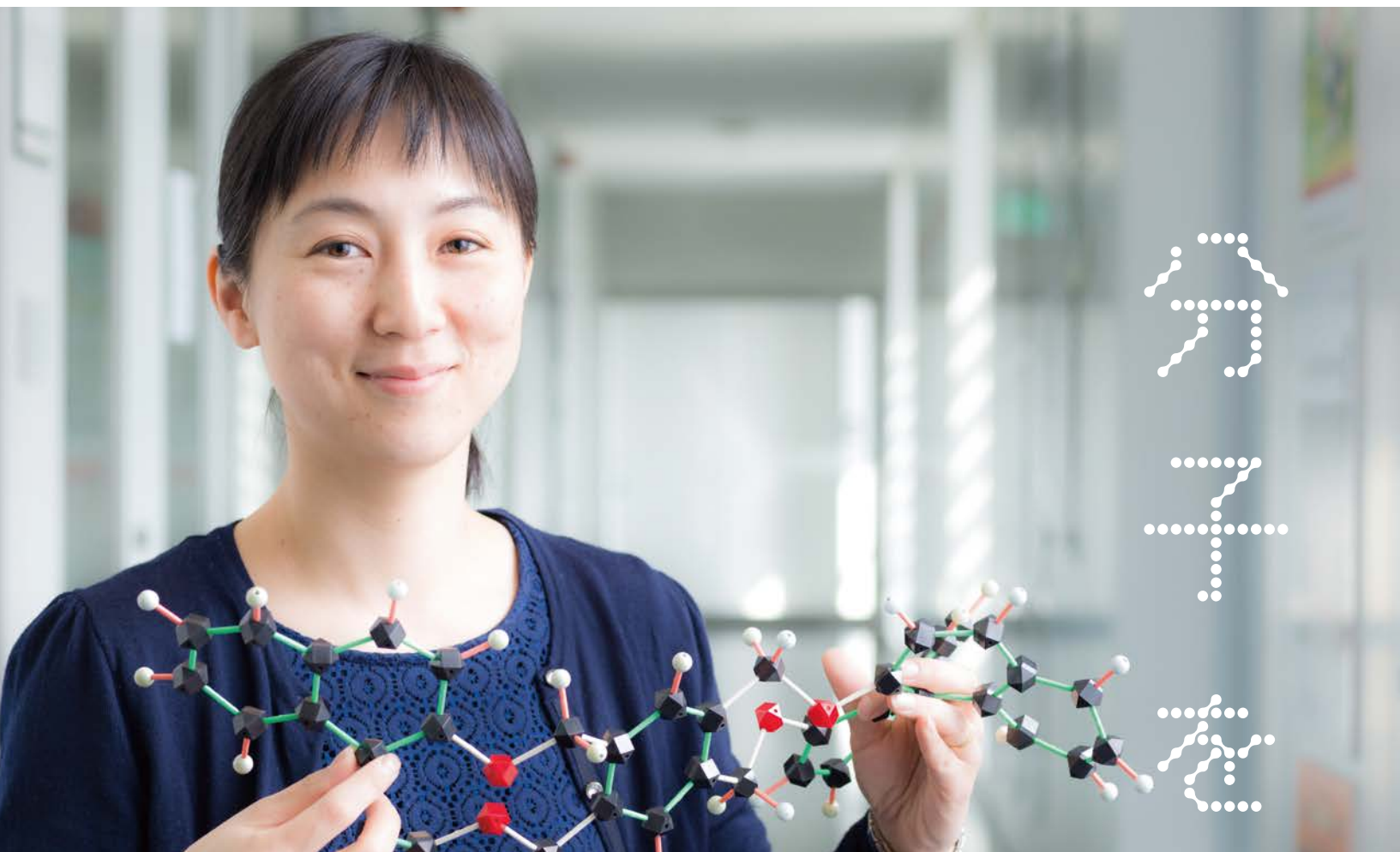


NIMS NOW

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

2017
3



分

子

を



操

る

分子を操る

分子をデザインし、新たな機能を持つ物質を創り出す。

生命誕生をも彷彿させるこの手法を思いのままに操ることを、科学者たちは夢みてきた。

そして今、脈々と行なわれてきた研究は、ナノテクノロジーの進歩によりさらに大きく花開き、

たったひとつの分子や原子までも操ることが可能になった。

緻密な制御は、科学者たちのイマジネーションと結びつき、

ねらったとおりに働く分子や、新原理のデバイスを実現しようとしているのだ。

分子を操る。その先に生み出される材料、そして未来とは——

私たちの想像を軽々と超え、革新を続けていくに違いない。



分子と

クリスチャン・ヨアヒム×有賀克彦

未来を

「ナノマシン、ナノカー、そしてこれから」

創造する



NIMS NOW INTERVIEW
K.Ariga and C.Joachim

近年、飛躍的な発展を遂げたナノテクノロジーを活用して、新機能を持った分子を設計・合成する研究が盛んに行なわれている。今回、この分野の第一線で活躍する2人の研究者、ナノテクノロジーと単分子マシン研究のリーダー的存在であるクリスチャン・ヨアヒムMANA主任研究者と、超分子化学の第一人者である有賀克彦MANA主任研究者に、それぞれの研究について、さらに、全世界が注目するなかでこの春開催された「ナノカーレース」について語ってもらった。

—— おふたりの研究分野について教えてください。

有賀 分子同士をゆるやかに結合させて、元の分子にはない機能を発揮する新たな分子の合成を行なうのが超分子化学です。超分子の合成には、分子が自発的に集合する自己組織化を利用して、省エネルギーに新物質を合成する研究も進められています。こうして合成した新たな分子の構造や機能を調べるため、我々は分光法を用いて観察しています。

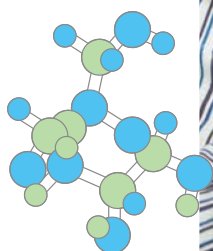
ヨアヒム 原子レベルのナノテクノロジーでは、1つの原子から段階的に分子を組み立てていくこともできます。我々が解明

しようとしているのは、原子を化学的に合成する、あるいは1つずつ組み上げていく過程のどの段階で、回転や振動といった機械的な性質が発現するかということです。コンピュータを作るために最低いくつの原子が必要なのか——何千個、あるいはたった2つだけでいいのか——は、物理学の大きな謎の1つです。ちなみに、我々が問題にしているのは計算装置の部分、つまり、データ入力や結果を画面に表示する機能を含めない、計算のための装置のみです。我々が解明しようとしているこの疑問は、計算機だけでなく原子レベルのモーターなどにも当

クリスチャン・ヨアヒム × 有賀克彦

分子と未来を創造する

「ナノマシン、ナノカー、そしてこれから」



てはまります。

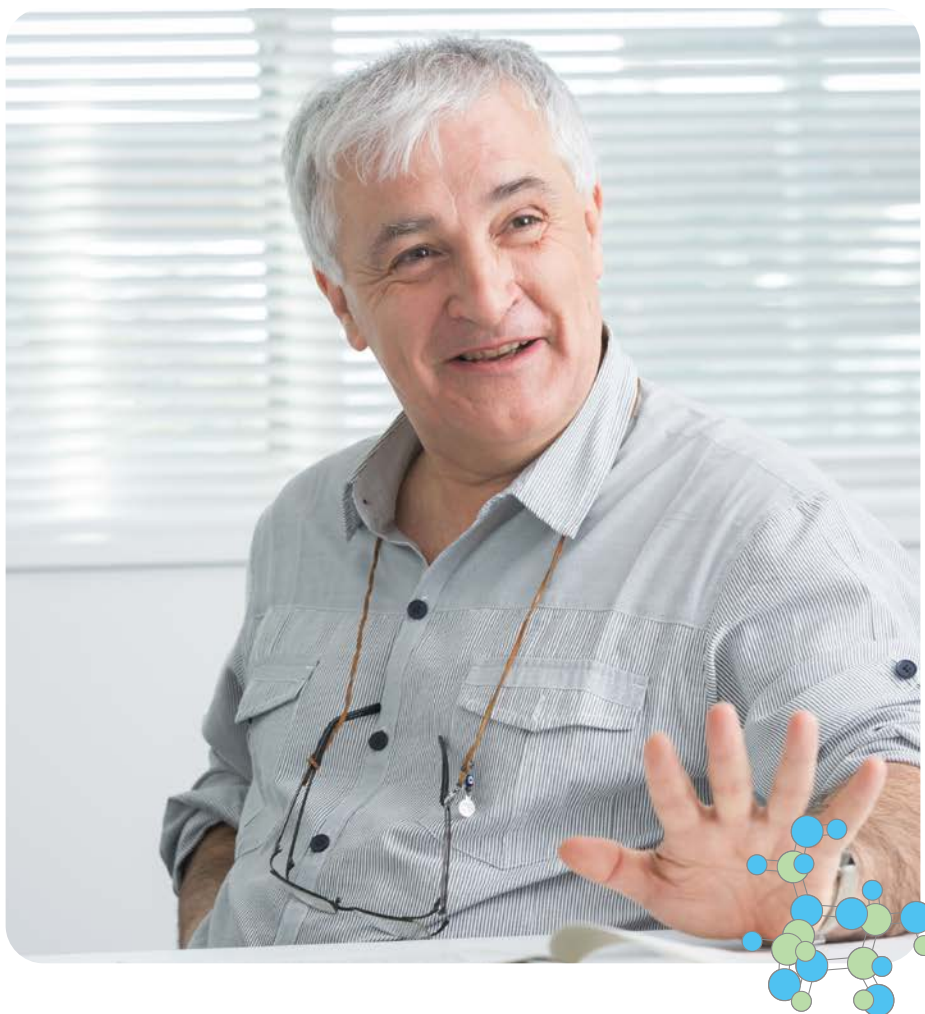
有賀 この分野は非常に有望です。その証拠に超分子化学には1987年に、そして昨年にもノーベル賞が贈られています。昨年受賞の対象となった研究は、鎖のように絡み合う分子を合成して、溶液中で機械的な動きを行なう「ナノマシン」の組み立てに関するものでした。現在も研究が続けられているこのナノマシンは、莫大な可能性を秘めています。

—— ナノマシンはどういうものに活用できるのでしょうか？

有賀 生体——我々の身体や細胞膜——が基本的には分子の集合体、つまりは超分子であることから、この研究は自己組織化やドラッグデリバリー、生物システム間の相互作用に応用できます。例えば私は、気体と液体の界面に並んだナノマシンを使って、両手ではさむような分子の動きを制御する研究を行なっています。この研究が進めば、薬物などのターゲット分子を捕捉したり放出したりできるようになるかもしれません。他にもセンサーや、分子を使ったエレクトロニクスデバイスの開発などへの応用が考えられます。

ヨアヒム デバイスなどへの応用には、分子を溶液中ではなく、固体表面上で合成することが重要となりますが、その際、表面を原子レベルで清浄して、反応中間体など余分なものは取り除き、狙った分子だけを残す必要があります。実は、単分子マシンを表面に走らせるだけで表面をきれいにする研究が、まもなく実現しようとしています。この分野は10年前には存在しませんでした。

有賀 NIMSには有機化学者から、ナノスケールの分子を可視化して観察、解析する研究者まで揃っていて、しかもそれぞれの技術レベルが非常に高く、ナノテクによる分子合成の研究を行なう世界最高の研究所だと感じています。通常、有機化学者は分子の合成のみ行ない、他の研究者と共同作業をすることはありません。しかし、NIMSでは異なる分野の研究者たちが協力しながら作業できます。この連携は研究の発展に大いに役立っています。



—— ヨアヒムさんは今回の「ナノカーレース」を主催されていますね。「ナノカー」とその操作方法について教えてください。

ヨアヒム ナノカーレースのアイデアは実はちょっとした遊び心から始まったのです。しかし、周囲の関心が予想以上に高く、本格的に取り組むようになりました。

「ナノカー」、すなわち「分子カー」は車台、車輪、足またはパドル、そして分子内エンジンで構成された分子です。車輪には直径1ナノメートル程度のものもあります。分子カーを走らせるためには、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針を車に近づけ、微弱なトンネル電流を与えます。わずかな電気パルスで分子 (車台、車輪) のある場所にうまく照射すると、分子カーは一定の方向に動きます。さらに分子カーを方向転換させるためには、電気パルスで別の場所に当てればよいわけです。この仕組みを化学的に把握すれば、分子カーをより速く、より長く走らせるための設計改良に取り組むことができます。つまり、あらゆるレースと同じく、ナノカー

の開発は研究全体を活性化させます。

ナノカーレースに参加したのはNIMS、トゥールーズ大学、バーゼル大学、オハイオ大学、ライス大学・グラーツ大学合同チーム、そしてドレスデン工科大学の6チームです。各チームの研究者が、フランス・トゥールーズのフランス国立科学研究センターに集まり、それぞれのナノカーを超清浄な金属基板表面のコース上で走らせました。この原子レベルのコース上で車をうまく操作するためには、分子カーに流れる微弱な電流で分子内モーターが稼働する仕組みを理解しなければならず、これはレースを超えた本格的な国際共同研究と言っていい取り組みとなりました。レースを通じて得られた知見は、各チームから研究論文として発表される予定です。

—— NIMSは日本代表としてナノカーレースに参加しました。NIMSはこの分野で特に強いのでしょうか？

有賀 我々は自己組織化の研究だけではなく、ナノマシンを組み立てる研究も行

なっています。通常、この分野の研究者たちは分子を作り、それを検討するだけに留まっています。しかしNIMSには、合成した分子を直接観察して操作する専門家が揃っていますので、今回のナノカーレースにはその力を結集して望むことができました。例えば、私の同僚の研究者は手の動きに合わせてペンチのように開いたり閉じたりする「分子ペンチ」の研究に取り組んでいて、それを動かすために必要なエネルギーを計算できます。

ヨアヒム NIMSにはナノマシンに関する計算や理論立てを行なう研究者もいれば、表面を走るナノマシンを設計するのに非常に役立つ表面実験をコンピュータ

で再現できる研究者もいます。つまり、NIMSにはナノマシンに関する設計、計算、有機合成、表面科学を実践できるさまざまな研究者がいて、しかも極めて高性能なSTMもあります。NIMSが他と一線を画しているのは、そうした理由によるものです。

—— この分野の将来の展望はどういったものでしょうか？

有賀 今後この分野の発展には、分子の物性を計測しつつ、その分子を組み合わせてできる超分子の機能計測までをカバーできる新しい手法が必要不可欠です。NIMSでは世界に先駆けて、4つの

探針を持つSTMを実現しました。

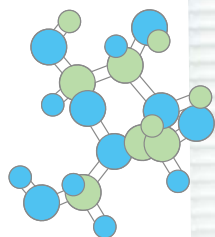
ヨアヒム この4探針STMによって我々はこれまで以上にさまざまなやり方で原子・分子を操作できるようになります。例えば単分子を複数の探針で、しかもピコメートルの精度で動かして構造を確認しながら、その電気的な機能を計測し、しかも狙った配置に並べることも可能です。分子を1つずつ配置できるようになれば、原子回路が作れます。これは全く新たな技術で、NIMSもその研究の一端を担っています。また現在、原子レベルの計算機を実現するために、量子コンピューティングと、分子エレクトロニクス（分子を構成要素とした電子回路作製を

私の夢はこの研究を
日々の生活に
結びつけることです。

Katsuhiko Ariga

有賀克彦

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(WPI-MANA)
MANA主任研究者
超分子グループ グループリーダー



目指す分野)という2つのかけ離れた分野の研究者が、単分子内の電子の量子的な振る舞いを観察し、それを原子レベルで操作するための研究を合同で行なっています。そうした合同研究はすでに欧米でいくつも行なわれています。この分野が飛躍することで、コンピュータは小型化、超高速化、大幅な省電力化など、驚異的な機能向上を遂げるでしょう。

有賀 私の夢はこの研究を日々の生活に結びつけることです。例えば、ごみを原子レベルにまで分解してリサイクルするか。そのためには、水、炭素、金属などの分子をそれぞれ選別して拾い集めるナノマシンが必要になります。あるいは、いく

らか壮大な話になりますが、火星探査ミッションのような場面では、周囲の環境から様々な材料を調達しなければならぬというのに、あらゆるものをリサイクルしなければなりませんので、この研究が役に立つでしょう。

ヨアヒム さらに、我々の研究と人工知能(AI)を組み合わせれば、研究は飛躍的に発展する可能性を秘めています。

有賀 その通りです。例えばセンシングの場合、特定の分子を捉えるために、非常に精密な超分子システムの設計が必要です。あらかじめコンピュータ・シミュレーションで、あてはまる分子を探索するのですが、現在の研究では、我々研究者が

すべてのパラメーターを設定して、どの分子を探すかをコンピュータに厳密に伝えなければなりません。こうした作業は、AIを導入すれば必要なくなるでしょう。研究者がたまかなアイデアをインプットすればAIがそれを最適化し、目的のものとぴったり一致する分子でなくても「あいまいな探索」を行なってくれる、候補となる分子をはじき出します。この技術を応用することで、狙った機能を持つ超分子の開発時間を大幅に短縮できるかもしれません。ナノテクによって大きな発展を遂げた分子の研究は、AIによってさらに加速するでしょう。

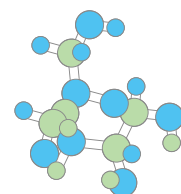
(文・R.キャメロン)

この分野が飛躍することで、コンピュータは驚異的な機能向上を遂げるでしょう。

Christian Joachim

クリスチャン・ヨアヒム

国際ナノアーキテクニクス研究拠点(WPI-MANA)
MANA主任研究者





世界初、回転方向を制御できる 分子モーターを開発

2016年のノーベル化学賞受賞で、一躍脚光を浴び始めたナノマシン。その1つに「分子モーター」がある。しかしこれまでに開発されてきた分子モーターは、一方向にしか回転させることができなかった。それに対し、内橋隆グループリーダーらの研究チームは「超分子」を用いることにより、世界で初めて回転方向を自在に制御できる分子モーターの開発に成功した。

生物の生命活動にも不可欠な 分子モーター

2016年のノーベル化学賞はナノマシンの可能性を示した3人の科学者に贈られた。中でもオランダ・フローニンゲン大学のベルナルト・フェリンハ教授が有機分子を使って開発した「分子モーター」と、それを4つ車輪のように取り付けた「ナノカー」は大きな反響を呼んだ。「表面科学を専門分野としてきた私が分子モーターの研究開発を始めたのも、フェリンハ教授に触発されたのがきっかけです」。内橋はこう打ち明ける。

分子モーターとは、分子で構成された微細なモーターのこと。実は生物の体内にも数多く備わっている。例えば、ATP合成酵素は、回転することで生命活動に有用な物質を作り出す。これと似た分子モーターを人工的に作り出せば、ナノマシンとして応用できると期待されている。しかし、これまで開発されてきた分子モーターの回転は一方向のみで、方向を切り替えられないという課題があった。

その課題を2015年に、世界で初めて解決したのが、内橋らの研究チームだ。

そもそも従来の分子モーターが一方向にしか回転できない理由は、モーターを構成する有機分子が、動作方向を一方向に制限する構造になっていたからだ。回転方向を切り替えるには、この構造を変化させなくてはならないのだが、従来の分子モーターは有機分子の原子同士がすべて強い共有結合で結ばれており、柔軟性に乏しい。そのため、回転の向きを変えることができなかったのだ。

それに対し、内橋がジョナサン・ヒルらと開発した分子モーターは、ポルフィリンと呼ばれる有機分子2つが結合した

S字型をしているが、これは弱い水素結合によってつながっている(図1)。水素結合など弱い結合で結び付いた分子の集まりは「超分子」と呼ばれ、構造面で柔軟性が高いという特徴がある。これが回転の向きを変えるためのカギとなる。

超分子の柔軟性により課題を克服

内橋らは、まず2つのポルフィリンで構成された分子モーターを金属基板上に載せ、走査型トンネル顕微鏡を使って電流を注入し、ある一定方向に向かって回転することを確認した(図2)。

次に内橋らは、この分子モーターに電

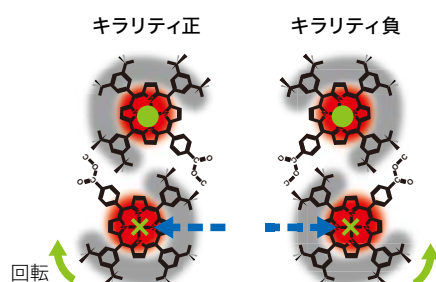


図1
超分子でできた人工分子モーターの模式図

人工分子モーターは、ポルフィリン分子2つでできている。まず、1つのポルフィリンの4つある置換基のうち3つに「足」を取り付け、金属基板上にポルフィリンを浮かせるように立たせる。そして、残りの1つには「手」を付け、この手でポルフィリン同士を水素結合させた。ポルフィリンの中心部には、白金イオンが配位結合している。点線矢印は電流注入、丸印は回転軸の場所を表す。

流を注入する際に、電圧の値を負にしてみた。すると、超分子内で分子同士の結合の組み替えが起こり、キラリティが逆S字型に変化したのだ。キラリティとは、鏡に映した像と互いに重ねても形が一致しない性質のことだ。このキラリティが変化した分子モーターに電流を注入してみたところ、回転方向が逆向きになることが確認されたのである(図3)。

さらにもう1つ、この発見につながる幸運があった。分子モーターを載せている金属基板には金を使っているが、その

表面には単原子の突起物が点在している。その金の単原子が、1つのポルフィリンの白金イオンと弱く結合。これを中心軸に分子モーターが回転していたのだ。

「中心軸がないと勝手に動き回ってしまう分子モーターとしての実用性は低まってしまうため、偶然とはいえ好都合な現象でした」

このようにして、電圧と電流の制御によって回転方向を自在に制御できる分子モーターが世界で初めて開発された。

実は当初、内橋らはスピントロニクス

の権威である京都大学の小野輝男教授とともに、電子の自転であるスピンを駆動力とする分子モーターを考えていた。しかしスピンの力は弱く、分子モーターを回転させることはできなかった。そういった中、今回の成果にたどり着いたのだ。

「今後の課題は、分子モーターなど分子部品同士を組み合わせさせてナノマシンを実現させること。一方で、当初の目的であったスピントロニクスとナノマシンとの融合にも挑戦していきたいと考えています」

(文・山田久美)

図2 人工分子モーターが動作する様子

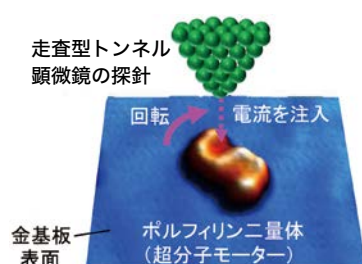


図3 回転の様子

作成した人工分子モーターに電流を注入すると、白金イオンを中心に時計方向に回転する。電圧の値を負にして電流を注入することで、超分子内の分子同士の結合の組み替え(キラリティの変化)が起こり、逆方向に回転させることができる。

キラリティ正:時計方向に回転



キラリティ負:反時計方向に回転



Molecule Car Race!

2017年4月、「ナノカーレース」開催!

2017年4月28~29日、フランス・トゥールーズのフランス国立科学研究センターで、分子の車「ナノカー」による世界初の国際レースが開催された。参加したのは6カ国、計6チーム。日本からは、NIMS国際ナノアーキテクニクス研究拠点(WPI-MANA)のチームが参戦した。レース会場は、4つの探針を備えた走査型トンネル顕微鏡(STM)に設置された金属基板の上。各チームが開発(合成)したナノカーを配し、STMの探針から発せられる電気的な刺激を使って前進させ、100ナノメートルのコースを最初にゴールしたチームが優勝という内容だ。結果は、アメリカ/オーストリア合同チームとスイスチームが優勝。日本チームはPCの不具合で残念ながら途中棄権となった。

主催



スポンサー

TOYOTA



【車体設計】

白井康裕

エネルギー・環境材料研究拠点
ナノ界面エネルギー変換グループ
主任研究員

レースの準備段階では、車体となる分子を基板に蒸着し、ランダムにのった中から、レースに適した分子と経路を見極めます。分子は壊れやすく、また基板となる金属には溝や欠陥があるので。このカーレースでは、分子設計からこれを観察し動かす技術まで、1つ1つの要素が科学的なチャレンジでした。

日本チームはSTMを制御するPCの不具合というアクシデントに見舞われ、1nmという記録を残しつつ残念ながら途中棄権という結果になってしまいました。しかし、今回のナノカーレースは速さを競うというよりも、設計、合成、操縦といったナノマシンに関する科学的手法の研究開発を後押しするものとして、意義のある国際大会になったと思います。



【チームリーダー・車体設計】

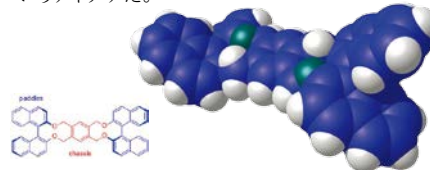
中西和嘉

国際ナノアーキテクニクス
研究拠点(WPI-MANA)
超分子グループ
主任研究員

Team JAPAN

「NIMS-MANA」チームについて

日本からは、NIMSのWPI-MANAより7名の研究者が参画した。日本チームのナノカーは、『ピナフチル』と呼ばれる柔らかい有機分子を2つつなげた構造だ。これを電気的な刺激によって上下に交互に震わせることで前進させようというアイデアだ。





有賀克彦

Katsuhiko Ariga

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (WPI-MANA)
MANA主任研究者
超分子グループ グループリーダー



ロック・クマール・スレスタ

L. K. Shrestha

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (WPI-MANA)
超分子グループ
主任研究員



杉安和憲

Kazunori Sugiyasu

機能性材料研究拠点
分子機能化学グループ
主幹研究員

「超分子」の 自己組織化を制御する

ナノマシンなど特定の機能を持つ分子システムを実現する材料として、近年「超分子」が注目されている。しかし、超分子は自発的なプロセスである自己組織化によって形成されるため、構造やサイズを自由に制御できないという課題があった。このような中、自己組織化を制御して求める構造や機能を持つ超分子の形成を目指しているのが、WPI-MANAの有賀克彦MANA主任研究者、ロック・クマール・スレスタ主任研究員らのグループと、機能性材料研究拠点の杉安和憲主幹研究員だ。

人工の超分子で 生物誕生の謎に迫る

超分子とは、水素結合やファンデルワールス力など弱い結合によって結びついた分子の集合体のことだ。構成する分子単体には見られなかった、“分子を超えた”物性や機能を有することからこう呼ばれている。

実は我々の生体の多くは超分子でできている。例えば、DNAの二重らせんや酵素、細胞膜はすべて超分子だ。そして、生物はこれら高い機能性を持つ超分子を自己組織化によって作り上げている。

長年、超分子を研究してきた有賀はこ

う語る。

「これまでナノテクノロジーは、半導体のように、大きな材料を削って微細な構造物を作るトップダウン手法が主流でした。しかし、その手法に限界が見えつつある中、今後は、生体のように分子の自己組織化によって構造物を作るボトムアップ手法が求められるようになるでしょう。自発的なプロセスなので、省エネルギー効果も期待できます」

だが、有賀が超分子を研究する本当の目的は、テクノロジーよりも生命そのものにかかわる2つだ。

「1つ目は、太古の地球上で、いかにして自己組織的に生体が作られ、生物が

誕生したのかを解明すること。2つ目は、実際に超分子を使って、生体に近いものを作り上げることです」

その最近の研究成果の1つが、同じ超分子グループのロック研究員とともに2016年8月に発表した超分子の「分化」だ。分化とは生物学では、受精卵が細胞分裂を繰り返す中で、心臓や肺など特有の機能を持つ細胞に分かれることをいう。

ロックは、フラーレンと呼ばれる炭素分子に官能基を導入した“フラーレン誘導体”の超分子が分化することを発見した。これは、複数のフラーレン誘導体が集まってできた球状の超分子を溶媒中に

放置しておく、その超分子に、同じフラーレン誘導体でできたチューブ状の超分子が自己組織的に形成されるというものだ(図1)。これがあたかも、卵からしっぽの生えたオタマジャクシが誕生したかのように見えることから、超分子の「分化」と呼んだ。

1つのものから全く形状が違う構造が形成される現象は極めて意義深く、有賀は「生物は分子が集まってそれがいろいろな形になって生まれた。今回の成果は、生物誕生のメカニズムの解明につながる可能性がある」と期待を寄せる。一方、ロックも「今後も研究を続け、さらに複雑な構造が自己組織化によって形成できるような制御方法の確立を目指したい」と意気込む。

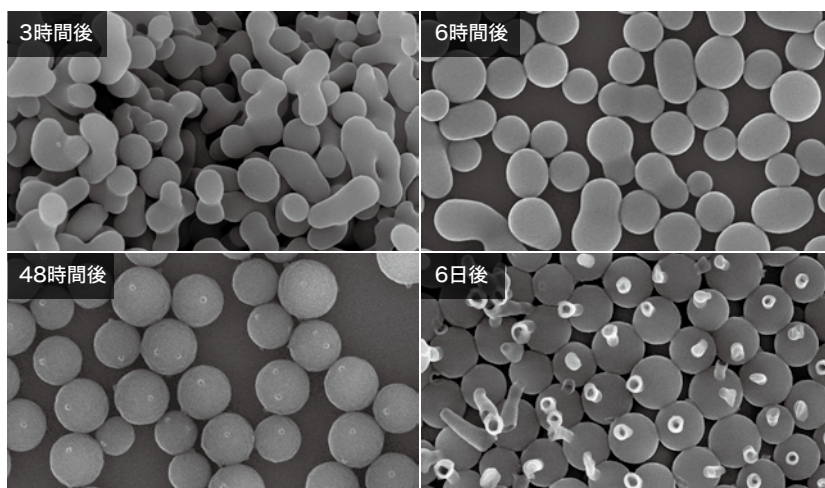


図1 超分子の具体的な形成方法は次の通りだ。まず、容器にフラーレン誘導体が溶けやすい溶媒と溶けにくい溶媒の2種類を入れる。すると溶媒は分離し、上下2層に分かれる。下層にくる溶けやすい溶媒中では、溶媒の分子がフラーレン誘導体の表面を覆っているが、溶媒同士の界面ではそれが離れてしまう。その結果、界面付近ではフラーレン誘導体同士が集まり始め、球状の超分子を形成する。そして、ある程度大きくなった段階で、自らの重みで容器の底に沈殿し始める。これをそのまま放置しておく、球状の超分子から、チューブ状の超分子が生え始める。生えるチューブの長さや本数は、溶媒中に放置する時間や溶媒の種類によって制御できることも確認した

超分子の構造とサイズの制御に成功

一方で、1種類の分子から、ファイバー状やシート状といった、次元の異なる超分子を作り分ける手法も研究が進められている。これまでその作り分け、制御は困難とされてきたが、これを打破したのが、機能性材料研究拠点の杉安和憲だ。

2008年頃から、ポルフィリンと呼ばれる分子の研究を始めた杉安は、この分子が形成するファイバー状の超分子の長さ制御に世界で初めて成功した。杉安はファイバー状の超分子を作製する目的で、ポルフィリンの単分子を溶媒に入れ、加熱溶解したのち、放冷した。

「予想通りファイバー状の超分子を得ることはできましたが、これに数日も要しました。その過程で、ポルフィリンはまず粒子状に集まり、その後ゆっくりとファイバー状の超分子へと形態転移することがわかったのです」

杉安はそのメカニズムを詳細に調べ、2014年、粒子状の超分子が溶けた溶媒に、短いファイバー状の超分子を“タネ”として加えることでファイバー状の超分子が形成され、しかもこの長さは粒子状の超分子とタネの比率によって制御できることを明らかにした。

さらに今度は、ポルフィリン分子の側鎖の炭素数を段階的に変えた分子を合成し、どのような超分子が形成されるかを

を分析。側鎖の炭素数が5個より少ない場合は以前のように粒子状からファイバー状への形態転移が確認された。一方で、側鎖の炭素数を6個以上に増やすと、粒子状の超分子からファイバー状とシート状の2種類の超分子が形成されることを2016年に発見。加えて、どちらの構造を形成するかは、簡単な方法で制御できることも明らかにした(図2)。さらには、2014年の研究成果を基に、シート状の超分子の面積の制御にも成功した。

「自己組織化は、系全体として最もエネルギーの低い安定した状態に向かうため、形成される超分子の構造も1通りと考えられてきました。しかし今回の研究で、側鎖の炭素数が6個以上のポルフィリンでは、ファイバー状、シート状2種類の構造が自己組織化によって形成可能なこと、そして、条件を制御することでそれらを選択的に作製できる上、サイズの制御も可能だと分かりました。これは他の分子であっても十分起こり得ることです」

杉安は、今回の研究成果が自己組織化のプロセスを自由自在に操るための手法の足掛かりになるものと考えており、生命分子システムのように、環境や状況に応じて自律的に機能する新材料の創製につながることを期待している。

(文・山田久美)

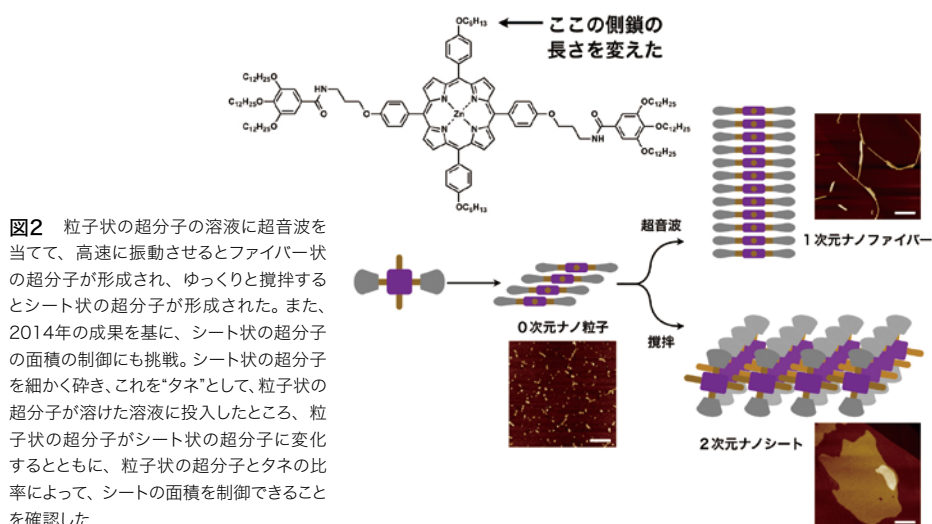


図2 粒子状の超分子の溶液に超音波を当てて、高速に振動させるとファイバー状の超分子が形成され、ゆっくりと攪拌するとシート状の超分子が形成された。また、2014年の成果を基に、シート状の超分子の面積の制御にも挑戦。シート状の超分子を細かく砕き、これを“タネ”として、粒子状の超分子が溶けた溶液に投入したところ、粒子状の超分子がシート状の超分子に変化するとともに、粒子状の超分子とタネの比率によって、シートの面積を制御できることを確認した



化学的なドミノ倒しとハンダづけで 有機単分子デバイスを実現する

「原理的・技術的に微細化の限界を迎えつつあるシリコンベースのデバイスに代わるものとして有望視されているのが、有機単分子を用いたデバイスです」と大川祐司主席研究員は言う。しかしその実現が難航する中、大川は、導電性分子の連鎖重合反応を利用した画期的な配線技術を開発。デバイス実現に向けた大きな一歩である。

有機分子には、電子的、光学的に有用な機能を持っているものが多い。その有機単分子を、整流作用を持つダイオードやスイッチ、トランジスタ等として利用しようというのが、有機単分子デバイスである。デバイスのサイズは1分子の大きさ、数 nm 以下だ。小型で高性能、低消費電力の情報処理装置になると期待されている。しかし大川は「単分子デバイスが提案されたのは40年以上前ですが、盛んに研究されてきたにもかかわらずまだ実現できていません」と指摘する。

「単分子に電線を配線しなければいけないのですが、それが難しいのです」

金属の線を分子サイズまで細くすることは困難だ。そこで、金属線の代わりに電気を通す導電性分子をつなげて線をつくり、単分子に接続する方法が有力視されている。「私は、始めから基板上で導電性高分子の線をつくらせて単分子に接続させる、という戦略を立てました」

大川が配線材料として選んだのはジアセチレン化合物分子である。グラファイトの基板上にこの分子を秩序正しく並べた膜をつくり、その上に有機単分子を配置

する。そして走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針をジアセチレンの分子膜に接近させ、パルス電圧をかける。すると探針の直下の分子が励起され、ドミノ倒しのように隣の分子と次々と結合していく。これは連鎖重合反応といい、導電性高分子ポリジアセチレンの1本の線が形成される (図)。「しかも線が有機単分子に到達すると化学反応が起こり、導電性高分子と有機単分子が自動的に接続するのです。これを“化学的ハンダづけ”と名づけました」

この化学的ハンダづけを2回行なうことで、有機単分子に2本の導電性高分子を配線できる。

「有機単分子にはフタロシアニンを使っています。フタロシアニンにポリジアセ

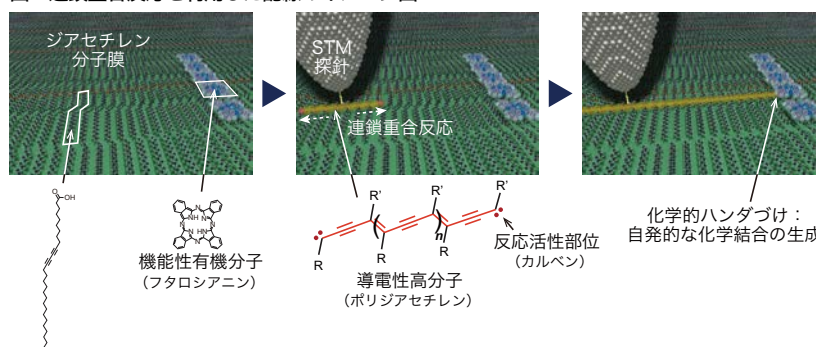
チレンを接続した系は共鳴トンネルダイオードとして機能し、超高速通信を実現すると予測されていますが、誰も確かめたことがありません。現在、その機能実証を目指した実験を進めています」

デバイスに流れる電流を計測しなければいけないことから、基板を絶縁体にする必要がある。すでに、絶縁体である六方晶窒化ホウ素の基板上でポリジアセチレンの配線を作成することに成功している。1個の有機単分子デバイスの機能実証ができれば、次は集積化する技術の開発も必要だ。

「まだ遠い夢ですが、ぜひ有機単分子デバイスを実現したいですね」

(文・鈴木志乃/フォトンクリエイト)

図 連鎖重合反応を利用した配線のイメージ図





超高解像度の原子間力顕微鏡で 分子の構造と特性を解明

新たな機能を持つ分子の創出には、分子の構造観察や特性評価が欠かせない。そのため近年、超高解像度の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) が用いられてきたが、その研究開発が盛んなスイスで約10年間にわたり研究するなど、日本におけるSPMの第一人者として、現在、分子の作成や評価に従事しているのが、川井茂樹主幹研究員だ。

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、先端がとがった探針を使って物質の表面をなぞる (走査する) ことで、分子の構造や電子の状態を観察できる装置だ。走査方法の違いによって、トンネル電流を使った走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間に発生する力を使った原子間力顕微鏡 (AFM) が開発されている。

「大学卒業後、就職した理化学分析機器メーカーで出会った SPM に魅了され、東大院では SPM の開発、そしてスイスのバーゼル大学にわたり、SPM を用いた最先端のナノ物性の研究に取り組みました」と川井は振り返る。

そして、2013 年より取り組んだのが、分子構造を直接観察できる超高解像度の AFM だ。現在はこの AFM を使って、単分子やそれを使った化学合成の評価、さらに生成物の電気特性や機械特性の評価を推進している。これは表面化学の最先端分野だ。

「表面化学における近年のホットトピックスは、金属表面に蒸着した小さな炭素化合物に手を加えて、大きな機能性薄膜を作り出すことです。グラフェンなどのナノカー

ボンが代表的な例です。私自身、ホウ素原子をリボン状のグラフェン内に規則的にドーピング (少量添加) することに成功しました。また、そのようなグラフェンを使った超潤滑現象のメカニズムを解明しました」

さらに最近の研究成果の1つが、金属表面に前駆体分子*の1つである tDBA* を蒸着させて作成した炭素化合物の構造が、加熱する温度の違いによって、順次変化していくことを明らかにしたことだ (図)。中間体や生成物の構造の変化を克明に捉えることにより、反応過程を示すことに成功した。

さらに川井は、なぜ構造が加熱温度により規則的に変化するのか、理論計算を用

いて考察した。

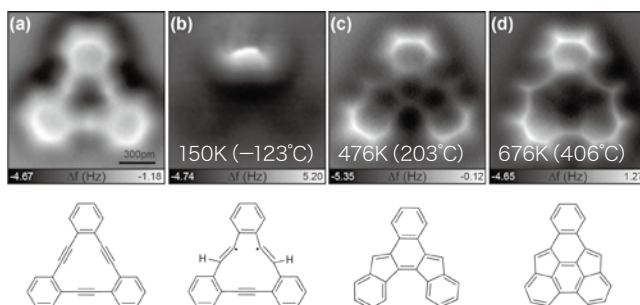
「この研究結果は、金属表面における化学反応では、加熱などを上手に制御することで、求める化合物を生成できる可能性を示しています。その結果、新たな薬剤や発光材料、センサ材料が生み出されていくかも知れません。今後は、分子内の結合だけではなく、その状態が見えるまで AFM の性能を高めていき、それにより分子を使ったレゴのように、ボトムアップで新たな材料の創生や機能創出にぜひ貢献していきたいですね」

(文・山田久美)

*前駆体分子…ある化学物質について、その物質が生成する前段階の分子。

*tDBA…triangular dehydrobenzo annulene

図 加熱による tDBA の構造変化をとらえた超高解像度 AFM 像



〈a〉は銀 (Ag) 表面に蒸着させた時の構造。3つのベンゼン環が3つのアセチレンで架橋された三角形の構造をしている。これを、反応性の高い銅 (Cu) の表面に蒸着させたところ、蒸着時はまだ低温であったにもかかわらず、すでに三角形の対称性が崩れている〈b〉。さらに温度を上げていくと、構造が順次変化していくことが判明した〈c〉〈d〉



C₆₀の化学反応を単分子スケールで操り、革新的な記録装置を生む

「世の中にある記録したい情報の量に対して、私たちが持っている記録装置の容量は圧倒的に少ない」と、中山知信グループリーダーは指摘する。その問題を解決すべく中山は、新しい原理に基づく記録技術の開発に挑んできた。そしてその成果は、大容量で小型の情報記録装置の実現につながるとして注目されている。

現在の情報記録では磁気記録が主流だ。ディスクの表面に塗布された磁性体の磁化の向きを0と1に対応させ、それを変化させることで情報の書き込みと消去を行なう。

「情報量の増加に伴い、情報の蓄積密度の向上が求められています。より小さい面積にたくさんの情報を書き込めるようにする必要がありますが、磁気ディスクの情報蓄積密度は限界近くに達しています。そこで私たちは、従来とは全く違う原理の記録技術が必要と考えました」

そう語る中山が注目したのが炭素原子60個から成るC₆₀分子の超薄膜だ。磁気記録では数万個の原子に相当する面積を使って1bitの情報を記録する。これを、1原子や1分子で置き換えれば、当然ながら情報蓄積密度を飛躍的に高めることができる。しかし、原子や分子を1個だけ置いてあっても、室温では動いてしまい、記録した情報は消えてしまう。

中山は試行錯誤の末、分子同士が結合する重合反応と、結合が解消する解重合反応を、C₆₀の超薄膜内において単分子スケールで自在に操作できることを発

見。非結合状態と結合状態を0と1に対応させることで、室温でも安定な単分子レベルの情報記録を実現した。

具体的には、導電性の基板材料上にC₆₀を3分子層程度重ねた超薄膜を作製し、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針を1nm程度まで近づけ、基板側へ適切な負の電圧を印加する。すると探針の真下のC₆₀分子1個が、その下の分子と化学反応を起こして重合する。そこに適切な正の電圧を印加すると、重合が解ける (図)。「単分子スケールで、さらに重合と解重合という両方向の化学反応を自在に制御したのは私たちが初めてです」と中山は解説する。この化学反応は必要に応じて操作が可能で、書き込みと消去は何度でも繰り返すことができる。また、その手法が、印加する電圧の極性を切り替えるだけで簡便なことも魅力だ。

C₆₀超薄膜を利用すると1平方inch当たり190Tbitの情報を記録できる。これは、現在実用化されている磁気ディスクの1000倍以上に当たる。動作速度も重要だ。

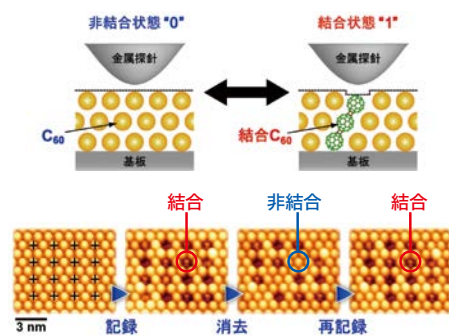
「私たちは多数の探針を独立に駆動させ

る多探針走査型プローブ顕微鏡を世界に先駆けて開発しています。この技術を応用することで高速化も可能でしょう」

実用化には課題もある。真空中で操作しているので、大気圧下で行なえるようにすることが1つ。STMの探針という特殊な装置ではなく、量産可能な一般的な装置でできるようにすることも不可欠だ。中山は「克服できる手応えを感じています」と余裕の表情を見せる。

「10~20年後、皆さんのコンピュータの記録装置にC₆₀の超薄膜が使われる。それを狙って研究開発を進めていきます」
(文・鈴木志乃／フォトンクリエイト)

図 C₆₀の結合の制御方法 (上) と STM像 (下)



きみが思っているより
科学はもっとおもしろい



タンパク 3000

文・えとりあきお
イラスト・岡田 文 (vision track)

タンパク質は、ヒトをはじめすべての生物で様々なはたらきを担い、命を支えている重要な分子(ナノ物質)です。

ヒトでは数万種類のタンパク質があり、それぞれ異なるはたらきをします。

タンパク質の機能は、その構造によって決まります。アミノ酸がヒモ状につながった一次構造から、それが折りたたまれリボンのようになったらせん構造、さらに立体構造をとる三次・四次構造まで、きわめて複雑な構造をとります。この構造が、タンパク質の機能を決定しているのです。タンパク質は周囲の環境によってその立体構造を変化させ、機能を変えることもできます。さらに、重要なタンパク質の形が損なわれると正しく機能しなくなり、病気の原因にもなります。したがって、ほとんどの治療薬は、何らかのタンパク質を標的にしています。

そこで、タンパク質の構造と機能を解析し、学問への貢献と新薬の創製をめざして、日本が研究機関の総力を結集したの

が、2002年から5年間にわたって行なわれた“タンパク3000”プロジェクトです。このプロジェクトは、タンパク質の基本構造を1万個程度と見立てた国際的な合意にもとづいて、その3分の1の3000個の基本構造を日本で決定しようとしたものです。その当時終了に近づいていたヒトゲノムの解読に、日本の寄与は1割にも満たなかったため、その雪辱を果たそうというねらいもありました。

研究は、タンパク質基本構造の網羅的解析と、タンパク質の多様な構造や機能に着目した個別的解析の2つのプログラムに分かれ、それぞれ理研と、大学を中心とする全国8つの中核機関がこれにあたりました。このプロジェクトはさまざまな批判もありましたが、大きな成果があったことも忘れてはなりません。

プロジェクトが終わってもう10年になります。アメリカではこのプロジェクトと同じようなPSI (Protein Structure Initiative) というプロジェクトがずっと続けられてき

ました。調べたタンパク質の数は数万種類で、多くの新しい知見を生み出してはいますが、基本構造に関しては、“タンパク3000”の時代にわかった以外、新しい構造は何1つみつつかっていません。どうやら、地球上の生命体をつくりあげているタンパク質の基本構造は、数千種類程度しか存在しないらしいのです。こうした基本構造の組み合わせで、あらゆる生命体の構造や機能がつくられているというわけです。

日本の“タンパク3000”プロジェクトが基本構造のすべてを解明したわけではありませんが、その半分以上を明らかにしたのは事実なのです。それならば、この業績は生命科学の歴史において特筆すべきものといってもよいでしょう。

タンパク質の基本構造の解析は、生物の複雑化のメカニズムを明らかにしてくれました。また、医薬を創製する際に必要な軸を決めるために大いに役立つ、決定的な情報をもたらしてくれました。それはまた、多様な生命体の機序についても、多くの知見を与えてくれます。

そして、この構造解析のために、20数台の大型「NMR」(核磁気共鳴装置)が使われました。これらやMRIをはじめとする構造解析に用いた手法は、従来の生物学の研究手段を物理学や化学と同等の範囲にまで広げました。これは生命科学の歴史にとって画期的なことです。

「この成果によって、生物学は学問として物理学や化学と同一線上に並べたといえるかもしれません」。プロジェクト・リーダーの横山茂之博士のことばです。



第15回 ナノ材料科学環境拠点シンポジウム

15th

GREEN Symposium

社会システム全体を俯瞰した統合型材料開発

～太陽光から始まるエネルギーフローで鍵を握る電気化学エネルギー変換～

開催日：平成29年6月29日(木) 9:30-17:15

懇親会 17:15-18:30(参加費：3,000円)

会場：NIMS並木地区 WPI-MANA棟 Auditorium

参加費：入場無料

主催：物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 (Greater GREEN)
物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点 (GREEN)6/29
THU.

文部科学省の「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」の下で始まったGREEN。現在は社会システム全体を俯瞰した技術統合と、理論・計測・材料創製を融合した材料研究との協働により研究開発を推進する、統合型材料開発プロジェクトの中核機関として位置づけられています。

15回目をむかえる本シンポジウムでは、太陽エネルギー由来のエネルギーフローにおいて重要な役割を果たす電気化学エネルギー変換を具体例として、将来の超低炭素社会の実現に向けて統合型材料開発の進む方向性を議論する機会を供したいと思います。招待講演とGREEN内での研究紹介を交えて広く議論を行ないます。

講演者

長谷川卓也氏 日産自動車 総合研究所 / 法政大学 イノベーション・マネジメント研究科

「電気化学的発電デバイスにおける破壊的低コスト化の可能性」

藤 和久氏 マツダ 技術研究所 先端材料研究部門

「マツダのモノ造り革新と材料MBDへの期待」

朝倉大輔氏 産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門 エネルギー界面技術グループ

「最先端オペランド放射光分析を用いた統合型二次電池材料開発」

古山通久 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点 技術統合化ユニット「温室効果ガス排出80%削減のその先を見据えた技術開発課題
～シングルサイクル70%LHVを例に」**橋本綾子** 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点 環境制御顕微鏡観察グループ

「特殊試料ホルダーを用いたエネルギー・環境材料の電子顕微鏡内その場観察」

※講演タイトルは変更になる場合があります。



NIMS NOW vol.17 No.3 通巻164号 平成29年6月発行

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

古紙配合率100%再生紙を
使用しています植物油インキを
使用し印刷しています

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017 E-mail inquiry@nims.go.jp Web www.nims.go.jp

定期購読のお申し込みは、上記FAX、またはE-mailにて承っております。 禁無断転載 © 2017 All rights reserved by the National Institute for Materials Science

表紙写真：中西和嘉主任研究員とLB膜作製装置 撮影：石川典人(P.3-9、P.10右) デザイン：Barbazio株式会社