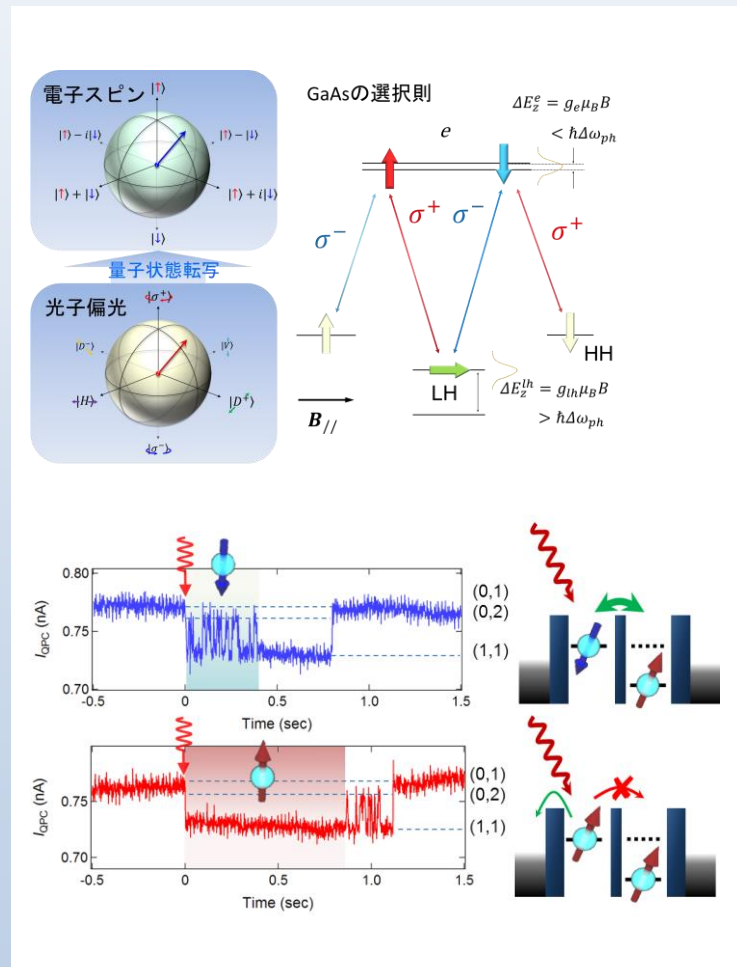


Annual Report 2013

*Cryogenic Research Center
University of Tokyo*



平成 25 年度 低温センター一年報

東京大学低温センター



表紙

左上：光子偏光-電子スピンの間量子状態転写の概念図。右上：量子状態転写を実現する量子井戸構造のエネルギー準位。下： \downarrow 、 \uparrow 光励起単一電子スピンを横型二重量子ドットで検出した例。

研究ノート P23 「単一光子円偏光から単一電子スピンへの角運動量転写の実証」に関連記事掲載

巻頭言

低温センター長 福山 寛

平成 25 年度（2013 年度）の東京大学低温センター年報をお届けします。この年報は、センターの直接的な活動をご報告するだけでなく、低温寒剤を使用する実験という視点から、本学における多様な先端科学研究を広くご紹介するユニークな読み物となっています。

平成 25 年度の液体ヘリウム供給量は、結果的に過去最高の 27 万リットルを記録しましたが、その内情は決して平坦なものではありませんでした。米国の主要ガス田や米国土地管理局（BLM）の備蓄基地での液化精製機器の故障に端を發した世界的なヘリウム供給不足が、平成 24 年秋から平成 25 年末まで続いたからです。いくら研究費があっても外部業者から液体ヘリウムを購入できないという事態は、我が国の研究者がこの 20～30 年間で初めて経験する危機でした。市場では、数少ない液体ヘリウムが磁気共鳴画像診断装置（MRI）を中心とする医療用途へ優先供給されたことから、液化回収設備をもたない研究機関では、液体ヘリウムを使う機器がほとんど使用できない状態が相当期間続きました。幸い、本学では、損失ガス分の補充という最低限のガス調達を何とか確保できたため、先端科学研究の競争力が大きく削がれてしまう事態は避けられましたが、まさに学内ヘリウム液化回収設備の重要性を再認識させられる一年でした。

こうした深刻なヘリウム不足が続く中、世の中ではいわゆる「ヘリウム離れ」が進み、先端計測機器分野でも、寒剤を使わない冷凍機へ置き換えるケースが次第に増えてきました。市中病院の MRI 診断装置などの場合、そうした流れも理解できます。しかし、東京大学のように低温機器が多数集積した研究機関において、仮に、すべての機器を冷凍機付のものに置き換えて低温センターを廃止してしまうと、電力使用量が最大で 20 倍にも跳ね上がるので、毎年 2 億円近い余分な経費が必要となります(注)。この電力使用量の増分は、大学全体の使用量のおよそ 1 ヶ月分に相当します。定期的に液体ヘリウムを充填しなくて済むという労力削減効果（利便性？）を考慮しても、これは到底容認できない巨大な無駄遣いですし、地球環境保護への逆行です。国立大学法人としてどちらを推進すべきかは、言を俟ちません。

平成 25 年度は、寒剤と高圧ガスの安全な取り扱いに関する保安教育の一環である「低温センター安全講習会」を計 5 回開催し、全受講者総数は 579 名でした。この数字は年 1 回開催だった 5 年前の 2 倍です。学内の寒剤ユーザーの大多数は液体窒素ユーザーであり、便利で確実な液体窒素供給体制の維持強化そして安全教育の徹底は、当センターにとって重要業務の一つだと認識しています。寒剤絡みのヒヤリハット根絶を目指して、教職員一同、今後も安全教育には一層の努力を払う決意です。ここ数年、ヘリウム回収率も少しずつ向上しており、今年度は平均で 92.2%に達しました。本郷地区のように多様なユーザーが利用するキャンパスの数字として、これはかなり高いと言えますが、これが 100%に限りなく近づけば、原理的に市場のヘリウム不足を心配する必要もなくなり、液体ヘリウムの供給単価も下げられ



ます。ここでもユーザー教育に一層の努力と工夫を期しているところです。こうした中、教員採用可能数再配分システムのもとで、平成 27 年度 4 月から低温センターに教授ポスト 1 の配分が大学本部より認められたことは、大変勇気づけられる出来事です。先端的な低温科学の研究開発から上記のようなユーザー教育まで、センター活動の幅広い充実が期待できます。

最後に、平成 10 年 9 月の着任以来、専任教員として低温センターの運営に尽力され、強相関電子系の低温物性研究を推進されてきた朝光敦准教授が、平成 26 年 3 月 31 日付で東京大学を退職されました。在任中の平成 18 年度には、ヘリウム液化機の更新という大仕事も主導されました。長年お世話になったユーザーを代表して、新天地での先生のさらなる教育研究活動のご発展をお祈りいたします。

注) 本郷地区 3 キャンパスの全冷凍機付機器を通年で連続運転した場合の最大増分で、センター維持のための人件費や運営費、個別冷凍機の保守費や冷却水循環電力などは考慮済み。これ以外に冷凍機付機器への更新費用が必要となる。

目次

巻頭言	1
福山 寛 (低温センター長)	
研究ノート	
○ NMR による、光合成反応膜蛋白質とプラスチシアニンの電子輸送機構の解明	8
上田 卓見、嶋田 一夫 (薬学系研究科・薬科学専攻 生命物理化学教室)	
○ NMR を用いた海洋天然物の構造解析	14
人羅 勇氣、高田 健太郎、松永 茂樹 (農学生命科学研究科・水圏生物科学専攻 水圏天然物化学研究室)	
○ 表面状態超伝導	19
長谷川 修司 (理学系研究科・物理学専攻 長谷川研究室)	
○ GaAs 系横型二重量子ドットにおける 単一光子円偏光から単一電子スピンへの角運動量転写の実証	23
藤田 高史、大岩 颯、樽茶 清悟 (工学系研究科・物理工学専攻 樽茶研究室)	
○ 鉄系超伝導体の磁場中マイクロ波表面インピーダンス測定	29
岡田 達典、今井 良宗、前田 京剛 (総合文化研究科・広域科学専攻 前田研究室)	
○ 脳疾患患者における Q-ball imaging を用いた錐体路描出	35
鈴木 雄一 (医学部附属病院・放射線部)	
○ 赤外線衛星 SPICA 冷却望遠鏡の開発	40
尾中 敬 ¹ 、中川 貴雄 ^{2,3} 、篠崎 慶亮 ³ 、水谷 忠均 ³ 、藤井 武則 ⁴ (理学系研究科・天文学専攻 ¹ 、 理学系研究科・物理学専攻 ² 、宇宙航空研究開発機構 ³ 、低温センター ⁴)	
共同利用研究室 研究実績報告	
○ 酸化亜鉛二次元電子系における偶数分母分数量子ホール効果の観測	46
川崎研究室 (工学系研究科・物理工学専攻)	
○ 放線菌二次代謝に関わるグローバル転写因子の結晶構造解析	50
食品生物構造学研究室 (農学生命科学研究科・応用生命化学専攻)	
○ シアノ架橋型金属集積体およびロジウム置換イプシロン型酸化鉄の磁気物性と機能性	54
大越研究室 (理学系研究科・化学専攻)	
○ N 型強磁性半導体 (In, Fe)As 量子井戸構造における電気的な磁性制御	58
田中・大矢研究室 (工学系研究科・電気系工学専攻)	

○ SQUID 検出器を用いた MRI の研究	62
関野研究室（工学系研究科・電気系工学専攻）	
○ スピネル型クラスターガラスの電気磁気特性制御	66
田畑研究室（工学系研究科・電気系工学専攻）	
○ 超伝導転移端センサを用いた革新的硬 X 線 γ 線分光	70
高橋研究室（工学研究科・原子力国際専攻）	
共同利用研究発表論文リスト	74

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告	80
藤井 武則（低温センター・研究開発部門）	
共同利用部門 業務報告	85
戸田 亮（低温センター・共同利用部門）	
液化供給部門 業務報告	87
阿部 美玲（低温センター・液化供給部門）	

その他の活動報告

研究交流会	92
安全講習会	99
オープンキャンパス	100
職員研修	101
1. 2013 年度 第一回冷凍部会公開例会 報告	
2. 床上操作式クレーン運転技能講習 受講報告	
3. 高圧ガス保安係員講習 受講報告	
4. 高圧ガス保安教育（従事者対象）報告	
5. 平成 25 年度 核融合科学研究所 技術研究会 参加報告	

技術ノート

○ 回収ガスの純度とヘリウム液化機・内部精製器の設定	108
戸田 亮 ¹ 、加茂 由貴 ² 、阿部 美玲 ² （低温センター・共同利用部門 ¹ 、液化供給部門 ² ）	
○ 理学系サブセンター自動監視設備の設置	112
志村 芽衣 ¹ 、戸田 亮 ² 、寺岡 総一郎 ¹ 、八幡 和志 ³ （低温センター・液化供給部門 ¹ 、共同利用部門 ² 、理学部技術部 機器実習・分析系 物理学専攻配置 ³ ）	

○ 本郷キャンパスにおけるヘリウムガス回収率向上の試み.....	117
寺岡 総一郎 ¹ 、志村 芽衣 ¹ 、戸田 亮 ² 、加茂 由貴 ¹ 、板垣 信則 ¹ 、阿部 美玲 ¹ （低温センター・液化供給部門 ¹ 、共同利用部門 ² ）	
○ ジュールトムソン効果の演示実験.....	123
藤井 武則（低温センター・研究開発部門）	
各種委員会・センター教職員名簿.....	128
お知らせ.....	130
編集後記.....	131
島野 亮（低温センター教授）	

研究ノート

NMR による、光合成明反応膜蛋白質とプラストシアニンの電子輸送機構の解明

薬学系研究科・薬科学専攻 生命物理化学教室
上田 卓見、嶋田 一夫

可溶性蛋白質であるプラストシアニンが行う、シトクロム *b₆f* と光化学系 I という二つの膜蛋白質複合体との間の電子の往復輸送は、光合成明反応の一部を形成する。プラストシアニンとシトクロム *b₆f* および光化学系 I は、電子移動が迅速に進行する複合体を形成した上で、複合体の形成と解離を迅速に繰り返すことにより、光エネルギーを効率良く利用することを可能とする。しかし、巨大かつ短寿命の蛋白質複合体の構造を解析する適切な手法がなかったため、これらの蛋白質が迅速な結合と解離を達成するメカニズムは不明であった。本研究では、当研究室で開発した転移交差飽和法を用いて、界面活性剤中とチラコイド膜ベシクル中の両条件における、プラストシアニンと光化学系 I およびシトクロム *b₆f* の複合体の構造解析を行った。その結果、プラストシアニンの疎水性領域は光化学系 I およびシトクロム *b₆f* と近接する一方、酸性領域は安定な塩橋を形成しないことが明らかとなった。したがって、プラストシアニンの酸性領域が、弱い静電相互作用により光化学系 I やシトクロム *b₆f* の近傍におけるプラストシアニンの局所濃度を高めた上で、主に疎水性領域を介した相互作用により複合体が形成されることが示された。このような結合様式は、複合体の迅速な解離を達成する上で重要なのではないかと考えた。

1. 光合成明反応

光合成明反応は、光エネルギーを利用して、ATP の生成に必要なプロトン濃度勾配の形成および NADP の還元を行う反応であり、生命にとって必須である。植物において、この光合成明反応を司るのは、図 1 に示した、光化学系 II、シトクロム *b₆f*、光化学系 I という、葉緑体のチラコイド膜に存在する三つの膜蛋白質複合体、およびプラストシアニン、フェレドキシン、フェレドキシン—NADPH 還元酵素という可溶性タンパク質である。光化学系 II は、電子を水分子から引き抜き、チラコイド膜中のプラストキノンを介して、シトクロム *b₆f* に渡す。その後電子は、プラストシアニン、光化学系 I、フェレドキシン、フェレドキシン—NADPH 還元酵素の順に受け渡され、最終的に NADP が還元される。以上の一連の電子移動反応は、光化学系 I および光化学系 II が吸収した光

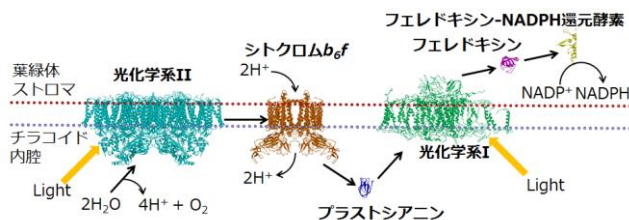


図 1. 光合成明反応の模式図。

により駆動する。また、上記の電子移動反応に伴い、ストロマからチラコイド内腔へのプロトンの能動輸送が行われる。光化学系 II、シトクロム *b₆f* および光化学系 I の中には、反応中心として機能する様々な色素が存在しており、電子はその間を連続的に移動する。そのため、光合成明反応は、約 20 段階からなる、多段階の電子移動反応である [1]。

光合成明反応膜蛋白質が吸収した光エネルギーは、弱光条件下では 27 %程度の効率で化学エネルギーに変換されることが知られている [2]。光合成

明反応の反応段階の多さを考えると、この数字を達成するためには、一つ一つの電子移動反応が高い効率で進行することが必要である。

これまでに、図1に示すように、各光合成明反応蛋白質の立体構造が解かれている。これらの構造と、各反応中心に特徴的な吸光や蛍光を利用した分光学的解析と、構造に基づく理論的な解析の組み合わせにより、反応メカニズムの解明が進んでいる。その詳細は他の総説[3-5]に譲るが、各膜蛋白質複合体の中では、反応中心として機能する色素群が、効率良く電子移動できるように適切に配置されている。また、光化学系II、光化学系I、およびそれらに結合する膜蛋白質である光収穫複合体は、光アンテナとして機能する色素群を持っている。これらのアンテナ色素は、捕集したエネルギーを効率良く反応中心に受け渡せるように配置されている。

2. プラストシアニンの電子輸送

プラストシアニンは、シトクロム *b6f* と光化学系 I という二つの膜蛋白質複合体の間で電子を往復輸送する。プラストシアニンの持つ銅イオンは、シトクロム *b6f* のシトクロム *f* サブユニットに結合するヘムから電子を受け取り、光化学系 I の PsaA、PsaB サブユニットに結合する P700 と呼ばれるクロロフィルに電子を渡す。プラストシアニンは、(i) シトクロム *b6f* との結合、(ii) 電子の受け取り、(iii) シトクロム *b6f* からの解離、(iv) 光化学系 I への結合、(v) 光励起した光化学系 I への電子の受け渡し、(vi) 光化学系 I からの解離という一連の段階を迅速に繰り返す。プラストシアニンは、シトクロム *b6f* や光化学系 I と、反応中心同士が近接した複合体を形成し、 10^{-4} 秒以内の短時間で複体内電子移動を完了する[6]。加えて、これらの複合体の形成および解離は非常に迅速であり、その結合速度定数および解離速度定数は、それぞれ $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 10^3 s^{-1} 程度である[6]。このような迅速な複合体の形成と解離により、上述の

ような高いエネルギー利用効率が可能となっている。

真核生物由来のプラストシアニンでは、変異体解析により、銅イオンを取り囲む疎水性に富む領域と、それに隣接する酸性残基に富む領域が、シトクロム *b6f* および光化学系 I との電子輸送に重要であることが報告されていた[6]。加えて、シトクロム *b6f* および光化学系 I においても、反応中心を取り囲む疎水性に富む領域と、それに隣接する塩基性残基に富む領域が、プラストシアニンとの電子輸送に重要であることが報告されていた[7]。しかし、これらの残基がどのようにして迅速な結合と解離を達成しているかは不明であった。これを解明する上では、光化学系 I およびシトク

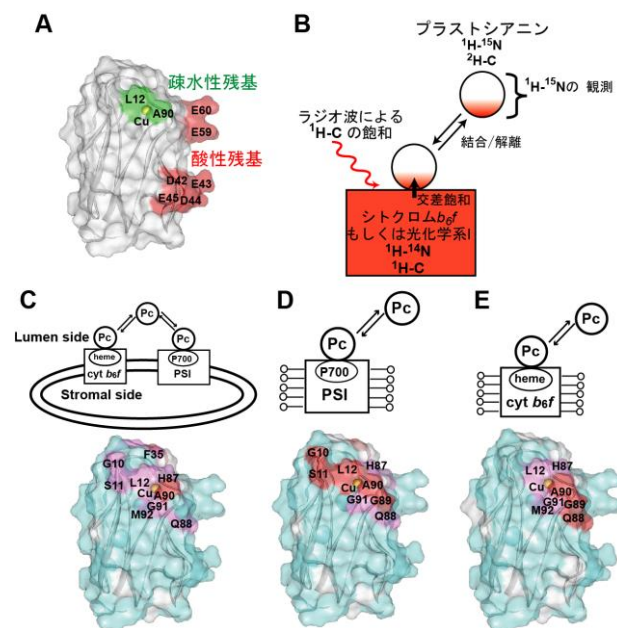


図2 転移交差飽和法による、プラストシアニンの光化学系 I およびシトクロム *b6f* に対する結合界面の決定。

A. 変異体解析により、電子輸送に重要であることが提唱されていた、プラストシアニン上の残基。B. 本研究における転移交差飽和法の模式図。C-E. 転移交差飽和法により決定した、(C) チラコイド膜ベシクル、(D) 界面活性剤中の光化学系 I、(E) 界面活性剤中のシトクロム *b6f* との結合界面。

ロム *b6f* とプラストシアニンの複合体の構造解析が必要である。しかし、巨大かつ短寿命の巨大複合体を解析する適切な手法がない、という点が問題であった。我々の研究室では、分子量が 10 万を超えるような巨大かつ不均一な複合体の結合界面の同定を可能とする、転移交差飽和法を開発した [8-9]。そこで我々は、転移交差飽和法を使って、ホウレンソウ由来プラストシアニン上の光化学系 I およびシトクロム *b6f* との結合界面を決定することで、各残基の電子輸送における役割を解明した [10]。

3. 転移交差飽和法による、光化学系 I およびシトクロム *b6f* とプラストシアニンの効率的な電子輸送機構の解明

本研究における転移交差飽和法の模式図を図 2B に示す。非標識の光化学系 I やシトクロム *b6f* に対して、過剰量の均一 ^2H , ^{15}N 標識したプラストシアニンを添加した試料を作成する。ラジオ波照射により光化学系 I やシトクロム *b6f* の脂肪族プロトンを選択的に飽和すると、プロトン密度の高い分子全体に伝わる。さらに、したがって、ラジオ波照射に伴いシグナル強度が減少した残基が、光化学系 I やシトクロム *b6f* に近接すると決定することができる。本手法では、複合体のシグナルを直接観測する必要はないので、巨大かつ不均一な分子にも適用できる。

植物の光合成明反応膜蛋白質では、試料調製法が高度に発達しており、例えば光化学系 I では、表 I に示したように、多様な試料調製法が確立している。これは、光合成明反応膜蛋白質がチラコイド膜中に多量に存在しており、遺伝子工学的手法が発達する以前より、生体から試料を直接得る

	処理の概略	単離	サブユニット数	備考	文献
葉緑体	破碎→遠心分離	×			
チラコイド膜	破碎→浸透圧処理→遠心分離	×			
ベシクル	超音波処理(もしくはフレンチプレス)	×		水性二層分配により、順向きと逆向きを分離可能。本研究で使用。	Andersson B., (1986) <i>Methods Enzymol.</i> 118 , 325-338
可溶化 (i)	n-tridecyl- β -D-maltoside	○	備考を参照	シトクロム <i>b6f</i> , 光収複合体, フェレドキシン-NADPH還元酵素, PGRL1 の複合体。	Iwai et al., (2010) <i>Nature</i> 464 , 1210-1214
可溶化 (ii)	n-dodecyl- β -D-maltoside	○	19 (PsaA-P, Lhca1-6)	結晶構造あり。本研究で使用。	Amunts A. et al., (2005) <i>Photochem. Photobiol. Sci.</i> 4 , 1011-1015
可溶化 (iii)	Triton X-100	○	5 (PsaA-E)		Hiyama T. (2004) <i>Methods Mol. Biol.</i> 274 , 11-17
可溶化 (iv)	Triton X-100, NaI処理	○	2 (PsaA, B)		Hiyama T. (2004) <i>Methods Mol. Biol.</i> 274 , 49-51

表 1. 光化学系 I の試料調製法。

ことが可能であったことに起因する。我々は、界面活性剤で可溶化すると、単離精製が可能である反面、サブユニットが脱離してしまう可能性があることを考えて、シトクロム *b6f* と光化学系 I を両方含むチラコイド膜ベシクルと、界面活性剤で可溶化し単離した光化学系 I およびシトクロム *b6f* の両方を転移交差飽和実験に用いることとした。また、各分子の反応中心について、電子移動に伴う吸光度の変化を利用した分光学的アッセイ法が報告されている点も特徴的である [6]。そのため、これらの手法を利用して試料の定量や電子輸送活性の確認を行った上で、転移交差飽和実験を行った。

その結果、いずれの実験においても、図 2 C-E に示すように、プラストシアニンの疎水性領域にのみ、ラジオ波照射に伴う強度減少が観測された。一方、光化学系 I やシトクロム *b6f* のプラストシアニン結合部位が内側を向いたベシクルや、界面活性剤などの添加物のみを添加した条件での転移交差飽和実験では、有意な強度減少が観測されなかったことから、観測された強度減少は、光化学系 I やシトクロム *b6f* との相互作用に由来することが示された。

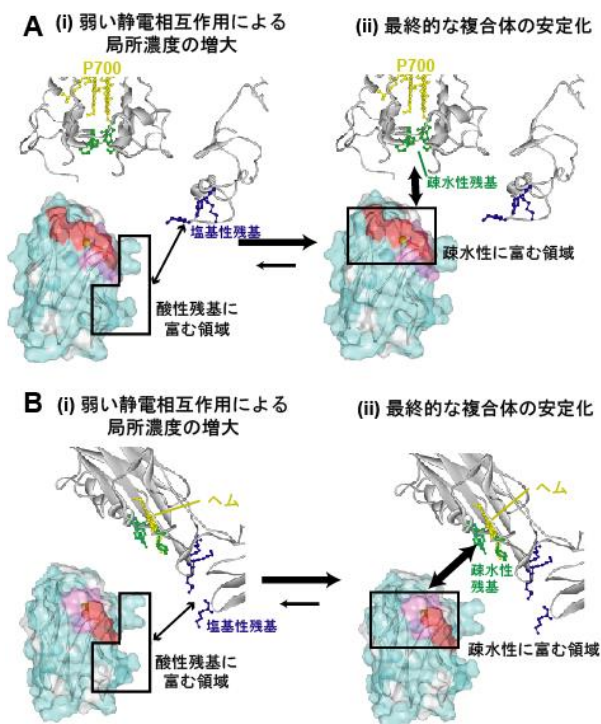


図 3. 本研究で明らかになった、プラストシアニンの (A) 光化学系 I および (B) シトクロム *b6f* との結合様式。

プラストシアニンは、光化学系 I やシトクロム *b6f* と過渡的複合体を形成することが示唆されている [6]。しかし、その存在比は、最終的に形成される複合体の 25% 未満であると考えられている。転移交差飽和法では、そのようなマイナーな状態は平均化されて観測されないと考えられるので、本研究で観測しているのは、最終的に形成される複合体である。したがって、交差飽和実験の結果は、最終的に形成される複合体において、プラストシアニンの疎水性領域は光化学系 I やシトクロム *b6f* と近接するのに対し、負電荷に富む領域は近接しないことを示している。

一方、プラストシアニンの負電荷に富む領域に変異を入れると、電子輸送活性が低下することは広く知られている。したがって、これらの酸性残基は、図 3 のように、弱い静電相互作用により、光化学系 I やシトクロム *b6f* の近傍におけるプラストシアニンの局所濃度を高めているのではないかと考えた。

プラストシアニンと光化学系 I の相互作用では、複合体が迅速に解離することが全体的な電子の流れの上で重要であることが、*in vivo* 変異体解析により示されている [7]。本研究で明らかになった、最終的な複合体において、安定な塩橋を形成しない、という結合様式は、この複合体の迅速な解離を達成する上で重要なのではないかと考えた。

シダ植物由来プラストシアニンの、シトクロム *f* に対する電子輸送活性は、ホウレンソウ由来のプラストシアニンとほぼ同等である一方、両者では酸性残基に富む領域の分布が大きく異なることが知られている [11]。本研究で提唱する結合様式では、プラストシアニンの酸性残基とシトクロム *f* の塩基性残基は必ずしも最近接する必要はないので、この事実とも対応している。

4. 光合成明反応研究の展望

光合成明反応の電子伝達経路には、図 1 に示したものに加えて、フェレドキシンの電子がプラストキノンに移ることにより、反応全体としては酸化還元が起こらず、プロトン濃度勾配のみが形成されるような、循環電子伝達と呼ばれる経路も存在することが知られている [12]。循環電子伝達は、酸化や乾燥ストレスに対する適応の上で重要であると考えられている。循環電子伝達において、フェレドキシンからプラストキノンに電子が移動するメカニズムは長らく不明であったが、最近、遺伝学的なアプローチにより、膜蛋白質複合体である NAD(P)H 脱水素酵素や、低分子量膜蛋白質である PGR5 および PGR5L1 等が循環電子伝達に関与することが示された [12-14]。また、高等植物において、NAD(P)H 脱水素酵素やシトクロム *b6f* に、フェレドキシン結合部位が存在することが示唆されており、これらが循環電子伝達におけるフェレドキシン受容体であることが提唱されている [15-16]。さらに最近、光化学系 I、シトクロム *b6f*、光収穫複合体、フェレドキシン-NADPH 還元酵素、PGR5L1 で構成される巨大な膜蛋白質複合体が単

離され、この複合体の中で循環電子伝達が進行し得ることが示された[17]。また、*in vivo*におけるNAD(P)H脱水素酵素を介した循環電子伝達では、NAD(P)H脱水素酵素と光化学系Iが、光収穫複合体を介して巨大膜蛋白質複合体を形成する必要があることが示された[18]。このように、循環電子伝達においては、膜蛋白質同士の複合体形成が重要な役割を担っていると考えられている。

また、光収穫複合体LHCIIは、通常は光化学系IIに結合するが、強光下では結合の相手を光化学系Iに変えることにより、過剰な酸素の発生を抑えることが報告されている[19]。

以上のような、膜蛋白質同士の相互作用による光合成明反応の制御機構を解明するためには、(i)生理的条件における複合体の状態を解析する方法の開発、(ii)膜蛋白質複合体を単離する方法の開発、(iii)膜蛋白質複合体の構造や機能を解析する方法の開発が必要である。特に、循環電子伝達の解析においては、本研究で用いた転移交差飽和法を利用して、フェレドキシンと膜蛋白質複合体との結合様式を解明することにより、フェレドキシンから膜蛋白質への電子移動機構の手掛かりが得られることが期待される。

光合成明反応膜蛋白質だけでなく、その他多くの膜蛋白質も、脂質ラフト構造の形成やオリゴマー化により活性が制御されていると考えられている[20]。光合成明反応膜蛋白質は、生体内に豊富に含まれる上に光で反応を制御することが可能である。したがって、光合成明反応膜蛋白質は、膜蛋白質複合体の解析手法を開発する上での良い解析対象となることも期待される。

5. 低温センターとの関連

本研究のNMR測定では、当研究室のAvance 800 (Bruker社、磁場強度18.7 T)を用いた。膜蛋白質のような、濃度や安定性の低い試料のNMR解析では、高感度、高分解能のNMRスペクトルの取得を可能とする、本装置のような高磁場の

NMR装置が必要不可欠である。一方、本装置では、5週間毎に250 Lの液体ヘリウムを充填することが必要であり、年間4,000 L近い多量の液体ヘリウムを使用する。したがって、今回紹介したような研究では、大量の液体ヘリウムを安定かつ安価に供給することを可能とする低温センターが、必要不可欠である。

参考文献

- [1] P. Fromme, "Photosynthetic Protein Complexes", Wiley-Blackwell (2008)
- [2] テイツ・ザイガー "植物生理学", 培風館 (2004)
- [3] 沈 建仁 生物物理 **52**(3), 140-143 (2012)
- [4] 栗栖源嗣蛋白質核酸酵素 **49**, 1265-1273 (2004)
- [5] N. Nelson, Biochim. Biophys. Acta **1807**, 857-863 (2011)
- [6] A. B. Hope, Biochim. Biophys. Acta **1456**, 5-26 (2000)
- [7] A. Busch and M. Hippler, Biochim. Biophys. Acta **1807**, 864-877 (2011)
- [8] T. Nakanishi, M. Miyazawa, M. Sakakura, H. Terasawa, H. Takahashi, and I. Shimada, J. Mol. Biol. **318**, 245-249 (2002)
- [9] T. Ueda, K. Takeuchi, N. Nishida, P. Stampoulis, Y. Kofuku, M. Osawa, and I. Shimada. Q. Rev. Biophys. **47**, 143-187 (2014)
- [10] T. Ueda, N. Nomoto, M. Koga, H. Ogasa, Y. Ogawa, M. Matsumoto, P. Stampoulis, K. Sode, H. Terasawa, and I. Shimada, Plant Cell **24**, 4173-4186 (2012)
- [11] K. Sato, T. Kohzuma, and C. Dennison, J. Am. Chem. Soc. **126**, 3028-3029 (2004)
- [12] Shikanai T. Annu. Rev. Plant. Biol. **58**, 199-217 (2007)
- [13] Y. Munekage, M. Hojo, J. Meurer, T. Endo,

M. Tasaka, and T. Shikanai, *Cell* **110**, 361-371 (2002)

14) G. Dalcorso, P. Pesaresi, S. Masiero, E. Aseeva, D. Schunemann, G. Finazzi, P. Joliot, R. Barbato, and D. Leister, *Cell* **132**, 273-285 (2008)

15) H. Zhang, J. P. Whitelegge, and W. A. Cramer, *J. Biol. Chem.* **276**, 38159-38165 (2001)

16) H. Yamamoto, L. W. Peng, Y. Fukao, and T. Shikanai, *Plant Cell* **23**, 1480-1493 (2011)

17) M. Iwai, K. Takizawa, R. Tokutsu, A. Okamuro, Y. Takahashi, and J. Minagawa, *Nature* **464**, 1210-1213 (2010)

18) L. Peng and T. Shikanai, *Plant Cell Physiol.* **155**, 1629-1639 (2011)

19) M. Iwai, M. Yokono, N. Inada, and J. Minagawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**,

2337-2342 (2010)

20) P. S. Kabouridis, and E. C. Jury, *FEBS Letters* **582**, 3711-3718 (2008)

著者紹介



氏名 上田 卓見

専門分野 構造生物学

東京大学助教（大学院薬学系研究科）。薬博。



氏名 嶋田 一夫

専門分野 構造生物学

東京大学教授（大学院薬学系研究科）。理博。

NMR を用いた海洋天然物の構造解析

農学生命科学研究科・水圏生物科学専攻 水圏天然物化学研究室

人羅 勇気、高田 健太郎、松永 茂樹

カイメンをはじめとする海洋無脊椎動物や海洋微生物は、多様な生物活性を示す化合物（海洋天然物）を含有あるいは生産するため、有用な生理活性物質の探索源と考えられている。当研究室では、日本近海で採取された海洋生物を原材料とし、抗腫瘍性物質の発見を目指して探索研究をおこなっている。海洋天然物には複雑な化学構造を有するものが多いが、その構造決定は核磁気共鳴（NMR）スペクトルの解析を中心に進められる。最近、沖縄県宮古島近海の深海で採取された *Petrosia* 属のカイメンから、がん細胞に対して細胞毒性を示す一連のアセチレン化合物を単離した。本稿では、NMR および質量分析を用いたそれらの化合物の構造解析について紹介する。

1. はじめに

カイメン、ホヤ、サンゴなどの海洋無脊椎動物は、細胞毒性や抗菌活性など、様々な生物活性を示す化合物（海洋天然物）を含有している。海洋天然物には、土壌微生物や陸上植物由来の化合物と本質的に異なる化学構造をもつ例がよくある。したがって、既存の化合物とは異なる作用機序や特異な生物活性を示す化合物が含まれることが期待され、創薬資源あるいは研究用ツールとして重要視されている。このような背景から、世界中の海に広く分布する海洋生物を材料として、それらに含まれる海洋天然物の探索研究が盛んにおこなわれてきた[1]。現在までに、20,000 種類におよぶ新規化合物が海洋生物から発見されているが、その中には、クロイソカイメンから発見されたハリコンドリル B や群体ボヤ由来のエクテナサイジン 743 のように、抗がん剤あるいはその母核となった例もある。当研究室でも、日本近海で無脊椎動物を採取し、生物活性スクリーニングをおこなっている。

2. 深海性 *Petrosia* 属カイメン由来の細胞毒性物質の単離

当研究室が所蔵する海洋生物由来のエキスライブラリを用いて、ヒト子宮頸がん細胞（HeLa 細

胞）に対する細胞毒性スクリーニングをおこなったところ、沖縄県宮古島近海の深海域（水深 415 m）で採取された *Petrosia* 属のカイメン（図 1）の抽出物が顕著な細胞毒性を示したため、活性物質の探索をおこなった。カイメンを粉碎後抽出し、得られた抽出物を溶媒分画に付し、各種オープンカラムクロマトグラフィーを経て、活性画分を得た。活性画分を逆相 HPLC によって精製し、12 種類の細胞毒性物質を単離した。



図 1. *Petrosia* 属カイメンの写真
宮古曾根水深 415 m の海底にて撮影

3. 細胞毒性物質の構造解析

単離したそれぞれの化合物について、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、COSY、HSQC、HMBC スペクトルを

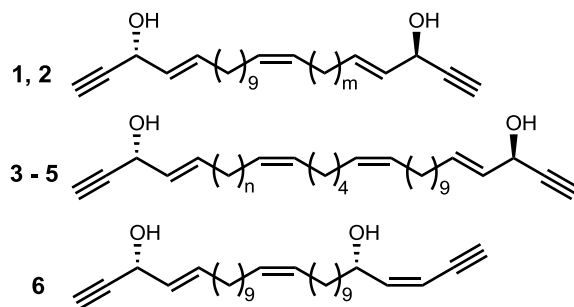
測定し、構造解析をおこなった。得られた化合物は、いずれも、三重結合、2級アルコール、および、二重結合が連なるカイメン由来のアセチレン化合物に特徴的な末端構造を有していた。また、両末端に位置するこれらの部分構造が、長鎖脂肪鎖によって連結されていることも示された。NMR スペクトルの詳細な解析により、これらの化合物の半数は、長鎖脂肪鎖中に二重結合を一つあるいは二つ有していて、残りの化合物は、二重結合がない代わりに分岐メチル基を一つ有していた。

NMR スペクトルでは、長鎖脂肪鎖中の多数のメチレン基に由来するシグナルが重なっているため、脂肪鎖中の二重結合ならびに分岐メチル基の位置は決定できなかった。

脂肪鎖中の二重結合の位置は FAB MSMS により決定することとした。FAB MS では、マトリックス中の試料に Xe などの中性原子を衝突させてイオン化させた後にイオンを検出する。FAB MSMS では、このイオンに He を衝突させて共有結合を開裂させ、その結果生じる多数の断片化されたフラグメントを検出する。正イオンモードでは正に荷電したプロダクトイオンだけが検出される。プロダクトイオンの出現パターンを解析することにより、化学構造中の置換基の位置を決定できる。脂肪鎖中に二重結合が存在する場合、FAB MSMS において、二重結合の隣の炭素（アリル位の炭素）とその先の炭素の間の結合が切れやすいため、54 u のギャップが観測される。この 54 u の開裂イオンのギャップを基に、今回得られた化合物の構造を解析し、全ての化合物の二重結合の位置を決定できた。また、両端に存在する水酸基と結合した不斉炭素の絶対配置は、キラル補助剤の(+)-および(-)-

α -methoxy- α -(trifluoromethyl)phenylacetic acid (MTPA)を利用する改良 Mosher 法を適用し決定した[2]。改良 Mosher 法とは、MTPA の両エナンチオマーを用いて水酸基のエステル化を行い、MTPA 中の芳香環に起因する異方性効果のエナン

チオマー間の差違を ^1H NMR スペクトルで観測して、2級アルコールの絶対配置を決定するという手法である。改良 Mosher 法を適用した結果、両端の不斉炭素の絶対配置はいずれも *R* であると決定された。このようにして、脂肪鎖中に二重結合を有する 6 種類のアセチレン化合物について、その化学構造を決定し、(-)-duryne および (-)-duryneB-F と命名した (図 2) [3]。



(-)-Duryne (1): $m=9$, (-)-Duryne B (2): $m=11$
 (-)-Duryne C (3): $n=5$, (-)-Duryne D (4): $n=7$
 (-)-Duryne E (5): $n=9$, (-)-Duryne F (6)

図 2. (-)-Duryne 類の化学構造

ついで、脂肪鎖中に分岐メチルを有するアセチレン化合物の、分岐メチル基の結合位置を解析した。なお、これらの化合物を miyakosyne A-F と命名した。Miyakosyne 類の FABMS 測定に際して、イオン強度を強くするために、マトリックス中に LiCl を加えると、末端に存在する 2 つの水酸基のいずれかにリチウムイオン (Li^+) が付加した形で帯電したリチウムイオン付加分子が検出される。Miyakosyne 類は、左右どちらの水酸基も同等の確率で帯電するため、FAB MSMS ではそれぞれのイオンに由来するプロダクトイオンが生じる。したがって、測定データは、両端のいずれかが帯電した 2 つのプレカーサーイオンに由来する、異なる位置がプロトン化されたプロダクトイオンの総和となる。鎖状分子の片側にだけプロトンが付加するならば、脂肪鎖中に分岐メチルが存在する時は、メチル分岐点と隣の炭素の間での開裂が起こるため、メチル分岐点を挟んで 28 u のギャップが観測される。しかしながら、miyakosyne 類の

MSMS データでは、二種類のプレカーサーイオンに由来する開裂パターンの総和として観測されるため、28 u のギャップは観測されず、プロダクトイオンの値の分布から分岐点の位置を決めることはできなかつた (図 3)。

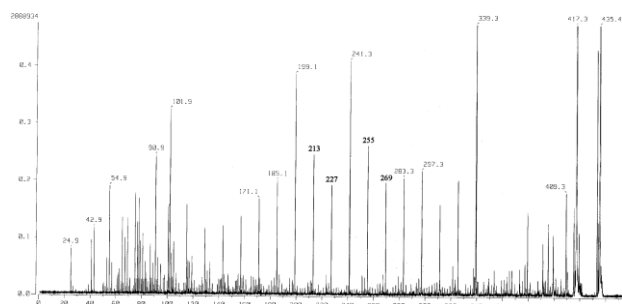


図 3. Miyakosyne A の FAB MSMS

表 1. イオン強度シミュレーション

<i>m/z</i>	157	171	185	199	213	227	241	255	269	283
C-11 (a)	+++	+	+++	++	++	++	++	+++	+	+++
C-12 (b)	++	+++	+	+++	++	++	+++	+	+++	++
C-13 (c)	++	++	+++	+	+++	+++	+	+++	++	++
C-14 (d)	++	++	++	+++	++	++	+++	++	++	++

分岐メチルが 11 位(a)、12 位(b)、13 位(c)、14 位(d)に存在すると仮定した場合のイオン強度シミュレーションの結果

そこで、メチル分岐点の両側での開裂イオンの強度が、より遠方のメチレン炭素間と比べ 2 倍程度強いという、分岐脂肪酸において報告されている現象を適用して、プロダクトイオンのイオン強度を予測することとした。Miyakosyne A では、NMR スペクトルの詳細な解析から、分岐メチル基は C11 位と C14 位の間に位置することが確認された。そこで、分岐点をこれらの 4 箇所はどこかにあると仮定し、それぞれの場合のプロダクトイオンの強度を予測した (表 1)。その結果、分岐メチルが 14 位に存在すると仮定した場合の結果だけが、実測データとよく一致したため、分岐メチルは 14 位の炭素に結合していると結論づけた。両端に存在する不斉炭素に関しては、(-)-duryne 類

と同様に、改良 Mosher 法を用いて絶対配置をいずれも *R* であると決定した[4]。なお、この分析結果は、工学系研究科の藤田教授の研究室が開発した結晶スポンジ法を用いた miyakosyne 類の X 線結晶構造解析の結果からも支持された[5]。

4. Miyakosyne A の遠隔位不斉炭素の絶対配置の決定

Miyakosyne A のメチル分岐点の不斉炭素は孤立していて、左右の不斉炭素からメチレン炭素 1 つ分だけ異なる遠隔位にある。一般に、遠隔位の不斉炭素のキラリティーを識別することは非常に困難である。Miyakosyne A のメチル分岐点の絶対配置の検討を始めるに当たり、まず、14 位のキラリティーがクロマトグラフィーによって識別可能であるかの確認をした。すなわち、miyakosyne A の 2 つの水酸基を DDQ 酸化によりケトンへと変換した後に、NaBH₄ で還元し 3 位と 26 位の絶対配置が互いに異なる 4 種の異性体の混合体を調製した。この混合物について、キラルカラムをはじめとする種々のカラムを用いた HPLC 分析ならびに GC 分析に供したが、異性体を分離することは不可能であった。そこで、大類教授らが開発した遠隔位不斉認識試薬 (赤坂・大類試薬) を用いたキラル分析をおこなうこととした (図 4)。

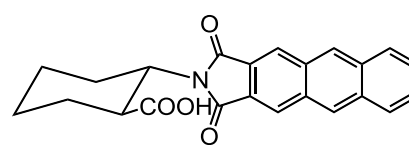


図 4. 赤坂・大類試薬の化学構造

先行研究により、赤坂・大類試薬は、1 級アルコールの α 炭素から 9 番目までの炭素上に分岐メチルが位置する場合は、異性体間で ¹H NMR のケミカルシフト値が異なるが、10 番目以遠のメチル基の絶対配置を識別することはできない、ということが報告されていた[6]。そこで、miyakosyne A をオゾン酸化によって 10-methyl-1,20-icosanediol へと変換した。セレンキシドを用いた一級水酸基の脱水反応をおこなっ

た後、再びオゾン酸化に供することで9位に分岐メチルを有する 9-methyl-1,18-octadecanediol を調製した。他方、立体配置既知の *S* および *R* の citronellal から、9-methyl-1,18-octadecanediol の両鏡像体を合成した。天然物由来および化学合成により調製したジオールについて、赤坂・大類試薬を用いた誘導体化を行い、ジエステル体を調製した。合成標品のジエステル体の ^1H NMR スペクトルは、分岐メチルを除いて非常に一致を示した。分岐メチル基のシグナルは、*S* 体が *R* 体と比べて 0.002 ppm 高磁場側に現れていた。天然物由来のジエステル体の ^1H NMR は *R* 体のシグナルと化学シフト値が一致したため、14 位の不斉炭素の絶対配置は *R* であると結論した (図 5, 6) [7]。

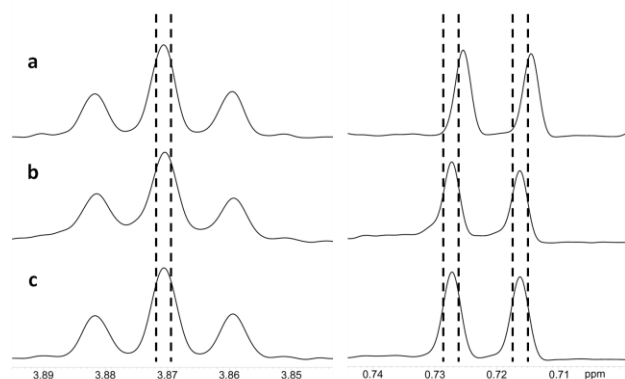


図 5. 大類ジエステル体の水酸基と結合しているメチレンプロトン(左)および、分岐メチル(右)の ^1H NMR スペクトル **a**: *S*ジエステル体、**b**: *R*ジエステル体、**c**: 天然物由来ジエステル体

この実験により、分岐点の絶対配置に加え、14 位が分岐点であるという FAB MSMS のプロダクトイオンの強度比から導かれた予想が正しいことが確認された。なお、ほぼ同時期に森東京大学名誉教授による miyakosyne A の 8 種類の異性体の全合成ならびに赤坂・大類試薬を用いた分析によっても、miyakosyne A の 14 位不斉炭素の絶対配置は *R* 型のものが主成分であることが示された。ただし、HPLC による分析は検出感度および分解能が ^1H NMR スペクトルより優れているため、天然物中には *S* 体もわずかに含まれることが示され

た[8]。

5. 結語

本研究において深海性のカイメン *Petrosia* sp. から新規アセチレン化合物を単離し、NMR スペクトルおよび FAB MSMS データの解析により、その化学構造を決定した。また、化学分解反応生成物とその合成標品について、赤坂・大類試薬による誘導体の NMR データの比較を行い、遠隔位メチル基の絶対配置を決定した。

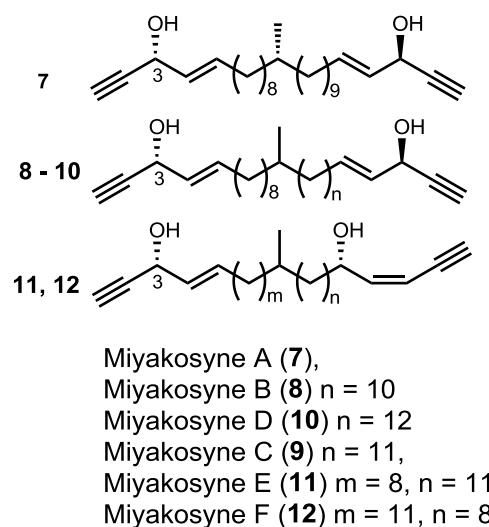


図 6. Miyakosyne 類の化学構造

本研究で用いた NMR 装置は、維持管理のために大量の寒剤が必須である。低温センターからは、液体ヘリウムを安定供給していただいている。

参考文献

- [1] T. F. Molinski, D.S. Dalisay, S. L. Lievens, and J. P. Saludes, *Nat. Rev. Drug. Discov.* **8** 69 (2009)
- [2] I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, and H. Kakisawa *J. Am. Chem. Soc.* **113** 4092 (1991).
- [3] Y. Hitora, K. Takada, S. Okada, and S. Matsunaga, *J. Nat. Prod.* **74** 1262 (2011).
- [4] Y. Hitora, K. Takada, and S. Matsunaga, *Tetrahedron* **67** 4530 (2011).
- [5] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K.

Rissanen, and M. Fujita, *Nature* **495** 4530 (2013).

[6] K. Imaizumi, H. Terasima, K. Akasaka, and H. Ohrui, *Anal. Sci.* **19** 1243 (2003).

[7] Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, *Tetrahedron* **52** 11070 (2013).

[8] K. Mori, K. Akasaka, and S. Matsunaga, *Tetrahedron* **70** 392 (2014).

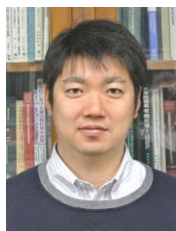
著者紹介



人羅 勇気

専門分野：海洋天然物化学

海洋天然物の機能に関する研究を進めたいと考えています。



高田 健太郎

専門分野：海洋天然物化学

海洋天然物の生産者の同定を試みています。



松永 茂樹

専門分野：海洋天然物化学

「海からの薬」の実現に向けて励みます。

表面状態超伝導

理学系研究科・物理学専攻 長谷川研究室

長谷川 修司

半導体結晶表面上に 1, 2 原子層の金属原子が吸着すると、基板の原子も巻き込んで再配列が起こって原子が規則正しく並んで「表面超構造」ができ、表面だけに局在する 2 次元的な電子バンド（表面状態）を形成する。最近、それが超伝導に転移することが発見された。1, 2 原子層という極限的な薄さの 2 次元電子系であり、また結晶表面では空間反転対称性が破れた状態なので、特異な超伝導特性が期待されている。本研究では、当研究室で新しく開発された「磁場印加型超高真空サブケルビン・マイクロ 4 端子プローブ装置」で表面状態超伝導の磁気輸送特性を測定した。

1. はじめに

Si(111) 結晶表面上に 1 原子層程度の金属原子が吸着して形成される表面超構造は、それが作る表面電子状態が究極の薄さの 2 次元電子系であるために従来から盛んに研究されてきた。さらに、これらの電子系は空間反転対称性の破れた系であり、そのためスピン分裂した表面状態ができることが明らかになり（ラシュバ効果）、さらに注目を集めている。最近、In または Pb が Si(111) 表面上で作る表面状態に超伝導転移が見られることが報告され[1]、単原子層レベルの究極に薄い超伝導、あるいは空間反転対称性の破れた超伝導として興味もたれている。論文[1]では走査トンネル分光（STS）による超伝導ギャップの観測であったが、論文[2]では、Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In 表面において超伝導電流の観測もなされ、STM 探針近傍だけではなく表面全体にわたってコヒーレントな超伝導状態が実現していることも明らかになった。ラシュバ・スピン分裂した電子系でクーパー対を作った場合、パリティが破れているため、シングレット状態とトリプレット状態の混合状態となり、特異な物性を示すことが期待されている。

そこで本研究では、我々が開発した超高真空極低温強磁場下でのマイクロ 4 端子法による「その場」表面電気伝導測定を可能にする「サブケルビ

ン・マイクロ 4 端子プローブ装置」を用い[3]、Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In に加えて Si(111)-Striped InCommensurate(SIC)-Pb 表面においても電気伝導測定を行った。その結果、SIC-Pb においても $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In の場合[2]と同様に、STS 測定から決定される $T_c=1.83$ K[1]より低い、 $T_c=1.10$ K で超伝導転移が観測された。また、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In と合わせて、様々な条件で作成した表面において、面抵抗値の温度依存性や印加磁場依存性を調べ、臨界磁場やコヒーレンス長などの超伝導パラメータを決定した[4]。

2. 実験装置

当研究室では、超高真空中で表面超構造を保ちながら *in situ* でその電気抵抗を測定する「マイクロ 4 端子プローブ装置」を開発してきた[5]。その装置では、図 1 に示すような端子間隔が $10\mu\text{m}$ 程度の 4 端子プローブを、ピエゾ駆動で試料表面にソフトに接触させて 4 端子電気伝導測定が可能となっている。

さらに、図 2 に示す装置によって、超高真空中で 0.8 K まで端子と試料を冷却でき、試料表面に垂直方向の磁場を 7 T まで印加できる装置も建設し[3]、今回の表面状態超伝導の研究を行った。そ

の装置の冷却系の模式図を図3に示す。

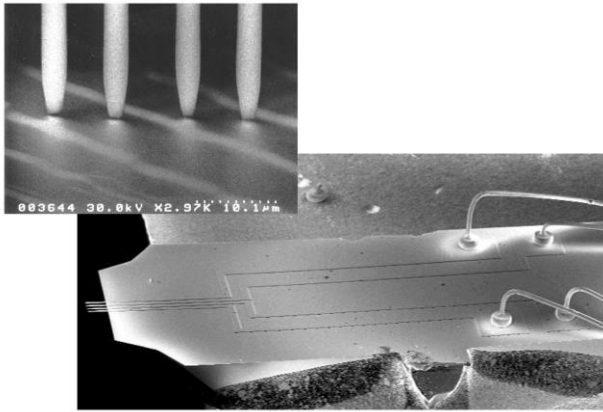


図1. マイクロ4端子プローブのSEM像[5].

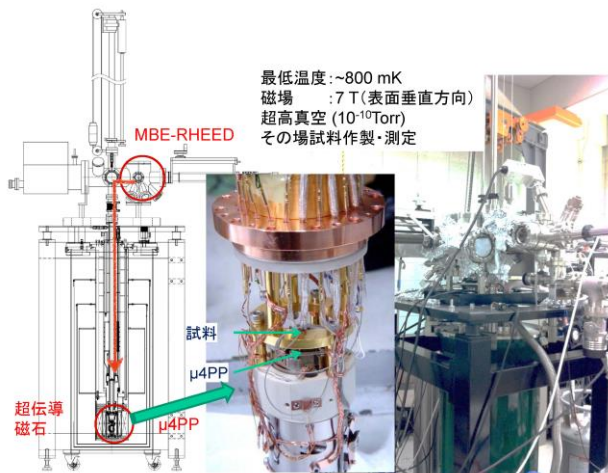


図2. 磁場印加型超高真空サブケルビン・マイクロ4端子プローブ装置[3].

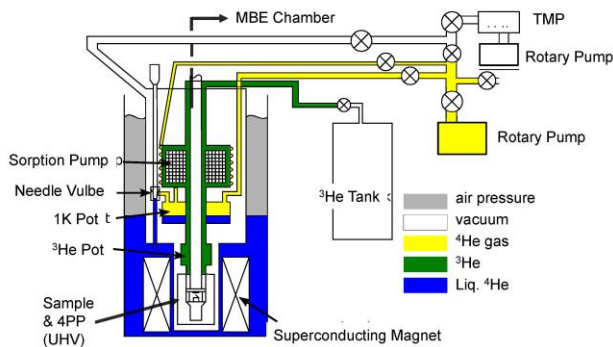


図3. 磁場印加型超高真空サブケルビン・マイクロ4端子プローブ装置の冷却系の模式図[3]. 現在は³Heの代わりに⁴Heのみで実験を行っている。

3. インジウム吸着 Si(111)表面

1原子層程度のインジウム (In) を Si(111)結晶表面に吸着させると吸着量に依存してさまざまな周期の表面超構造が形成される[6]. 図4に示すように、1/3原子層 (monolayer, ML) の場合には、

Si(111)面の格子定数を基準にして $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期でIn原子が並び、1 MLの吸着量では 4×1 周期、2 MLでは、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 周期の表面超構造が形成されることが知られている。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造では、In原子が離れているので絶縁的な表面電子状態をとり、 4×1 構造では、In原子が特定の方向に4列で並んでストライプ構造を作るので、その原子列方向にだけ金属的な擬1次元金属電子状態をとる。 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造は、等方的な2次元金属状態を取ることが知られている[6].

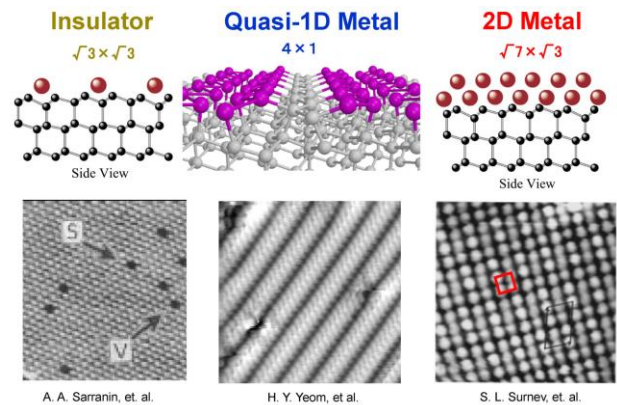


図4. Si(111)結晶表面上にInが、それぞれ1/3原子層[7]、1原子層[8]、2原子層[9]吸着したときに形成される3種類の表面超構造である $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 4×1 、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ の原子配列模式図とSTM像。

これらの表面構造の電気抵抗をマイクロ4端子プローブで測定した結果が図5である[10]. まず、構造の違いによって、室温での面抵抗が数桁にわたって異なっている。図1に示したプローブで、表面に極めて敏感に測定していることが分かる。さらに興味深いのは、電気抵抗の温度依存性である。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (と $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) 構造では、冷却にともなって抵抗が短調に増加しており、確かに絶縁体 (あるいは半導体) 的な性質を示している。 4×1 構造では、擬1次元金属系に特有なパイエルズ不安定性による金属絶縁体転移が150 K近傍で起こって[8]、それより低温で抵抗が急増している。 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造のみ、冷却にともなって抵抗が減少して金属的な性質を示している。光電子分光法で解明されていたそれぞれの表面電子状態の性質に

従って電気抵抗の違いが見られた。

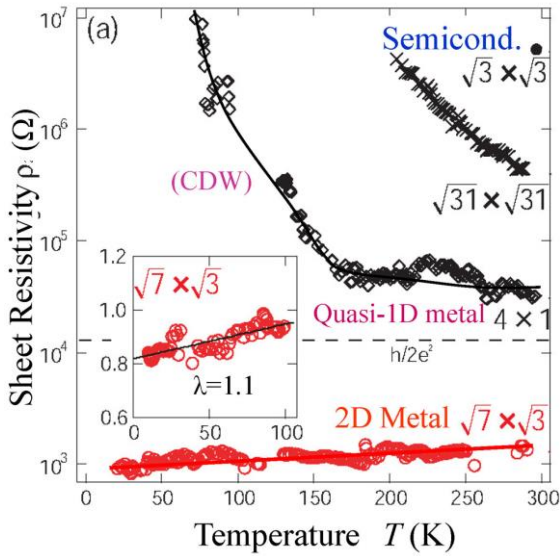


図 5. インジウム吸着 Si(111)表面超構造の面抵抗率の温度依存性[10].

$\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 表面超構造を図 2 の装置を使ってさらに低温まで冷却して面抵抗を測定した結果が図 6 である。2.8 K 付近で抵抗が消失して超伝導になっている。バルク超伝導体で見られるシャープな超伝導転移と異なり、超伝導転移温度よりはるかに高い温度領域で抵抗の減少が顕著に見られた。これは低次元系に特有な大きな超伝導ゆらぎに起因している。Aslamazov-Larkin および Maki-Thompson の補正を考慮して求めた転移温度は 2.77 K であり、先行研究[2]の結果を再現した。しかし、STS での超伝導ギャップ形成開始温度

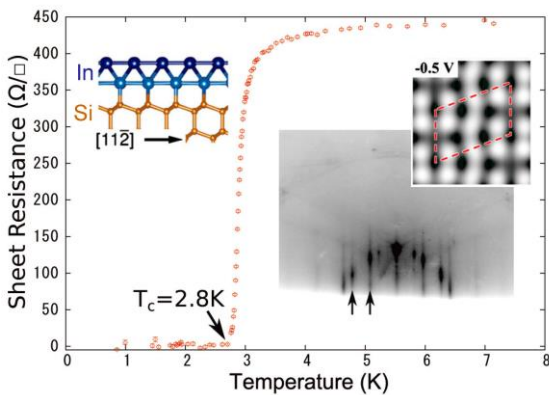


図 6. Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ (rect)-In 表面超構造 (挿入図: RHEED パターン) の面抵抗率の極低温での温度依存性[4]. 挿入図 (構造モデルの断面図と STM シミュレーション像) は文献 Ref [11].

(3.18 K) より低い。STS では局所的な超伝導ギャップ形成を検出するが、伝導測定では長距離にわたるコヒーレントな超伝導状態の形成が必要なので、転移温度がやや低温になると考えられる。

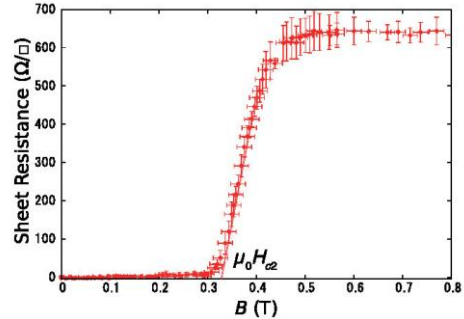


図 7. Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ (rect)-In 表面超構造の $T=0.8$ K での面抵抗率の垂直印加磁場依存性[4].

図 7 は、最低温度 0.8 K に維持したまま表面に垂直に磁場を印加したときの面抵抗の変化である。0.3 T 程度の磁場で超伝導が破れることがわかる。これが上部臨界磁場 H_{c2} に相当し、この値の温度依存性から Ginzburg-Landau (GL) コヒーレンス長 ξ_{GL} が求められ、 $\xi_{GL}=25 \pm 7$ nm を得た。一方、角度分解光電子分光法と STS によるバンドパラメータから求めた Pippard のコヒーレンス長は 610 nm とはるかに長い。これはキャリアの平均自由行程が短く、 ξ_{GL} 程度になっていることを意味している。これは構造的な欠陥のためだけでなく、2次元系に由来する大きなゆらぎのためにコヒーレンス長が非常に短くなっていると考えられる。

4. 鉛吸着 Si(111) 表面

図 8 の相図に示すように、1 原子層前後の Pb を Si(111) 表面に吸着させたときにもやはり様々な周期を持つ表面超構造が形成されることが知られている[12]。このうち HIC 相と SIC 相が STS によって超伝導ギャップが開くことが報告された[1]。図 9 が、われわれの装置で測定した面抵抗の温度変化であり、1.1 K 付近で超伝導転移を起こしていることが確認された。しかし、この臨界温度は STS で決められた臨界温度(1.83 K)より低く、

In の場合と同様に、局所的な超伝導ギャップ形成と長距離にわたるコヒーレントな超伝導状態の形成には温度差が生じることが原因と考えられる。

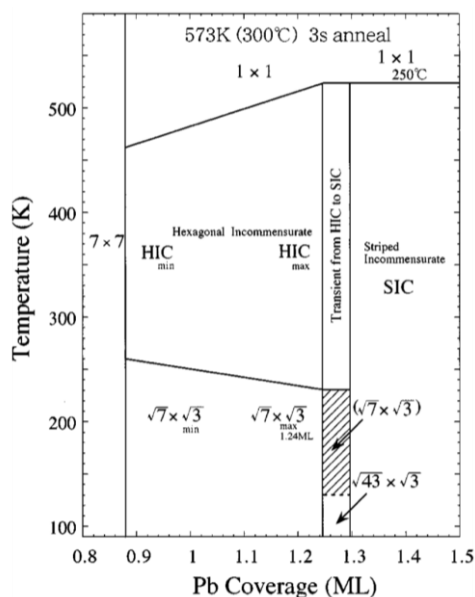


図 8. 鉛吸着 Si(111) 表面の温度-吸着量相図[12]。HIC; hexagonal incommensurate 相、SIC; striped incommensurate 相。

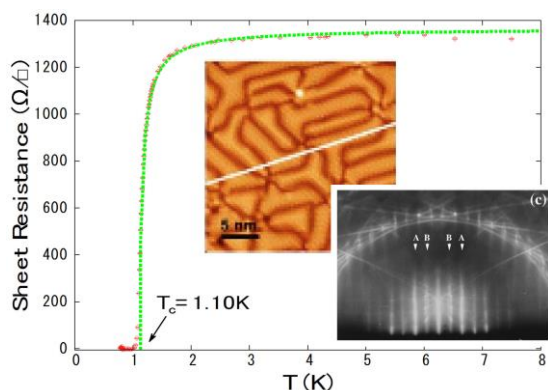


図 9. Si(111)-SIC-Pb 表面超構造の面抵抗率の極低温での温度依存性[4]。挿入図は、この表面の STM 像[1]と RHEED パターン[12]。

In の場合と同様に垂直磁場を印加して臨界磁場を測定し、コヒーレンス長を求めた。この系においても超伝導コヒーレンス長はバンド構造から見積もられる値ではなく、キャリアの平均自由行程によって制限された dirty な超伝導であることが明らかになった。これはドメイン境界などの構造欠陥だけでなく、2次元性に由来する大きなゆらぎが起因していると考えられる。

5. 今後の展望

ここまでの研究では、空間反転対称性の破れた超伝導状態の証拠をつかむことはできていない。そのためには、表面に平行方向に磁場を印加する必要があるが、現在の装置では不可能なので、将来の課題である。また、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In 表面構造では、磁性不純物による表面状態での近藤効果が電気抵抗の特微的な変化として検出されているが[13]、磁性不純物の超伝導に及ぼす影響など興味深いテーマとなろう。また、最近盛んに研究されているトポジカル絶縁体の表面状態での超低温電子輸送特性も研究中であり、運動量・スピンの結合したヘリカル表面状態の超伝導などに研究を挙げたいと考えている。

参考文献

- [1] T. Zhang *et al.*, Nat. Phys. **6**, 104 (2010).
- [2] T. Uchihashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 207001 (2011).
- [3] M. Yamada, *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **10**, 400 (2012).
- [4] M. Yamada, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 237001 ('13).
- [5] T. Tanikawa, *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **1**, 50 ('03).
- [6] S. Hasegawa, *et al.*, Prog. Surf. Sci. **60**, 89 (1999).
- [7] A. A. Saranin, *et al.*, Surf. Sci. **388**, 299 (1997).
- [8] H. W. Yeom, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999).
- [9] J. Kraft, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997).
- [10] S. Yamazaki, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 116802 ('11).
- [11] J. W. Park, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 166102 ('12).
- [12] K. Horikoshi, *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 13287 ('99).
- [13] K. Takase, Doctor Thesis (東京大学, 2009).

著者紹介



氏名 長谷川 修司

専門分野 表面物理学。現在は、結晶表面でのスピン流の研究を進める。趣味はさまざまな学外活動。

GaAs 系横型二重量子ドットにおける 単一光子円偏光から単一電子スピンへの角運動量転写の実証

工学系研究科・物理工学専攻 樽茶研究室
藤田 高史、大岩 顕、樽茶 清悟

広域的量子通信を実現するために、光子の量子状態を転写・保持できる固体中の量子メモリや媒体となるデバイスが探求されてきた。近年、その候補として半導体量子ドット中の電子スピンが注目を集めており、量子中継器の開発に向けた研究が各国で進んでいる。集積化と多スピン操作の点で非常に有利である横型量子ドットは、一方で、光子から電子スピンへの情報転写が課題となっている。ここでは、以前に確立された単一光子検出技術を拡張し、単一円偏光から単一電子スピンへ角運動量が転写されることを実証した研究を紹介する。

1. はじめに

量子情報の分野において、低温下で安定する固体中の量子二準位系を基に、1量子ビット操作[1]や2量子ビットゲート操作[2]などの量子計算に重要な研究が活発に行われてきた。一方で量子光学の分野では、光子を使って量子テレポーテーション[3]や長距離量子情報伝送[4]の研究が行われてきた。今後、量子通信の長距離化や分散処理型量子計算を構築するには、光子の量子状態を固体量子系に受け渡す量子インターフェースが不可欠である。

半導体量子ドット中の単一電子スピンは固体の代表的な量子ビットとして、単一電子スピンの検出[5]や先述のゲート操作が実現されている。また GaAs など閃亜鉛鉱型の半導体は光の偏光と電子スピンを結ぶ材料として有望である。これら量子インターフェースに適切な特徴を備えている GaAs 系横型量子ドットにおいて、正確な光子-電子スピン変換を検証することがきわめて重要である。

他にも、InAs 系自己形成型量子ドットや、ダイヤモンド中の窒素空乏中心が量子インターフェースの候補として挙げられている。これらの系は量子情報転写を既に実現しているが、その反面もつれ対を延ばすための量子ドットの拡張性に乏

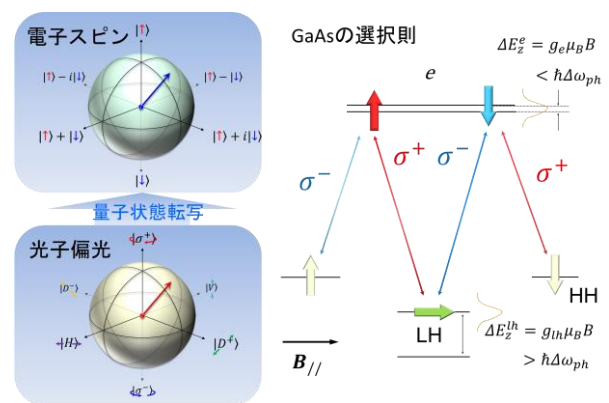


図1. 光学的選択側を応用した光子偏光から電子スピンへの量子状態転写。

しい。従って、拡張性・操作性に優れた横型量子ドットで光子偏光から電子スピンへの転写が実証されれば、これまで到達できなかった量子中継の応用へと研究領域が拡張されると期待できる[6]。

半導体を円偏光で励起するとき、光の持つ角運動量を含めて物理量が電子-正孔対に渡されることはよく知られており、Vrijen らはこれを応用し、半導体量子井戸構造において、光子の偏光状態から電子スピン状態への量子状態転写を実現する方法を提案した[7]。実際に、Kosaka らによって光子の集団から電子スピンの集団への量子状態転写

が実証された[8]。しかし、量子情報へ展開するためには、この転写を単一量子間で実現し、転写後の単一電子スピンを検出・蓄積・操作することへとつなげる必要がある。以上を背景とし、これまで樽茶研では単一ヘテロ接合基板に形成した量子ドットにおいて単一光子検出を行い、そのスピンの検出の実現を示唆するデータを得てきた[9]。しかし、安定で正確な光励起電子スピンの検出は示されてはいなかった。

ここでは単一円偏光から単一電子スピンへの角運動量転写を実証するために、量子状態転写を実現しうる二重ヘテロ接合量子井戸基板を用意し、試料構造を二重量子ドットに拡張した試料で安定した単一光子検出とスピン測定を行った研究を紹介する。

2. g -因子制御量子井戸基板の評価

提唱されている量子状態転写の手法は、任意のスピン状態を励起するために電子スピン分離を小さくすることを要求している。実際に、集団量子間の転写実験では電子 g -因子を小さく制御した基板を使っており、外部磁場下で軽い正孔(LH)スピンを分離しつつ、電子スピンの重ね合わせ状態が励起されている。

有効な g -因子の制御方法として、二重ヘテロ接合構造でできた量子井戸の厚みを薄くし、障壁層の g -因子に近づける方法がある。AlGaAs / GaAs / AlGaAs 系量子井戸では、負の g -因子を持つ GaAs 層と正の g -因子を持つ障壁層との間の値をとるので、 $g = 0$ を実現することも可能である[10]。ところが、面内閉じ込めを考慮すると g -因子がさらに変調される可能性がある。横型量子ドットにおいてこれら g -因子の変調について議論された例はなく、ほとんど二次元に分布する電子スピンに関しての知見しかない。従って、2次元系と比較し実際に量子ドットでの g -因子を確かめことが重要である。

異なる井戸厚の基板を用意し、電氣的に電子

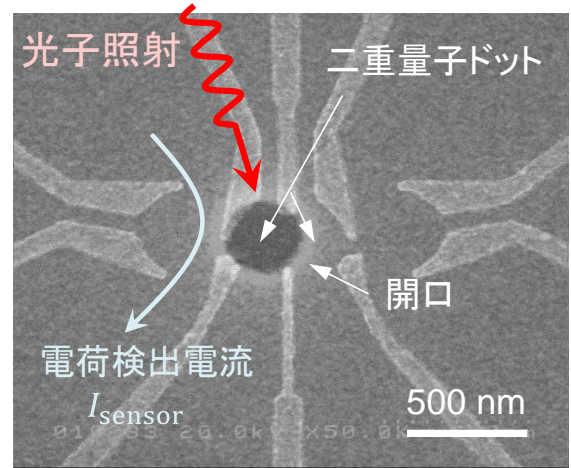


図2. 二重量子ドットを形成する微細金属電極と遮光電極を重ねた SEM 写真。

スピンの g -因子を見積もるため、以下の2通りの実験を行った。1) 二次元電子系に対して抵抗検出型電子スピン共鳴を測った。観測される共鳴ピークは、面直磁場下の電子スピン分離エネルギーが印加マイクロ波のエネルギーと一致する点で観測される。2) 単一量子ドットの電子スピンに対しては、スピン反転を伴うコトンネリングや近藤共鳴の分離を観測した。こちらの現象は、磁場の方位によらず、電子スピン分離が印加ドットバイアスに一致した時に顕著に現れる。

それぞれ、測定した共鳴エネルギーを各印加磁場に対して描画することで、その傾きを得て g -因子が見積もられる。

結果として、文献値に沿った二次元電子系の g -因子を得るとともに、ドット内 g -因子も 10 % 以内で整合するという知見が得られた。以下に紹介する実験では、面直磁場 g -因子が最も小さい $|g_{\perp}| = 0.12$ を示した井戸幅 7.3 nm の基板を採用した。

3. 光励起電子スピン検出の準備

我々はこれまで、単一量子間量子状態転写に向けて単一・二重量子ドットの二種類で単一光子検出と、スピン検出を示唆する結果を得ている。ただし、いずれも単一ヘテロ接合の基板を用いている。Al_xGa_{1-x}As 境界層が片側にしかないため、伝

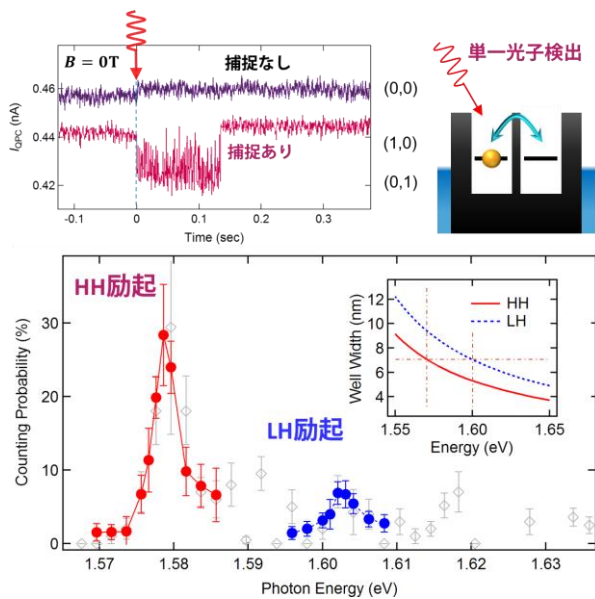


図3. 単一光子検出と吸収効率の波長依存性。

導帯の電子には量子井戸として振る舞うポテンシャルも、価電子帯の重い正孔(HH)と LHには閉じ込め効果はなく縮退している。円偏光励起による電子スピン生成を正確に行うためにも、二重ヘテロ接合量子井戸構造を用いて HH と LH を分離することが重要である。

ここでは、前節で用意した量子井戸基板上に、図2のような二重量子ドット構造を作成し、安定した光励起スピン測定に向けた非破壊単一光子検出と、分離した正孔励起準位について述べる。続いてこの条件下で利用可能なスピン測定手法について述べる。

1) 非破壊単一光子検出

光励起スピン状態を測定するためには、観測結果を統計的に扱う必要があるのだが、この多数回測定を可能にするため、測定の安定性及び識別性が重要となる。加えて、励起電子の捕捉を検出してから任意に操作を施すためにも、検出は電子が外へ抜ける前に行う必要がある。これらを解決する方法として、量子ドットから励起電子が抜けられない条件での非破壊な単一光子検出が不可欠である。

非破壊検出を実現するために我々は、二重量子ドットを用い、励起電子を逃がさずにドット間で

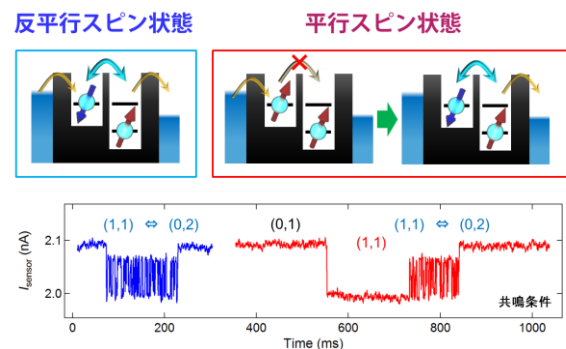


図4. スピン状態を特定するためのスピン閉塞の実時間検出。

トンネルする信号を観測する。

試料は希釈冷凍機内で測られ、室温光学系から照射、低温部のレンズで集光したパルスレーザーを単一ショットで照射する。単一光子検出時には、量子井戸で励起された電子-正孔対のうち電子のみが量子ドットに捕捉される。もう片方の正孔は、負電圧を印加した電極方向へ取り除かれる。

パルス照射時の電子数分布を実時間で測定するためにデジタイザで測定した電荷検出電流 I_{sensor} を図3(左上)に示す。下方の描画は、時刻0から一定の時間、捕捉した励起電子が二重ドットの中で複数回ドット間トンネルしている様子が観測されており、非破壊単一光子検出の成功を示している。この安定した信号を用いて測定した単一光子検出の波長依存性を示したのが図3(下)である。吸収効率にピークが現れることから、ドットの形成後も HH と LH の分離を観測できることが示された。

2) スピン閉塞を用いた実時間スピン測定

後に詳述するスピン閉塞を用いた電子スピン測定は、量子情報分野の進展に大きく貢献した手法であり、スピン状態操作の検証や量子もつれの形成に組み込まれる操作として利用されてきた。パウリの排他律を応用したこの効果は、単一及び二電子スピン状態の測定に使える正確な測定手法とされている。単一ショットで測定を行う手法も確

立されており [11]、これを非破壊単一光子検出と組み合わせることを考える。励起電子スピンの測定にも応用すること考える。しかし、そのような実時間測定と組み合わせたスピン閉塞の測定例がないため、まず測定の妥当性を議論する必要がある。また、閉塞されたスピンのトンネル時間を解析していく中で興味深いスピン依存トンネルの物理を見出すことができる。

二重量子ドットのスピン閉塞は、通常 2 電子状態の (1, 1)-(0, 2) 電子状態間のトンネルを用いる。(1, 1)-(0, 2) 間の準位が交差するとき、ゼロ磁場では常にドット間でトンネルする様子を見ることができるが、外部磁場を印加することでスピン状態が分離し、特に測定時の 2 電子がスピン三重項状態の場合にドット間トンネルが抑制されてスピン閉塞が観測される。非破壊単一光子検出の測定条件と合わせるため、このスピン閉塞が起こる条件下において、(1, 1)-(0, 2) 状態を共鳴条件に揃え、さらにドット間のトンネル障壁を厚く調整し、ドット間トンネルの実時間測定を試みた。

図 4 にこの結果を示しており、反平行スピン状態を示す連続的共鳴トンネル領域と、平行スピン状態を示す (1, 1) 電荷状態での閉塞領域が現れた。そしてそれぞれの領域間を遷移する様子も見られた。より詳細に背景に潜むスピン状態を確定するため、(1, 1) から (0, 2) へ遷移する時間、つまり (1, 1) 状態の滞在時間を測った。トンネル時間の磁場依存性から核スピン磁場の特徴的な影響が見いだされ、その磁場に対する振る舞いを解析することで、スピンの区別は一重項・三重項ではなく、平行・反平行で区別できることが分かった。

このようなスピン平行スピン状態の区別を利用して、半導体中のスピンの性質を議論するうえで重要なスピン軌道相互作用の影響を見ることがもできる。詳細はこちらでは省くが、印加磁場が大きい領域では、白色雑音によるスピン軌道相互作用を介してスピン閉塞が破られるということを解明した。そして、得られた物理変数から、今後ス

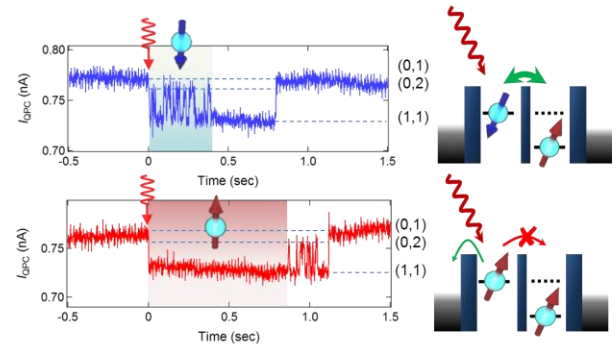


図 5. 光励起電子スピン測定。

ピン検出精度を向上するためにドット配向もしくはドット間距離を調整すると良いことが分かった。

以上、非破壊単一光子検出とそれに組み合わせることの可能な条件での実時間スピン閉塞の観測実験を紹介した。それぞれ横型量子ドット特有の制御性を活かして、二重量子ドットの準位とトンネル条件を調整し実現した成果である。これらの技術は更なる応用が見込まれており、ここでは二つを組み合わせた単一光励起電子スピンの検出を最後に紹介する。

4. 単一量子間角運動量転写の実証

ここまでで、量子井戸に形成した二重量子ドットを用いて、安定的な非破壊単一光子検出と、実時間スピン測定が可能であることを示してきた。これにより、これまで測定が困難であった照射偏光に応じて検出される単一電子スピンの測定が可能になる。ここでは、量子ドットに捕捉される上下電子スピンの、照射する光の左右円偏光に応じての検出でき、単一量子間で角運動量転写が実証できることについて述べる。

まず、光励起電子スピン測定の準備について説明する。スピン閉塞は 2 電子スピン間の相関しか測定しないため、光で励起したスピンの上下を判定するために、定まった単一電子スピンをドットの片側に用意する必要がある。そのため光パルス照射直前は、(0, 1) 状態に準備し、基底スピンに初期化するため磁場を可能な限り高くする。そして非破壊検出のために励起準位の (1, 1)、(0, 2)

状態を共鳴条件に調整する。

この条件で実際に光パルスを照射し、光励起電子スピンを観測したときの典型的な信号を図5に示す。どちらも光照射直後に電荷捕捉時の電流減少が見られ、何度かのドット間トンネルを経た後ドット外へ抜けている。下向き電子スピスが捕捉されたときは直後に共鳴トンネルが現れている。一方で、上向き電子スピスが捕捉されたときは(1, 1)に閉塞される信号が見られ、これら上下の光励起電子スピン状態が区別できることが分かる。

その後、照射偏光に対する捕捉電子スピンの統計をとるために、繰り返し光パルス照射をHH励起で行った。HH励起では、照射円偏光と生成される電子-正孔スピンとの間に予想される関係は、右/左円偏光(+1/-1)照射から下/上電子スピン(-1/2/+1/2)と同時に正孔スピン(+3/2/-3/2)の生成である。照射円偏光は室温光学系の波長板を回転して調整された。補足として、共鳴条件が光照射や電荷分布の突然の変化などでずれる場合があるが、それは測定時の共鳴トンネルの有無を見ることで測定可能領域にいるか否かが判断できる。このように、条件を確認しつつ繰り返し測定を行うことができる意味でも、非破壊検出は有効である。

左右円偏光とその間の楕円偏光照射に対して検出されるスピンの統計をとり、さらに印加磁場方向を逆転させた場合も合わせて測定し、信頼性を高めることで、最終的にHH励起に対応した光励起電子スピスが捕捉されることを確認した。以上の実験により、照射円偏光の角運動量が、単一光励起電子スピンへと正しく転写され、量子ドットでそのスピスが検出可能であることが実証された。

5. おわりに

ここでは、電子 g -因子の制御された二重ヘテロ接合量子井戸基板上に形成した横型二重量子ドットを用い、非破壊的に単一光励起電子を観測し、共鳴条件に置いたスピン閉塞の実時間測定と組み

合わせることで光励起電子スピンの測定を実現、最終的に単一量子間で光子円偏光から電子スピンへの角運動量転写を初めて示した実験を解説した。これは、量子ドットを利用した光子-電子スピン間量子情報変換に向け、電荷に続いてスピンの検出を実現した飛躍的な進歩であり、より高度な光励起スピン操作を可能にするための基盤技術ともなる成果である。今後、量子状態転写の実現に向けて、高度で正確な測定を要することが課題となるであろう。スピン検出と転写の精度の両面を改善する最適な量子井戸条件を見直すことが必要である。また低い光子検出効率は量子インタフェースとしても問題であるため、光共振器や微細集光素子を組み合わせた構造の開発が必要である。

さらに我々は、スピンの位相情報を検出するための高周波スピン操作実験へと拡張した測定を行っている。そして、最近もつれ光子対を照射する実験系の構築を進めており、量子中継に不可欠なもつれ状態保持の実現に向けて進展している。この研究が量子情報への応用に重要な役割を果たすだけでなく、量子光学と固体中の量子制御を組み合わせた分野の基礎となることを期待する。

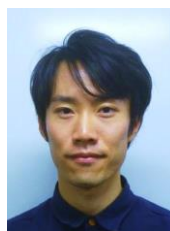
本研究は、低温センターより供給された寒剤を使用しており、この場を借りて深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] F. H. L. Koppens, C. Buizert, K.-J. Tielrooij, I. T. Vink, K. C. Nowack *et al.*, *Nature* **442** 766 (2006).
- [2] R. Brunner, Y.-S. Shin, T. Obata, M. Pioro-Ladrière, T. Kubo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107** 146801 (2011).
- [3] D. Bouwmeester, J.-W. Pan, K. Mattle, M. Eibl, H. Weinfurter *et al.*, *Nature* **390** 575 (1997).
- [4] C. Gobby, Z. L. Yuan and A. J. Shields *Appl. Phys. Lett.* **84** 3762 (2004).

- [5] J. M. Elzerman, R. Hanson, L. H. W. Van Beveren, B. Witkamp, L. M. K. Vandersypen *et al.*, *Nature* **430** 431 (2004).
- [6] H.-J. Briegel, W. Dür, J. I. Cirac and P. Zoller *Phys. Rev. Lett.* **81** 5932 (1998).
- [7] R. Vrijen and E. Yablonovitch *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **10** 569 (2001).
- [8] H. Kosaka, H. Shigyou, Y. Mitsumori, Y. Rikitake, H. Imamura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100** 096602 (2008).
- [9] A. Pioda, E. Totoki, H. Kiyama, T. Fujita, G. Allison *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106** 146804 (2011).
- [10] P. L. Jeune, D. Robart, X. Marie, T. Amand, M. Brousseau *et al.*, *Semiconductor Science and Technology* **12** 380 (1997).
- [11] C. Barthel, D. J. Reilly, C. M. Marcus, M. P. Hanson and A. C. Gossard *Phys. Rev. Lett.* **103** 160503 (2009).

著者紹介



氏名：藤田 高史

専門分野：半導体量子ドット

東京大学工学系研究科 特任研究員



氏名：大岩 顕

専門分野：半導体量子ドット・光物性・
ナノワイヤー

東京大学工学系研究科 講師

(現) 大阪大学産業科学研究所 教授



氏名：梅茶 清悟

専門分野：半導体物性、量子情報物理
東京大学工学系研究科 教授

(兼) 理化学研究所創発物性科学研究
センター グループディレクター

鉄系超伝導体の磁場中マイクロ波表面インピーダンス測定

総合文化研究科・広域科学専攻 前田研究室
岡田 達典、今井 良宗、前田 京剛

我々は新奇な超伝導ギャップ構造を持つ鉄系超伝導体に着目し、ゼロ磁場/磁場中でのマイクロ波表面インピーダンス測定を通じて鉄系超伝導体における磁束量子の性質を調べてきた。本稿では、我々が明らかにしてきた(1)磁束フロー抵抗とギャップ異方性との関係 (2)多バンド超伝導体の磁束量子に対する disorder の影響 (3)鉄系超伝導体の磁束量子コア内の電子状態について紹介する。

1. はじめに

1.1. 鉄系超伝導体

2008年にLaFeAs(O,F)の超伝導転移($T_c = 26$ K [1])が報告されて以降、鉄を含む超伝導体が国内外で精力的に研究されている。鉄系超伝導体は、Feの3d軌道由来の複数のバンドがFermi面を構成する多バンド物質である。また、超伝導相と磁気秩序相が共存(あるいは隣接)していることから、磁気揺らぎを媒介とした“s+波”と呼ばれる新奇な超伝導対称性が期待されている[2]。s+波対称性は、各Fermi面上の超伝導ギャップ Δ にはノード(ゼロ点 $\Delta=0$)は無いが、異なるFermi面間で超伝導秩序変数の符号が反転するというものである。実験面では、ギャップ構造を捉える様々な手法が試みられ、多種多様なギャップ構造が観測されている。これらは[3]に詳しくレビューされている。

上記のように、鉄系超伝導体は(i)多バンド性 (ii)ギャップ符号反転の可能性 (iii)多様なギャップ構造という新奇な特徴を持ち、諸々の物理量にもこれまでに無い振る舞いが期待される。我々は、これまであまり調べられていなかった、鉄系超伝導体の混合状態での物性に着目した。

1.2. 混合状態の物性: 磁束量子と磁束フロー抵抗

第2種超伝導体(鉄系や銅酸化物もこれに含まれる)では、超伝導体中に量子化された磁束(磁束量子 $\Phi_0 = \pi\hbar/e$)が侵入する(図1)。磁束量子の中心から

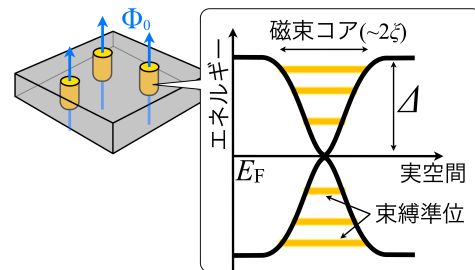


図1. 磁束量子と磁束コア内束縛準位の概要。

半径 ξ 程度の磁束コア領域では、局所的に超伝導が壊れて準粒子の低エネルギー励起が可能となる。特に、高温超伝導体の磁束コアは $\xi \sim$ 数 nm と狭小なため、量子効果による離散的な束縛準位(準位間隔 $\hbar\omega_0 \approx \Delta^2/E_F$ 、準位幅 \hbar/τ_{core})が形成される[4]。

混合状態の超伝導体に電流を印加し、磁束量子を駆動すると、磁束コア内で励起された準粒子によって有限のエネルギー散逸(磁束フロー抵抗 ρ_f)が生じる。 ρ_f は、磁束コア内束縛準位を用いて

$$\rho_f = \Phi_0 B / n\pi\hbar \langle \omega_0 \tau_{\text{core}} \rangle = \Phi_0 E_F B / n\pi\hbar \langle \Delta^2 \tau_{\text{core}} \rangle \quad (1)$$

と表せる。ただし、 n はキャリア密度、 $\langle \rangle$ はFermi面上での平均を表す。式(1)の分母に Δ が含まれていることから、磁束フロー抵抗の磁場依存性 $\rho_f(B)$ には、ギャップ構造が反映されると期待される。

ここで、鉄系物質以前の超伝導体において良く知られた $\rho_f(B)$ をまとめておく(図2)。従来超伝導体(等方的ギャップ)では、 $\rho_f/\rho_n \approx B/B_{c2}$ が観測さ

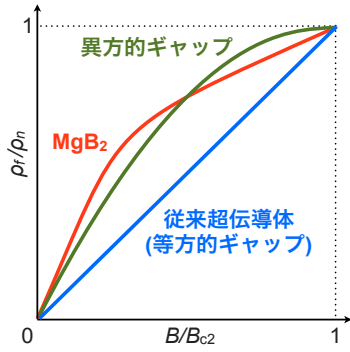


図 2. 鉄系以前の超伝導体における磁束フロー抵抗の磁場依存性の概要。縦軸は常伝導抵抗率 ρ_n 、横軸は上部臨界磁場 B_{c2} で規格化してある。

れている。これは単に、磁束コア内束縛準粒子の数が磁束量子の本数に比例して増加することに対応する[5,6]。一方、異方的ギャップを持つ超伝導体[7-9]や、2バンド超伝導体[10,11]の場合には1よりも大きな初期勾配 $\alpha = B_{c2}/\rho_n(d\rho_f/dB)|_{B=0}$ が観測され、理論的にも良く理解されている[12,13]。

では、(i)多バンド性 (ii)ギャップ符号反転の可能性 (iii)多様なギャップ構造 という新奇な特徴を持つ鉄系超伝導体の場合はどうであろうか？最近の理論研究では、磁束量子の解離現象[14]等の多バンド特有の現象も予言されているが、観測例はこれまでになく、多様なギャップ構造を持つ鉄系超伝導体において初めて観測されるかもしれない。このような観点から、本研究では鉄系超伝導体の磁場下での電磁場応答測定を通じて、鉄系超伝導体における磁束量子の性質の解明を試みた。

2. 実験方法

本研究では、マイクロ波表面インピーダンスを空洞共振器摂動法[15]にて測定した。表面インピーダンス $Z_s = R_s - iX_s$ は、複素電気伝導度と関連する物質固有の物理量である。この手法の詳細は割愛するが、空洞共振器の共振特性(共振周波数 $\omega/2\pi$ と Q 値)の、試料の有無による変化量から表面抵抗 R_s 及び表面リアクタンス X_s が求まる。一般に、高温超伝導体では磁束量子のピン止めが強いため、直流電流での磁束駆動には大電流を要する。

結果、非常に大きなジュール熱が生じてしまう。マイクロ波による小さな交流電流で磁束量子を揺らす本手法は、ジュール熱を殆ど生じずに磁束を駆動できる最良かつ唯一の手法である。

さて、十分低温では、磁束量子のクリープ現象や熱揺らぎの影響は無視できる。この時、磁束量子の運動により生じる表面インピーダンスは、

$$Z_s = R_s - iX_s = -i\mu_0\omega\lambda\sqrt{1+i\frac{\rho_f}{\mu_0\omega\lambda^2}\left(1-i\frac{\omega_{cr}}{\omega}\right)^{-1}} \quad (2)$$

として書くことができる[16]。ここで、 $\omega_{cr}/2\pi$ は磁束量子のリアクティブな応答($\omega < \omega_{cr}$)から散逸的な応答($\omega > \omega_{cr}$)へのクロスオーバーを特徴づける周波数である。また、ゼロ磁場下では磁束フロー抵抗は生じないため、 $X_s = \mu_0\omega\lambda$ となる。以上より、測定した Z_s に式(2)を用いることで、磁場侵入長 λ ・磁束フロー抵抗 ρ_f ・クロスオーバー周波数 $\omega_{cr}/2\pi$ が得られる。

本研究では、($\omega/2\pi, Q$) ~ (19 GHz, 60,000)、(44 GHz, 26,000)の2つの共振器(TE₀₁₁モード、無酸素銅製)を用いた。静磁場(0-8 T)及びマイクロ波による振動磁場は、いずれも試料の c 軸に平行に印加しており、磁束量子の面内運動を見ている。

鉄系超伝導体の普遍的な性質を探るべく、幾つかの物質(表 1)に対する系統的な測定を行なった。超伝導転移温度 T_c は、直流電気抵抗率・直流帯磁率・表面インピーダンスの温度依存性の onset で定めたもので、それぞれ良く一致する。

表 1. 測定した鉄系超伝導体(単結晶)の性質。

物質	略称	超伝導転移温度 T_c
LiFeAs	Li111	17 K
LiFeAs _{0.97} P _{0.03}	P-Li111	17.7 K
NaFe _{0.97} Co _{0.03} As	Co-Na111	21.8 K
SrFe ₂ (As _{0.7} P _{0.3}) ₂	P-Sr122	25 K
BaFe ₂ (As _{0.55} P _{0.45}) ₂	P-Ba122	22 K
FeSe _{0.37} Te _{0.63}	Fe(Se,Te)	14 K

3. 実験結果

本研究で得た物理量を表 2 にまとめた。鉄系超伝導体のもつ多バンド性を反映し、各物理量に多様な振る舞いが見られる。以下で簡単に説明する。

3.1. 磁場侵入長の温度依存性

ゼロ磁場下で測定した磁場侵入長は、物質によって全く異なる温度依存性を示す(図 3)。このようにバラエティに富んだ振る舞いは、殆どの物質で $\delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0) \propto T$ を示す銅酸化物超伝導体と対照的である。以下で具体的に見ていく。

Li111 及び P-Li111 の磁場侵入長は熱活性型の振る舞いをし、ギャップにノード(ゼロ点)が存在しないことを示している[21,22]。この結果は、適度な異方性を持つノードレスギャップが観測された角度分解光電子分光[23,24]などの結果と整合する。一方、Fe(Se,Te)と Co-Na111 では温度の二乗に比例した増大が観測された[26,28]。 T^2 での増大は、点状ノードの存在、あるいは対破壊によるギャップレス状態(超伝導秩序は有るが Fermi エネルギー上に有限の状態密度を持つ)の存在を意味する。これらの物質の 2 次元的な Fermi 面を考慮すると前者は考えにくいとため、これらの物質はギャップレス状態にあると考えられる。最後に、P-Ba122 及び P-Sr122 では、温度の 1.5-1.7 乗に比例する振る舞いが見られた[17,18]。2 よりも小さな冪での増大は、線状ノードの存在を意味する

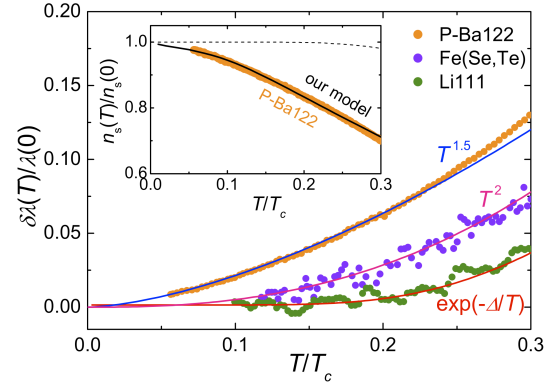


図 3. P-Ba122, Fe(Se,Te), Li111 の磁場侵入長の温度依存性。実線は冪乗あるいは熱活性型の温度依存性によるフィット曲線。挿入図は、P-Ba122 の超流体密度の温度依存性。(実線)2 バンドモデル(本文参照)による計算と(破線)BCS 理論の結果。

[17-20]。一方で、このような中途半端な冪乗での増大は単バンド超伝導体では起こり得ず、多バンド性に起因すると考えられる。実際、「線状ノードを持つギャップ ($\delta\lambda \propto T$)」と、「ノードは存在しないが非常に異方的なギャップ ($\delta\lambda \propto \exp(-\Delta/T)$)」の組合せを仮定した計算により、半端な冪乗が再現されている[20]。我々も「線状ノード+異方的ノードレス」なギャップ構造を仮定したモデルで P-Ba122 の超流体密度 ($n_s(T) \propto 1/\lambda^2(T)$) を計算し、測定データとの良い一致を確認した(図 3 挿入図)[30]。以上より、P-Ba122 及び P-Sr122 は非常に異方的なギャップ構造を持つと言える。

表 2. 本研究で得た各物理量。

物質	磁場侵入長 $\delta\lambda(T)$	期待されるギャップ構造	磁束フロー抵抗の初期勾配 α	磁束コア内電子状態 $\langle \omega_0 \tau_{\text{core}} \rangle$	関連文献
P-Sr122	$T^{1.6}$	線状ノード+ノードレス (非常に異方的なギャップ)	3.3	—	[17]
P-Ba122	$T^{1.5-1.7}$	線状ノード+ノードレス (非常に異方的なギャップ)	3.2	—	[18-20]
Li111	$\exp(-\Delta/T)$	ノードレス (適度に異方的なギャップ)	1.4	0.5	[21-24]
P-Li111	$\exp(-\Delta/T)$	ノードレス (やや異方的なギャップ)	1.3	0.4	[25]
Co-Na111	T^2	ギャップレス (ほぼ等方的な電子状態)	1	0.3	[26,27]
Fe(Se,Te)	T^2	ギャップレス (強い対破壊効果)	0.7	0.1	[28,29]

3.2. クロスオーバー周波数

超伝導線材等への応用には、磁束ピン止めが強い物質ほど有利である。ピン止めの強さの目安であるクロスオーバー周波数を図4に示す。いずれの物質も、高温・高磁場ほど $\omega_{cr}/2\pi$ は減少した[17,18,21,25,26,28]。それぞれ、熱揺らぎ・磁束駆動力($\propto J \times B$)の増大によりピンが外れ易くなるという一般的な描像に従う。 $\omega_{cr}/2\pi$ の大きさに着目すると、 $(B, T) = (1 \text{ T}, 2 \text{ K})$ の条件で10 GHz以上の値が得られており、従来超伝導体(数10–数100 MHz)に比べてピン止めは非常に強い。特に、Fe(Se,Te)は8 Tでも40 GHz程度の値を維持しており、高磁場応用への高いポテンシャルを有すると思われる[28]。これらの結果は、臨界電流測定の結果と定性的に一致する[31]。

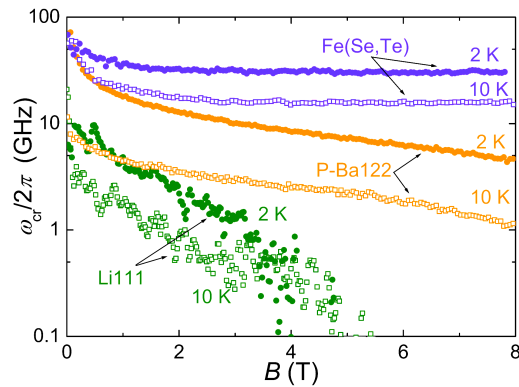


図4. Fe(Se,Te), P-Ba122, Li111におけるクロスオーバー周波数の磁場依存性。

3.3. 磁束フロー抵抗の磁場依存性

測定した鉄系超伝導体の磁束フロー抵抗 $\rho_f(B)$ を図5左に示した。8 Tまでのデータには、単バンド超伝導で観測された振る舞いと質的に異なる振る舞いは見られず、磁束量子の解離[14]等の是非は、現時点では不明である。また、Li111(s +波対称性の有力物質)と MgB_2 (符号反転の無い s ++波対称性[10])の $\rho_f(B)$ が類似していることから、超伝導秩序変数の符号反転は、磁束フロー抵抗の磁場依存性には大きく影響しないようである[21]。同様の符号非感受性は、 d 波(銅酸化物[8])と異方的 s 波(ボロカーバイド[9])の間にも見られる。一方、初期勾配 $\alpha = B_{c2}/\rho_n(d\rho_f/dB)|_{B=0}$ に着目すると、

物質によって全く異なる α で増大しているのが分かる。この多様な振る舞いから、これらの全ての物質に共通する多バンド性よりも、物質依存性のあるギャップ異方性が鉄系超伝導体の $\rho_f(B)$ を支配していると考えられる。以下、ギャップ異方性と α との関係をより詳細に見ていく。

表2に、磁場侵入長の温度依存性から期待されるギャップ構造(3.1を参照)と初期勾配 α をまとめた。Fe(Se,Te)は特異的に1よりも小さな α を持つ(この原因については後で言及する)が、他の鉄系超伝導体の $\rho_f(B)$ はいずれも1以上の初期勾配で増大した[17,18,21,25,26]。更に、より異方的なギャップを持つ物質ほど、より大きな α を示す傾向が見られる。同じ傾向は単バンド超伝導体で既に観測されており、単バンドの場合には、KopninとVolovikのモデルで定量的にも説明できる[12]。そこで我々は、Kopnin-Volovikモデルを多バンド系へ拡張した現象論モデルを構築し、多バンド超伝導体におけるギャップ異方性と α の関係の定量的評価を試みた[30]。P-Ba122に対する計算結果(図5右)を見ると、3.1の超流体密度に対するモデル計算と同じギャップパラメタ(ギャップの大きさ及び異方性)を用いて計算した初期勾配は、測定データと驚くほど良く一致している。同じギャップ

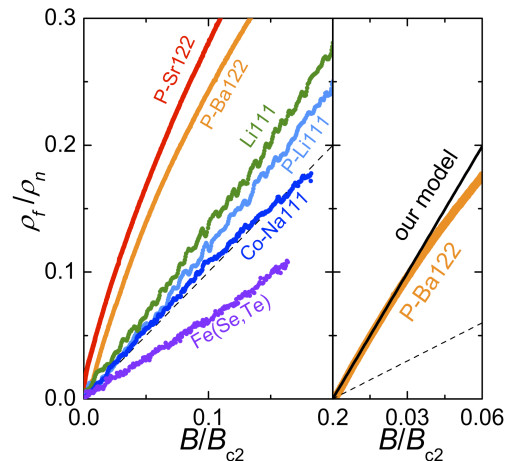


図5. (左)測定した鉄系超伝導体の磁束フロー抵抗の磁場依存性。測定温度はいずれも $T/T_c \approx 0.1$ 。(右)P-Ba122の低磁場領域を拡大した図と、拡張Kopnin-Volovikモデル(本文参照)による計算結果。両図中の破線は $\rho_f/\rho_n = B/B_{c2}$ の直線。

パラメータで $n_s(T)$ と α の両者を良く再現していることから、P-Ba122 で観測された大きな初期勾配は、この物質の持つ非常に異方的なギャップ構造によってもたらされたことが分かる[30]。最近 Li111 に対してもモデル計算を行なった結果、 $n_s(T)$ と α の両者を適度に異方的なノードレスギャップで説明することに成功している[30]。以上より、単バンド超伝導体で見られる「ギャップ異方性シナリオ」は、多バンド超伝導体である鉄系物質においても成立することが分かった。この結果を利用すれば、 $n_s(T)$ と α の両者を再現するギャップパラメータを求めることで、ギャップ異方性のより詳細な情報を得ることができる。

Fe(Se,Te)で観測された特異的に小さな初期勾配[28]の原因は、結晶中の disorder である。この物質は、結晶中に鉄が過剰に存在しやすく、過剰鉄が磁性不純物として働くことが知られている[32]。更に 60%程度の Te 置換も施しているため、測定した他の物質に比べ強い disorder を含んでいる。過去の文献を調べると、多量の不純物を含む単バンドの合金系超伝導体[33]で同様の $\alpha < 1$ が観測されており、「磁束量子の運動が disorder により阻害されると磁束近傍に電流の逆流(backflow)が生じ、磁束コア内誘起電場 E_{core} が抑制された結果、 $\rho_f = E_{\text{core}}/J$ が減少する」と理解されている[34]。多バンド系での磁束量子の運動に関する理論研究は殆ど行なわれていないため定量的な議論は現時点で不可能だが、定性的には同じ振る舞いが期待できる。本研究で捉えた $\alpha < 1$ は、多バンド超伝導体の backflow 現象を捉えた最初の例と言える。disorder の強さと α との定量的関係を明らかにするには、より詳細な実験・理論研究が必要である。

3. 4. 磁束コア内電子状態・準粒子散乱時間

最後に、磁束コア内準粒子の電子状態に言及する。表 2 にまとめた電子状態の指標 $(\omega_0 \tau_{\text{core}})$ を見ると、いずれの物質も 0.1 のオーダーである。従来超伝導体が 0.01 程度の連続的な準粒子スペクトルを持つ“dirty”なコアであるのに比べると、鉄

系物質の磁束コアは量子的であるが、準粒子の散乱もそれなりに存在しており、“moderately clean”なコアと言える。

一方、Li111 に対する走査型トンネル分光の結果[24]は、非常に純良なコアを示しており、本研究で捉えた磁束コアの姿とは相容れない。この原因を探るべく、準粒子散乱時間の温度依存性 $\tau(T)$ を解析した(図 6)。磁束コア内準粒子の散乱時間は磁束コア外に比べ、低温で 3 桁近くも小さい。更に、常伝導状態の $\tau(T)$ よりも小さくなっており、磁束コア内でエネルギー散逸が特異的に大きく増大していることを意味する。我々が観測した磁束コア内での散逸増大は、既存の理論[35]のみでは定量的に説明できない可能性があり、磁束コア近傍での新たな散逸機構の存在を示唆している。仮に、その散逸機構が磁束の運動状態でのみ発現するものであるならば、マイクロ波測定と走査型トンネル分光測定との結果の違いは自然に説明がつくであろう。今後の理論研究に期待したい。

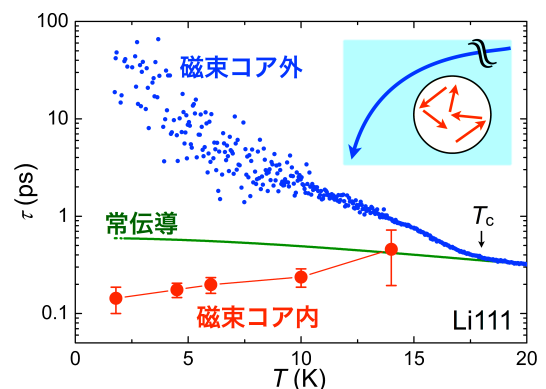


図 6. 磁束コア内・外、常伝導状態における Li111 の準粒子散乱時間の温度依存性。対応する準粒子平均自由行程の概要を挿入図に示した。

4. おわりに

本研究により、鉄系超伝導体における磁束量子の描像が明らかになってきた。しかしながら、多バンド特有の現象や、符号反転の影響等は捉えられていない。それらの新奇な性質を実験的に捉えることで、磁束量子をプローブとして鉄系超伝導体の発現機構に迫っていきたいと考えている。

謝辞

共同研究者である前田研究室の高橋英幸と鍋島冬樹の両氏に感謝致します。また、測定に用いたLi111, P-Li111, P-Sr122 単結晶は東大物性研の北川健太郎(現 高知大理)、松林和幸、上床美也、瀧川仁の各氏から、P-Ba122 単結晶は産総研の中島正道(現 阪大理)、伊豫彰、永崎洋の各氏から提供して頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。最後に、本研究に欠かせない液体ヘリウムの安定供給にご尽力頂いている教養学部低温センター技術職員の松葉健氏に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130** 3296 (2008).
- [2] I.I. Mazin *et al.*, RRL **101** 057003 (2008)., K. Kuroki *et al.*, PRL **101** 087004 (2008).
- [3] 細野秀雄ら, 日本物理学会誌 **64** 807 (2009).,
- [4] C. Caroli *et al.*, Phys. Lett. **9** 307 (1964).
- [5] A. Strnad *et al.*, PRL **13** 794 (1964).
- [6] J. Bardeen *et al.*, Phys. Rev. **140** A1197 (1965).
- [7] S. Kambe *et al.*, PRL **83** 1842 (1999).
- [8] K. Takaki *et al.*, PRB **66** 184511 (2002).
- [9] Y. Tsuchiya *et al.*, PRB **63** 184517 (2001). 等
- [10] A. Shibata *et al.*, PRB **86** 060501 (2003).
- [11] S. Akutagawa *et al.*, JPSJ **77** 064701 (2008).
- [12] N.B. Kopnin *et al.*, PRL **79** 1377 (1997).
- [13] J. Goryo *et al.*, JPSJ **74** 1395 (2005).
- [14] S.Z. Lin *et al.*, PRL **110** 087003 (2013).
- [15] A. Maeda *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **17** R143 (2005). 等
- [16] M.W. Coffey *et al.*, PRL **67** 386 (1991).
- [17] H. Takahashi *et al.*, PRB **86** 144525 (2012).
- [18] T. Okada *et al.*, Physica C, *in press*.
- [19] K. Hashimoto *et al.*, Science **336** 1557 (2012).
- [20] V. Mishra *et al.*, PRB **84** 014524 (2011).
- [21] T. Okada *et al.*, PRB **86** 064516 (2012).
- [22] Y. Imai *et al.*, JPSJ **80** 013704 (2011)., H. Kim *et al.*, PRB **83** 100502 (2011).
- [23] K. Umezawa *et al.*, PRL **108** 037002 (2012).
- [24] T. Hanaguri *et al.*, PRB **85** 214505 (2012).
- [25] T. Okada *et al.*, Physica C **484** 27 (2013).
- [26] T. Okada *et al.*, Physica C **494** 109 (2013).
- [27] Z.H. Liu *et al.*, PRB **84** 064519 (2011).
- [28] T. Okada *et al.*, arXiv:1406.7383.
- [29] H. Takahashi *et al.*, **84** 132503 (2011).
- [30] T. Okada *et al.*, *in preparation*.
- [31] W. Si *et al.*, Nat. Commun. **4** 2337 (2013).
- [32] S. Komiya *et al.*, JPSJ **82** 064710 (2013).
- [33] R.J. Pedersen *et al.*, PRB **7** 982 (1973). 等
- [34] C. R. Hu *et al.*, PRL **31** 217 (1973).
- [35] M. Eschrig *et al.*, PRB **60** 10447 (1999). 等

著者紹介



氏名 岡田 達典

専門分野 超伝導

博士2年(東京大学大学院総合文化研究科)



氏名 今井 良宗

専門分野 超伝導

助教(東京大学大学院総合文化研究科)



氏名 前田 京剛

専門分野 量子凝縮

教授(東京大学大学院総合文化研究科)

脳疾患患者における Q-ball imaging を用いた錐体路描出

医学部附属病院・放射線部

鈴木 雄一

脳外科手術の術前に脳神経線維の走行情報を提供できれば、腫瘍との位置関係を事前に把握できるため、有益な情報となる。MRI では、拡散強調画像 (Diffusion Weighted Image; DWI) を元にして、脳神経線維を描出する研究および臨床応用が盛んに行われてきた。今回は、交叉線維の表現を考慮したアルゴリズム (Q-ball imaging 解析) を用いて、水の拡散情報を均等に計測する方法 (均等法) とそうでない方法 (不均等法) で行い、運動を司る錐体路の描出比較を脳疾患患者で試みた。また、現在臨床で用いられている拡散テンソル解析とも比較を行った。拡散テンソル解析は、Q-ball imaging 解析より有意に描出能が劣った。また Q-ball imaging 解析では、脳構造が健常に近い場合は不均等法が、浮腫や腫瘍により圧排がある場合は均等法がそれぞれ描出に優れていた。

1. はじめに

脳神経線維は、脳の局所に存在する機能 (言語や運動など) を連絡する大切な組織だが、一度損傷されると再生しないと言われている。脳腫瘍などの開頭手術において、万が一神経線維を損傷してしまうと、その部位に応じて言語障害や運動障害などが生じる可能性がある。従って、脳外科手術の術前に、腫瘍などの疾患領域と近傍を走行する神経線維との位置関係が把握でき、術前情報として有益な情報を提供できる。

近年、液体ヘリウムでコイルを絶対零度に近付け超電導磁石とし、それを用いて生体の水分子を画像化する磁気共鳴画像 (Magnetic Resonance Image; MRI) を用いて、水の拡散を捉え画像化する、拡散強調画像 (Diffusion Weighted Image; DWI) を元に、神経線維を画像化する拡散テンソル画像 (Diffusion Tensor Imaging; DTI) [1] が盛んに研究され、臨床応用されてきた。この手法は、水の拡散を様々な方向 (最低 6 方向、推奨は 30 方向以上 [2]) で計測し、ボクセル毎に解析、楕円体に近似して表示する方法である。例えば、ストロー内の水の拡散は、細長い楕円体に、またピーカー内の水の拡散は、球で表現される。

この DTI を基に、どの程度水分子が拡散しているかという指標を表したのが見かけの拡散係数 (Apparent Diffusion Coefficient; ADC) 画像、拡散のバラツキ度合い (異方性) の指標を表したものが Fractional Anisotropy (FA) 画像である。

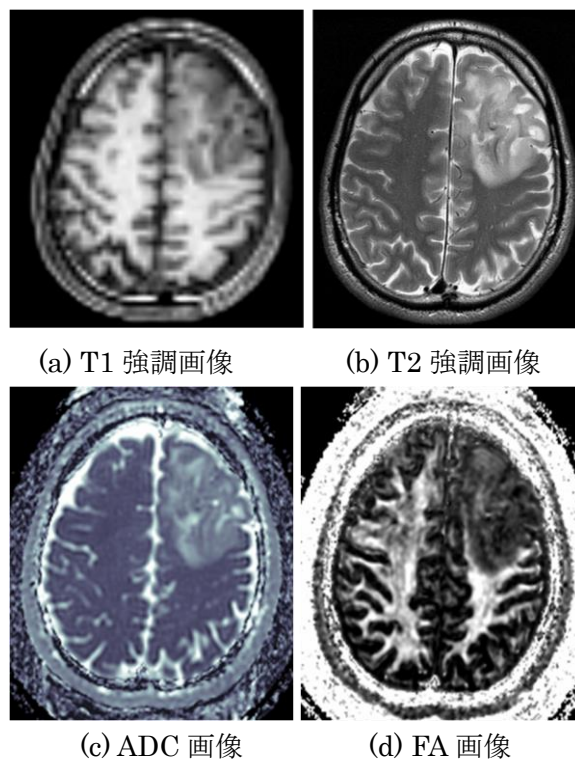


図 1. 脳疾患患者の T1WI, T2WI, ADC と FA

特に FA 画像は、既存の T1 強調画像や T2 強調画像では見えなかった神経線維の集合体（白質）の情報を画像化した点で非常に有用性が高い。

また DTI から最も拡散している方向（ベクトル）のみを抽出し、それを追跡していくことで、神経線維を表現した Diffusion Tensor Tractography

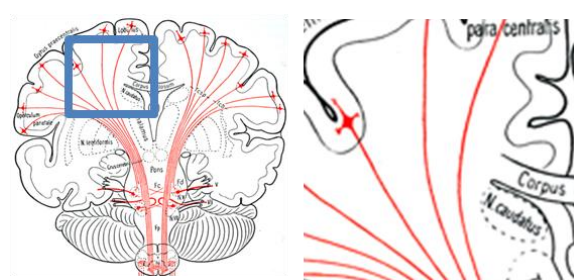
(DTT) [3]を描出することができる。DTT は、目的とした神経線維を描出でき、3 次元的な走行や位置関係を把握できるため非常に有用で、現在でも脳外科手術の術前によく用いられている[4]。

しかし、この手法は 1 ボクセルに 1 つの楕円体（1 本の神経線維）しか想定できないため、単純な神経線維の走行は表現可能だが、複数の神経線維交叉の表現は難しい。

そこで、近年注目されている撮像方法が Q-Ball Imaging (QBI) [5]であり、この QBI を基にした神経線維画像（Q-Ball Imaging Tractography; QBT）を用いることで、より複雑な神経線維の走行を描出が可能となった。この手法は、非常に多くの方向の拡散を計測し解析することで、交叉線維も表現できるというものである。

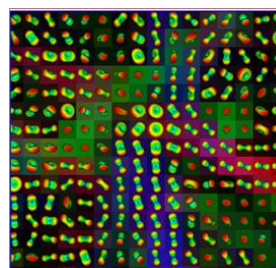
以下に脳神経線維の交叉領域（放線冠）での概略図とその領域の DTI と QBI を示す（図 2）。この領域は、図 2(a)に対して上下方向に錐体路（図中赤線/運動神経）、左右方向に脳梁（左右脳を連絡する線維）、前後方向に上縦束（脳を前後に連絡する線維）が交叉している。図より、DTI よりも QBI の方が交叉表現に優れていることがわかる。

今回、この拡散の計測方向に注目して研究を行った。通常であれば、拡散を計測する方向は均等が通常である。しかし敢えて不均等に計測を行い、得られたデータから QBT の描出比較を試みた。理由は、描出する対象にある。今回対象としたのは、錐体路（運動神経）である。錐体路は、頸から頭頂に向かって走行し、最後に扇のように左右に広がる走行をしている {図 2(a)}。そして扇のように広がる領域で他の神経線維と交叉をしている。錐体路は、内側を走行し、主に足や手指などの運

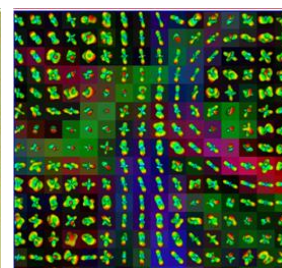


(a) 錐体路(冠状断)

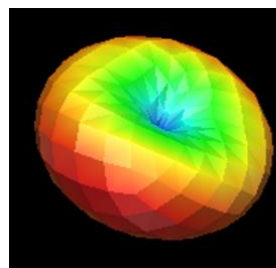
(b) 囲み線拡大図



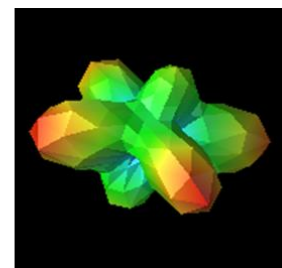
(c) (b)領域の DTI



(d) (b)領域の QBI



(e) DTI 交叉例



(f) QBI 交叉例/(e)と同部位

図 2. 交叉領域における DTI と QBI

(a)および(b)は、放線冠の概略図（Wikipedia より抜粋・一部改変）

(c)および(d)は、DTI/QBI での神経線維表現

(e)および(f)は (c)、(d)それぞれの中央 1 ボクセルの表現例

※(f)は QBI 解析により 3 つの交叉線維が表現させているが、(e)は DTI 解析（単一楕円体近似）のため、正確な表現とは言い難い。

動を支配する皮質脊髄路（cortico-spinal tract; CST）と、外側を走行し、顔の運動を支配する皮質延髄路（cortico-bulbar tract; CBT）に分かれる。そして後者は上縦束との交叉が強い。従って、錐体路の中でも CBT をより描出したい場合、多く左右の拡散（神経線維）情報を取得することで、描出能が向上するのではないかと考え、錐体路、特に CBT を考慮した不均等方向に計測を行い、比較

した。DTT との比較とも行ったので、報告する。

2. 対象と方法

対象

脳疾患患者 17 名（男性 12 名、女性 5 名、平均年齢 45.8 ± 16.8 歳）。東京大学医学部倫理審査委員会の承認を得た方法で同意を得た患者のみ対象。

方法

1. 撮像方法

QBT データは、Siemens 社製 MRI 1.5 Tesla MAGNETOM Avanto を用いて収集した。比較用の DTT データは、GE 社製 MRI 3.0 Tesla Signa HDxt で、臨床検査で得られた画像を使用した。

また QBT で比較した拡散の計測方向（Motion Probing Gradient; MPG）の配列を以下に示す。均等法（isotropic）として、臨床で一般に用いられている Jones 法 60 軸[2]を用いた。不均等法

（anisotropic）として、均等に Jones 法 20 軸と上縦束と錐体路との交叉を含む平面付近に集中した 40 軸の計 60 軸を作成し用いた（図 3）。

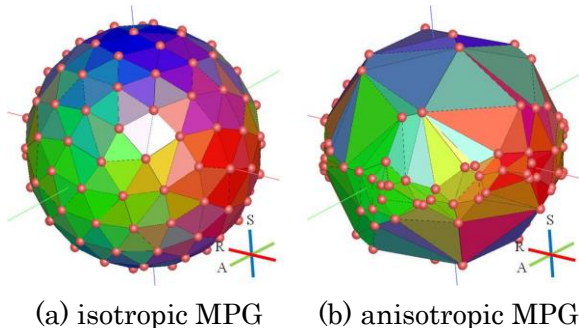


図 3. QBT で比較した MPG 配列

赤点；計測した拡散（MPG）の方向

QBT の撮像条件を以下に示す。

TR/TE=8300/96.4 [ms]、FOV=256×256 [mm²]、matrix=86×86、MPG 数=60、b-value=3000 [s/mm²]、スライス厚=3.0 [mm]、スライス数=50、撮像時間=583 [s]。

また DTT の撮像条件を以下に示す。

TR/TE=17000/65.6 [ms]、FOV=256×256 [mm²]、matrix=128×128、MPG 数=30、b-value=1000 [s/mm²]、スライス厚=2.5 [mm]、スライス数=57、

撮像時間=629 [s]。

2. 解析および tractography

QBI および DTI 解析は、Diffusion Toolkit を用いた。それぞれの tractography 描出は、Trackvis を用いた。また tractography の追跡方法は、2nd-order Runge-Kutta 法を用いた。それ以外のパラメータは default 条件を用いた。

描出した tractography は、健側および患側の CST と CBT である。なお、DTI 解析を用いて描出した結果を DTTiso、isotropic MPG を使用し、QBI 解析した結果を QBTiso、anisotropic MPG を使用し、QBI 解析した結果を QBTaniso とする。

3. tractography 描出のための ROI 設定

2 点 ROI 法を用いて、以下の 2 つの領域を通過するもののみ描出するように設定した（図 4）。

- ①大脳脚（脳幹で錐体路が必ず通過する領域）
- ②一次運動野（CBT は inverted Ω より外側、CST は CBT より内側領域） [6]

4. 評価方法

①CST および CBT の描出の有無比較

それぞれの解析方法において健側および患側の CST と CBT が描出されるかを評価した{図 5(a)}。

②錐体路描出能の視覚評価

5 名の診療放射線技師による健側および患側の錐体路（CST+CBT）描出能の視覚評価を行った{図 5(b)}。各画像において、3 段階評価（最高：3 点、次点：2 点、最低：1 点、差が無い場合は各順位和平均）を行い、平均値を算出した。

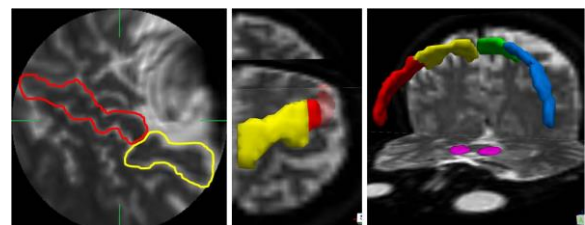
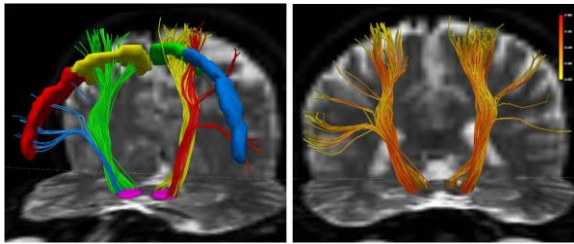


図 4. Tractography 描出のための ROI

赤/青；右/左脳の CBT の ROI
黄/緑；右/左脳の CST の ROI
紫；大脳脚



(a) CST, CBT 描出 (b) 錐体路描出比較

図 5. 比較画像例

青/赤の線維 ; 右/左脳の CBT

緑/黄の線維 ; 右/左脳の CST

橙の線維 ; FA (0;白~1;赤) で配色した錐体路

3. 結果

①CST および CBT の描出の有無比較 (表 1)

CST の描出能に関して、健側・患側とも、解析方法の違いにおいても大きな差は無かった。

CBT の描出能に関しては、健側・患側ともに DTTiso では全く描出されなかった。一方、QBI 解析を用いた結果は、健側で QBTiso が 64.7%、QBTaniso が 88.2%となった。また患側で QBTiso が 88.2%、QBTaniso が 82.4%となった。

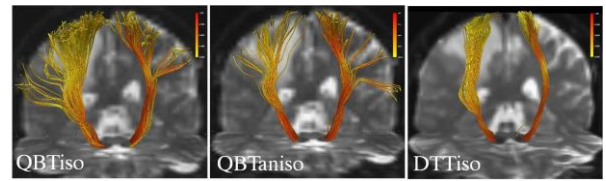
表 1 皮質脊髄路および皮質延髄路描出比較

	CBT			CST		
	QBT iso	QBT aniso	DTT iso	QBT iso	QBT aniso	DTT iso
健側	11/17 (64.7%)	15/17 (88.2%)	0/17 (0.00%)	17/17 (100%)	17/17 (100%)	17/17 (100%)
患側	15/17 (88.2%)	14/17 (82.4%)	0/17 (0.00%)	17/17 (100%)	17/17 (100%)	15/17 (88.2%)

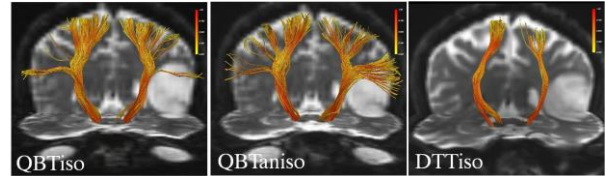
②錐体路描出能の視覚評価

続いて視覚評価の平均値とその標準偏差の結果を示す。DTTiso はいずれの条件においても 1 点台と評価が低く、健側で 1.09 ± 0.128 、患側で 1.05 ± 0.128 であった。一方 QBTiso では、健側で 2.38 ± 0.332 、患側で 2.61 ± 0.403 であった。また QBTaniso では、健側で 2.54 ± 0.324 、患側で 2.36 ± 0.414 であった。従って、健側では QBTaniso が最も評価が高く、続いて QBTiso、DTTiso であり、患側では QBTiso が最も評価が高く、続いて QBTaniso、DTTiso の順であった。しかし、QBT 間での有意差は生じなかった。以下に幾つか結果

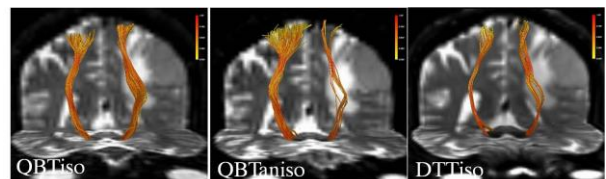
画像を供覧する (図 6)。



(a) 右脳前頭葉放射線壊死



(b) 左頭頂側頭葉多形性膠芽腫



(c) 左側頭葉髄膜腫

図 6. 結果画像比較例

4. 考察

CST 描出に関して、いずれの条件でも描出に有意な差は無かった。これは、CST が上縦束などの交叉線維が少ない線維であることが考えられる。

CBT 描出に関して、DTTiso は全例描出出来なかったが、これは交叉線維の表現が難しいモデリングであることが大きく影響していると言える。それにより視覚評価においても、評価平均点が低かったと言える。

一方 QBI 解析の場合、健側では描出能および視覚評価において QBTaniso > QBTiso となり、患側では QBTaniso < QBTiso となった。これは、我々の作成した MPG 配列が健常の CBT とその他の神経線維との交叉を考慮しているからであると考えられる。それが良く表れていると図 6(a)のような症例である。この症例で左脳 (健側) は、疾患がないため健常な状態である。一方、患側である右脳の錐体路近傍に放射線壊死領域および浮腫が存在し、正常の構造とは大きく異なっていると言える。その結果、健側では QBTaniso が評価に優れ、

患側では QBTiso が優れていたと言える。

これは、図 6(b)のような症例でも同じ傾向を見ることが出来る。この症例は、左脳に多形性膠芽腫とそれに伴う浮腫が存在するが、錐体路からは離れていたため、患側は健側同様の神経走行構造が保たれていたと考えられる。その結果、健側と同様に患側でも QBTaniso が優れる結果になったと考えられる。

しかし、いずれの撮像条件でも患側の CBT が描出できない症例が 1 例存在した {図 6(c)}。この症例は左脳に髄膜腫が存在しており、一次運動野が圧排されている (図 7)。

そのため、部分容積効果

(Partial volume effect; PVE) が大きくなり、今回撮像・解析した条件では十分に錐体路、特に皮質延髄路を表

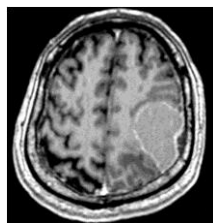


図 7. PVE

現することが出来なかつたと考えられる。また撮像時間は延長するが、拡散の計測を増やす、つまり MPG 数を増加することなどで描出能を改善できる可能性があり [7]、今後の検討が必要である。

5. 結論

健常錐体路と交叉線維 (上縦束) を考慮した不均等 MPG60 軸の配列を用いて QBT を描出し、均等 MPG 配列 (Jones 法) で描出した QBT との比較を脳疾患患者に対して行った。また臨床で使用されている DTT との比較も行った。

健側においては、QBTaniso が描出能に優れていた。一方患側では、浮腫や腫瘍による圧排などにより、不均等 MPG で想定している環境と大きく異なる場合は QBTiso が描出に優れ、健常に近い環境では QBTaniso が優れていた。

部分容積効果の影響や MPG 数の検討などが今後の課題ではあるが、今回の条件において QBT は DTT に比べ、全ての条件において描出に優れており、今後臨床での普及と更なる発展が期待される。

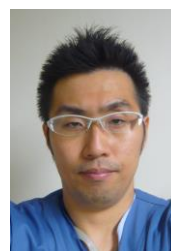
謝辞

今回、このような報告の機会を与えていただいた東京大学医学部附属病院 放射線科 國松聡先生、撮像にご協力いただいた放射線部、放射線科、脳神経外科のスタッフの皆さまに感謝致します。

参考文献

- [1] Basser PJ, Mattiello J and. Le Bihan D, Biophysical Journal. **66** 259-267 (1994).
- [2] D. Jones, Magn Reson Med. **51** 807-815 (2004).
- [3] Mori S, Crain BJ, Chacko VP and van Zijl PC. Ann Neurol. **45** 265-269 (1999).
- [4] Kamada K, Todo T, Morita A, Masutani Y, Aoki S, Ino K, Kawai K, Kirino T, Neurosurgery. **57** 121-126 (2005).
- [5] Tuch DS, Magn Meson Med. **52** 1358-1372 (2004).
- [6] Yousry TA, Schmid UD, Alkadhi H, Schmidt D, Peraud A, Buettner A, Winkler P, Brain. **120** 141-157 (1997).
- [7] Wedeen VJ, Hangmann P, Isaac Tseng WY, Reege TG and Weisskoff RM, Magn Reson Med. **54** 1377-1386 (2005).

著者紹介



鈴木 雄一

MRI, tractography, functional MRI

脳白質神経走行描出や生体内水分子制限

拡散の画像化を主に研究中です。

赤外線衛星 SPICA 冷却望遠鏡の開発

¹ 理学系研究科・天文学専攻

² 宇宙科学研究所/宇宙航空研究開発機構、理学系研究科・物理学専攻

³ 宇宙航空研究開発機構

⁴ 低温センター

尾中 敬¹、中川 貴雄²、篠崎 慶亮³、水谷 忠均³、藤井 武則⁴

銀河の成長と惑星系形成という多様で豊かな宇宙を生んだ2つの宇宙の成長・形成過程を解明することを目的とした3m級の冷却赤外線望遠鏡 SPICA 衛星に使用する各構造部材の選定のため、多数の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)、アルミナ繊維強化プラスチック(AI-FRP)、とアルミ合金等について常温から極低温にかけての熱伝導度と比熱を低温センターの物性評価システム(PPMS)を用い、測定した。SPICAは冷媒を排し、機械式冷凍機による冷却システムを採用するため、部材の熱特性データは冷却系の設計の重要な鍵となる。本研究に基づき構造部材の選定の最適化を行い、冷却系の設計の信頼性が大幅に向上した。

1. はじめに

我々の銀河がどのように成長・形成されてきたか、また我々の太陽系がどのように進化し現在の形となったかは、現在の天文学における最大のテーマである。この問題に挑戦するために様々な観測手段・技術の開発が進められてきた。この中でも赤外線観測は鍵となる観測データをもたらすものと考えられている。宇宙の歴史をひも解くためには、過去の宇宙を知る必要がある。有限の光速と宇宙膨張は、ドップラー効果により過去の天体からの光を長波長に変換して地上で観測する手段を我々に与えた。より遠方にある天体からの光はより過去から発せられ、地上には長くなった波長で届く。昔の宇宙にあった天体からの可視光は、赤外線で見られる。一方太陽系の進化を知るためには、太陽系外の惑星を詳しく調べる必要がある。太陽の周りを回る地球は赤外線で見やすい。多くの系外惑星が検出される時代になったが、これらの惑星の物理状態の研究には赤外線観測が不可欠である。この他にも赤外線観測は星の生成や進化末期の現象、あるいは星と星の間に

ある星間物質の研究に重要な情報をもたらす。

このように赤外線観測は現代天文学の重要課題の研究に不可欠の手段となっているが、本格的な高精度の観測が行われるようになったのは近年になってからである。地球大気は一部の赤外線を除きほぼ不透明になっているため、数 μm から数百 μm にわたる赤外線域の観測を行うには大気圏外に脱出する必要がある。さらに地球大気や常温の望遠鏡はそれ自身赤外線を発しているため、遠方の天体からの微弱な赤外線の検出の障害になる。これを克服するためには大気圏外に極低温まで冷却した望遠鏡を打ち上げる必要がある。無重力化での冷却は技術的にも大きなステップであり、世界で初めての天文衛星が打ち上げられたのはほんの30年前の1983年のことである[1]。世界初の赤外線天文衛星 IRAS は約600lの液体ヘリウムを搭載して打ち上げられ、300日間にわたり全天の赤外線観測を行った。その後、アメリカの COBE (1989年)、日本の IRTS (1995年)、ヨーロッパの ISO (1995年)、アメリカの MSX (1996年)と赤外

線衛星が続き、21世紀に入ってからは、アメリカの Spitzer (2003年)、日本の AKARI (2006年)、アメリカの WISE (2009年)と冷却赤外線望遠鏡の打ち上げが続き、本格的な赤外線観測が進展した。図1に AKARIによる全天の赤外線画像を示す[2]。

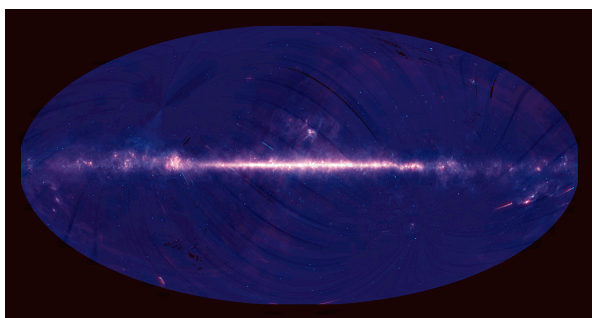


図1. AKARIによる全天の赤外線像 (9 μm と18 μm の合成2色図[2])。

しかしこれらの冷却望遠鏡はいずれも冷媒を用いて冷却していたため、大きなクライオスタットの搭載が避けられず、望遠鏡のサイズは最大でも Spitzerの850mmであった(AKARIは700mm)。なお非冷却(自然冷却)の遠赤外線望遠鏡としては3.5mの Herschelが2009年に打ち上げられている。現在 NASA で準備が進められている James Webb Space Telescope (JWST)は6.5mの口径を持つが、これも非冷却(自然冷却)である。

2. SPICA 冷却赤外線望遠鏡

現在我々は宇宙航空研究開発機構(JAXA)・宇宙科学研究所(ISAS)を中心として3m級の冷却赤外線望遠鏡目指した SPICA 衛星の開発を欧州宇宙機関(ESA)と共同で進めている[4, 5]。SPICAではクライオスタットによる望遠鏡の大きさの制限を取り払うため、AKARI衛星で成功した機械式冷凍機技術を用い冷凍機だけで望遠鏡全体を冷却するシステムを採用し、世界で初めての3m級の冷却望遠鏡を実現することを計画する[6]。図2に

¹ AKARIは冷媒の消費を抑えるため初めて機械式冷凍機を搭載し、約170lの液体ヘリウムで550日間の観測を行った[3]。

SPICAの主観測波長(20-210 μm)とさまざまな温度の望遠鏡からの放射強度を示す。空の自然背景光(黄道光、銀河光等青色の線で示す)より望遠鏡からの放射を低く抑え究極の感度を得るためには、望遠鏡を6K以下に冷却することが求められる。Herschel、JWSTと比べて、6Kの望遠鏡はSPICAの波長帯で大きなゲインがあることがわかる。

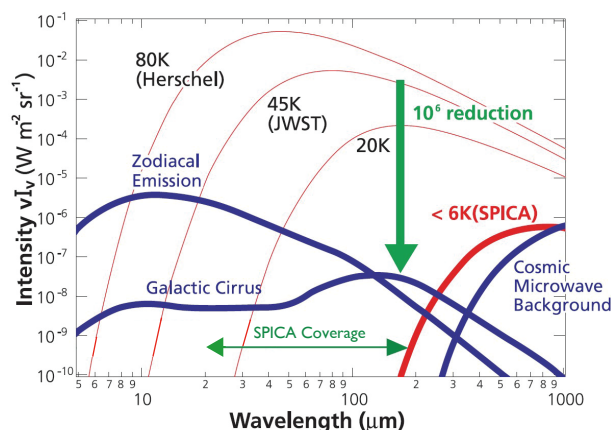


図2. 望遠鏡の温度と背景放射の関係。赤の線はさまざまな温度の望遠鏡からの放射を示す。青色は黄道光(Zodiacal Emission)、銀河拡散光(Galactic Cirrus)、宇宙背景放射(Cosmic Microwave Background)を示す。緑の水平の矢印はSPICAの主観測波長帯を示す。

SPICAは、2段式のスターリング式冷凍機と 4He 、 3He によるジュール・トムソン式冷凍機を用い、望遠鏡を6Kまで冷却すると同時に赤外線検出器に必要な1.7Kのステージを用意する計画である[4]。図3にSPICAの概念図を示す。入射した太陽光・地球光や観測装置から発生する熱は、外側のシールドを伝い熱伝導で深宇宙へ排熱される。このため外側のシールドは熱伝導度が高く、軽量の材料が望ましい。一方、内部のシールドは低温で熱伝導の低い材料が望まれる。機械式冷凍機による冷却システムでは、低温部への熱負荷を十分にコントロールすることが不可欠である。このためには使用する各部材の低温熱特性、特に熱

伝導度と比熱を常温から低温に渡る温度範囲で精度よく得ることが SPICA の冷却系設計の鍵となる[7, 8]。現在検討している材料は CFRP (炭素繊維強化プラスチック)、Al-FRP (アルミ繊維強化プラスチック)、及びアルミ合金等である。必要な熱特性値が低温部まで文献にないものが多く、これらの材料を用いた熱設計の妥当性を検討するため、おおよそ 15 種類、40 個のサンプルの熱物性値の常温から 2K までの測定を低温センターの共同利用装置 PPMS を使用して行った。

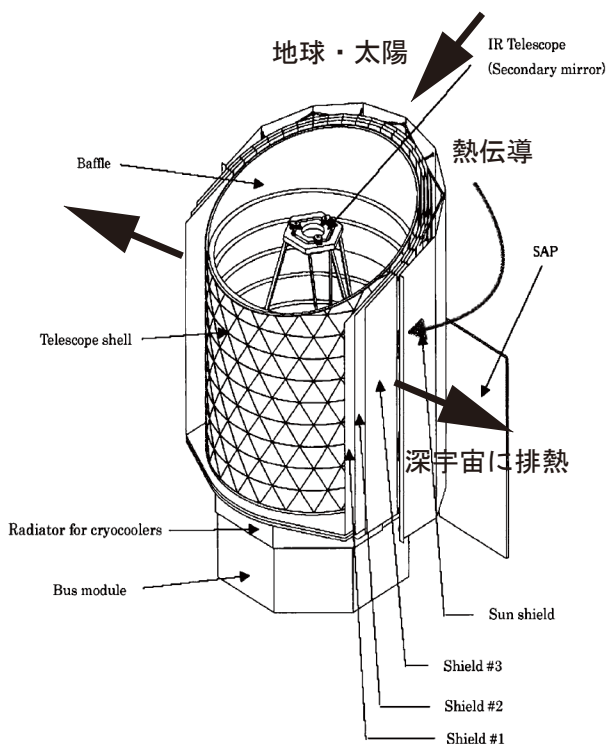


図 3. SPICA の概念図[5]。

3. 低温熱伝導測定結果

以下、熱伝導測定結果を示す。一部の材料については比熱の測定も行ったが、その結果は省略する[9]。まず図 4 に Al-FRP (Al fiber HT-10-3K、大明化学工業) の測定結果を示す。左図(a)に 5 つのサンプルの低温センターでの測定結果を示す。いずれの結果も非常によく一致しており、サンプル間のばらつきは非常に小さい。右図(b)に文献値及び設計で仮定していた値 (紫) を示す。文献値と

は比較的良好に一致しているものの 30–130K で少し上回っていたため、測定値を設計に反映した。

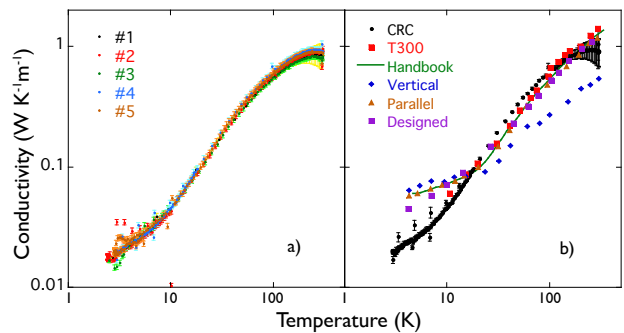


図 4. Al-FRP の測定結果。(a) 低温センターでの 5 つのサンプルの測定値。(b) 文献値と設計に用いた値 (紫) を測定値 (黒) とともに示す。

次に図 5 に低熱伝導 CFRP-L の測定結果と設計で用いている値を示す。低熱伝導 CFRP-L は望遠鏡支持トラス構造に用い、熱入力を最小限にすることが求められる。CFRP-L は、プリプレグや積層構成の異なる 4 種類を用意し、それぞれ複数のサンプルについて測定した (CFRP-L4 については差が小さいため、プロットは省略)。CFRP-L2 については繊維方向に平行、直交の 2 方向で測定を行った。CFRP-L3 の熱伝導が最小であったが、サンプル間の差は小さく、設計値とも大きな相違はない事を確認した。繊維に直交方向では、予想通り熱伝導は低くばらつきが大きいことも判った。

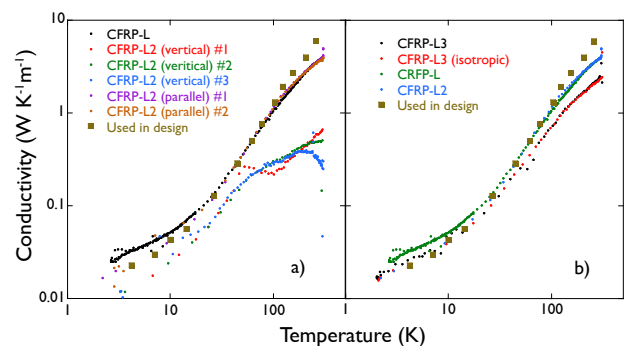


図 5. 低熱伝導 CFRP-L の測定結果。設計で用いた値とともに示す。CFRP-L2 については、繊維方向に直交、平行のデータも示す。

ここまでの材料についてはほぼ設計で用いていた値と同じ値が得られており、設計の信頼性を確認することができたが、排熱の熱パスに用いる予定の高熱伝導 CFRP-H(プリプレグ E9025C-25N、日本グラファイトファイバー)の測定を行ったところ、設計で用いた値より 1 桁低い結果が得られた(図 6)。このため、繊維を K13D (三菱樹脂) に変えたサンプル CFRP-H2 (エポキシ樹脂)、CFRP-H3 (シアネートエステル樹脂)のサンプルも用意し、測定した。しかし多少の改善はあったものの、設計で期待した値は得られなかった。

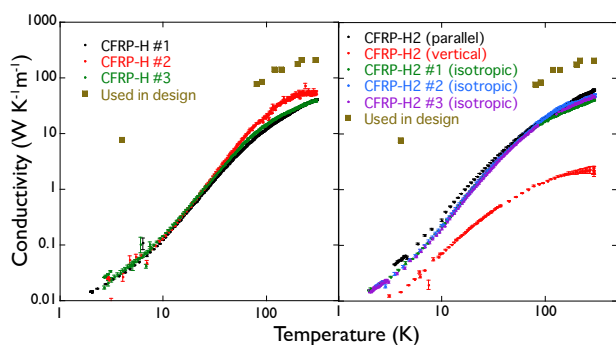


図 6. 高熱伝導 CFRP-H の測定結果。設計で用いた値とともに示す。CFRP-H2 については、繊維方向に直交、平行のデータも示す。

高熱伝導 CFRP-H では期待通りの高い熱伝導度を得られなかったため、代替の材料としてアルミ合金の検討を行った。アルミ合金の熱伝導は 1960 年代の文献値はあるものの近年の合金についての報告がないため、実測して確認を行った。図 7 にアルミ合金の結果を示す。

A1050 は純アルミに近い合金で、1960 年代の A1010 の測定値とほぼ同じ熱伝導度を示す。A6063 は文献値では高い熱伝導度が示されていたが、今回測定した結果は A6061 より高いものの、文献値より低い値となった。ST-60 (昭和電工) は高い熱伝導度と強度を備えている新しいアルミ合金として開発された材料で、今回の測定でも A6063 より高い熱伝導度を示し、設計で用いた値

に近い。A6063 の代替候補として有力な材料であることが確認できた。今回の測定結果を受けて、高い熱伝導度を要求する鏡筒、バッフル、熱シールドには高伝導度 CFRP-H の代わりに A1050 を表皮とするハニカムサンドイッチ構造の部材を採用することとした。

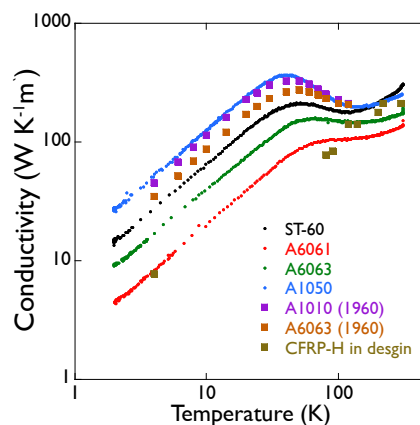


図 7. アルミ合金の熱伝導度測定結果。高熱伝導素材の設計で用いた値とともに示す。

4. まとめ

次期赤外線衛星計画 SPICA の開発のために必要な構造部材の低温熱特性、熱伝導度と比熱を 15 種類、約 40 個のサンプルについて、低温センターの物性評価システム(PPMS)を用いて測定した。この結果、Al-FRP と低熱伝導 CFRP については、設計で用いていた値を確認することができたが、排熱設計に重要な高熱伝導 CFRP については、予想より低い熱伝導度を得られ、材料の見直しを行った。代替材料としてアルミ合金を検討するため、複数のアルミ合金の熱伝導率を測定し、材料の選定を行った。

今回の測定により、図 8 に示す部分の材料の選定を高い信頼度で行うことができた。①の望遠鏡を取り囲む鏡筒・バッフル・熱シールド材は、排熱のため高い熱伝導度が要求される。当初は高熱伝導 CFRP-H を用いる予定であったが、今回の測

定の結果、A1050 を表皮としたハニカムサンドイッチ構造の部材を使用することに変更した。同様の変更は③の鏡筒の下部コーン構造の部材についても行った。この部材も当初は高熱伝導 CFRP-H が予定であったが、熱伝導度が不足していることがわかったため、A6061(コーン部材)+A6063 (補強材)を採用することとした。②の軌道上分離機構、断熱バネについては、予定通り低熱伝導 CFRP-L、また④の望遠鏡支持構造 (トラス構造) については、上段が CFRP-L、中段が Al-FRP、水平トラスが CFRP-H の採用で熱設計の条件が満たされる事が確認された。今回の測定により、SPICA の熱設計の信頼性は大幅に向上した。

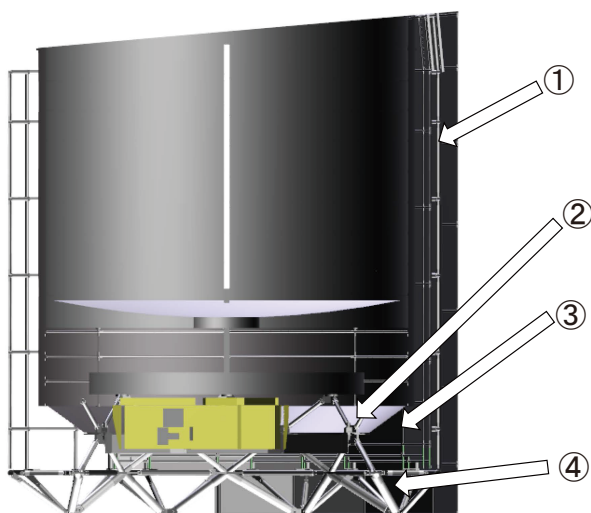


図 8. SPICA 望遠鏡部分の構造。①鏡筒・バッフル・熱シールド、②軌道上分離機構、断熱バネ、③鏡筒 (下部コーン構造)、④望遠鏡支持構造 (トラス構造)。

今回の測定により CFRP、Al-FRP、アルミ合金等の多くの材料について、極低温までのまとまった熱伝導度、比熱の測定が取得された。このデータは他の分野でも有用なものであり、データベースとして、今後一般に公開することを予定している。

今回の測定では低温センターの戸田 亮氏に大変お世話になった。ここに感謝する。

参考文献

- [1] Review article, Nature, 303, 287 (1983) DOI: 10.1038/303287a0
- [2] Ishihara, D., et al., Astronomy & Astrophysics, 514, A1 (2010) DOI: 10.105/0004-6361/200913811
- [3] Murakami, H., et al., Publ. Astron. Soc. Japan, 59, 369S (2007) DOI: 10.1093/pasj/59.sp2.S369
- [4] T. Nakagawa, H. Matsuhara, Y. Kawakatsu, and SPICA Team, Proc. of SPIE 8442, 844200 (2012) DOI: 10.1117/12.927243
- [5] B. Swinyard, et al., Experimental Astronomy, 23, 193 (2009) DOI: 10.1007/s10686-008-9090-0
- [6] T. Onaka, H. Kaneda, M. Kawada, K. Enya, and T. Nakagawa, Proc. of SPIE 8837, 88370M (2013) DOI: 10.1117/12.2026662
- [7] K. Shinozaki, et al., Cryogenics, in press (2014) DOI: 10.1016/j.cryogenics.2013.03.011
- [8] T. Mizutani, et al., Proc. of SPIE, 9143, in press (2014)
- [9] K. Shinozaki, et al., Physics Procedia, in press (2014)

著者紹介



尾中 敬
天体物理学

共同利用研究室 研究実績報告

酸化亜鉛二次元電子系における偶数分母分数量子ホール効果の観測

【はじめに】

極めて清浄な半導体における二次元閉じ込めポテンシャル中の電子は、特異な電子状態を形成することが知られている。このような二次元電子に強磁場を印加すると円運動をするが、その円周の長さが電子の波長（ド・ブロイ波長）の整数倍になったとき、電子は安定な状態を取るためである。このとき、電流は散逸なく試料端を伝導するため、電気抵抗はゼロとなり、ホール抵抗は量子抵抗

($=25.8 \text{ k}\Omega$)の整数分の1で量子化する。この現象は、量子ホール効果と呼ばれ、物理の1大分野を築いてきた。量子ホール効果は量子抵抗が整数分の1になるもののみならず、電子相関により分数分の1になる分数量子ホール効果や、分数量子ホール状態の準粒子がペアを作った超伝導のような状態を形成するものまで多彩である。

本研究では、我々の研究室で作製技術を発展させてきた酸化亜鉛薄膜を用いて、二次元電子を形成し、この物質に特徴的な量子ホール状態を観測したので報告する。

【MgZnO/ZnO ヘテロ構造の作製】

本研究で用いた試料は Zn 極性 ZnO 基板上に分

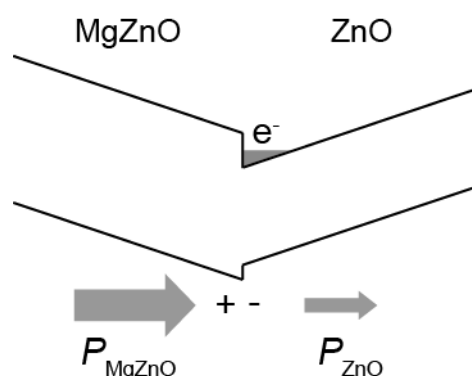


図1. MgZnO/ZnO ヘテロ界面のバンドプロファイルと自発分極の概念図。

子線エピタキシーを用いて作製した。酸化亜鉛は Mg をドーピングすることでバンドギャップが広くなるとともに、酸化亜鉛の持っている自発分極も大きくなる。そのため、界面において自発分極量の不連続が生じる。この不連続は界面に電荷を発生させるため、ポテンシャルの発散を防ぐため、不連続差に対応する量の電荷が蓄積することが知られており、酸化亜鉛において二次元電子系が形成される起源となっている（図1）。現在分子線エピタキシー法で作製している酸化亜鉛は非常に欠陥や不純物濃度が低く、二次元電子の移動度は $800,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達している。これは電子が $10 \mu\text{m}$ の距離を散乱なく進むことができることに対応し、二次元電子は高いコヒーレンスを有している[1]。現在まで、この二次元電子系を用いて分数量子ホール効果の観測[2-4]、スピン感受率の測定[5,6]、

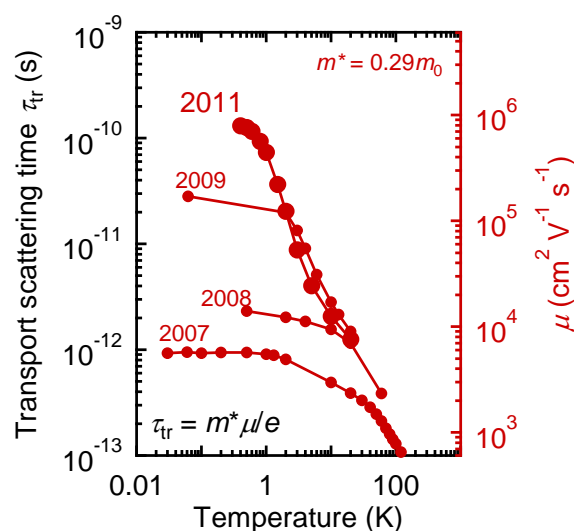


図2. MgZnO/ZnO における二次元電子系の移動度の推移。

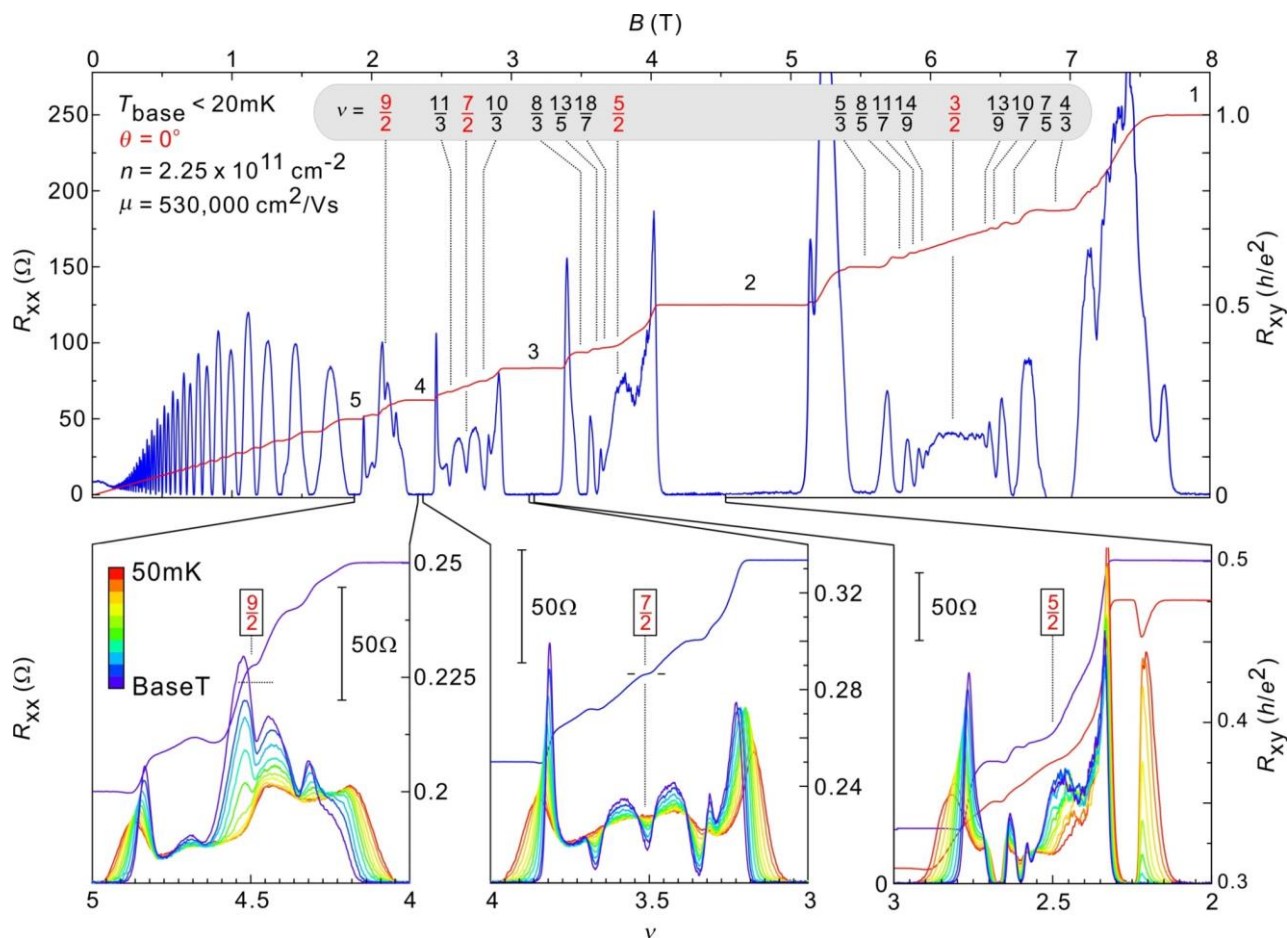


図 3. MgZnO/ZnO 二次元電子の極低温における磁気輸送特性。0T – 8T 全体（上）と各偶数分母フィリングファクター ν 付近における温度依存性（下）を示す。

スピン緩和時間の測定[7]を行ってきた。本研究ではこの二次元電子の極低温・強磁場中における磁気輸送特性を測定した。

【極低温における磁気輸送特性】

本実験では、低温における電子濃度 $2.25 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度 $530,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の試料を用いた。図 3 に極低温におけるこの試料の磁気輸送特性を示す。0.1T 付近の低磁場から縦抵抗(R_{xx})に量子干渉による振動が表れ、試料の質が非常に高いことを示している。1 T 以上で抵抗振動の下端はゼロ抵抗になり、そのときホール抵抗(R_{xy})は量子化値を取る、量子ホール状態が観測された。このような量子ホール状態は、電子濃度と磁束量子の数の比を表すフィリングファクター $\nu = nh/eB$ (n : 電子濃度、

h : プランク定数、 e : 電気素量、 B : 磁場) で特徴づけられるが、 $B > 2 \text{ T}$ ではこの値が整数だけでなく、分母が奇数の分数値も表れた。フィリングファクターが分数値を持つ分数量子ホール効果は電子相関に基づいており、主に GaAs 系の二次元電子系で観測され、盛んに研究されてきた[8]。図 3 ではさらに、 $\nu = 7/2$ において、 R_{xx} のディップと R_{xy} の量子化が観測された。偶数分母を持つ分数量子ホール状態は、非常に移動度の高い GaAs 系で $\nu = 5/2$ と $\nu = 7/2$ のみで観測されてきた。分数量子ホール効果の理論的枠組みではこのような偶数分母は量子ホール状態を取ることがないため、2つの準粒子がペアリングを起こし一種の超伝導状態になっていると考えられている[9]。 $\nu = 9/2$ においても抵抗のディップとホール抵抗の量子化がかすか

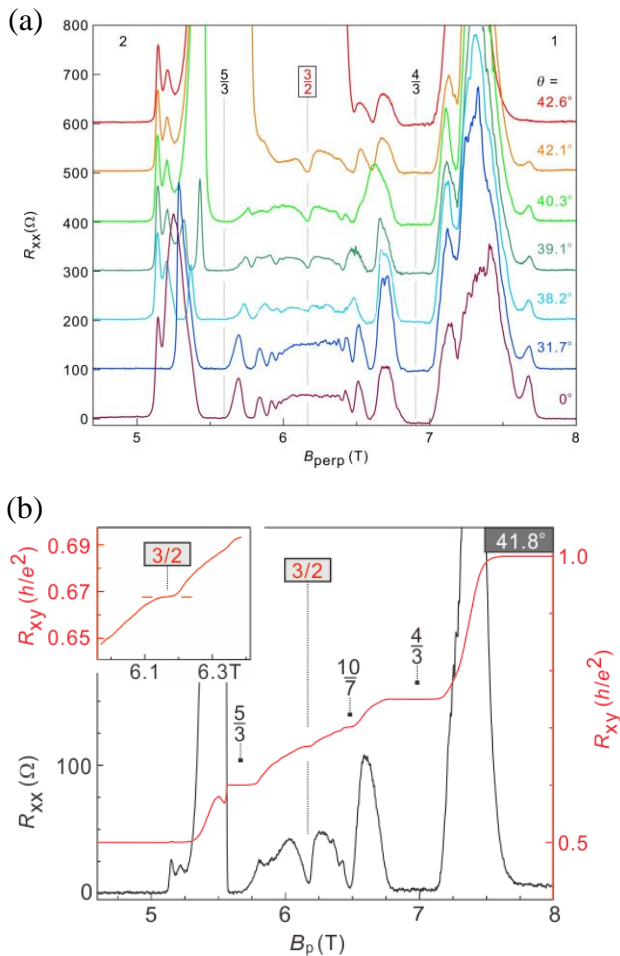


図4. $n = 3/2$ 付近における磁気抵抗の試料の角度依存性。角度は印加磁場の向きに対して二次元面垂直にとってある。

に観測されている。この状態はまだ他の電子系でも観測されておらず、初めての例であるが、シグナルが小さいため、この状態を明らかにするのは今後の課題である。一方、 $\nu = 5/2$ に R_{xx} のディップや R_{xy} の量子化は観測されておらず、GaAs と異なる。

次に、 $\nu = 3/2$ に注目してみると $\nu = 5/2$ と同様に量子ホール状態は表れていない。しかしながら、試料を磁場に対して回転させると磁気抵抗振動の形状は徐々に変化し、磁場の方向と二次元面垂直方向の角度が 40° 付近でディップが表れた[図4(a)]。このとき図4(b)に示すように R_{xy} の量子化が観測されたため、この状態は何らかの量子ホール状態であることが示唆される。 $\nu = 3/2$ の状態は

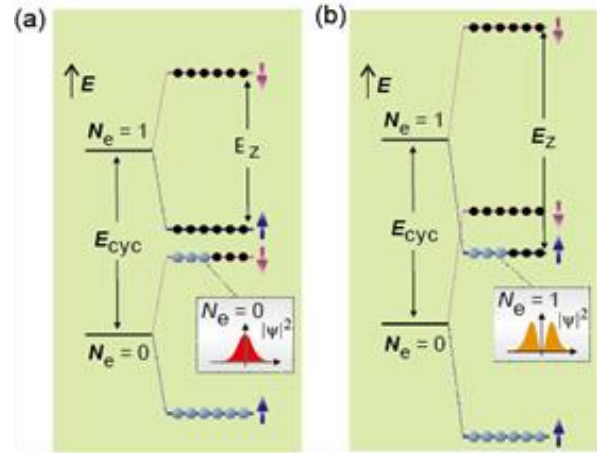


図5. 磁場下での二次元電子系のエネルギー分裂。(a)Zeeman エネルギー(E_z)がサイクロトロンエネルギー(E_{cyc})より小さいときと(b)その逆の場合について図示した。

GaAs を含む他の系でも観測されることがなく、この観測が初めてである。この $\nu = 3/2$ は以下のように理解することができる。従来、 $\nu = 5/2$ で量子化が観測されてきたのはこの準位に相当する波動関数には有効的な引力の相互作用が働くことが示唆されており、準粒子がペアリングを起こし超伝導と類似した状態が実現するためである。しかしながら、ZnO においてはスピン感受率が大きいため、試料を回転させると $\nu = 3/2$ において GaAs における $\nu = 5/2$ と同じ状態が実現していると考えられる。この状況を図5に図示する。GaAs の場合 Zeeman エネルギー(E_z)はサイクロトロンエネルギー(E_{cyc})より小さいため、図5(a)に示されるようなエネルギー準位を取る。しかしながら、スピン感受率の大きい系では図5(b)のように、準位の交差が起こる。この状態では $\nu = 3/2$ はちょうど GaAs の $\nu = 5/2$ と同じエネルギー準位が関与しているため、上述の準粒子のペアリングによる量子ホール状態が実現したと理解できる。

【今後の展望】

以上のように ZnO は GaAs に迫る非常に高品質な二次元電子系を形成することが可能になってき

た。もう一つの巨視的な量子状態である超伝導に比べ、量子ホール効果は物質に依存しない非常に美しい物理で記述されることが特徴であると考えられてきた。しかしながら、GaAs 以外の系においては十分にその詳細が検討されてきたとは言えない。本研究で得られた、ZnO における偶数分母を持つ分数量子ホール状態はそのような量子ホール効果の普遍性ととも、物質パラメータにより新たな量子相が開ける可能性を示唆している。

[1] J. Falson *et al.*, *Appl. Phys. Express* **4** 090011

(2011).

[2] A. Tsukazaki *et al.*, *Nature Mater.* **9** 889 (2010).

[3] Y. Kozuka *et al.* *Phys. Rev. B* **84** 033304 (2011).

[4] D. Maryenko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108** 186803 (2012).

[5] A. Tsukazaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **78** 233308 (2008).

[6] Y. Kozuka *et al.*, *Phys. Rev. B* **85** 075302 (2012).

[7] Y. Kozuka *et al.*, *Phys. Rev. B* **87** 205411 (2013).

[8] J. P. Eisenstein *et al.*, *Science* **248** 1510 (1990).

[9] V. W. Scarola *et al.*, *Nature* **406** 863 (2000).

放線菌二次代謝に関わるグローバル転写因子の結晶構造解析

概要

有用微生物「放線菌」が抗生物質等の有用物質を生産するときに、細胞内で情報伝達を司る最も重要なタンパク質 AdpA の立体構造を X 線結晶構造解析によって明らかにした。立体構造情報を用いて、1 種類の入力信号が 500 以上の出力に変換される仕組みの一端を解明することができた。この研究成果は、医薬品などの有用物質を効率良く生産できる放線菌の開発などに役立つことが期待される[1]。

生物が有する環境応答システム

生物は環境変化や自身の生育段階に応じて、生存に最適な行動様式を取ることができる。多くの生物は細胞内の化学反応の種類を変えることによって、環境変化に対応する能力や、生育の次のステージへと進む能力を発現する。私たちヒトの場合であれば、子供から大人に成長する際に、成長ホルモンという信号を用いて全身の細胞が「今は身体を大きくするべき時期である」という情報を共有し、各細胞がそれぞれに適した代謝を行う。あるいは、男性と女性ではある時期から異なる成長過程へ進むために性ホルモンを利用し、男性に必要な成長、女性に必要な成長を実現するように、全身をコントロールする仕組みが存在する。

こういったシステムの基本的な構造は「細胞が自身の外側に存在する何かを検知し、それに応じた応答をする」と表現することができる(図1)。成長ホルモンの例では、細胞が周囲に成長ホルモンという物質が存在することを検知し、細胞分裂を活性化させたり、他の種類の細胞へ分化させたりといった応答をする。多くの場合、周囲の何か(入力)を検知するセンサーは受容体と呼ばれ、

応答する際に働くもの(出力)は遺伝子と呼ばれる。そして、受容体と遺伝子の間を繋ぐ役割を果たしているものも細胞の中に存在する。その中でも遺伝子の読み出しを制御するものは特に重要であり、転写調節因子と呼ばれる。

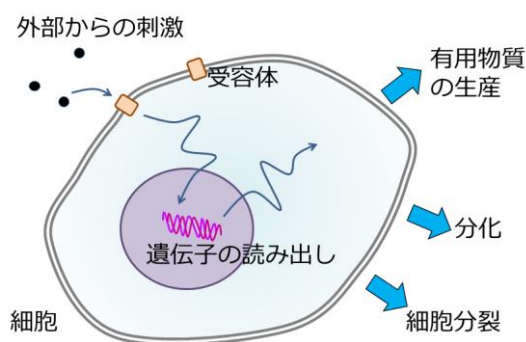


図1. 細胞による応答の概念図

遺伝子の ON/OFF を切り替える転写調節因子

生命の情報は DNA という超高分子量の直鎖状のヘテロポリマーとして保存されている。DNA は 4 種類の化合物(アデニン、グアニン、シトシン、チミン)から構成されるため、生命の情報は 4 種類の文字で記載されたテキストデータであるとみなすことができる。遺伝子はひとつづきの数百~数万文字で構成される情報であり、遺伝子が特殊なタンパク質(RNA ポリメラーゼやリボソーム)によって読み出されることにより、遺伝子はその機能を発揮する。しかし、遺伝子の情報を読み出すためのタンパク質群は、読み出すタイミングを判断する機能を持っていない。生物が正しく環境変化に応答したり成長したりするためには、遺伝

子の機能の ON/OFF を決定する仕組みが必要となる。

転写調節因子は先に述べた通り、細胞外の情報を遺伝子の働きに変換する役割を持っていて、遺伝子の機能の ON/OFF を切り替える主役である。具体的には、DNA 上の遺伝子の情報が書き込まれた部分に転写調節因子が結合することによって、遺伝子の読み出しを促進したり、阻害したりする働きをする（図2）。

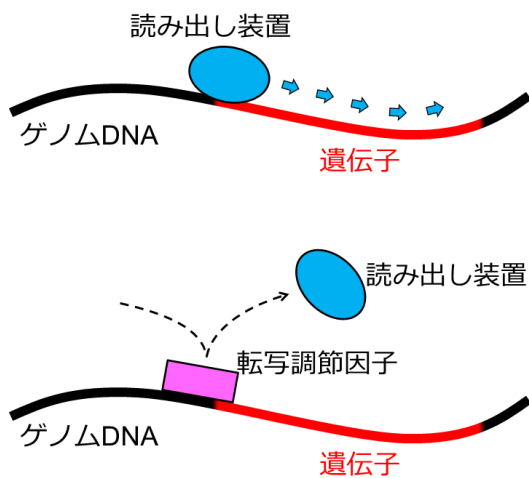


図2. 転写調節因子の働きの例

有用微生物「放線菌」の二次代謝の鍵を握るタンパク質 AdpA

放線菌の一種であるストレプトミセス・グリセウスは、結核の特効薬ストレプトマイシンを生産する土壌細菌として知られている。放線菌はストレプトマイシン以外にも様々な有用物質を作ることから、産業上重要な微生物である。有用物質の生産はある時期にだけ一斉に起こり、通常生命維持に必要な代謝とは別の代謝であることから「二次代謝」と呼ばれている。人類に役立つまで放線菌の二次代謝は、どのようにして引き起こされるのか、そのメカニズムが長年にわたって注目されてきた。

ストレプトミセス・グリセウスにおいては、ストレプトマイシン生産等の二次代謝に関係する遺

伝子群は転写調節因子 AdpA によってグローバルにコントロールされている[2]。AdpA はストレプトミセス属放線菌が細胞内に持っているタンパク質であるが、他の放線菌が持っている AdpA も二次代謝に重要な機能をもつことが近年次々と報告されており、放線菌において非常に重要な転写調節因子であることがわかってきた。

一般的な転写調節因子は、DNA 上の数~数十文字程度の長さの、規則性の分かりやすい文字列を読み取る。そして、たかだか数十個程度の遺伝子の ON/OFF を決める働きを有する。一方で、AdpA は曖昧で規則性に乏しい 10 文字からなる文字列を読み取ることが知られている。この性質によって AdpA はストレプトミセス・グリセウスにおいて 500 個以上の遺伝子の ON/OFF を決定することが示されている[3]。しかし、1 種類のタンパク質で規則性に乏しい文字列を読み取るメカニズムについては類似の研究例が無く、未知であった。

AdpA は DNA 上の文字列を読み取るのが上手い

私たちは、転写調節因子 AdpA が DNA と結合する部分（文字列を読み取るためのスキャナとして働く部位）と DNA の断片を結合させ、その立体構造を X 線結晶構造解析によって解明することに成功した（図3）。AdpA と DNA の間に起こる相互作用を調べたところ、AdpA が有する珍しい文字列読み取りのメカニズムが明らかとなった[1]。

タンパク質は数十~数百のアミノ酸が重合して形成されたポリペプチドであり、バリエーションに富んだ側鎖を用いて DNA との特異的な相互作用を行うことができる。DNA の二重らせん構造によって形成された溝に対し、アミノ酸残基の側鎖を挿し入れ、文字列とアミノ酸残基を相互作用させ、そして相互作用が強力な組み合わせになった場合にのみ、タンパク質分子全体と DNA 分子の間の結合も強固なものとなる。したがって、DNA 上の文字列を読み取るタンパク質は DNA との結

合と解離を繰り返したり、あるいは DNA 上を溝に沿って移動したりことによって、強く結合できる文字列を探すことができる。AdpA も同様に DNA と相互作用し、DNA 上の文字列を読み取ることができるが、AdpA の場合には、DNA 上の連続した 5 文字を認識するために、たった 2 つのアミノ酸残基しか使用していないことが本研究において推測された。

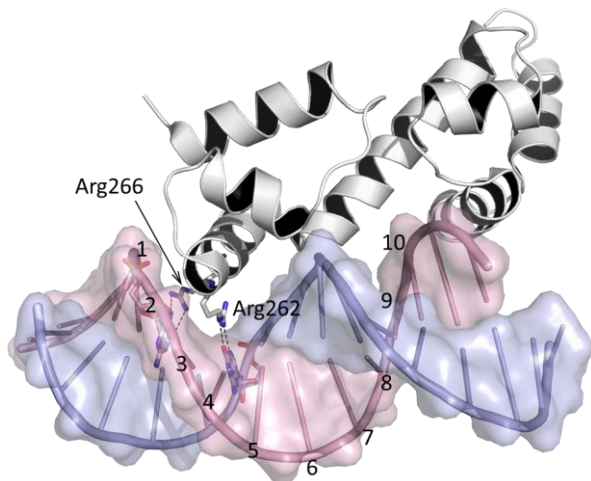


図 3. AdpA の DNA 結合ドメインと DNA の複合体の X 線結晶構造

具体的には、AdpA の 262 番目と 266 番目のアルギニン残基 (Arg262, Arg266) が DNA の文字列を表す塩基と呼ばれる部分構造と相互作用し、強く結合することの可能な連続した 5 文字を決定していることが明らかになった。AdpA が結合することのできる文字列は次のように決められている。1 文字目は Arg266 との結合が可能なチミンが好まれることが推測された。2 文字目は Arg266 と結合することのできるグアニンのみが許され、他の塩基は不適切な結合が起こることが明らかとなった。3 文字目は Arg262 と不適切な相互作用を起こさないようにするためにシトシン以外の塩基となる必要があり、また、残りの 3 種類の塩基の中でもグアニンが結合を強める働きがあることから、グアニンが特に好まれることが推測された。4 文字目は適切な結合を形成するためにシトシンで

ある必要があり、他の塩基は不適切な相互作用を起こすことが明らかとなった。5 文字目はアデニンとなった場合に Arg262 との不適切な相互作用が予想されたため、アデニン以外の塩基となることが推測された。

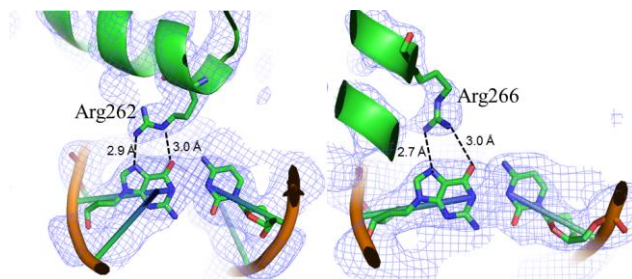


図 4. Arg262 と 4 番目の塩基 (シトシンの相補塩基グアニン) との相互作用 (左)、Arg266 と 2 番目の塩基 (グアニン) との相互作用 (右)

また、文字列そのものではなく、文字列によって生み出される DNA 分子の歪みを認識することが推測され、これによって、さらに別の 2 文字を認識できると推測された。過去の研究によって AdpA は 10 文字を認識することが示されているが、今回の成果によってそのうちの大部分を占める 7 文字を読み取るメカニズムを説明できたことになる。これまでに知られていた転写調節因子と比較すると、AdpA はコンパクトでありながら様々な文字列を読み取る能力があると言える。

この成果は、AdpA が DNA 上の文字列を読み取り、500 個以上の遺伝子の ON/OFF を切り替える仕組みの最も重要な部分を明らかにしたことになる。

バイオインフォマティクスとの融合へ

現在、多くの放線菌の DNA が明らかにされているため、今回の研究成果を利用すれば AdpA のコントロール下にある遺伝子の探索をコンピュータ上で迅速に行うことが可能となる。これまで行われてきた生化学的な実験による遺伝子探索と併

せて用いることにより、放線菌の二次代謝に関わる新しい遺伝子の発見や、二次代謝を制御するメカニズムの研究を加速させ、新しい有用物質生産法の開発や生産効率の高い有用物質生産法の開発などへつながることが期待される。

今後の展望

この研究で明らかとなったのは、AdpA が DNA と結合する部位が有する役割である。しかし、AdpA は DNA との結合に直接関わらない部位も持っていて、その部分を使って AdpA 同士が結合し、2分子が常に結合した状態で存在することが知られている。つまり、AdpA は 2 分子の AdpA がセットで働き、DNA 上の近い位置に存在する 2 つの文字列を同時に読み取ると考えられる。そのため、放線菌の中で実際に AdpA が機能している姿はもっと複雑であると予想している。今後はこの複雑なメカニズムを考慮した上で、AdpA の機能および放線菌の二次代謝の制御メカニズムに迫っていく必要がある。

寒剤は生命科学研究の縁の下の力持ち

本研究に限らず、生命科学研究において寒剤は欠くことのできないツールである。AdpA を始めとするタンパク質は、一般的には不安定であり、中には数時間で劣化し、機能を失ってしまうものも少なくない。寒剤を用いた凍結によって初めて保存が可能となる場合がほとんどである。

また、X 線結晶構造解析においては良質な結晶を調製することが不可欠となるが、不安定な AdpA を質の良い結晶に変えるためには、膨大な条件検討が必要であり、大変な労力が要求された。そのための条件検討の一環として、低温センターの共同利用によって運用が可能となった、磁気力場発

生装置を用いた結晶の高品質化技術が挙げられる。低温センターで供給される液体窒素と液体ヘリウムを使って長期間にわたって磁気力場発生装置を運用できる環境は、AdpA に限らずタンパク質の研究に有用である。

※この研究は、文部科学省の「ターゲットタンパク研究プログラム」、同じく「創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業」、および内閣府の「最先端・次世代研究開発支援プログラム」の支援の下で行われた。

[1] Yao, M. D., Ohtsuka, J., Nagata, K., Miyazono, K., Zhi, Y., Ohnishi, Y., and Tanokura, M. Complex structure of the DNA-binding domain of AdpA, the global transcription factor in *Streptomyces griseus*, and a target duplex DNA reveals the structural basis of its tolerant DNA sequence specificity. *J. Biol. Chem.* **288**(43), 31019–31029 (2013).

[2] Ohnishi, Y., Kameyama, S., Onaka, H., and Horinouchi, S. The A-factor regulatory cascade leading to streptomycin biosynthesis in *Streptomyces griseus*: identification of a target gene of the A-factor receptor. *Mol. Microbiol.* **34**(1), 102–111 (1999).

[3] Higo, A., Hara, H., Horinouchi, S., and Ohnishi, Y. Genome-wide distribution of AdpA, a global regulator for secondary metabolism and morphological differentiation in *Streptomyces*, revealed the extent and complexity of the AdpA regulatory network. *DNA Res.* **19**, 259–273 (2012).

シアノ架橋型金属集積体およびロジウム置換イプシロン型酸化鉄の磁気物性と機能性

(1) 超イオン伝導性シアノ架橋型 Mn-Nb 集積体

シアノ架橋型金属錯体は、金属イオンや有機配位子を選択することにより多様な構造を設計可能な磁性体である。本研究室では、このような特徴を活かして、様々なシアノ架橋型錯体を合成し、その物性および機能性に関する研究を行っている[1]。最近では、6配位型シアノ架橋型金属錯体において高いプロトン伝導性を見出し、プロトン伝導性が磁気秩序と相関するという現象を観測した。イオン伝導性と磁気秩序が相関する現象を見出したのはこれが初めての例である[2]。本研究では、6配位型シアノ錯体に比べ、多様な配位構造をとり構造柔軟性の高い8配位型シアノ錯体を構築素子として用いた、シアノ架橋型金属錯体 $\text{Mn}_3[\text{Nb}(\text{CN})_8]_2(4\text{-アミノピリジン})_{10}(4\text{-アミノピリジニウム})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を構築し、その高いイオン伝導性および磁性を明らかにした[3]。

本錯体は、塩化マンガン(II)、オクタシアノニオブ(IV)酸カリウム、4-アミノピリジンを稀薄溶液中で拡散させることにより、黄色単結晶として得た。元素分析、IR 測定および構造解析の結果、4-アミノピリジンおよびプロトン化した4-アミノピリジニウムを含んだ組成、 $\text{Mn}_3[\text{Nb}(\text{CN})_8]_2(4\text{-アミノピリジン})_{10}(4\text{-アミノピリジニウム})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ であることが明らかになった。

得られた結晶の構造解析を行ったところ、単斜晶、 $C2/c$ で格子定数は表1のようになっていた。構造は、Mn と Nb がシアノ基で架橋された2次元レイヤーを形成しており、一部の水分子が Mn に配位していた。残りの水分子は空隙に結晶水として存在していた。また、4-アミノピリジンは Mn

表1 結晶データ

Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
a (Å)	19.1498(6)
b (Å)	17.7070(4)
c (Å)	29.3088(7)
β (°)	103.2520(10)
V (Å ³)	9673.5(4)
Z	4
Temperature (K)	90(1)
R_1	0.0446
wR_2	0.1124

に配位していたが、プロトン化した分子は骨格の空隙に存在していた。プロトン化した有機配位子と水分子は水素結合し、結晶中には1次元水素結合ネットワークが形成されていた。

得られた錯体について磁気特性の測定を行った。外部磁場 100 Oe における磁場中冷却磁化曲線を測定したところ、磁化は 20 K 付近からゆるやかに増大し、9 K で極大を示したのち、2 K まで単調に減少した (図1)。また、2 K において磁化-磁場曲線を測定したところ、200 Oe において変曲点を示した。これらのことから、本錯体はメタ磁性体であることが示唆された。

粉末試料のイオン伝導性を、自作のセルを用いてインピーダンスアナライザにより測定した。その結果、温度 295 K、湿度 100% において、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という高い伝導性を示すことが明らかになった (図2)。湿度に依存して伝導度が変化することから、観測された高い伝導性はプロトン伝導によるものであると示唆された。また、温度を 322 K まで上昇させると、 $3.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ まで伝導度が増加し、温度と伝導度の関係から見積もられる活性

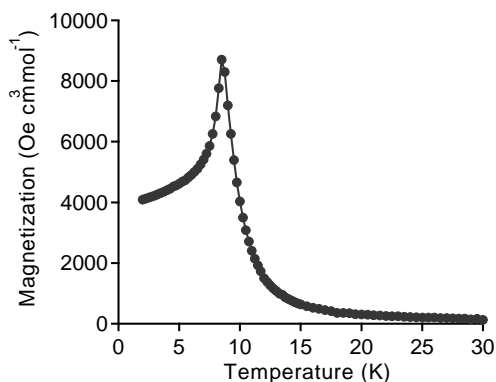


図 1. 磁場中冷却磁化曲線

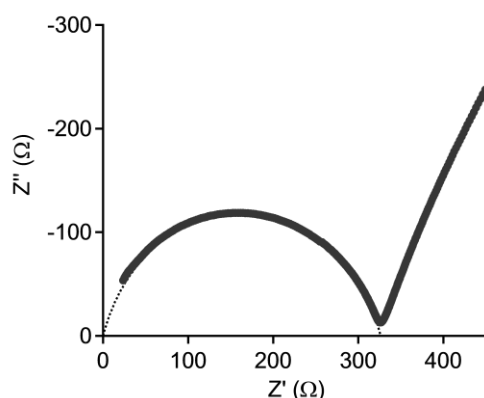


図 2. Cole-Cole プロット

化エネルギーは 0.48 eV であった。この値から、プロトンが水分子間で授受され移動していく、Grotthuss メカニズムによって高い伝導性を示していることが示唆された。なお、得られた伝導度は超イオン伝導性に分類されるような高い値であり、オクタシアノ錯体としては初めてである。

(2) キラル光磁性体における第二高調波偏光面の光スイッチング

シアノ架橋型金属錯体の中でも、d 軌道の電子数が 4 から 7 の金属錯体においてみられるスピנקロスオーバー現象は、温度、光、圧力などによる物性や機能の制御が可能であることから、精力的な研究がなされている。最近、我々は光誘起スピנקロスオーバーによる常磁性から強磁性へのスイッチングを初めて報告している[4]。一方で、

キラリティ(不斉)は様々な分野で重要な役割を担っており、不斉を有する磁性体では、磁化誘起第二高調波発生や磁気キラル二色性など、時間反転と空間反転の対称性の両方の破れに起因する物性が期待できる。本研究では、スピנקロスオーバーを示し、不斉構造を有する光磁性体 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](4\text{-ブロモピリジン})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成し、スピנקロスオーバーによる第二高調波強度の変化、光可逆なスピנקロスオーバー光強磁性、第二高調波光の偏光面角度の光スイッチングを観測した[5]。

本錯体は、塩化鉄(II)、4-ブロモピリジン塩酸塩、アスコルビン酸、水酸化カリウムの混合水溶液と、オクタシアノニオブ酸カリウム水溶液の反応により、単結晶として得られた。単結晶構造解析から正方晶、 $I4_122$ であることが判り、不斉な結晶構造を有していることが示された。磁化率の温度変化測定の結果、118 K を中心とし、12 K の温度ヒステリシスを伴う磁化率の変化が観測され、メスbauer分光および紫外可視分光測定から Fe^{II} 高スピン状態から Fe^{II} 低スピン状態へスピנקロスオーバー現象が起こったと示唆された。また、低温における結晶構造の解析より、本錯体は低温では空間群 $F222$ に属することが示唆された。

本錯体は反転中心のない不斉な結晶構造を有することにより第二高調波発生が期待される。水平方向の偏光を入射したときに射出する第二高調波の温度変化測定を行ったところ、室温から 140 K 付近まではほぼ一定の値であったが、さらに温度を下げると第二高調波強度が増大した。第二高調波強度の温度依存性も温度ヒステリシスを伴っており、磁化率の温度変化において観測されるヒステリシスと対応していた。第二高調波の非線形感受率テンソルの解析から、高温では非線形感受率がほぼゼロになるのに対し、低温では値をもつことが判り、第二高調波強度の温度変化が結晶構造の変化により非線形感受率テンソルが大きく変化したためと示唆された。

さらに、473 nm と 785 nm の光照射により磁化

の値の変化が観測され、本錯体は光可逆スピントロニクスオーバー強磁性を示すことが明らかになった。また光照射前後の第二高調波光を観測した結果、473 nm の光を照射した後と 785 nm の光を照射した後で第二高調波の偏光面が約 90 度異なり、光照射による第二高調波光の偏光面角度の光スイッチングが可能であることが明らかになった。

(3) 高周波電磁波吸収を示すロジウム置換イプシロン型酸化鉄

当研究室では、化学的ナノ微粒子合成法を用いることにより、二酸化三鉄の希少相の一つであるイプシロン型 - 二酸化三鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を単相として得ることに成功し、大きな磁気異方性により、室温で 20 kOe という氧化物磁性体最高の保磁力と、182 GHz という磁性体最高の自然共鳴による電磁波吸収を示すことを報告している[6]。さらに、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は種々の金属置換が可能であり、中でもロジウム置換により、磁気異方性が向上することを報告している[7]。本研究では、このロジウム置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) の合成法について検討し、ロジウム含有量の異なる一連の化合物を合成した。また、それらの電磁波吸収特性を明らかにした[8]。

これまでに報告した、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の合成方法はメソポーラスシリカのメソ孔に硝酸ロジウムと硝酸鉄の混合水溶液を含浸させ、これを大気下で焼成することにより、シリカマトリックス中に、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ微粒子を生成させるものであった[2]。本実験では、ゾル-ゲル法による合成を検討した。硝酸ロジウムと硝酸鉄の混合水溶液にアンモニア水を加え、金属水酸化物ゾルを生成させたのち、オルトケイ酸テトラエチルを系中に加え、加水分解によりシリカゾルを生成させることにより、金属水酸化物ゾルとシリカゾルの複合ゾルを生成させ、これを大気下 1080°C で焼成した。さらに、シリカマトリックスは水酸化ナトリウム水溶液により除去した。Rh/(Fe+Rh)比を 0-0.17 の間で変えることにより、9 つの試料(sample 1-9)を得た。

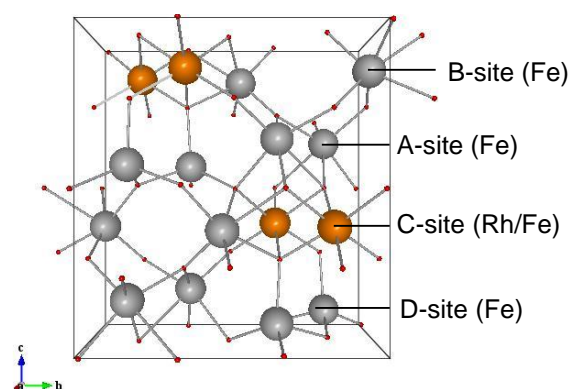


図 3. $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の結晶構造

得られた試料について、透過型電子顕微鏡による形態観察を行ったところ、平均長軸長が約 30 nm、平均短軸長が約 20 nm の棒状のナノ微粒子であった。粉末 X 線回折により、得られた試料の結晶構造は、いずれの試料においても、斜方晶、空間群 $Pna2_1$ のであることが確認された。回折ピークは、イプシロン型-二酸化三鉄に帰属され、イプシロン相が生成していることが明らかになった (図 3)。結晶構造中には、4 つの非等価な金属サイト A-D サイトを有し、リートベルト解析により、Rh イオンが選択的に C サイトを占めることが明らかになった。誘導結合プラズマ質量計を用いた組成分析と、リートベルト解析による結晶構造解析により、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の組成は、 $x = 0$ (試料 1)、0.03 (2)、0.05 (3)、0.08 (4)、0.10 (5)、0.14 (6)、0.15 (7)、0.18 (8)、0.19 (9)と求められた。

テラヘルツ時間領域分光法を用い、自然共鳴測定を行った。図 4a に $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ のミリ波帯の電磁波吸収スペクトルを示す。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である試料 1 では、過去の我々の報告と同様、182 GHz を中心とする吸収ピークが観測された。ロジウム置換量に依存して、この共鳴吸収周波数は高くなり、187 GHz (2)、192 GHz (3)、197 GHz (4)、202 GHz (5)、207 GHz (6)、213 GHz (7)、217 GHz (8)、そして 222 GHz (9)となった。これは、我々が報告している $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ の 209 GHz を超える、磁性体最高

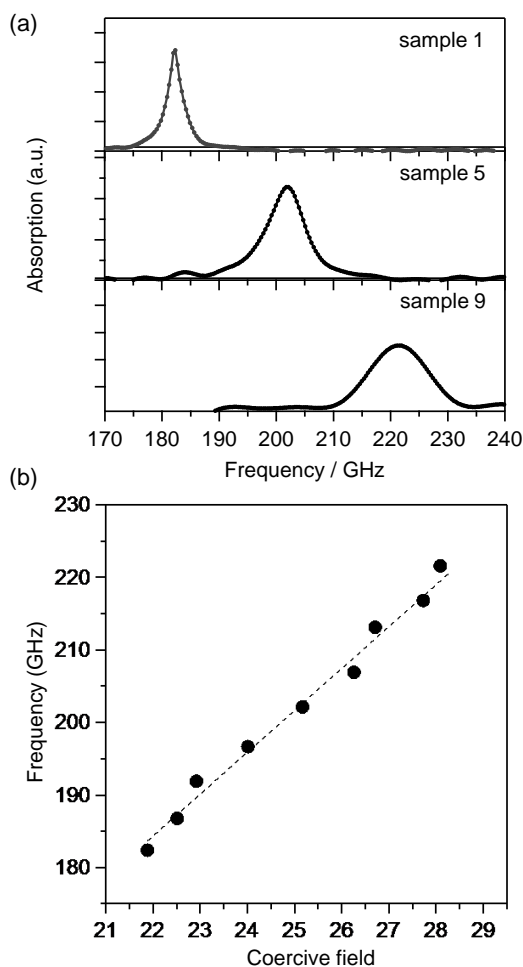


図 4. (a) テラヘルツ時間領域分光法を用いて測定した電磁波吸収スペクトル。(b) 観測された自然共鳴周波数と保磁力の関係。

の電磁波共鳴周波数である。超伝導量子干渉磁束計を用いて、室温において±7 T で磁気ヒステリシス曲線を測定した結果、Rh 置換量が増加するにつ

れて、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の保磁力が増大しており、磁気異方性が大きくなっていることが示唆された。そのため、 $\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$ は 222 GHz という高い自然共鳴周波数を示したと考えられる (図 4b)。

-
- [1] S. Ohkoshi, and H. Tokoro, *Acc. Chem. Res.* **45** 1749 (2012).
- [2] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6620 (2010).
- [3] K. Imoto, K. Nakagawa, H. Miyahara, S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.* **13** 4673 (2013).
- [4] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, and H. Tokoro, *Nature Chemistry* **3** 564 (2011).
- [5] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, *Nature Photonics* **8** 65 (2014).
- [6] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* **16** 48 (2004).
- [7] A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, *Nature Communications* **3** 1035 (2012).
- [8] A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Umeda, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, *J. Mater. Chem. C* **1** 5200 (2013).

N 型強磁性半導体(In,Fe)As 量子井戸構造における電氣的な磁性制御

1. 研究の背景

1.1 N 型強磁性半導体(In,Fe)As

通常の非磁性半導体に磁性原子 (Mn、Fe、Cr など) を数%程度添加するとその半導体自体が強磁性になる場合がある。このような材料は強磁性半導体 (Ferromagnetic Semiconductor - FMS) と呼ばれる。これらの材料により、これまで「電荷」を利用していた電子デバイスに「スピン」の自由度が加えられ、低消費電力や新機能性を持つデバイスの実現につながると期待される。現在、FMS の開発やそのデバイス応用の研究は世界的に盛んに行われており、対象となる材料系は III-V 族、II-VI 族、IV 族に広がっている。その中で最も研究されており代表的な物質は Mn を添加した III-V 族 FMS の (Ga,Mn)As である。しかし、それぞれの FMS では未解決の問題が多く存在しており、デバイス応用の目処は立っていないというのが現状である。FMS における大きな課題は 3 点である：

- ① III-V 族、II-VI 族では p 型しか存在しないこと。これは Mn 原子が III-V 族母体の中に正孔を出すので、これらの試料は p 型になる。n 型の欠如はデバイス作製以上大きな問題になる。
- ② 強磁性転移温度 (キュリー温度: T_C) が室温よりかなり低いこと。GaMnAs で最適化された試料では今のところ 200 K が限界である[1]。
- ③ 正孔キャリア (フェルミ準位) が Mn 由来の不純物バンドに存在し、移動度とコヒーレンス性が低い。しかも、母体半導体のバンド構造には強磁性相互作用によるスピン分裂が極めて小さい[2]。

このような背景の中で、最近われわれの研究室では N 型キャリア誘起強磁性半導体 (In,Fe)As を作製した [3]。Fe 原子が InAs の In サイトに置換し、主に Fe^{3+} の中性状態で存在しているため、アクセプタやドナを添

加することにより、p 型も n 型も作製可能になる。(In,Fe)As では 10^{18} cm^{-3} 台後半以上の電子濃度で金属-絶縁体転移が起こると共に低温で強磁性を示す。この強磁性発現に必要なキャリア濃度は (Ga,Mn)As より一桁低く、電子-Fe スピン間の強磁性相互作用が強いことを示す [4,5]。このため、(In,Fe)As の電子濃度を十分に ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 増加できるならば室温強磁性の可能性が高いと考えられる。この強い電子誘起強磁性は従来の強磁性半導体の一般的な理論の枠組みからは説明できない。一方、伝導測定 [4] や角度分解光電子分光測定の結果から自由電子が Fe の不純物バンドでなく、伝導体に存在することが分かった。その結果、電子の有効質量が軽く、移動度が高く ($\sim 600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、コヒーレンス長が長い ($>40 \text{ nm}$)。このため (In,Fe)As 超薄膜のヘテロ構造における量子サイズ効果を用いてバンドや波動関数による物性制御が実現でき、デバイス設計の自由度が高い。以上の特徴により、(In,Fe)As は FMS の既存の問題点を解決できることが期待される。

1.2 電氣的手段による磁性制御

FMS の強磁性はキャリア (電子、正孔) と局在スピンの相互作用によって誘起されると考えられる。このため、キャリア特性の外部制御によってキュリー温度 (T_C)、磁気異方性などの磁性を温度一定のまま制御することが原理的に可能である。この機能により、FMS を不揮発性論理デバイスに用いるなど、様々な応用が可能となる。特に高密度集積可能性と低消費電力の観点を考える上でトランジスタ構造においてゲート電圧による磁性制御ができることが望まれる。これまで電氣的な磁性制御に成功した FMS は少なく、(In,Mn)As [6]、(Ga,Mn)As [7]、TiCoO₂ [8] (超薄膜)、GeMn [9] (量子ドット) の例がある。ただし、これらの実験に比べ

て今回の(In,Fe)As の実験は本質的な違いがある。(Ga,Mn)As 薄膜ではキャリアのコヒーレンス性が保たれないため、ゲート電圧により、キャリア数や空乏層の厚さが変化したことにより磁性が変化する。一方、(In,Fe)As 超薄膜では2次元電子系が形成され、電子の分布を決める波動関数の形や存在位置もゲート電圧で制御できる。このため全体のキャリア濃度変化とその波動関数移動による FMS 層との重なりの変化という2つの効果を同時に考慮する必要がある。

2. 研究目的

本研究の目的は、①電界効果トランジスタ構造により(In,Fe)As 超薄膜の磁性を電氣的に制御すること、②その結果を解析し(In,Fe)As の強磁性のメカニズムへの理解を深めることである。

3. 実験方法

3.1 試料構造

(In,Fe)As 試料は分子線エピタキシー法(MBE)によって作製した。試料構造は図 1a に示されるように、表面から InAs (2 nm)/(In,Fe)As (8 nm)/InAs (5 nm)/AlSb(50 nm)/AlAs (10 nm)/GaAs (100nm)/GaAs (001) 絶縁基板からなる。成長温度はそれぞれ 550°C(GaAs, AlAs)、570°C (下の 25 nm AlSb)、470°C (上の 25 nm AlSb)、400°C (5 nm InAs)、236°C (8nm (In,Fe)As/2nm InAs)となる。(In,Fe)As 層中の Fe 濃度が 6%である。この成長条件では Fe が均一に分布することが先行研究で確認された [3]。一方、InAs/AlSb のヘテロ界面の伝導帯では高いバンドオフセット(1.35 eV)があり、表面に真空ポテンシャル (真空の場合) あるいは絶縁層のバンドギャップがあるので、上部の 15 nm の 3 層構造 InAs/(In,Fe)As/InAs に電子が強く閉じ込められ、量子井戸が形成されることは最近のわれわれの研究 [5]から明らかになっている。自己無撞着計算から量子井戸のポテンシャルは図 3a に様になる (計算の詳細は 4.3 節を参照)。

3.2 トランジスタ構造

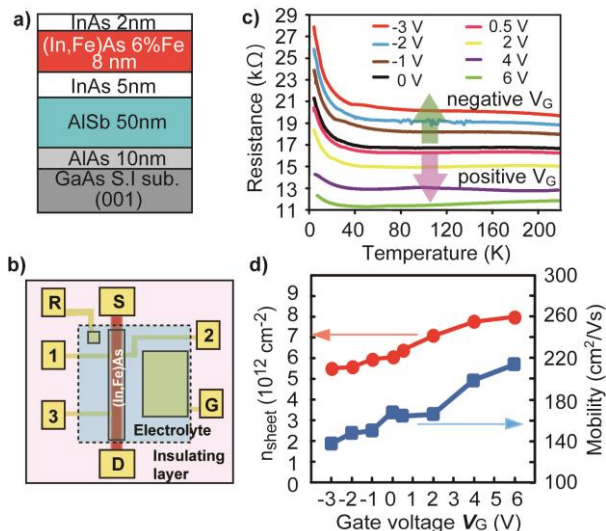


図 1 a) 試料断面構造。b) 電界液を用いたトランジスタ素子の平面構造。電界液 (青い部分) が (In,Fe)As チャンネルとサイドゲートを覆う。c) (In,Fe)As チャンネルの抵抗(R_{13})と d) シート電子濃度(n_{sheet})と電子移動度(μ) のゲート電圧依存性。

(In,Fe)As チャンネルのキャリア特性を制御するために電気二重層トランジスタ構造を採用する。図 1b)にデバイスの平面図を示す。作製プロセスは以下ようになる。

- フォトリソグラフィとイオンミリングを用いて試料を $50 \times 200 \mu\text{m}^2$ のホールバーに加工。
- ホールバーのソース(S)とドレイン(D)端子、縦抵抗とホール抵抗の測定端子(端子 1,2,3)、およびサイドゲート(G)とリファレンス端子(R)を EB 蒸着とリフトオフで形成。これらの断面構造は表面から Au(50 nm)/Cr (5 nm)となる。
- 全表面を絶縁レジストで覆う。この絶縁層に半導体チャンネルとサイドゲートなどにおいてコンタクトホールをフォトリソグラフィであける。
- 最後に電界液を半導体チャンネルとサイドゲートの上に電界液 (DEME-TFSI)を垂らしてデバイスを完成させる。

ゲート電圧 $V_G > 0$ (< 0)をかけると、電界液中の正(負)イオンが半導体表面に付着して電気二重層を形成する。この電気二重層は非常に薄いキャパシターとして働き、半導体の表面付近に電子を蓄

積（あるいは排除）するようになる。

4. 結果と考察

4.1 トランジスタ特性

図 1c に複数のゲート電圧(V_G)における(In,Fe)As ハールバーの抵抗の温度依存性を示す。この抵抗は図 1b の S-D 間に電流を流して 1,3 端子で測った電圧から算出された R_{13} (4 端子法)。予想通りに正(負)バイアスを掛けると電子が表面の(In,Fe)As 量子井戸に蓄積(排除)されるので、チャネルの抵抗が減少(増大)し、低温で金属的(やや絶縁的)な振る舞いが観測される($\Delta R_{13} = -41\%$ at $V_G = 6V$)。図 1d に 4.2 K におけるホール測定から見積もった 3 層構造 InAs/(In,Fe)As/InAs 量子井戸内のシート電子濃度(n_{sheet})と電子移動度(μ)が示す。ゲート電圧 V_G によって n_{sheet} が $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($V_G = 0V$) から $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($V_G = 6V$) と $5.52 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($V_G = -3V$)まで変化する。つまり、 V_G による(In,Fe)As 量子井戸のキャリア特性制御に成功した。この変化量は電気二重層トランジスタから期待できる量に比べてとても小さい。この原因は半導体の表面準位によるフェルミ準位ピンニング効果の影響と考えられる。量子井戸の構造は非対称であることから、電界効果は正負非対称となっている(正バイアスの方が負バイアスより 2 倍ほど強い)。

4.2 ゲート電圧による磁性の制御

通常の(In,Fe)As 試料のホール抵抗には、ローレンツ力による正常ホール抵抗成分と磁化に比例する異常ホール抵抗成分がある。この実験では正常ホール抵抗からシート電子濃度を見積り(その結果を図 1d に示す)、異常ホール抵抗で磁化の評価を行った。図 2a と 2c に 15 K で測定した異常ホール抵抗を示し、それらのインセットは原点付近の拡大したデータである。きれいな強磁性ヒステリシスが観測できる。図 2a に示すように、正の V_G をかけると、磁化曲線が少し大きくなり(0.5 V)、その後減少し 6 V ではほぼ消える。負の V_G 側(図 2c)ではゲート電圧を掛けると磁化が単調に消え

ていくのが観測される。またゲート電圧を取り去ると磁化は元の状態に戻る。つまり、ゲート電界によって磁化を可逆的に制御できる。さらに、ゼロ磁場における残留異常ホール抵抗(Remanent AHR)の温度依存性をプロットすると、値がゼロになる温度で T_C を評価できる。図 1b と 1d は異なる V_G における残留ホール抵抗の温度依存性をプロットしたものである。正のゲート電圧側では T_C が最初の 24 K から 24.5 K ($V_G = 0.5 V$)に増大してから単調に 16 K ($V_G = 6 V$)まで減少した。負のゲート電圧側では T_C が最初の 24 K から 14 K ($V_G = -3 V$)までに減少した一方である。 T_C の変化は図 3c でまとめている。つまり、(In,Fe)As 量子井戸の磁性を外部電圧によって制御することに成功した。 T_C の変化率は最大で -42% であった ($V_G = -3 V$)。

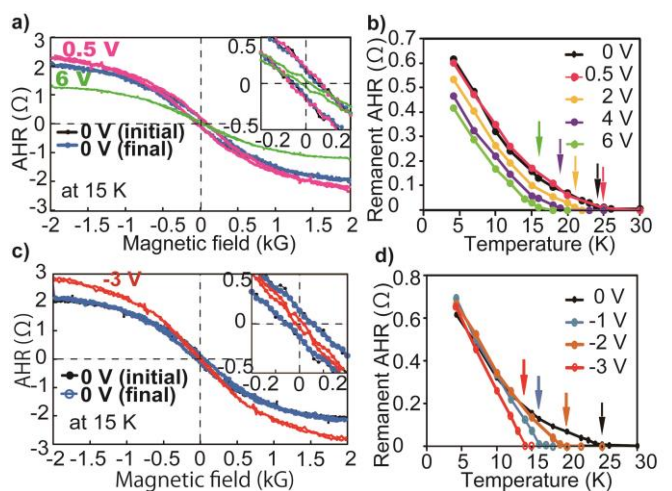


図 2 15 K における異常ホール抵抗 (a,c)と残留異常ホール抵抗(b,d)の V_G による変化。残留異常ホール抵抗の温度依存性から T_C が見積もれる。

4.3 2次元 Zener 平均場理論による結果解析

過去の FMS の電氣的な磁性制御結果に比べると、本実験結果には 2 つの特色がある。第一は、僅かな n_{sheet} の変化(最大 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)によって大きな T_C の変化が実現されたことである。比較のため GaMnAs の場合、同じ程度の T_C の変化には 10^{13} cm^{-2} 程度のキャリア濃度の変化が必要である [7]。第二は、正のゲート電圧側で電子濃度が上昇するにも関わらず T_C が大きく減少することである。こ

の2つの特色は、InAs/(In,Fe)As/InAsの三層構造に2次元電子系の波動関数が移動する効果を考慮しなければいけない。

図3aに $V_G=0, 6, -3V$ の場合の量子井戸の電子状態の計算結果を示す。量子井戸ポテンシャルの計算は、シュレディンガー方程式とポアソン方程式の自己無撞着計算によって行った。量子井戸のポテンシャルは空間電荷(ドナー欠陥、電子)、バンドオフセットと電子相関ポテンシャルを考慮して計算した。ドナー欠陥濃度 N_d は $V_G=0V$ の場合の n_{sheet} 測定値のフィッティングによって得られる。フェルミ準位が表面で伝導帯下端の50meV上にピンニングされると仮定した。ゲート電圧がかかる場合、電圧の一部 $sV_G(0<s<1)$ が量子井戸の両端にかかると考え同じ計算を行う。パラメータ s は、後述の T_C の計算においてフィッティングにより決める。この場合、フェルミ準位の位置は n_{sheet} の測定値で決まる。占有される量子準位の波動関数から量子井戸中の電子濃度分布が図3bに示す。波動関数が V_G によって両端に移動するため、量子井戸中の2次元電子が中央の(In,Fe)As層からずれて、電子一局在スピンの重なり分が小さくなる。このために T_C が減少したと考えられる。

次に、量子井戸の電子状態が分かった上で2次元Zener平均場モデルで T_C を計算した。計算に用いた式は以下に示すように、 T_C を直接波動関数から計算できる[5][10]:

$$T_C^{MF} = \frac{S(S+1)}{12} \frac{J_{sd}^2}{k_B} \frac{m^*}{\pi \hbar^2} N_{Fe} \sum_{E_i < E_F} \int |\phi_i(z)|^4 dz$$

ここで $S=5/2$ 、 m^* は電子有効質量、 N_{Fe} はFe濃度、 $\phi_i(z)$ は i 番目の波動関数、 J_{sd} は $s-d$ 交換相互作用エネルギーである。図3cの赤四角形は計算した T_C で、実験値(黒丸)と非常によく再現できることが分かった。この時の s 値は正バイアスで0.6、負バイアスで0.23となり、ゲート電圧効果の非対称性も再現できた。また、 $s-d$ 交換相互作用エネルギー($N_0\alpha$)は3.6eVと見積もられる。

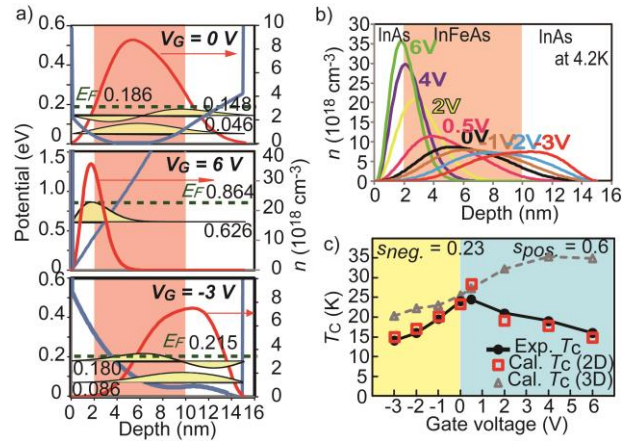


図3 a) $V_G=0, 6, -3V$ における量子井戸の電子状態の計算結果。b) 量子井戸中の計算した電子濃度の成長方向の分布。ピンク部分は(In,Fe)As層である。c) T_C の実験値(黒丸)と2次元Zenerモデルによって計算した値(赤四角形)。

5. 結論

N型強磁性半導体(In,Fe)As超薄膜を含む量子井戸構造の電気的な磁性制御に成功した。波動関数を制御することによって大きな T_C の変化(変化率42%)を実現した。この結果は、(In,Fe)Asにおける真性電子誘起強磁性の証拠となるだけでなく、この材料のスピンデバイス応用に非常に有望であることを示唆している。さらに、Zener平均場理論よれば(In,Fe)Asは大きな $s-d$ 交換相互作用エネルギーがあり、電子濃度を十分に上げられればさらに高温で強磁性になる可能性が高いこともわかった。この大きな相互作用の起源を解明し、材料作製を最適化して室温強磁性半導体を実現することが今後の重要な研究課題である。

参考文献

- [1] L. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett* **95**, 182505 (2009).
- [2] S. Ohya *et al.*, *Nature Phys.* **7**, 342–347 (2011).
- [3] P. N. Hai *et al.*, *Appl. Phys. Lett* **101**, 182403 (2012).
- [4] P. N. Hai, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 252410 (2012).
- [5] L.D. Anh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 042404 (2014)
- [6] H. Ohno *et al.*, *Nature* **408**, 944–946 (2000).
- [7] D. Chiba *et al.*, *Appl. Phys. Lett* **89**, 162505 (2006)他
- [8] Y. Yamada *et al.*, *Science* **332**, 1065 (2011).
- [9] F. Xiu *et al.*, *Nature Materials* **9**, 337 (2010).
- [10] B. Lee *et al.*, *Semicond. Sci. & Technol.* **17**, 393 (2002); B. Lee *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 15606 (2000).

SQUID 検出器を用いた MRI の研究

1. はじめに

1 T 以上の強磁場を用いることが多い従来の MRI 装置は、測定対象となる人体がインプラントやペースメーカーのような金属を含む場合、発熱によって周辺組織に障害を与える危険性があるほか、信号の消滅などの問題が生じる[1]。このような金属に由来する磁気共鳴信号の消失は超低磁場と SQUID 検出器を用いることで、改善出来ると考えられる[2]。

本研究では、low-T_c SQUID を用いた MRI 用信号検出器と、磁気シールドボックスを開発した。小動物などの MRI 測定を想定しており、ヒトの脳磁図計測用の磁気シールドルームに比べて、コンパクトな構成が特徴である。磁気共鳴信号を模擬した磁場を、外部コイルから SQUID 検出器に加えて、測定を行った。

2. 実験方法

〈2・1〉 SQUID およびデュワー SQUID は超電導状態で動作するため、液体窒素やヘリウムなどの冷媒を断熱保持するデュワーの中に組み込まれ、使用される。デュワーの構造図と写真を図 1 に示す。デュワーは 2 層構造の真空容器であり、その間に断熱のためのスーパーインシュレーションが施されている。デュワーの下部にピックアップコイルが位置し、磁場を検出する。デュワーに入る液体ヘリウムの容量は 7.5 リットルであった。

SQUID は、ジョセフソン接合を有する超電導リングを利用して、鎖交磁束を電圧に変換する機能を持つ。超電導体の特徴の一つである量子効果により、リングを貫く磁束 Φ と電圧 V との関係は周期的になる。

しかしながら、外部からの磁場に対して周期的な信号が出力される場合、SQUID の鎖交磁束と出

力電圧の関係が 1 対 1 の対応にならないため、測定が困難である。そのため、増幅器と積分器で構成される回路からフィードバックをかけて、外部からの鎖交磁束と等しい大きさで逆向きの磁束を加え、超電導リングの磁束をゼロに維持する。この回路を FLL (flux locked loop) と呼び、結果的に、外部から印加される磁場に比例した電圧を出力する。

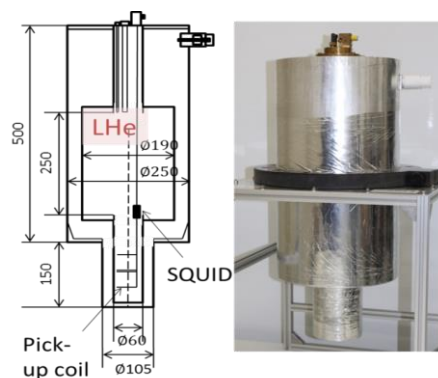


図 1. デュワーの構造と外観

外来ノイズの影響を抑えるために、全ての実験を磁気シールドボックスの中で行った。シールドボックスは 2 層のパーマロイを有しており、床の鉄筋等の影響を防ぐために、アルミニウムで作られた非磁性架台の上に固定されていることが特徴である。

〈2・2〉 コイルの設計と製作 NMR 信号は、水素原子核の歳差運動によって発生する磁気信号であり、MRI 撮像の元になる信号である。NMR 信号を取得するために、磁気シールドボックスの中に一式のコイルを設置した。その様子を図 2 示す。

SQUID センサのピックアップコイルの下にサンプル(水、10 ml)を収容可能な分極コイル B_p を設置し、その両側に NMR 歳差運動を誘起する B_0 コイルを固定した。全てのコイルは、独自開発した回

路を用いて駆動し、バッテリーから給電した。

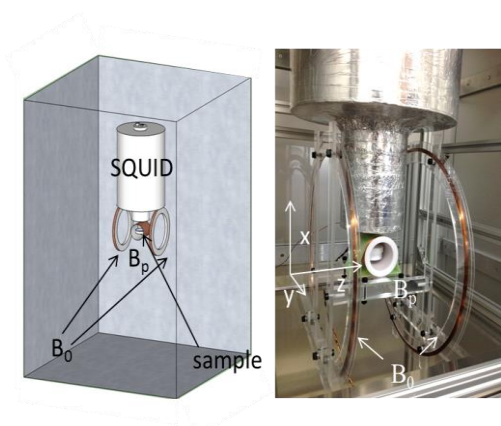


図2. デュワーと分極コイル、 B_0 コイルの配置

NMR 信号を取得するために、測定対象が含む水素原子を歳差運動させる必要があります、図3のようなパルスシーケンスを使用した。図2のy方向に分極コイルから20 mTを発生させた後に、 B_0 コイルからz方向と-z方向に地磁気とほぼ等しい50 μ Tを発生させた。

また、図6のようなパルスが印加された条件でサンプルの磁化の計算を行った。サンプルの磁化の計算結果は 6.58×10^{-5} A/mであった。

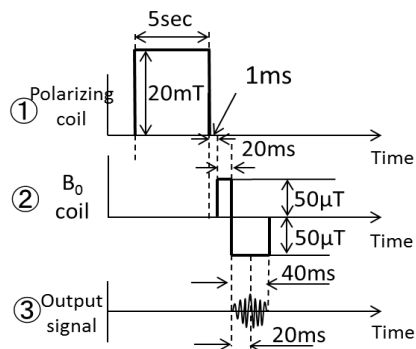


図3. 印加したパルスシーケンス

磁化計算の結果から、サンプルから発生する磁束密度を、式(1)を用いて見積もることができた。その磁場強度の約10倍に相当する約30 pTの磁場を、 B_p コイルと B_0 コイルを外した条件で発振器と作成したコイルを用いて発生させた。サンプルとピックアップコイル間の距離と等しく5 cm離れたところからSQUIDに与えることによって、低磁場を用いたNMR信号に対する出力信号の大きさを予測出来た。

$$B = \frac{\mu_0 M}{2} \left[\frac{d+h}{\sqrt{(d+h)^2 + r^2}} - \frac{d-h}{\sqrt{(d-h)^2 + r^2}} \right] \quad (1)$$

次に、 B_0 コイルと分極コイルを配置した後に、実際にサンプルを置く場所に、サンプルの容器と等しい大きさ(半径16 mm、高さ8 mm)のコイルを置いて、分極コイルの内部から磁場を発生した。磁場の強さはサンプルから発生すると予測される磁束密度と等しい強さ、また水素原子核のラーモア周波数と等しい2 kHzの周波数で振動する磁場を与えた。この実験によって、分極コイルの遮蔽効果を評価した。その様子を図4に示す。

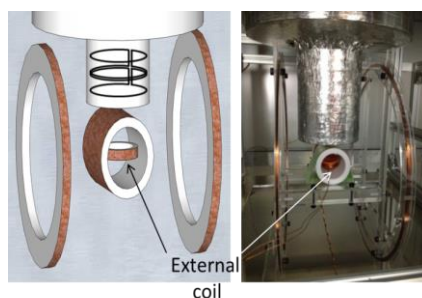


図4. 分極コイルの内部に置いたコイルからの磁場印加

3. 結果

<3.1> SQUIDの特性 SQUIDの電流-電圧特性と電圧-磁束特性の測定を行った。ジョセフソンリングを貫く磁束が存在しない場合(FLUX 0 Wb)と、約 7.25×10^{-15} Wbの磁束がリングを貫く場合(FLUX 7.25×10^{-15} Wb)について、ジョセフソンリングに流れるバイアス電流とその両端にかかる電圧を測定した結果を図5に示す。それぞれ約 -16μ A ~ 16μ A と -8μ A ~ 8μ Aの間で、両端に生じる電圧がゼロとなる超電導状態が観測された。

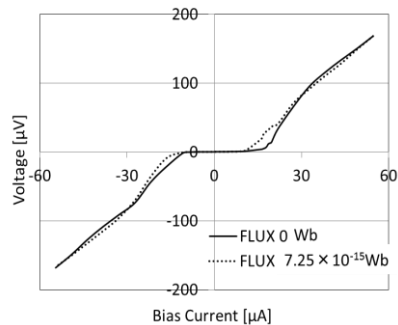


図5. SQUIDの電流-電圧特性

ジョセフソンリングに超電導電流の最大値よりも大きな一定のバイアス電流(17.54 μA , 18.63 μA , 19.18 μA)を流した状態で、リングを貫く磁束を変えた場合の、リングの両端に生じる電圧の変化を測定した結果を図 6 に示す。図 5 から見ると、図 6 に相当する異なるバイアス電流値の FLUX 0 Wb と FLUX 7.25×10^{-15} Wb の間の電圧の値を取り、変化する磁束に対して、電圧は振幅が約 35 μV で周期的に変化することが観測された。

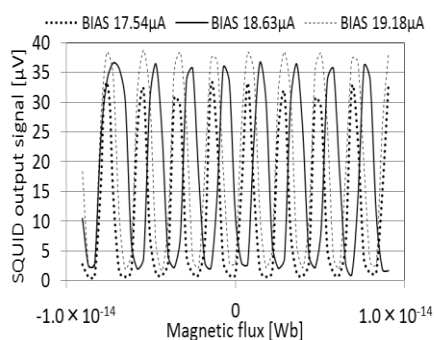


図 6. SQUID の磁束-電圧特性

<3.2> NMR 信号を模擬した磁場の検出 サンプルの磁化は、 6.58×10^{-5} A/m であった。この結果から、10 ml の水を含む半径 16 mm、高さ 8 mm の容器から SQUID のピックアップコイルにかかる磁束密度を計算すると、5 cm の距離において 3.08×10^{-12} T であった。

FLL フィードバックを有効にして、等しい外部磁場を与えた結果を、図 7 に示す。外部磁場の強度に比例した SQUID の出力信号が得られ、出力電圧の最大値は 0.6 V であった。FLL フィードバックを有効にした場合、外部磁場に SQUID の出力信号が比例するため、3 pT の外部磁場を与えた場合、30 mV の出力信号が発生すると考えられる。この結果はノイズレベルを考慮しても、十分に検出可能である。

分極コイルの中にコイルを入れ、水素原子核の NMR 周波数と等しい 2 kHz で振動する約 3 pT の磁場を与えた結果を、図 8 に示す。FLL フィードバックは有効であったため、変動する外部磁場に比例した出力信号が得られた。

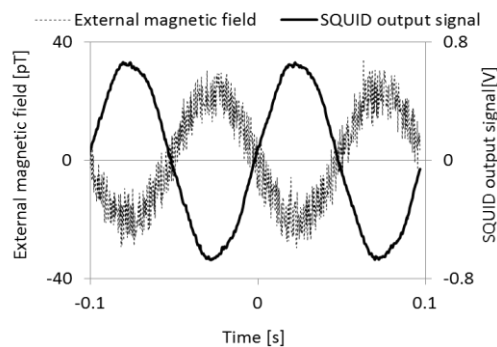


図 7. 外部磁場と SQUID 出力

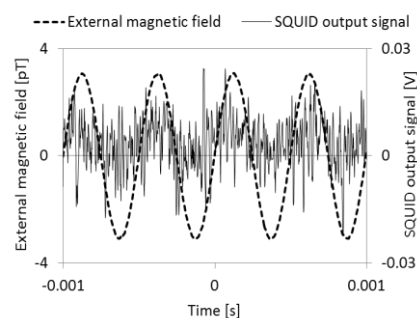


図 8. 分極コイルの内部に置いたコイルから発生させた磁場と SQUID 出力

4. 考察

ノイズ混入に関与し得るのは、シールドボックスの外からコイルのケーブルを通して入る経路、シールドボックスの側面のコネクタ盤から入る経路等である。さらにノイズを低減するために、分極コイルと B_0 コイルの駆動回路をシールド材で覆うことや、ケーブルのシールド強化などを考えている。

5. まとめ

本研究では、low- T_c SQUID と、分極コイルおよび B_0 コイルを用いた MRI 用信号検出器、ならびに磁気シールドボックスを開発した。91 ppm の高い均一度を持つ静磁場において、磁気共鳴信号と等価な周波数と磁束密度を持つ磁場を、発振器を用いて外部コイルから SQUID 検出器に加え、測定を行った。その結果、1 pT の微弱な磁場の検出に成功した。しかし、ノイズの影響がまだ相対的に大きいため、ノイズをさらに抑制する対策を行い、SQUID の検出感度を向上させるとともに、実際の NMR 信号の測定を行う予定である。

6. リンパ節探索用磁気プローブの開発及び磁性流体蓄積量の測定

乳がんの治療では、転移の有無を判定するために、リンパ節を探索して組織学的に検査する必要がある。従来の探索法では放射性同位体が用いられるため、法規制などにより使用できる病院が制限されている。このような問題を解決するために我々は、リンパ系に磁性流体を投与し、リンパ節に蓄積した磁性流体を検知することでリンパ節の位置を特定するためのプローブを開発している。これまでに、数値解析と実験によって最適な設計を行い、その結果に基づいて機器を開発し、臨床評価も進めている[3]。開発したリンパ節探索用磁気プローブを図9に示す。

磁気プローブの先端は非磁性のシャフトの先端に小型磁気センサを取り付けており、その周りに円筒形の永久磁石を取り付けている。小型磁気センサは、中心軸上の磁束密度がゼロになる点に置

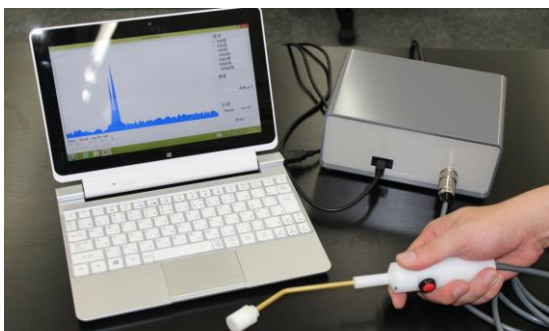


図9. リンパ節探索用磁気プローブ

いた。磁性流体を検出する原理を図10に示す。まず磁気プローブに磁性流体が近づくと永久磁石により磁性流体が磁化される。磁性流体が磁化されると、小型磁気センサの周りの磁束密度が変化する。これを検出することによって、磁性流体を検知可能としている。臨床評価では磁性流体注入部とリンパ節上で、センサ出力の変化が観測され、磁気プローブによる磁性流体の検出に成功した。さらに、低温センターのSQUID磁化測定装置を利用して、摘出したリンパ節と磁性流体5 μ L、10

μ Lの三つの試料に対して磁化率測定を行った。その結果を図11に示す。測定したリンパ節試料は全体積の半分であるため、リンパ節内に蓄積した磁性流体量は約8 μ L相当であることが分かった。

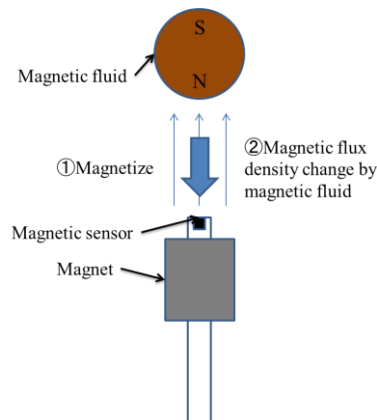


図10. 磁性流体検出原理

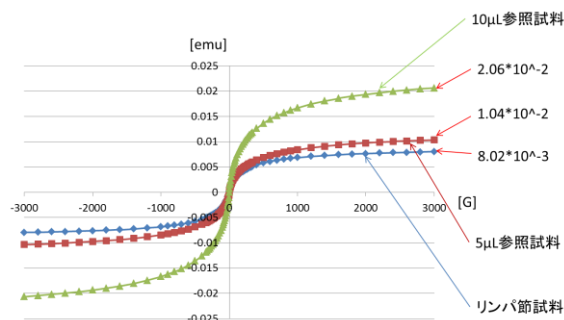


図11. 摘出したリンパ節の磁化率

[1]Andrei Irimia, William O. Richard, and L. Alan Bradshaw Phys. Med. Biol, Vol.51, No.5 pp.1347-1360(2006).

[2]Vadim S. Zotev, Andrei N. Matlashov, Petr L. Volegov, Igor M. Savukov, Michelle A. Espy, John C. Mosher, John J. Gomez, and Rober H. Kraus Jr. J. Magn. Reson., Vol.194, pp.115-120(2008).

[3] 大久保哲, 井上雄介, キムドンミン, 大崎博之, 益子裕介, 日下部守昭, 関野正樹:「がん転移に関与するリンパ節を特定するための磁気プローブの開発」, 電気学会マグネティックス医用・生体工学合同研究会資料, MAG-12-125, MBE-12-94 (2012)

スピネル型クラスターガラスの電気磁気特性制御

1. はじめに

固体中の電子が持つ電荷とスピンの両方を工学的に利用するスピントロニクス分野が盛んに研究されている。特に半導体技術と磁気技術を融合した半導体スピントロニクス分野が近年注目を集めており、高いスピン偏極率を有する強磁性半導体材料の創製が求められている。マグネタイト (Fe_3O_4) は高いキュリー温度 ($T_c \sim 860 \text{ K}$) を有し、バンド構造からフェルミ準位において 100% スピン偏極することが予測されているため、室温動作可能な半導体スピントロニクス材料の候補として挙げられる。 Fe_3O_4 は AB_2O_4 の組成式で表わされるスピネル構造を取り、各イオン間の交換相互作用は $|J_{AB}| \gg |J_{BB}| > |J_{AA}|$ の関係からフェリ磁性が支配的である (図 1)。本研究ではスピネル型フェライトをベースとしたマグネタイト-ウルボスピネル固溶体 ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$; FTO) に注目した。この系は化学量論組成によってキャリアタイプを制御できることが知られており、 $x \leq 0.5$ で n 型、 $x \geq 0.6$ で p 型の伝導特性を示すことが報告されている [1]。キャリアタイプの制御は電子回路に不可欠な p-n 接合などの素子作製に必須であり、磁性半導体 p-n 接合素子の実現に向けて薄膜化技術が求められている。これまでに Ge 置換した Fe_3O_4 薄膜が p 型磁性半導体として報告されているが [2]、 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ の系はクラーク数が上位の元素で構成される点 (O : 46.6%, Fe : 5%, Ti : 0.44%) も応用上興味深い。さらに磁性に関して、非磁性イオンを添加 ($x > 0.5$) することによりスピングラス構造を取ることが報告されている。スピングラスやクラスターガラスのようにスピンのフラストレーションした状態で凍結する系では、光誘起磁性のようなユニークな現象が報告されており、スピンのゆらぎを利用し

た新機能素子の実現が期待できる [3]。

以上のように $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ は電気磁気特性の観点において興味深い物性が知られているにも関わらず、この系の薄膜成長の報告は少なく、p 型磁性半導体としての報告は無い。そこで本研究ではパルスレーザー堆積法 (PLD 法) により FTO 単結晶薄膜を作製し、その電気磁気特性を調査した。

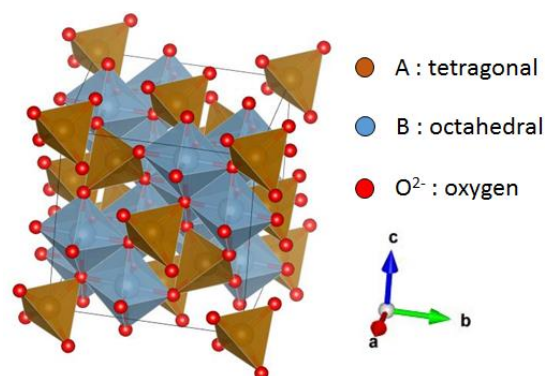


図 1. スピネル型結晶構造 (AB_2O_4)

2. 実験

FTO 薄膜 ($x = 0.6, 0.7, 0.75, 0.8$) は PLD 法により 700°C , $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の条件下でスピネル単結晶基板 ($\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$) 上に堆積した。基板と薄膜の格子ミスマッチは $4.8 (x = 0.6) \sim 5.2 (x = 0.8)\%$ である。ターゲットは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.99%) と TiO_2 (99.9%) 粉末を化学量論比で混合し焼結したものを用いた。PLD 光源には ArF エキシマレーザー ($\lambda = 193 \text{ nm}$) を用い、周波数 5 Hz 、フルエンス 50 mJ とした。作製した試料は X 線回折装置 (XRD; パナリティカル) による結晶構造解析を行い、単結晶薄膜の成長を確認した。磁気特性は超電導量子干渉計 (SQUID; カンタムデザイン、低温センター共同利用装置) により計測を行った。零磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) 過程は零磁場下で 400 K まで昇温後 10 K に冷却し、

外部磁場を印加しながら 400 K まで昇温(ZFC)、10 K まで冷却(FC)する過程の磁化温度依存性を計測した。外部磁場は面内方向に印加している。熱起電力は 2 枚のペルチェ素子を用意し、試料中に温度差を形成することで計測した。電気特性は物性評価装置(PPMS; カンタムデザイン)を用いて計測した。電極は Pt をスパッタ法により堆積し、Au ペーストを塗布することで作製した。外部磁場は面直方向に印加している。

3. 結果と考察

図 2 (a)に FTO 薄膜($x = 0.8$)の XRD 2 θ スペクトルを示す。すべての FTO 薄膜に関して(001)面配向しており、他の不純物相が存在しないことを確認

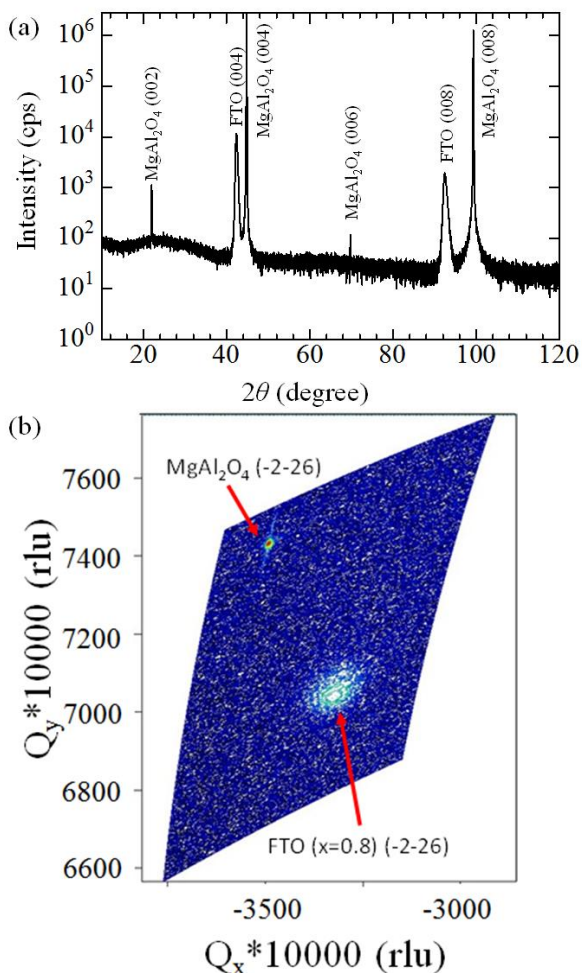


図 2. (a) Fe_{3-x}Ti_xO₄ ($x=0.8$)薄膜の XRD 2 θ スペクトル, (b) (-2-26)非対称面周辺の逆格子マッピング像

した。図 2 (b)は MgAl₂O₄(-2-26)非対称面周辺の逆格子マッピング測定結果を示す。基板とともに FTO 薄膜はエピタキシャル成長していることを確認した。

図 3 (a)は室温(300 K)における磁化の外部磁場依存性を示す。FTO の系では経験的にキュリー温度が $T_c = 858 - 656x$ に従うことが知られており、 $x = 0.6 \sim 0.8$ では室温でフェリ磁性を示すことが予想される。実際、すべての試料において明瞭なヒステリシスループが観察され、室温フェリ磁性を示すことを確認した。この化学組成の範囲では x の増加とともに飽和磁化が直線的に減少している(図 3 (a)挿入図)。Ti⁴⁺は Fe₃O₄ の八面体サイトを選択的に置換することが知られている。その際、Fe²⁺

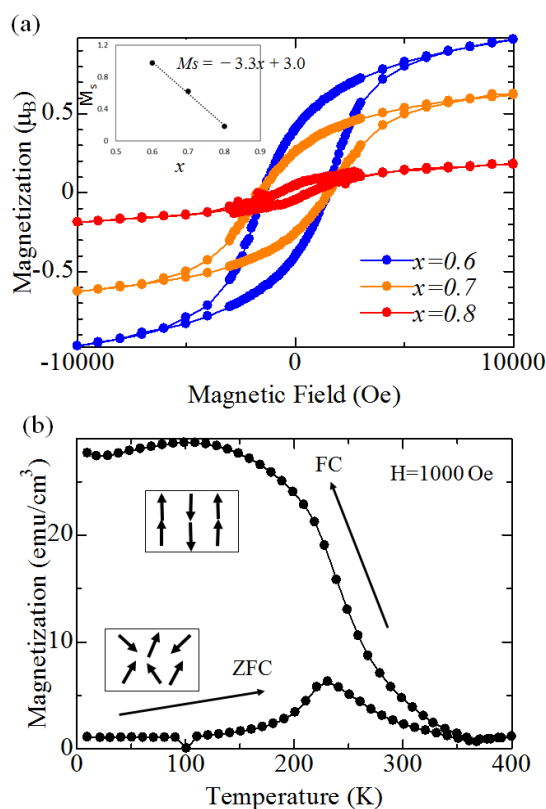


図 3. (a) Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜 ($x = 0.6, 0.7, 0.8$) の室温(300 K)における磁化の外部磁場依存性。挿入図は飽和磁化の Ti 組成依存性を示す。(b) Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜 ($x = 0.8$) の ZFC-FC 過程における磁化温度依存性 ($H = 1000\text{Oe}$)

と Fe^{3+} の分布に関して、 $x \approx 0.2$ 以下では四面体サイトは Fe^{3+} で満たされ、 $0.2 < x < 0.8$ では四面体サイトが Fe^{2+} に置換され、A-B 両サイトに Fe^{2+} が含まれるモデルが提案されている[4]。図 3(a)の傾向はこのモデルと一致しているが、飽和磁化の値は単結晶の先行報告と比べてわずかに小さい[5]。これは一般に反強磁性相互作用が存在するアンチフェイズバウンダリ(APB)の存在で説明される[6]。APB は成膜過程で形成される構造欠陥で PLD 法により作製されたフェライト薄膜において報告されている[7, 8]。

図 3(b)は $x = 0.8$ の試料の零磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)過程における磁化の温度依存性を示す。FC 過程では磁化の上昇がみられる一方、ZFC 過程ではある温度で分岐しブロードなピーク形状を示した。ピーク温度は外部磁場の上昇とともに低温側にシフトし、Ti 置換量の増加に従って低温側に系統的に変化することを確認した。以上の磁気特性は典型的なクラスターガラスの挙動であり[3]、非磁性イオン Ti^{4+} の添加によってクラスターガラスが形成されたと考えられる。

キャリアタイプの判定には熱起電力計測を行った(図 4)。Seebeck 係数は $0.6 \leq x \leq 0.75$ の範囲では正の値をとり、n 型半導体であることを示した。一方、 $x = 0.8$ では負の Seebeck 係数を示し、Ti 過剰の FTO 薄膜では p 型化することを確認した。FTO におけるキャリア制御に関しては以下の説明が為されている[1]。 $x = 0$ では A サイトのエネルギー準位は B サイトよりも高エネルギー側に位置し、 0.2 eV のギャップで分裂している。このときフェルミ準位(E_F)は B サイトに存在する。従って n 型の伝導機構を示す。Ti 濃度の増加に従い状態密度はオーバーラップし、 $x \geq 0.5$ では B サイトの状態密度は満たされ、 E_F が A サイトに存在するようになる。従って p 型のキャリアが形成される。

図 5 は $x = 0.6$ の FTO 薄膜の磁化及びホール抵抗の外部磁場依存性を示す。磁性材料においてホール抵抗は一般に次の式で与えられる。

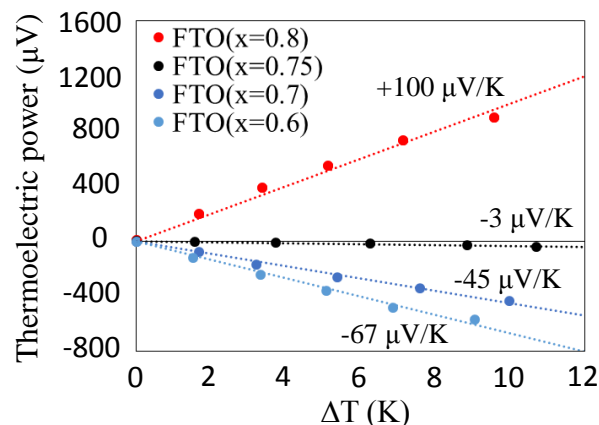


図 4. 室温 (300 K) における $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 薄膜の熱起電力

$$\rho_H = R_0 B + R_S M$$

ここで R_0 は正常ホール係数、 R_S は異常ホール係数である。この式の第 1 項は外部磁場 H に比例し正常ホール効果(OHE)を記述する一方、第 2 項は試料磁化に比例する異常ホール効果(AHE)を示す。OHE はキャリアに対する Lorentz 力に起因し、AHE は局在した磁気モーメントの存在によりスピン偏極したキャリアに起因する。図 5 に示すように磁化とホール抵抗が同様の挙動を示すため、 $x = 0.6$ の FTO 薄膜は室温においてキャリアがスピン分極していることを確認した[8]。ここでヒステリシス

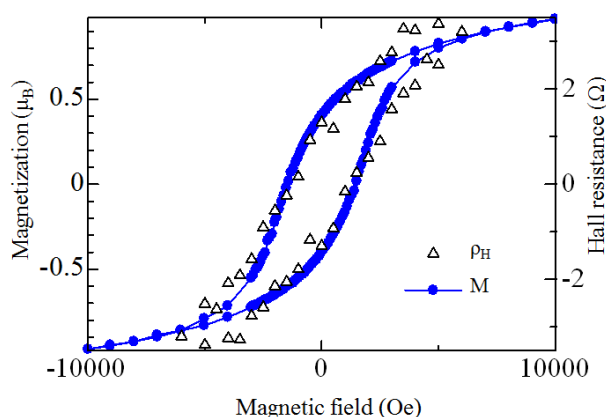


図 5. $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 薄膜 ($x = 0.6$) の室温 (300 K) における磁化及びホール抵抗の外部磁場依存性

の保磁場がホール抵抗においてわずかに小さいのは外部磁場の印加方向に起因していると考えられる。外部磁場は磁化の計測では薄膜面内方向に印加しているのに対して、ホール抵抗では面直方向に印加している。従って薄膜面内方向に磁気容易軸が存在すると考えられる。

以上の結果、本研究では $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ の単結晶薄膜を PLD 法によって作製し、化学組成 x を制御することによりクラスターガラス状態を形成することを示唆した。また、 $0.6 \leq x \leq 0.75$ で n 型、 $x = 0.8$ で p 型のキャリア制御を可能とすることを示した。この結果は今後のスピングラスを用いた新機能半導体スピントロニクス素子の実現に向けた基礎情報となる。

謝辞：本研究は東京大学低温センター共同利用装置を使用して行いました。心より御礼申し上げます。

-
- [1] V. A. M. Braber, *Physica B* 205, 143 (1995).
 - [2] M. Seki, H. Tabata, H. Ohta, K. Inaba, S. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 99, 242504 (2011).
 - [3] Muraoka, Tabata, Kawai, *J. Appl. Phys.*, 88, 15 (2000).
 - [4] W. O'Reilly, S. K. Banerjee, *Phys. Lett.* 17, 237 (1965).
 - [5] Z. Kakol, J. Sabol, J. M. Honig, *Phys. Rev. B* 43, 649 (1991).
 - [6] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* 79, 5162 (1997).
 - [7] A. V. Ramos, J. - B. Moussy, M. - J. Guittet, M. G-Soyer, M. Viret, C. Gatel. P. B-Guillemaud, E. Snoeck, *J. Appl. Phys.* 100, 103902 (2006).
 - [8] H. Murase, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, *Mat. Trans.* 50, 1076 (2009).

超伝導転移端センサを用いた革新的硬 X 線 γ 線分光

背景と研究目的

核物質から出る X 線や γ 線のエネルギーを精密に測定することにより、非接触、非破壊でしかも高効率、高感度、高精度なアクチニド元素分析および核種同定を実現することを目的とする。従来、核物質検出のための X 線 γ 線のエネルギー測定では Ge 半導体検出器やシンチレータ等が用いられてきたが、核分裂生成物等の多元素混在下においては、各種元素の蛍光 X 線、あるいは γ 線のエネルギーピークが近接し、既存放射線検出器の低いエネルギー分解能に制限されて、測定されたエネルギースペクトル上でのエネルギーピークが分離できず、核物質の元素、核種同定は極めて困難であった。本研究では、入射する硬 X 線や γ 線光子 1 個ずつのエネルギーを重金属製放射線吸収体において熱に変換し、この熱による温度上昇を超伝導転移端センサ (Transition Edge Sensor : TES) を適用したマイクロカロリメータにより精密に測定する検出技術を確立し、目的元素、核種の弁別、同定、さらには核物質の極微量分析をも可能にする重元素微量元素分析の実現を目指している。

TES の動作原理

TES マイクロカロリメータは、極低温に冷却し比熱を極小化した物質に放射線を吸収させ、生じる比較的大きな温度上昇を、超伝導体の超伝導/常伝導転移領域における急峻な温度-抵抗変化を用いた高感度な温度センサにより電気信号に変換して放射線のエネルギーを測定するスペクトロメータであり、従来の半導体検出器と比較して、エネルギー分解能を 2 桁程向上させる事が可能となる。Fig.1 に TES 動作の概略を示す。急峻な温度抵抗変化を示す超伝導転移領域中においてセンサを安定

に動作させるためには、TES を定電圧バイアス下で駆動させ、この時生じる強い電熱フィードバックを利用する。TES に一定の電圧を印加すると TES の転移領域中の抵抗によりジュール加熱が生じ、これとセンサから外部へ逃げる熱量とが等しくなる点で熱的な平衡状態が生じる。このような系に放射線が入射されると TES の温度が上昇し抵抗値は転移曲線に沿って上昇するが、定電圧バイアスされているためにセンサを流れる電流が減少する。すると TES 内のジュール発熱量も減少し、系が冷却される方向に負の熱的なフィードバックが生じる。このような電熱フィードバック (ETF : Electro Thermal Feedback) を用いることにより、元のバイアス点への帰還が促進され、バイアス点の安定化と応答時定数の高速化が図られる。光子入射による TES の電流減少は微小変化であるために一般的に超伝導量子磁束干渉素子 (SQUID) を用いて低インピーダンスな電流増幅を行うことにより読み出され、これより入射した光子 1 個ずつのエネルギーが極めて高精度に検出される。

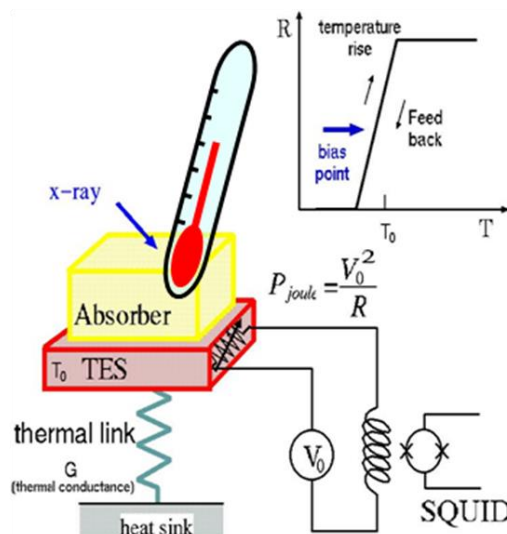


Fig. 1 超伝導転移端センサ (TES) の概略図

γ線検出用 TES マイクロカロリメータ

従来、TES を適用した検出器の研究は、数 keV の弱いエネルギーの X 線を主な検出対象として来たが、近年、この優れたエネルギー分解能を持つ TES と γ 線吸収効率の高い重金属製放射線吸収体を組み合わせることで、100keV 付近の γ 線を計測しうる検出器が実証されてきている。検出器の熱容量を C とすると、マイクロカロリメータのエネルギー分解能は $C^{1/2}$ に比例し、エネルギー分解能を向上させるためには検出器の大半の体積を占める吸収体の熱容量を低減させることが必要となる。そこで、100keV の γ 線に対して十分な吸収効率と低い熱容量を有するスズ(Sn)吸収体を導入した γ 線 TES マイクロカロリメータが、ロスアラモス国立研究所(Los Alamos National Laboratory; LLNL)や、米国国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology; NIST)によって開発され、Ge 半導体検出器のエネルギー分解能を大きく超える優れた分光特性が達成されはじめている¹⁾。しかしながら、これらの γ 線 TES マイクロカロリメータはいずれも Sn 吸収体と超伝導薄膜温度センサの接続に感光性フォトレジストである SU-8 あるいはエポキシ製スタイヤキャストが使用されているため、低い計数率特性とエネルギー分解能の劣化が問題となっていた。そこで、本研究では Fig.2 に示すように従来のエポキシ製ポストと比較して、熱伝導率の極めて優れた金バンプ製ポストを介して超伝導薄膜上に吸収体を搭載する独自の検出素子の開発を進めている²⁾。

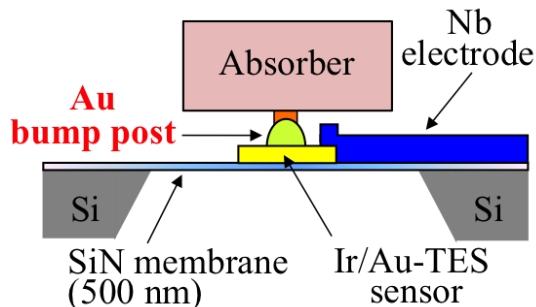


Fig.2 Au バンプ製ポストにより放射線吸収体を接続した γ 線 TES 素子構造の断面図

Au バンプ製ポスト γ 線 TES の基本特性

本研究で開発した γ 線検出用 TES マイクロカロリメータの顕微鏡写真を Fig.3 に示す。約 500 nm 厚の SiN 膜上に温度センサの役割を担う 250 μm 角、約 100 nm 厚の超伝導 Ir/Au 薄膜 (超伝導転移温度: 180mK) が製膜されている。さらに、Ir/Au 薄膜上には直径約 60 μm の Au バンプ製ポストが設置され、極めて薄い SiN 膜を壊す事無く約 0.5 mm 角、約 0.3 mm 厚の重金属製 Sn 放射線吸収体が搭載されている。SiN 膜は Fig.1 における TES と熱浴間の thermal link に相当し、非常に薄い膜にする事で熱伝導率を低減させている。この構造により、吸収体及び TES は周囲からほぼ熱的に絶縁され、放射線入射により吸収体内で生じた熱を高効率に超伝導センサに伝達し、超伝導薄膜の温度を十分に上昇させて抵抗変化に変換する事が可能となる。

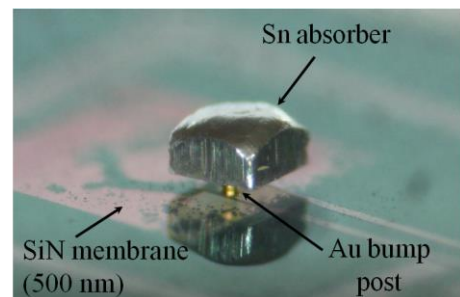


Fig.3 Au バンプ製ポスト γ 線 TES の顕微鏡写真

検出素子の冷却には、パルス管を作動させる事で、寒剤無しで 100 mK 以下の極低温を作り出す事が可能となるパルス管搭載希釈冷凍機を用いた。作製した素子と SQUID はコールドステージ上に配置されており、Al ワイヤでボンディングされている。シャント抵抗 R_S は TES の抵抗値よりも十分小さな抵抗値 ($R_S \sim 20\text{m}\Omega$) を持ち、TES と並列に接続されているため、TES に疑似的な定電圧バイアスを与える役割をしている。TES で生じる微小電流変化は入力コイルで磁束変化に変換され、SQUID で読み出される。

パルス管の適用によって液体ヘリウムを用い

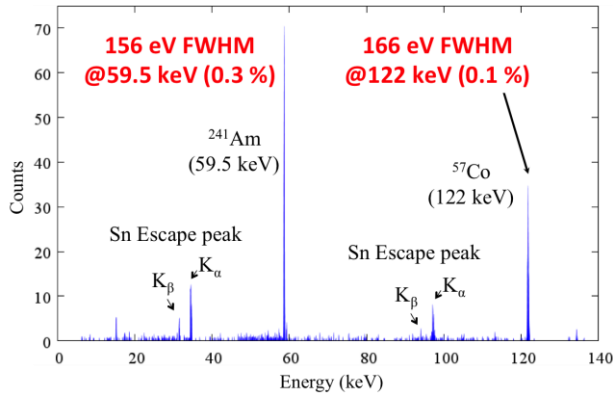


Fig.4 スズ放射線吸収体付き TES を用いて計測された ^{241}Am , ^{57}Co 密封放射線源からの γ 線エネルギースペクトル

る事無く、簡便かつ安全に極低温環境が得られるようになった。しかしながら、本検出素子は非常に薄い薄膜上に重金属製の放射線吸収体を搭載しているため、パルス管駆動時の機械的振動がノイズ源となることを確認している。そこで、本実験では冷凍機本体とパルス管を、ベローズを介して分離した構造に改良する事で振動を低減させ検出素子の特性を向上させた。

金バンプポストを用いて超伝導 Ir/Au 温度センサ薄膜とスズ吸収体を接続した TES 検出素子を冷媒フリーのパルス管搭載希釈冷凍機を用いて、170mK まで冷却し、 ^{241}Am と ^{57}Co 密封放射線源から得られたエネルギースペクトルを Fig.4 に示す。59.5 keV と 122 keV の光電ピーク、及び K_{α} と K_{β} のエスケープピークが鮮明に確認できる。エネルギー分解能はそれぞれ 156 eV FWHM@59.5 keV、166 eV FWHM@122 keV を達成し、典型的なゲルマニウム半導体検出器の限界値 (~500 eV FWHM@100 keV) を越える γ 線分光特性を実現している。

放射性試料を用いた核種同定実験

日本原子力研究開発機構大洗研究開発センターにおいて、前述のスズ放射線吸収体付き TES 検出素子をパルス管搭載希釈冷凍機に組み込んだ検出

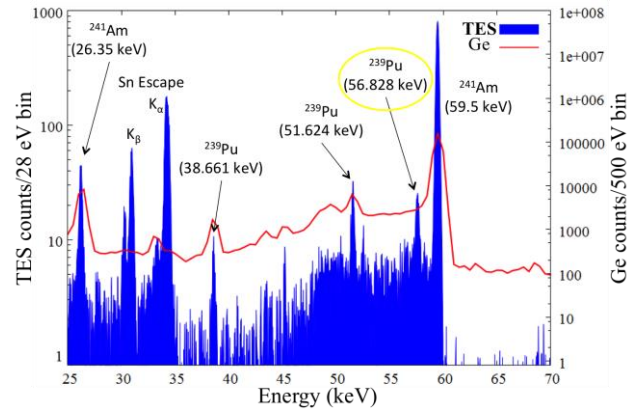


Fig.5 スズ放射線吸収体付き TES と Ge 半導体検出器による Pu 試料からの γ 線検出エネルギースペクトル

システムを管理区域内に搬入し、放射性試料の精密測定を行った。Fig.5 にプルトニウム試料から生じる放射線を TES およびゲルマニウム半導体検出器により計測したエネルギースペクトルを示す。Ge 半導体検出器のスペクトルでは 59.5 keV の ^{241}Am のピークに隠れて見えない 56.8 keV の ^{239}Pu が TES では明瞭に分離・検出されているほか、38.7 keV と 51.6 keV の ^{239}Pu のピークにおいても TES のピーク検出感度が極めて高いことが確認される³⁾。ゆえに我々が開発した TES 検出システムがプルトニウム等の核物質試料分析において優れた検出特性を有することが実証された。

まとめ及び今後の研究方針

本研究では、放射性核種分析装置の実現に向けて、独自の Au バンプ製ポストによりスズ放射線吸収体を接続した構造を有する高エネルギー分解能かつ高検出効率な γ 線検出用超伝導転移端センサ型マイクロカロリメータの開発を行った。そして ^{241}Am 、 ^{57}Co 密封放射線源を用いた γ 線照射実験では 100keV 領域のエネルギーレンジにおいてゲルマニウム半導体検出器の限界値を越えるエネルギー分解能を実証した。また、開発した TES 検出システムを核物質取扱施設に持ち込み、実施した放射性試料を用いた核種同定実験では、ゲルマニ

ウム半導体検出器では見分ける事が不可能な²³⁹Puのピークを TES によって高感度に検出・分離できており、TES による核物質の精密測定を実証した。現在、同一 Si ウエハ上に、このような高性能な分光特性を有する TES ピクセルを複数個並べた本格的なアレイ検出器の開発にも着手している。今後はアレイ検出器用の多チャンネル信号読み出し回路の開発も進めて、検出効率の向上とイメージングの実現を目指す。

本研究は、JST 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】「超伝導転移端センサによる革新的硬 X 線分光技術の開発」（平成 22 年採択）により実施されているものです。

1) R.D.Horansky, J.N. Ullom, J.A. Beall, W.B. Doriese, W.D. Duncan, L. Ferreira, G.C. Hilton, K.D. Irwin, et al. “Superconducting absorbers

for use in ultra-high resolution gamma-ray spectrometers based on low temperature microcalorimeter arrays”, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A vol.579, p. 169-172, 2007.

2) S. Hatakeyama, M Ohno, R. M. T. Damayanthi, H. Takahashi, Y. Kuno, K. Maehata, C. Otani, and K. Takasaki, “Development of hard X-ray and γ -ray spectrometer using superconducting transition edge sensor”, IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIVITY, Vol.23, no.3 2100804, 2013

3) S. Hatakeyama, M Ohno, H. Takahashi, R. M. T. Damayanthi, C. Otani, T. Yasumune, T. Ohnishi, K. Takasaki and S. Koyama, “Gamma-Ray Spectrometer based on a Transition Edge Sensor for Nuclear Materials Analysis”, Journal of Low temperature Physics, 2014. (印刷中)

平成 25 年度共同利用成果発表リスト

工学系研究科・物理工学学専攻 川崎研究室

1. Odd Even-denominator Fractional Quantum Hall Physics in ZnO
J. Falson, D. Maryenko, B. Friess, D. Zhang, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, J. H. Smet, M. Kawasaki
Submitted.
2. Trajectory of Anomalous Hall Effect toward the Quantized State in a Ferromagnetic Topological Insulator
J. G. Checkelsky, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. S. Takahashi, Y. Kozuka, J. Falson, M. Kawasaki, Y. Tokura
Nature Phys. in press.
3. Enhanced quantum oscillatory magnetization and nonequilibrium currents in an interacting two-dimensional electron system in MgZnO/ZnO with repulsive scatterers
M. Brasse, S. M. Sauther, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, Ch. Heyn, M. A. Wilde, M. Kawasaki, D. Grundler
Phys. Rev. B **89**, 020508 (2014).
4. Photo-induced sign inversion of the anomalous Hall effect in EuO thin films
Y. Ohuchi, Y. Kozuka, N. Rezaei, M. S. Bahramy, R. Arita, K. Ueno, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
Phys. Rev. B **89**, 121114 (2014).

農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 食品生物構造学研究室

5. Complex structure of the DNA-binding domain of AdpA, the global transcription factor in *Streptomyces griseus*, and a target duplex DNA reveals the structural basis of its tolerant DNA sequence specificity.
Yao, M. D., Ohtsuka, J., Nagata, K., Miyazono, K., Zhi, Y., Ohnishi, Y., and Tanokura, M.
J. Biol. Chem. **288**(43), 31019–31029 (2013).
6. Crystal structure of a novel N-substituted L-amino acid dioxygenase from *Burkholderia ambifaria* AMMD.
Qin, H.-M., Miyakawa, T., Jia, M. Z., Nakamura, A., Ohtsuka, J., Xue, Y.-L., Kawashima, T., Kasahara, T., Hibi, M., Ogawa, J., and Tanokura, M.
PLoS ONE **8**(5), e63996 (2013).
7. Development of a protein crystal formation system with a superconducting magnet.
Okada, H., Hirota, N., Matsumoto, S., Wada, H., Kiyohara, M., Ode, T., Tanokura, M., Nakamura, A., and Ohtsuka, J.
IEEE Trans. Appl. Supercond. **23**(3), 3700104 (2013).

8. The synthesis of rhodium substituted ϵ -iron oxide exhibiting super high frequency natural resonance
A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Umeda, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto,
and S. Ohkoshi
J. Mater. Chem. C, vol. 1, pp. 5200-5206, 2013.
9. Super-Ionic Conductive Magnet Based on a Cyano-Bridged Mn-Nb Bimetal Assembly
K. Imoto, K. Nakagawa, H. Miyahara, and S. Ohkoshi
Cryst. Growth Des., vol. 13, pp. 4673-4677, 2013.
10. 90-degree optical switching of output second harmonic light in chiral photomagnet
S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro
Nature Photonics, vol. 8, pp. 65-71, 2014.
11. Selective Synthesis of Co_8S_{15} Cluster in Bowl-Shaped Template of the Pentaaryl[60]fullerene Ligand
M. Maruyama, K. Imoto, M. König, D. M. Guldi, S. Ohkoshi, E. Nakamura, and Y. Matsuo
J. Am. Chem. Soc., vol. 135, pp. 10914-10917, 2013.
12. Probing of local structures of thermal and photoinduced phases in rubidium manganese hexacyanoferrate by resonant Raman spectroscopy
R. Fukaya, A. Asahara, S. Ishige, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto
J. Chem. Phys., vol. 139, pp. 084303/1-7, 2013.
13. Mixed-Valence Cobalt (II/III)-Octacyanotungstate (IV/V) Ferromagnet
K. Komori-Orisaku, K. Imoto, Y. Koide, S. Ohkoshi
Cryst. Growth Des., vol. 13, pp. 5267-5271, 2013.
14. Supramolecular chains and coordination nano-wires constructed of high-spin $\text{Co}^{\text{II}}_9\text{W}^{\text{V}}_6$ clusters and 4,4'-bpdol linkers
S. Chorazy, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka
Cryst. Growth Des., vol. 13, pp. 3036-3045, 2013.
15. Structural Kinetics on a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS
N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Nagasawa, K. Nitta, T. Yamamoto, S. Ohkoshi, T. Yokoyama, and M. Tada
Phys. Chem. Chem. Phys. vol. 15, pp. 18827-18834, 2013.
16. Charge Transfer Phase Transition with Reversed Thermal Hysteresis Loop in the Mixed-Valence $\text{Fe}_9[\text{W}(\text{CN})_8]_{6-x}\text{MeOH}$ Cluster
S. Chorazy, R. Podgajny, W. Nogaś, W. Nitek, M. Koziel, M. Rams, E. Juszyńska, J. Żukrowski, C. Kapusta, K. Nakabayashi, T. Fujimoto, S. Ohkoshi and B. Sieklucka
Chem. Commun., vol. 50, pp. 3484-3487, 2014.
17. Hard magnetic ferrite: ϵ - Fe_2O_3
S. Ohkoshi, and H. Tokoro
Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 86, pp. 897-907, 2013.

工学系研究科・電気系工学専攻 田中研究室

18. Anomalous Fermi level behavior in GaMnAs at the onset of ferromagnetism
Iriya Muneta, Hiroshi Terada, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka
Appl. Phys. Lett. 103, pp.032411/1-4 (2013).
19. Recent progress in III-V based ferromagnetic semiconductors: Band structure, fermi level, and tunneling transport
Masaaki Tanaka, Shinobu Ohya, and Pham Nam Hai (invited)
Applied Physics Reviews, Vol.1, pp.011102/1-26 (2014).
20. Control of ferromagnetism by manipulating the carrier wavefunction in ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As quantum wells
Le Duc Anh, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka
Appl. Phys. Lett. 104, pp.042404/1-5 (2014).
21. Three-dimensional nanostructuring in YIG ferrite with femtosecond laser
T. Amemiya, A. Ishikawa, Y. Shoji, P. N. Hai, M. Tanaka, T. Mizumoto, T. Tanaka, and S. Arai
Optics Letters 39, 212-215 (2014).
22. Electronic Excitations of Magnetic Impurity State in Diluted Magnetic Semiconductor (Ga,Mn)As
M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Takeda, A. Fujimori, Y. Senba, H. Ohashi, A. Tanaka, S. Ohya, P. N. Hai, M. Tanaka, Y. Harada, and M. Oshima
Phys. Rev. Lett. 112, 107203/1-4 (2014).
23. Epitaxial Growth and Characterization of n-type Magnetic Semiconductor (In,Co)As
Nguyen Thanh Tu, Le Duc Anh, Pham Nam Hai, Masaaki Tanaka
Jpn. J. Appl. Phys. 53, pp.04EM05/1-5 (2014).
24. Visible-light electroluminescence in Mn-doped GaAs light-emitting diodes
Pham Nam Hai, Daiki Maruo, and Masaaki Tanaka
Appl. Phys. Lett. 104, pp.122409/1-5 (2014).
25. 電気工学ハンドブック (第 7 版) 3 編 電気電子物性 第 4 章「結晶構造とその欠陥」 第 12 章「磁氣的性質」
田中雅明
社団法人電気学会 2013 年 9 月発行.

工学系研究科・電気系工学専攻 関野研究室

26. 1um-thickness ultra-flexible and high electrode-density surface electromyogram measurement sheet with 2V organic transistors for prosthetic hand control
H. Fuketa, K. Yoshioka, Y. Shinozuka, K. Ishida, T. Yokota, N. Matsuhisa, Y. Inoue, M. Sekino, T. Sekitani, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai,

- IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems (in press).
27. Development of a SQUID system for ultralow-field MRI measurement
T. Woo, M. Nagase, H. Ohsaki, and M. Sekino,
International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics (in press).
 28. Tumor growth suppression by gadolinium-neutron capture therapy using gadolinium-entrapped liposome as gadolinium delivery agent
N. Dewi, H. Yanagie, H. Zhu, K. Demachi, A. Shinohara, K. Yokoyama, M. Sekino, Y. Sakurai, Y. Morishita, N. Iyomoto, T. Nagasaki, Y. Horiguchi, Y. Nagasaki, J. Nakajima, M. Ono, K. Kakimi, and H. Takahashi,
Biomedicine and Pharmacotherapy, vol. 67, pp. 451-457, 2013.
 29. Involvement of glial P2Y1 receptors in cognitive deficit after focal cerebral stroke in a rodent model
Y. Chin, M. Kishi, M. Sekino, F. Nakajo, Y. Abe, Y. Terazono, H. Ohsaki, F. Kato, S. Koizumi, C. Gachet, and T. Hisatsune,
Journal of Neuroinflammation, vol. 10, pp. 95, 2013.
 30. Superconducting power cable application in DC electric railway systems,"
H. Ohsaki, Z. Lv, N. Matsushita, M. Sekino, T. Koseki, and M. Tomita,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 23, pp. 3600705, 2013.
 31. Comparison of conventional and superconducting generator concepts for offshore wind turbines
Y. Terao, M. Sekino, and H. Ohsaki,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 23, pp. 5200904, 2013
 32. Accuracy of equilibrium magnetization mapping in sliced two-dimensional spoiled gradient-recalled echo pulse sequence with variable flip angle
H. Kuribayashi, M. Sekino, T. Minowa, Y. Maitani, H. Ohsaki, S. Tsushima, S. Hirai, M. Ueda, and Y. Katayama,
Journal of Magnetic Resonance Imaging, vol. 38, pp. 1245-1250, 2013.
 33. リンパ節内の磁性流体を検知するプローブの開発.
大久保哲, 井上雄介, キムドンミン, 大崎博之, 益子裕介, 日下部守昭, 関野正樹,
電気学会論文誌 A (印刷中)

工学系研究科・電気系工学専攻 田畑研究室

34. Structural and magnetic properties of NiAs-type FeSe and related alloy layers
G. song, H. Matsui, H. Akai and H. Tabata
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 31, 042801 (2013).
35. Lattice, band and spin engineering on Zn_{1-x}CoxO
T. Hasebe, Y. Yamada, and H. Tabata
J. Appl. Phys., No.113, 183525-31 (2013).
36. Oxide surface plasmons resonance for a new sensing platform in the near-infrared range
H. Matsui, W. Badalawa, A. Ikehata, and H. Tabata

Advanced Optical Materials, Vol.1, Issue 5, 397-403 (2013).

37. High spin polarization at room temperature in Ge-substituted Fe₃O₄ epitaxial thin film grown under high oxygen pressure

Munetoshi Seki, Masanao Takahashi, Toshiyuki Ohshima, Hiroyasu Yamahara and Hitoshi Tabata

Appl. Phys. Lett., 103, 212404 (2013).

38. 「バイオ分野における酸化物オプトエレクトロニクス」

田畑 仁

電子情報通信学会誌 (平成 26 年 3 月) 97, 233-239 (2014)

工学系研究科・原子力国際専攻 高橋研究室

39. Gamma-Ray Spectrometer based on a Transition Edge Sensor for Nuclear Materials Analysis

S. Hatakeyama, M Ohno, H. Takahashi, R. M. T. Damayanthi, C. Otani, T. Yasumune, T. Ohnishi, K. Takasaki and S. Koyama

Journal of Low temperature Physics, 2014. (in press)

40. ガンマ線検出用超伝導転移端センサの研究 : 核物質非破壊精密計測を目指してタンタル吸収体を搭載した超伝導転移端センサの開発

大野雅史, 畠山修一, 入松川知也, 高橋浩之, トウシャラ ダマヤンティ, 大谷知行, 安宗貴志, 高崎浩司

電子情報通信学会技術研究報告 = IEICE technical report : 信学技報, vol. 113, no. 232, SCE2013-24, pp. 27-30

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告

低温センター・研究開発部門

藤井 武則、朝光 敦

平成 25 年度、研究開発部門には朝光敦准教授と藤井武則助教の 2 名が在籍しており、朝光敦准教授は工学系研究科物理工学専攻の担当教員として大学院学生の指導にも当たっている。本年度は物理工学科の学生 3 名が、「電気 2 重層トランジスタを用いた熱電変換材料の研究」、「鉄系超伝導体 $Ba_2(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ のネルンスト効果による電荷秩序の観測」、「ハーフホイスラー合金 $RTBi(R=Lu, Y; T=Pt, Pd)$ の輸送特性」というテーマで研究を行った。

電気二重層トランジスタを用いた熱電変換材料の研究

熱電変換材料は熱と電気を相互に変換する材料であり、クリーンエネルギーとして注目されている。熱電変換効率の向上のためには、大きなゼーベック係数 S と低い抵抗率 ρ が必要であるが、これらはキャリア密度の関数であり、独立に制御することが難しい。我々は、熱電材料のキャリア密度を制御するために、電気 2 重層トランジスタ (EDLT) を用いる研究を行っている。EDLT は電界効果トランジスタ (FET) の絶縁層として電解液を用いたものであり、ゲート電圧を印加することで従来の FET よりも多い $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の 2 次元電子を試料表面に誘起できる。我々はこれまで ZnO を用いて、EDLT により電子を注入することで熱電特性を制御することができ、表面の電荷蓄積層が高いパワーファクターを示すことを明らかにした[1]。

通常、熱電変換デバイスは n 型材料と p 型材料を交互に並べ、熱起電力を直列につなぐことで実用的な大きさの起電力を得ているため、n 型と p 型の両方の材料開発が必要とされる。しかし、p 型で EDLT 動作をする物質はあまり無く、高い熱電特性と制御性を併せ持つ材料は知られていない。そこで、様々な p 型酸化物に対して EDLT による制御を試みたところ、FZ 法で育成した Cu_2O 単結晶が EDLT の p 型材料として利用できることが分かった。

次に、デバイス応用を目的として、図 1 の様に、n 型、p 型材料を並べて配置し、それらの間に電解液を接触させゲート電圧を印加することで、2 つの材料を同時に制御する構造 (pn 同時制御 EDLT) を新

たに考案した。ZnO と Cu_2O を用い、室温で電界をかけたまま温度を下げ、250K で電解液が固化し蓄積電荷が固定された状態でゲート電圧を切り p 型と n 型を短絡する。それらの全抵抗 R_{total} と熱起電力 S_{total} を測定すると、図 2 に見られるように、それらはゲート電圧を増加すると減少し、熱電特性を制御することが出来た。

[1] R. Takayanagi, T. Fujii and A Asamitsu, Jpn. J. Appl. Phys. 53 111101 (2014)

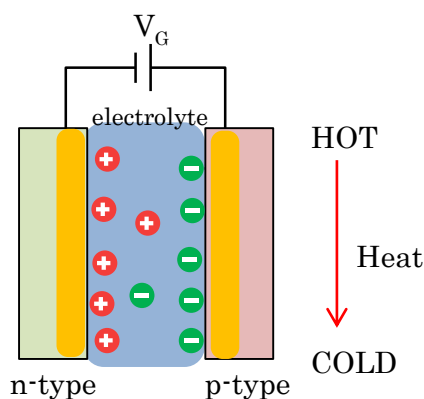


図 1 : EDLT による pn 同時制御デバイスの概念図

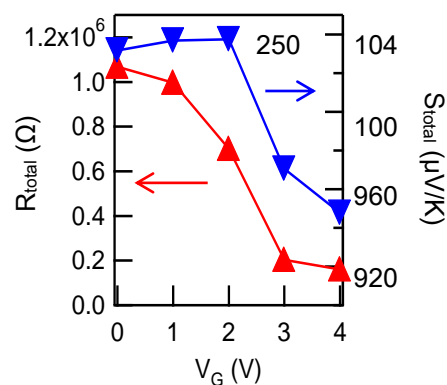


図 2 : pn 同時制御 EDLT のデバイス特性

鉄系超伝導体 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ のネルンスト効果による電荷秩序の観測

鉄系超伝導体の一つである BaFe₂As₂ は、140 K 付近で構造相転移が生じ、反強磁性秩序が起こることが知られている。また元素置換することによって反強磁性秩序であるスピン密度波 (SDW) が抑制され、低温において超伝導が発現することが知られている。近年、その中でも BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ において、磁気トルクの測定により、構造相転移温度以上で二回対称性(C2 対称性)が観測され、結晶格子から期待される回転対称性を電子系が自発的に破る電子ネマティック秩序状態が実現されていると報告されている[1]。本研究では電荷秩序や超伝導 vortex に敏感なプローブであると考えられる、ネルンスト効果の測定を行い、どのように反強磁性秩序が超伝導に発展していくのか、また報告されているネマティック秩序相が観測されるかを調べた。

図 1 にネルンスト係数と抵抗率の温度依存性を示す。x=0 の母物質では SDW の転移に伴い抵抗率は減少し、ネルンスト係数には増大が見られる。そのピーク値は 1.6 μV/KT と非常に大きく、ネルンスト効果が電荷秩序に敏感なプローブであることが良く分かる。Co をドーピングしていくと SDW による変化の正負が逆転し、抵抗率は増加し、ネルンスト係数は減少する。さらにドーピングを進めると、ネルンスト係数はほとんど温度依存性のない小さな値になる。一方、ネルンスト係数の温度依存性に着目すると、SDW 転移温度より高温において、抵抗率には何の変化も見られないものの、ネルンスト係数に変化が見られる。図に示したように、変化の前後においてネルンスト係数を直線で外挿した交点を T* と定義すると、その温度 T* はトルクの実験で報告されているネマティック相と同様な振る舞いをし、ネルンスト効果によってネマティック秩序が観測されていることを示唆する。

超伝導 vortex の振る舞いを見るために、x=0.066 の低温におけるネルンストシグナルを図 2 に示す。図に見られるように、明瞭な Vortex によるネルンストシグナルの増大が観測された。銅酸化物高温超伝導体では、超伝導転移温度 T_c より遥かに高温からネルンストシグナルの増大が観測されているが、ここでは、増大し始める温度 T_{onset} は T_c と数 K しか変わらず、高温超伝導体とは異なる結果が得られた。

[1] S. Kasahara et al., Nature 486, 382 (2012).

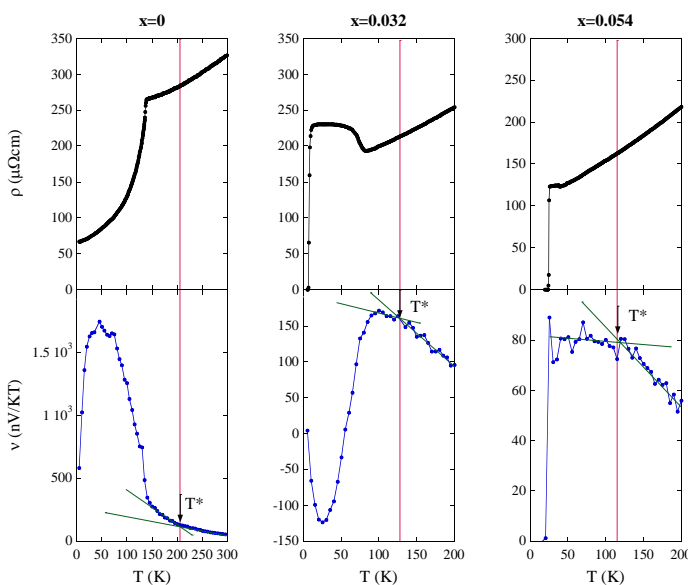


図 1: 抵抗率とネルンスト係数の温度依存性

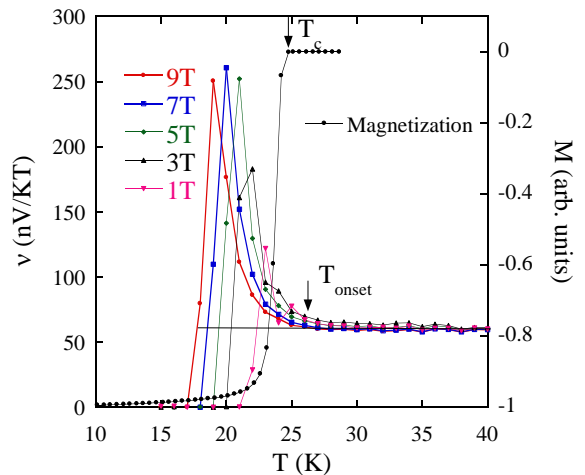


図 2: Vortex によるネルンスト効果

ハーフホイスラー合金 RTBi (R=Lu, Y; T=Pt, Pd) の輸送特性

ハーフホイスラー構造を持つ RTBi(R=Lu, Y; T=Pt, Pd)は、強いスピン軌道相互作用のためにバンド反転が起き、トポロジカルセミメタルになることが予言されている[1]。この物質の面白い点は R と T のサイトを様々な元素で置換することによってスピン軌道相互作用や格子定数を変化させることができ、バンド反転の大きさを制御することができることである。バンド反転の大きさを制御することによって、通常の絶縁体から、トポロジカル絶縁体へ量子相転移を起こすと考えられる。我々は、R、T サイトを様々な元素で置換した RTBi 単結晶を作製し、量子相転移付近の輸送特性の測定を行っている。

RTBi(R=Lu, Y; T=Pt, Pd)の単結晶は Bi をフラックスとして用いたフラックス法で作製した。目的の組成の原料をグローブボックス中でアルミナ坩堝に入れ、それをガラス管で封入し、1150°Cから徐冷することによって2~5mm程度の単結晶が得られた。組成分析はエネルギー分散型 X 線分光法によって行われ、R:T:Bi がほぼ 1:1:1 になることを確認している。また、X 線回折によって求めた格子定数は、LuPtBi=6.58 Å、LuPdBi=6.569 Å、YPtBi=6.657 Å、YPdBi=6.648 Åと過去の文献とほぼ一致していることから、目的のハーフホイスラー構造ができていると考えられる。

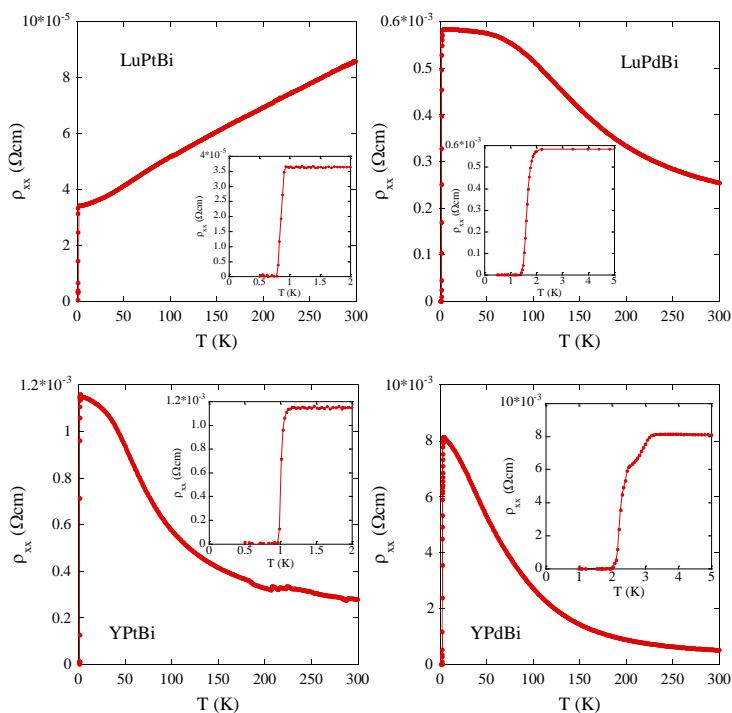
図に RTBi(R=Lu, Y; T=Pt, Pd)の抵抗率の温度依存性を示す。以前我々は、LuPtBi が超伝導を示すことを報告したが[2]、今回新たに LuPdBi および YPdBi が超伝導になることを発見した。超伝導転移温度 T_c はそれぞれ LuPtBi=0.9K、YPtBi=1.1K、LuPdBi=2K、YPdBi=3.2Kで、バンド反転が小さいほど T_c が高くなる傾向が見出された。また、電子比熱係数 γ や磁化率の磁場依存性に、ディラック電子系有機導体 a-(BEDT-TTF)₂I₃と類似したピーク構造[3]が観測され、表面状態と超伝導の関係に興味を持たれる。しかし、LuPtBi における角度分解光電子分光(ARPES)の実験では、何らかの表面状態は観測されているが、トポロジカル絶縁体に起因するディラック分散は観測されていない[3]。この物質は立方晶で劈開性がないため、ARPES では観測が難しいのかもしれないが、表面状態と超伝導の関係を調べるのは今後の課題である。

[1] W. Al-Sawai et al., Phys. Rev. B 82, 125208 (2010).

[2] F. F. Tafti, et al., Phys. Rev. B 87, 184504 (2013).

[3] T. Konoike et al., J. Phys. Soc. Jpn 81, 043601 (2012)

[4] C. Liu et al., Phys. Rev. B 83, 205133 (2011).



RTBi(R=Lu, Y; T=Pt, Pd)における抵抗率の温度依存性

朝光研究室研究成果リスト

発表論文、著書等

1. Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi: A candidate for topological superconductivity.
F. F. Tafti, T. Fujii, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, Atsushi Asamitsu, and Louis Taillefer,
Phys. Rev. B 87, 184504 (2013)
2. Room-temperature proton transport and its effect on thermopower in a solid ionic semiconductor, TTFCOONH₄.
Y. Kobayashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Kino, Y. Jin, T. Hibino, T. Kobayashi, E. Nishibori, H. Sawa, H. Yoshikawa, T. Terauchi, S. Sumi,
J. Mater. Chem. A, 1, 5089 (2013)

学会発表

1. 電気 2 重層トランジスタを用いた ZnO の熱電特性制御
高柳良平, 藤井武則, 朝光敦
第十回日本熱電学会学術講演会(名古屋大学) 2013 年 9 月
2. 空間反転対称性の破れた超伝導体 RPtBi(R=Y,La,Lu)の超伝導特性
藤井武則, 中村隼也, 朝光敦, F. F. Tafti, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, Louis Taillefer
日本物理学会 秋の分科会(徳島大学) 2013 年 9 月
3. 電気 2 重層トランジスタを用いた ZnO の熱電特性制御
高柳良平, 藤井武則, 朝光敦
日本物理学会 秋の分科会(徳島大学) 2013 年 9 月
4. 鉄系超伝導体 Ba(Fe_{1-x}T_x)₂As₂ (T = Ru, Co)および BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ のネルンスト係数による電荷秩序の観測
石井健太郎, 藤井武則, 朝光敦
日本物理学会 秋の分科会(徳島大学) 2013 年 9 月
5. 空間反転対称性の破れたハーフヘイスラー超伝導体 RPtBi(R=La,Lu,Y)の輸送特性
中村隼也, 藤井武則, 朝光敦, F. F. Tafti, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, Louis Taillefer
日本物理学会 秋の分科会(徳島大学) 2013 年 9 月
6. 電気二重層トランジスタを用いた ZnO の熱電特性制御
藤井武則, 高柳良平, 朝光敦
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会(同志社大学)2013 年 9 月
7. 鉄系超伝導体 Ba(Fe_{1-x}Cox)₂As₂ のネルンスト効果による電荷秩序の観測
藤井武則, 石井健太郎, 朝光敦

日本物理学会 第 69 回年次大会(東海大学) 2014 年 3 月

8. ハーフホイスラー合金 $RTBi(R=Lu, Y; T=Pt, Pd)$ の熱物性

中村隼也, 藤井武則, 朝光敦, F. F. Tafti, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, Louis Traillefer

日本物理学会 第 69 回年次大会(東海大学) 2014 年 3 月

9. 電気 2 重層を用いた pn 同時制御による熱電変換デバイス作成に向けた p 型酸化物の探索

高柳良平, 藤井武則, 朝光敦

第 61 回応用物理学会春季学術講演会(青山学院大学) 2014 年 3 月

国際会議

1. Control of the thermoelectric property of ZnO by using electric double layer transistor

高柳良平, 藤井武則, 朝光敦

The 32nd International Conference on Thermoelectrics (神戸) 2013 年 9 月

共同利用部門 業務報告

低温センター・共同利用部門

戸田 亮

共同利用部門では、低温寒剤を用いた研究を積極的に行う研究者、ヘリウムガス回収設備をもたない研究者に低温実験のためのスペースを提供するため、低温センター建物内の共同利用研究室を貸し出している。また、SQUID 磁化測定装置（カンタムデザイン社 MPMS）、物性評価システム（カンタムデザイン社 PPMS）、14T 超伝導電磁石、極低温物性測定装置という 4 つの極低温実験装置の貸し出しを行い、極低温における学術研究のサポートを行っている。

共同利用研究室

本年度は、昨年度に引き続き 2,000 円/㎡/月の使用料金を貸し出しを行った。電気・水道についても昨年度同様、実費を請求している。本年度の利用は全 7 研究室、のべ 271 ㎡であった。新たに利用を開始した川崎研からの要望で、希釈冷凍機設置運用のためのピット形成、クレーン設置工事（いずれも費用は研究室負担）を行ったほか、昨年度同様、要望があった研究室への換気扇の設置や電源増設を行った。

共同利用装置

本年度の装置使用料金は、昨年度と同じく PPMS と MPMS に関しては、1 日 5,000 円（液体ヘリウム使用料金を含む）、他の装置は 1 日 560 円（寒剤は別途ユーザーが注文）とした。PPMS と MPMS については、こちらで試料の固定や装置の操作を行う依頼測定サービスも提供している。依頼測定料金は、これまで装置使用料金と同じとしていたが、本年度 7 月より、依頼測定料金については PPMS が 1 日 15,000 円、MPMS が 1 日 10,000 円、と変更した（第 118 回運営委員会決議事項）。

本年度の共同利用装置の稼働状況を図 1、2 に示した。PPMS の稼働率は 100%超、MPMS は 85%(土日祝日等を除く全 240 日で計算)となった。共同利用のうち、依頼測定による利用は PPMS が 50%、MPMS が 7%であった。PPMS を使用した測定は、端子付けなど MPMS に比べて難しい作業があることから、依頼測定の割合が高くなっているものと考えている。14T 超伝導電磁石は低温センター研究開発部門による利用のみ、極低温物性測定装置の利用はなかった。14T 超伝導電磁石と極低温物性測定装置は、低温強磁場のプラットフォームとして様々な計測に対応できる装置であるが、過去数年にわたってほとんど利用されていない。これは、MPMS、PPMS とは異なり、周辺設備や計測環境の用意、装置の立ち上げ立ち下げ作業等を自身で行う必要があるため、低温環境に関する知識を必要とすること、立ち上げ、立ち下げを含め、最低でも連続した半月程度の実験時間が必要になることなど、利用の敷居が高いことが主原因であると考えている。一般的な周辺設備・計測環境の用意、あるいは MPMS、PPMS のようなユーザーによる立ち上げ作業が不要な装置への更新により、低温を専門としない研究者の利用、時間効率の高い利用を行えるようにすることが必要と考えている。

MPMS は導入後 18 年、PPMS は同 15 年が経過しており、老朽化が進んでいる。本年度は MPMS の装置電源、RSO サーボモーター、PPMS の Turbo ポンプなどに故障が発生し、修理を行った。

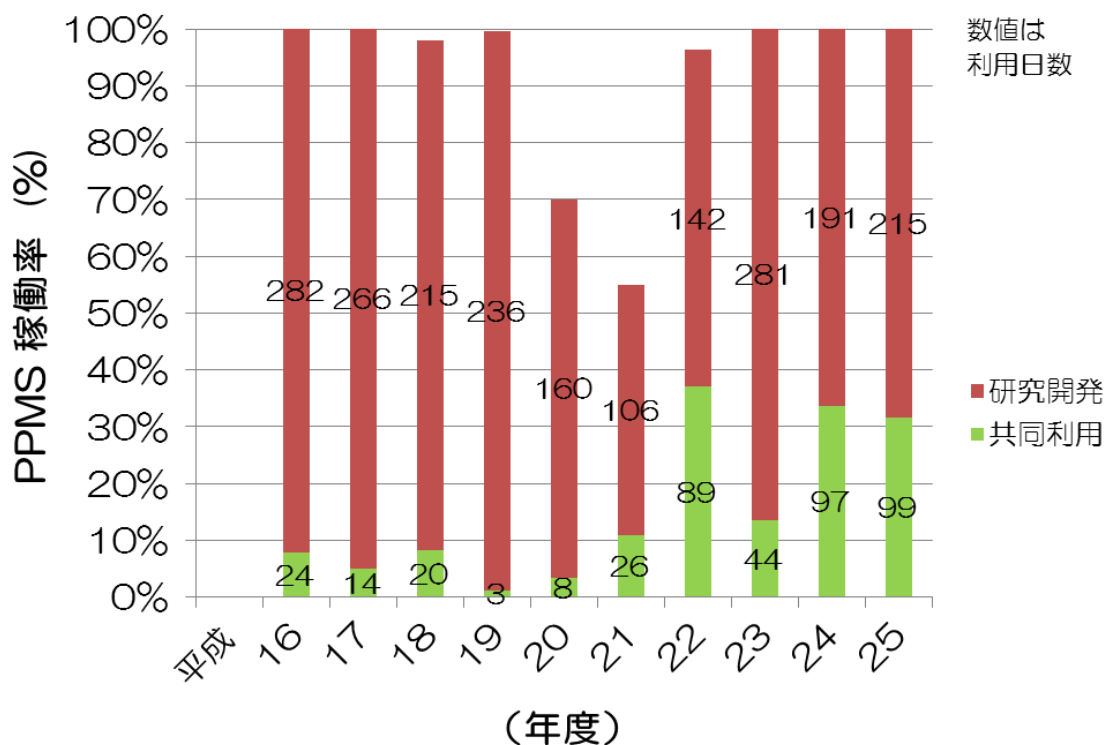


図1 物性評価システム(カンタムデザイン社 PPMS)の稼働率

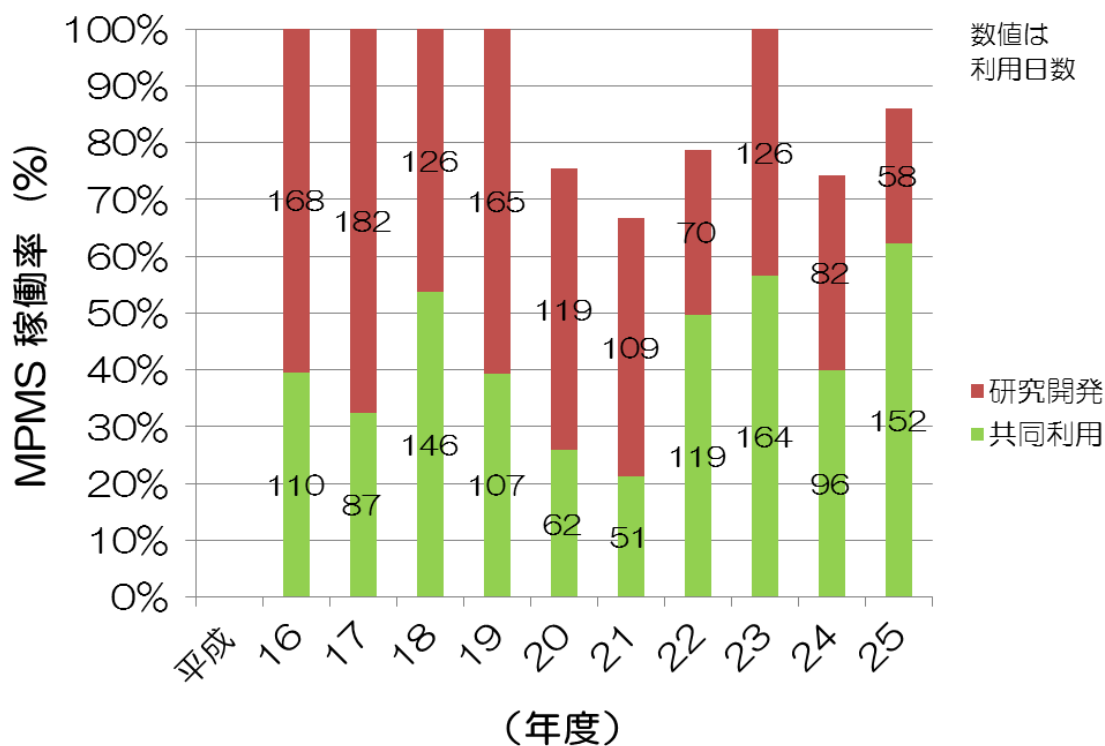


図2 SQUID 磁化測定装置(カンタムデザイン社 MPMS)の稼働率

液化供給部門 業務報告

低温センター・液化供給部門

阿部 美玲

1. 寒剤供給実績(本郷地区キャンパス)

平成 25 年度の液体窒素供給量は 463,995 L となり、昨年度よりやや減少した(図 1)。また、液体ヘリウム供給量は、270,095 L と、前年度をやや上回った(図 2)。本郷地区キャンパスでの液体ヘリウム使用量は依然として高い水準にある。

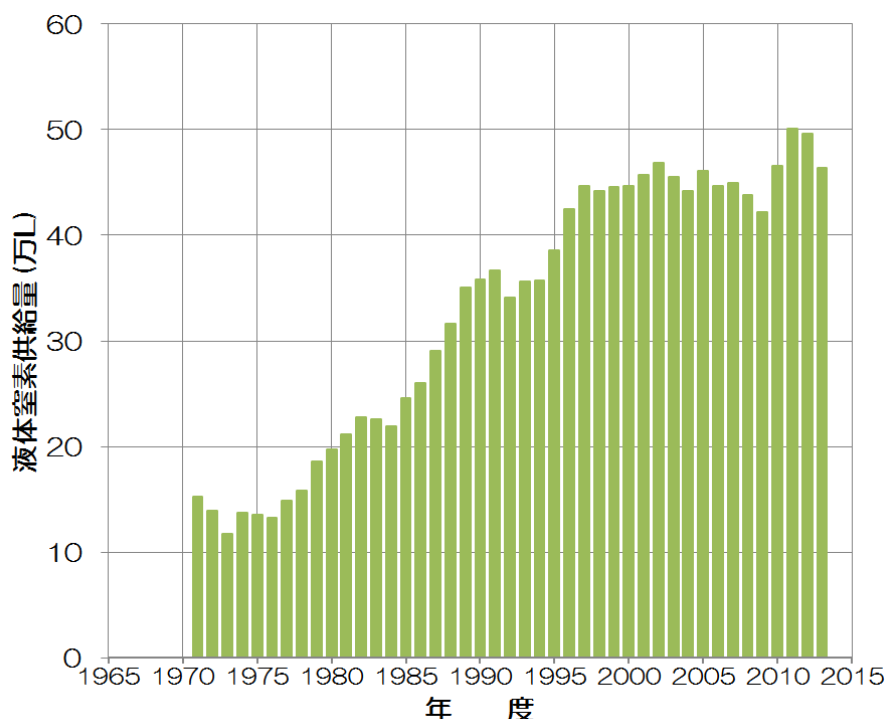


図 1 年度別 液体窒素供給量

表 1 平成 25 年度 液体窒素供給先

医学系研究科	42 研究室	新領域創成科学研究科	2 研究室
工学系研究科	76 研究室	生物生産工学研究センター	5 研究室
理学系研究科	56 研究室	先端科学技術研究センター	1 研究室
農学生命科学研究科	72 研究室	総合研究博物館	1 研究室
薬学系研究科	23 研究室	地震研究所	1 研究室
アイソトープ総合センター	6 研究室	医学部附属病院	70 研究室
アジア生物資源環境研究センター	1 研究室	分子細胞生物学研究所	19 研究室
環境安全研究センター	2 研究室	放射光連携研究機構	1 研究室
情報理工学系研究科	2 研究室	低温センター	1 研究室
合計			381 研究室

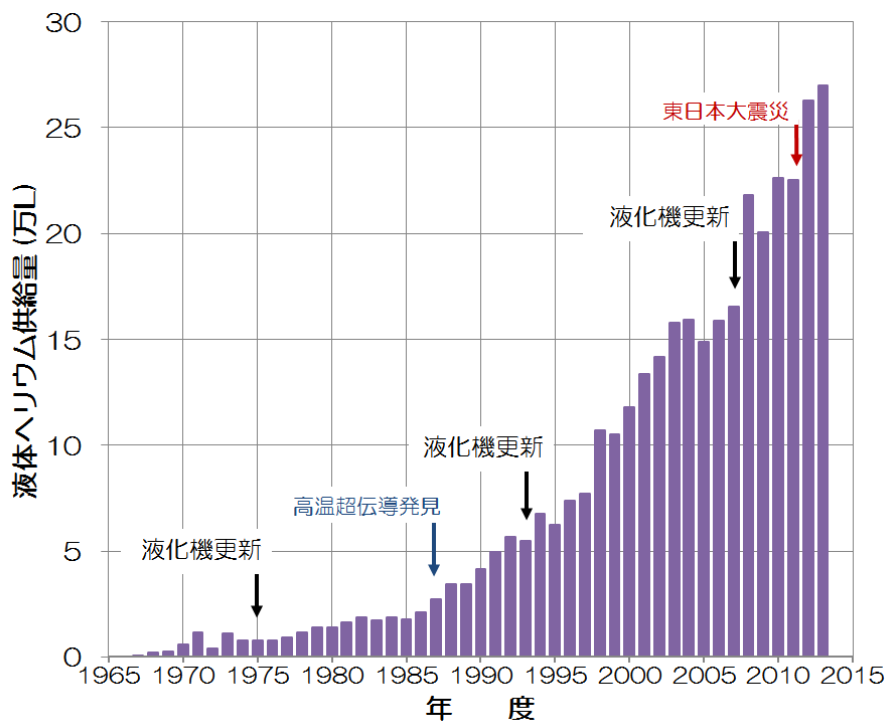


図2 年度別 液体ヘリウム供給量

表2 平成25年度 液体ヘリウム供給先

工学系研究科	21 研究室	薬学系研究科	6 研究室
理学系研究科	16 研究室	低温センター	1 研究室
農学生命科学研究科	4 研究室	合計	48 研究室

2. 寒剤供給料金

平成25年度の液体窒素使用料金を表3に、また、液体ヘリウム使用料金を式(1)に示す。

表3 平成25年度 液体窒素使用料金

容器内容積	供給単価 (円/L)
10L以上 15L以下	48
15L超 25L以下	43
25L超 35L以下	38
35L超 120L以下	33

【平成25年4月～平成26年3月】

$$\text{供給価格} = 205 \times \text{課金対象供給量 (L)} + 1,074 \times \text{損失ガス量 (m}^3\text{)} \dots (1)$$

3. 保安管理体制

低温センターは、高圧ガス保安法に定められた高圧ガス第一種製造者として東京都の許可を受け、研究室へ供給する液体窒素の大量貯蔵やヘリウムリサイクルシステム(回収・液化)の運転や設備維持管理の他、利用者や従業者を対象とした保安教育などの保安活動を行っている。平成 25 年度の保安管理体制を表 4 に示した。

今後も日常点検を始めとする通常業務に加え、法定義務講習や各種講習会への参加などを通じて保安技術の習得・向上に努め、設備保安を維持していきたい。

表 4 平成 25 年度 低温センター保安管理体制

保安統括者	センター長	福山 寛
保安統括者代理者	准教授	朝光 敦
保安係員	技術専門職員	阿部 美玲
保安係員代理者	助教	藤井 武則
	技術職員	加茂 由貴
	技術職員	志村 芽衣
	技術職員	戸田 亮

4. その他

長年に渡り技術職員として低温センターに勤務し、定年後は平成 24 年 3 月まで再雇用職員として、また平成 25 年 4 月から 6 月まで技術補佐員として液化供給部門業務を支えてくださった佐藤幸一氏が任期満了に伴い退職された。代わって、平成 25 年度 4 月から寺岡総一郎技術職員が、また、9 月から板垣信則技術補佐員が着任した。

こうして新しい体制の下、技術職員全員で液化供給部門サービス向上に取り組んだ。まず、液体ヘリウム使用研究室に対しては、寺岡・志村が中心となり、ヘリウム回収率向上の取り組みを開始した。今年度は理学系低温サブセンターへの遠隔モニタシステムの構築に着手し[1]、個別研究室への貸し出し用流量計を購入して、流量計測値の温度依存性を調べた[2]。また、阿部・加茂・戸田を中心に、液体窒素容器検査所の開設準備を進めた。いずれの作業も順調に進み、各サービスは次年度早々に開始予定である[3]。

参考文献：

[1] 理学部サブセンター自動監視設備の設置，平成 25 年度核融合研究所技術研究会，2014，志村 他

[2] 本郷キャンパスにおけるヘリウムガス回収率向上の試み，平成 25 年度核融合研究所技術研究会，2014，寺岡 他

[3] 液化供給部門 新規開始サービス紹介，平成 25 年度低温センター研究交流会ポスター発表 P-46，阿部 他



図 3 低温センターの技術職員。
(後列)寺岡、板垣、戸田。
(前列)加茂、阿部、志村。
(平成 26 年 3 月撮影)

その他の活動報告

第 5 回低温センター研究交流会

平成 26 年 2 月 27 日(木)に「第 5 回 低温センター研究交流会」が小柴ホールで開催された。この研究会は、低温センターの供給する寒剤や共同利用装置・研究室を利用する大学院生やポスドクなど若手研究者が最新の研究成果を発表する学際的な研究集会である。回を追うごとに発表数・参加者数が増えており、今年は 10 件の口頭発表と 46 件のポスター発表があった。この他、今年度から新たに特別講演を設け、尾中敬教授(理学研究科・天文学専攻)と朝光敦准教授(低温センター・研究開発部門)に講演していただいた。参加者は、工学系、理学系、農学生命化学、薬学系、新領域創成科学、低温センターの 6 部局から 117 名を数えたが、普段、触れる機会の少ない他専攻・他研究科の発表内容に刺激を受け、活発な質疑応答が交わされた。

優れた発表を行った若手研究者を顕彰するアワードは、厳正な審査の結果、ベストプレゼンテーション・アワードに高柳良平さん(工学系研究科・物理工学専攻・修士課程 2 年)、ベストポスター・アワードに清良輔さん(理学系研究科・化学専攻・修士課程 2 年)と鈴木龍二さん(工学系研究科・物理工学専攻・修士課程 2 年)がそれぞれ受賞した。

講演会終了後の利用者懇談会では、福山寛センター長の挨拶に続いて、利用者を代表して川崎雅司教授(工学系研究科・物理工学専攻)が挨拶と乾杯の音頭を取り、和やかな雰囲気の中で利用者同士あるいは利用者とセンター教職員との間で情報交換や交流が図られた。後半は、低温センターの職員紹介に続いてアワード授与式が執り行われた。最後に、この 3 月で東京大学を退職予定の朝光敦准教授から挨拶があり、センター職員から感謝の花束が贈呈された。



研究交流会の様子



ポスターセッションの様子



懇談会の様子



左から清良輔さん、高柳良平さん、福山寛低温センター長、鈴木龍二さん

第5回 低温センター研究交流会 プログラム

- 日時： 平成 26 年 2 月 27 日 (木)
講演会 9:30~17:45
利用者懇談会 18:00~20:00
- 場所： 小柴ホール (理学部 1 号館中央棟 2 階)
- 一般講演時間 : 20 分 (質疑応答 5 分を含む)

9:30- 9:40 はじめに 福山 寛 (低温センター長)

セッション 1

座長：島野 亮 (理学系研究科)

- 9:40-10:00 高柳 良平 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (朝光研究室)
O-01 電気二重層トランジスタを用いた熱電変換材料の開発
- 10:00-10:20 Le Duc Anh 工学系研究科・電気系工学専攻・D1 (田中・大矢研究室)
O-02 Electrical control of ferromagnetism in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As quantum wells
- 10:20-10:40 魯 楊帆 新領域創成科学研究科・物質系専攻・D2 (高木・谷口研究室)
O-03 擬一次元化合物 Ta₂NiSe₅ における相転移と電子相図
- 10:40-11:00 Joseph Falson 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (川崎研究室)
O-04 ZnO 二次元電子系における偶数分母分数量子ホール状態の観測と制御
- 11:00-11:20 休 憩

セッション 2

座長：清水 敏之 (薬学系研究科)

- 11:20-11:55 特別講演
尾中 敬 理学系研究科・天文学専攻 教授
赤外線衛星 SPICA 冷却望遠鏡の開発
- 11:55-12:15 中村 祥子 理学系研究科・物理学専攻・特任研究員 (福山研究室)
O-05 2次元空間におけるヘリウム量子物性
- 12:15-12:35 宮川 拓也 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・助教 (食品生物構造学研究室)
O-06 コーヒーの NMR プロファイリングと官能評価等への応用
- 12:35-13:40 昼 食

13:40-15:40 ポスターセッション

於：小柴ホール・ホワイエ

セッション3

座長：三田 吉郎（工学系研究科）

- 15:50-16:10 井元 健太 理学系研究科・化学専攻・D3（大越研究室）
O-07 鉄-ニオブシアノ架橋集積型金属錯体における光誘起スピנקロスオーバー強磁性の観測
- 16:10-16:30 高田 真太郎 工学系研究科・物理工学専攻・D3（樽茶・大岩研究室）
O-08 二経路干渉計を用いた近藤相関を有する量子ドットの伝達位相測定
- 16:30-16:50 松永 隆佑 理学系研究科・物理学専攻・助教（島野研究室）
O-09 s波BCS超伝導体NbTiNにおけるテラヘルツ波誘起ヒッグスモードの観測
- 16:50-17:10 笠原 裕一 工学系研究科・量子相エレクトロニクス研究センター・助教（岩佐研究室）
O-10 C₆₀化合物における超伝導 - モット絶縁体転移
- 17:10-17:45 **特別講演**
朝光 敦 低温センター・研究開発部門・准教授
高温超伝導体における電子状態プローブとしてのネルンスト効果

18:00-20:00 利用者懇談会

於 小柴ホール・ホワイエ

※参加費：2,000円（講演会に参加した学生は無料）

- 19:30- ベストプレゼンテーション・アワード、ベストポスター・アワード授賞式

研究交流会プログラム委員

- 岩佐 義宏 工学系研究科・物理工学専攻
川崎 雅司 工学系研究科・物理工学専攻
三田 吉郎 工学系研究科・電気工学専攻
岡本 徹 理学系研究科・物理学専攻
田之倉 優 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻
清水 敏之 薬学系研究科・薬学専攻
朝光 敦 低温センター・研究開発部門

ポスターセッション (13:40-15:40)

- P-01 奈須 義総 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
ゾル-ゲル法を用いたラムダ型五酸化三チタンのナノ微粒子合成
- P-02 田中 研二 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
室温光可逆相転移を示すラムダ型五酸化三チタン及びベータ型五酸化三チタンの電子状態の第一原理計算
- P-03 竹村 美保 理学系研究科・化学専攻・D1 (大越研究室)
ピリミジン誘導体を用いた Mn-Nb オクタシアノ集積型錯体の合成と磁気特性
- P-04 尾崎 仁亮 理学系研究科・化学専攻・D2 (大越研究室)
集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体の相転移現象の湿度応答性
- P-05 宮本 靖人 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
集積型 CoW オクタシアノ錯体における室温での光誘起色彩変化
- P-06 藤本 貴士 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)
Fe-Mo オクタシアノ金属錯体における2段階スピントスオーバー現象とそのサイト選択性
- P-07 長谷川 森雄 薬学系研究科・薬学専攻・M1 (蛋白構造生物学教室)
Crystal structure of CePRMT7
- P-08 浅羽 太郎 薬学系研究科・薬科学専攻・D1 (有機反応化学教室)
クロトホルボロンの全合成研究
- P-09 須波 圭史 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (鹿野田研究室)
擬一次元有機錯体 TTF-CA の静水圧及び一軸圧下における中性-イオン性転移
- P-10 雁木 比呂 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (鹿野田研究室)
圧力による"多"軌道制御 - 有機・強相関係の NMR -
- P-11 井深 純 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (鹿野田研究室)
有機モット絶縁体とそのドーパ系の加圧下ホール測定
- P-12 劉 東 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (鹿野田研究室)
Transport measurement study of the correlated Dirac Fermion system of α -(BEDT-TTF)₂I₃
- P-13 鎌田 雅博 理学系研究科・物理学専攻・M2 (福山研究室)
2次元ヘリウム3のギャップレス量子スピン液体状態

- P-14 久保田 雄也 理学系研究科・物理学専攻・M2 (福山研究室)
2次元ヘリウム4における超固体性の探索実験
- P-15 中山 和貴 理学系研究科・物理学専攻・D1 (福山研究室)
酸素修飾したグラフェンの電気伝導特性
- P-16 吉田 将郎 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (岩佐研究室)
1T-TaS₂ ナノ薄膜の相転移制御
- P-17 鈴木 龍二 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (岩佐研究室)
遷移金属カルコゲナイドにおけるバレー分極率の層数依存性
- P-18 WU SHI 工学系研究科・物理工学専攻・postdoc (岩佐研究室)
Gate-induced Superconductivity in Thin Flakes of Transition Metal Dichalcogenides
- P-19 反保 智貴 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (川崎研究室)
Air-Gap ゲート電界効果トランジスタを用いた分数量子ホール効果制御
- P-20 大内 祐貴 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (川崎研究室)
EuO 薄膜における異常ホール効果の符号反転とその光励起による制御
- P-21 藤田 貴啓 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (川崎研究室)
パイロクロア型酸化物 Eu₂Ir₂O₇ 薄膜における磁気輸送特性
- P-22 関原 貴之 理学系研究科・物理学専攻・D3 (岡本研究室)
GaAs 劈開表面に形成した金属単原子層膜における空間反転対称性の破れた超伝導
- P-23 枅富 龍一 理学系研究科・物理学専攻・助教 (岡本研究室)
吸着原子が誘起する2次元電子系における走査トンネル分光顕微鏡と電子輸送特性の同時測定
- P-24 馬場 翔二 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (樽茶・大岩研究室)
Nb を用いた InAs 自己形成量子ドットジョセフソン接合における超伝導電流の観測
- P-25 武田 健太 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (樽茶・大岩研究室)
Fabrication and measurement of undoped Si/SiGe quantum dots
- P-26 関口 文哉 理学系研究科・物理学専攻・D1 (島野研究室)
バルク GaAs の電子正孔プラズマ相からの励起子発光
- P-27 柳 済允 理学系研究科・物理学専攻・D3 (島野研究室)
低温強磁場および一軸性圧力下における Ge の高密度電子正孔系の研究

- P-28 宗田 伊理也 工学系研究科・電気系工学専攻・D3 (田中・大矢研究室)
強磁性半導体 GaMnAs におけるバンド構造と強磁性
- P-29 寺田 博 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
Multiple reflection effect in the reflection MCD measurement of GaMnAs
- P-30 丸尾 大貴 工学系研究科・電気系工学専攻・B4 (田中・大矢研究室)
GaMnAs を用いた可視光で発光する電界励起発光素子
- P-31 Nguyen Thanh Tu 工学系研究科・電気系工学専攻・D2 (田中・大矢研究室)
Epitaxial Growth and Characterization of n-type Magnetic Semiconductor (In,Co)As
- P-32 佐々木 大輔 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
Interplay between strain, quantum confinement, and ferromagnetism in strained (In,Fe)As
- P-33 若林 勇希 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
IV 族強磁性半導体 GeFe 薄膜におけるキュリー温度及び格子定数の成長温度依存性
- P-34 山原 弘靖 工学系研究科・電気系工学/バイオエンジニアリング専攻・学術支援職員 (田畑研究室)
ゆらぎエレクトロニクスを目指したスピネル型クラスタークラスの電気磁気特性制御
- P-35 藤岡 淳 工学系研究科・物理工学専攻・講師 (十倉研究室)
ペロブスカイト型 LaCoO₃ 薄膜における歪み誘起フェリ磁性とスピン・軌道秩序の制御
- P-36 上田 健太郎 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (十倉研究室)
パイロクロア型 Nd₂Ir₂O₇ における異常な磁壁伝導
- P-37 小山 知弘 工学系研究科・物理工学専攻・助教 (千葉研究室)
Co/Pt における強磁性転移温度の Pt 膜厚依存性
- P-38 清 良輔 理学系研究科・化学専攻・M2 (長谷川研究室)
層状 Bi 酸化物 Y₂O₂Bi 薄膜の固相エピタキシャル合成と電気輸送特性
- P-39 焼田 裕之 工学系研究科・応用化学専攻・D1 (岸尾研究室)
新規鉄系超伝導体(Ca,RE)FeAs₂ の発見と超伝導特性
- P-40 下 舜生 工学系研究科・物理工学専攻・助教 (為ヶ井研究室)
122 系鉄ニクタイト超伝導線材の臨界電流に対する高圧下熱処理効果
- P-41 大久保 哲 工学系研究科・電気系工学専攻・M1 (関野研究室)
リンパ節探索用磁気プローブの開発及び磁性流体蓄積量の測定

- P-42 入松川 知也 工学系研究科・原子力国際専攻・M1 (高橋研究室)
重金属バルク吸収体を用いた TES 型マイクロカロリメータの開発
- P-43 平原 徹 理学系研究科・物理学専攻・助教 (長谷川(修)研究室)
Si 結晶表面上の In および Pb モノレイヤー超伝導
- P-44 劉 亮 理学系研究科・物理学専攻・D3 (藤森研究室)
In-plane electronic anisotropy in the antiferromagnetic orthorhombic phase of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ studied by transport and ARPES measurements
- P-45 阿部 美玲 低温センター・液化供給部門・技術専門職員
ヘリウムガス回収設備の拡充事業(平成 24~25 年度) 実施報告
- P-46 寺岡 総一郎 低温センター・液化供給部門・技術職員
液化供給部門 新規開始サービス 紹介

安全講習会

低温センターでは高圧ガス製造所として、高圧ガス保安法に定められる安全教育（安全講習会）を行っている。この講習会は、環境安全本部からも受講を義務付けられている、全学の安全講習会であり、平成 25 年度は、春期 2 回、秋期 2 回の計 4 回を開催した。参加者数は年々増加しており、前年度の 435 名から 579 名となった。なお、最新の講習会資料は低温センターホームページに掲載しているので参照していただきたい。

講習内容は、「寒剤・ガスボンベの安全な取り扱い」、「高圧ガス保安法と本学での高圧ガス管理」、「低温センターの利用方法」の安全講習と、「液体寒剤の性質とその応用」の講義からなっている。講習では、寒剤・ガスボンベの取り扱い方を実演を交えて説明しており、全 4 回のアンケート結果によると、「分かりやすかった」が 90%以上であった。今後も安全講習会の充実を通じて、寒剤及び高圧ガス関係の事故防止に一層努めていきたい。



平成 25 年度第 3 回安全講習会 実演の様子
(於 理学部 1 号館 小柴ホール)。

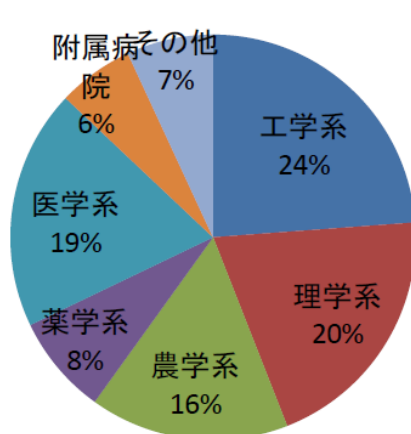


図 1 参加者の所属部局(全 4 回の合計)。

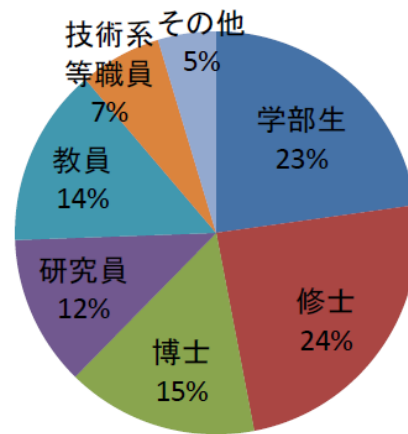


図 2 参加者の身分(全 4 回の合計)。

オープンキャンパス

2013年8月7日(水)と8日(木)の2日間、本郷地区キャンパスにおいて、「高校生のための東京大学オープンキャンパス 2013」が開催された。東京大学における低温環境を用いた最先端の研究が、低温センターの提供するヘリウムのリサイクルシステムによって支えられていることを広く知ってもらう目的で、低温センターでは2012年よりオープンキャンパスに参加している。

液化の原理を、実験を交えながら分かりやすく説明する演示実験・施設ツアー「液体ヘリウム：どうやって液化するの？何に役立つの？」では、ジュールトムソン効果の実演や超伝導転移温度が100Kを超えるビスマス系高温超伝導体の電気抵抗率測定実験など、ここでしか見られない貴重な体験だったと大変好評であった。

工学部列品館脇のブースでは、参加型実験「何でも凍らせよう」を行い、多くの参加者で賑わった。ただ単に何でも凍らせるだけでなく、(1)電池を冷やすと化学反応が遅くなるため電球が暗くなることや、電線を冷やすと熱振動による抵抗が減少するために電球が明るくなるなど、物理的な内容、(2)酸素、アルゴン、二酸化炭素の3つの透明な気体を液体窒素につけることによって見分ける実験、(3)水と異なりエタノールの氷は体積が減少するので沈むことなど、化学に関係した内容、(4)高温超伝導体を液体窒素で冷やして磁石の上に浮かせる磁気浮上実験をリニアモーターカーへの応用と関連させた工学的な内容、などを織り込み、高校生にとって、低温が幅広い科学技術に利用されていることを知ってもらうよい機会となった。

(<http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/other/OpenCampus/2013/index.html>)



液化原理の演示実験の様子



センター見学の様子



超伝導、超流動実験



参加型実験「何でも凍らせよう」の様子

職員研修

1. 2013 年度 第一回冷凍部会公開例会 報告

日 時 平成 25 年 4 月 17 日 (水)
場 所 産業技術総合研究所 臨海副都心センター(東京都 江東区)
主 催 低温工学・超電導学会 冷凍部会
講 師 (株)ガスレビュー 取締役 大家(おおえ) 泉 氏
 コールドテック 上岡 泰晴 氏
参加者 低温センター 阿部 美玲、他 約 40 名

近年の日本国内でのヘリウム供給事情を把握することを目的として、低温工学・超電導学会 冷凍部会 2013 年度 第一回公開例会「ヘリウムの供給事情」に参加した。民間企業や他大学などから約 40 名が参加した。

前半の大家講師による「最近のヘリウム供給事情」では、世界の主なヘリウム産地と用途、輸出先が説明された。また、後半の上岡講師による「ヘリウム供給について」では、今後数十年に及ぶ将来予測も紹介された。

ヘリウムの主な産出国は米国・アルジェリア・カタールで、特に、日本への主たる輸出国は米国である。米国では以前、ヘリウム内需は外需を上回っていたが、2000 年ごろ逆転した。また、米国では 1996 年に The 1996 Helium Privatization Act(ヘリウム民営化法)が制定されて (1)BLM が管理してきたヘリウム施設の民間売却 (2)2015 年までに備蓄してきたヘリウム全量を民間へ販売 (3) (1)(2)の売却によるこれまでのヘリウム開発費用の回収 が実施されている。特に(3)はヘリウム売価に直接影響しているとの解説があった。米国での市場規模はせいぜい 3,000 億円程度とみられ、あまり重視されていない雰囲気とのことである。

昨年秋より悪化している日本での供給不足については、短期的な要因としては、プラントの定修長期化・不具合、ストライキなど、長期的な要因として、米国の政策的な供給制限、中国をはじめとする日本以外のアジア地区への輸出量の増加と日本のヘリウム市場の成熟化、天然ガス生産の過程で得られる副産物であるため、生産量の調整が難しいことが挙げられていた。米国の政策としての供給制限であるため、日本では供給量も価格も制御できないこと、新しい産地開発も実際に液化が始まるまでは見通しが立ちにくいことが説明された。

さらに、米国からのヘリウム 3 供給についても簡単な解説があった。ヘリウム 3 は National Nuclear Security Administration (米国 国家核安全保障局) により核弾頭のトリチウムから精製されて市場へ供給されているが、9.11 のテロ以降、米国内での中性子検知器用の確保が最優先された結果、輸出量が大幅に減って極低温研究への影響が出ているとのことだった。

今回の冷凍部会を通じて、個人的にはこれまで得た情報を体系的に復習できたとともに、社会的に厳しい情勢が続くことを実感した。今後も最新情報に注目しながら、回収率向上や液化回収設備増強の計画に生かしていきたい。

(阿部 記)

2. 床上操作式クレーン運転技能講習 受講報告

日 時 平成 25 年 7 月 2 日(火)～4 日(木)

場 所 日本クレーン協会東京支部教習センター（東京都江東区）

主 催 一般社団法人 日本クレーン協会 東京支部

参加者 戸田 亮 （他社社員等、約 40 名）

床上操作式クレーンの運転を行うに当たって必要となる運転技能講習を受講し、修了した。

初日および二日目はクレーン運転に関する理論・学科および法令の教習があり、最後に学科試験が行われた。クレーン操作者が荷の質量・形状を理解し、正しくクレーンを操作して運搬しなければ、荷ぶれによる落下、重量過多等によるクレーンの転倒などの重大な事故が発生することが強調され、安全なクレーン運転を行うために必要な知識、心がけについて解説があった。

三日目は実際に物体をクレーンで運搬する実習を行った。クレーン自体を動作させるのは、対応するボタンを押すだけで簡単である。しかし、クレーンに吊された荷に対してはクレーンの動きが即座に反映されないため、荷の動きを制御するために、追いノッチ運転などの適切なクレーン操作が必要となる。クレーンの上下動、横行、走行機能を用いてコースに沿った運搬を行う実習を通して、荷の運動を制御し、安全に運転を行うために必要な技能の習得を行った。最後に検定試験があった。

低温センターには、ヘリウムガス購入のためのミニカードルなどクレーンを用いた運搬が必要となる物品がいくらかある。本講習で学んだことを活かし、事故のない運用を行いたい。

(戸田 記)

3. 高圧ガス保安係員講習 受講報告

日 時 平成 25 年 7 月 9 日(火)～10 日(水)

場 所 TKP 赤坂ツインタワーカンファレンスセンター（東京都港区）

主 催 高圧ガス保安協会

参加者 戸田 亮 （他社社員等、約 250 名）

保安係員の業務にあたるものが、定期的に受講することが義務づけられている保安係員講習を受講した。

高圧ガス保安法令の改正状況、保安係員の役割と心構え、高圧ガスの安全管理についての講義が行われた。また、参加者同士のグループディスカッションの時間が設けられ、各参加者が各々の事業所で行っている緊急時訓練について、情報交換が行われた。従事者や危険箇所の多い石油コンビナートなどでは、一ヶ月程度ごとに、場面を想定した訓練を行っているということであった。高圧ガスを取り扱う事業所では、地震等の災害を引き金として発生した設備異常によって二次災害が発生することを防ぐため、適切な保安行動を行う必要がある。高圧ガス設備や周辺の安全が確保されるよう、今後も気をつけて業務にあたりたい。

(戸田 記)

4. 高圧ガス保安教育（従事者対象）報告

日 時 平成 25 年 7 月 30 日(火)

場 所 (独)産業技術総合研究所 極低温エネルギーセンター（茨城県つくば市）
筑波大学 研究基盤総合センター 低温部門（茨城県つくば市）

主 催 東京大学 物性研究所 低温液化室

参加者 吉本 佐紀^{a)}、土屋 光^{b)}、鷺山 玲子^{b)}、阿部 吉晃^{b)}、石坂 彰^{c)}、
北原 直尚^{d)}、金子 和行^{d)}、加茂 由貴^{e)}

a) 千葉大学、^{b)}東京大学物性研究所、^{c)}東京大学教養学部、^{d)}東京大学生産技術研究所、^{e)}東京大学低温センター

高圧ガス保安教育(従事者対象)として産業技術総合研究所 極低温エネルギーセンター、筑波大学研究基盤総合センターの液化施設を見学した。今回の目的は他大学・機関の液化施設見学を通して液化機に対する理解を深め、高圧ガスの取り扱いや保安管理に関する情報交換を行うことである。

はじめに訪れた産業技術総合研究所には液化機が 2 台設置されており(Linde 社製 TCF50。年度内に同社 L140 へ更新予定)、液化運転は大陽日酸の技術者 2 名が行う。敷地内にサブセンターが 6 箇所あり、低温センターと同様にサブセンターから圧送してガス回収を行うが、正圧回収である点は異なる。一部サブセンターは遠隔操作が可能になっている。昨今のヘリウムガス供給不足を受け、7000L 貯槽は 350L しか入っていない状態で運用しており、大変厳しい状況にあることが窺えた。

次の筑波大学研究基盤総合センターではヘリウム液化機 Linde 社製 L280(2010 年更新)を見学した。低温センターと同型の液化機だが、内部精製器が再生を経ずに停止できる「緊急停止」やタービン入口のバルブ開度で液化量を調整する「減量運転」等が可能で予め有事を想定したシステムになっていた。この L280 は当初、内部精製器の設定温度が高過ぎたために内部精製器で不純物が取りきれず液化ラインに流れて液化率が徐々に下がっていく現象が生じていた。現在は内部精製器入口と回収ラインの間に純度計を設置し、ガス純度と液化率をモニタしながらマニュアルで適切な温度を設定しているとのことだった。低温センターでも内部精製器の設定条件と不純物濃度について調査し再設定したことがあり、意見交換を行った。

施設見学でお世話になった池田准教授をはじめとする筑波大学および産業技術総合研究所の関係者各位、そして本保安教育を企画して下さった物性研究所の土屋氏と鷺山氏に感謝申し上げます。



図 1. 産総研の液体ヘリウム貯槽と汲み出し場



図 2. 筑波大学の乾燥器(左)、液化機(中央)、貯槽(奥)

(加茂 記)

5. 平成 25 年度 核融合科学研究所 技術研究会 参加報告

日 時 平成 25 年 3 月 13 日(木)～14 日(金)
場 所 愛知県犬山市 犬山国際観光センター「フロイデ」
主 催 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 核融合研究所
参加者 低温センター 志村 芽衣、戸田 亮、寺岡 総一郎
他 第 4 分科会 (低温技術部門) 約 40 名

平成 25 年度核融合科学研究所 技術研究会に参加し、口頭発表および聴講、意見交換を行った。この技術研究会は、大学、高等専門学校及び大学共同利用機関等の技術者が、日常業務で携わっている実験装置の開発・維持管理から改善・改良に及ぶ広範な技術的研究支援活動について発表し、技術者の交流と技術の向上を図ることを目的とした研究会である。参加した第 4 分科会 (低温技術) では、2 日間にわたり 11 件の口頭発表と 4 件のポスターセッションが行われた。

志村は初日に「理学系サブセンター自動監視設備の設置」というタイトルで口頭発表を行った。質疑応答では、データのバックアップができる容量や停電時のデータ保存に関して質問があった。また、圧縮機に関してサブセンターでは水冷式のもの使っているが、危険度の問題などから、現在は同様の施設では空冷式を使用するのが主流になっているという意見をいただいた。将来、設備更新する機会があれば検討したい。さらに、漏水センサの存在を初めて知ったので自分の大学でも使用したいというコメントをいただいた。その際、梅雨など湿度が多い時期には、それだけで反応してしまうのではないかという懸念が示されたが、漏水センサの感度は、設定により調整できることを回答した。セッション終了後にも個別に、どの程度の予算でできるのかや、設置の具体的な経験談について質問・感想等をいただき、充実した意見交換を行うことができた。

他大学の発表では、ヘリウムガスボンベ 1 本で何リットルの液体ヘリウムができるかという計算・実験データ (琉球大学・宗本氏) や液体ヘリウム容器のメーカーごとの蒸発量の比較データ (千葉大学・吉本氏) などが興味深かった。これらは実際の日常業務で記録したデータを分析したもので、発表内容が身近に感じられた。また、同様の液化設備を持つ職場で働く技術職員の創意工夫、失敗談等も聞くことができ、技術者の交流及び技術向上を図ることができた。今回の発表を通じて得られた、業務改善のための新たな意見やアドバイスを今後の保安度とヘリウムガス回収率向上に生かしていきたい。

(志村 記)

戸田は主として第 4 分科会(低温技術)に参加し、初日後半のセッションでは座長を務めた。2 日目には「ヘリウム液化機・内部精製器の設定と精製ガス中の不純物濃度」というタイトルで口頭発表を行った。同型の液化機を運用する他大学の参加者から液化機の運転条件や状態の詳細について質問があり、発表後も個別に情報交換を行った。

京都大学の楠田氏による発表「液体ヘリウム容器加圧用バルーンの改良」では、低温センターでも日常的に使用しているトランスファー用のバルーンをより効率よく使うための工夫について発表があった。試作品を貸していただいたため、実際に使用して使用感等を確認したいと考えている。核融合科学研究所の森内氏からは「LHD 低温システムの運転実績」と題して、核融合科学研究所で使用している液化冷凍システムの紹介があった。これは、核融合炉の超伝導マグネットを冷却するためのものである。コイ

ルが高温のプラズマに近接するため、非常に大きな冷却能力を必要とするが、輻射シールドの冷却も含めて、この一台の大型冷凍機で賄われているとのことであった。2日目の午後に行われた見学会では、実際にこの液化冷凍システムの本体も見せていただいた。多数の配管が接続された複雑な装置で、良好な運転状態の維持、管理に苦勞している様子うかがえた。

本研究会で得られた情報を今後の業務に活かし、さらなる技術の発展に努めたい。

(戸田 記)

技術ノート

技術ノート

回収ガスの純度とヘリウム液化機内部精製器の設定

低温センター・共同利用部門¹、液化供給部門²

戸田 亮¹、加茂 由貴²、阿部 美玲²

1. 背景

低温センターでは、寒剤として使用され蒸発したヘリウムガスを回収し、再液化してユーザーに供給している。回収したヘリウムガス（回収ガス）には、回収系の気密性低下、操作ミスなどによって混入した不純物（主に空気）が少量含まれている。これらの不純物は、ヘリウムが液化する温度においては固体となる。このため、回収ガスを直接液化機本体に導入すると、低温部での配管の閉塞やタービンの損傷などのトラブルが発生する。

回収ガス中の不純物を取り除くため、低温センターの液化装置（Linde 社、L280）には内部精製器が備えられており、これを用いて回収ガス中の不純物を除去（精製）し、純粋なヘリウムガス（精製ガス）を液化機本体に供給する。平成 23 年度には、液化機本体に不純物が混入し、時間あたりの液化量（液化効率）が低下するトラブルがあったが、内部精製器の運転温度の設定を変更することによってこれを解消することができた[1]。

当時、回収ガスの純度は約 96% であったが、その後の調査の結果、この原因はヘリウムガス回収用ガスホルダーのダイヤフラムに発生したピンホールから空気が流入しているためであることがわかったため、平成 24 年度末にガスホルダーのダイヤフラム交換修理を実施した[2]。その結果、回収ガスの純度は 99% 以上の水準にまで回復したが、同じ設定で液化機の運転を行ったところ、時間あたりの精製量（精製効率）が逆に低下し液化運転に不都合が生じたため、内部精製器の設定の再調整を行った。本稿ではこれについて報告する。

2. 内部精製器の概要

図 1 に内部精製器のフロー図を示す。内部精製器の運転過程には、精製に必要な温度まで精製器を冷却する「冷却過程」、実際に精製を行い液化機本体に精製ガスを供給する「精製過程」、精製器の機能を回復するために、内部に固着した不純物を昇温して取り除く「再生過程」がある。

ヘリウムの液化では、ヘリウムガス自身が冷却のための作業ガスとなるため、液化機本体内には常に動作に必要な量のヘリウムガスがなければならない。このため、液化され貯槽へと移動した量と同じ量のヘリウムガスが、随時液化機本体に補充される必要がある。しかし、精製ガスが作られるのは精製過程のみであるため、内部精製器から液化機本体に供給される精製ガスの量と、そのとき液化されるガス量とは瞬間的には釣り合わない。この短期的な精製効率と液化効率との違いを吸収し連続的に液化運転を行うために、液化機本体側には必要な容量をもつバッファタンクが備えられている。精製過程では精製量が液化量を上回るためバッファタンク内のガス量は増加するが、冷却過程、再生過程では逆に減少する。内部精製器の運転にも、液化機本体で作られる低温のヘリウムガス（冷却ガス）が必要となる。このため、バッファタンク内のガス量が運転に必要なレベルを下回ってしまうと、内部精製器も含めて運転を継続できなくなる。この場合は別途購入した純粋なヘリウムガス（補充用ガス）を使用し、系にガスを補充しなければならない。

回収ガスだけを使って継続的な液化運転を行うためには、バッファタンク内のガス量が一定以上に保たれるよう、長期的な精製効率が液化効率を下回らないように調整する必要がある。

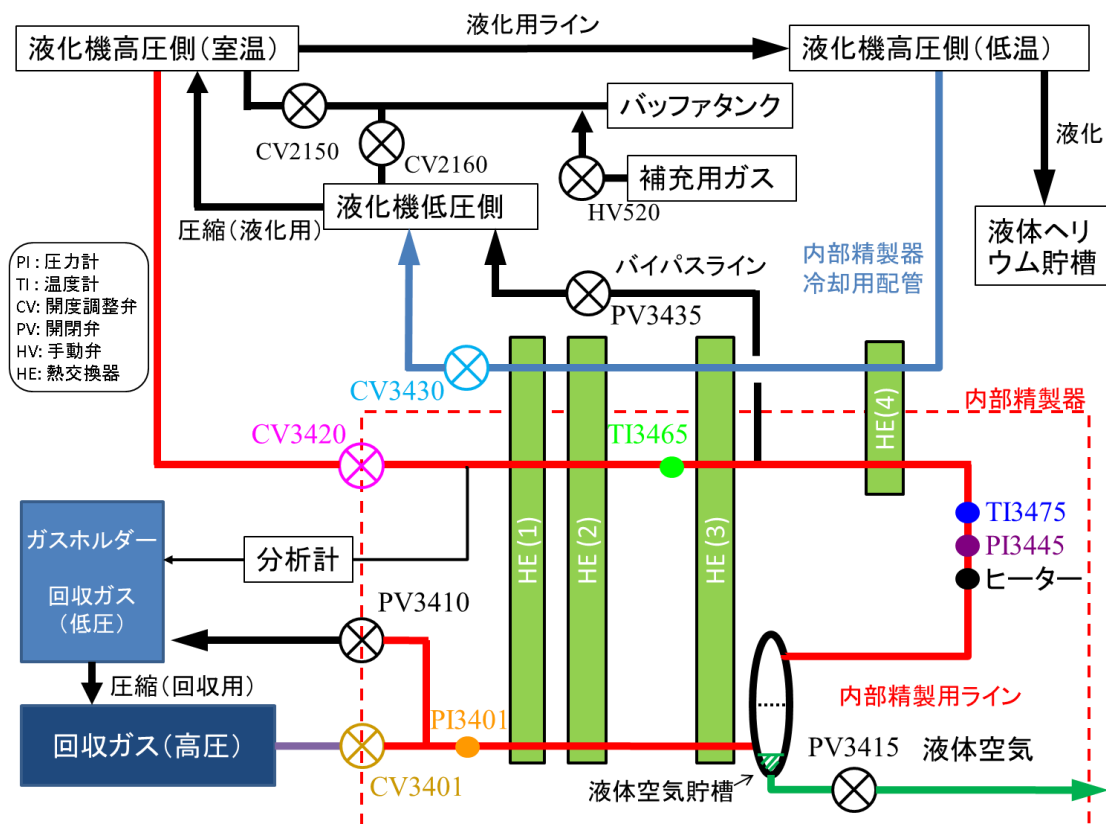


図 1. 内部精製器のフロー図

冷却過程では、図 1 中に青色で示した内部精製器冷却用配管に、液化機本体から冷却ガスを流し熱交換器を冷却する。熱交換器だけでなく精製器全体を冷やす必要があるため、同時に内部精製用ライン（図 1 中赤色）を通して液化機本体側からガスホルダーへと少量のヘリウムガスを流し、熱交換させる。冷却力は精製器冷却弁(CV3430)の開度に依存する。精製器が十分冷却されると精製過程に移行する。精製過程では、回収ガスを内部精製器中で冷却することでガス中の不純物を凝縮させ液体空気貯槽に分離する。この液体空気は液体空気排出弁(PV3415)を通じて大気中に排出される。ヘリウムガスに気体として混在できる不純物の濃度（飽和濃度）はその温度によって決まっている。凝縮・分離されるのは飽和濃度を超える不純物だけであるため、液体空気貯槽を通り過ぎたガスにもまだ微量の不純物が存在する。これらは、さらなる冷却により、精製器の冷端部分（図 1 中熱交換器 HE(4)）までの配管壁に順次固着する。精製中は、精製器の冷端部分の温度（TI3475 でモニターされる）が設定値に保たれるよう、冷却弁がコントロールされるようになっている。精製器が適切な温度に維持されていれば、冷端部を通り過ぎた気体は純ヘリウムガスになっている。

精製器内の配管に不純物が蓄積して入口と内部の差圧（圧力は PI3401 と PI3445 でモニター）が設定値以上になるか、精製ガスが十分バッファタンクに貯蔵されこの圧力が設定値以上になると、再生過程に移行する。再生過程では冷却弁を閉じ、精製過程とは逆に、液化機本体側から内部精製用ラインに室温のヘリウムガスを流し、昇温を行う。このガスの大半はバイパス弁

(PV3435)を通して液化機本体に戻るが、一部はガス回収弁(PV3410)を通してガスホルダーへと流れる。これは精製器内で気化した不純物が液化機本体に流入するのを防ぐためである。精製器の温度があらかじめ設定されている温度（不純物が十分気化する温度）まで上昇すると再生過程は終了し、冷却過程へと移行する。液化運転中、内部精製器ではこのサイクルを繰り返し、液化の原料となる回収ガスの精製を行っている。

3. 回収ガスの純度変化に伴う内部精製器設定の再調整

回収ガスの純度が回復した後も、これまでと同じ設定で内部精製器を使用したところ、精製、再生、冷却のサイクルが変わってしまった（図2）。これまでは、精製、再生、冷却の1サイクルがほぼ同じパターンで周期的に繰り返されていたが[1]、純度回復後は1回目の再生・再冷却時間が従来の8割程度に短くなった。この短縮によって、2回目の精製開始時のバッファタンクの空き容量が少なくなったため、2回目の精製時間も同様に短くなった。しかし、2回目の再生は従来の1.5倍程度と長くなり、このため2回目の再冷却が終了した時点でのバッファタンク内のガスレベルは、従来（約55%）よりも低いもの（35%）となってしまった。

続く3回目の精製過程では、極端に短い時間で内部精製器配管に差圧が発生した。これは、直前の長い再生時間を使ってもなお、精製器内の不純物を除去しきれていないことを示している。結果、バッファタンク内のガスレベルが回復する前に精製過程が終わってしまい、連続的なりサ

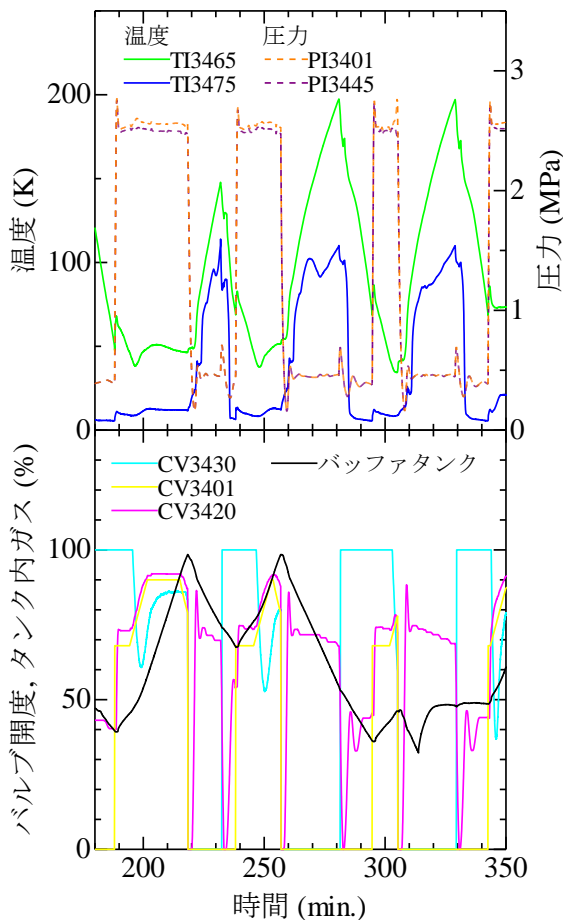


図2: 回収純度回復後の運転

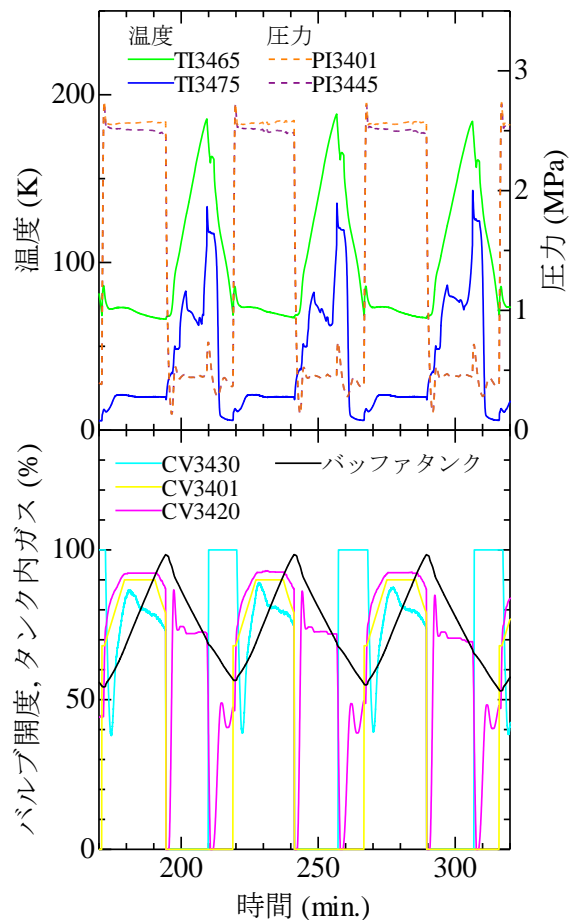


図3: 再調整後の運転

イクル運転ができなくなりました。その後（図 2 中 315 min 以降）、バッファタンクのレベルが維持されているのは、補充用ガスを使用して運転を継続したためである。

図 2 で、精製過程における液体空気貯槽付近の温度 TI3465 を見ると、約 50 K と、純度回復前の 70 K 程度に比べてかなり低いことがわかる。これは、回収ガスの純度変化により各熱交換器への熱負荷が変化した結果として理解できる。各熱交換器を同じ温度に保持する場合を考えると、高温部（TI3465 付近）においては、飽和濃度からの余剰分（過飽和度）が回収ガスの純度に依存するため、純度が上がると凝縮する不純物量は減少し、必要となる冷却ガスの量も減少する。一方、低温部（TI3475 付近）における過飽和度は、両方の熱交換器の温度によって決まるため、これが同じであれば変化しない。実際には各熱交換器を通る冷却ガスの流量が共通となる構造になっているため、不純物濃度の低下によって各熱交換器間の温度差が小さくなる。冷却ガスの流量は、低温部の温度のみで制御されているため、その分高温部の温度が低下している。

この 50 K という温度は液体空気を分離する温度としては低すぎるため、液体になるべき不純物がそのまま液体空気貯槽付近の配管に固着してしまい、結果として再生不良を引き起こしたものと推測される。そこで、TI3465 が従来通り 70 K 程度になるよう、冷却制御のセンサーである TI3475 の設定値を 12 K から 20 K に変更して運転を行った。その結果、従来と同様、等間隔の精製、再生、冷却パターンに戻り、安定して運転を継続できるようになった（図 3）。純度向上により精製に必要な冷却ガス量が減少したため、液化効率は約 5%向上した。

本調整は、物性研究所より借用していたガス分析計[1]を返却した後に行ったため、設定変更に伴って精製ガス中の不純物濃度がどのように変わったかについてはデータが存在しない。とはいえ、系内の真空引きを行ってから、不純物によって液化機のパフォーマンスが低下してくるまでの期間に変化は見られていないため、精製ガスの純度は実用上問題ないレベルを維持していると考えている。今後、機会があれば分析計を使用して不純物濃度の確認を行い、必要があればさらなる調整を行いたい。

4. まとめ

平成 24 年度に実施したガスホルダーの修理により、回収ガスの純度は 96% から 99% 以上に回復した。このより高純度の回収ガスを原料として液化機を運転すると、従来の温度設定では内部精製器が冷えすぎてしまい、不純物の固着場所が不適切な場所となって再生不良を引き起こすことがわかった。現在は、制御温度の設定を 20 K に変更し、良好な運転状態を維持できている。

謝辞

日々液化機の起動、運転、停止を行い、議論にお付き合いくださった低温センター・液化供給部門の志村芽衣氏、佐藤幸一氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] 戸田 亮、加茂 由貴、阿部 美玲、「内部精製器の設定条件と精製ガス中の不純物濃度」、『平成 23 年度 低温センター年報』 pp. 85-89 (2013).
- [2] 阿部 美玲、加茂 由貴、志村 芽衣、佐藤 幸一、戸田 亮、「ヘリウムガス回収設備の拡充事業について」、『第 4 回低温センター研究交流会』 P-29 (2013).

技術ノート

理学系サブセンター自動監視システムの開発

低温センター・液化供給部門¹、共同利用部門²

理学部・理学系研究科 技術部 機器分析・実習系 物理学専攻配置³

志村 芽衣¹、戸田 亮²、寺岡 総一郎¹、八幡 和志³

1. 概要

理学系サブセンターには、同研究科内の各研究室で使用された液体ヘリウムの蒸発ガス（1日あたりおよそ 100 m³）を低温センターまで回収するため、流量計、ガスバック、圧縮機、純度計等が設置されており、これらの機器は低温センターが保守点検している。具体的には、センター技術職員が、毎日朝・昼・夕の1日3回、ウェブカメラを用いて、ヘリウムガスの純度や設備の運転状態、異常の有無をチェックしている。異常がある場合には、徒歩5分ほど離れたサブセンターに出向いて原因を突き止め復旧させるが、異常発生タイミングによっては発見が遅れ、被害が大きくなってしまふことがある。また、運転の詳しい履歴を記録するシステムがないため、原因の解明が困難になることもある。そこで、理学系サブセンター内機器の運転状態の記録とエラー発生時の即時連絡が可能な遠隔自動監視システムを構築することにした。

2. サブセンター自動監視システムの概要

理学系サブセンターの自動監視システムでチェックする項目を表1に示す。システム全体の概念図とフロー図を図1,2に示す。No.1-12までのチェック項目は、既存の計器で測定/判定可能である。No.13-18のチェック項目については、新たに湿度センサ（HIOKI社製 Z2000）、CMOSレーザーアプリアセンサ（KEYENCE社製 IL-2000）、テフロン被覆型熱電対[T]（山里産業社製 DT20TT）、漏水検知帯および漏水検出器（OMRON社製 F03-16SFC-5M および K7L-AT50）を設置することで対応した。各データを記録し、また必要に応じてエラーの発報を行うため、これらのセンサや計器の出力を、時系列で記録できるメモリハイロガー（HIOKI社製 LR8400型）に接続した。

新設の各機器は、600×500×250mmサイズの制御盤に収納し、既存の制御盤の下の空間に設置した（図3）。新設のセンサは、測定対象に応じてそれぞれ適切な位置に設置した。まず、湿度センサは酸素濃度計近くの壁に貼付した（図4）。ガスバックの高さを監視するため、レベルセンサ（CMOSレーザーアプリアセンサ）をガスバックの最下端に固定し（図5のA）、レーザー反射板を上端に設置した（図5のB）。温度測定用の熱電対は、圧縮機本体ヘッド・シリンダ部の接合面付近および圧縮機のモーター付近に貼付した（図6）。漏水検知帯は、①圧縮機本体ヘッド・シリンダ部の接合面付近、②圧縮機の冷却水配管継手（入口側）、③圧縮機の冷却水配管継手（出口側）の3カ所に、漏水センサは、④流量計バルブの下、⑤冷却水配管の下に2カ所に設置した。漏水の可能性が一番高いのは①で、実際、平成23年8月に圧縮機本体ヘッド部の腐食のためここから漏水事故を起こしている。そこで、①に巻きつけたセンサについては単独で、比較的漏水の可能性が低い②～⑤の4つのセンサについては並列で漏水が検出されるように結線した（①,②については図5を参照）。

表 1 チェック項目

No.	記号	名称	測定項目	目的	単位	
1	AN-1	分析計	回収ガス純度	回収純度評価	[V]→[%]	
2	FM-1	湿式流量計	回収ガス流量(瞬時)	回収流量評価	[V]→[m^3/h]	
3	PS-3	サージタンク圧	サージタンク圧力	保安および 回収装置許容量評価	[V]→[MPa]	
4		制御盤内	圧縮機起動	圧縮機運転状態の評価	[V]→ON/OFF	
5			過電流			
6	FM-2		冷却水流量			断水
7	PS-1		吸入圧スイッチ			吸入圧低下
8	HH		リミットスイッチ			ホルダー満杯
9	AN-1		分析計			純度低下
10	TS-1		温度スイッチ			吐出温度上昇
11	PS-2		圧力スイッチ			吐出圧上昇
12		湿度計	湿度(部屋)	保安	[%]	
13	LS-1	レベルセンサ	ガスバック レベルセンサー	保安および 回収装置許容量評価	[V]→[%]	
14	TD-1	熱電対	温度	圧縮機本体ヘッド・シリンダ部の接合面	保安	[°C]
15	TD-2	熱電対		圧縮機 モーター部		
16		漏水検知帯	温度	圧縮機本体ヘッド・シリンダ部の接合面	保安	[V]→漏水あり/なし
17		漏水検知帯		圧縮機 冷却水ホース、流量計下、冷却水配管下		
18	OM-1	酸素濃度計	酸素濃度(部屋)	保安	[V]→[%]	
19	PS-4	水圧モニタ(往)	冷却水 水圧(往)	今後接続予定		
20	PS-5	水圧モニタ(還)	冷却水 水圧(還)			
21	TD-3	シース熱電対	冷却水 水温(往)			
22	TD-4	シース熱電対	冷却水 水温(還)			
23	FM-2	冷却水流量	冷却水流量			

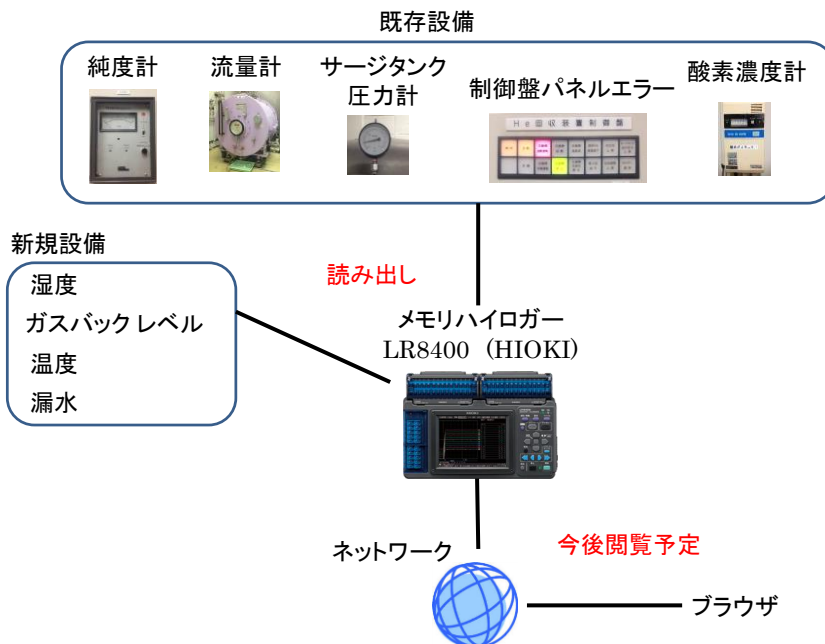


図 1 システム概要図

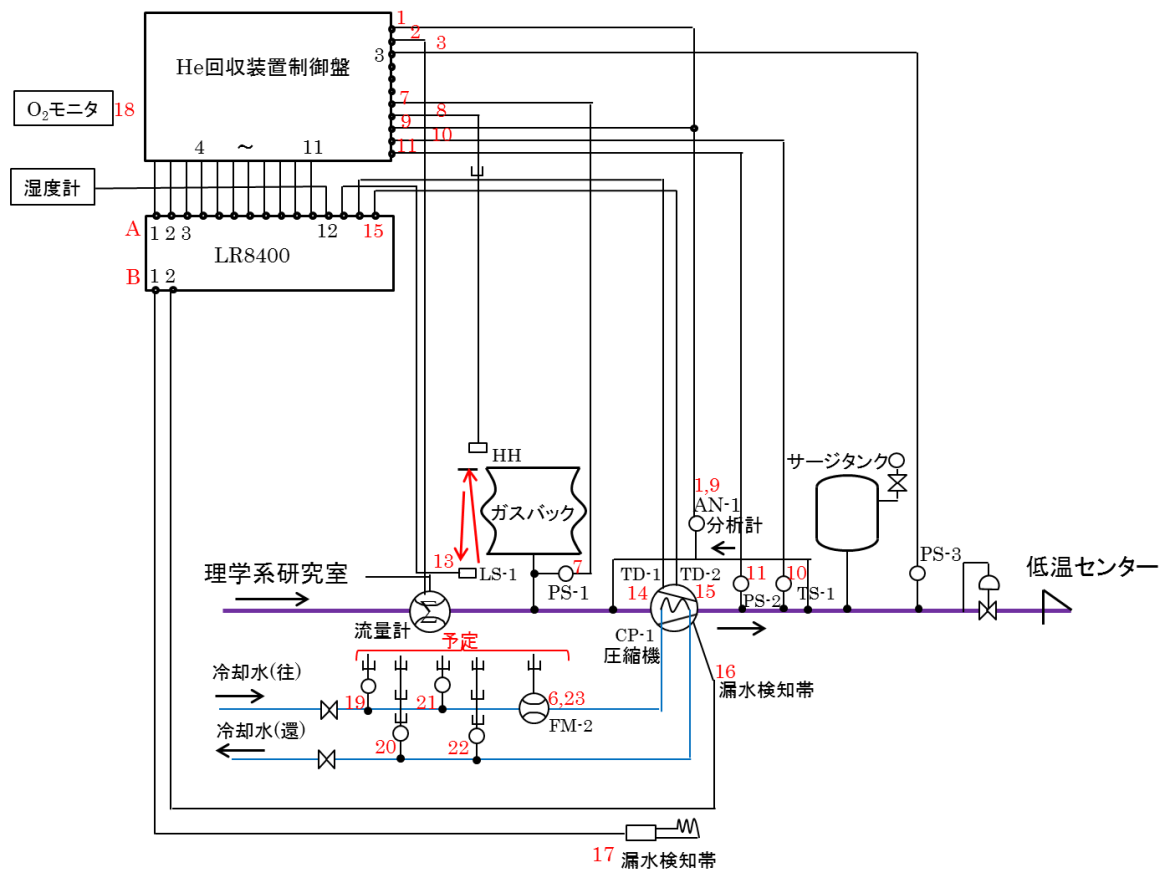


図2 理学系サブセンター フロー



図3 新設した制御盤
(円内)と既存の
制御盤



図4 湿度センサ
(円内)



図5 ガスバック
レベルセンサ(円内 A)
と反射板(円内 B)

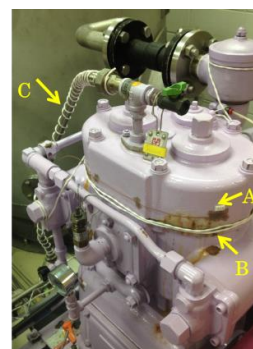


図6 熱電対(A)と
漏水検知帯(B,C)

表1に挙げたチェック項目について、メモリハイロガー画面の表示例を図7に示す。各項目について、測定機器のアナログ出力読み込みが確認できた。メモリハイロガーに標準で入力できる温度と湿度以外の入力データは、センサ付属の変換式に基づいて各々の測定量の単位に変換できる。こうして、ヘリウム

純度、ガス流量、サージタンク圧力、湿度、ガスバックの高さ、圧縮機温度、酸素濃度について、時系列で自動データ収集が可能となった。また、圧縮機の起動状態は、回収装置制御盤のオープンコレクタ出力で DC24V を ON/OFF することにより、起動/停止が確認できた。また漏水については、漏水検知帯および漏水検出器のアナログ出力(4-20mA)を 250Ω ショント抵抗を介して電圧に変換することにより、漏水あり/なしが確認できた。さらに、純度低下やサージタンク圧力の異常上昇、ガスバックの高さについては、設定値の範囲を超えた場合に、また、パネルエラーや漏水についてはエラーランプ点灯や漏水感知がされた場合に警報が発報されるように設定した。

例として、図 8 に、圧縮機が起動して停止するまでの一連の時系列データを示す。この結果は、ローガーのデータをエクセルで単位変換したものである。ここで、圧縮機については ON/OFF の切り替えだけを示し、ガスバックレベルについては、電圧出力で上限と下限の間を線型で示してあり、ともに軸目盛の単位はない。また、ガスバックレベルと電圧出力については関係が反転しているため、ガスバックが膨らむとガスバックレベルは上がるが、図 8 で示すように電圧は下がる。圧縮機が起動すると、一杯だったガスバックのレベルが上昇し(電圧は下降)、圧縮されたガスが溜まるサージタンクの圧力が上昇する。同時にモーターの温度が上昇していることが分かる。圧縮機の停止後は、低温センターに向かってガスが押し出されるためサージタンク圧は下降に転じ、ガスバックには再び回収ガスが溜まって来るためレベルは上昇し(電圧は下降)始める。圧縮機が起動していない期間、モーター温度はゆっくり下がる。なお、その途中でガスバックレベルの上昇(電圧の下降)が急になっているのは、研究室がトランスファーを始めたなどの理由で大量のガスが流入してきたためである。



図 7 メモリハイロガー画面の表示例

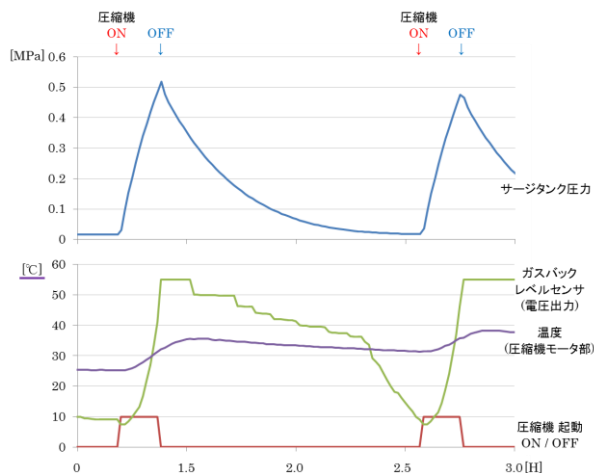


図 8 時系列データ

3. まとめと今後の展開

今回、理学系サブセンターに新たに自動監視装置を設置し、ヘリウムガス回収設備の運転状態の常時記録とエラー発報が可能となった。取得したデータを平時から定量的に分析し、回収設備の動作不良や研究室での不適切な使用を早期発見することで、貴重なヘリウムガスが大気漏出したり、回収ガスの純度が低下して低温センターの液化業務に支障がでるような事態を未然に防ぎたい。また、研究室の超伝導マグネットがクエンチした場合のような一時的に大量の蒸発ガスが発生する不測の事態でも、被害を

最小限にできるよう活用していきたい。今後は、メモリハイロガーに標準で入力できる温度と湿度以外の入力データは、センサ付属の変換式に基づいて各々の測定量の単位に変換する予定である。また、これらの警報が発報された際に、メール送信によって緊急連絡できるシステムを構築したり、圧縮機の冷却水配管に流量計、圧力計、温度計を設置し、これらのデータも自動監視できるようにする予定である。

低温センターでは、理学系サブセンターの他にも、工学系サブセンター（工学部 6 号館）、薬学系サブセンター（薬学部総合研究棟）など複数の回収設備の日常的な保守点検を実施している。今後、これらの施設にも同様のシステムを導入することにより、本郷地区キャンパス全体のヘリウムガス回収率の一層の向上と関連機器の保安に努めたいと考えている。

技術ノート

ヘリウムガス回収率向上に向けた取り組み (I)

低温センター・液化供給部門¹、共同利用部門²

寺岡 総一郎¹、志村 芽衣¹、戸田 亮²

1. 背景

近年、希少資源であるヘリウムガスの回収率を向上させることは、低温センターの運営上も社会的にもその重要性が著しく増している。回収ヘリウムガス損失の要因は各研究室における損失、各部局の建屋内配管、回収設備(低温サブセンター)における損失、各部局回収設備から低温センターに到る回収管の途中で生じる損失、そして低温センターにて回収ヘリウムガスを再液化して小分け容器に汲出し供給するまでの間に生じる損失に分類できる。当センターでは、これら各段階での損失をできるだけ減らし、そして損失量をできるだけ正確に把握するために、「ヘリウムガス回収率向上ワーキンググループ」を立ち上げて、組織的に取り組んでいる。本稿では、その一環として今年度対応した、汲出し三重管パージベローの修理と流量計の精度測定に関して、技術的な観点から解説する[1]。

2. 汲出し三重管パージベローの修理

汲出し三重管とは貯槽(5000L)から供給用小分け容器(60L~100L)へ液体ヘリウムを移送(汲出し)するための真空断熱配管の一種である。一般に、この目的のためには真空断熱二重管が用いられ、小分け容器側を貯槽より低圧に保ち差圧を利用して送液する。移送時の損失等で発生する蒸発ガスは回収管に流す。一日の汲出し本数の多い事業所ではより効率的な三重管が用いられている。三重管の特徴は貯槽側の汲出し用液体ヘリウムポンプで送液して、小分け容器内の蒸発ガスを回収管に流すのではなく差圧を利用して貯槽に戻していることである。図 2-1 に汲出し三重管と小分け容器の接続部の断面を模式的に示す。ヘリウムの場合、蒸発ガスが室温に戻るまでの吸熱量であるエンタルピー変化 ΔH (顕熱とよぶ) は蒸発潜熱 l と比べて非常に大きい。 ΔH を有効利用するために、蒸発ガスを断熱管を通して冷たいまま貯槽上部に戻している。図 2-1d, e は、それぞれ三重管と二重管で小分け容器に汲出した直後の接続部の様子である。二重管の場合、回収管が真っ白に着霜しているのに対し、三重管の方はそれが見られず、顕熱を有効利用していることが分かる。

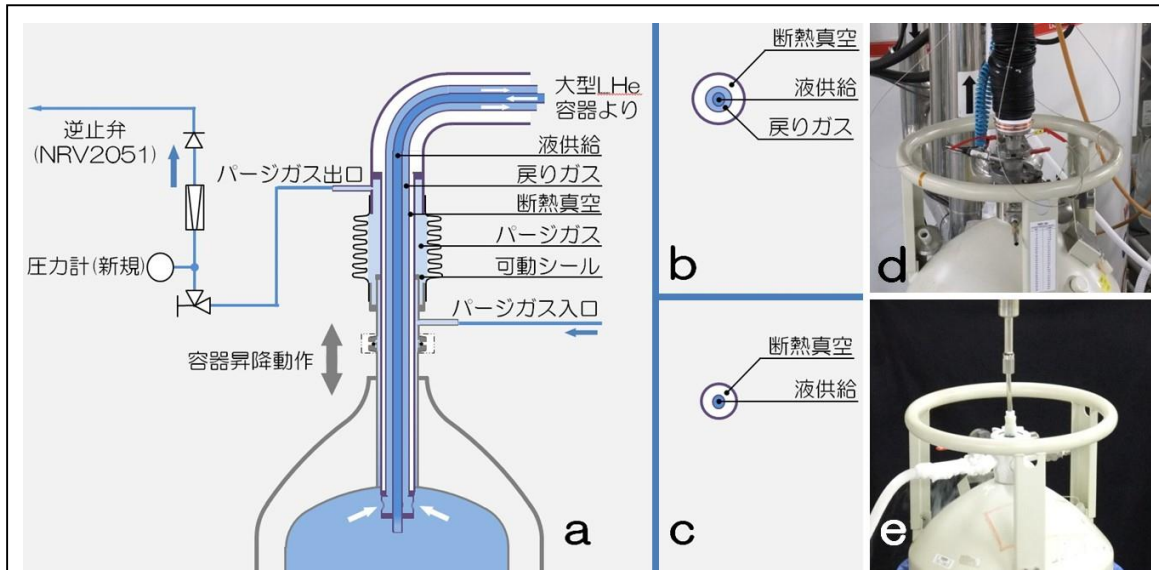


図 2-1 a: 汲出し三重管と小分け容器接続部断面の模式図。b: 三重管断面 c: 二重管断面。d: 三重管と小分け容器接続部、ポンプ停止直後。e: 二重管と小分け容器の接続部。

三重管先端部は小分け容器内に入るため外管(真空ジャケット)も冷える。小分け容器を取り替える際、ここを毎回室温に暖めなくても済むよう、三重管鉛直部の外側をゴムベローで覆い、内側にはパージ用のヘリウムガスを流す。平成 25 年度の 6 月頃、このゴムベローの縫製部と上下の接続部からパージガスが大気中に顕著に漏れだしてきたので、早急に対策を講じることにした。まず、ゴムベローを無縫製のものに交換した。本当はシームレスのものにしたかったが、生産設備から変更が必要なようで多大な費用が発生するため諦めざるをえなかった。無縫製のものでも納品まで数か月を要するので、その間の漏出ガスを回収し、その量を見積もる作業に着手した。具体的には、図 2.2 a~e に示すように、透明ガスバッグでベロー全体を覆い、漏れ出てくるパージガスをゴムホースと積算流量計を介して回収配管に捕集した。

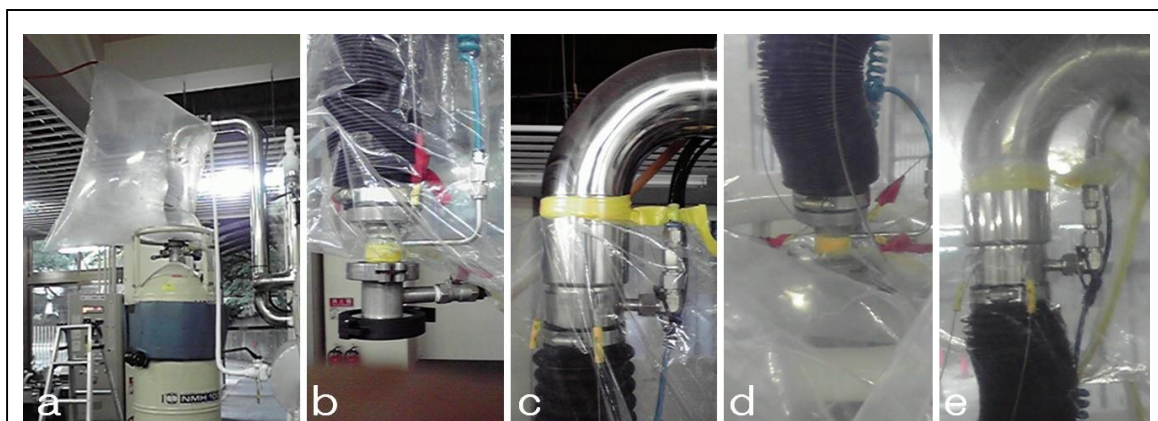
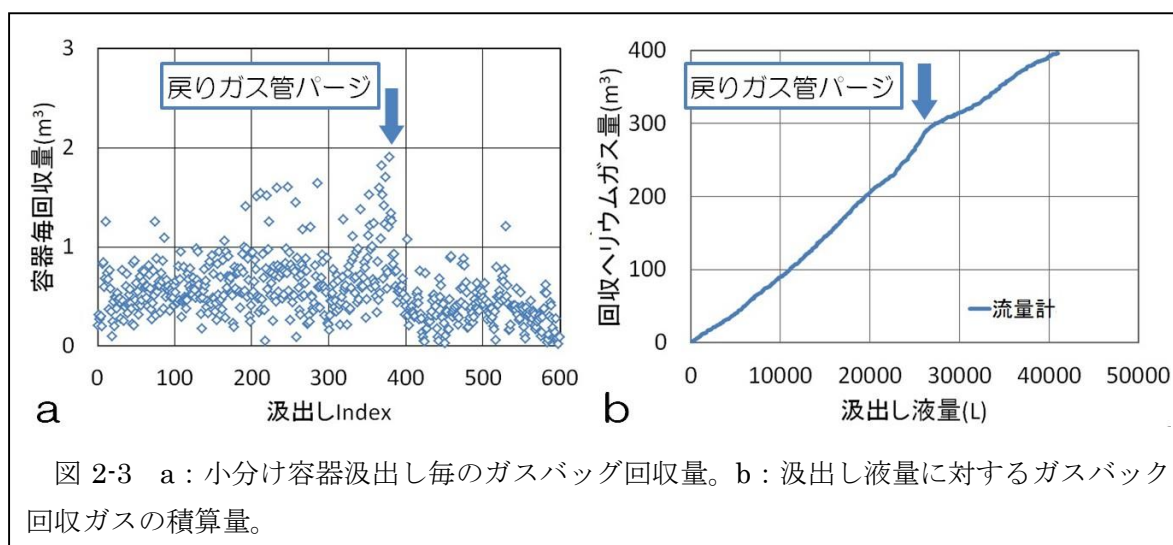


図 2-2 a: 小分け容器に汲出し中のガスバッグ。b,c: 初期のシール部は外側シールのため内圧に弱かった。d,e: 改良後のシール部、内側からシールしてセルフシール性を持たせることにより数週間の使用が可能になった。

図 2-3a は、この状態で小分け容器を三重管にセットして充填し取り外すまでにガスバックで捕集した毎回のヘリウムガス量をプロットしたものである。測定点はかなりばらついているが、こ

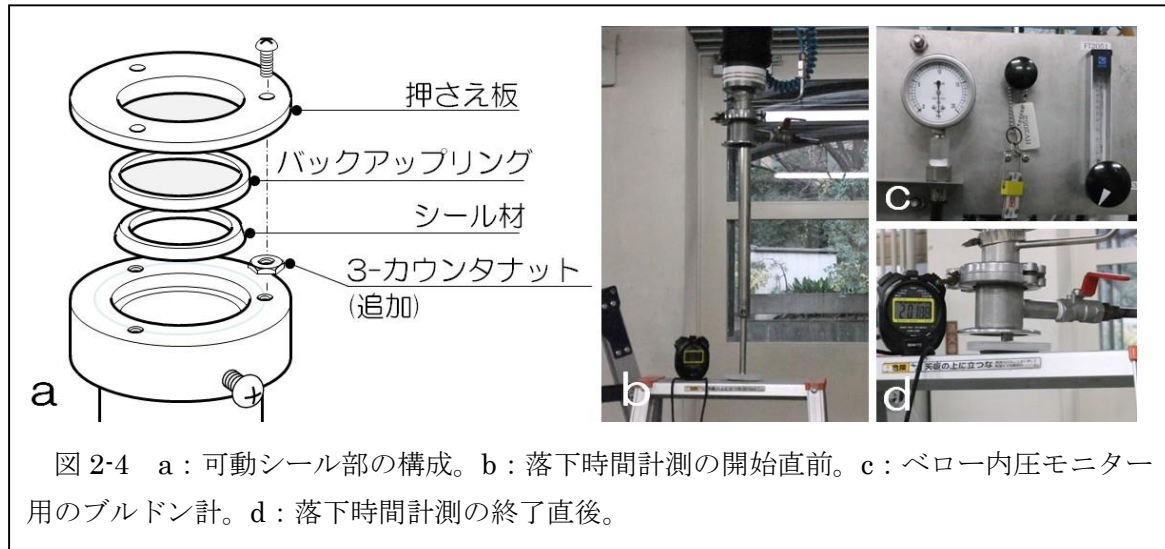
これは主に流量計入口側にガスバッグが入っていることが原因であろう。開始時と終了時でガスバッグの体積が増大していればその差は次回以降の汲出し分としてカウントされるし、逆の場合は先行汲出し分の一部を今回分としてカウントしている。しかし平均的には横軸の Index200~400あたりに突出した値が目立つ。これは、この時期に戻りガス管およびベロー内圧が高めであったことが主な原因で、設定重量まで液が溜まらなくて汲出しポンプを再起動する頻度も高かった。これらの問題は、戻りガス管をパージ(矢印)して閉塞状態を解消することで解決した。回収ガス量と汲出し液量の関係を図 2-3b に示す。ベロー交換作業までの期間中(6/26~9/13)回収量は 397 m³ に達した。



納品された無縫製ベローに交換した後も、周囲をガスバッグで覆ったままにして、汲出し中にガスバッグが膨らまないことを確認した。しかし、リークが収まった結果パージガスの逃げ場がなくなったことでベローの内圧が異常に高くなって、設定重量が充填される前に汲出しのシーケンスが終了してしまう事例が頻発するとともに、ベローが座屈してしまった。そこで、パージガスの処理についてさらに詳しく調べてみると、次のことが分かった。まず、容器とパージベローは図 2-4 に示すような可動シールで隔てられている。この中に三重管が入り、シール材と三重管の僅かな隙間から適量のパージガスが抜けられるようにその締め加減が調整されている。そして、ベロー内圧が図 2-1a に示す逆止弁 NRV2051 のクラッキング圧 1/3 psi (0.0022 MPa) を超えるとパージガスはガスホルダーに回収される仕組みになっている。ところが、小分け容器昇降の繰返しによりシール材の摩耗が進んだことで大量のパージガスが流れ込んで逆止弁で逃がし切れずベロー内圧と戻りガス圧の差圧がほとんどつかなくなっていたことが分かった。

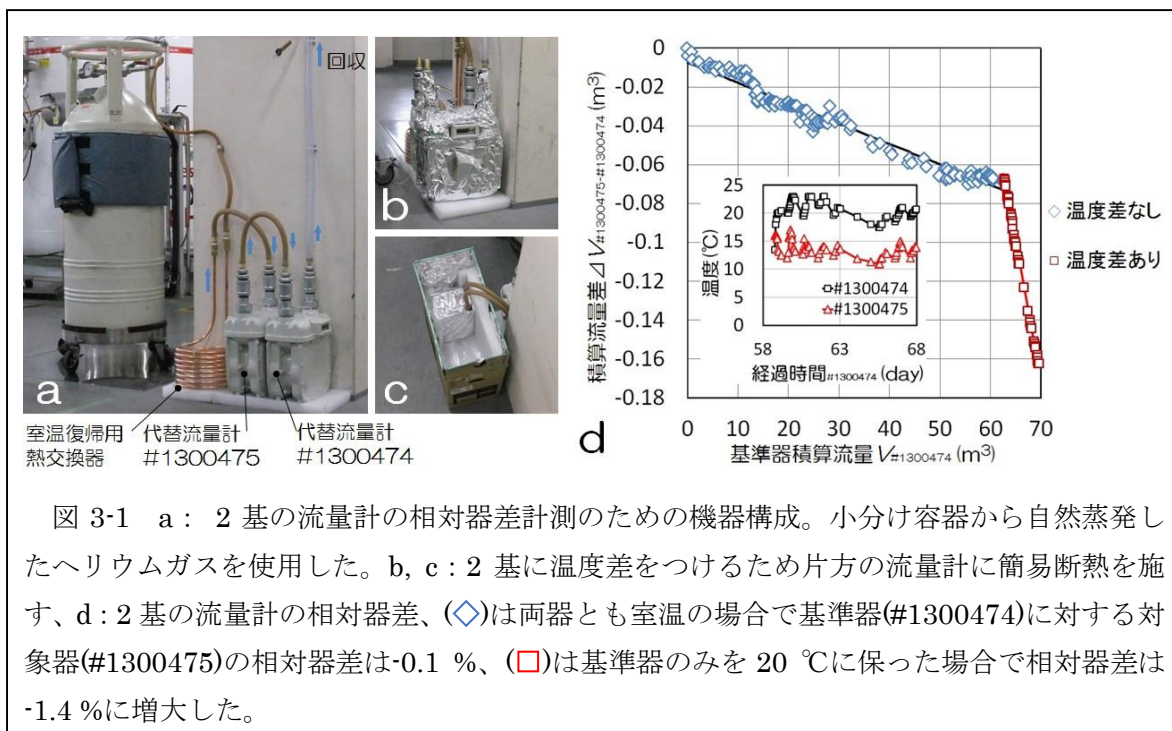
原因が分かったので、まず、ベローの内圧をモニターするためにレンジ 0~20 kPaG のブルドン管圧力計をパージガス出口側配管に追加した(図 2-4c)。シール材を新品に交換し、熱収縮対策として旧品と同様に一箇所斜めに切れ込みを入れた。シールの締め付け調整によるパージガス流量調整は微妙で、少し強く締めるとパージガスが全く流れなくなってしまう。半締めでも締め加減が安定して長期間保たれるよう、図 2-4a に示すように、適当な厚みをもつナット(M3)をカウンタとして追加した。締め付け加減はベローを被せて実際に汲出しテストを繰り返して調整するが、再調整の度にこれを行うのは不便である。そこで、系を開放した状態で締め付け加減を確認する方法として、図 2-4b, -4d のようにベローを小分け容器に接続するためのアダプタヘッド(以下ヘッ

ド)の落下時間を計測することにした。シール部の摩擦に加えて落下中ベロー内は負圧になるため(図 2-4c のブルドン計指針がゼロ点を下回っている)ヘッドは自由落下せず、落下時間はシール部の締付け加減によって大幅に異なる。調整後は、汲出しポンプ運転中のベロー内圧を座屈の心配のない 2 kPaG 程度とすることができ、重量設定のオフセットは+1 ~ +2 kgf で充填が完了する。



3. 流量計の精度測定

低温センターの供給する液体ヘリウムの使用料金は損失ガス量で決まるので、各研究室でのヘリウムガス回収流量計が正しく動作していることが適正課金の前提となっている。当センターでは、研究室流量計の修理、交換または校正期間中に代替の流量計を貸出す新規サービスを H26 年度より開始する予定で、そのための乾式流量計 (N-10 トレーサビリティ付、アズビル金門株式会社) を 2 基購入した。一般に、製造メーカーは流量計の出荷前に乾燥空気を使った器差検査を行っており、公称±1.5%程度の精度が謳われている。しかし、密度や粘性等の物性値が異なるヘリウムガスでしかも小分け容器の自然蒸発程度の微小流量に対する精度がどの程度かを検査しておくことは重要である。絶対精度の検証は簡単ではないが、2 基の相対的な器差であれば、両者を図 3-1a のように直列接続してヘリウムガスを流すことにより比較的容易に計測できるので、貸出サービスの運用に先立ちこれを調べてみた。



2 基の歩調は予想以上に良く揃っており、一日程度の計測時間では表示部最小桁のバーニア(副尺)が半目盛ずれるかどうかで、器差より読取り誤差のほうが問題になるくらいであった。2 ヶ月間に亘って計 60 m³ の蒸発ヘリウムガスを流した結果、相対器差 -0.1 % という結果が得られた(図 3-d)。次に流量値に対する室温の影響を調べるために図 3-1b,c のように基準側となる流量計に簡易断熱を施し、外箱に開けたスリットから調光器付の電燈で弱い光を照射することでもう一方の流量計より約+5°C だけ加温保持した(図 3-1d 挿入図)。その結果、相対器差は -1.4 % になった。乾式流量計は、気体の質量でなく体積を測るのでこれは当たり前の結果ではあるが、蒸発ガスを冷たいまま流量計に通すと、見掛け上回収量が下がってしまうことを明確に示している。また、流量計の故障の原因ともなるので、流量計は装置の直近に設置しないことや、適切な熱交換器(図 3-1a に一例を示す)を介在させることが大切である。

次に、流量計の絶対精度を見積もるために、ロードセル台秤で容器重量の時間変化を計測して積算流量値と比較してみた。図 3-2a は、1 日当たりの容器蒸発量(台秤、流量計ともに容器内に滞留するガスをカウントしないので正確には回収ガス量)をプロットしたもので、横軸に台秤計測した値を、縦軸に流量計計測した値をそれぞれとっている。両計測とも正確であれば、測定点は傾き 1 の直線($y = x$)に乗るはずであるが、正の相関こそ見られるものの多くの測定点が $y = x$ の関係から逸脱しており、台秤か流量計のどちらか(あるいは両方)の不確定さが大きいことを示唆している。前述の器差精度 0.1% という測定結果から考えて流量計の方が信頼でき、ばらつきの原因は台秤側にあると予想される。いずれにしても、このままでは流量計の絶対校正を行うのは無理があることが判明した。典型的な変動幅はガス量(20°C、大気圧)に換算して約 0.4 m³/日である。

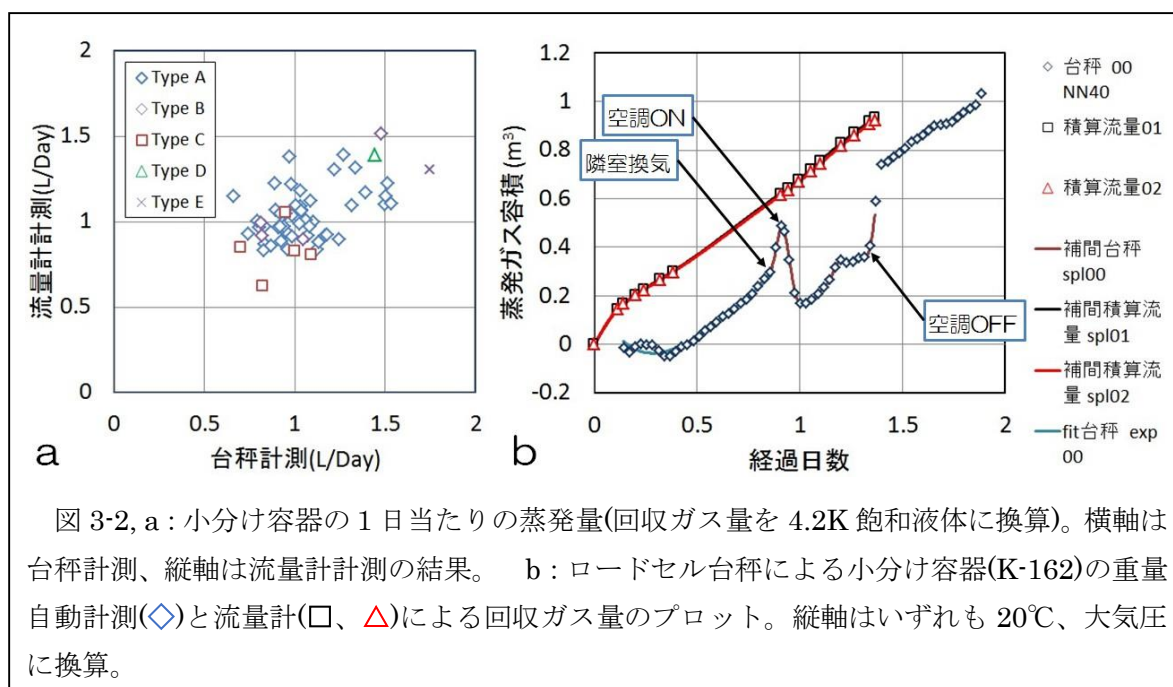


図 3-2, a : 小分け容器の 1 日当たりの蒸発量(回収ガス量を 4.2K 飽和液体に換算)。横軸は台秤計測、縦軸は流量計計測の結果。 b : ロードセル台秤による小分け容器(K-162)の重量自動計測(◇)と流量計(□、△)による回収ガス量のプロット。縦軸はいずれも 20℃、大気圧に換算。

ばらつきの原因には、ロードセルセンサーと計測回路の温度特性、建物の振動、気圧変動、回収管の内圧変動、電氣的グラウンドの変動等が考えられ、複数の要因が重層的に作用している可能性もある。また、容器の載せ方によって 4 点ある各ロードセルへの荷重分布が異なるため、個々のロードセルの特性差を反映して出力のばらつきの原因とあるであろう。図 3-2b は、液化機運転、汲出し業務を行わない(流量計背圧が比較的安定している)日の測定という明快な条件のもとで得られたデータのみをプロットしたものである。空調機の ON/OFF に伴う室温変化の影響がはっきり見て取れる。台秤の温度係数補正を正確に行うには、風が直接当たって被測定体とセンサー部に温度差ができないようにすることが大切であることも報告されている [2]。

以上のことより、流量計の絶対精度をロードセル台秤を使って必要な精度で校正するには、容器の空および満タン時付近の重量でよく校正された台秤を使って、温度、湿度、空気の流れ、振動をよく制御した環境で計測する必要があるだろう。来年度以降、これに取り組みたい。

謝辞

今回のデータは日常の液化供給業務を通じて測定されたもので阿部 美玲、加茂 由貴、板垣 信則の各氏には測定準備から装置調整後の状況に到るまで日常的にご支援ならびに有用な助言をいただきました。本稿を通じてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] 寺岡 総一郎、志村 芽衣、戸田 亮、加茂 由貴、板垣 信則、阿部 美玲 第 5 回低温センター研究交流会概要集 p69.
- [2] 片桐俊彦 東京大学生産技術研究所, Proceedings of Symposium on Technology in Laboratories By Department of Engineering and Technical Services pp370 - 375 (平成25年度核融合科学研究所技術研究会).

技術ノート

ジュール・トムソン効果の演示実験

低温センター・研究開発部門

藤井 武則

1. Introduction

2012年度より低温センターでは教育・広報活動の一環として、「高校生のためのオープンキャンパス」に参加している。当センターは、研究室で使用したヘリウムを回収・再液化してリサイクルしているため、その液化の原理を、実験を交えながら分かりやすく説明する企画を行った。本稿では、ヘリウムの液化に最も重要な「ジュール・トムソン効果」を演示実験するための装置作りと実験結果について紹介したいと思う。

すべての気体は冷却すると液体になる。その冷却の方法には大きく分けて3つある*。1つ目は、冷媒によって熱を奪う方法であり、2つ目は、気体に仕事をさせることによって分子の運動エネルギー（内部エネルギー）を奪う方法である。そして3つ目は、今回紹介するジュール・トムソン効果を用いる方法である。この現象は、気体分子同士の内部仕事によって温度が下がるため、理想気体では起こらず、実在気体特有のものである。実際のヘリウム液化機は、この3つの原理をすべて使って液化している。まず、ヘリウムガスを圧縮して高圧にし、液体窒素で冷やす。そして、その高圧ガスにタービンを回す仕事をさせ、最後に、ジュール・トムソン膨張させて液化する。オープンキャンパスでは、これら3つの冷却方法を説明するために、「酸素ガスを液体窒素で冷やし液化する実験」、「ピストンシリンダーを用いた断熱膨張実験」、そして「ジュール・トムソン効果の実験」の演示実験を行った。この中でも、ジュール・トムソン効果の実験は、実在気体の性質を視覚的に分かりやすく理解できるので大変面白い実験である。

2. 実験

ジュール・トムソン効果とは、高圧の気体を細孔を通してゆっくり膨張させると温度が変化する現象である。外部に対して仕事を行う断熱膨張とは異なり、気体分子同士の内部仕事によって温度が変化するため、分子間の相互作用エネルギーが平均的に負の状態から膨張させるか、平均的に正の状態から膨張させるかによって、温度が下がる場合と上がる場合がある。その時の温度変化 ΔT は圧力差 ΔP に比例し、その比例係数はジュール・トムソン係数 α と呼ばれる。

ジュールとトムソンがはじめに行った予備実験（1852年）では、図1aのように、高圧気体の定常流Aを単一の細孔を通して流し、細孔の右側で気体が定常流Bとなる位置において温度の測定を試みた。しかし、

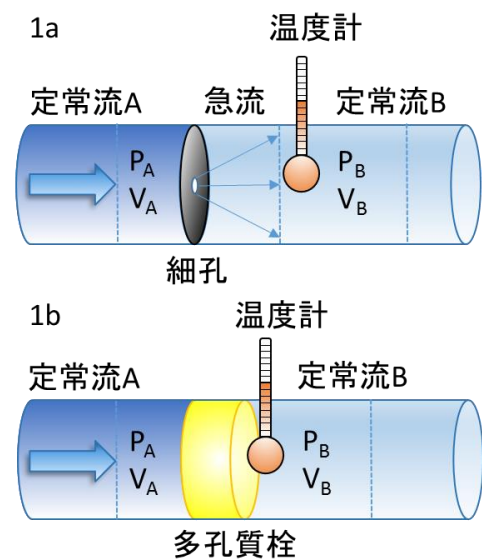


図1. ジュール・トムソン効果の実験の模式図

* 気化熱を利用した冷却方法もあるが、ヘリウムの液化には利用しないので、ここでは省略する。

この方法では、細孔通過後に定常状態を作るのが難しく、急流の影響により、正確なデータは得られなかった[1]。我々も、これと同様な装置を実際に試作し実験を行ったが、やはり細孔付近では、温度計に直接気体が吹き付けるため、急激な温度上昇のみが観測され、冷却を観測することは出来なかった。

次に、ジュールとトムソンは単一の細孔のかわりに多孔質の栓を用い、栓のすぐ後ろで定常流Bが形成されるようにし、その温度を測定した(図1b)。実際に用いた栓は圧縮した精製綿、もしくは円柱状に巻いた絹のハンカチであったらしい[1]。我々も様々な多孔質を

試した結果、電気炉に用いる素焼きの陶器(炉床板)の前後に温度計(LakeShore CX1050)を張り付けることで冷却の観測に成功した。図2にその実験装置の写真を示す。ステンレスパイプの中央部に素焼きの陶器を固定し、左側のパイプにガスボンベからレギュレーターを通して10気圧程度のガスを流す。右側のパイプは大気圧に開放されており、温度差は陶器の前後に取り付けた温度計で測る。

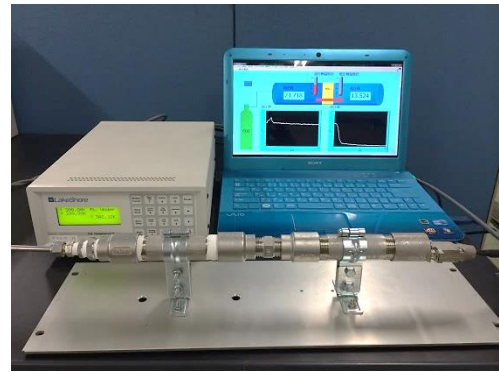


図2. ジュールトムソン効果の実験装置

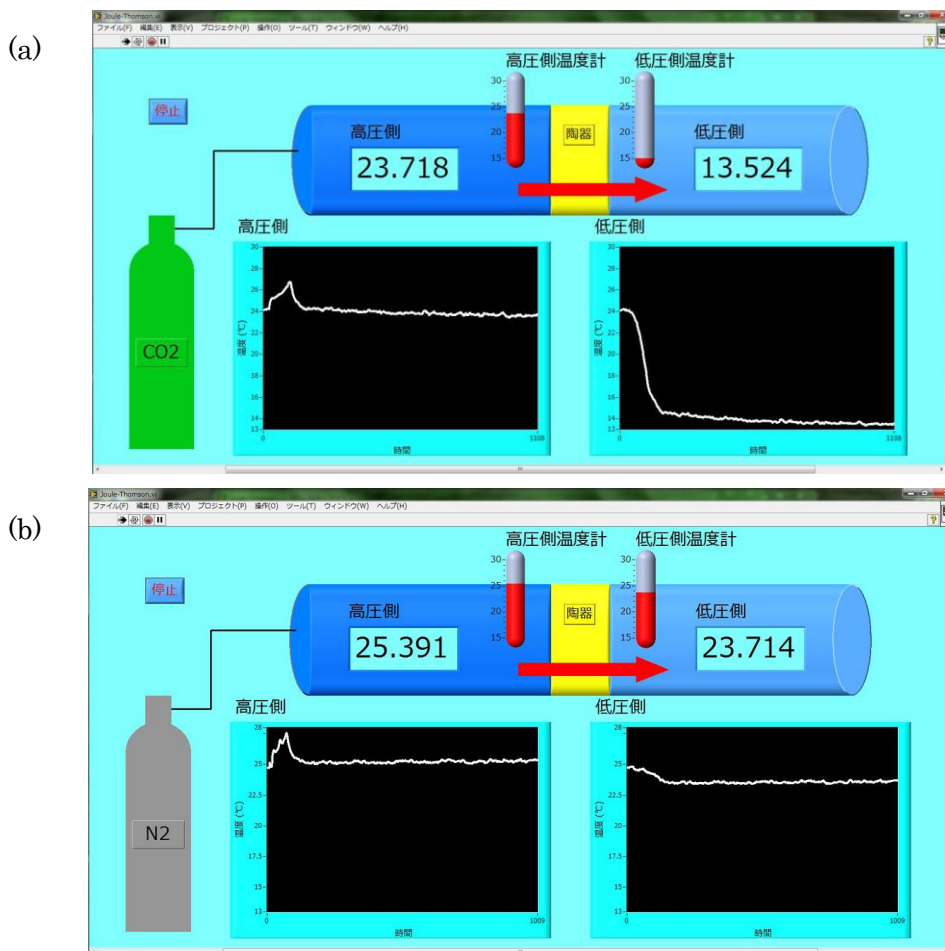


図3. (a)二酸化炭素と(b)窒素のジュールトムソン効果による温度降下

図 3 に (a):二酸化炭素と (b):窒素のジュールトムソン効果による温度降下の実験結果を示す。印加した圧力は両気体とも 10 気圧である。圧力をかけ始めた時、どちらの気体も高压側の温度が一時的に上昇を示すが、定常状態になると、ほぼ室温に戻っている。これは気体の種類によらない「断熱圧縮」のためだと考えられる。一方低压側は、二酸化炭素では 10.2 °C もの温度降下が見られた。流す気体を窒素に変えると温度降下は 1.7 °C に減少した。これより、観測された温度降下が気体の種類に依存するジュールトムソン効果によるものだということが分かる。二酸化炭素の方が窒素よりも分子間引力が大きいために温度降下が大きいと考えられる。

室温 (300 K) における α の値は二酸化炭素で 1.15 °C/atm、窒素で 0.21 °C/atm であり、実験装置の断熱が不十分であることを考慮すれば、ほぼ実験値と一致していると言える。一方、ヘリウムの α の値は室温で負 ($\alpha = -0.05$ °C/atm) であり、このことはジュールトムソン効果によって、温度が上昇することを意味する。それを確かめるために、ヘリウムにおいても同様な実験を行った。図 4 にその結果を示す。圧力をかける前は高压側と低压側の温度は一致している。圧力をかけた直後に、原因は良く分からないが、低压側の温度が一時的に下がり、その後、ごくわずかではあるが、低压側の温度が上昇しているのが分かる。20 分間の温度差の平均を取ると 0.16 °C の温度上昇が観測された。これらのことから、確かにジュールトムソン効果によって温度が下がる場合と上がる場合があることが分かった。次に、このことについて物理的に考察してみよう。

3. ジュールトムソン効果の物理的な解釈

図 5 に、2 分子間の距離 r と分子間のポテンシャルエネルギー ϕ の関係を示す。 r が小さいとき (図の C 点) 分子間には強い斥力が働いている。ここからジュールトムソン膨張により 2 分子が B 点まで離れたとすると、分子間のポテンシャルエネルギーの変化 $\Delta\phi$ は負となり、エネルギー保存則から分子の運動エネルギーは同じ量だけ増加する。その結果ジュールトムソン膨張により温度が上がる。逆に、 r が少し大きいときは (図の A 点) 分子間には引力が働いており、そこから B 点までジュールトムソン膨張させると $\Delta\phi$ は正となり、分子間の運動エネルギーが減少するので、温度が下がる。

気体の温度が高いと、分子の平均速度が大きくなり、分子同士の衝突頻度が増す。また、圧力が高い時も、分子密度が高いので、衝突の頻度は増す。衝突の直前と直後には分子同士は斥力領域にあるので、温度が高いほど、また圧力が高いほど、斥力領域に存在する分子の割合が増加し、ジュールトムソン膨張によって温度は上昇する。このポテンシャルエネルギーの谷の深さは、2

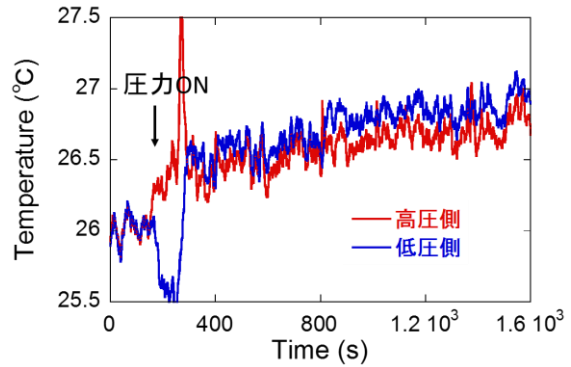


図 4. ヘリウムのジュールトムソン効果

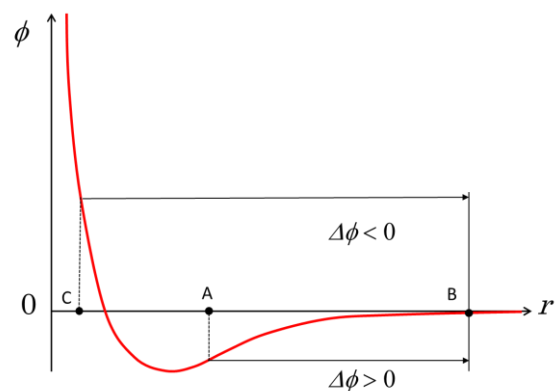


図 5. 2 分子間のポテンシャルエネルギー

つの分子の結合エネルギーに相当し、二酸化炭素が窒素よりも温度が下がるのは、谷の深さが深い（分子間引力が強い）からである。

以上、定性的にジュール・トムソン効果を考察したが、ここからは熱力学を使ってもう少し詳しく見てみよう[2]。図 1b において A、B の両側に仮想的な可動ピストンがあると考え、A 側から圧力 P_A 、体積 V_A の気体を、多孔質栓を通して B 側に送り込んで、圧力 P_B 、体積 V_B になったとする。装置全体が外界から断熱されている場合、系（気体）に入る熱量は $\Delta Q = 0$ で、系が外界からされた仕事は $\Delta W = P_A V_A - P_B V_B$ である。この過程における系の内部エネルギーの変化を $\Delta U = U_B - U_A$ として、熱力学第 1 法則 $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ を用いると、 $U_A + P_A V_A = U_B + P_B V_B$ の関係を得る。エンタルピーは $H = U + PV$ で定義される量なので、結局、ジュール・トムソン過程は、 $H_A = H_B$ と系のエンタルピーが一定に保たれる「等エンタルピー過程」であることが分かる。

どれだけの圧力差を与えるとどれだけの温度変化が生じるかの指標であるジュール・トムソン係数 $\alpha = (\partial T / \partial P)_H$ は、詳しい計算は省略するが、熱力学的関係式と Maxwell の関係式を用いると

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 1 \right)$$

と書ける。ここで、 $c_p = (\partial H / \partial T)_P$ は気体の定圧比熱である。定圧体積膨張率 $\beta = 1/V(\partial V / \partial T)_P$ を使って書き直すと、

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\beta T - 1) \quad (1)$$

となる。これから、 $\beta T > 1$ の時は膨張により温度が下がり、 $\beta T < 1$ の時は温度が上がることが分かる（理想気体の場合は常に $\beta T = 1$ が成り立つので、温度変化は起こらない）。式 (1) は、定圧比熱と定圧体積膨張率を含むので、 α は気体の種類によって異なる。さらに、同じ気体でも温度や圧力によっても異なる。図 6 に代表的な等エンタルピー過程すなわちジュール・トムソン膨張の様子を実線で示す。点線で示した逆転曲線の低圧側では $\alpha > 0$ となっており、ジュール・トムソン膨張によって温度は下がる。逆に、逆転曲線の高圧側では $\alpha < 0$ となっており、ジュール・トムソン膨張によって温度は上がる。逆転曲線が $P=0$ の軸の交わる高温側の交点を最高逆転温度と言ひ、これより高温ではジュール・トムソン効果で気体の温度を下げることはできない。窒素の最高逆転温度は約 620 K と室温より高いのに対し、ヘリウムのそれは約 40 K と非常に低いので、その温度以下まで液体窒素や気体に仕事をさせる膨張エンジンなどを使って温度を下げておかなければ、ジュール・トムソン効果は利用できない。このことからヘリウムが非常に液化しにくい気体であることが理解できる。ヘリウムの臨界点は $T = 5.2 \text{ K}$ 、 $P = 2.3 \text{ atm}$ なので、これを液化するにはジュール・トムソン効果を利用することが必須である。実際の液化機では、 $T \approx 6 \text{ K}$ 、 $P \approx 5 \sim 7 \text{ atm}$ からジュール・トムソン膨張をさせている

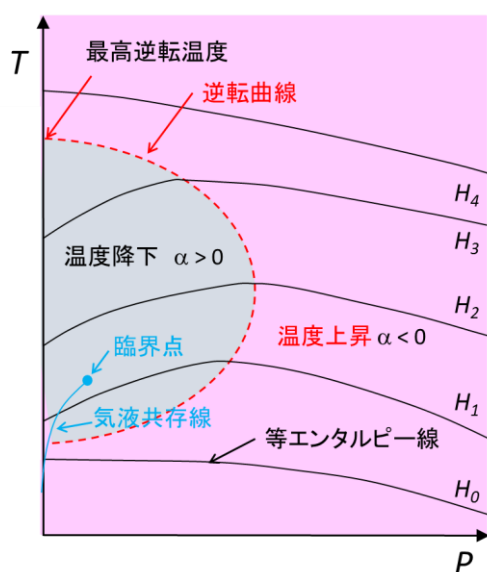


図 6. P - T 面上に描いた実在気体の等エンタルピー線

3. 最後に

本稿では、東京大学オープンキャンパスで低温センターが実演した「ジュール・トムソン効果」の実験装置について紹介した。簡単な仕掛けで、実在気体の熱力学を視覚的に分かり易く説明できる教育効果の高い装置だと思う。他所ではあまり見たことがないが、類似の実験装置をご存じの方は、ぜひ教えていただきたい。最後に、本装置を製作してオープンキャンパスで実演することを勧めて下さり、本稿をまとめる際にも有益な助言を下された福山寛センター長に感謝します。

参考文献

- [1] 山本義隆：熱学思想の史的展開（現代数学社，1987）
- [2] 小林俊一、大塚洋一：低温技術（東京大学出版会，1987）

各種委員会・センター教職員名簿

低温センター運営委員会

第 118 回運営委員会（平成 25 年 6 月 4 日開催）

第 119 回運営委員会（平成 26 年 1 月 7 日開催）

運営委員会 名簿（任期 25.4.1~27.3.31）

(委員長) 福山 寛	センター長・教授	大学院理学系研究科物理学専攻・低温センター（兼務）
樽茶 清悟	教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
三田 吉郎	准教授	大学院工学系研究科電気系工学専攻
下山 淳一	准教授	大学院工学系研究科応用化学専攻
高木 英典	教授	大学院理学系研究科物理学専攻
藤森 淳	教授	大学院理学系研究科物理学専攻
大越 慎一	教授	大学院理学系研究科化学専攻
永田 宏次	准教授	大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻
前田 京剛	教授	大学院総合文化研究科広域科学専攻
清水 敏之	教授	大学院薬学系研究科機能薬学専攻
平川 一彦	教授	生産技術研究所光電子融合研究センター
榊原 俊郎	教授	物性研究所新物質科学研究部門
朝光 敦	准教授	低温センター研究開発部門

低温センター専門委員会

第 73 回専門委員会（平成 25 年 5 月 16 日開催）

専門委員会 名簿（任期 26.4.1~28.3.31）

(委員長) 福山 寛	センター長・教授	大学院理学系研究科物理学専攻・低温センター（兼務）
為ヶ井 強	准教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
岡本 徹	准教授	大学院理学系研究科物理学専攻
上田 卓見	助教	大学院薬学系研究科薬科学専攻
朝光 敦	准教授	低温センター研究開発部門
藤井 武則	助教	低温センター研究開発部門
阿部 美玲	技術専門職員	低温センター液化供給部門

低温センター編集委員会

編集委員会 名簿 (任期 24.10.1~26.9.30)

福山 寛	センター長・教授	大学院理学系研究科物理学専攻・低温センター (兼務)
長谷川 哲也	教授	大学院理学系研究科化学専攻
川崎 雅司	教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
上田 卓見	助教	大学院薬学系研究科薬科学専攻
永田 宏次	准教授	大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻
國松 聡	教授	大学院医学系研究科生体物理医学専攻
前田 京剛	教授	大学院総合文化研究科広域科学専攻
(委員長) 朝光 敦	准教授	低温センター研究開発部門(H26. 3. 31 迄)
藤井 武則	助教	低温センター研究開発部門
阿部 美玲	技術専門職員	低温センター液化供給部門

低温センター教職員

教職員 名簿

センター長

福山 寛 大学院理学系研究科物理学専攻・教授 (兼務)

研究開発部門

朝光 敦 准教授

藤井 武則 助教

共同利用部門

戸田 亮 技術職員

液化供給部門

阿部 美玲 技術専門職員

加茂 由貴 技術職員

志村 芽衣 技術職員

寺岡 総一郎 技術職員

佐藤 幸一 技術補佐員

板垣 信則 技術補佐員

事務室

佐々木 陽子 主査

河本 裕文 係長

平野 榮三 一般職員

萩本 花穂 事務補佐員

お知らせ

人事異動

教員

朝光 敦	准教授	平成 26 年 3 月 31 日	退職（足利工業大学へ）
------	-----	------------------	-------------

職員

寺岡 総一郎	技術職員	平成 25 年 4 月 1 日	採用
佐藤 幸一	技術補佐員	平成 25 年 4 月 1 日	採用（平成 25 年 6 月 30 日任期満了）
平野 榮三	一般職員	平成 26 年 3 月 31 日	異動（教養学部へ）
佐々木 陽子	事務室主査	平成 26 年 3 月 31 日	退職（定年）
萩本 花穂	事務補佐員	平成 26 年 3 月 31 日	退職

投稿のご案内

低温センター編集委員会では、広く皆様からの投稿をお待ちしております。テーマは自由ですが、多様な読者を念頭に、少なくとも本文のイントロダクションはできるだけ平易に書いて下さい。肩の凝らない読み物風原稿も歓迎いたします。詳細は、低温センター・編集委員会 委員長 島野 亮 (shimano@crc.u-tokyo.ac.jp) までお問い合わせください。

編集後記

2014年4月1日に低温センター研究開発部門に着任しました。早速、編集委員として年報の編集に携わることになりました。ここにお届けします2013年度の年報は、低温センターの活動報告に加え、共同利用研究室からの研究報告、及び主に学内の寒剤ユーザーの方をお願いしてご執筆頂く研究ノートから構成されています。研究報告、研究ノートともに大変読み応えのある内容であり、同時に低温科学の学際性を反映して幅広い分野に亘っています。お忙しい中「研究ノート」をご執筆頂いた先生方、原稿の取りまとめを行っていただいた編集委員の先生方にはこの場を借りて厚くお礼申し上げます。

編集にあたって過去の年報に目を通していているうちに、以前発行されていたセンターだよりに辿りつきました(低温センターホームページからご覧になれます)。その第一刊は1966年、低温センター設立の1967年6月の少し前まで遡ります。低温センターの設立にご尽力された先生方の情熱がひしひしと伝わってくるとともに、約半世紀に及ぶ低温センター、そして本学における低温科学研究の歴史の重みを感じずにはいられませんでした。

昨今のヘリウムを取り巻く環境は決して平易なものではありませんが、今後もこの低温センターの使命であるヘリウムの液化と寒剤の安定供給に向けて、センター教職員一同、一層の努力を重ねてまいります。ユーザーの皆様におかれましても、安全かつ便利に寒剤をご利用頂くとともに、ヘリウムガスの損失を極力減らすようご協力をお願いいたします。

今後とも低温センターをよろしく願いいたします。

低温センター 研究開発部門 島野 亮

Annual Report 2013

(Cryogenic Research Center, the University of Tokyo)

平成 25 年度低温センター年報

東京大学低温センター

第 5 号 2014 年 11 月

Volume 5, November 2014

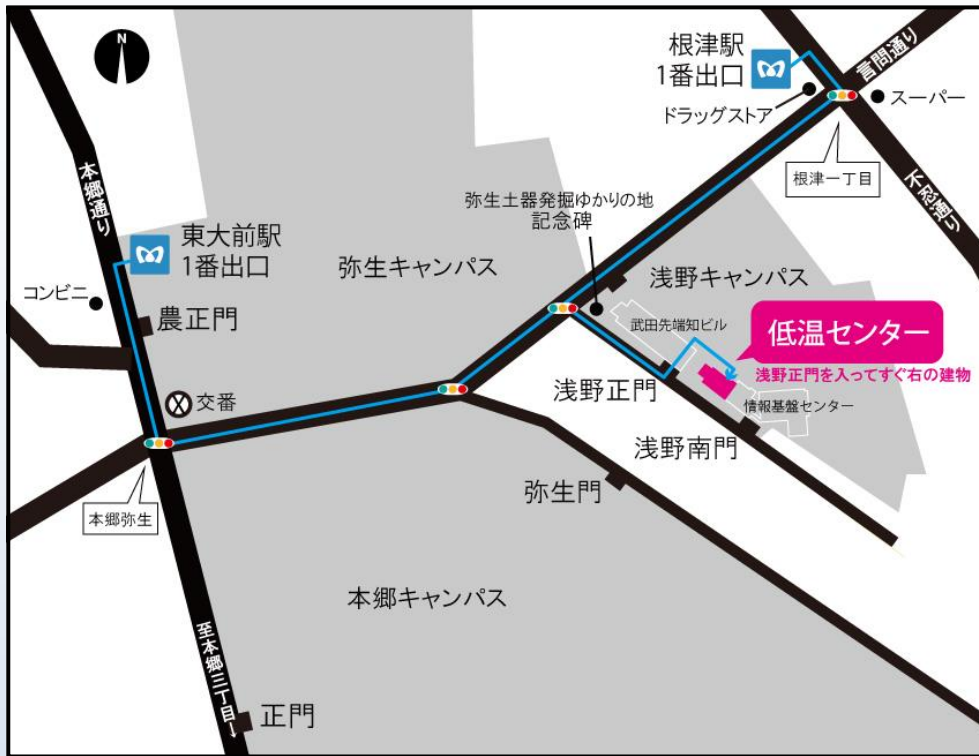
発行者：東京大学低温センター

編集： 低温センター 教授 島野 亮

低温センター 助教 藤井 武則

印刷： 大日本印刷株式会社

所在地



東京大学低温センター

住所： 〒113-0032
東京都文京区弥生2丁目11番16号

電話： 03-5841-2851 (事務室)

FAX： 03-5841-2859 (事務室)

E-mail： email@crc.u-tokyo.ac.jp (事務室)

openlab@crc.u-tokyo.ac.jp (共同利用部門)

teion-info@crc.u-tokyo.ac.jp (液化供給部門)

URL： <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/>

最寄り交通機関

千代田線 「根津駅」 谷中口 徒歩7分

南北線 「東大前駅」 徒歩10分