高分子への情報の導入 —高密度記録と並列処理—

町 田 真二郎

情報記録の高密度化を押し進めてゆくと、究極的には1個の分子・原子各々が情報を担う材料にゆき着く。また情報処理を格段に高速化するには、同時に膨大な情報を並列処理できるシステムが必須である。それらの実現へ向けた手段を概説し、課題と展望を述べる。

1. はじめに

2002年2月19日に、日欧韓の9社が次世代記録型DVD規格を策定したことが発表された。相変化型記録で、波長405 nm（現行DVDでは650 nm）のレーザーを使用し、片面1層で容量27 GB（現行DVDでは4.7 GB）を実現する。このように、使用するレーザー波長を短くすることにより、1ビットを書き込むスポット径を小さくして光記録の高密度化を図ることが可能である。しかし、用いるレーザー光の短波長化のみでは、いずれ限界がくるといわれている（たとえば波長200 nm以下の光は空气中を透過できない）。そこで、さらなる高密度化を実現するために、短波長化とは異なるアプローチが行われている。それらを表1に示す。三次元光記録としては、2方向からレーザー照射して記録を行う手法や、多光子吸収を利用する材料が提案されている。最近になって再評価されているホログラムも、厚み方向を利用する点で三次元光記録に含めてよいかもしれない。光近接場を用いてスポットサイズを小さくする試みも、先鋭化光ファイバーや金属微粒子などを用いた試みが行われている。これらについては他の総説¹⁾によくまとめてあるので、そちらを参照されたい。

さて、上記のいずれの方法によっても、高密度化することは、すなわちひとつの情報（1ビット）を構成する分子・原子の数が減少することを意味する。情報を担う分子・原子の数が少なくなるほど、それを検出することが困難になる。少数分子を光反応させ、またそれを検出するた

表1 高密度光記録実現へのアプローチおよびその実現方式

アプローチ	実現方式
三次元（厚さ方向）記録	2方向からのレーザー照射 多光子吸収（厚さ方向への多重記録） ホログラム（角度多重）
二次元面内での高密度化	走査型近接場光学顕微鏡 近接場による超解像 飽和吸収、多光子吸収による超解像
波長多重による高密度化	光ホールバーニング (PHB)

めに非常に威力を発揮する手段が光ホールバーニング (PHB) である。PHBとは、図1（上）に示すように、色素分子のおおのの微環境が異なるため不均一に広がった吸収帯のうち、ある特定の波長に吸収をもつ分子のみを選択的に光反応させて吸収スペクトルにくぼみ（ホール）を形成させる現象である²⁾。これを利用することにより、ひとつの集光スポット内の波長領域にホールの有無として情報を記録することができる。本稿では、最近のPHB材料の研究動向および単一分子光スイッチングの例を紹介する。さらに、並列情報処理を実現する手段として有望視されている量子コンピュータや分子コンピュータについても簡単に触れ、高分子（もしくは有機）材料が活躍する可能性を考える。

2. PHB 材料の研究動向 —大きな多重度の実現に向けて—

かねてよりPHB材料では、室温での動作を実現することが大きな課題といわれてきた。しかし、たとえ低温でしか動作しなくても、非常に大きな多重度を実現することで、大容量の情報保管庫として実用化される期待も大きい。波長多重度を大きくするためには、均一幅（色素ひとつが本来もつ吸収の線幅）がなるべく小さく、不均一幅（試料全体のスペクトル幅）がなるべく大きい材料が当然

MACHIDA, Shinjiro 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科(606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)・助教授、博士(工学)。1994年 東京大学大学院工学系博士課程修了。専門は光機能材料、高分子薄膜（趣味）オーディオ（音楽鑑賞）、写真、テニス、水泳

High-Density Information Storage and Parallel Processing in Polymers

図1 上: 光ホールバーニング (PHB) の概念図, 下: 単一分子分光 (SMS) の概念図
初期の SMS 実験には, 図のように吸収帯の裾が利用された。実際には色素濃度をきわめて低くすればピーク波長付近でも SMS は可能である。

望ましい。均一幅は, 多くの場合, 位相緩和時間の逆数に比例する。位相緩和時間とは, 光を吸収した色素分子の分極の位相が, 周囲の熱振動 (フォノン) との相互作用により初期との相関を失うまでの時間である。最近筆者らは, 水素化ポルフィリンのメソ位に第3~5世代のベンジルーエテル dendron を結合した dendromer ポルフィリンを用いて PHB を行い, 20 K におけるホール幅が通常の色素/高分子系よりも小さいことを見いだした³⁾。興味深いことに, 単なる dendron 中に水素化ポルフィリンを分散した場合や, dendromer ポルフィリン試料中に溶媒やポリマーが共存した場合にはホール幅は小さくならず, むしろ大きい結果となった (図2)。色素分子の化学構造をうまく制御することによって, 位相緩和を長く一すなわち色素の電子状態が外部からの擾乱の影響を受けにくく一することができ的可能性を示唆する結果といえる。

90年代初頭に2価のサマリウムイオン (Sm^{2+}) を用いた無機イオン結晶試料で室温 PHB が観測されて以来, 無機材料を用いた PHB の報告例が増えている。最近では, 3価のユーロピウムイオン (Eu^{3+}) をドープしたイオン結晶やガラス系において室温 PHB が報告されている⁴⁾。初期の室温 PHB 材料の多重度は10程度であったが, Eu^{3+} ドープガラス系では室温で多重度80程度の材料が実現している。

Sm^{2+} および Eu^{3+} を用いた材料は, 室温でホール形成可能な点は優れているが, 吸収の振動子強度 (吸光係数) がきわめて小さいため高速の書き込み・読み出しは困難である。逆に低温でのみ動作する PHB 材料の中には, 高多

図2 dendromer ポルフィリンに形成したホール
(A) 第3世代, (B) 第4世代, (C) 第5世代, (D) 第1世代のポルフィリンを第4世代の dendron 中に分散した試料, (E)~(F) 第4世代 dendromer ポルフィリンに (E) 溶媒 (THF), (F) 高分子 (PEMA), (G) 溶媒および高分子が共存した試料。

重度および高効率を実現した報告例がいくつかある。Iowa State 大学の G. J. Small らは, $10^6 \sim 10^7 \text{ K s}^{-1}$ の速度で急冷した水マトリックス中に分散した Al フタロシアニンテトラスルホン酸 (APT) を用いて, 5 K において約 20 nm の波長領域内に1万個 (!) ものホールを形成している⁵⁾。この試料は光物理的な機構によりホール形成するが, ホール形成効率は比較的高く, 熱安定性も液体窒素温度程度までであれば問題はない。記録材料としては成形性・読み出し破壊などまだ課題は多いが今後の展開が楽しみである。高効率かつ非破壊読み出し可能な材料も Temple 大学のグループにより報告されている。2価のユーロピウムイオン (Eu^{2+}) を MgS にドープした材料では, Eu^{2+} の2光子過程イオン化反応により効率よくホール形成し, 240 多重の記録が可能であった⁶⁾。この材料では, 2,000 回の読み出しおよび 170 K までの昇温ではホール形状に変化が認められなかった。彼らはさらに Eu^{2+} をドープした MgS および CaS 微粒子を PMMA 中に分散することにより, 不均一幅を広げることにも成功している⁷⁾。この場合 1,000 多重以上のホールを形成し非破壊で読み出しが可能としている。

不均一幅については, 水素化ポルフィリンを用いた場合には, マトリックス高分子の溶解度パラメーターと不均一幅が直線的な関係にあることを最近筆者らは発見した⁸⁾ (図3)。溶解度パラメーターの大きい高分子中では, 色素マトリックス間の双極子-双極子相互作用によって不均一幅が増大したと考えている。 Eu^{2+} などの希土類イオンを含む系にもこの結果が適用できれば, 溶解度パラメーターの大きな高分子を用いることにより, さらに大きな不均一幅が実現できると期待される。

図3 水素化ポルフィリンを用いた場合の不均一幅とマトリックス高分子の溶解度パラメーターの関係

3. 光による単一分子のスイッチング

PHB は、同じ共鳴波長をもつ少数分子を選択的に光反応させることで、いわばそのスペクトルの“影”を観測する手法である。この“少数分子”の数をどんどん減らしてゆくと、やがては単一分子のスペクトル観測にゆき着く(図1下)。実際、PHBを研究していたIBM(当時)のW. E. Moerner らが1989年に電場変調吸収スペクトルで⁹⁾、1990年にBordeaux大学のM. Orrit らが蛍光励起スペクトルにより¹⁰⁾はじめて単一分子のスペクトル観測に成功している。現在、単一分子分光(SMS)は、共焦点顕微鏡や光近接場技術の進歩により、生体作用の機構解明を目的とした研究者を中心に広く普及している¹¹⁾。

一方、超高密度記録・分子機能材料の視点から見ると、単一分子のスペクトルを光・電場などにより可逆的にスイッチングできれば、非常に魅力的である。しかし、分子1個のスペクトルを光でスイッチングするのは非常に困難である。なぜなら、1分子からの蛍光もしくは励起スペクトルを観測するためには、おびただしい回数だけその分子を励起してやらねばならず、その間その分子に“生きて”いてもらう必要がある。つまり、SMSを行うには、蛍光量子収率がなるべく1に近く、酸化などの光化学反応をいっさい起こさない分子でなくてはならない(たとえばスチルベンのように異性化する分子では原理的に無理がある)。これまでにSMSが報告されている分子は、大きく分けて2つのグループ(①ペリレン、ペンタセンなどの多環芳香族化合物 ②ローダミン類など生体材料への蛍光標識化合物)に分けられる。München大学のTh. Basché らは、*p*-ターフェニル分子結晶中に分散されたテリレン分子の1.4 Kにおける蛍光励起スペクトルを測定した¹²⁾。あるひとつのテリレン分子の共鳴波長にレーザー照射を続けると、吸収の位置がおおよそ1 nm (均一幅の1万倍以上)・ジャンプし、移動した先の吸収波長にレーザー照射すると再び元の波長へジャンプする現象が観測された(図4)。またそれは何度も繰り返し可能であった。一方、Basché らの報告と

図4 テリレン/*p*-ターフェニル系の単一分子光スイッチング(概念図)

単一テリレン分子が、光照射により*p*-ターフェニル結晶中での2種類の準安定な配置の間を可逆的にスイッチングされる。

ほぼ同時期に、室温における単一分子の光スイッチングもMoerner らにより報告されている¹³⁾。蛍光性タンパクの一種であるT203F単一分子に488 nmのレーザー光を照射し続けると、およそ 10^6 個のフォトン(蛍光)を発した後に無蛍光性の“暗状態”に変化する。暗状態は488 nmのレーザー照射に対して安定であるが、波長405 nmのレーザー光を照射されると、再び強く蛍光を出す“明状態”に戻る。この明状態-暗状態間のスイッチングは、488 nmと405 nmの光を交互に照射することにより何度でも可能であった。これらの研究成果は、すぐさま素子として利用できるわけではないが、単一分子素子の実現へ向けたステップとして重要である。

4. 並列情報処理の実現へ向けたアプローチ —光・量子・DNA—

情報量が肥大化すると、記録密度の向上とともに、情報処理の高速化が当然要求される。現在日々向上しているコンピュータの性能も、ICの微細化が原子・分子レベルに近づくといわれている。それを打開するために、多量の情報を同時に並列処理するいろいろなアプローチが提案されている。

並列情報処理の手段として、光は、多くの情報を乗せることができかつ高速・可干渉などの長所をもつため、魅力的である。実際、1960年代のレーザーの発明以来、さまざまな光並列情報処理の研究が行われてきた¹⁴⁾。幾何光学に

基づく並列画像処理技術は、これまですでに部品検査や目標追尾に用いられ、最近では顔認識や指紋照合にも適用されている。PHB 材料を用いた並列光情報処理に関する研究も、電場印加とホログラムを組合せた光演算素子の提案¹⁵⁾や、フォトンエコー（パルスレーザーを照射し時間領域に情報を記録する手法）を用いた画像間的高速演算¹⁶⁾などが1980年代から行われてきた。最近では、光子のもつ量子的性質を活かして、次に述べる量子コンピュータに光を使おうとする研究が増えている。

量子コンピュータは、従来のコンピュータの限界を破る方式として最近とみに注目を集めている¹⁷⁾。量子コンピュータでは、従来のコンピュータの1ビットが2進法の0または1を表していたのに対して、**キュービット** (qubit; quantum bit の略) とよばれる、0と1を重ね合わせた状態をとりうる物理量を用いる。異なるキュービットどうしの間には、量子的相互作用によって生ずるエンタングルメント (entanglement) とよばれる相関をもたせることができる。それにより、 n ビットの量子コンピュータは1ステップで 2^n 通りの計算を行うことができ、従来のコンピュータでは不可能であった数百桁の整数の因数分解なども可能となる。キュービットとして提案されている物理量には、光子の偏光・電子スピン・核スピン・電子準位などがある。量子コンピュータ実現のためには、0と1の重ね合わせの状態を十分長く持続させる必要がある。一般に、キュービットが外界と相互作用すると、重ね合わせの状態が崩れて0か1かどちらかの状態に決まってしまう。この現象はデコヒーレンスとよばれており、ちょうどPHBにおいて均一幅を決めていた位相緩和に対応する。核スピンのデコヒーレンス（緩和）時間は、室温の液体中で長いもので数十秒あり、多くのステップ数の計算を行える点で好適である。IBMのI. L. Chuangらは、核スピンをキュービットとする量子コンピュータで、パルスNMRを用いて5キュービットの計算を行うことに成功した¹⁸⁾。図5に、Chuangらの実験に用いられた分子を示す。この分子に含まれる5個の ^{19}F 原子の核スピンの、5つのキュービットに対応する。NMR量子計算では、（単一ではなく）多数の分子に対して同一の操作を行いその平均値として計算結果を得るので、バルク量子計算とよばれ他の量子コンピュータと区別される場合もある。NMR量子計算でさらにキュービット数を増やすためには、分子を大きくしなければならないが、そうするとキュービット間の周波数間隔が狭くなり、またキュービットどうしの相関が弱くなる、などの問題が生ずる。それをなるべく回避する方法として、 π -ABC型の高分子を用いる方法が提案されている¹⁹⁾。他の物理量をキュービットに用いた場合も含めて、量子コンピュータ実現のために解決すべき課題はまだ多い。しかし、この数年間の量子情報分野の研究の進展には目覚ましいものがある。1998年にCalifornia工科大のグ

図5 IBMのグループの行った5ビットNMR量子コンピュータ実験に用いられた分子(pentafluorobutadienyl cyclopentadienyldicarbonyliron) 5つの ^{19}F 原子の核スピンのキュービットとして働く。それぞれの ^{19}F 原子が異なる化学シフトをもち、かつどの ^{19}F 原子間にも相互作用（J結合）が存在するよう、この実験のために設計、合成された。

図6 (a) Adlemanが初めて行ったDNAコンピュータ実験に用いられたハミルトニアン経路問題。(b) Smithらの行ったDNAコンピュータ実験の概念図。シリコンチップに1本鎖DNAを固定し(1)、問題を符号化したDNAを注ぎ込み(2)相補鎖をつくらなかった1本鎖DNAを取り除き(3)相補鎖を1本鎖に戻す(4)。この操作を繰り返すことにより正しい解答を得る。

ループが光子の光電場のテレポート（量子テレポーテーション：物理的に離れており、かつエンタングルメント状態にある素粒子間で、その量子情報（電子のスピンや光子の偏光など）が瞬時にそっくり移動する現象）に成功した²⁰⁾のに続き、2001年8月にエンタングルメント状態の

光子をレーザーと同様の原理で増幅した報告が²¹⁾、また2001年11月には数兆個のセシウム原子間のエンタングルメント状態が実現されており²²⁾、これらはすべて量子コンピュータ実現のための重要な基礎技術となる。

さて、並列情報処理の実現手段として量子コンピュータとともに脚光を浴びているのがDNA（分子）コンピュータである²³⁾。1994年にM. Adlemanが、簡単なハミルトニアン経路問題（いわゆる一筆書き問題）をDNAに解かせることに成功²⁴⁾して以来、研究が活発となった。DNAコンピュータでは、問題をA, T, G, Cに符号化し、二重鎖やヘアピンループを形成する過程で計算が行われる。分子の自律的会合や形態変化は、膨大な数の分子に対し同時並列的に進行するので、従来のコンピュータを大きく凌駕する期待がもたれているわけである。最近行われたL. M. Smithらの実験では、解答としてとりうるすべての値を符号化した一重鎖DNA分子をシリコンチップ上に固定し、方程式を符号化した相補DNAを注ぎ込み、相補対をつくらなかった1本鎖DNAを取り除く（またその操作を繰り返す）ことにより、正しい解答を得ている²⁵⁾。制限酵素およびリガーゼをうまく利用して、一度の操作で全計算過程を自動的に完了する実験も行われている²⁶⁾。汎用の計算機として実用化するには、はじめに膨大な組合せのDNAを用意しなければならない点や塩基対のミスマッチの問題を解決する必要がある。しかし、遺伝子解析の方面への期待は大きく、実際に2003年に商品化する計画も発表されている²⁷⁾。

6. おわりに

高密度光記録から始まり、単一分子スイッチを経て量子コンピュータ、DNAコンピュータと、筆者の関心の赴くままに少々話が拡散し過ぎてしまった。とはいえ、今やNMRやDNAが現在のコンピュータをはるかにしのぐと本気で研究される時代である。意外なところで、高密度記録や並列情報処理といった言葉とはまったく無縁のような何の変哲もない高分子材料が、「インフォマティクス」の主役に躍り出るかもしれない。

文 献

- 1) 長村利彦: 未来材料, 1(2), 8 (2000)

- 2) (a) 町田真二郎, 堀江一之: PHB, フォトンエコー材料, 光電子機能有機材料ハンドブック, 1.3節, 堀江, 谷口編, 朝倉書店(1995), pp. 346-355; (b) W. E. Moerner: "Persistent Spectral Hole Burning, Science and Applications," Springer-Verlag, Berlin (1988)
- 3) S. Machida, K. Sugihara, I. Takahashi, K. Horie, D.-L. Jiang, T. Aida: *J. Polym. Sci. B*, **40**, 210 (2001)
- 4) (a) 野上正行: 応用物理, **69**(7), 811 (2000); (b) 田中耕一郎, 末元 徹, 平尾一之: 応用物理, **65**(1), 58 (1996)
- 5) T. Reinot, V. Zazubovich, J. M. Hayes, G. J. Small: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5083 (2001)
- 6) Z. Hasan, L. Biyikli, P. I. MacFarlane: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3399 (1998)
- 7) S. M. Seyedahmadian, M. F. Aly, L. Biyikli, J. L. Park, M. Solonenko, Z. Hasan: *J. Lumin.*, **83-84**, 389 (1999)
- 8) M. Obata, S. Machida, K. Horie: *J. Polym. Sci. B*, **37**, 2173 (1999)
- 9) W. E. Moerner, L. Kador: *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2535 (1989)
- 10) M. Orrit, J. Bernard: *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2716 (1990)
- 11) (a) Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild: "Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy," VCH Weinheim (1997); (b) W. E. Moerner, M. Orrit: *Science*, **283**, 1670 (1999)
- 12) F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle, Th. Basché: *Nature*, **387**, 688 (1997)
- 13) R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien, W. E. Moerner: *Nature*, **388**, 355 (1997)
- 14) 谷田 純: *Computer Today*, **100**(11), 12 (2000)
- 15) U. P. Wild, C. D. Caro, S. Bernet, M. Traiber, A. Renn: *J. Lumin.*, **48-49**, 335 (1991)
- 16) 光永正治: 応用物理, **60**(1), 21 (1991)
- 17) 量子コンピュータに関する特集誌として (a) 数理科学, **6**, 456 (2001); (b) *Computer Today*, **9**, 105 (2001)
- 18) L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, R. Cleve, I. L. Chuang: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5452 (2000)
- 19) S. Lloyd: *Science*, **261**, 1569 (1993)
- 20) A. Furusawa, J. L. Sorensen, S. L. Braunstein, C. A. Fuchs, H. J. Kimble, E. S. Polzik: *Science*, **282**, 706 (1998)
- 21) A. Lamas-Linares, J. C. Howell, D. Bouwmeester: *Nature*, **412**, 887 (2001)
- 22) B. Julsgaard, A. Kozhekin, E. S. Polzik: *Nature*, **413**, 400 (2001)
- 23) 量子コンピュータに関する特集誌として, 数理科学, **7**, 445, (2000)
- 24) M. Adleman, *Science*, **266**, 1021 (1994)
- 25) Q. Liu, L. Wang, A. G. Frutos, A. E. Condon, R. M. Corn, L. M. Smith: *Nature*, **403**, 175 (2000)
- 26) Y. Benenson, T. Paz-Elizur, R. Adar, E. Keinan, Z. Livneh, E. Shapiro: *Nature*, **414**, 430 (2001)
- 27) DNA コンピュータ商品化に関する情報は下記 URL で見ることができる。
<http://www.olympus.co.jp/Special/Olp/Info/n020128.html>