

「ナノシステムと機能創発」研究領域 領域活動・評価報告書

ー平成21年度採択研究課題ー

研究総括 長田 義仁

1. 研究領域の概要

本研究領域は、ナノテクノロジーにおけるトップダウン手法の技術の高度化、精密なボトムアップ手法の駆使、あるいはそれらの手法の融合によって、要素の単なる総和や重ね合わせではない自律的、非線形的に新たな機能を生み出す(“創発する”)研究を推進し、次世代ナノシステムの構築を目指します。

具体的には、生命科学、物質科学、精密工学、電子工学、医用工学、知能情報工学などの様々な分野における、自律的機能創発のしくみの解析・解明、あるいは機能を創発するシステムのナノレベルでの設計・創製等、独創的・挑戦的な研究を対象とします。

2. 中間評価対象の研究課題・研究者名

件数: 2件(通常型2件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 研究実施期間

平成21年10月～平成25年3月(※平成27年3月終了予定)

4. 中間評価の手続き

3名の研究者の研究報告書を基に、評価会(領域会議、研究成果報告会等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(中間評価の流れ)

平成24年12月	研究成果報告会開催
平成25年1月	研究報告書受領
平成25年2月	研究総括による中間評価
平成25年2月	被評価者への結果通知、研究計画見直し

5. 中間評価項目

- (1) 提案された研究課題の進展度と研究目標の達成度
- (2) 研究展開の独創性、適切性と妥当性
- (3) 得られた新しい知見や理論
- (4) 今後の発展性と社会的意義、科学への貢献(インパクト)
- (5) さきがけ研究としての意義
- (6) その他(論文、特許、受賞など)
- (7) 大挑戦型については、さらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展についても評価項目とした。

6. 研究結果(中間評価)

本研究領域では、ナノテクノロジーにおけるトップダウン手法とボトムアップ手法の駆使、あるいはそれらの融合によって新しい機能を創発する研究を対象とし、次世代ナノシステム構築を目指す幅広い研究課題が採択されている。この間の領域会議を始め様々な機会を通じて、多様な専門分野の研究者同士、ならびに、総括・アドバイザーとの活発な議論がなされ協同した研究も進み各課題で多くの研究成果が得られている。

1. 豊田 太郎 研究者「分子デザインによるリピッド・ワールドの創発」

細胞が界面の自己組織化で機能創発する分子システムであるという観点で研究し、水中で自律遊走・増殖・集団化する油滴分散系をみいだした。そして各種測定方法を駆使して、油滴のダイナミクスが界面張力の不均一性に起因することを定量的に評価したことは新発見である。

生命誕生期の細胞機能の起源を探る研究の一つとして興味深いのが、油滴運動を普遍的に支配している法則性を見出すことはまだできていない。今後は、油滴のダイナミクスとそのメカニズムをさらに解明し、細胞がもつ高次機能—自己複製、細胞運動や集団形成など—を発揮するための原理解明につながる研究の展開を期待したい。

2. 廣畑 貴文 研究者「ナノ・スピンモーターの開発」

本研究は、電子スピンを利用したスピンモーターの作製を目指すきわめて挑戦的で意欲的なものである。研究課題として、(A) 面内スピンバルブ素子作製 (B) 電圧制御型ゲート組込み (C) 電圧制御型スピンモーターの動作確認 (D) ゲート電極組込み (E) ゲート電極制御型スピンモーターの動作確認を設定し、これまで順調に成果をあげている。例えば、(A) では Fe と As 原子が完全に分離した理想界面を世界で初めて形成した。また、(B) と (C) では、再現性よくスピン偏極電子を GaAs 基板中に注入する技術を初めて確立した。今後2年間の研究で上記(D) と(E)の研究を進めるが、数 MHz で回転するスピンモーターの実現が期待される。さらに、この技術を利用して、高周波応用、ロジック回路作製、スピンメモリへの組込みなどへの発展も期待される。

7. 評価者

研究総括 長田 義仁 独立行政法人理化学研究所 客員主管研究員

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 25 年 3 月末現在)

新井 史人	名古屋大学大学院工学研究科 教授
生田 幸士	東京大学大学院情報理工学系研究科 教授
居城 邦治 *1	北海道大学電子科学研究所 教授
今堀 博	京都大学物質-細胞統合システム拠点 教授
宇佐美 光雄	株式会社R&V 代表取締役社長
江刺 正喜	東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授
須賀 唯知	東京大学大学院工学系研究科 教授
染谷 隆夫	東京大学大学院工学系研究科 教授
田口 善弘	中央大学理工学部 教授
中西 八郎	東北大学本部事務機構 監事(名誉教授)
原 正彦	東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授
原田 慶恵	京都大学物質-細胞統合システム拠点 教授
三谷 忠興 *1	北陸先端科学技術大学院大学グリーンデバイス研究センター アドバイザー(名誉教授)
山下 一郎	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 客員教授
渡辺 順次 *1	東京工業大学大学院理工学研究科 教授

*1 平成 22 年3月～参画

(参考)

件数はいずれも、平成25年3月末現在。

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	0	24	24
口 頭	22	36	58
その他	0	10	10
合 計	22	70	92

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
3	0	3

(3)受賞等

・豊田 太郎

なし

・廣畑 貴文

Best Poster Award at the MMM-Intermag Conference in Chicago, IL, U.S.A. (2013 年 1 月 18 日)

Royal Society Industry Fellowship (2013 年 2 月 5 日)

(4)招待講演

国際 7件

国内 4件

別紙

「ナノシステムと機能創発」領域 中間評価実施 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(平成 25 年 3 月末現在) (応募時所属)	研究費(3 年間) (百万円)
豊田 太郎 (兼任)	分子デザインによる リピッド・ワールドの創発 (東京大学大学院総合文化 研究科)	東京大学大学院総合文化研究科 准教授 (千葉大学大学院工学研究科 助教)	83
廣畑 貴文 (兼任)	ナノ・スピンモーターの開発 (英国ヨーク大学 電気学科)	英国ヨーク大学 電気学科 准教授 (兼)東北大学 電気通信 研究所 客員准教授 (英国 York 大学電気学科 講師)	99

研究報告書

「分子デザインによるリピッド・ワールドの創発」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者： 豊田 太郎

1. 研究のねらい

細胞のもつ高次機能—例えば自己複製、細胞運動や集団形成—を実装する機能性物質を創出することは、21 世紀の物質科学の到達点の一つとして期待されている。このとき、細胞を構成する分子そのものを揃え(場合によっては改造して)組み上げる研究手法とは相補的に、細胞はソフト界面の自己組織化に基づいて機能を創発する分子システムであるという観点に立脚して、素性のよくわかっている有機分子を用いることで、構成要素をブラックボックスとすることなく、細胞様のダイナミクスを構築する研究手法の確立が重要である。

そこで本研究では、水中における細胞サイズの油滴の変形や駆動というダイナミクスに注目した。油滴の変形や駆動は、油分子と水分子の界面形成および共存する両親媒性分子(水にも油にも溶解する分子)の界面への吸着脱離に基づくダイナミクスである。この油滴分散系において、素性のわかっている油分子や両親媒性分子の化学反

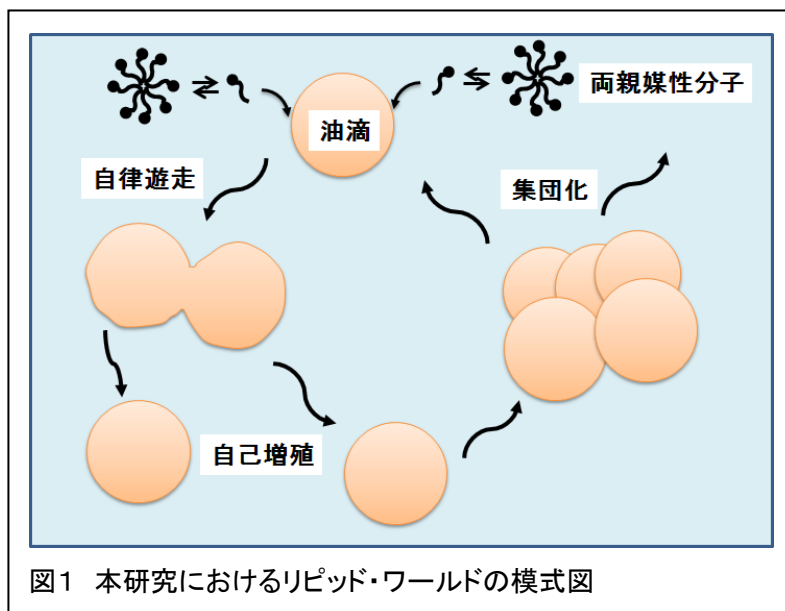


図1 本研究におけるリピッド・ワールドの模式図

応を用いて、自律遊走—自己増殖—集団化現象(コミュニケーション)という細胞様の高次ダイナミクスを示す油滴の分子システム(リピッド・ワールドと定義する)を創発することを本研究の目標とした(図 1)。この目標に対して、分子設計・合成のボトムアップ的アプローチのみならず、高次ダイナミクスを分子レベルで非破壊的に時間分解計測するトップダウン的アプローチの双方を方法論として、これら3つの高次ダイナミクスの作動原理の理解を目指す。

本研究の意義は2つある。一つは、高次機能を複合的に発揮する機能性物質創出の指導原理の開発である。最小限の要素(構成分子や反応環境)を設定するだけで、粒子状の機能性物質が自ら動いて高次機能を繰り返し選抜してゆくという枠組み作りが可能となり、生物生産できないような機能性有機分子に対する分子進化工学の新たな反応場へと応用・展開されることが望まれる。もう一つは、細胞機能の起源に対する新しい分子進化仮説の提唱である。素性のよく

わかった単純な有機分子の分子システムが如何に細胞様のダイナミクスを示すのか、特に自ら動きまわるといふ機能は、淘汰を主体とするダーウィン進化を拡張したボードウィンの進化仮説につながるため、本研究成果は生命誕生期における細胞機能の起源に光を投じることと期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は、素性のよくわかっている両親媒性分子を用いて、水中で自律遊走—自己増殖—集団化現象という細胞様の高次ダイナミクスを示す分子集合体の系—リピッド・ワールドと呼ぶ—を創発することを目標としている。1年目～3年目では、マイクロメートルサイズの油滴が自律遊走しながら、分裂を繰り返したり集団化する油滴分散系を創発した。また、自律遊走する油滴およびその近傍を界面張力計測から評価し、油滴の動的構造の解明を行った。本結果は、細胞サイズの油滴が遊走する要因を分子設計と界面張力測定の両側面から解明し、遊走しながら分裂を繰り返す現象や集団化する現象を創発することができた点で本研究課題を大きく推し進めるものである。

(2) 詳細

研究テーマ A「自律遊走する油滴の探索」

油滴は両親媒性分子の存在下で乳化されナノメートルサイズのマイクロエマルションへ変化する。この時、水油界面での界面張力が数 mN m^{-1} と低い場合には、分子の相溶性が増大し平衡に達すると多様な分子集合体や液晶性が現れることが知られている。そこで、両親媒性分子としてすでに油滴の駆動系で用いられているカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (HTAB) の水溶液に種々の油を重層して室温 (23–25°C) で静置したところ、4-ヘプチルオキシベンズアルデヒド (HBA) を用いた場合に目視で界面流動が 10 分間観測された。

そこで、HBA およびこれに類似した分子長、官能基を有する油分子の油滴を HTAB 水溶液に分散させたところ、10 ～ 150 μm の油滴が 5 $\mu\text{m s}^{-1}$ 以上の速度で移動する現象 (自律遊走と定義する) を顕微鏡下で観測した。このとき、分子長はメチレン鎖で炭素数 10～14、末端にベンゼン環の剛直部位と分極した官能基を有する油分子を用いた場合に、遊走する油滴が 50% 以上の高頻度で観測された。この特徴を有する油分子の双極子モーメントを Gaussian を用いて計算したところ、2.8 ～ 4.5 D であった。

自律遊走する油滴が現れるエマルションにおける油分子と両親媒性分子の組み合わせを探索した結果、アルキル鎖どうしの分散力と、両親媒性分子の極性基と油分子の分極した官能基との間のイオン—双極子間相互作用がはたらくことで、水油界面で配向性の高い分子会合体が形成することが自律遊走に重要であることが示唆された。双極子モーメントの大きな油分子の場合ではエマルション全体が分子集合体および相形成したこと、双極子モーメントの小さな油分子では、油滴は遊走せずにマイクロエマルション化したことから、配向性の高い分子会合体の形成が界面に固有であることが油滴の自律遊走の必要条件であると考えられる。これにより、両親媒性分子が吸着した界面領域と、分子会合体の存在する界面領域と

の間に界面張力差が生じ、それを緩和するようにマランゴニ流が誘起され、界面と内部に流れ場が形成されることで油滴が遊走するという機構を推定した。

研究テーマ B「遊走しながら分裂する油滴」

自律遊走する油滴が増殖するには、遊走－分裂－遊走というダイナミクスのために油滴の内部および界面状態が自発的に変化しなければならない。そこで、遊走する油滴において、化学反応によって双極子モーメントの異なる油分子が生成される分子システムを着想した。HBA に対し 1-デカノール(DA)を混合した複合エマルション中で、双極子モーメントの小さなアセタールを生成できるかを $^1\text{H-NMR}$ で評価したところ、塩酸と HTAB の存在下で、全油分子に対し 9 mol%となるまでアセタールが生成する条件を見出した。この条件で調製したエマルションを顕微鏡観測したところ、分散して 30 分後に遊走している油滴が減速し、止まった後に分裂して、それぞれの小油滴が遊走

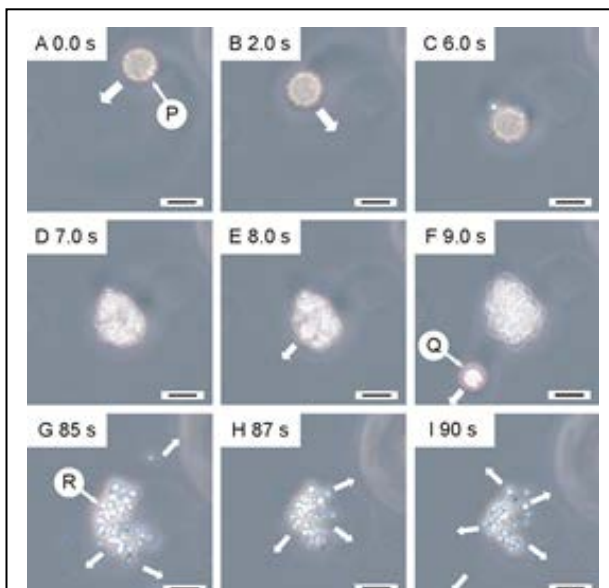


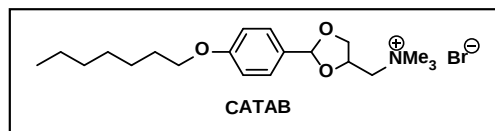
図2 減速して停止した後分裂して遊走を再開する油滴の連続顕微鏡写真(観測時刻はAを0 sとしている。スケールバーは20 μm 。Pは親油滴、QとRは娘油滴)。

を再開するという新奇ダイナミクスを見出した(図 2)。この条件以外では、アセタールはほぼ生成せず(高々2 mol%程度)、油滴のダイナミクスについては、分裂後のすべての油滴が遊走を再開できないという結果を得た。また、アセタールを別途合成し、同水溶液に分散させたところ、分散して数分後にはアセタールは完全に分解し、油滴も数分間の誘導期の後に遊走を開始することがわかった。

このように、油滴の遊走－分裂－遊走という新奇ダイナミクスは、HBA と DA から生成するアセタール生成と消失によって誘起されることがわかった。このダイナミクスの特徴は以下の2つである。(i) 塩酸という触媒のもと大量の水があれば、アセタールはそもそも生成されないにも関わらず、アセタールの生成がエマルションで認められたのは、自律遊走する油滴の内部に双極子モーメントの小さなアセタールが蓄積されたためである。(ii) 自律遊走しながら自身の組成が変化すれば油滴は自律遊走を止めるが、止まるだけでなく分裂して自律遊走を再開できたのは、一度内部に溜まったアセタールが分裂後に加水分解されて、双極子モーメントが自律遊走に適した HBA と DA を生成するという逆反応が起きたためである。この現象は、化学反応と流れ場形成という階層間がカップリングした分子システムとして大変興味深い。

研究テーマ C「遊走しながら分裂を繰り返す油滴」

上記の油滴の新奇ダイナミクスにおいて、分裂後の小油滴のうち、直径の大きな 1 個のみが分裂を繰り返すことができ、直径の小さい小油滴は数分のうちに溶解してしまい、遊走しながら増殖する油滴の創発に達することができない。そこで、油滴が遊走しながら構成分子である HBA を補給できる分子システムとして、加水分解されると HBA を生成する新規の両親媒性分子 CATAB を設計・合成した。この CATAB に HTAB と塩酸を 1/10 のモル比で混合した水溶液に対して、HBA と DA を 1/1 のモル比で混合した油滴を添加したところ、10～15 分後に自律遊走していた油滴が減速しつつ、外殻とその内部で 2 つの小油滴を形成した。



この殻が破れた後に、2 つの油滴は自律遊

走をそれぞれ再開し、その後も分裂を繰り返すことがわかった。この分裂様式は、藻類の一種であるクラミドモナスの増殖様式と類似しており、人工的な分子集合体の分裂様式としては世界で初めて見出されたものである。以上より、本研究で設定した目標である、遊走しながら分裂を繰り返して増殖する油滴の創発に到達することができた。

研究テーマ D「遊走しながら集団化する油滴」

遊走する油滴は、電荷を有する両親媒性分子が界面吸着していることから静電反発により 3 個以上で集団運動を示すことはない。そこで本研究では、

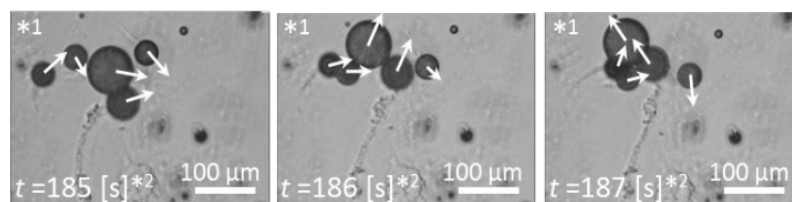


図3 油滴の集団化現象の光学顕微鏡像。*1 矢印は油滴の遊走方向を示す。*2 時刻は分散液調製時を 0 s としている。

カチオン界面活性剤である HTAB による自律遊走する HBA 油滴に、酸解離することでアニオン界面活性剤となる脂肪酸を添加した。すると、3 個以上の油滴が $5 \mu\text{m s}^{-1}$ で併走運動しては数十秒後に離散するという集団化現象が現れる条件を見出した。この時の脂肪酸はノナン酸であり、HTAB に対して 1/2～1/10 のモル比で添加する実験条件で最も頻度高く集団化現象が観測された。これは、ノナノエートがカチオン界面活性剤の吸着した油滴界面にさらに吸着することで、油滴界面の正電荷が緩和されるためであることが、表面張力測定やゼータ電位測定の結果から示唆された。

しかし、3 個以上の油滴が数 μm 程度の距離を保つような引力は、粒子間ファンデルワールス力よりも大きいと見積もられる。そこで、遊走している状態のみにはたらくような集団化の要因として、粘性抵抗変化もしくは流れ場のエネルギー保存則であるベルヌーイの定理を作業仮説に挙げ、油滴周囲の流れ場を粒子画像流速測定法で計測した。すると、併走する油滴の周囲領域の流れ加速度より、油滴間領域のそれが約 2～3 倍大きいことがわかった。これにより、油滴一つ一つの周囲にも流れ場が誘起されており、油滴間領域では流れが加算されることで、周囲領域の流れより大きくなり、その結果油滴間にかかる圧力が周囲からの圧

力よりも小さくなり、併走する油滴どうしが引き合うという機構が推定される。この結果は、本研究で設定した目標である、遊走しながら集団化する油滴の創発に前進できたものとして大きな意義がある。

研究テーマ E「界面張力の時間分解測定による物質濃度勾配の計測」

これまで述べてきたように、自律遊走する油滴は、水油界面での両親媒性分子の吸着による界面張力の不均一性からマランゴニ流の誘起が大きな要因になっていると考えられる。このような界面張力の不均一性や勾配を実験的に測定するために本研究では、準弾性レーザー散乱型界面張力測定法に着目した。レーザーを界面に入射した際、界面に存在する進行波（界面張力波）によって周波数変調した散乱光が生じる。この散乱光を参照光と重ね合わせてヘテロダイン測定した後、フーリエ変換によって周波数変化を求め、界面張力と界面張力波の周波数との関係式から界面張力を算出する方法である。光音響素子を用いたノイズ低減を行うことで、レーザー照射領域 1 mm、時間分解能 200 ms の非接触型界面張力測定法を確立した（原著論文 1）。

水溶液面上を駆動することが知られているアルコール油滴についてこの手法を適用し、表面張力変化量から物質濃度勾配を測定した。この時、粒径 10 mm の液滴の速度が約 20 mm/s であったことから、(i)駆動している液滴を止めて、液滴前後の表面張力を 2 か所で同時計測する、(ii)高速時間分解モードとして、レーザー照射ポイントを駆動している液滴に通過させる、という 2 つのアプローチを考案した。その結果、液滴の前方の表面張力の勾配は後方のそれより約 10 倍高く、また前方では液滴の 10 ～ 20 mm 前から表面張力が低下し始めることがわかった。駆動する油滴自身の前方に離れた環境でも流れ場が発生していたことから、エマルションにおける流れ場のモーメント誘起と動的構造変化がリピッド・ワールドの創発に重要であるという知見を得ることができた点で意義深い成果である。

3. 今後の展開

これまでの研究結果では、リピッド・ワールド創発のための自律遊走一分裂、自律遊走一集団化、という要素的ダイナミクスを 2 つまで連動できることを見出した。本研究のボトムアップ的アプローチとして今後は、化学反応によって極性基の電荷が変化する両親媒性分子と油分子を利用して、遊走一分裂一集団化という 3 つのダイナミクスが連動するリピッド・ワールド創発を完成させる。一方、これまで構築してきた準弾性レーザー散乱法、反射干渉顕微鏡法、デジタルホログラフィック顕微鏡法（共同研究）を、微細加工されたチャンバーと組み合わせることによって、油滴ダイナミクスの定量かつ統計的解析法を残りの 2 年間で確立したい。上記の両親媒性分子の性質や微細加工チャンバーについてはすでに試行を進めている（原著論文 2、3）。これら 2 つのアプローチによる研究結果を最終年度で統合し、反応拡散と流れ場による非線形モデルを構築して、これら 3 つの特異的ダイナミクスの包括的な作動原理の理解を目指す。

4. 自己評価

本研究課題の申請時に提案した研究計画では、1 年目～3 年目ではリピッド・ワールド創発

のためのボトムアップ的アプローチに注力し、用いる有機分子の構造の基本的な検討を終了する時期を中間審査時としていた。その結果、中間審査までに、反応性カチオン界面活性剤を用いることで自律遊走しながら分裂を繰り返す油滴、脂肪酸を用いることで集団運動を示す油滴の分散系を見出すことができた。また、同じ時期にトップダウン的アプローチとして油滴ダイナミクスの観測方法の開発を行ってきており、準弾性レーザー散乱法、反射干渉顕微鏡法といった観測装置の開発、またデジタルホログラフィック顕微鏡の共同開発を行い、油滴ダイナミクスの定量的解析への基盤となる技術を揃えることができた。つまり、4、5年目の研究計画である、リピッド・ワールドの作動原理解明への準備を完了した。油滴のダイナミクスの本質を理解するにはマイクロメートルスケールで反応場を制御する必要があり、今後の2年間は微細加工基板のチャンバーを利用して上記の油滴ダイナミクスの定量かつ統計的解析をめざす。以上より、本研究課題は着実に進展しているものと言える。

5. 研究総括の見解

5-1. 中間評価

細胞はソフト界面の自己組織化に基づいて機能を創発する分子システムであるという観点に立って、水中における細胞サイズの油滴の変形や駆動、すなわち自律遊走—自己増殖—集団化現象を示す油滴の分子システム(リピッド・ワールドと研究者は定義する)を構築することを本研究の目標としている。

1年目～3年目では、研究テーマ A「自律遊走する油滴の探索」、B「遊走しながら分裂する油滴」、C「遊走しながら分裂を繰り返す油滴」、D「遊走しながら集団化する油滴」、E「界面張力の時間分解測定による物質濃度勾配の計測」の5課題を設定した。

様々な分子長、官能基を有する油分子を水溶液に分散させ顕微鏡下で観測すると自律遊走しながら分裂を繰り返したり、集団化するマイクロメートルサイズの油滴分散系をみいだした。油滴の遊走—分裂—遊走というダイナミクスはアセタール生成と消失によって誘起されることも明らかにした。

研究者は、これらの現象は、水油界面張力の不均一性、すなわちマランゴニ流動の誘起が要因になっていると考え、界面張力の不均一性や勾配を準弾性レーザー散乱型界面張力測定によって測定し、油滴の動的構造の解明を行った。その結果、液滴の前方表面張力勾配は後方のそれより約 10 倍高く、また液滴前方 10 ～ 20 μm 先から表面張力が低下し始めることをあきらかにした。油滴から離れた前方でも流れ場が発生していたことから、流れ場のモーメント誘起と動的構造変化が重要であるという知見を得た。

本結果は、油滴の遊走・分裂・集団化が界面張力の不均一性に起因することを表面張力測定によって定量的に評価したことは新しい知見であろう。しかしながら、研究者が提案したような、細胞はソフト界面の自己組織化に基づいて機能を創発する分子システムであるという観点に立脚して油滴のふるまいと相関化し、油滴のダイナミクスを構築しようとする研究はこれからである。また、研究者が期待している細胞のもつ高次機能—例えば自己複製、細胞運動や集団形成—を実装する機能性物質を創出する研究についても今後の展開を待ちたい。

5-2. 今後の展開

研究者は、本研究の意義の一つは、高次機能を複合的に発揮する機能性物質創出の指導

原理の開発であり、もう一つは、細胞機能の起源に対する新しい分子進化仮説の提唱であるとも言っている。有機分子が自ら動きまわるという機能は、ダーウィン進化を拡張したボードウィンの進化仮説につながり、生命誕生期における細胞機能の起源に光を投じると本研究の成果に期待しているが、これまでのところ油滴のふるまいを表現する一般的法則性のようなものは見出し切れていない。

本研究の作業仮説にも、表現の問題など含め、若干理解しにくいところがあり、今後は得られた個々の現象について、油滴運動を普遍的に支配している法則性を見出すことに注力してほしい。マランゴニ流動について実験測定したことは評価されるが、それは従来から知られている事実であり、その機構をより深めるような方向へ研究展開することが必要ではないだろうか。今後の研究の飛躍的發展を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Toyota, T. Kimura, K. Miyoshi, M. Fujinami,* Time-Resolved Quasi-Elastic Laser Scattering Study Demonstrating Heterogeneity of Interfacial Tension at the Water/Nitrobenzene Interface After Introduction of Sodium Alkylsulfate, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, *349*, 632-636.
2. M. Masubuchi, T. Toyota, M. Yamada, M. Seki,* Fluidic Shear-Assisted Formation of Actuating Multilamellar Lipid Tubes Using Microfabricated Nozzle Array Device, *Chemical Communications*, **2011**, *47*, 8433-8435.
3. T. Banno, R. Kuroha, T. Toyota,* pH-Sensitive Self-Propelled Motion of Oil Droplets in the Presence of Cationic Surfactants Containing Hydrolysable Ester Linkages, *Langmuir*, **2012**, *28*, 1190-1195.

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表, 受賞, 著作物, プレスリリース等)

A 主要な学会発表(依頼)

1. “反応活性な両親媒性分子の自己集合体がみせる時間発展型分子システム”, 豊田太郎, 第4回分子科学シンポジウム, 東京大学, 2010.7.10.
2. “水中で反応活性型両親媒性分子がつくる構造体のダイナミクス”, 豊田太郎, 理研シンポジウム, 理化学研究所, 2010.8.6.
3. “自発的に変形・駆動するソフトマターの創成”, 豊田太郎, 日本化学会第5回関東支部大会, 東京農工大学, 2011.8.30.
4. “細胞サイズの分子集合体の自己駆動と分裂”, 豊田太郎, 第35回日本分子生物学会年会, 福岡国際会議場, 2012.12.12.

B 受賞

該当なし

C 著作物

1. 菅原 正, 豊田太郎, 鈴木健太郎,(奥野誠, 馬場昭次, 山下雅道 編), 生命の起源をさぐる, 第2章1 分子システムで生命らしさの謎に迫る, 東京大学出版会, 62-79 (2010).
2. T. Toyota, Y. Wakamoto, K. Hayashi, K. Ohnuma, (E. C. Agbo ed.), Controlling Cell Migration with Micropattern, Innovations in Biotechnology, Intech (Rijeka, Croatia), Chapter 9, pp.187-207 (2012).

D プレスリリース等

該当なし

研究報告書

「ナノ・スピンモーターの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 廣畑 貴文

1. 研究のねらい

本研究では電子スピンと磁気モーメントの相互作用を利用して、高効率のナノスケールのモーターを開発することを目指す。具体的には、半導体中に注入されたスピンが生成するスピン伝達トルクを利用して強磁性体ナノドットの磁気モーメントを回転させることにより、ナノ・モーターを作製する。蓄積されたスピントルクによる磁気モーメントの反転は、電気伝導として検出・利用され始めているが、その回転・変調を実現した上でのナノモーターとしての利用は全く行われていない。これは全く新しいモーター駆動機能の創発である。

ナノ・スピンモーター機能創発のために、ヨーク大学と東北大学各々における金属・半導体スピントロニクス知見を活用し、強磁性金属ナノ細線とナノドットを両端に接触させた半導体ナノ細線からなる面内配置型スピンモーターを作製する。このスピンモーターでは、強磁性スピン注入子からトンネル障壁層を透過する電荷流を伴わずに、バリスティックにスピン流のみが流れ込む。このスピン流は、高橋と前川が理論的に提案しているように[S. Takahashi and S. Maekawa, *Physical Review B* **67**, 052409 (2003)], トンネル障壁の有無にかかわらず強磁性層からなるスピン検出子によりスピン電圧(電位差)あるいはスピン流(電流)として検出できると期待される。これらに注入子界面ポテンシャル制御もしくは半導体上ゲート電圧印加を行うことで、注入スピン回転制御と強磁性体ナノドットによる検出技術確立することを目指す。ここで、最先端の超高真空成膜(ボトムアップ)と電子線描画及びイオンミリング(トップダウン)技術の組み合わせによる素子作製と、原子レベル断面観察技術によるフィードバックを併せた、新たなナノスケール・スピントロニクス素子作製手法を確立する。このようなナノモーターは従来のスピントロニクスでは注目されてこなかったが、将来のナノシステム作製における非常に重要な基幹技術となると期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

現在のナノロボティクスにおいて、微細化された高効率な駆動系の組み込みが重要な課題である。その解決策として本研究では、電子スピンを利用したスピンモーターの作製を提案する。3 端子トランジスタ構造において、注入された電子スピンの方向をゲート電圧印加により回転・変調し、検出子の強磁性体ナノドットの磁気モーメントを回転させモーター駆動する。この回転は数 10 nm 離れて設置する強磁性体に漏洩磁場を通じて伝達することで伝達ロスを低減することが期待される。

本研究遂行にあたり、年度ごとに以下の 5 つの研究テーマを設定する。

(A) 面内スピンバルブ素子の作製

- (B) 電圧制御型ゲートの組み込み
- (C) 電圧制御型スピンモーターの動作確認
- (D) ゲート電極組み込み
- (E) ゲート電極制御型スピンモーターの動作確認。

3 年目を終了した段階でテーマ A~C を達成した。特に、テーマ A では Fe と As 原子が完全に分離した理想的な界面を世界で初めて実現した。テーマ B と C では、理想的な界面での共鳴準位を用いたスピン偏極の変調を目指したが、計算上も実験的にも動作しないことが判明した。今後 2 年間でゲート電極の組み込みとモーター動作の確認に注力する予定である。

このようなナノスケール永久磁石の電氣的制御は新たな試みであり、期待される高周波応答性から安定した高回転モーターという要求に応じられるものと思われる。同時に本研究提案の素子は電氣的検出に置き換えることで、容易に 3 端子スピントランジスタに応用可能である。スピントランジスタは、20 年近く前に提案されてきたにもかかわらず、いまだに実現されていない。本研究では 2 種類のスピントランジスタを面内スピンバルブ構造を用いて作製することで、3 端子スピントロニクス素子作製の基幹技術をも併せて確立する。この技術を利用して高周波応用、ロジック回路作製、スピンメモリへの組み込みなどが期待される。

(2) 詳細

研究テーマ A「面内スピンバルブ素子の作製」

1) 面内スピンバルブ素子の作製手法の確立

東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設の大野研究室に既存の超高真空成膜装置を利用して、単結晶 GaAs(001)基板上に 2 次元電子ガス(2DEG)層をエピタキシャル成長させた。その後、ヨーク大学電気学科でさがけ本研究にて設置された超高真空成膜装置を用いて、GaAs 基板上にエピタキシャル Fe 層を 10 nm 成長させ、3 nm 厚の Au 層でキャップした。この試料にレジストを塗布し、フォトリソグラフィー装置を使って線幅 100 μm の GaAs 電極をパターンニングし、硝酸もしくはアンモニア水溶液を用いて化学的に削り出した。引き続き、再びフォトリソグラフィー装置を用いて線幅 10 μm の Fe 電極をパターンニングし、Ar イオンミリング装置で描画された電極周囲の領域を 100 nm 程度の深さまでミリングした。電流の短絡を防ぐために、削り出した箇所に熱硬化樹脂膜を基板表面と高さがほぼ等しくなるように塗布し硬化させた。再度この基板上にレジストを塗布し、電子線描画装置を用いて Fe 電極上に線幅 5~8 μm の電極をパターンニングし、Ti/Au を成膜して伝導特性測定用電極とした。この際、強磁性電極間距離は、GaAs 2DEG 中でのスピン拡散長[2]を考慮して、500 nm から 10 μm の範囲で系統的に変化させた。以上により、3 端子及び 4 端子面内スピンバルブ素子を作製した。

上記の通り作製した面内スピンバルブ素子をヨーク大学ナノセンターにおいて断面透過型電子顕微鏡(TEM)観察することで、その界面を評価し成膜過程を最適化した。JEOL JEM-2200FS を用いて、原子レベルの分光解析を行い、また原子間距離の乱れなどを綿密に評価することで、界面での結合状態を正確に把握した(図 1 参照)。この結果、清浄な界面を形成する試料作成方法を確立することに成功した[論文発表 1]。

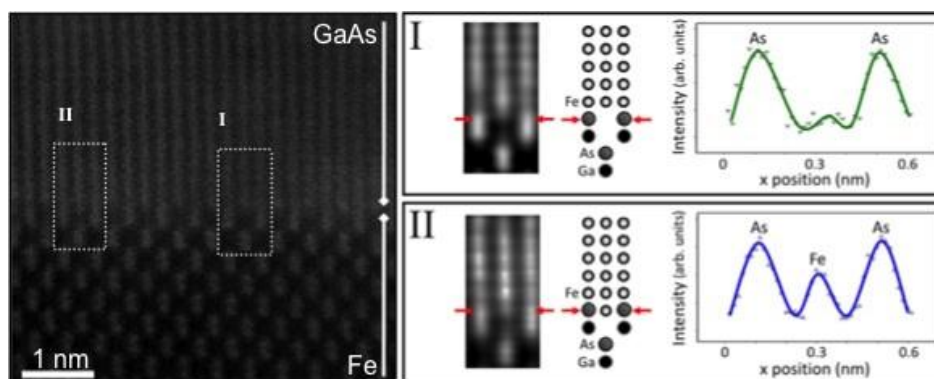


図 1 GaAs 基板[110]方向の断面 TEM 像: I) Fe/As 完全分離界面と、II) Fe-As 混合界面。

2) スピン偏極電流注入・変調・検出技法の確立

上述の最適化された 3 端子面内スピンプルブ素子を用いて、GaAs 基板中へのスピン注入・検出を実現した[図 2a]参照]。こうした素子においては、強磁性ナノ細線からスピン偏極電子を非磁性ナノ細線に注入し、蓄積された電子スピンをもう一方の強磁性ナノ細線を用いて検出する。その際に、非局所測定を行うことにより、電子の流れを伴わないスピン流を非磁性体中に生成できるという大きな利点を有する。3 端子素子の中央 Fe 電極からスピン偏極電流を GaAs 電極に注入し、電気伝導特性も測定した。その際に、GaAs メサ面直方向に磁場を印加し注入された電子スピンをラーマー回転させることで、Hanle 効果を測定した。図 2b) 及び c) に示す通り、検出子側の電位差が垂直磁場に応じて Lorentz 型に変調することが分かった。

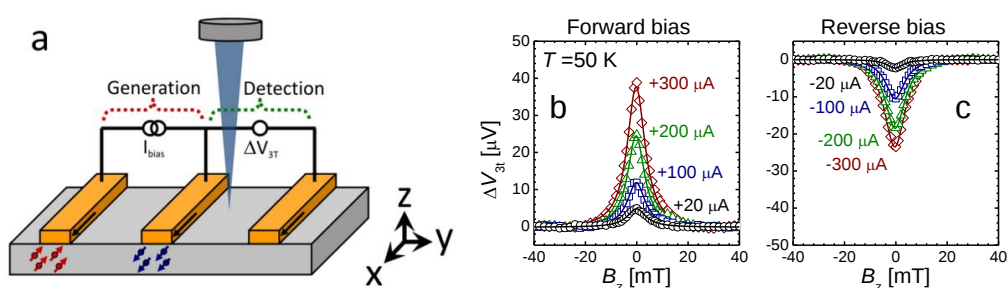


図 2 GaAs に注入されたスピン偏極電子の Hanle 効果の a) 測定模式図と結果[b] 順・c) 逆バイアス]。

そこで、注入されたスピン偏極電子の緩和時間を Hanle 効果の式(1)から見積もった[論文発表 1]。

$$\Delta V = \frac{\Delta V(0)}{1 + \left(\frac{g\mu_B B_z \tau_s}{\hbar} \right)^2} \quad (1)$$

ここで、 V : 電圧, g : g 因子 ($g=-0.44$), μ_B : Bohr 磁子, B_z : 印加磁場, τ_s : スピン緩和時間である。図 3 から分かるように、スピン緩和時間は 15 ns 程度と見積もられ、先行研究[3]とほぼ同様の値が得られた。以上から我々の素子において、スピン偏極電流の電氣的な注入・検出と、垂直磁場印加による変調が可能であることが分かった[論文発表 3]。

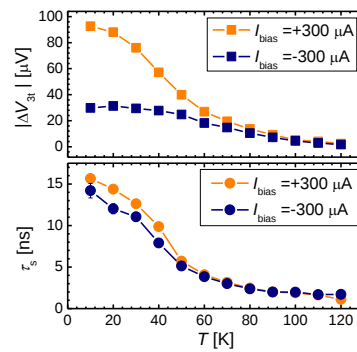


図3 Hanle 効果とスピン緩和時間の見積もり。

また電流・電圧特性から、Brinkman-Dynes-Rowell モデルを用いて見積もった Fe/GaAs 界面のショットキー障壁高さは、60K 以下で 0.2 eV であり理論的に予測される値 ~ 0.6 eV よりもはるかに小さい。これは Fe-As 混合界面が混在 ($\sim 15\%$) しているためと考えられ、Fe/GaAs 完全分離界面の形成が重要である。

研究テーマ B 「電圧制御型ゲート電極の組み込み」

図 1 の断面 TEM 像から得られた原子間距離を用いて、Fe/GaAs 界面における上・下向きスピンの伝導特性を計算した[論文発表 1]。図 4 に示す通り、理想的な界面においてはフェルミ面近傍に界面共鳴準位 (Interface resonance state, IRS) が現れず、IRS を介した電子伝導が存在しない。このため GaAs 中に注入される電子のスピンの偏極率の反転は生じないということが明らかとなった。これに対して混成界面の場合には、IRS がフェルミ面を横切っており、スピン分極率の反転が見込まれる。これは過去の報告例[3]とも一致する。しかしながら、混成界面を介した電子伝導ではスピン分極の反転特性に再現性がなく、素子として利用することは極めて困難である。従って、安定したスピン注入を実現するためには Fe/GaAs 完全分離界面が必要となることが確認された。なお、本計算は名古屋大学物理工学科の井上先生、筑波大学物理工学系の本多先生との共同研究である。

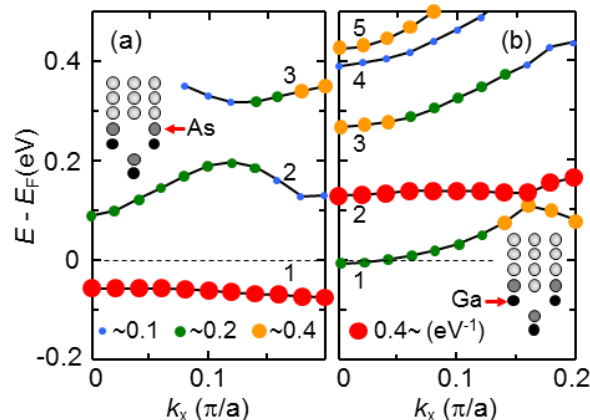


図 4 a) 完全分離した Fe/GaAs 理想界面[図 1-I]と、b) Fe-As 混合界面[図 1-II]のエネルギー分散の計算結果[論文発表 1]。

研究テーマ C「電圧制御型スピンモーター動作確認」

3 端子素子の中央 Fe 電極からスピン偏極電流を GaAs 電極に注入し、磁気光学カー効果を用いた偏光回転角で注入されたスピン偏極電流の GaAs 電極内分布を観測した(図 2 参照)。この結果、スピン偏極電流は注入時の電圧に依存せず、単調に拡散することが分かった。これらの結果は、完全に Fe 層と GaAs 最表面 As 層が分離した理想的な界面構造について、スピン状態密度にはピークが表れないという我々の計算結果と一致する。従って、理想的な Fe/GaAs 界面では電圧制御型のスピンモーター駆動は実現しないことが実験的にも確認された。

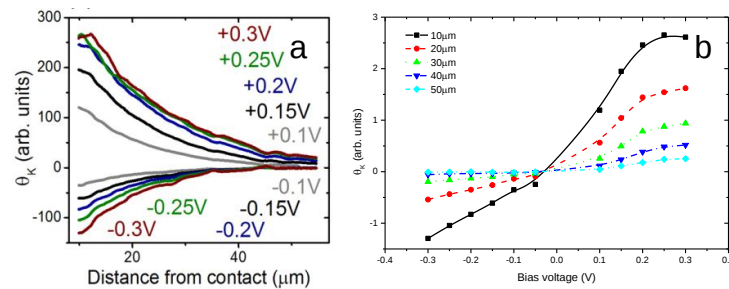


図 5 a) カー回転角変化の注入子からの距離依存性、及び b) カー回転角変化のバイアス電圧依存性。

参考文献

- [1] S. Takahashi and S. Maekawa, *Physical Review B* **67**, 052409 (2003).
- [2] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, *Nature* **397**, 139 (1999).
- [3] S. A. Crooker et al., *Science* **309**, 2191 (2005).

3. 今後の展開

以上の通り、再現性よくスピン偏極電子を GaAs 基板中に注入する技術を世界で初めて確立した。現在この技術を用いて 4 端子面内スピバルブ素子を作製中である。この際に、図 6 の模式図のように、検出子側の強磁性体をナノ細線からナノ円板に形状変更する。面内スピバルブに生成されるスピン偏極電子がナノ円板に与えるスピン伝送トルクにより、強磁性ナノ円板検出子の磁気モーメントを回転させることを目指している。ここに、電場もしくは磁場を印加するゲート電極を追加する予定であり(図 6 参照)、ゲート電極を用いて GaAs 基板中を流れるスピン偏極電子を回転させる計画である。本研究では数 Hz 程度の動作を目指す、本研究をさらに発展させることにより強磁性共鳴より十分に低い数 MHz 程度が実現可能と考えられ、期待される高周波応答性から安定した高回転モーターという要求に応じられるものと期待される。

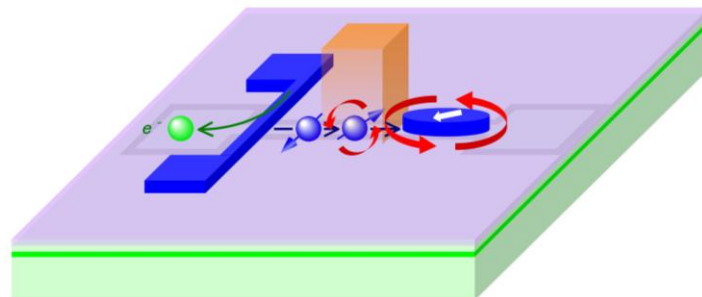


図 6 ナノスピンモーターの模式図。

4. 自己評価

当初計画した 5 つの研究テーマのうちの 3 つを 3 年目の時点で達成することができた。また、本研究に関連して特許を 3 件出願することができた。従って概ね計画通りに研究を進めることができていると考えている。残りの 2 テーマを今後の 2 年間で達成するよう努力する。

5. 研究総括の見解

5-1. 中間評価

半導体中に注入されたスピンの生成するスピン伝達トルクを利用して強磁性体ナノドットの磁気モーメントを回転させることによって駆動するナノ・モーターを作製することを目標としている。蓄積されたスピントルクによる磁気モーメントの回転・変調を実現し、ナノモーターとして利用する試みは全く行われておらず、きわめて挑戦的・意欲的な課題である。

本研究遂行にあたり、研究者は年度ごとに (A) 面内スピンバルブ素子の作製 (B) 電圧制御型ゲートの組み込み (C) 電圧制御型スピンモーターの動作確認 (D) ゲート電極組み込み (E) ゲート電極制御型スピンモーターの動作確認 という 5 つの研究テーマを設定した。

3 年目を終了した現段階でテーマ A～C を達成した。特に、テーマ A では Fe と As 原子が完全に分離した理想界面を世界で初めて実現した。高精度の面透過型電子顕微鏡観察により成膜過程を最適化し、原子間距離の乱れなどを精密に評価することによって、世界ではじめて界面での結合状態を正確に把握し清浄な界面を形成する方法を確立したのである。

テーマ B と C では、理想界面での共鳴準位を用いたスピン偏極の変調を目指した。スピン偏極電流の電気的な注入・検出と、垂直磁場印加による変調は可能であることが分かったものの、理想的な Fe/GaAs 界面では電圧制御型のスピンモーター駆動は実現しないことを実験的に確認した。これらの結果は、Fe 層と GaAs 最表面層が完全分離した理想界面構造では、スピン状態密度にはピークが表れないという研究者による計算結果と一致する。

本研究の特徴は、世界で未だ実現していないナノスピンモーターを実現しようとする極めて挑戦的課題である。3 年経過した段階で極めて高いレベルの A, B, C の研究テーマを計画どおり順調に進めていて、その成果は高く評価できる。世界のトップクラスの研究室と連携しながら実験と理論を同時に進めながら推進する研究手法もまた見事である。

5-2. 今後の展開

これまでに、再現性よくスピン偏極電子を GaAs 基板中に注入する技術を世界で初めて確立した。現在この技術を用いて 4 端子面内スピンバルブ素子を作製中であり、今後 2 年間でゲート電極の組み込みとモーター動作の確認に注力する予定であり、その成果を期待したい。また、スピン偏極電子がナノ円板に与えるスピン伝送トルクにより、強磁性ナノ円板検出子の磁気モーメントを回転させることも目指している。本研究を発展させることにより強磁性共鳴より数 MHz 程度の回転が実現可能と考えられ、高回転モーターの実現を目指してくれるものと期待される。

スピントランジスタは、20 年近く前に提案されてきたにも拘わらず、いまだ実現されていない。この技術を利用して高周波応用、ロジック回路作製、スピンメモリへの組み込みなどへの発展も期待され、まさにさきがけ研究にふさわしい世界をリードする研究ということができよう。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata, Correlating the interface structure to spin injection in abrupt Fe/GaAs(001) films, *Physical Review B* **87**, 024401 (2013).
2. L. R. Fleet, H. Kobayashi, Y. Ohno and A. Hirohata, Atomic interfacial structures in Fe/GaAs films, *IEEE Transactions on Magnetism* **47**, 2756–2759 (2011).
3. L. R. Fleet, H. Kobayashi, Y. Ohno, J.-Y. Kim, C. H. W. Barnes and A. Hirohata, Interfacial structure and transport properties of Fe/GaAs(001), *Journal of Applied Physics* **109**, 07C504 (2011).
4. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Ohno, H. Kurebayashi, J.-Y. Kim, C. H. W. Barnes and A. Hirohata, Schottky barrier height in Fe/GaAs films, *IEEE Transactions on Magnetism* **46**, 1737–1740 (2010).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件

1.

発明者: 廣畑 貴文

発明の名称: スピンモータ及びスピン回転部材

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構・ユニヴァーシティー オブ ヨーク

出願日: 2012/8/9 (非公開希望)

出願番号: 特願 2012-177339

2.

発明者: 廣畑 貴文

発明の名称: スピン偏極トランジスタ素子

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構・ユニヴァーシティー オブ ヨーク

出願日: 2012/8/14 (非公開希望)

出願番号: 特願 2012-179763

3.

発明者: 廣畑 貴文

発明の名称: スピンバルブ素子

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構・ユニヴァーシティー オブ ヨーク

出願日: 2012/11/8 (非公開希望)

出願番号: 特願 2012-246581

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata, Transport and structural properties of the abrupt Fe/GaAs(001) interface, 12th Joint MMM–Intermag Conference (Chicago, IL, USA, 2013/1/18).
2. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata, Transport and structural properties of the Fe/GaAs(001), Joint European Magnetism Symposia (Parma, Italy, 2012/9/14).
3. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata, The effect of an inhomogeneous interface on the transport

properties across Fe/GaAs(001) films, 19th International Conference on Magnetism (Busan, Korea, 2012/10/7)

4. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata, Spin injection across abrupt Fe/GaAs(001) interfaces, International Magnetism Conference (Vancouver, BC, Canada, 2012/5/8)

5. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Ohno and A. Hirohata, Schottky barrier distributions in Fe/GaAs films, 56th Conference on Magnetism and Magnetic Materials (Scottsdale, AZ, USA, 2011/11/1)

6. 受賞 Best Poster Award at the MMM-Intermag Conference in Chicago, IL, U.S.A. (2013/1/18)

7. 受賞 A. Hirohata, Royal Society Industry Fellowship (2013/2/5).