Domain Nucleation in Ferromagnet

J. Shibata, G. Tatara, H. Kohno and Y. Otani,
IEEE Trans. Magn.41, 2595–2597 (2005).

Theory of Current–Driven Domain Wall Dynamics
Gen Tatara, Hiroshi Kohno, Junya Shibata and Eiji Saitoh
in it “Foundations of Quantum Mechanics in the light of new technology”,
eds. S. Ishioka and K. Fujikawa (World Scientific)
(Proc. 8th Int. Symposium on Quantum Mecahnics (ISQM2005), 2005) p.177–182.

Theory of Current–Driven Domain Wall Dynamics
Gen Tatara, Hiroshi Kohno, Junya Shibata and Eiji Saitoh
in it TOPOLOGY IN ORDERED PHASES, p.347–354,
Proceedings of the 1st International Symposium on TOP2005,
Sapporo, Japan 7 – 10 March 2005,
edited by S. Tanda, T. Matsuyama, M. Oda, Y. Asano & K. Yakubo

Current–induced magnetic vortex motion by spin–transfer torque
Junya Shibata, Yoshinobu Nakatani, Gen Tatara, Hiroshi Kohno, Yoshichika Otani
Phys. Rev. B73, 020403–1–020403–4(R) (2006).

Introduction to a theory of current–driven domain wall motion
Hiroshi Kohno and Gen Tatara
in “Spintronic Materials and Technology”, p.225–241
(Taylor Francis Group, 2006).

○Threshold Current of Domain Wall Motion under Extrinsic Pinning, beta–Term and Non–Adiabaticity
Gen Tatara, Toshihiko Takayama, Hiroshi Kohno,
Junya Shibata, Yoshinobu Nakatani and Hidetoshi Fukuyama
J. Phys. Soc. Jpn. 75, 64708–1–64708–7 (2006).

Tatara and Kohno Reply --
(to Comment on “Theory of Current–Driven Domain Wall Motion:Spin Transfer versus Momentum
Transfer” by S. E. Barnes)
Gen Tatara and Hiroshi Kohno
Phys. Rev. Lett. 96, 189702–1 (2006).

Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin–Hall effect
E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara
Appl. Phys. Lett. 88, 182509–1–182509–3 (2006).

Microscopic Calculation of Spin Torques in Disordered Ferromagnets
Hiroshi Kohno, Gen Tatara, Junya Shibata
J.Phys.Soc.Jpn.,75,113706–1–113706–4 (2006).0605186.

○Spin torque and force due to current for general spin textures
Gen Tatara, Hiroshi Kohno, Junya Shibata, Yann Lemaho and Kyung–Jin Lee
J. Phys. Soc. Jpn. 76, 054707–1–054707–13 (2007).

Theory of current–driven domain wall dynamics

Gen Tatara, Hiroshi Kohno and Junya Shibata
J. Phys. D: Appl. Phys. 40 1257–1260 (2007).

Microscopic calculation of spin torques and forces
Hiroshi Kohno, Gen Tatara, Junya Shibata and Yoshishige Suzuki
J. Magn. Magn. Mater. 310 2020–2022 (2007).

Charge current driven by spin dynamics in disordered Rashba spin-orbit system
Jun-ichiro Ohe, Akihito Takeuchi and Gen Tatara
Phys. Rev. Lett. 99 266603–1–266603–4 (2007).

Nucleation and dynamics of magnetic vortices under spin-polarized current
Yoshinobu Nakatani, Junya Shibata, Gen Tatara
Hiroshi Kohno, Andre Thiaville, Jacques Miltat
Phys. Rev. B 印刷中

Theory of Domain Wall Dynamics under Current
Gen Tatara, Hiroshi Kohno and Junya Shibata
J. Phys. Soc. Jpn. 印刷中

Charge and Spin Currents Generated by Dynamical Spins
Akihito Takeuchi, Gen Tatara
J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中(cond-mat/arXiv:0801.2466)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 国内 4件
市村雅彦、多々良源、高橋宏昌
「パルス電流による磁壁移動に基づいた磁気抵抗素子、および高速磁気記録装置」
出願人: 日立、大阪大学
特願 2005–046572 号
出願日: 2005 年 2 月 23 日

柴田絢也、大谷義近、多々良源
「磁気情報記録素子、磁気情報記録媒体および磁気情報記録素子の磁壁生成方法」
出願人: 理化学研究所
特願 2005–006861 号
出願日: 2005 年 1 月 13 日

小野 輝男, 小林 研介, 葛西 伸哉, 仲谷 栄伸, 河野 浩, 多々良 源
「強磁性ドットのコア回転素子及び強磁性ドットのコア利用情報記憶素子」
出願人: 京都大学、電気通信大学、大阪大学、首都大学東京
特願 2006–211432 号
出願日 2006 年 8 月 2 日

大谷義近、柴田絢也、多々良 源、齊藤英治,
「磁性多層膜構造における、スピン偏極電流—電流変換機構を用いたバッテリー装置およびマイクロ波発信装置に関する発明」
出願人: 理化学研究所、首都大学東京、慶應義塾大学

特願 2006-251737 号

出願日: 2006 年 9 月 15 日

(3) その他の成果

・招待講演 (国際 15件、国内 5件)

Theory of Current-driven Domain wall in nano-magnets

Gen Tatara

Topology in Ordered Phases (TOP2005)

Hokkaido University (COE21),

March 7-10, 2005.

電流による磁壁移動研究の背景と現状

多々良 源

日本物理学会シンポジウム

(2005 年 3 月 27 日)

Microscopic theory of Current-driven Domain wall in nano-magnets

Gen Tatara

Workshop on classical and quantum nanomagnetism,

Physics Centre of Les Houches School, France

(25-28 April 2005).

Theory of Current-driven Domain Wall Motion

Gen Tatara

International Exploratory Workshop, Manipulating Quantum Spins and Classical Dots

(2005.4.26)

Theory of Current-driven Domain wall in nano-magnets

Gen Tatara

Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2005, June 25-30, 2005, Moscow)

Microscopic Theory of Current-Driven Domain Wall Motion

G. Tatara, H. Kohno, J. Shibata, E. Saitoh

The 8th International Symposium on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology (ISQM-Tokyo'05),

Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hatoyama

(22-25 August, 2005)

Theory of Current-driven Domain wall

Gen Tatara

International Workshop on Spins and Quantum Transport,

International Frontier Center for Advanced Materials (IFCAM)

Institute for Material Research, Tohoku University

(2005.10.12-14)

Threshold of Current-driven Domain Wall Motion

Gen Tatara

The 1st RIEC International Workshop on Spintronics

-Spin Transfer Phenomena-
東北大学電気通信研究所(2006/2/8-9).

Threshold of Current-driven Domain Wall Motion
Gen Tatara
SpinAps International workshop on spin currents in magnetic nano-structures-
IBM Almaden Research center, March 17-19 (2006).

Microscopic Theory of Current-driven Domain Wall Motion
Gen Tatara
6th Rencontres du Vietnam, Nanophysics: from fundamentals to applications
Hanoi (Vietnam) , 6-12 August 2006 (9 August).

Threshold of current-driven domain wall motion (theory)
Gen Tatara
19th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2006), August 15 - August 18,
2006, Sendai International Conference Center (August 15)

スピントロニクスによる磁化制御:磁壁移動デザインと実証
多々良源
日本物理学会秋季大会
領域 10, 領域 3, 領域 4, 領域 8 合同シンポジウム
計算機ナノマテリアルデザインとスピントロニクスへ成功物語と将来展望
2006 年 9 月 24 日、千葉大学

Theory of current-driven domain wall dynamics
Gen Tatara
378th International Wilhelm and Else Heraeus Seminar, Spin Torque in
Magnetic Nanostructure (23-26 October 2006, Physikzentrum Bad Honnef (Germany))

磁壁の電流駆動の理論
多々良源
第 26 回表面科学講演大会、日本真空協会合同シンポジウム「スピントロニクスの表面科学」
2006 年 11 月 6 日-9 日
大阪大学コンベンションセンター

Microscopic theory of current-induced magnetization dynamics
Gen Tatara,
Symposium "Driven domain wall dynamics in nanostructures"
10th joint MMM/Intermag conference, Baltimore Maryland U.S.A. (2007. 1. 7-11).

Theory of nanomagnets
Gen Tatara, 日仏先端科学シンポジウム(JFFoS)(日本学術振興会、フランス外務省、MENESR,
CNRS),湘南国際村(2007/1/27-30).

Microscopic theory of current-induced magnetization dynamics
Gen Tatara,
ISAMMA (International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications)
(May 28 - June 1, 2007, Hotel Shilla, Jeju Island, Korea)

スピカイラリティによる異常ホール効果の摂動論的解釈

多々良 源

第 25 回化合物新磁性材料研究会「磁気的フラストレーションが誘起する異常磁気伝導現象—異常ホール効果を中心に」

2007 年 6 月 20 日、青山学院大学青山キャンパス

Microscopic theory of current-induced domain wall dynamics

Gen Tatara,

Dynamical Phenomena in NEMS&Nanoelectornics,

Aug. 9– 10, 2007 in Daejeon, Korea.

スピンと電流磁気効果

多々良 源

第 45 回茅コンファレンス — 最近のスピン科学とスピン技術

2007 年 8 月 19–22 日 信州松代ロイヤルホテル

・ 学会発表(招待講演以外)

University of thermally assisted domain wall motion under spin torque

多々良 源

2005 年 3 月 25 日、東京理科大学野田キャンパス

電流駆動磁壁移動における限界電流: 内的、外的ピン止めおよび beta 項の役割

多々良 源

2006 年 3 月 29 日、愛媛大学・松山大学

電流駆動磁壁運動に対するスピン並の効果

多々良 源

2006 年 3 月 29 日、愛媛大学・松山大学

LLG 方程式におけるスピントルクの微視的計算 II

阪大基礎工、首都大都市教養、PRESTO-JST、理研、CRESTO-JST、

河野浩、多々良 源、柴田絢也

2006 年 3 月 29 日、愛媛大学・松山大学

Rashba スピン軌道相互作用の下でのスピントルク効果

小幡 一智、多々良 源

2007 年 3 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス

スピントルクの量子補正

佐藤克幸、多々良源

2007 年 3 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス

電流が磁化に与える非断熱効果: non-local トルクと力

多々良 源

2007 年 3 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス

LLG 方程式におけるスピントルクの微視的計算 IV、ゲージ場法
阪大基礎工、首都大都市教養、PRESTO-JST、理研フロンティア、
河野浩、多々良 源、柴田絢也
2007 年 3 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス

スピン緩和による磁壁抵抗
多々良 源
2007 年 9 月 22 日、北海道大学札幌キャンパス

スピントルクの量子補正 II
佐藤 克幸、多々良 源
2007 年 9 月 22 日、北海道大学札幌キャンパス

・総説、解説

ナノ磁石を電流で動かそう --- 電流誘起磁壁移動
多々良 源
パリティ、20, 19-21 (2005).

スピнкаイラリティによる異常ホール効果と永久電流:スピン Josephson 効果
多々良 源
大阪大学低温センターだより, 130, 1-7 (2005).

電流による磁壁駆動の物理
多々良 源、河野浩、柴田絢也、齊藤 英治
固体物理 40, 545-558 (2005).

電流による磁壁駆動
多々良源、河野浩、柴田絢也、仲谷栄伸、山口明啓、小野輝男
応用物理 74, 1598-1602 (2005).

スピン流による磁壁生成
柴田絢也、多々良 源、河野浩
固体物理 41, 109-117 (2006).

誌上セミナー スピントロニクス理論の基礎
多々良 源、河野浩、柴田絢也
固体物理 印刷中(連載) (2008).

・受賞

井上科学振興財団 久保亮五記念賞(第 10 回(2006))
丸文研究交流財団 研究奨励賞(2005(平成 17)年度)

研究課題別評価

1 研究課題名:

プラズモニック光学素子の解析と設計

2 研究者氏名:

田丸 博晴

3 研究のねらい:

現在光機能材料の開拓が精力的に進められており、それによって光の回折限界を下回るサイズの素子も現実的なものとなりつつある。これらの素子を高密度実装するにあたり、外部との光インターフェースには光近接場を用いることが不可欠となる。しかし、現状では光近接場の制御に関しては、微小な金属構造によって、ナノメートルスケールで光が局在し、かつ強大な電場増強効果を生じることが定性的に示されているに留まり、ナノ光学素子として実際のデバイスで使用し得る具体的な設計指針を与えるには全く不十分なままである。

本研究では、実験によって検証された信頼性の高い計算システムをFDTD法を用いて構築し、網羅的な計算を行うことによって、特に金属の局在プラズモンを利用した光学素子について、具体的な構造設計とそのチューニングパラメータを提供することを目的とする。その結果、あたかもレンズを選ぶかのようにナノスケールの光学系を自在に設計できるようになることを目指す。

また、この過程において光近接場の相互作用の理解・モデル化への寄与を行い光近接場を利用した極微量検体検出などへの応用へ繋がる知見を得ることを目指す。

FDTD法はその離散化手法そのものに起因する様々な計算精度の劣化要因が知られているが、時間軸上で過渡応答が計算できるなど現実の問題をシミュレーションする上ではやはり最も期待できる手法であると考えられる。本研究におけるコード開発においては、物理の描像を積極的に計算コードに反映させることを試行し、その結果FDTD法の持つ問題がどの程度解決可能であるか、またその過程でどの程度FDTD法の持つ汎用性・手軽さを維持できるのかといった問題についても十分検討を行いたい。

要約すると、本研究では以下の3点を目標とした。

1. 光-金属系に特化したFDTDプログラムの開発
2. 基礎的構造について実験の解析および検証
3. 網羅的計算とその結果に基づくモデル化

4 研究成果:

1) FDTD法におけるプラズマ共鳴現象の計算精度劣化の解析

研究提案の段階で、金のナノロッドについて、FDTD法における網羅的な数値計算と、それを元にした解析的な光散乱モデル、そして実験によるスペクトル計測を詳細に解析することにより、SEMで得られた構造とそのロッドによる光散乱の様子についてそのスペクトルを定量的に説明することに成功していた。

次の段階の候補としては、より複雑な構造を解析する、あるいは、スペクトル形状だけでなく光強度に対する定量的な議論を行なうということが考えられた。世界的には前者によって特異な光学特性を探索する研究が多いようであったが、本研究では後者を扱うこととした。これは、表面増強ラマン散乱(SERS)やプラズモニックメタマテリアルなど、その共鳴の強さによって質的に変わる現象が、世界的に注目されていながらもあまり定量的に議論されていなかったため、我々のこれまでの戦略に従い、簡単なものを正確に扱うことを目指し、選択した。

以上の方針に従い、まずは解析的厳密解の存在する単純な球形粒子について、FDTDの計算精度を調べた。FDTD法はそもそも計算精度に対する数学的保証がないため、元来からその精度検証は経験則によるものであったので、その流儀に従い網羅的に球の計算を行なうこととした。しかし、FDTD法は計算対象を立方メッシュによって離散化するため、球の表面など本質的に滑らかな面を扱うことが出来ない。電波領域のアンテナ問題など、自由空間中での電磁場を興味の対象とする従来のFDTD計算に対し、構造表面のごく近傍に強い電場分布を生じ、その電場分布を問題とするプラズモニックな構造の場合、当然ながら表面直近では解析解とは一致しないことは以前から良く知られていた。

そこで、計算精度の指標を検討した結果、実験的検証の面も考慮し、遠方で実際に観測可能な量である、吸収・散乱・消衰の各光学断面積を元に議論することとし、種々のサイズ・材料・離散化条件を含む計算条件の元で、解析的厳密解への収束性について経験的な条件を求めた。

1. 金属ナノ球の最もエネルギーの低いプラズマ共鳴モードの計算において、正しいスペクトル形状を得るために

は、曲率半径のおおよそ 1/10 以下の離散化メッシュを要する。

2. 散乱断面積を正しく計算するためには、曲率半径のおおよそ 1/20 以下の離散化メッシュを要する。
3. 吸収断面積は離散化メッシュを細かくしても、正しい強度に収束するとは限らない。特に、系が散乱よりも吸収を主とする場合は、真解への収束が悪く、誤差は 50%を越える場合もある。
4. 上述のいずれの条件においても、光学定理である「吸収+散乱=消衰」の関係は満たされる。
5. 高次のモードについても、条件 1 でピーク位置は求まるが、線幅や強度は 1/20 程度の離散化では収束しない。

ここで、問題となるのは条件 3 である。吸収が主たる相互作用である粒径 40nm 級以下の球について系統的に離散化メッシュを小さくした場合、吸収断面積は収束傾向を見せるが、その収束先が真解ではないことが経験的に確認できた。この原因について、以下の検討を行なった。

1. FDTD 法においては金属の誘電率について、その強い周波数分散が実装上容易ではなく、これが誤差の原因となり得ることが分かっている。しかし厳密解の計算において誘電率分散を変化させる影響を調べた結果、吸収断面積の強度に与える影響と同程度以上の影響が散乱断面積に現れるべきことが分かり、散乱断面積が正しく計算できている本問題は、誘電率の実装誤差によるものではないことが確認された。
2. FDTD 法では、従来から立方メッシュによって生じる表面の凹凸に起因する誤差を緩和するため、実効誘電率法と呼ばれる手法がスタンダードな回避法として確立している。これは、表面上の点に与える誘電率として、単位胞中の誘電率の平均値を与える方法であり、経験的に計算精度を十分に改善するものであるとされている。しかし、本課題で扱っている、金属のプラズマ共鳴現象については、むしろ精度を悪化させ、強度のみならずスペクトル形状までも、厳密解とは異なる結果を与えることが分かった。

過去の精度評価の報告と合わせ検討した結果、本問題はプラズモニックな構造特有の問題であると結論づけた。散乱強度が真解へ収束するのは、散乱現象が電磁場の空間分布について線形な現象であるため、構造が波長に比べて十分に小さいことを考慮すると、平均的な電磁場の分布が正しければ、結果も正しい値になるものと考えられる。一方で吸収現象においては、電磁場のエネルギーが吸収をもつ材料の内部にあれば吸収されるのに対し、外部にあれば吸収されない、すなわち空間分布について非線形な応答を示す。プラズマ共鳴現象では、電磁場の強度の最大値は表面にあり、表面の凹凸によってわずかでも内外の強度分布が変化すれば、その結果は遠方でも観測できる差異を生むものと考えられる。この考察は、誤差の大きい計算においても光学定理が満たされていることから支持される。すなわち、FDTD 法によって計算されているものは、表面の滑らかな球ではなく、正に立方メッシュに沿った凹凸をもつ物体であり、その結果は、真球とは異なる応答を正しく計算していると考えべきである、と結論づけた。

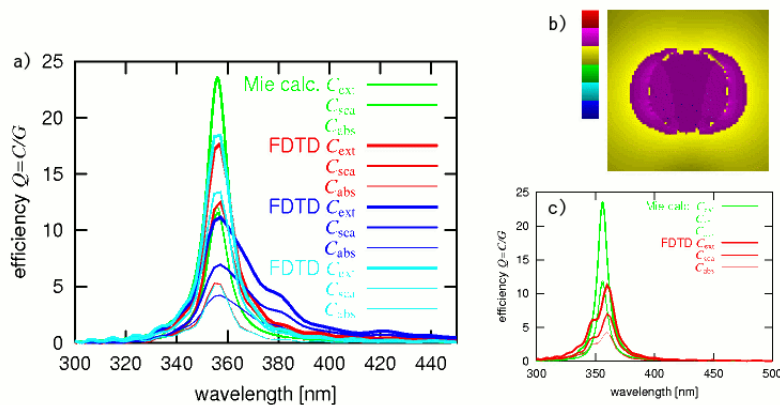


図 1 直径 40 nm の銀の球の光学断面積スペクトル。a) 緑: Mie 理論による厳密解、赤: メッシュサイズ 1 nm での FDTD 計算、青: 実効誘電率法による FDTD 計算、水色: メッシュサイズ 0.5 nm での FDTD 計算。b) 共鳴波長における電場分布。表面近傍のピクセル強度が特異的である様子が見られる。c) メッシュサイズ 3 nm での FDTD 計算。経験的スペクトル収束条件を満たしておらず、表面の凹凸の効果で球とは異なる形状を計算していることに相当している。

2) 金ナノ球の光学応答の計測と環境の効果を含めた定量的解析

前項においては、離散化メッシュは 0.3 nm、すなわち原子スケールと呼べる大きさまで確認した。現実の金ナノ球においては、実際の形状は真球ではなく、ファセットや原子配列自身の凹凸を持つ。そこで、この原子やファセットによる凹凸は、FDTD 計算で見られたのと同様に、真球とは異なる吸収を与えるのか否かという観点のもと、定量的な実験と解析を行なった。

試料は解析的厳密解が存在する直径 40 nm の球径の金ナノ粒子を用い、ラングミュア=プロジェクト法を用いて、疎ら・ランダム・単層の膜をガラス基板上に作製した。この試料に対して、古典光源を用いて表・裏からの透過と反射スペクトルを測定した。

試料が疎らであるため粒子間相互作用は無視することが出来、ランダムであるためフォトニックバンド効果も発生しない。また、単層であるため、球単体からの散乱場と膜全体の散乱場の対応を定量的に計算することが可能である。

このようにして解析した結果、環境の影響を正しく考慮すれば、金ナノ球自身については、バルクと同じ誘電率の、表面が滑らかな真球であるとして扱った場合に、絶対値を含めて定量的に議論できることが示された。環境の影響としては近接場相互作用はもちろんのこと、通常無視されている伝搬光の干渉効果も大きな寄与があることが確認でき、すなわち、基板表面と球の重心の ~ 10 nm スケールの距離も敏感に観測に現れることが明らかになった。

その結果として、表・裏からみた反射と透過はそれぞれ独立なスペクトルを示したが、共通の少数のパラメータによって、全ての配置について定量的に説明することに成功した。

以上、実験結果として、金ナノ球は、少なくとも遠方での光学観測量に対しては完全球として振舞うことが分かった。ところで FDTD 計算においては、原子スケールの凹凸を持った誘電率の連続体の応答を計算している。連続体近似はそもそも原子スケールよりも広く波長よりも狭い範囲に対する応答の平均であるのに、そのようなスケールの凹凸の影響が実際にマクロに遠方での差異となり得るのかという、連続体近似の限界に関する新たな問題が提起された。現状でこの問題は未解決である。

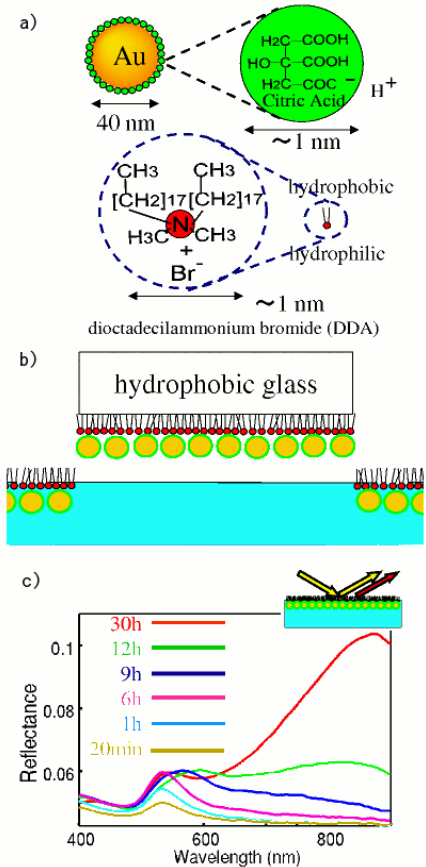
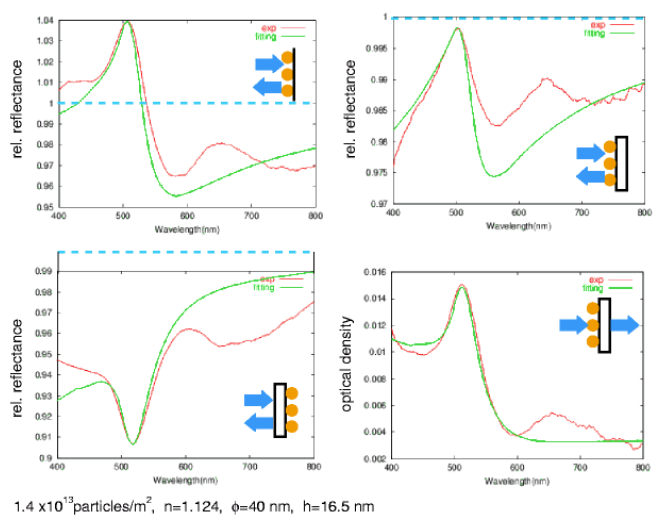


図 2 LB 法による金ナノ球の単層膜の作成。a) 金ナノ球、表面修飾されたクエン酸、両親媒性の DDA。b) 単層 LB 膜の模式図。c) L 膜に金粒子が非常にゆっくりと吸着することにより、面密度が変化する様子を反射分光によって、その場観察したスペクトル。密度が高くなると粒子間の近接場相互作用が見られるようになる。

図 3 金ナノ球単層膜の光学応答(基板のみによる応答で規格化して表示)。計算値である緑線は、配置のパラメータを決めると自由度なく決まるため、スケールなしに一致している。500 nm 近辺のピークが球間相互作用のない単一球からの応答で、650 nm 近傍のピークは一部密度の高い部分で球間相互作用していることによる共鳴ピークである。各グラフ内に図示したように、基板との関係が異なる配置では異なる応答が見られているが、これらは基板表面による散乱光とのコヒーレントな相互作用と、基板裏面による散乱光とのインコヒーレントな相互作用を考慮すると、球径、誘電率、面密度など、共通のパラメータで解析できる。



5 今後の展開

(1) 今後の研究の展開

プラズモニックな現象の計算に耐えるFDTD法の計算法について目処がついたため、引続き実装および実証を行ない、その有用性と既存法との差異を示していく。

また、この分野において、数値計算、理論考察、実験検証の連携による問題解決という戦略の重要性と有意性が改めて示せたと考えているので、この戦略は以後も推進していく。

これらをもって、本研究の当初計画で未達である、種々の構造についての実験およびその定量解析、そして、網羅的計算に基づく相互作用のモデル化を進め、光学素子として自由に光近接場を操るための設計と指針を探索していく。

(2) 他の研究事業への展開

現在なし

(3) 実用化に向けた展開

現在なし

6 領域内外での活動とその効果

(1) 領域内の活動とその効果

銀ナノ粒子の光学特性に関して大古氏と議論を行ない、また光学計測手法とその解析の面で協力を進めている。また金属ナノ粒子の合成の面で尾上氏と議論を深め、試料供給を受けるなど今後の連携について検討を行なっている。また、プラズモニックな構造とメタマテリアルとの関係について宮崎氏・富田氏と議論を深め、その結果磁性の問題にも取り組むこととした。

(2) 領域横断的活動とその効果

なし

7 研究成果の今後の貢献について：

金属ナノ構造の光学応答について、定量的な解析とそのための戦略、そして結果の解釈を提供するという研究はプラズモニクス分野全体から見ると非常に基礎的な部分に属し、直接的にデバイスなどの応用結果を生み出す位置からは、やや離れている。しかし、構造作製技術の進展により設計通り、精度の高く再現性の良い試料が作製できるようになるに合わせて、その有用性はますます認識されるようになってきている。現状でも、企業研究者を含む方々から講演や議論の依頼を頻繁に受けている。今後も基礎科学的にはナノオプティクスにおける現象のモデル化・理解という観点から、また実用化に向けては解析・設計手法の開拓という観点から貢献していきたい。

8 自己評価：

目標1については、根本的なところまで戻った結果、これまで無検証に広く使われていたこの手法の問題が明らかになり、その解決の道筋をつけることができた。その結果は、空間的に時間的に並進対称性の無い環境における電磁気学の解法が、モードの概念を使うことが出来ないために非常に困難な問題であることを表しており、そこに新たな処方箋を提供できたことは、今後大きな波及効果のある結果だと考えている。

しかし、目標1が最後まで問題となったため、数値計算が信用できることが必須となる目標2に挙げた実験・解析はできなかった。ただし、解析的厳密解が存在する球を用いた実験の結果、遠方観測量の定量的な解析自身に関しては、一定の有意な成果が得られた。これは、数値計算をベースに解析を行なう必要のある構造についても、その実験検証において当然重要になる効果であり、それを明示できたという意味で、当初の趣旨は維持した形で進めることができた。

目標3は目標1の未達により、本来の趣旨に沿った形では実施できなかった。ただし、目標1の過程で問題とした精度劣化の検証のために、系統的な網羅計算を行なった結果、計算は収束しているが、真解に収束していないという確信を得た。それが、その後の展開に重要な役割を果たしたという意味では、網羅的計算を眺めることによって物理的な描像を得るという戦略は有効に機能させることが出来た。

総合評価としては、目標達成への戦略としての3つのステップは全て有効に連携・機能させることに成功したが、その対象は当初計画から大幅に後退し、第1段階のコード開発の途中までしか完了しなかった。よって、計画の達成度としては反省の多い結果であると認識している。

しかし、多数の研究者によって日常的に使用されている手法に潜んでいた原理的な問題に踏み込み、解決の道筋が十分にできたことはこの分野の発展に大きな影響があると考えている。この問題が明らかになって以来、この点に注力してしつこく取り組むことを認めていただいた総括・アドバイザーの先生方に感謝するとともに、今後すみやかに、これが道筋だけでなく実際に形となったことを報告できるよう邁進していきたい。

9 研究総括の見解:

数値解析にしばしば使われている FDTD 法をプラズモニクス計算に適用するときの精度劣化という基本的な問題を突詰め、解決法の提案まで進めたことは、この分野の研究における重要な貢献を果たした。困難な問題を回避せず取り組み、結果的に最大の障壁は乗り越えたと評価できる。プログラム開発の根本的なところまで戻った結果、当初計画していた基礎的構造についての実験の解析と検証までには至らなかったものの、改良された FDTD 法を活用することにより、今後の成果を期待したい。

10 主な論文等

(1)論文(原著論文)発表 (国際7件)

- 1. N. Ogawa, A. Miyata, H. Tamaru, T. Suzuki, T. Shimada, T. Hasegawa, K. Saiki, K. Miyano
``Femtosecond depolarization dynamics of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum films,``
Chem. Phys. Lett., 450, 335-339 (2008).
- 2. T. Kawasaki, Y. Ogimoto, N. Ogawa, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,
``Charge- and orbital-ordering pattern in $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ thin films studied by Raman scattering,``
J. Appl. Phys., 101, 123714/6 (2007).
- 3. K. Munakata, N. Takubo, H. Tamaru, and K. Miyano,
``Inhomogeneous transport properties in phase-separated manganite thin films,``
Appl. Phys. Lett., 89, 052105/3 (2006).
- 4. Y. Uozu, Y. Wakabayashi, Y. Ogimoto, N. Takubo, H. Tamaru, N. Nagaosa, and K. Miyano,
``Intrinsic colossal magnetoresistance effect in thin-film $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ through dimensionality switching,``
Phys. Rev. Lett., 97, 037202/4 (2006).
- 5. K. Miyasaka, M. Nakamura, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and K. Miyano,
``Ultrafast photoinduced magnetic moment in a charge-orbital-ordered antiferromagnetic $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin film,``
Phys. Rev. B, 74, 012401/4, (2006).
- 6. T. Satoh, K. Miyano, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and S. Ishihara,
``Interfacial charge transfer excitation with large optical nonlinearity in manganite heterostructure,``
Phys. Rev. B, 72, 224403/4 (2005).
- 7. N. Takubo, Y. Ogimoto, M. Nakamura, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,
``Persistent and Reversible All-Optical Phase Control in a Manganite Thin Film,``
Phys. Rev. Lett, 95, 017404/4 (2005).

(2)特許出願

なし

(3)その他の成果

著作物

- 山田淳 監修、「プラズモンナノ材料の設計と応用技術」、シーエムシー出版 (2006)、
第 10 章「単一金属ナノ粒子の光散乱特性:数値計算による実験の評価」(田丸博晴)
- 石原照也 監修、「メタマテリアル ー最新技術と応用ー」、シーエムシー出版 (2007)、
基礎編 第 3 章「電磁場の数値計算(FDTD 法)」(田丸博晴)

解説

- 1. 田丸博晴、宮野健次郎、「二次元配列金ナノ粒子の光学特性」(解説), 光アライアンス 17, 11-15 (2006)

国際会議招待講演

- 1. Hiroharu Tamaru, ``Experimental and numerical study of plasma resonance in metallic nanospheres'' (invited lecture), The International Symposium of Surface Enhanced Raman Scattering and Spectroscopy (SERSS-2006), Hyogo, Japan, August 28-30, 2006.
- 2. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Optical responses from metallic nanoparticles: experimental and numerical approaches for quantitative understandings of their plasma resonance'' (invited talk), 20th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS-2006), Yokohama, Japan, August 20-25, 2006.
- 3. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Experimental and numerical study of plasma resonant light scattering and absorption from nanospheres'' (invited), Progress in Electromagnetics Research Symposium 2006 (PIERS-2006), Tokyo, Japan, August 2-5, 2006.
- 4. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Light scattering and absorption by plasmonic resonances of metallic nanoparticles'' (invited), Progress in Electromagnetics Research Symposium 2005 (PIERS-2005), Hangzhou, China, August 22-26, 2005.

国内招待・依頼講演

- 1. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Quantitative analysis of plasma resonant light scattering from metallic nanostructures,`` (invited), 日本大学工学部学術講演会、日本大学駿河台キャンパス(千代田区)、2007年12月1日
- 2. 田丸博晴、「金属微小構造によるプラズマ共鳴光散乱」、東大生研 光応用光学特別研究会、東京大学 生産技術研究所(目黒区)、2007年10月2日
- 3. 田丸博晴、「電磁場の数値計算(FDTD)」、理研シポジウム「電磁メタマテリアル」、理化学研究所(和光市)、2007年5月11~12日
- 4. 田丸博晴、「金属ナノ構造におけるプラズマ共鳴光散乱現象の実験と解析」、電子科学研究所 学術講演会「第2回光-分子強結合反応場研究会講演会」、北海道大学電子科学研究所(札幌市)、2006年1月13日

有料セミナー講演

- 1. 田丸博晴、「金属ナノ粒子の光学特性の測定・評価」、(株)情報機構セミナー、機械振興会館(東京都港区)、2006年6月15日。
- 2. 田丸博晴、「金属ナノ粒子の光学特性の基礎と FDTD 法を用いた解析と設計の現状」、(株)技術情報協会セミナー「金属ナノ粒子の表面修飾による「光学」特性の発現とプラズモンの実際」、ゆうぼうと(東京都・五反田)、2005年12月15日。

研究課題別評価

1 研究課題名:

アナログ & デジタル融合高分子ナノシミュレーション

2 研究者氏名:

増淵雄一

3 研究のねらい:

本研究は、からみあった高分子液体のダイナミクスを予測するシミュレーション技術を開発する事を目的とした。理論モデルの開発とあわせて、粘弾性測定による検証、DNA を用いた分子運動直接観察系とのリンク、によって、計算対象となる系の拡大をもくろんだ。

熔融プラスチックに代表される濃厚高分子のダイナミクスは高分子材料設計において極めて重要である。しかし材料設計の自由度が大きいこと、分子自体が巨大であること、緩和時間が長大であること、により既存のシミュレーション技術や理論で取り扱える系は限定されたものだった。

高分子のダイナミクスを計算する新規手法として、研究者の増淵は本研究以前の2001年に濃厚高分子のダイナミクスを高速に計算できるプリミティブチェーンネットワークモデルを提案した。高分子液体としてもっとも単純な直鎖単分散系への適用を確認できていたが、現実的な材料への適用可能性は未知であり、理論拡張の必要もあった。また、あらゆる分子シミュレーションにとって本質的な問題として、周期境界条件の利用が適当でないと考えられる系への対応が大きな課題でありブレークスルーが必要だった。

一方、高分子のダイナミクスを研究するモデル系として蛍光顕微鏡によるDNAの単分子観察に関する研究が90年代半ばより報告されはじめていた。DNAに蛍光色素を結合させ、適当な波長の光で励起すると蛍光により単分子のブラウン運動を見ることが出来る。通常の合成高分子では、ハンドリングできる限界である分子量数百万のものでも分子の広がりが数百nm程度しかなく、通常の蛍光顕微鏡の回折限界から導かれる分解能に近い。近接場光を用いて分解能を10nm程度まであげて高分子を観察する走査型近接場光学顕微鏡では走査に時間が必要なため分子の運動を観察することはできない。そのような技術的背景からDNAの運動は高分子物理の側面から注目を浴び、直接観察可能な高分子物理のモデル系として特に米国で盛んに研究されてきていた。

高分子系では形態エントロピーの寄与が自由エネルギーにおいて支配的なため物性が分子の形態により決まる。例えば応力は分子の局所配向で決まる、いわゆる応力光学則が成立する。従って理論でモデル化が困難な系を作成してDNAでモデル実験することで、無極性屈曲性高分子の系のシミュレーションの代替が可能と考えた。また代替シミュレーションの結果、系の研究が進めば、新しい理論モデルへ展開できると考えた。

そこで本研究では、1)理論の拡張と結果の検証(デジタルシミュレーション部分)、2)DNA水溶液を用いたモデル実験系の検討(アナログシミュレーション部分)、3)双方のリンクによる新手法の開発、を計画し、シミュレーションで扱える系の拡大をもくろんだ。

4 研究成果:

1)理論の拡張と結果の検証(デジタルシミュレーション部分)

①実在高分子への適用可能性検証

多体のダイナミクスを計算するための分子シミュレーション技術は古くからあり多くの成功をおさめているが、分子量が大きく緩和時間が長い高分子のダイナミクスが実用的に計算できる手法は開発されていなかった。本研究はそれを可能にするために、高分子間の幾何的なからみあいのダイナミクスのみ注目して開発された理論モデル(Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Brownian Simulations of a Network of Reptating Primitive Chains", J. Chem. Phys., 115(9), 4387-4394 (2001))に基づく。このモデルは高分子の

普遍的な性質(分子量に対する拡散定数, 粘度, 慣性半径などのべき依存性)を再現する。さらに定量性を検討するために粘弾性を用いて種々の実在系との定量比較を行った。その結果理論に基づくシミュレーションが種々の高分子の線形粘弾性を定量的に再現することを示した。ここでのパラメータは単位弾性率と単位時間のみであって, 高分子間に働く化学的相互作用はそこに押し込められている。単分散の直鎖高分子系について, 論文投稿は2005年中に済ませており, 2006年はじめに出版が決定されているが未だ印刷に至らない(O.Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F.

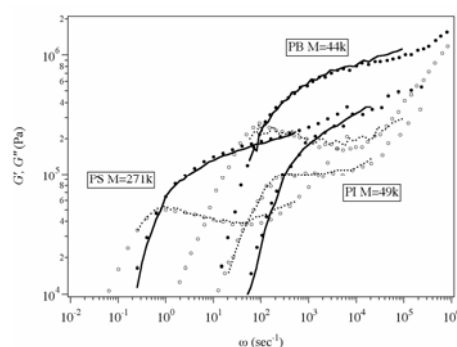


図1 種々の高分子の動的粘弾性予測

Greco and G. Marrucci, "Unit of molecular weight, stress and time of the primitive chain network simulations for polymer melts", J. Non-newtonian Fluid Mech., in print.). 長い高分子と短い高分子の混合物である, 二様分布した高分子系はからみあった高分子のダイナミクスを議論するためにしばしば用いられる系であるが, 他の同種のモデルに対して予測精度が勝ることを示した(Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulations for Bidisperse Linear Polymers", AES Technical Reviews International Journal, in print). あわせて成形加工等で重要である高速大変形成条件における高分子の運動予測可能性も検証した。その結果, 4つの基本変形モード(せん断および一軸, 二軸, 平面の各伸長変形)のステップ変形後の応力緩和について, 普遍的な評価関数として知られるダンピング関数を検証したところ二軸伸長以外は実験と良い一致をみた。二軸伸長は実験データも少ないため今後も検証を行う必要がある。(K. Furuichi, C. Nonomura, Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive chain network simulations of damping functions for shear, uniaxial, biaxial and planar deformations", NIHON REOROJI GAKKAISHI 35 (2), 73-77 (2007)). せん断変形においては, モデルが予測する時間範囲において緩和弾性率が実験を定量的に再現することを確認した。併せてからみあった高分子の変形を, 分子レベルのシミュレーションとしてはじめて詳細に検討し報告した。(K. Furuichi, C. Nonomura, Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Entangled polymer orientation and stretch under large step shear deformations in primitive chain network simulations", Rheologica Acta, in print.)

②モデルの拡張と検証

上記①の成果は高分子としては単純な, 化学的構造が均一の直鎖高分子に関するものであった。本プロジェクトではより複雑な様々な系へのモデル拡張を行い成果を得た。まずプロジェクト開始時点で特許化されていた共重合体と分岐高分子について, それぞれ詳細な検討と改良を行い論文化した。(共重合体: Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Model for Block Copolymers", J. Non-Crystal. Solids, 352, 5001-5007 (2006), および Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Biased Hooking for Primitive Chain Network Simulations of Block Copolymers", Korea-Australia Rheol. J. 18(2), 99-102 (2006), 分岐高分子: Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive chain network simulations for branched polymers", Rheol. Acta.46(2), 297-303 (2006).)また, 新たに粒子分散系への拡張を考案し特許化した(固体粒子を分散させた高分子化合物の分子運動解析方法および解析プログラム, JSTより申請中)。このような系において, プラスチック材料として用いられる高分子の分子量で分子計算が可能なのは本手法以外には全く例がなく, 科学的な意義, 工学的な有用性ともに高い。また高分子類似の系として紐状ミセルの計算を行う手法も考案し特許化した(紐状ミセル系の運動およ

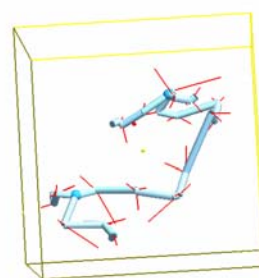


図2 分岐高分子のシミュレーション

びレオロジー解析方法および解析プログラム, 特願2005-015045). その他超臨界二酸化炭素含浸系も視野に入れて研究を行ってきたが, 実験的検証に留まった.

③プログラムのリリース

本プロジェクトで得られた成果(粒子分散系への拡張は除く)を, JST-CREST「多階層的バイオレオシミュレータの研究開発」(研究代表者:土井正男教授)において開発されているシミュレーションプラットフォームOCTA対応版シミュレーターとして2007年3月にリリースした. 株式会社日本総研によるOCTA実用化版である高分子材料シミュレーションパッケージJ-OCTAの2007リリース版にも含まれ, 実用利用に供される.

2) DNA水溶液を用いたモデル実験系の検討(アナログシミュレーション部分)

①DNA分子運動の検討

本プロジェクトでは当初DNA水溶液系を確立されたモデル系として無批判に用いようとしていた. しかし領域会議を通じて様々な疑義が提出されたので, DNAの濃厚水溶液系が無極性屈曲性の合成高分子と同じふるまいを見せるのかを検証した. 直接観察により濃度を変化させて拡散定数や慣性半径をはかり, ポリスチレンで得られている結果および無極性屈曲性高分子の理論から予測される結果と同じ普遍的な法則性に従うことを確認した(日本レオロジー学会第33年会(2006年度)ベストプレゼンテーション賞受賞他). また分子の回転や伸縮の緩和時間を測定して同様の結論を得ている. 論文化を行っていたところ米国の競合先によりほとんど同じ結果(Teixeira RE, Dambal, Richter DH, Shaqfeh ESG, Chu S, MACROMOLECULES 40 (7): 2461-2476 APR 3 2007)が先に提出されたので現在結果を追加している.

②DNA水溶液の粘弾性測定

本プロジェクトでは粘弾性を用いて1)の理論を合成高分子のダイナミクスと比較し検証している. そこでDNA水溶液についても粘弾性を測定し1)の理論と比較した. 粘弾性測定に必要な量のDNAを確保するため, 東京農工大学工学部生命工学科黒田助教のご協力により大腸菌から多量のDNAを取得した. その結果, 平坦部弾性率と緩和時間の濃度依存性が無極性屈曲性高分子の理論から予測される結果と同じ普遍的な法則性に従うこと, および, その2つをパラメーターとして1)の理論モデルの計算結果を適用すると, 妥当な一致を見る事が確認された. 予備的な結果を報告済みである(木下太郎, 惣谷志保里, 黒田裕, 増淵雄一, 「大腸菌由来DNA水溶液の動的粘弾性測定」, 高分子論文集, 64(7),458-463).

③DNAの分子運動解析手法の開発

DNAの蛍光画像から得られる分子の形態を応力光学則に基づいて解析する手法を開発し特許化した(高分子の応力テンソルの時間変化の推算方法, 高分子の3次元構造の構築方法, プログラム, 情報記憶媒体, およびシステム, 特願2006-193770). 応力光学則の考え方に基づき, まず慣性半径の時間自己相関緩和関数から応力緩和を得ることを着想した. しかしこ

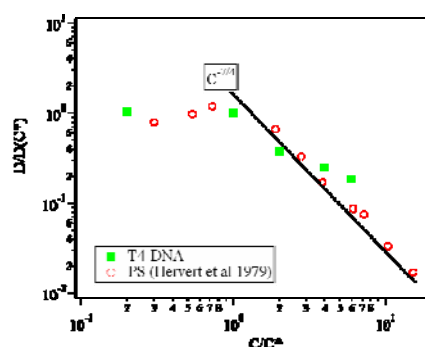


図3 DNA とポリスチレンの拡散定数の濃度依存性

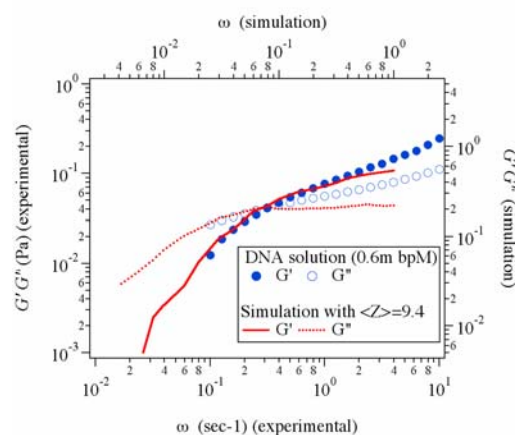


図4 DNAの動的粘弾性とシミュレーション結果との比較

の方法では原理的に高分子の形態変化に含まれる最長緩和モード(あるいは固有振動モード

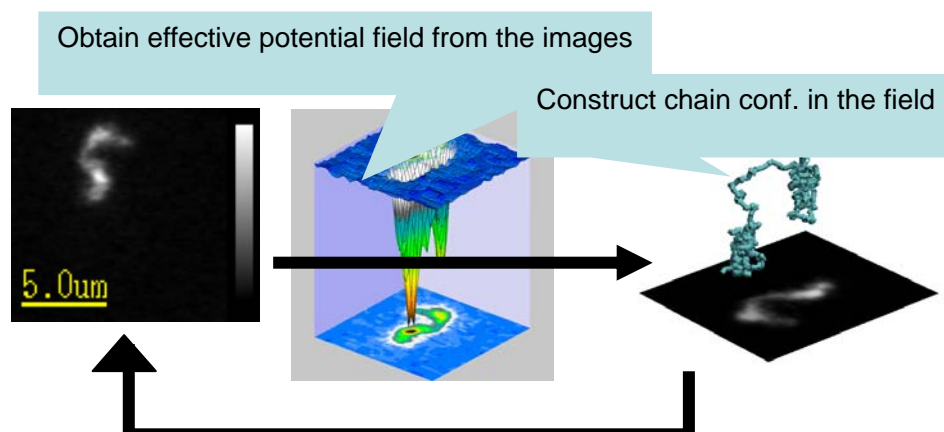


図5 DNAの蛍光画像からのコンフォーメーション取得

のうちでもっとも周波数の低いモード)しか得ることができず、十分とはいえなかった。そこでモンテカルロ法により蛍光画像からDNAのコンフォーメーションを得ることにした。ここでいうコンフォーメーションとは、DNAを無個性なヒモであるとみなしたときのヒモの構造であり、詳細な化学構造は無視した応力光学則で考えられる構造のことをいう。

④ブレンド、粒子分散系、マイクロ流路系での試行

DNAによる無極性屈曲性の合成高分子系のモデル化を目的として、ブレンド、粒子分散系、マイクロ流路系を試行した。本プロジェクトでのDNAを用いた実験系構築と分子運動観察には、1)の理論で扱えない系における実験的シミュレーション(アナログシミュレーション)の構築の目的があった。理論モデルによるシミュレーションではどうしても周期境界条件を適用しなければならない。例えばブレンド系であれば相分離パターンの成長が境界条件で規定される。マイクロ流路では境界条件と同じ周期性を持つ流路しか扱う事ができない。粒子分散系では分散粒子の構造や粒子間の流体相互作用が境界条件に影響される。

ブレンド系ではDNAと相分離することが知られているポリエチレングリコールとの混合液を用いた。相分離は観察されたが、DNAが単分子単位でコイル-グロブユール転移をまず起こし、グロブユール状態のDNAが徐々にパターン形成することがわかった。つまり相分離の動的なパスが想定したものとは異なった。この現象自体興味深く論文をおこなった(川北展史, 増淵雄一, 「濃厚DNA/PEGブレンドにおけるDNA分子の拡散挙動」, 高分子論文集, 印刷中)が、無極性屈曲性高分子ではコイル-グロブユール転移は一般に起きないので、アナログシミュレーションとしての系には不適であった。ポリエチレングリコールの分子量を変えたり、溶液のイオン強度を変えたりすることによって結果が変わる可能性はあるため、実験は継続している。

粒子分散系では親水性、疎水性の相互作用をもつ球状のビーズを分散させた系におけるDNAの運動を調べた。重水を添加してビーズの沈降を防ぎ、ビーズの大きさとDNA分子の大きさの比率、およびDNAの濃度を変えて運動の変化を見ている。1)の理論モデルで開発した粒子分散系への拡張モデルとの比較検討を行っている。

マイクロ流路系の構築では東京農工大学森島准教授の協力を得てPDMSにフォトリソグラフィーによりパターン形成を行った。さらに流路の表面処理を行って観察を行いDNAの運動への影響を調べている。

3) 双方のリンクによる新手法の開発

①DNA蛍光画像からの応力計算

上記2)の直接観察において、③で開発した手法により取得したDNAの分子形態から、1)の理論モデルに基づいて応力を計算する方法を開発した。これは1)の理論モデルによる分子運動

計算の代替としてDNAの蛍光動画像を利用する方法である。2)の③とあわせて特許化した(高分子の応力テンソルの時間変化の推算方法、高分子の3次元構造の構築方法、プログラム、情報記憶媒体、およびシステム、特願2006-193770)。

②自由エネルギーに基づく新理論の構築

上記1)の理論と、2)のDNA蛍光動画像を直接リンクするために場の自由エネルギーを含む新しい理論の構築に着手した。DNAの直接観察に2)の③を用いれば、形態の分配関数を取得できる。そこで1)の動力学に基づく理論とは別に、系の自由エネルギーを書き直せばDNAの直接観察の結果を直接取り入れたり、あるいはデータとしてシミュレーションに生かしたりできると考えた。イリノイ工科大学の J. Schieber 教授との共同研究により自由エネルギーを形式的に書くことはできた(日本レオロジー学会第 34 年会(2007 年度)ベストプレゼンテーション賞受賞)。この自由エネルギーに基づく計算を行うために解析的な積分計算と数値計算を検討している。

5 今後の展開

(1) 今後の研究の展開

本研究で開発した高分子シミュレーターは今後も更なる開発と発展が見込める。理論の発展を進めるとともに、以下の(2)にも述べるが他の計算手法と組み合わせることにより適用できる問題範囲の拡大をめざしていく。また DNA 実験とのリンクにおいて必要となった自由エネルギーに基づくモデルの見直しは学術的にも意義深い課題であるので今後注力する。

本研究で行ったDNAによる高分子系のモデル化は世界的な競争が盛んになっている。従来統計平均で議論されていた高分子個々の運動を個別に見ること、あるいは単なる平均値でなく分布を議論することの重要性が認識されてきており、DNA の可視化実験の結果から新しい理論や実験が提案されだしている。それらは希薄溶液系での孤立DNAに関するものであって、本研究のように濃厚系での分子のからみあい運動を議論したものはまだない。本研究最初のトライアルが失敗に終わったブレンド系も条件の検討を進めれば当初の目的を果たせる見込みはある。粒子系は検討すべき項目(粒子の表面処理、粒子のサイズ、粒子の形状、形状の分布)が多く、データ取得が研究期間内に間に合わなかったが継続する。マイクロ流路系はMEMSなどの関連で最も競争の激しい分野であるので方向性を見極める。DNA を分岐させる技術を応用した分岐高分子のモデル実験も米国で行われているので対象を拡大していきたい。

本研究でもくろんだ高分子シミュレーターと DNA 実験のリンクは緒に就いたばかりであり今後さらに取り組みたい。上述の DNA 実験を進める場合には必ず分子運動の詳細な解析が必要になる。本研究のように分子モデルと組み合わせた取り組みはまだ他所では始まっていないが早晩行われる。開始した研究をできるだけ早期に推進したい。

(2)他の研究事業への展開

さきがけの他領域である「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」で「ハイブリッド型分子動力学シミュレーションの開発」を実施した山本量一氏らとともにCREST研究「ソフトマターの多階層/相互接続シミュレーション」を平成 18 年度より行っている。これは本研究で開発してきた高分子シミュレーターを他の計算手法とリンクさせることで計算対象の拡大をもくろむものである。

(3)実用化に向けた展開

上記4-1)-③で述べたように、本プロジェクトで得られた成果シミュレーションプログラム(粒子分散系への拡張は除く)を、JST-CREST「多階層的バイオレオシミュレータの研究開発」(研究代表者:土井正男教授)において開発されているシミュレーションプラットフォームOCTA対応版シミュレーターとして2007年3月にリリースした。株式会社日本総研によるOCTA実用化版である高分子材料シミュレーションパッケージJ-OCTAの2007リリース版にも含まれ、実用利用に供される。

DNA分子運動の解析手法(高分子の応力テンソルの時間変化の推算方法、高分子の3次元構造の構築方法、プログラム、情報記憶媒体、およびシステム、特願2006-193770)につい

ては、現状特に計画はないが、蛍光顕微鏡システムの画像解析プログラムとして実用化できる可能性はある。

6 領域内外での活動とその効果

(1) 領域内の活動とその効果

直接観察実験について多数のありがたいお申し出や励ましを多数いただいた。DNA試料の提供や処理法、観察セルの表面処理などについて、得難いアドバイスを多数いただき、また研究の進展についてご心配いただいた。しかし増淵が研究期間途上で移籍したことや、移籍に関わる東京農工大の他の研究室との連携関係などのため、共同研究まで発展できなかった。

(2) 領域横断的活動とその効果

さきがけの他領域である「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」で京都大学の山本量一氏は「ハイブリッド型分子動力学シミュレーションの開発」を実施し、粒子分散系の革新的な計算手法を確立していた。そこで5(2)に述べたように、本研究の高分子計算手法と組み合わせることで高分子液体中に分散した粒子のダイナミクスを計算可能にし、さらに両手法で欠けている物質の化学的個性を取り入れ、また化学工学的なプロセスシミュレーターと連携させることで、多階層計算を行うための新しい手法の開発をもくろんでCREST研究「ソフトマターの多階層/相互接続シミュレーション」を立ち上げた。

また増淵がさきがけ研究前に参加していたCREST研究「多階層的バイオレオシミュレータの研究開発」のプラットフォームOCTAで本研究の成果物であるプログラムを利用可能とし、両者の接続を可能にした。これにより5(3)に述べたようにOCTAの実用化版への搭載が行われるに至った。

7 研究成果の今後の貢献について

まず科学的な側面について述べる。

本研究で開発してきた高分子ダイナミクスのシミュレーターは、からみあった高分子のダイナミクスを計算できる手法として唯一性の高いものである。高分子系は緩和時間が長いために従来の計算手法では取り扱えなかった問題や解析できなかった現象が多数存在する。例えば本研究でも対象とした分岐高分子では少数の理論モデルは存在するが実験が困難で検証は十分でなく発展が遅れている。分子シミュレーションがあれば相互に補完して発展を見込める。ブレンド、共重合、粒子分散系では理論モデルもなく、唯一本手法だけが高分子のダイナミクスを扱える。本手法を核として他の手法との連携をすすめる試みが新たにCREST研究「ソフトマターの多階層/相互接続シミュレーション」で進行中である。本手法の改良と検証を進めることはこれらの系の解析手段を与え、理論や実験の発展に貢献する。

本プロジェクトで取り組んだDNAの可視化と、可視化画像の解析手法(高分子の応力テンソルの時間変化の推算方法、高分子の3次元構造の構築方法、プログラム、情報記憶媒体、およびシステム、特願2006-193770)も今後必ずインパクトを持つ。DNAを用いた高分子ダイナミクスの可視化は本プロジェクト進行中にも分野として認知があがってきた。日本国内での研究例は少ないが、例えば07年度の米国レオロジー学会年次大会では本研究と同様の立場でDNAを高分子系のモデルと考えて解析する研究や分子シミュレーションの結果をDNAの可視化実験と比較して評価する研究が10件以上発表されている。それらの研究のうちいくつかと解析手法について協議を始めている。

次に実用化の側面について述べる。

高分子ダイナミクスのシミュレーターは化学材料メーカーを中心にすでに民間企業に利用されている。本研究で対象ともくろんだブレンド、粒子分散系、流路などはそれら実用上の問題提起から発案されたともいえる。本研究で開発をすすめたシミュレーターの適用範囲を広げることや、理論モデルを見直すことは、即時にそれらの企業における材料開発に貢献する

8 自己評価:

全体の自己評価は50点である。

理論モデルの発展においては十分な成果を得たので90点の評価である。分岐系、共重合系、二様分布系、非線形粘弾性、などについてモデルの改良と検証を行うことができ、特許として提出していた手法の論文化もできた。粒子分散系やミセル系は実験の遅れもあり特許化に留まっているが、全体としてほぼ当初の目的は果たせた。他の理論モデルと組み合わせることで新たな計算手法を構築しようとする CREST への参加も 07 年度より行っており、さらなる発展をめざす。

一方実験との連携や実験そのものについては、一応の筋道は付けたものの当初予定の成果をあげることができなかつたので40点である。原因は特に実験に対する認識が甘かつたことである。プロジェクト計画時に各種の文献などから確立された事項として認めてよいと考えていた様々な事柄が、領域会議における先生方からのご指摘により再検討する必要があると考え直し、実験系や実験方法、実験項目について、当初予定していたスタートラインよりもかなり後退せざるを得なかつた。また実験を進めるにつれて新たに考えなければならない事柄や検証すべき実験内容が増え、プロジェクトの予定との開きが増していった。前の勤務先である東京農工大での研究室の立ち上げ、学部生中心の十数名の学生の研究指導、期間途中での京大への移籍、などの環境面でも想定外の事柄があつたり元々の見通しが甘かつたりしたため、最後まで遅れを取り返せなかつた。実験関連でも特許出願や論文出版、招待講演など、一応の成果を残したことを勘案しても低い評価とせざるをえない。しかしDNAの直接観察で高分子の運動を代替して考える関連研究は国際的にも発展を続けており、本プロジェクトで特許化した高分子運動の解析法の有用性や、さらに完成できなかつたシミュレーターとの直接連携は決して無価値なアイデアではない。特に相互作用場を通したシミュレーターと実験の連携は学術的に意味の深い課題であり、今後も研究を継続したい。

予算措置、時間、労力のウエイトは実験側に大きいこと、および最終目標に到達できていないことから全体評価は50点とした。

9 研究総括の見解:

高分子シミュレーターの理論拡張の試みはユニークであり、シミュレーションの条件や計算時間を補間するものとして期待したい。DNAを高分子系のモデルとみなして、実験とシミュレーションの融合を図る新手法の開発については、方法論の妥当性にまで戻って議論したため当初計画のように進まなかつたところもあるが、DNAを用いることの妥当性を慎重に検証した成果は評価できる。本シミュレーションは産業的な要望も強いので、3件の特許出願を行ったことは、実用化に向けた取り組みとして評価できる。

10 主な論文等

(1) 論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 国際10, 国内6

OY. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Unit of molecular weight, stress and time of the primitive chain network simulations for polymer melts", *J. Non-newtonian Fluid Mech.*, in print.

Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulations for Bidisperse Linear Polymers", *AES Technical Reviews International Journal*, in print.

K. Furuichi, C. Nonomura, Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Entangled polymer orientation and stretch under large step shear deformations in primitive chain network simulations", *Rheologica Acta*, in print.

K. Furuichi, C. Nonomura, Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive

chain network simulations of damping functions for shear, uniaxial, biaxial and planar deformations”, NIHON REOROJI GAKKAISHI 35 (2), 73–77 (2007).

○Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, “Primitive Chain Network Model for Block Copolymers”, J. Non-Crystal. Solids, 352, 5001–5007 (2006).

○K. Horio and Y. Masubuchi, “Pre-averaged sampling on the entanglement kinetics for polymer dynamics”, Macromol. Symp. 242, 140–145 (2006).

○Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, “Primitive chain network simulations for branched polymers”, Rheol. Acta. 46(2), 297–303 (2006).

Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, “Biased Hooking for Primitive Chain Network Simulations of Block Copolymers”, Korea–Australia Rheol. J. 18(2), 99–102 (2006).

Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, “Statistics in entangled polymers from primitive chain network simulations”, Proc. 3rd Int. Conf. Multiscale Materials Modeling, pp 940–942(2006).

Y. Masubuchi, “Molecular Simulations for Entangled Polymer Dynamics and Rheology”, Theories and Applications of Rheology, p5, 9(2), (2005),

川北展史, 増淵雄一, 「濃厚DNA/PEGブレンドにおけるDNA分子の拡散挙動」, 高分子論文集, 64(11), 740–744, (2007).

木下太郎, 惣谷志保里, 黒田裕, 増淵雄一, 「大腸菌由来DNA水溶液の動的粘弾性測定」, 高分子論文集, 64(7), 458–463, (2007).

増淵雄一, 「からみあい高分子のダイナミックスの多体シミュレーションに関する研究」, 日本レオロジー学会誌, 34(5), 275–282, (2006).

増淵雄一, 「計算化学の現状と今後」, 日本の科学者, 41(6), 22–27 (2006).

増淵雄一, 「高分子のからみあいに基づく分子シミュレーション」アンサンブル, 8(2), 6–10 (2006)

増淵雄一, 「ミクロスコピック系のCAE: 分子シミュレーションによる高分子の物性予測」成形加工, 18(7), 489–495 (2006)

(2) 特許出願研究期間累積件数: 3件

発 明 者: 増淵雄一

発明の名称: 紐状ミセル系の運動およびレオロジー解析方法および解析プログラム

出願番号: 特願2005-015045

出 願 人: 科学技術振興機構

出 願 日: 2005年1月24日

発 明 者: 増淵雄一

発明の名称: 高分子の応力テンソルの時間変化の推算方法、高分子の3次元構造の構築方法、プログラム、情報記憶媒体、およびシステム

出願番号: 特願2006-193770

出願人: 東京農工大学

出願日: 2006年7月14日

発明者: 増淵雄一

発明の名称: 固体粒子を分散させた高分子化合物の分子運動解析方法および解析プログラム

出願人: 科学技術振興機構

出願日: 2007年10月30日(予定, 手続き中)

(3) その他の成果

(3-1) 受賞: 研究期間累積件数: 1件

日本レオロジー学会2006年度奨励賞受賞

「からみあい高分子のダイナミックスの多体シミュレーションに関する研究」

(3-2) 招待講演: 研究期間累積件数: 国際会議 8件 国内会議等 9件

(国際会議招待講演分のみ記載)

○Y. Masubuchi, "Molecular Rheology in DNA solutions", Workshop in Ravello, Ravello, Italy, 2007.

Y. Masubuchi, "Molecular Rheology by Simulation and DNA", Exchanging in Polymer Science Among Asian Famous Universities' Graduate Students, Hangzhou, China, 2007.

Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulations for Bidisperse Linear Polymers", AES-ATEMA, Montreal, Canada, 2007.

Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Entangled Polymer Dynamics Described by Primitive Chain Network Model", ICRIS07, Kyoto, Japan, 2007.

○Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulations for Branched Polymers", International Workshop on Mesoscale and Multiscale Description of Complex Fluids, Prato, Italy, 2006

Y. Masubuchi, "Entanglement Molecular Weight for Primitive Chain Networks", The PPS-22 Post Symposium - Unsolved Problems in Material Rheology, Yonezawa, Japan, 2006.

○Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci "Primitive Chain Simulations for Entangled Polymers", 5th International Discussion Meeting on Relaxation of Complex Systems, Lille, France, 2005.

○Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco and G. Marrucci "Primitive chain network simulations", CECAM workshop on modeling and simulation of entangled polymeric liquids, Lyon, France, 2005.

Y. Masubuchi, "Molecular Simulations for Entangled Polymer Dynamics and Rheology",

Korean Rheology Society. Seoul, Korea, 2005

研究課題別評価

1 研究課題名:

メタマテリアルの熱伝導率予測

2 研究者氏名:

宮崎 康次

3 研究のねらい:

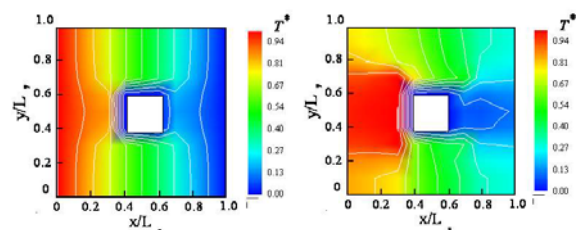
近年、ナノテクノロジーの飛躍的な進歩により、従来不変と思われていた様々な物性が人工的に制御可能となってきた。そのような自然界には存在しえない極めて特異な物性を持つ物質は、総称してメタマテリアルと呼ばれている。本研究では、このメタマテリアルの概念を熱工学に適用、ナノ構造によって熱伝導率を物性の壁を越えて低減させること、その熱伝導率を数値解析により予測すること、さらには予測を通してマルチスケールな熱伝導計算を確立することをねらいとする。熱伝導率の低減によるエネルギー高度利用の実現としての一例が熱から電気を直接発電する熱電半導体の物性の壁を超えた高効率化である。これまで超格子構造や量子ドット超格子構造に見られるような薄膜技術に基づいて生み出されたナノ構造で、その高効率化が達成されたことは記憶に新しいが、メタマテリアルの熱伝導率予測を通して、ナノ多孔体のような薄膜技術に頼らないナノ構造による熱電半導体の物性改善も本研究のねらいである。

4 研究成果:

(1) フォノン輸送によるナノ孔を有する薄膜の熱伝導解析

本研究では、格子振動(フォノン)が熱を輸送する半導体もしくは絶縁体を対象とした。フォノンが熱を輸送する場合、膜厚が数 100nm 以下となる薄膜の膜厚方向における熱伝導率は、バルクの熱伝導率を大幅に下回ることが知られている。これは、熱輸送方向のナノ構造の大きさ L がフォノンの平均自由行程 λ より小さくなり、通常拡散的な熱伝導現象が弾道的な輸送になるためと考えられている。このような現象は、拡散的な熱輸送(フーリエの式)が大前提とされている熱伝導方程式では扱えないため、ボルツマン輸送方程式によ

ってフォノン輸送を解き、 Kn 数($=\lambda/L$)で整理する解析手法が薄膜や超格子構造の熱伝導率予測で利用され、よく実験結果が示されてきた。本研究では、このフォノン輸送を解く手法を 2 次元、3 次元に拡張し、ナノ多孔体の熱伝導率を数値解析した。これまでフォノン輸送計算では、先に述べたような薄膜の厚み方向の熱伝導率計算が一般的であったため、境界条件では等温条件のみが利用されてきた。そこで、はじめに境界条件に工夫の必要のない、ナノ孔をもつ薄膜の熱伝導計算を行った。これは 2 次元にフォノン輸送計算を拡張したためにできるようになった計算である。得られた見かけの温度分布の一例を図 1 に示す。赤色が高温、青色が低温である。 Kn 数が小さい条件(a)は熱輸送が拡散的であり、一方、 Kn 数が大きい(b)は熱輸送が弾道的に行われる条件に対応する。具体的には Si のフォノンの平均自由行程が室温でおよそ 200nm あると言われており、計算対象を Si と考えれば、(a)の横幅(すなわち膜厚)は $2\mu\text{m}$ 、(b)の横幅は 20nm の計算に対応する。その結果、膜厚 20nm の薄膜における熱伝導では、熱輸送の障害物(ここではナノ孔)の背後に弾道輸送に起因する熱輸送の影が生じ、見かけの熱輸送量が減少していることが確認できる。さらにそのときの正味の熱伝導率(熱流束と両端の境界で与えた温度差から求められる)は、本来の熱伝導率の 6%程度にまで減少していることが計算結果として得られた。



(a) $Kn=0.1$

(b) $Kn=10$

図 1 ナノ孔をもつ薄膜の熱伝導解析結果

(2) ナノ孔界面の境界条件

先の計算では、孔の界面におけるフォノンの反射境界条件を鏡面反射(3割)と拡散反射(7割)の重ね合わせを仮定($p=0.3$)、計算した。しかしこの鏡面反射と拡散反射の配分を決める p パラメータは、超格子構造の熱伝導率計算では、実験結果に合うようにフィッティングパラメータとして利用されるため、熱伝導率の数値解析予測が難しい原因の一つとなっていた。そこで本研究では、薄膜計算に対して p パラメータが熱伝導率計算結果に対してどれだけ影響を与えるのか調べた(図 2)。グ

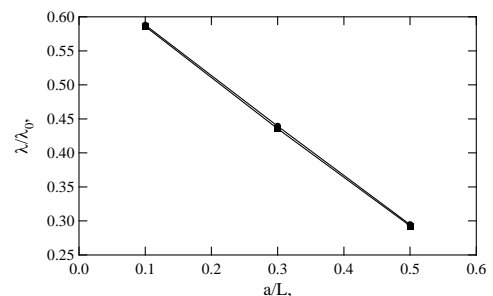


図 2 p パラメータと見かけの熱伝導率($Kn=1$)

ラフは $Kn=1$ とした結果であり、横軸は孔一辺の長さと膜厚の比、縦軸は見かけの熱伝導率を示している。グラフ中では、鏡面反射 ($p=1$) と拡散反射 ($p=0$) の両極端の例を示しているがほとんど違いが得られなかった。超格子構造といった界面が繰り返しフォノンの輸送を変える構造では、その反射形態が結果に増幅されて効果が表れるものの、本研究が扱うナノ孔のようなフォノンが反射を一回しか経験しないような構造では、反射形態よりも構造で反射することのほうが重要であるためと考えられる。

(3) ナノ多孔体の熱伝導計算

次に本研究では、境界条件として新しく熱流束一定条件を与えることで、周期構造に対する計算を可能とした。熱電半導体に応用することを考慮すると、薄膜だけでなくナノ構造物の熱伝導率予測を可能とすることが必須と考えたためである。

計算結果の一例を図3に示す。 $Kn=0.1$ では先の薄膜計算と同様に熱輸送は拡散的に行われ、等温線も縦に平行になっている。一方、 $Kn=5$ では熱輸送が弾道的になり、ナノ孔の背後に熱輸送の影が生じている。そのような温度分布を見やすくするために図3(b)をプロットしなおしたものが図4である。図では、周期境界条件も意識してある。 $y^*=0.5$ が計算領域の中心ラインであり、ナノ孔の前面と背面の温度分布を示している。孔の前面ではフォノンが反射されるため温度が上昇し、背面ではフォノンが輸送されないため温度が低下していることがわかる。その結果、全体的な熱輸送とは反対方向に温度勾配がついている直観的には受け入れ難い結果が得られている。このような解析結果が正しいかどうかは、実験による検証が今後必要と考えている。

次に先の薄膜計算と同様、温度差と熱流束から見かけの熱伝導率を計算した結果を図5に示す。グラフの横軸は、ナノ孔の大きさ、縦軸は見かけの熱伝導率を示している。図中実線は、フーリエの法則を仮定したときに得られる見かけの熱伝導率の上限と下限の見積もりを示している。 Kn 数が1以下のとき、すなわち計算領域で激しくフォノン同士が衝突し、熱輸送が拡散的なときは、これまでの見積もりの下限とほぼ同じ値を示しており、本解析手法がそれなりに妥当であることが示されている。一方、 Kn 数が1より大きくなり、徐々に弾道輸送の影響が強くと表れ始めると、熱伝導率は大きく低減する結果が得られた。この結果を熱電半導体に応用することを考える場合、電子輸送(一般的に平均自由行程が10nm以下)が拡散的、フォノン輸送(一般的に平均自由行程が100nm以下)が弾道的なナノ多孔体を作製することとなる。図5では、 $Kn=1\sim 5$ という計算が上記の条件に相当し、拡散的な電気伝導率の低減は青いライン(下限)、熱伝導率の低減が▲または▼印の値となり、その差が物性の壁を越えた高効率化として、ナノ構造の利用によって得ることができることを示している。

(4) 分子動力学法によるフォノン特性の計算

これまで行ったフォノン輸送計算では、ナノ孔界面でのフォノンの反射条件、フォノンの平均自由行程やフォノンの速度(音速)といった条件を得ることができない。ナノ孔界面でのフォノン反射条件は、ナノ多孔体の熱伝導率予測結果にそれほど影響を及ぼさないことがわかったため、ここでは特にフォノンの平均自由行程やフォノンの速度について計算を行った。本分子動力学計算では、代表的な半導体としてSiを対象とした。Siの分子動力学計算は様々なポテンシャルで様々な現象が計算されており、ここでは特に熱輸送現象をよく表現できるとされているStillinger-Weberポテンシャルを用いた。このポテンシャルは熱膨張をよく説明し、すなわち原子間の非線形な振動

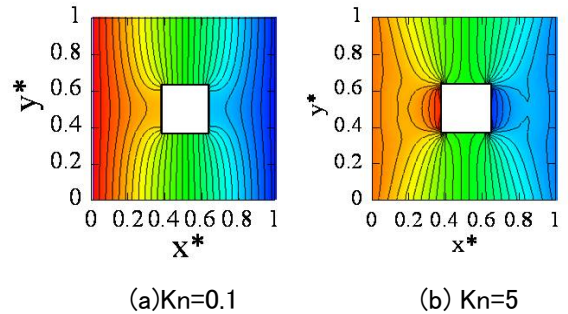


図3 ナノ構造物の熱伝導計算($a/L=0.2$)

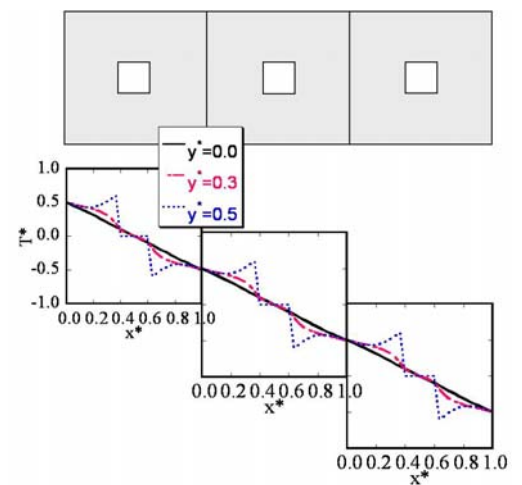


図4 $Kn=5, a/L=0.2$ の温度分布

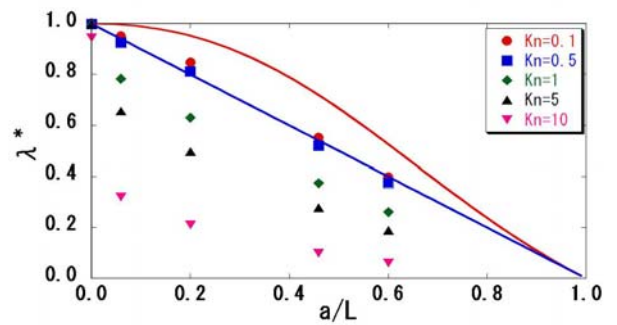


図5 見かけの熱伝導率計算結果

を表すため本計算にも最適であると考えた。温度の境界条件には速度スケール法による定温条件を与え、周囲を周期境界条件とするため、計算領域の中心を高温 T_H 、両端を低温 T_L とした。はじめにフォノンの平均自由行程を見積もるため、構造のない薄膜の熱伝導計算を行った。計算モデルを図 6 に示す。周囲を周期境界条件としているため、計算モデルは薄膜に見えない形状ではあるが、温度を一定条件とする境界条件であること、さらに速度スケール法はフォノン輸送を分断する極めて強い温度制御方法であることから薄膜の熱伝導現象に近いモデルである。計算結果を図 7 に示す。フォノン輸送の計算結果と同様に計算領域中心の温度勾配は小さくなり、薄膜の厚み方向の弾道輸送の影響が計算結果にも表れている。この温度勾配をフォノン計算結果と比較した結果、およそフォノンの平均自由行程は 80nm と見積もられた。この長さは、熱伝導率、比熱、音速から見積もられる平均自由行程と同等であり、分子動力学計算の妥当性を示す材料でもある。さらにナノ孔を有する薄膜についても計算を進めた結果、フォノン輸送計算に似通った熱輸送の影が現れた。もちろん実験による直接的な温度分布計測が必要ではあるが、分子動力学計算とフォノン輸送計算といったまったく異なる基礎式を用いる解析で、定性的に一致する結果が得られることは、フォノンの平均自由行程の見積もり結果に加えて、双方の手法の妥当性を示していると考えている。

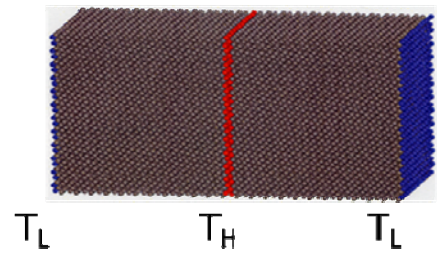


図 6 薄膜の計算モデル

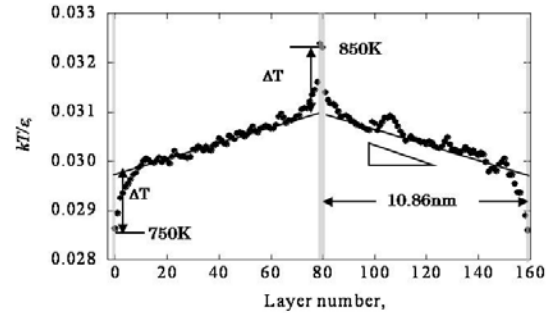


図 7 分子動力学計算結果(温度分布)

(5)フォノンの分散関係(音速)

800K の均一な温度条件の下、Si の分子動力学計算を行い、ナノ構造がフォノンの分散関係(音速)に与える影響を調べた。原子面の縦方向、横方向に抽出し、時空間 2 次元フーリエ解析を行うことで横軸に波数、縦軸に周波数を得ることができる。はじめに孔がないときの分散関係を図 8 に示す。横波には、人工的なモードが薄く残っているが、縦波、横波ともにこれまで解析ならびに実験で報告されている Si のフォノンの分散関係と定量的にもよく一致していた。これは SW ポテンシャルが熱輸送をよく表現できるポテンシャルであることに起因している。

この結果に基づき、次に構造をもつフォノンの分散関係を求めた。図 9 に違いがよく現れる縦波の分散関係とモデルを合わせて示す。ナノ孔が周期的に空いている場合、超格子構造に見られるようなゾーンフォールディングが

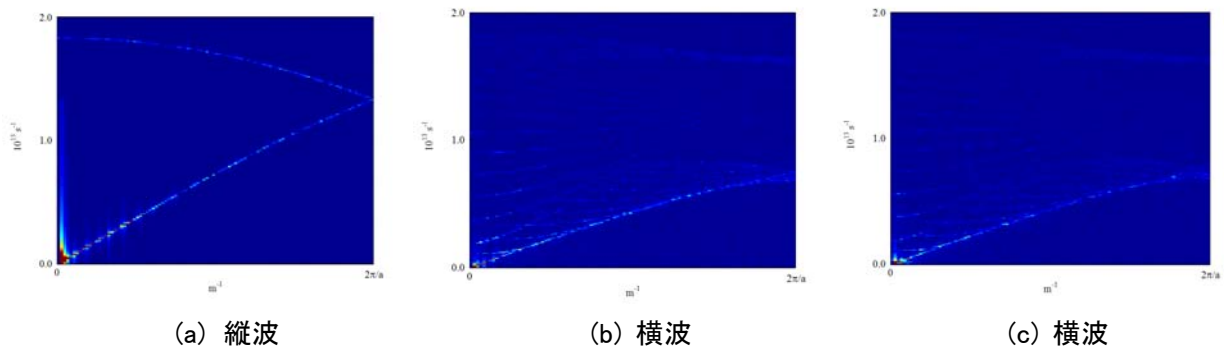


図 8 分子動力学計算から得られた Si の分散関係((001)方向)

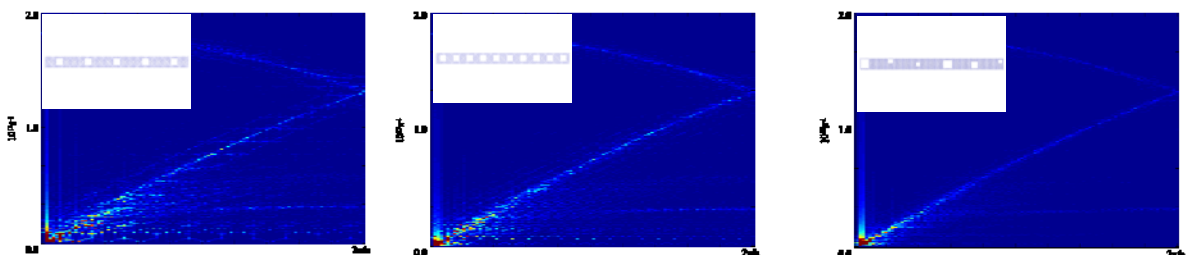


図 9 ナノポーラス Si の分散関係((001) 方向), 縦波)

得られ、音速が低下する結果が得られた(図中周期的に水平にラインが入っている)。これは、孔のような構造でも周期的に配置されれば、異種物質と同等な効果が得られることを示している。しかし、周期的である場合には、格子動力学法でも同様な結果を得ることができるため、一例として、孔のサイズも配置も周期的でない場合について計算を試みた結果が図 9 右のグラフである。周期孔のときに見られたゾーンフォールディングは見られないものの、音速が低下し、図 8 の孔なしのとき(9420m/s)と比較しておよそ 2 割音速が低下した(7790m/s)。

(6) 数値解析結果のまとめ

上述したようにナノ構造における熱伝導 λ を計算し、熱伝導率低減のメカニズムを考察してきた。その結果、 $\lambda=Cv/3$ で表わされる、フォノンの平均自由行程 l もしくはフォノンの速度(音速) v が熱伝導率低減にどのように影響するのかを詳細に調べることができた。特にフォノン解析計算では、ナノ構造により平均自由行程 l が人工的に短くできること、それによって見かけの熱輸送量が減少すること、分子動力学計算からは、ナノ孔によって音速が低下することが求められた。これらのメカニズムが解明されたことにより、例えば硬い物質すなわちヤング率が大きい物質には音速を低くする設計、フォノン平均自由行程が長い Si のような物質には、ナノ構造(ここではナノ孔構造)でフォノン輸送を人工的に跳ね返す設計が熱伝導率を低減させるのに有効であることが求められた。

(7) 実験による数値解析結果の検証

材料をナノサイズにまで湿式粉碎機で砕き、それを固めることでナノ孔をもつ構造体を作製、熱伝導率の低減について確かめた。作製したサンプルを図 10 に示す。グラフの横軸は粒子の直径、縦軸は含まれる割合である。利用した材料はビスマステルライド熱電半導体であり、60nm 程度にまで粉碎できている。図中右上はサンプルの SEM 写真であり、ナノ孔がうまく生成されていることも確認できる。このサンプルの熱伝導率を 3 ω 周期加熱熱伝導率計測法で調べた結果、0.25W/(m \cdot K)とバルクの 1 割程度にまで低減されていることが確かめられた。他の熱電半導体としてコバルト酸ナトリウムについても実験したところ 0.23W/(m \cdot K)とやはりバルクの 1 割程度にまで低減できた。

ただし電気伝導率についても大幅に低下し、最終的な熱電半導体の効率の目安である ZT はビスマステルライドのナノ構造で 0.16 であった。数値解析モデルと異なり、残っている母材部分が完全な単結晶状態ではないために電子も激しく散乱されたためと考察できる。今後は、ナノ孔を以下に制御しながら、母材部分を完全な状態に残すかが課題である。

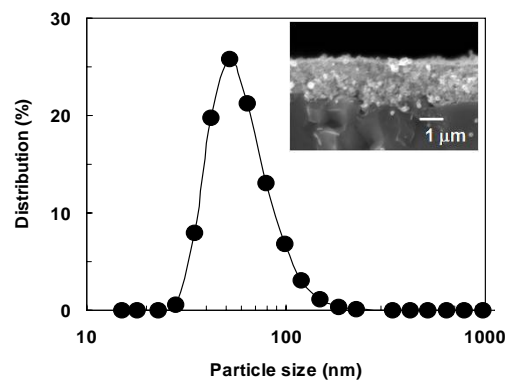


図 10 ナノ粒子を用いたビスマステルライドナノ構造と粒子直径分布

(8) 走査型熱顕微鏡の開発と極微細領域の温度分布測定

解析モデルの妥当性を示すため、微小領域の温度分布を計測するための走査型熱顕微鏡(SThM)の開発を行った。SThM は、原子間力顕微鏡(AFM)の探針を熱電対として、表面にコンタクトしながら温度測定を行う装置の総称である。図 11 に探針作製法と作製した探針(W-Ni 熱電対)を示す。この針により表面形状を測定、温度分布を測定した結果を図 12 に示す。依然、モデルの妥当性を示すまで温度測定の空間分解能が届いていないものの、従来の赤外顕微鏡の空間分解能を大幅に超える装置を開発できた。今後も走査型熱顕微鏡に関するノウハウを蓄積すると共に、測定しやすいサンプルの作製も続けることで、解析モデルの妥当性を示すことを目指す。

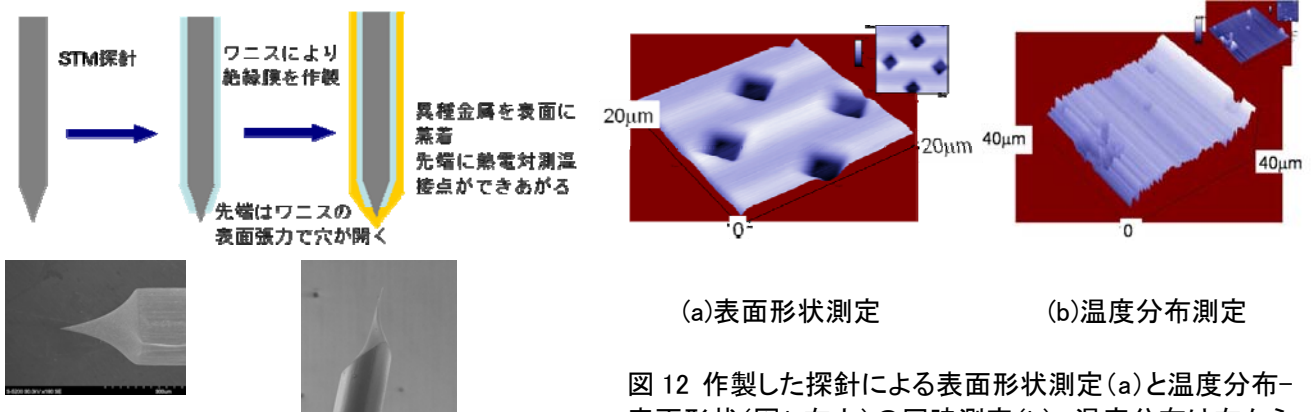


図 11 SThM の探針作製法と作製した探針

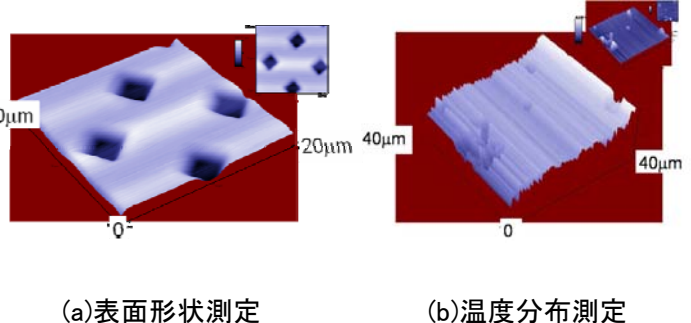


図 12 作製した探針による表面形状測定(a)と温度分布-表面形状(図 b 右上)の同時測定(b)。温度分布は右から左に一様に傾いている。

5 今後の展開

(1) 今後の研究の展開

本研究では、ナノ構造を熱伝導方程式で扱えるように、フォノン輸送理論によって見かけの熱伝導率を求め、フォノン輸送理論で必要となるフォノンの特性を調べてきた。しかし、フォノンの状態密度関数やフォノンの散乱項までを求めるに至らず、今後の課題として残すことになった。フォノンの状態密度関数については、時間周波数解析を進めることで得られることがわかっており、フォノンの散乱項については、ウェーブレット解析のような時間周波数解析を施すことでフォノンの周波数時間変化を調べれば手がかりがつかめるものと考えている。

フォノン輸送計算については、散乱項の積分計算の負荷が大きいため 2 次元計算でとどまっているが、近年の計算機の飛躍的な進歩により 3 次元計算についても可能となったため現在計算を進めている。現状、3 次元構造のほうが 2 次元構造よりも大きく熱伝導率を低減できることが初期段階の結果として得られている。また共同研究による地球シミュレーターの利用により、さらに複雑な計算も可能であることは既に確認できた。

今後の研究の展開として注力していきたいのは、解析モデルを実験から証明することである。特に開発を進めた SThM を用いた実験では、それなりの解像度が得られており、サンプル作製さえうまくいけばフォノンの弾道輸送に起因する温度分布が取れそうな段階にある。本実験は、ノウハウの塊のようなところもあり、引き続き実験を進めていきたい。さらに本研究を通して獲得した 3ω 熱伝導率計測法は、いろいろなナノ構造の熱伝導率を測定するツールとして利用できそうである。熱電半導体に限らず、ナノ構造(特に薄膜)の熱伝導率評価を進めていけるようになった。

上記の実験に加え、本課題のねらいでもある熱電半導体の物性の壁を越えた高効率化については、ナノ多孔体の作製法に戻り、研究を展開していきたいと考えている。特に薄膜技術に頼る作製法でなく、自己組織化を利用するようなナノ構造をもった大きな素子の実現を目指すつもりである。

(2) 他の研究事業への展開

本研究の計算結果に基づき、文部科学省の科学研究費補助金(若手研究A:H18~H20 年度)や知的クラスター創成事業(第 II 期)(H19~H23 年度)に研究をつなげることができた。本プロジェクト遂行中にもフランスの Ecole des Mines de Nancy のグループと連携して、H17~H18 年度は日仏交流促進事業(SAKURA)を推進、イギリスの Surrey 大学から留学生を受け入れるなど国際交流も活発に行ってきた。今後も日本に限らず海外の研究者とも積極的に交流を進める予定である。

(3) 実用化に向けた展開

熱電半導体の国内トップメーカーであるコマツエレクトロニクスを傘下に持つ小松製作所の中央研究所と共同研究を進め特許を出願した。また複数国内メーカーとも研究を進めている。さらに本年度からは、福岡地区が採択された知的クラスター創成事業(第 II 期)(H19~H23 年度)に「ナノテク無機材料の高性能化とLSI応用の研究開発」として参加している。知的クラスターでは地元メーカーとナノテクによる高効率熱電半導体の実現を目指して、取り組みを進めていく計画である。

6 領域内外での活動とその効果

(1) 領域内の活動とその効果

領域内メンバーの田丸博晴 助教、富田知志 助教との交流がきっかけで、国内のメタマテリアル研究グループとつながりができ、理化学研究所で理研シンポジウムでの研究発表につながった。さらにメタマテリアルハンドブックの執筆にも加えていただいた。富田知志 助教にはナノポーラス Si を作製できる研究者(藤井 稔 准教授(神戸大学))も紹介していただき、サンプルを提供していただくまでに至った。増淵雄一 准教授とのつながりでは、「高分子ナノテクノロジー研究会」で招待講演を準備していただいた。引き続き、領域メンバーとはいろいろな形、いろいろなテーマで研究を推進していきたいと考えている。

(2) 領域横断的活動とその効果

本年度は、蒲生領域オンサイトミーティング(彌田チーム)に参加し、自己組織化がナノ構造作製のキーテクノロジーになることを実感した。自分自身の研究進展状況とあわせて、彌田智一教授にはコンタクトをとり、研究を推進していきたいと考えている。このことについて、オンサイトミーティングでは、彌田先生から快諾を得ている。またナノ構造の熱電半導体の高効率化については、河本 邦仁教授(名古屋大学)ともコンタクトを取り、河本グループのメンバーである大瀧倫卓准教授(九州大学)と地理的に近いこともあり、JST プラザ福岡のコーディネーターと北九州産業学術推進機構(FAIS)のコーディネーターと共に月1回のペースで情報交換しながら研究を進め

ている。

7 研究成果の今後の貢献について

個人的な見解として、熱の分野においてナノ構造の熱伝導率予測という視点では、日本からはフォノン輸送のアプローチがなかったため、実用面から見た時に欧米に後れを取っていた形となっていた。その点では本課題を通して、欧米にようやく追いついたところと感じている。ただしその中でもすべてをコピーしたものではなかったため、ナノ多孔体の熱伝導率低減効果については、オリジナリティーのあるアプローチができたと自負している。薄膜技術に基づかないナノ構造生成技術とその応用の可能性を見出したことは、科学技術の進歩につながったと考えている。まだ社会の発展にはつながっていないが、提案するナノ多孔体技術で熱電半導体の高効率化につながれば、発電ならびに冷却技術に新しい一手を加えることにつながり、その功績は期待できる。

8 自己評価：

研究当初は、分子動力学法で得られたフォノンの特性をフォノン解析に導入するまでを計画していた。実際は、予想していたパラメーター(フォノンの界面における反射条件)がフォノン解析結果にほとんど影響を及ぼさないことなど予想外の結果もあり、当初の完全なマルチスケール解析の確立まで研究を進めることはできなかった。しかし、研究期間内にフォノン輸送解析の境界条件を工夫して、薄膜に限らないナノ構造に解析を適用できるようにしたこと、分子動力学計算によってフォノンの平均自由行程を見積もり、フォノンの分散関係を求めることで、ナノ多孔体が熱伝導に及ぼす影響を原子レベルから検討できたことは、当初の計画通りの成果だった。

さらに計算結果の妥当性を示すため、ナノ構造を作製、その熱伝導率を測定、従来のフーリエの法則からは予測できない極めて低い熱伝導率を結果として得るまでに至ったのも計画通りである。残念ながら作製したナノ構造では、電気伝導率もまた小さくなったため、ZTの改善までには至らなかったのが心残りである。解析の妥当性を示すための走査型熱顕微鏡の開発も当初の計画に追加したものであり、短い期間ながら、それなりの空間分解能で温度分布を測定できた。今後もノウハウを積み上げることで、解析モデルの妥当性を確認するだけでなく、本領域で獲得したバイオなどにも視野を広げた応用につなげていけるツールを獲得できたことは今後の研究を進めていくうえで大きいと感じている。

以上のように、当初の計画まで進められなかった課題も多々あるが、本研究遂行中に数値シミュレーションから実験までを遂行できるポテンシャルを獲得できたことは自己評価したい。

9 研究総括の見解：

ナノ多孔体など、ナノ構造によって変わる物性の数値解析による予測をめざした研究であり、シミュレーションの定式化がなされたという点で意義がある。しかしながら、熱伝導率予測のマルチスケール解析法の確立という最終目標には至らなかった。今後、物性科学の専門家との協力関係を築くと共に、新しい理論やシミュレーション手法を開拓していくことが必要である。

10 主な論文等

(1)論文(原著論文)発表 (国際5件、国内1件)

- 1. Koji Miyazaki, Toyotaka Arashi, Daisuke Makino, Hiroshi Tsukamoto, Heat Conduction in Microstructured Materials, IEEE transaction on Components Packaging and Manufacturing Technology, Vol.29, No.2, pp.247-253(2006).
2. 高尻雅之, 白川寿照, 宮崎康次, 塚本寛, “フラッシュ蒸着法によるn型ビスマステルライド系薄膜の生成”, 日本機械学会論文集A編, vol.72, No.723, pp.1793-1798,(2006).
3. Masayuki Takashiri, Theodrian Borca-Tasciuc, Alexandre Jacquot, Koji Miyazaki, Gang Chen, Structure and Thermoelectric Properties of Boron Doped Nanocrystalline $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ Thin Film, Journal of Applied Physics, Vol.100, 054315(2006).
- 4. Masayuki Takashiri, Makoto Takiishi, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride-based thin films deposited by flash evaporation, Journal of Applied Physics, Vol.101, 074301(2007).
5. Masayuki Takashiri, Toshiteru Shirakawa, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Fabrication and characterization of bismuth-telluride based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method, Sensors and Actuators A, Vol.138, pp.329-334, (2007).
6. Masayuki Takashiri, Toshiteru Shirakawa, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Fabrication and characterization of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films by flash evaporation method, Journal of Alloys and Compounds,

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件

発明者:高尻雅之,宮崎康次

発明の名称:熱電材料の製造方法(特願 2006-154468)

出願人:小松製作所,九州工業大学

出願日:2006年6月

(3)その他の成果

国際会議

1. Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Numerical Analysis of Heat Conduction in Nanostructured Silicon," Proceedings of the Asian Thermophysical Properties Conference, Paper No.147, 6pages, (2007).
2. Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Molecular dynamics simulations of heat conduction in nano-structured silicon," The ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, 'HT2007-32752 6pages, 2007.
3. Koji Miyazaki, Masayuki Takashiri, Jun-ichiro Kurosaki, Bertrand Lenoir, Anne Dauscher, and Hiroshi Tsukamoto, "Development of a Micro-generator Based on Bi₂Te₃ Thin Films," Proceedings of 26th International Conference on Thermoelectrics, 2007.
4. Koji Miyazaki, Masahiro Kihara, Hiroshi Tsukamoto, "Thermal radiative properties and thermal conductivity of porous media self-assembled silica particles," Proceedings of the 1st Energy Nanotechnology International Conference, ENIC2006-19074,(2006).

他10件

国内会議

1. 宮崎康次,飯田良純,氏福信禎,塚本寛,"ナノポーラスSiの熱伝導分子動力学計算",第44回日本伝熱シンポジウム, pp.591-592, (2007).
2. 櫻井篤,圓山重直,宮崎康次,小宮敦樹,"フォノン放射輸送方程式を用いたナノ・マイクロスケール熱伝導シミュレーション",第44回日本伝熱シンポジウム, pp.241-242, (2007).
3. 田中三郎,滝石誠,高尻雅之,宮崎康次,塚本寛,"3 ω 法を用いた薄膜の熱伝導率計測",第44回日本伝熱シンポジウム, pp.81-82, (2007).
4. 宮崎康次, 飯田良純, 小田陽子, 塚本寛,"ナノ領域における熱伝導解析",第56回理論応用力学講演会, pp.275-276, (2007).

他8件

招待講演 (国際1件、国内4件)

1. Koji Miyazaki, "Thermal conductivities of nano-structured materials," ATI seminar, University of Surrey, 2007年9月.
2. 宮崎康次, "人工的な物性操作による熱電半導体の効率改善", 理研シンポジウム 2007年5月.
3. 宮崎康次, "熱と流れにおけるサイズ効果とその利用," 日本機械学会 2006年度年次大会 先端技術フォーラム, 2006年9月
4. 宮崎康次, "ナノテクによる熱物性制御," 高分子学会 高分子ナノテクノロジー研究会, 2006年6月.
5. 宮崎康次, "ナノテクノロジーによる熱輸送制御," 共同研究先企業, 2006年5月.

著作物・解説記事 等

1. 宮崎康次, メタマテリアル —最新技術と応用—, 「材料編 第8章 熱電メタマテリアル」, pp.204-219(2007).
2. 宮崎康次, 九工大 世界トップ技術, 「第4章 熱を電気に換える ~エコエネルギー技術~,」, pp.180-185(2006).

3. 宮崎康次, “生命体の微細構造と熱物性の制御”, 表面科学 , Vol.27, No.2, pp.86-89, (2006).
4. マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック編集委員会, マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック, 第 2 章第 4 節 熱伝導, (2006).
5. 宮崎康次, 人工的なナノ構造で熱物性を変える, 週刊 ナノテク 11月7日号 特集1 Beyond Nature, (2006).