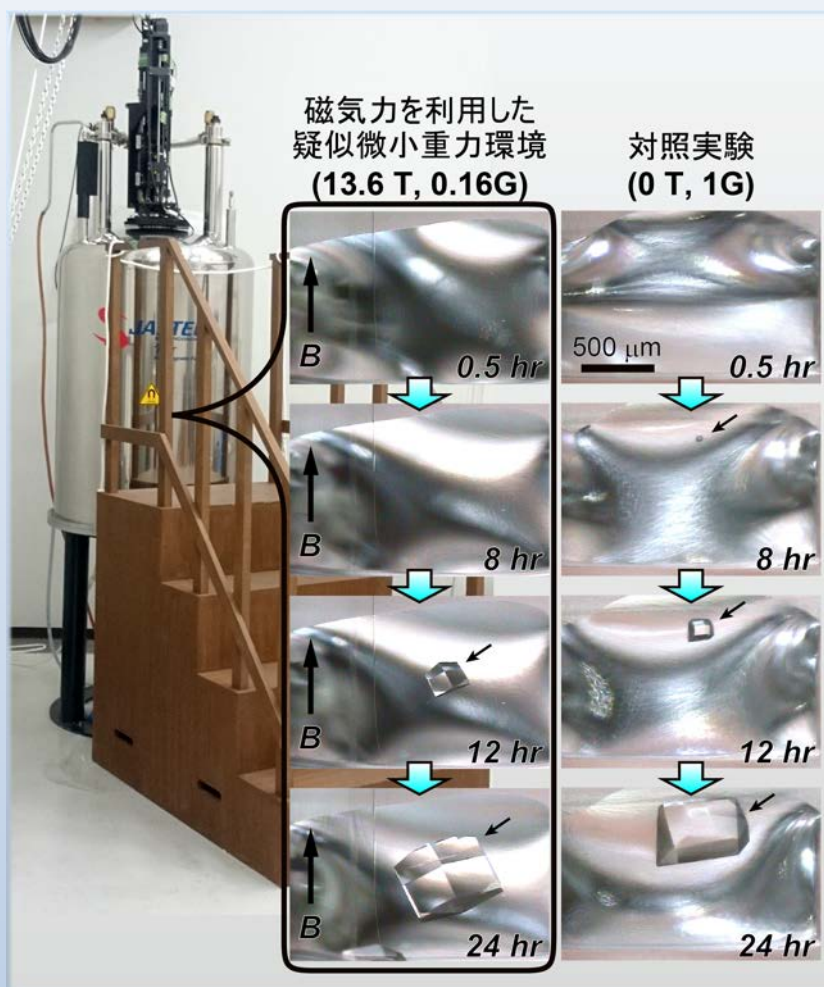


2014

Annual Report 2014

*Cryogenic Research Center
University of Tokyo*



平成 26 年度 低温センター年報

東京大学低温センター



表紙

「強磁場・磁気力場環境でのニワトリ卵白リゾチームの結晶成長観察結果」

磁気力を利用した疑似微小重力環境（強磁場・磁気力場環境；水に対する実効重力は 0.16G）および超伝導磁石を消磁し外部磁場をゼロにした環境（対照実験）でのタンパク質結晶成長の様子。結晶化開始から微結晶が確認されるまでの時間はそれぞれの条件で 10 時間、7 時間であり、強磁場・磁気力場環境では自然対流の抑制効果により結晶生成が遅れることが示唆された。磁気力場環境のこのような特徴から、単結晶が生成されやすくなり、結晶の大型化や品質向上へと繋がっていると考えられる。

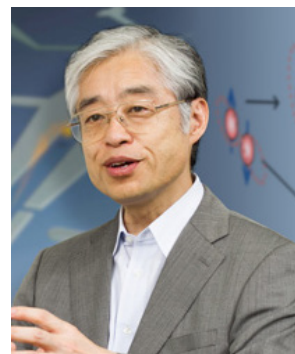
（農学生命科学研究科 食品生物構造学研究室より提供。詳細は共同利用研究室研究実績報告 P60「磁気力場を用いた高品質タンパク質結晶の取得」に掲載。）

巻 頭 言

低温センター長 樽茶 清悟

今年4月から本センター長に就任しました。どうぞよろしくお願いいたします。

ここ数年に渡る福山前センター長を中心とする技術職員、事務職員の皆さんのご尽力により、センターの主要業務（寒剤の供給、共同利用施設の維持・管理、研究開発の推進）の維持と運営の体制がよく整備され、ユーザーの皆さんにも使いやすくなったことと思います。今後も寒剤の安定な供給と安全な取扱い、共同利用施設の使い易く安定な利用、そして低温科学の推進と学内横断的な研究交流の促進に努める所存です。これらの活動に関して平成26年度の主なニュースは以下の通りです。



今年度は液体ヘリウムの供給量は昨年度より12%減少しました（平成27年度の前半は26年度の前半より13%増加）。この1年間、ガス回収、液化、液体窒素、ヘリウム容器の運搬などの業務は概ね順調でした。2月にヘリウム液化機と大型貯槽の間の移送管が閉塞するトラブルで4日間供給を休止しました。必要性の高い研究室には、外部から液体ヘリウムを購入、比較的低価格で提供するなどの緊急措置を行いました。ヘリウムガス回収配管拡張の提案が「学内共通部分に係る基幹・環境整備事業」に採択され、それを受けて武田先端知ビル、工学部3号館、附属病院、薬学部南館と回収基幹配管の接続工事を行いました。前二者では、平成27年4月から使用を開始しています。

共同利用に関しては全7研究室が継続して実験室を使用しました。各研究室にご協力を頂いて、順次実験室の改修を行いました。装置に関してはPPMS、MPMSとも従来通り利用されていましたが、時間枠にまだ余裕があることから、利用を増やしたいと考えています。

今年度は研究開発部門に、島野教授、村川准教授、中村特任助教が着任し、低温科学の研究をより強力に進められるようになりました。実験室の整備にはもう少し時間がかかりそうですが、センター内外と共同研究の機会を広げたいと考えています。また、低温センター研究交流会に加えて、利用者懇談会を開催し、スタンフォード大のオシェロフ教授（1996年ノーベル物理学賞）に特別講演をして頂きました。同交流会は例年の事業として定着し、学生を中心とする若手の人たちに知られるようになってきていると思います。

このほか、安全な寒剤、低温装置の取り扱いの習得を促進するため、従来から安全講習会を提供していますが、今年度から技術職員の能力と資質の向上を図ることを目的として技術職員研修「低温技術研修」を実施しました。有効に活用していただければと思います。

低温センターでは、今後の課題として、ヘリウム液化装置の周辺機器とヘリウムガス回収施設の老朽化、ヘリウム液化装置の更新などがあります。低温センターの職員一同、上記主要業務の円滑な遂行に加えて、これらの問題に計画的に取り組んでいきたいと考えています。

目次

巻頭言	1
樽茶 清悟（低温センター長）	

特別寄稿

「内から見た低温センター」	7
福山 寛（理学系研究科・物理学専攻、低温センター・研究開発部門）	

研究ノート

○ 超高圧・極低温・磁場方向制御 NMR 技術.....	12
北川 健太郎（理学系研究科・物理学専攻 高木・北川研究室）	
○ エレクトロマグノンによる巨大な方向2色性	17
高橋 陽太郎 ¹ 、十倉 好紀 ² （工学系研究科・量子相エレクトロニクス研究センター 高橋研究室 ¹ 、 物理工学専攻 十倉研究室 ² ）	
○ 空間反転対称性が破れた強磁性体における非相反マグノン伝搬	23
井口雄介、小野瀬佳文（総合文化研究科・広域科学専攻 関連基礎科学系 小野瀬研究室）	
○ 原子スケール金属ナノギャップ電極の作製と単一分子を介した量子伝導	27
平川一彦、吉田健治（生産技術研究所・光電子融合研究センター、ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構）	
○ DNA グリコシラーゼ活性により作用を示す制限酵素の発見.....	34
宮園 健一、田之倉 優（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）	
○ キラリティーを有する天然生理活性物質の合成研究	39
石神 健、加藤智子、若森晋之介、影治秀晃、渡邊秀典（農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 有機化学研究室）	
○ MRI による解剖を中心とした脳画像解析	45
高尾 英正（医学系研究科・生体物理医学専攻 放射線医学講座、医学部附属病院・放射線科）	
○ ワンストップ創薬共用ファシリティセンターの運営と低温センター	49
東 伸昭（薬学系研究科・ワンストップ創薬共用ファシリティセンター）	

共同利用研究室 研究実績報告

○ 酸化物およびトポロジカル絶縁体ヘテロ界面における量子ホール効果	56
川崎研究室（工学系研究科・物理工学専攻）	
○ 磁気力場を用いた高品質タンパク質結晶の取得	60
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）	

○ 機能性シアノ架橋型ネットワーク錯体の構築	64
大越研究室（理学系研究科・化学専攻）	
○ SQUID 検出器を用いた磁気計測の研究	69
関野研究室（工学系研究科・電気系工学専攻）	
○ IV 族強磁性半導体 GeFe における局所的な室温強磁性の発見と ナノスケールでの強磁性秩序の成長	74
田中・大矢研究室（工学系研究科・電気系工学専攻）	
○ 生体模倣スピングラス Co^{2+} 添加ガーネット薄膜における光制御スピン流	78
田畑研究室（工学系研究科・電気系工学専攻）	
○ タantal吸収体 TES を用いた γ 線スペクトロメータの開発	82
高橋研究室（工学系研究科・原子力国際専攻）	
共同利用研究発表論文リスト	87

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告	94
島野 亮、村川 智、藤井 武則、中村 祥子（低温センター・研究開発部門）	
共同利用部門 業務報告	106
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	108
阿部 美玲（低温センター・液化供給部門）	

全般的な活動報告

研究交流会	112
安全講習会	117
東京大学技術職員研修「低温技術研修（初学コース）」	119
職員研修	121
1. 高圧ガス製造保安係員講習 受講報告	
2. 平成 26 年度 高圧ガス保安教育 参加報告	
3. 平成 26 年度 東京大学技術職員研修「デジタルエレクトロニクス研修」 参加報告	
4. 東京大学教職員・学生のための救命講習会 参加報告	

技術ノート

○ 液体ヘリウムの移送効率	126
寺岡総一郎 ¹ 、戸田 亮 ² 、加茂 由貴 ¹ 、志村芽衣 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 ）	

各種委員会・センター教職員名簿	130
お知らせ	132
編集後記	133
村川 智（低温センター准教授）	

特別寄稿「内から見た低温センター」

理学系研究科・物理学専攻、低温センター・研究開発部門 福山 寛

2015（平成 27）年 3 月末をもって低温センター長を辞したのを機に、編集長から年報への執筆打診をいただいた。6 年と 3 ヶ月の在任中、センター内外の多くの教職員と共に運営に取り組んだ日々は、大学という教育研究機関における部局横断の組織というものについて自分なりに考え実践する貴重な機会だったと思う。この間に経験したこと個人的に感じたことを、雑ぱくで多分に独断に満ちた内容であることを最初にお断りした上で、書かせていただくことにした。



前任の鹿野田一司教授（工学系研究科）からセンター長を引き継いだのは 2009（平成 21）年 1 月のことで、その数年前から、東京大学では全学センターの組織の見直しが進められていた時期である。低温センターに対しては研究開発部門を廃し、つまり専任教員の配置を止め、ヘリウムの液化・供給と液体窒素供給の研究支援業務に特化する可能性まで踏み込んだ改組案が内々に提示され、センター運営委員会の組織検討ワーキンググループでも 1 年前から議論となっていた。支援業務は技術職員に任せ、教員は教員組織（研究科）に置く方が大学全体としてはより合理的な人材活用だという考えであろう。一方、私自身は、低温センターだけでなく他機関・他部局のものも含めて液化施設のユーザーとして長く低温物理学の研究に従事してきた経験から、寒剤とりわけ液体ヘリウムの安定供給という支援業務を十全に果たすには、業務に携わる技術職員なり事務職員がアクティブな研究者と日常的に接触できる環境が非常に大切だとの思いを抱いてきた。打診された改組案はそれとは 180 度方向性の異なるものである。

本学の低温センターは、いまから 50 年近く前、本郷地区および駒場地区で極低温実験を欲していた研究者達の要望を、物理学教室の平田森三教授（初代センター長：故人）らが中心となって糾合し概算要求したものが認められ、1967（昭和 42）年に設置、発足した。これは他の国内主要大学と比べ決して早い方ではない。本学には、その 9 年前すでに物性研究所（当時、六本木地区）にヘリウム液化機が導入されていたという事情が大きかったのだろう。しかし、物性研には全国共同利用研究所として全国の研究者に極低温実験環境を提供する責務があり、東京大学固有のヘリウム液化機をもつのは当時の理系の研究者にとって悲願であったと思う。この「年報」の前身である「低温センターだより」の創刊第 1 号[1]からも、理学部、工学部、教養学部、薬学部、医学部、農学部、その他の附置研究所など多くの部局が協力して全学センターを立ち上げた当時の熱気が伝わってくる。このように、低温センターは研究者自身が既存の部局をまたいで協力して造り出し、そして育ててきた、ボトムアップ型の元祖「学際共同研究センター」といえるものである。発足当時の年間液体ヘリウム供給量 5 千リットルから、3 度の液化機更新を経て 2008 年度時点で供給量はじつに 40 倍の年間 20 万リットルに達していた。この間の歴代センター長はじめ幾多の関連教職員の尽力のたまものである。

こうした長い歴史と学内需要に支えられた急速な事業拡大があったにもかかわらず、当時の低温

センターが組織として見直しを求められていたのは何故か不思議に思われるだろう。それには複合的な理由があったと思う。一つは、21 世紀に入りパルス管冷凍機や GM 冷凍機など極低温を得る新しい技術が進化し広く普及したことがある。寒剤の定期的な汲み足しが不要で、電気のみで作動するいわゆる「冷凍機」は確かに便利である。Inner Vacuum Can (IVC)と呼ばれる低温でリークタイトな真空槽が不要なので、光学実験や粒子・電子散乱実験との相性もよい。再液化施設をもたない研究機関では、高価な市販の液体ヘリウム (2,000 円/リットル前後) に急速に取って代わる勢いである。『液体ヘリウムの学内需要は近い将来減少に向い、液化業務は外注でも構わないのではないか?』という議論が出てきても不思議ではない時代背景があった。ところが、センター長になって運営の詳細を把握するにつれ、本学のように再液化施設をもつ研究機関では事情が大きく異なることがすぐに理解できた。電気代だけでなく保守点検費、施設維持費、人件費まで含めたトータルの維持費で比べると、ヘリウム再液化施設を維持する方が、全てを個別冷凍機に置き換えるよりはるかに経済的かつサステナブルなのである。試算によれば、再液化施設を維持することで、本郷地区キャンパス全体で年間 2 億円以上のコスト削減と全使用電力量の約 5%の節電になる。法人化以後、大学にも経営感覚と社会的責任がより強く求められる時代である。幸い、大学執行部には学内再液化施設の重要性をご理解いただけた。今後もこの点の情報発信には努めたいと考えている。

当時、低温センターが転機を迎えていた理由には、液化業務に携わる 4 名の技術職員全員がその年から 3 年間で相次いで定年を迎えるという事情もあった。うち 3 名はセンター発足から一貫して奉職してきたベテラン職員である。混乱を来すことなく技術職員の世代交代を実現することは、センター長 1 期目となったこの時期に一番腐心したことの一つである。結果として、適度な年齢構成とさまざまな経験、技術、経歴をもつ優秀な人材が集まり、チームとしても高いポテンシャルをもつ技術者集団に移行できたと思う (共同利用部門担当職員も含めれば計 5 名)。大学本部には、教職員の定員削減が続く中、全員の補充を認めていただいたことに改めて感謝したい。この若い技術職員チームにいきなり試練がやってきた。それは 2011 (平成 23) 年 3 月 11 日の東日本大震災後の電力危機である。運悪く大型貯槽用の超伝導モーター式液体ヘリウム汲み上げ装置の故障が重なり、大幅な供給制限を行わざるを得なくなった。電力消費が罪悪のように感じられた時期である。冷凍機よりずっと省電力とはいえ、ヘリウムの液化にもかなりの電力を使う。そこで、学内電力消費の繁忙帯を避けるよう休日出勤や残業をして液化業務を続ける傍ら、不純物除去のための液化機内精製装置の動作サイクルを最適化して液化効率の向上を実現した[2]。その甲斐あって下半期はかつてないほどの供給量を記録し、この年度に学位論文をまとめた多くの学生を支援できたと思う。電力危機をバネにして、低温センターの組織としてのチームワークは高まった。

センター長在任 2 期目にあたるこの時期は、もう一つ別の危機を経験することになった。それは、米国の主要生産施設での機器不調に端を発した世界規模のヘリウム供給不足である。国内の研究機関では、2012 (平成 24) 年の秋から 1 年以上にわたり、業者から液体ヘリウムやヘリウムガスを調達するのが困難な状況に陥った。再液化設備をもたない機関は勿論のこと、これを有する主要大学でも液体ヘリウム供給が半年近く休止あるいは大幅制限に追い込まれ、我が国の基礎研究に大きな影響が出た。東京大学では、調達業者と交渉した結果、損失ガス分を補充する最低限のガス調達を確保できたので、幸い大幅な供給制限をするには至らなかった。回収ヘリウムガスの高圧貯蔵ボンベ (長尺ボンベ) を増強する工事がもともと予定されており、それに伴う供給制限の時期と重なったことも幸いし

た。しかし、最悪のシナリオもあり得たと思う。過去の経験から考えて、程度の差こそあれ今後もヘリウム供給不足は何年かの周期で繰り返すであろう。そのためにも、ヘリウムガス備蓄量の増強が必須である。本郷地区キャンパス内に常時存在するヘリウムが全て1気圧のガスになったとするとその体積は約1万 m³である。これに対して長尺ボンベの貯蔵能力はその半分しかないのである。1台しかない液化機がもし長期間故障したら何が起きるか？ 1 m³あたり千円以上する貴重なヘリウムガスを大気放出せざるを得なくなる。ヘリウム再液化システムは省エネルギーで経済的にも優れたシステムだが、大学の危機管理上、この問題の解決は喫緊の課題である。ところが、現在の低温センター敷地内には、研究スペースを潰さない限りこれ以上長尺ボンベを増強するスペースが無い。液化機の更新（現在の液化機は2台目として整備維持する）と十分な施設面積の確保が強く望まれるところである。余談であるが、この世界的なヘリウム供給不足を経て、使用後の大気解放が主流だった米国でもヘリウムガスを回収し再液化する施設あるいは設備を整備する研究機関が急増したとのことである。

法人化以後、大学の使命と目的をよりよく達成するため、運営の中で財務と経営の比重が高まった。ただし、使命・目的と財務・経営の間をつなぐ情報が明示されないと予算配分者や利用者の理解や協力は得られない。例えば、どういう根拠で寒剤使用料金を決めたのか、それによってどうサービスが向上するのか、などである。理解が得られなければ組織の衰退は免れない。この点を踏まえて、寒剤使用料金算定基準の確立と共同利用研究室・装置使用料金の段階的な改定を実施し、それによる収入増を原資として各種サービスの充実を図った。例として、迅速な寒剤料金計算システムの構築、自加圧式液体窒素容器の再検査の受け入れ、複数経費での支払い受け入れ、共同利用実験室のインフラ整備、などがある。当然であるが、万全な機器整備のもとで寒剤の安定供給を維持することは最大のサービスであり、これは高いレベルで実現できていると思う。学内予算をいただいて、長尺ボンベやキャンパス内ヘリウム回収配管網の拡充も行った。一方、寒剤や高圧ガス取り扱いに関する安全教育を行う「安全講習会」の充実（講習内容の充実、開催頻度の拡充、英語資料の作成など）、休刊状態だった「センターニュース」と「センターだより」に換えて日英 webpage の充実と「年報」の創刊、各種センター内規の改訂と整備、ユーザー間の学際学術交流を図る「研究交流会」の立ち上げ、など多種多様なセンター活動を活性化した。これらの実現には、歴代の主査を筆頭に事務職員、技術職員の活躍に負うところが極めて大きい。

センター運営に最初の1年間携わってみて思い知らされたのは、ここまで巨大化した寒剤供給業務を維持発展させ、自然科学のほぼ全分野に極低温の実験技術や装置が浸透したいま必要とされる安全教育や技術を提供し、その上で低温センターを象徴するような先端研究を推進するには、センター発足時のままの准教授1、助教1の専任教員数ではまったく不足しているという事実である。それから5年間は、部局長の仕事だけでなく、実質的な専任教授のように実務もこなしたつもりである。しかし、本務とセンター長を兼務するだけでも心許ない能力の者が3つも掛け持ちすれば、どれもが中途半端になるかどれかを犠牲にするしかない。これを見かねたのか、大変有り難いことに、教員採用可能数再配分システムで要求した教授の恒久ポスト1の配置が認められることになった。部局自治の伝統が強い東京大学で、人事システムにも一定の自由度が生まれたのは法人化の一つの成果に違いない。このポストを使って、2014（平成26）年4月に理学系研究科から島野亮教授を迎えることができた。また、朝光敦准教授の転出後の後任として、2015（平成27）年1月には慶應義塾大学から村川智准教授も迎えた。センター長3期目は、このように教員組織の拡充に最も注力した。低温セン

ターの専任教員は大学院教育には参加するが、通常、学部教育は主担当しないし研究科の教授会メンバーでもない。センターの立地が浅野キャンパスということもあり、本学の教育部局と密接な協力体制が維持できないと、教員本人にとっても東京大学にとっても好ましくない。関係部局にはこの点を特にご理解いただきたい。残る重要な仕事は、次期センター長を工学系研究科の樽茶清悟教授に引き受けていただくことだった。今後、液化機更新の概算要求や悲願のセンター建物移転の概算要求実現という大仕事控える中で、低温センターの舵取りをお願いできるのはこの方をおいて他にないだろう。引き受けていただいて本当に安心した。その概算要求であるが、在任中、共同利用部門の最先端物性計測装置を5年間要求したが、いずれも実現していない。50 mKの超低温、16 Tの高磁場まで種々の物性量が自動計測できる世界でも有数の高性能装置の要求である。これが低温センターに設置されれば全学的な使用が可能となり、本学の国際競争力を一層高めることができるだけに残念である。研究開発部門の教員は、兼任や特任も含めて今春から5名となって充実してきた。今後は、これに見合う研究設備面の整備が課題である。学際共同研究には研究者を引きつける高性能な実験設備が不可欠である。

こうして、はからずも3期6年余にわたり低温センターの大きな転換点にセンター長としてかかわることになった。この間、濱田前総長はじめ前執行部の多くの理事・副学長から陰に陽に多大なご支援をいただいた。大学本部事務からも、全学センターは本部が面倒を見なければ、という支援のスタンスを常感じてきた。各部局選出の運営委員や専門委員の先生方には、幾度となく貴重な助力やご意見をいただいた。センターで活動を共にした教員、事務職員、技術職員にとっては、次々と難題を持ち込み、なかなか平穩に業務をさせてくれないセンター長であったと思う。よく我慢し奮闘いただいた。これまで応援・助力・ご意見下さったすべての方々にこの場を借りて深くお礼申し上げる。この任に就かなければ、これら多くの素晴らしい方々に出会う機会はずっと限られたものになったろう。東京大学の奥深さに触れた思いである。拙稿を結ぶにあたり、第2代センター長の久保亮五教授（故人）の言葉[3]を拝借したい。

『低温センターは現在、まことにささやかなもので、学内で最小の部局であろう。しかしその仕事は、単にそれだけのものではなく、それ自身一つの重要な実験であると思う。各学部、各部局の壁を越えた学内協力組織がいろんな意味に必要なことは言を俟たない。その中で、低温センターはまた、他のものとちがった性格をもっている。この実験を成功させる基本は、やはり、異なる立場の人々が互いに相手の立場を尊重することである。』

組織というものは、縦糸だけでなく横糸もあつてはじめてしなやかで真の強さが保てるのだと思う。低温センターは東京大学における元祖、学際共同研究センターである。今後は、センターでは初となる研究開発部門の兼任教員として、研究面から少しでもお手伝いできればと念じている。これも一つの重要な実験であると信じて。

[1] 「低温センターだより」第1号（東京大学低温センター、1966）。

[2] 「2011年度低温センター年報」p.85（東京大学低温センター、2012）。

[3] 「低温センターだより」第2号（東京大学低温センター、1968）。

研究ノート

超高压・極低温・磁場方向制御NMR技術

理学系研究科物理学専攻 高木・北川研究室

北川 健太郎

当研究室では磁性が関係した超伝導状態や量子スピン液体などの新しい量子状態の発見を目指している。状態実現の手段と測定の手段としてそれぞれ 17 万気圧までの大容積超高压技術と核磁気共鳴 (NMR) 法を組み合わせ使用し始めているが、さらに ^3He 温度以下と 2 軸回転機構を組み合わせ単結晶 NMR 実験を詳細に行うことが可能な初めての環境の構築を進めている。本稿では、我々が開発してきた超高压技術の近況を紹介する。

1. 強相関電子系の高压研究

固体物性研究において新しい量子状態 (自発的対称性の破れによる相転移) の発見を目指す時、高純度の結晶に圧力を印加によって成すのが有効な探査手段となる。物質開発の観点から見ると化学的修飾・ドーピングが古くからの探索手段であるが、結晶に乱れを導入する非化学量論的手法は不都合が生じることが多いからである。超伝導研究ではコヒーレンス長に比べて不純物・欠損の存在比を少なくする必要があるし、スピン液体や複雑な磁性相の検出を目指すのであれば不純物磁性が混じらないようにする必要がある。最近の高压印加・測定技術の発展に従って、遷移金属を主体とする強相関電子系研究では高压研究は非常に盛んになっている。

ここ 1 年のホットの話題としては、 H_2S に 200 GPa (万気圧) を印加することで報告された転移温度 $T_c = 190 \text{ K} \sim 203 \text{ K}$ の超伝導[1]や、 CrAs (1 GPa, 2.2 K)[2,3] と MnP (8 GPa, 1 K)[4] の超伝導などが挙げられる。前者は現時点で査読済み論文ではないもののこれまでのゼロ抵抗超伝導転移温度レコードの高压下 Hg-1223 系銅酸化物超伝導の 153 K[5] を圧倒して更新している。 CrAs と MnP は共に MnP 型結晶構造を持ち常圧ではらせん磁性体であるが、3d 遷移金属元素の中で超伝導が見つかっていなかった Cr 系と Mn

系として初めての超伝導である。

H_2S のような 100 GPa 級の実験は数十ミクロンと先端の細いダイヤモンドを駆使する職人芸的な物であるが、10 GPa 程度までは簡便な装置が各種開発されつつあり、筆者の開発した装置[6]はその中で一番簡単で便利なものを目指している物である。 MnP の研究でも極低温域の実験に使用された。

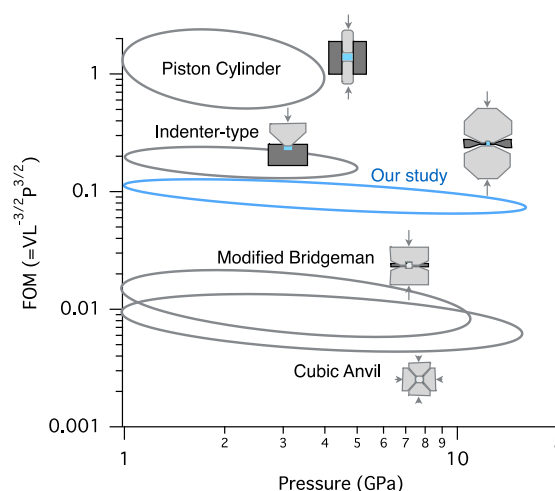


図 1. 高压装置の荷重-体積効率に関する無次元量と使用可能圧力域。配線を導入可能で低温物性実験に使用されている物[6-9]を比較した。試料室以外を殆ど圧さない場合は 1 程度の値を取る。DAC は経済的に mm サイズまでスケラブルでないので示していないが改良ブリッジマン型と同程度と思われる。

2. 大試料室容積の超高压装置

一番簡単な装置は円柱ピストンを円筒シリンダーに挿入する物で、3~4 GPa 程度まで使用可能な非磁性 NiCrAl 合金シリンダーのピストンシリンダー型高压セル[7]として商品化され広く出回っている。それを超える高圧力ではピストン材料の非磁性 WC 超硬合金の圧縮強度と NiCrAl 合金の引張強度が持たないため、WC の形状に相應の工夫をすることと、ガスケットの内部摩擦を利用して圧力を保持する必要がある。図1に現在低温物性実験に使用されている超高压装置の模式図とその体積効率を示した。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は 10 GPa 以下でも盛んに使用されているが試料室体積は 0.01 mm^3 以下であるために示していない。体積効率は、ある印加荷重 L の条件でどの程度の圧力印加前試料室体積 V を取れるかを無次元量で圧力 P に対して表示した。 L は荷重発生または保持装置 (クランプセル) 全体の大きさに関わるため、無次元量 $V(P/L)^{3/2}$ は装置の大きさもしくは予算あたりの試料室体積の尺度である。我々の物を除くと、4 GPa 辺りで1~2桁下がってしまうのがお分かり頂けるかと思う。NMR 測定は試料サイズが相応 ($> 1 \text{ mm}^3$) に必要なため我々が対向アンビル型高压装置の地味な開発から初めたのも $V(P/L)^{3/2}$ の改善が必須な為であった。無論、他の測定手段でも mm サイズは渴望されている為、我々の装置は各方面から好評を得ている。

図2に装置概要を示す。以前報告した詳細[6]を出来るだけ省いてここ最近の開発を重視して記す。ガスケット材質に NiCrAl 合金を採用したこと、ガスケットの形を平板上ではなく裾広がりにして割れを防ぎかつ厚み保持力を増したことで高効率を得ている。アンビルの先端キュレット径とガスケットの詳細な形状などに自由度があるが、図3に圧力発生試験の代表例を示す。評価は光ファイバーを通してルビー R1 蛍光波長のシフト (ルビースケール) で圧力測定している。今のと

ころの最大発生圧力は約 17 GPa と WC アンビルの対向アンビル型としてはかなり大きい。柔らかい素材の銅を組み合わせるとさらに試料室体積を増やせることも分かっており、常圧時 $\phi 3 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ の空間に 10 GPa を発生することも出来ている。

クランプセルも NiCrAl 合金で作る有限要素法応力計算で形状を最適化したことにより全体も小型化 ($\phi 29 \text{ mm} \times 41 \text{ mm}$) している。このサイズであれば一般の希釈冷凍機などに容易に取り付け可能な他、少し広めのボア径 ($> \phi 58$) を持つ温度可変インサート (VTI) 内で2軸回転が可能である。1度以内の角度を制御しながら単結晶 NMR 測定を精緻に行うことが出来た (図4)。ウォームホイールを2組とベベルギアを3個使用する2軸回転機構はこれまでも NMR 測定などに使用されてきたが、高压セルの搭載のために空回りするベベルギアを1個追加して空間効率と方位自由度を上げている。

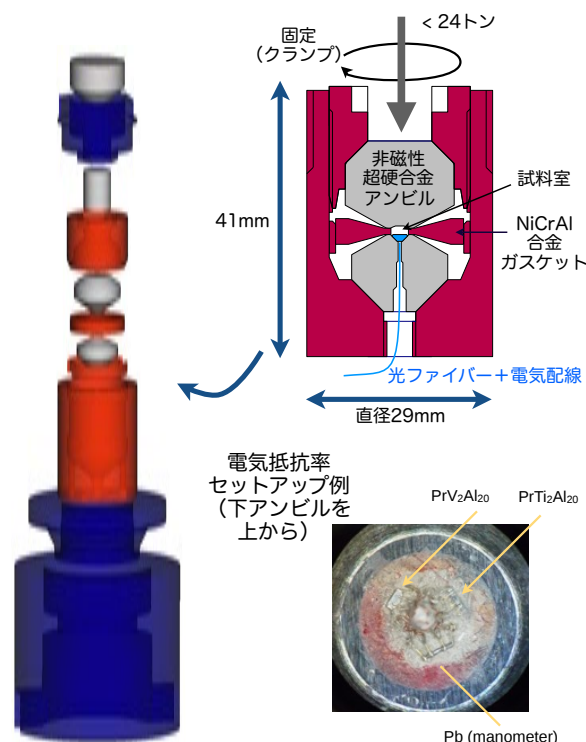


図2. 我々が開発してきた高压装置のセットアップ。(右上) クランプセル部分の断面図 (右下) 下アンビル内の穴を通して配線する場合のセットアップ例[10]

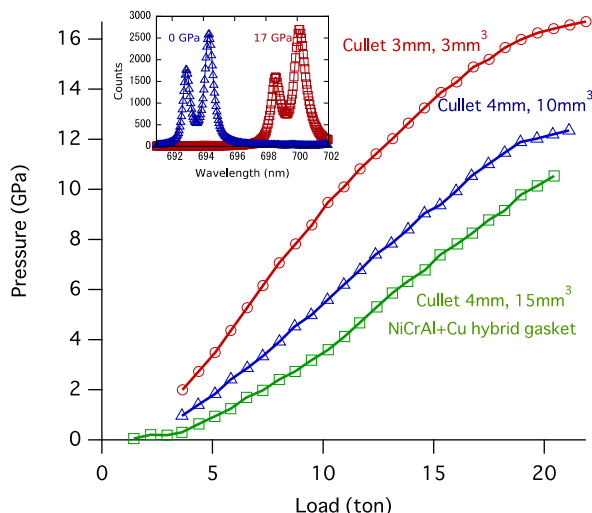


図3. ルビー蛍光法によりテストした荷重-圧力曲線。異なるキュレット径とガスケットの組み合わせで、最高圧力発生時（17 GPa）、標準の場合、最高試料室体積時の3種類を参考までに示した。圧力伝達媒体はグリセリン。

高圧環境の質であるところの静水圧性は対向アンビル型では圧力伝達媒体の選択に依るが、低温高圧下で最も良い媒体[12]の一つである希ガスのArを84 Kで封じて使用している。この選択は静水圧性に敏感な鉄系超伝導の研究ではおおいに役立った。

体積以外に超高压実験を困難にしているもう一つの理由に、ワイヤリングの問題がある。当初の我々の配線方法もDACや改良ブリッジマン型と同様にガスケットに沿って配線を絶縁して取り出していたがせん断方向であるため歩留まりが非常に低かった。現在はピストンシリンダー型やインデント型と同様、上下方向に取り出している。アンビルに空けられたコーン状の穴に0.5ミクロンダイヤモンド粉末とエポキシ樹脂を重量比3.8～3.9:1で混ぜたパテで封じて非常に高い歩留まりを得ている。例えば、12本の配線で電気抵抗の3試料同時測定（図2右下）のような非凡なことも共同研究者により実施されている。NMR測定時はコイルの2本の配線のみで良いが、Q値を稼ぐために出来るだけ太い配線を使うことやアン

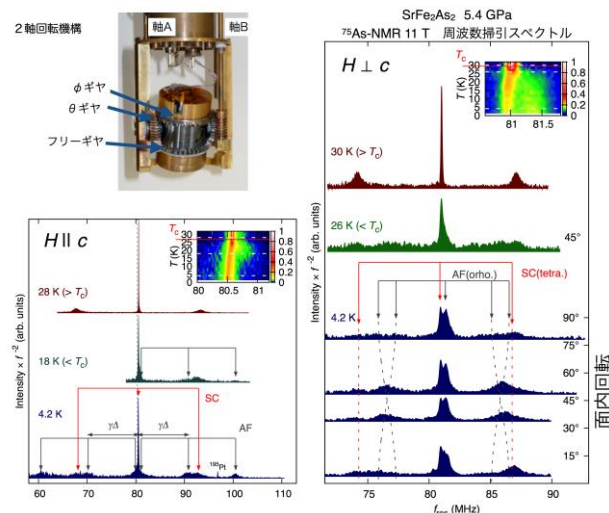


図4. 高圧装置用に改良した2軸回転機構とその高圧下NMR単結晶実験例[11]。（左上）

φ軸のギアを支持するアームを廃したため、φ58のボア内で任意の方向に回転させることができる。（左下及び右）5.4 GPa下でのSrFe₂As₂の⁷⁵As-NMRスペクトル。超伝導転移温度T_c以下では反強磁性（AF）と常磁性超伝導相(SC)の共存状態が出現している。右図の面内磁場回転実験からは、AFドメインのみが立方晶でなく斜方晶の双晶になっていることが電気四重極分裂から分かる。

ビル上に金メッキして使用する必要がある。ルビー蛍光測定は、φ0.2以下のプラスチックファイバーを導入することにより安定的に可能であることが分かった。このような簡便な配線手段を10 GPaクラスまで実用化したのは初めてだと思う。

多岐にわたったので一言で纏めると、（配線が容易なので）早くて、（全体が小さいので）安く、（試料室が大きく静水圧性も良いので）うまい、と三拍子揃った装置を実現させた。

3. 超高压NMR

核磁気共鳴（NMR）法はサイト選択性を有する微視的なプローブであり、磁性と超伝導に感度があることから圧力で制御しながら基底状態を変

化させるような強相関電子系の量子相転移の研究に用いれば、更にうまいという訳である。検出コイルを内部に入れば μ SR や中性子実験の様に圧力セルに邪魔されることもないため、圧力との相性も比較的良い微視的実験である。ただし、可能な限り磁性の小さい材料を選ぶことが必要で、信号強度が核種と試料サイズに依存することが難点である。我々の前には 5 GPa 以上は DAC を用いた水素 NMR の実験[13]や SiC アンビル／改良ブリッジマンセルを用いた 10 GPa までのいくつかの実験報告[14,15]があったが、強相関電子系で物性を議論可能な実践的な実験報告は無かった。これまで鉄系超伝導母物質の SrFe_2As_2 と NaFeAs に対して超高压下の NMR 実験を行い[12,16]、前者では 5 万気圧付近の狭い圧力範囲でのみ超伝導と反強磁性相の共存相が出現する(図 4) ことを報告したが、ここでは NMR 圧力計[6]について記す。

対向アンビル型でかつクランプセルの時、圧力の加重に対する再現性が乏しいため、NMR 実験に適した圧力計が in-situ で必要とされる。ルビースケールも簡便で小型ではあるが、2 軸回転機構との相性が悪い。鉛の超伝導転移温度は良く圧力スケールとして使用されるが、校正結果は報告によって差が大きく厳密さに欠く。我々は、 Cu_2O 電気四重極共鳴(NQR)周波数のスケールと、Pt 及び β -Sn ナイトシフトスケールの開発を行った。 Cu_2O の NQR 信号はシャープで再現性もよく圧力に敏感であるため、2 GPa まで詳細に校正[17]されており、10 K 以下のみは 10 GPa まで校正されていた[15]。ただし、NMR in-situ 圧力計としては周波数域が限られることと信号強度が弱いことが難点である。そこで、Pt と Sn のナイトシフト(概ね常磁性磁化に比例する量)が圧力に比較的敏感なことに着目し、 Cu_2O の NQR 周波数と共に Pt と Sn のナイトシフトをルビースケールに対して幅広い温度範囲(4.2~300 K)と 10 GPa までの圧力に対して校正作業を行った。

Cu_2O の NQR 周波数は圧力依存だけでなく大きな温度依存性もあるが、以前から知られていたようにフォノン励起で定式化してかなり良好にフィット可能であった。Pt は強磁性ゆらぎの強い金属であるので、SCR 理論による磁化率の温度依存性に基づいて広い温度-圧力範囲でフィット可能となった。Sn も便宜上同じ式を利用している。図 5 に圧力依存性の例を示すように Pt/Sn ナイトシフトが圧力計として利用可能となったので、高压 NMR 実験の際は薄い Pt と Sn 箔を同梱するだけで圧力値が求められるようになった。今後は 17 GPa まで Pt ナイトシフト圧力計を校正する予定である。

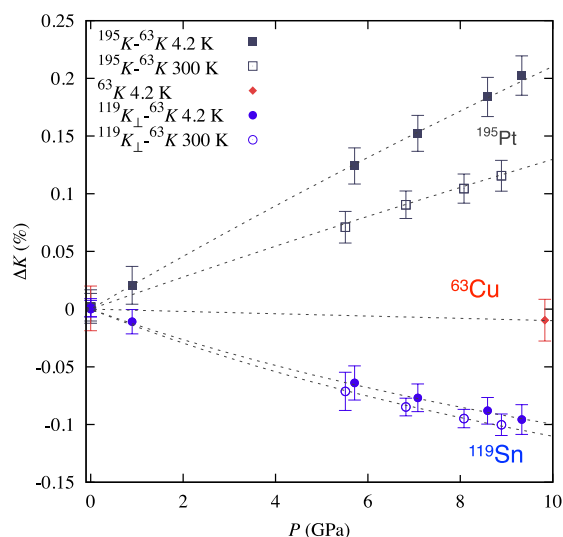


図 5. NMR ナイトシフトの圧力依存性を利用した、10 GPa までの NMR 圧力計及び磁場校正手段[6]。ここでは 4.2 K と 300 K のデータのみ示した。

4. おわりに

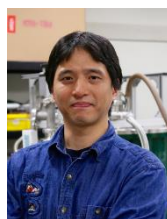
最後に今後の方針について書く。我々は ^3He 循環冷凍と磁場中 2 軸回転機構と超高压セルを同時に組み合わせ可能な装置を本年完成予定で製作している。これまで実施した超高压 NMR 実験は鉄系高温超伝導関連であったため 1.5 K 以上の ^4He 温度で済んでいたが、それ以外の系で最低励起を

観測するには1桁温度を下げる必要がある。常圧のNMR測定と回転機構の冷却の為に内径 59 mm の断熱層内は $^4\text{He}/^3\text{He}$ 混合液体で満たすことにしており、将来的には簡易希釈冷凍機[18]化する予定である。この用途の為に広いボア径を持つ8 T 超伝導マグネットを導入しているが、掃引タイプにも関わらず液体ヘリウムのみで寒剤で一週間以上もつ低消費タイプでエコと言える。昨今は機械式冷凍機が流行りであるが、本計画のようにパラメータの多い複合極限環境実験には実験環境（振動及び冷凍能力）やトータルコストで寒剤タイプの方がはるかに適していると考ええる。これまでの研究開発に対して、低温センターの寒剤供給、及び共同研究者の協力に感謝を表して締めくくりたい。

参考文献

- [1] A. P. Drozdov, M. I. Erements, and I. A. Troyan, arXiv:1412.0460; A.P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, arXiv:1506.08190.
- [2] H. Kotegawa, S. Nakahara, H. Tou, and H. Sugawara, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 093702 (2014).
- [3] W. Wu, J. -G. Cheng, K. Matsubayashi, P. Kong, F. Lin, C. Jin, N. Wang, Y. Uwatoko, and J. Luo, Nature Comm. **5**, 5508 (2014).
- [4] J. -G. Cheng, K. Matsubayashi, W. Wu, J. P. Sun, F. K. Lin, J. L. Luo, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. **114**, 117001 (2015).
- [5] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, and H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023711 (2013).
- [6] K. Kitagawa, H. Gotou, T. Yagi, A. Yamada, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 024001 (2010).; 北川健太郎, 松林和幸, 後藤弘匡, 松本健彦, 上床美也, 八木健彦, 瀧川 仁, 高圧力の科学と技術, **22**, 198 (2012).
- [7] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹 編: 高圧技術ハンドブック (丸善, 東京, 2007) .
- [8] N. Fujiwara, K. Koyama-Nakazawa, T. Matsumoto, A. Hisada, and Y. Uwatoko, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 425203 (2007).
- [9] T. C. Kobayashi, H. Hidaka, H. Kotegawa, K. Fujiwara, and M. I. Erements, Rev. Sci. Instrum. **78**, 023909 (2007).
- [10] K. Matsubayashi, T. Tanaka, J. Suzuki, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, JPS Conf. Proc. **3**, 011077 (2014).
- [11] K. Kitagawa, N. Katayama, H. Gotou, T. Yagi, K. Ohgushi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, Phys. Rev. Lett. **103**, 257002 (2009).
- [12] N. Tateiwa and Y. Haga, Rev. Sci. Instrum. **80**, 123901 (2009).
- [13] T. Okuchi, M. Takigawa, J. Shu, H.-K. Mao, R. J. Hemley, and T. Yagi, Phys. Rev. B **75**, 144104 (2007).
- [14] M. G. Pravica and I. F. Silvera, Phys. Rev. Lett. **81**, 4180 (1998).
- [15] H. Fukazawa, N. Yamatoji, Y. Kohori, C. Terakura, N. Takeshita, Y. Tokura, and H. Takagi, Rev. Sci. Instrum. **78**, 015106 (2007).
- [16] K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and Masashi Takigawa, JPS Conf. Proc. **3**, 015031 (2014).
- [17] A. P. Reyes, E. T. Ahrens, R. H. Heffner, P. C. Hammel, and J. D. Thompson, Rev. Sci. Instrum. **63**, 3120 (1992).
- [18] 大塚洋一、内山隆司, 低温センターだより, **16**, 16 (1993).

著者紹介



北川 健太郎

専門分野 固体物理学

講師 (東京大学大学院理学系研究科)

エレクトロマグノンによる巨大な方向2色性

工学系研究科・量子相エレクトロニクス研究センター 高橋研究室、

物理工学専攻 十倉研究室

高橋 陽太郎、十倉 好紀

固体中での電氣的（誘電的）性質と磁氣的な性質が強く結びついた時に起こる現象の一つとして、光の進行方向の反転により物質の光吸収が変化する方向2色性と呼ばれる新奇な光学応答が存在する。我々はらせん型に配列したスピン秩序を持つ物質に着目し、エレクトロマグノンというスピンの運動でありながら光の電場に応答する新しい磁気共鳴の研究を行った。その結果、エレクトロマグノンの共鳴が強大な方向2色性を示すことを明らかにした。ここでは、らせん磁性体と誘電性の一般的な関係から、その光学応答がどのように方向2色性を誘起するかについて解説する。

1. はじめに

電気と磁気という二つの性質の間に強い結びつきがあることは、コイルに電流を流した時に磁場が発生するという例を挙げるまでもなくよく知られている。静的に磁場をつくるためには強磁性体と呼ばれる磁石も用いられ、冷蔵庫に貼るシートから、モーター、メモリまで様々な用途に使用されている。では磁石に電場をかけることで磁化の向きを制御することは可能であろうか？また物質の電気分極の向きを磁場で制御することは可能であろうか？このような概念は物性物理学の草創期にP. キュリーによってすでに指摘されており、実験的には1960年頃に発見されているものの、その効果は小さく大きな注目を集めるには至らなかった。しかし2003年にマルチフェロイックスと呼ばれる新しいタイプの電気磁気効果を示す物質群の発見によって、このような状況に大きな転機訪れた[1]。現在までにマルチフェロイックスを用いて、磁場による電気分極の反転やフロップ、また逆に電場による磁化の反転などで通常の電気磁気効果の枠組みを超えた巨大な応答が実現している[2,3]。

一方でマルチフェロイックスが持つ一般的な性質として電気磁気光学効果や方向2色性と呼ばれる新奇な光応答の存在が明らかになってきた。本

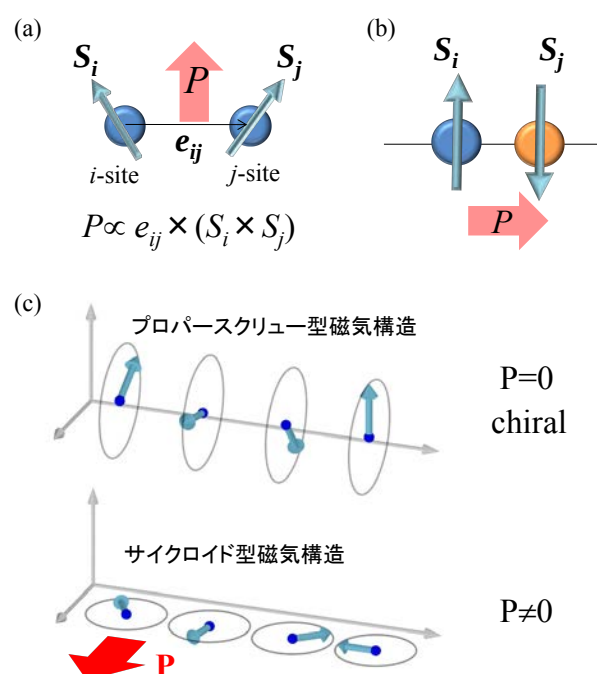


図1.(a)スピンカレントモデルと(b)交換歪効果によるスピンと電気分極の関係。(c)代表的ならせん型磁気構造とスピンカレント機構による分極P

研究ノートでは、我々がここ数年取り組んでいるエレクトロマグノンと呼ばれるスピンの集団運動と、その光学応答が示す巨大な方向2色性について解説する。

エレクトロマグノンを観測するために磁場中での時間領域テラヘルツ分光と呼ばれる手法を用いている。これは、磁気共鳴の一種であるエレクト

ロマグノンがテラヘルツ帯域に共鳴周波数を持つためである。液体ヘリウムを利用した超電導磁石による磁性の制御と、高精度の分光技術を組み合わせることでエレクトロマグノンの性質を明らかにすることがはじめて可能となる。

2. らせん磁性体とエレクトロマグノン

マルチフェロイクスの研究が飛躍的に進展した大きな理由は「らせん磁性体はすべて強誘電体となりうる」という新しい強誘電性の発見に由来している。この機構はスピнкаレントモデルや逆ジャロシンスキ・守谷機構によって説明することができる[4]。図1(a)にあるような、二つのスピンを考える。これらのスピンの非共線的（平行でも反平行でもない）に配置するとき、スピン間の外積($\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$)に更にスピン同士を結ぶ単位ベクトル($\mathbf{e}_{ij}$)との外積をとったもの($\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$)が電気分極の方向を示す。このスピン間の微視的な電気分極は図1(c)にあるサイクロイド型の磁気構造において全て同じ方向を向くことから、巨視的な電気分極が現れる。さらにこのスピンの巻き方、つまり $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ の符号、を反転させると分極の方向も反転する。このようにサイクロイド型磁性体は分極の反転が可能な強誘電体となる。

通常磁性体では、秩序化したスピンの運動はスピン波やマグノンと呼ばれ、マイクロ波領域の振動磁場によって生成することができる。一方、マルチフェロイクスでのマグノンは誘電応答、つまり電磁波の電場に対する応答を示す可能性があることが指摘された[5]。これは電場活性なマグノンという意味でエレクトロマグノンと名付けられ、2006年に初めて実験的に報告された[6]。

3. マンガン酸化物のエレクトロマグノン

らせん磁性体のモデル物質として知られるペロブスカイト型のマンガン酸化物($R\text{MnO}_3$; R は希土類)を例にとりエレクトロマグノンとその特性を見ていく[7]。 $R\text{MnO}_3$ は図2(a)のような歪んだ

ペロブスカイト型構造を持ち、磁性は3価のマンガニオンが担っている。 $\text{Eu}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{MnO}_3$ という組成では図2(d)にあるようにb軸方向にスピンのサイクロイド型に巻き、スピンの回転面はab面である。この時、スピнкаレント機構によればa軸方向に強誘電分極が生じるが、実際図2(b)にあるように、スピンのらせん型に秩序化する24 K以下で分極が生じている。

テラヘルツ帯 (1 THz ~ 4 meV) と呼ばれる低エネルギー領域に共鳴周波数を持つマグノンやエレクトロマグノンによる吸収を表すスペクトルが図2(c)である。結晶に対する光の電場 $\mathbf{E}^0$ と磁場 $\mathbf{H}^0$ の方向により、モードの特性を区別することが可能である。例えば、らせん磁気構造により出現した分極 $\mathbf{P}$ を揺らすためには、それに垂直なc軸方向の振動電場が必要である (図2(d)上段)。このモードに対応するのは図2(c)のIとラベルされた1 meVの共鳴である。このエレクトロマグノン

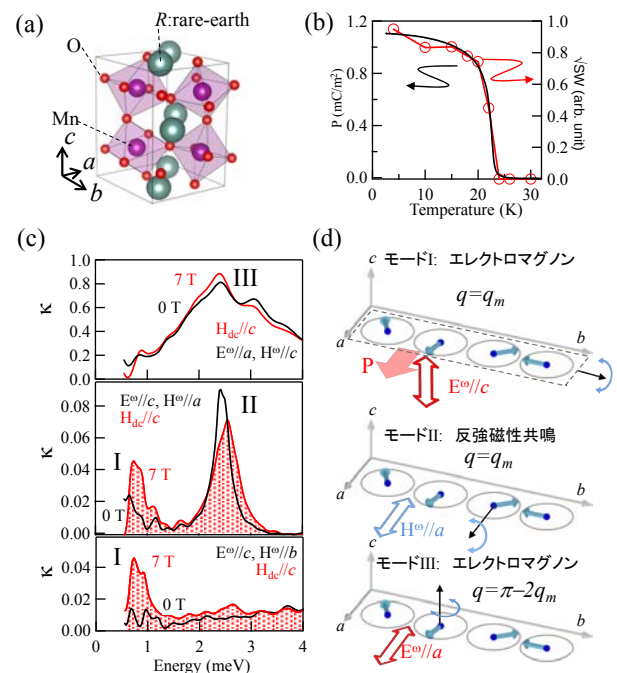


図2. (a)ペロブスカイト型マンガン酸化物の結晶構造 (b)強誘電分極 $\mathbf{P}$ (黒線) とエレクトロマグノン (モード I) の強度(SW、赤丸)の温度依存性 (c)異なる偏光配置におけるテラヘルツ帯のスペクトル (d)磁気共鳴のモード I, II, III

は分極 $\mathbf{P}$ を含んだらせん面の回転運動でもある (図 2 (d) 上段)。このエレクトロマグノンの強度を強誘電分極 $\mathbf{P}$ とともにプロットしたのが図 2 (b) であるが、両者の振る舞いは一致しており、たしかに分極 $\mathbf{P}$ の揺らぎに由来したエレクトロマグノンであることを示している。

一方、図 2 (c,d) でモード II とラベルされているのは反強磁性共鳴と呼ばれる通常の磁気共鳴で、光の磁場成分に対する応答を示す。またモード III は交換歪と呼ばれる機構に由来したエレクトロマグノンである。これは交換相互作用により格子が歪むことで分極が発生する機構を指し (図 1 (b) 参照)、エレクトロマグノンでは結晶構造と磁気構造の両者が発現に寄与している。

4. エレクトロマグノンの方向 2 色性

エレクトロマグノンは単に電場で駆動できるマグノンであるだけでなく、電場・磁場の両者に活性になることで新奇な応答を示す。これは電気磁気光学効果や方向 2 色性と呼ばれ、物質中を対向して進む光が異なる光学応答を示す現象である。極端な場合には片側から入射した光のみを吸収し、逆側から入射した光は完全に透過する。これは定性的には簡単に理解することができる。例えば図 3 (a) のように分極 $\mathbf{P}$ と磁化 $\mathbf{M}$ が直角に結合していると仮定する。光の電磁場は $\mathbf{E}^\omega \times \mathbf{H}^\omega / k^\omega$ の関係を満たして進むため、左から入射した光の電場と磁場が $\mathbf{P}$ と $\mathbf{M}$ を揺らす向きは逆になり、光による振動は抑制される。一方右側から入射した光は $\mathbf{P}$ と $\mathbf{M}$ を同じ方向に揺らすため、振動が増強され光吸収が大きくなる。分極 $\mathbf{P}$ 、もしくは磁化 $\mathbf{M}$ のどちらかを反転させると、光をよく吸収する方向が反転する。この関係は図 3 (b) のようになり、 $\mathbf{P}$ と $\mathbf{M}$ の外積 ($\mathbf{P} \times \mathbf{M}$) の符号により異なる光学応答に分類できる。この直交した $\mathbf{P}$ と $\mathbf{M}$ の関係は、サイクロイド型の磁性体を使うことで簡単に作ることができる。図 3 (a) のように、スピン面に垂直に磁場をかけてやると円錐型の磁気構造となり、スピン

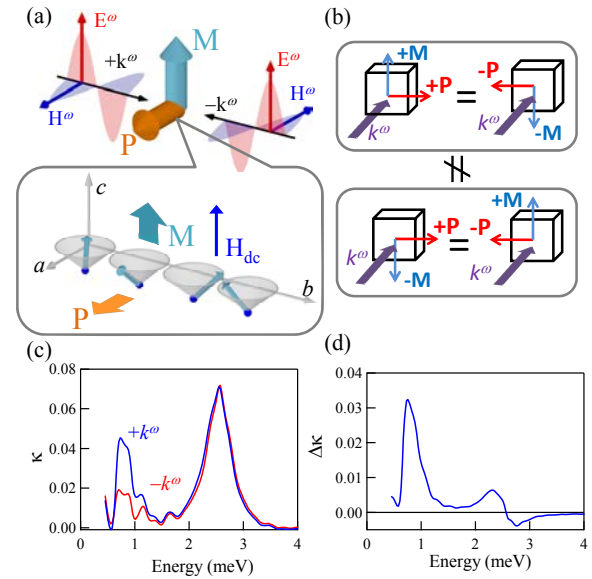


図 3. (a) 方向 2 色性の概念図と、対応するスピン構造 (b) 分極 $\mathbf{P}$ と磁化 $\mathbf{M}$ の符号による方向 2 色性の符号の分類 (c) エレクトロマグノンの方向 2 色性を示すスペクトル (d) (c) のスペクトルの差分から得られた方向 2 色性のスペクトル

カレント機構による分極 $\mathbf{P}$ と磁化 $\mathbf{M}$ が直交した配置をとる。

図 3 (a) の配置でエレクトロマグノンの吸収を測定したのが (c) である。図 2 でモード I とラベルしたスピンカレント機構によるエレクトロマグノンの吸収が大きく変化していることがわかる。エレクトロマグノンの共鳴 (1 meV 付近) ではピーク強度が 3 倍近く変化しており、非常に大きい方向 2 色性が存在していることがわかる。(なお、ここで $+k^\omega$ と $-k^\omega$ は光の進行方向を表しているが、実際の測定では $\mathbf{P}$ または $\mathbf{M}$ を反転させることで、光の進行方向の反転と等価なスペクトルを測定している。) 両者のスペクトルの差をとったものが (d) で、これは方向 2 色性のスペクトルに相当する。エレクトロマグノンによるピーク (1 meV) の他に、2.5 meV 付近にも構造が現れているが、これは通常は磁場のみに活性な反強磁性共鳴が、エレクトロマグノンと結合することにより方向 2 色性を示していると考えている。

以上の結果は、サイクロイド型磁性体では分極の揺らぎに対応するエレクトロマグノンが存在し、

更にその共鳴において巨大な方向 2 色性が存在することを示している。

5. 方向 2 色性の巨大化

ここで観測されたエレクトロマグノンの方向 2 色性はこれまで報告されているものに比べても非常に大きいものであるが、エレクトロマグノンによる光制御、またテラヘルツによる磁性の制御等、新しい展開を考えると更に巨大な応答が望まれる。そこで、この方向 2 色性の巨大化を目指した研究を行った[8]。

ここで注目しているのは、ペロブスカイト型マンガン酸化物のサイクロイド磁性相では 2 種類のエレクトロマグノンが共存しているという点である。図 2 (c) のモード I は巨大な方向 2 色性が存在するエレクトロマグノンであり、モード III は方向 2 色性を示さないが交換歪を介した巨大な電場応答が可能である。この両者の特徴を活かし、巨大で方向 2 色性を示すエレクトロマグノンの実現を試みた。サイクロイド面が ab 面内にある時には二つのエレクトロマグノンは異なる偏光を示す。一方、サイクロイド面が図 4 (a) のように bc 面となった場合は分極 P の揺らぎであるスピнкаレント機構に由来したエレクトロマグノン(モード I)は a 軸方向に偏光する。交換歪に由来したエレクトロマグノン(モード III)は常に a 軸方向に偏光しており、両者が同じ偏光を有することからモード間のカップリングが可能となる。

bc 面内にサイクロイド磁気構造を持つ $Tb_{0.5}Gd_{0.5}MnO_3$ という組成のマンガン酸化物を用いて図 4 (a) の配置で測定を行った結果を示す。吸収を表すスペクトル図 4 (b) を見ると 1 meV に巨大なピークがあり、大きな方向 2 色性が観測されている。このモードはスピнкаレント機構に由来したエレクトロマグノンである。以前の配置(図 3)ではピークの大きさは消衰係数 κ で 0.04 であったので、ここで観測された $\kappa=2$ という値は 50 倍という極めて高い増強効果を示している。

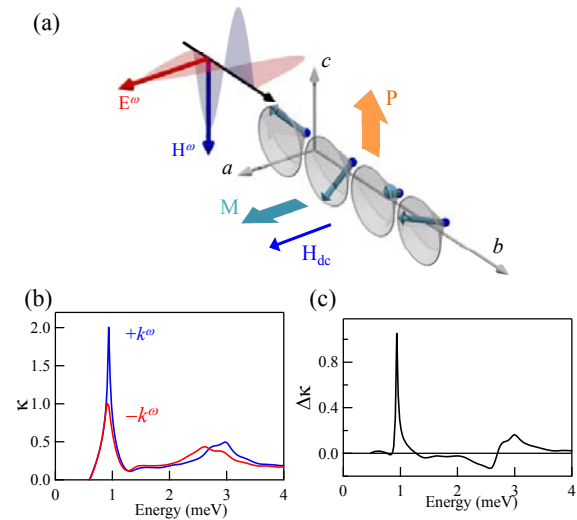


図 4. (a) bc 面サイクロイド型磁気構造における方向 2 色性検出の配置図 (b)エレクトロマグノンの方向 2 色性を示すスペクトル (c)(b)のスペクトルの差分から得られた方向 2 色性のスペクトル

また方向 2 色性を示す差分スペクトル(図 4 (c))を見るとスピнкаレント機構によるエレクトロマグノンの共鳴で $\Delta\kappa \sim 1$ という極めて巨大な値が観測された。これは ab 面サイクロイドの場合(図 3 (d))と比べると 30 倍を超える非常に巨大な値である。これは、これまでに報告されている最大の方向 2 色性の値と比べても、 1 桁以上大きい。

このスペクトルは同時に 3 meV 付近にある交換歪に由来したエレクトロマグノンにおける方向 2 色性の存在も示している。図 4 (c) のスペクトルを見ると 3 meV 付近では複雑な形状をしているものの、非常に大きな方向 2 色性が観測されている。本来この交換歪によるエレクトロマグノンは方向 2 色性を示さないが、低エネルギーのスピнкаレント機構に由来したエレクトロマグノンと結合することで方向 2 色性に対する活性が得られたと考えられる。

このように、振動子強度と呼ばれる光学応答の大きさがスピнкаレント機構に由来したエレクトロマグノンに移動する一方、方向 2 色性の性質が高エネルギー側の交換歪に由来したエレクトロマグノンに移動することで巨大な方向 2 色性が実現した。

6. らせん磁性体の磁気カイラル効果

方向2色性を実現するためには、分極 $\mathbf{P}$ と磁化 $\mathbf{M}$ を共存させる以外の方法も存在する。例えば、物質にキラリティと磁化が共存している時には、磁化に平行に進む光に対して方向2色性が現れる。これは特に磁気カイラル効果と呼ばれている。キラリティは右手と左手のように鏡像によって結びつく性質を指し、例えばらせん型の構造は右巻きと左巻きに分けられる代表的なキラリティを有する系である。磁気カイラル効果では方向2色性の符号は磁化 $\mathbf{M}$ の符号とキラリティの符号(右手系か左手系か)によって決まる。

図1(c)にはサイクロイド型とプロパースクリュー型の2種類のらせん磁気構造を示しているが、このうちプロパースクリュー型は電子的なキラリティを有している。(ここではスピнкаイリティと呼ばれる量と区別するために電子的という表現を用いている。) 図5(a)にあるように、右巻きと左巻きのスクリューはキラリティによって区別することが可能である。磁気カイラル効果を実現するためには、巨視的な磁化 $\mathbf{M}$ が必要であるので、外部から磁場を印加する必要がある。例えば、らせん軸の方向に磁場を印加すると図5(a)のように円錐型のスクリュー構造となり磁化が生じる。(注：この時、スピнкаレント機構による分極 $\mathbf{P}$ はゼロである。)

この時のエレクトロマグノンによる方向2色性もやはりスピнкаレント機構から理解することができる。図5(b)のように、磁化 $\mathbf{M}$ に平行に光が入射すると光の磁場成分は円錐型のスクリューを傾ける。この傾いたスクリューの射影を見るとサイクロイド型の成分が現れるため、振動分極 $\Delta\mathbf{P}$ が $\Delta\mathbf{M}$ に直交して現れる。スクリューの右巻きと左巻きの入れ替えによって、振動分極の符号が反転することもスピнкаレント機構から導くことができる。このスクリュー型の磁性体のようにスピнкаレントモデルによる強誘電分極 $\mathbf{P}$ が巨視的に存在しなくても方向2色性を起こすことは可能である。

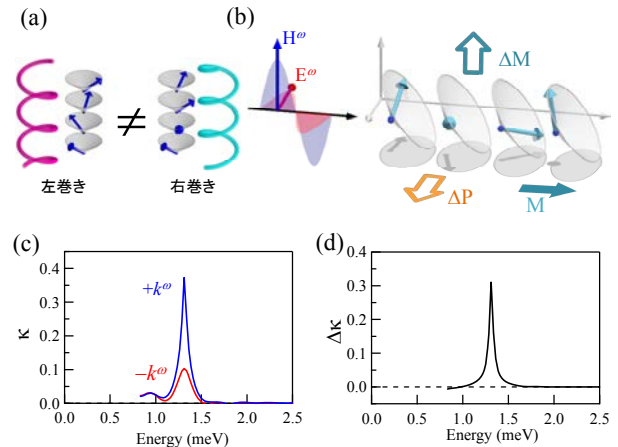


図5. (a)左巻き、右巻きの円錐型らせん磁気構造 (b)光の磁場成分 H^ω によって傾いた円錐型らせん磁気構造とそれによって誘起される動的な分極 $\Delta\mathbf{P}$ (c)エレクトロマグノンの方向2色性を示すスペクトル (d) (c)のスペクトルの差分から得られた方向2色性のスペクトル

実際にスクリュー型の磁気構造を示す物質で方向2色性を観測した例を示す[9]。ここでは CuFeO_2 という組成を持つデラフォサイト型の化合物に少量の Ga をドーピングした試料を用いた。この Ga のドーピングによりスクリュー型の磁気構造が安定化する。左巻き、もしくは右巻きのスクリュー型の磁気構造を用意し、図5(b)のようにスクリューの軸方向に光を入射することで測定を行った。その結果、図5(c)にあるようにスクリュー型のスピンのキラリティの反転、もしくは磁化 $\mathbf{M}$ の反転により巨大な方向2色性が観測された。1.3 meVにある共鳴の強度の変化は4倍に達しており、非常に高い効率で方向2色性の実現していることがわかる。方向2色性を表す $\Delta\chi_k$ のスペクトルの見ると、エレクトロマグノンの共鳴エネルギーである 1.3 meV に鋭いピークを持ち、その大きさは $\Delta\chi_k \sim 0.3$ と非常に大きな値を示している。

以上の結果から、スクリュー型の磁気構造を持つらせん磁性体がエレクトロマグノンの共鳴において巨大な磁気カイラル効果を示すことが明らかになった。これはらせん磁性体の持つ一般的な光学応答の性質であり、様々な物質に適用することが可能である。

7. おわりに

本研究ノートでは、我々が近年取り組んでいるマルチフェロイックスの持つ新しい光応答である電気磁気光学効果について解説した。スピンカレント機構によってらせん磁性体が強誘電体となるという新しいマルチフェロイックスの発見は近年の物性物理の大きな成果であるが、それにとどまらずマグノンというスピンの秩序の揺らぎを用いることで新奇な光応答が可能となることが明らかになった。電気磁気光学効果が初めて報告されたのは20年近く前であるが、マルチフェロイックスへの適用以前は最大でも 10^{-3} 程度の光学応答の変化という基礎研究の域を出ない現象であった。しかし、エレクトロマグノンの共鳴を用いることで、対象となる物質が格段に広がっただけではなく、方向2色性による高効率な光学応答の制御が可能な段階に近づいている。

方向2色性は光のアイソレーターの動作そのものである。近年大きな注目を集めているテラヘルツ帯で動作するアイソレーターなどの光学素子への展開が期待できる。また、エレクトロマグノンは通常の磁気共鳴と比較しても非常に共鳴の強度が大きい。これを利用することで、エレクトロマグノンと方向2色性を介した超高速の磁化・分極の制御や、更にはスピントロニクスへの応用も期待できる。

最後に、本研究では低温センターより供給された寒剤を用いて実験を行っており、この場を借りて深くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott, *Nature (London)* **442**, 759 (2006).

- [3] Y. Tokura and S. Seki, *Adv. Mater.* **22**, 1554 (2010).
- [4] H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [5] H. Katsura, A. V. Balatsky and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 027203 (2007).
- [6] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov and A. Loidl, *Nature Phys.* **2**, 97 (2006).
- [7] Y. Takahashi, R. Shimano, Y. Kaneko, H. Murakawa and Y. Tokura, *Nature Phys.* **8**, 121 (2012).
- [8] Y. Takahashi, Y. Yamasaki and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 037204 (2013).
- [9] S. Kibayashi, Y. Takahashi, S. Seki and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **5**, 4583 (2014).

著者紹介



氏名：高橋 陽太郎

専門分野：光物性、レーザー分光

東京大学工学系研究科 特任准教授

理化学研究所創発物性科学研究センター

ユニットリーダー



氏名：十倉 好紀

専門分野：物性物理学、応用物理学

東京大学工学系研究科 教授

理化学研究所創発物性科学研究センター

センター長

空間反転対称性が破れた強磁性体における非相反マグノン伝搬

総合文化研究科広域科学専攻関連基礎科学系

井口雄介、小野瀬佳文

物質中の相対論効果に由来するスピン軌道相互作用は、物質界面や極性がある場合のように空間反転対称性が破れているときには、電子のエネルギーバンド構造にスピン分裂を起こすラッシュバ効果やドレッセルハウス効果とよばれる働きをする。同様なバンド構造変化は、実は電子以外の量子でも起こる。ここでは、空間反転対称性が破れた磁性体中のスピン波の量子であるマグノンが非対称になることにより、進む向きで正負でマグノンの伝搬が異なる非相反なマグノン伝搬が起こることを紹介する。

1. はじめに

磁性体中の交換相互作用は通常、 $-JS_i \cdot S_j$ のようにスピンモーメントの内積の形で書かれ、 J の正負により強磁性か反強磁性かが決定されるが、スピン軌道相互作用を介したより高次の項には $H_{DM} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ のようなスピン磁気モーメントの外積で書かれるジャロシンスキー守谷相互作用が存在する[1,2]。この相互作用は、局所的な対称性に強く依存しており、 i サイトと j サイトの中心に反転対称性がある場合には $\mathbf{D}=0$ となり、反転対称性が破れている場合の $\mathbf{D}$ ベクトルの方向は、守谷ルールと呼ばれる対称性のルールで決定される[2]。このジャロシンスキー守谷相互作用はスピンを傾かせ、スキルミオン格子のようなトポロジカルな磁気構造を発生させる場合もある[3,4]。スピンの動的な性質は、ジャロシンスキー守谷相互作用の影響をより大きく受ける。スピンの歳差運動の量子波(マグノン)がジャロシンスキー守谷相互作用によって位相を獲得する。マグノンが一定のループに沿って有限の位相を獲得する場合には、その位相は電子というアハラノフ・ボーム位相とみなすことができるため実効磁場として働き、ホール効果を起こす。このようなマグノン

のホール効果は、熱輸送の方法により著者らによって最近観測されている[5]。一方で、空間反転対称性が破れた強磁性体では、一様なジャロシンスキー守谷相互作用が存在するため、ジャロシンスキー守谷相互作用で定められたある方向に関しては、マグノンの伝搬距離に比例した位相が生じるため非対称なマグノン分散が運動量空間に現れる[6-9]。ここでは、空間反転対称性が破れた LiFe_5O_8 における非対称なマグノン分散に由来する(波数 $+k$ と $-k$ で伝搬が異なる)非相反なマグノン伝搬を、マイクロ波を用いて観測した結果を紹介する[10]。

2. LiFe_5O_8 の構造と磁性

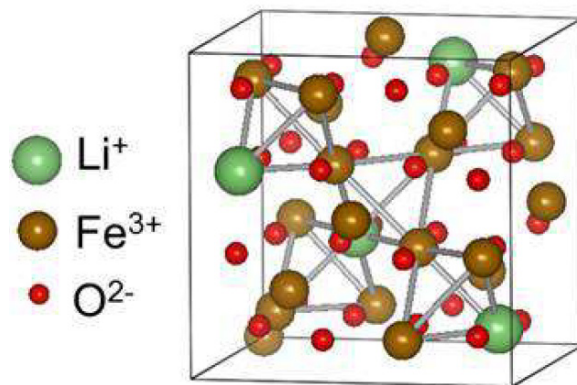


図1 LiFe_5O_8 の結晶構造

LiFe_5O_8 は図 1 のようなスピネル型の結晶構造をしている[11]。この物質はマグネタイト Fe_3O_4 のうち、スピネル構造 B サイトにおける Fe^{3+} イオンの 1/4 を Li^+ イオンで置換したものであり、Li の秩序化により鏡映対称が破れていわゆるキラルな結晶構造となっている(空間群 $P4_132$)。Fe イオンがもつ磁気モーメントは 900 K 付近の高温で強磁性(正確にはフェリ磁性)に整列する。この系における実効的なハミルトニアンは連続体近似を用いると[7]、

$$H = \int d\mathbf{r} \left[\frac{J}{2} (\nabla \mathbf{S})^2 + D \mathbf{S} \cdot (\nabla \times \mathbf{S}) \right] + H_A + H_D + H_Z$$

のようになる。ここで J 、 D 、 $\mathbf{S}$ は、強磁性相互作用、(一様な)ジャロシンスキー守谷相互作用、位置に依存したスピン角運動量であり、 H_A 、 H_D 、 H_Z は、磁気異方性相互作用、磁気双極子相互作用、ゼーマンエネルギーを表している。もし、磁気異方性相互作用がジャロシンスキー守谷相互作用に比べて十分小さい場合には、 MnSi などで観測されるように長周期のヘリカル磁気構造が生じるが[12]、この系ではおそらくジャロシンスキー守谷相互作用が磁気異方性エネルギーよりも小さいためにヘリカル磁気構造は観測されていない。一方で、磁気異方性もそれほど大きくはなく、どの結晶軸方向に磁場をかけても 0.2 T 程度の小さな磁場で飽和する。このような比較的弱いジャロシンスキー守谷相互作用の影響も、マグノン励起に顕著に反映される。

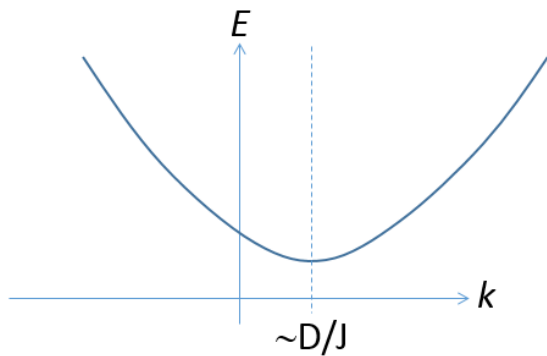


図 2 LiFe_5O_8 におけるマグノンバンド

図 2 には、この系で期待されるマグノン分散を示す。ここでは簡単のために磁気双極子相互作用の影響は無視している。片岡によって理論的に示されたように[7]、マグノン分散は、放物線的であるが、極小値が Γ 点から D/J 程度磁化の方向にシフトし運動量空間で非対称になる。このような場合には、 $+k$ と $-k$ でマグノンモードが縮退せずに非相反な伝搬が起こることが期待される。

3. 実験配置

LiFe_5O_8 における非相反なマグノン伝搬を観測するために、図 3 のような Au 200nm/Ti 50nm の薄膜で作成したコプラナー回路でマイクロ波応答を観測した。蛇行型アンテナには、電流が 20 回蛇行した線路にマイクロ波電流が流れている。その伝導路の幅と伝導路間隔はともに $5 \mu\text{m}$ になっている。これによって $20 \mu\text{m}$ 周期の空間的に変動した交流磁場が誘起される。これにより比較的大きな波数におけるマグノンの励起・検出が可

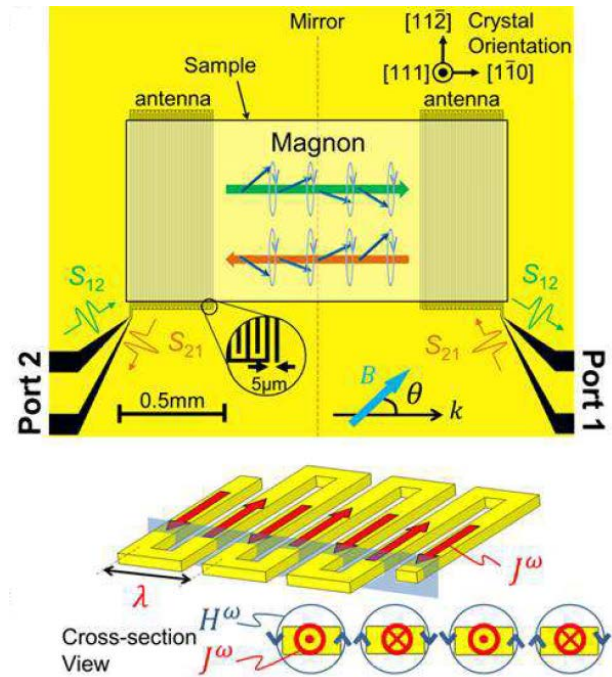


図 3 上段: 測定に用いたマイクロ波コプラナー回路。二つの蛇行型アンテナの上にサンプルがのっている。下段: 蛇行型アンテナに流れる交流電流 $J\omega$ による空間変調した磁場 $H\omega$ 。

能になる。二つのアンテナの上に $2 \times 0.9 \times 0.6 \text{ mm}^3$ 大きさの直方体のサンプルを置いた。サンプルにはフラックス法によって作製した LiFe_5O_8 とクリスタルシステム社より購入した比較対象の空間反転対称な $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を用いた。両方のサンプルともに、最も広い面が(111)面で最も長い軸が[1-10]とした。

4. 実験結果

図 4 (a)–(d)に、マグノン伝搬によるアンテナ間のマイクロ波透過強度 ΔS_{12} 、 ΔS_{21} を示す。 ΔS_{21} 、 ΔS_{12} は、アンテナ 1 から 2 の透過強度 S_{21} 、アンテナ 2 から 1 の透過強度 S_{12} からマグノンに関係ない透過強度を差し引いたものである。

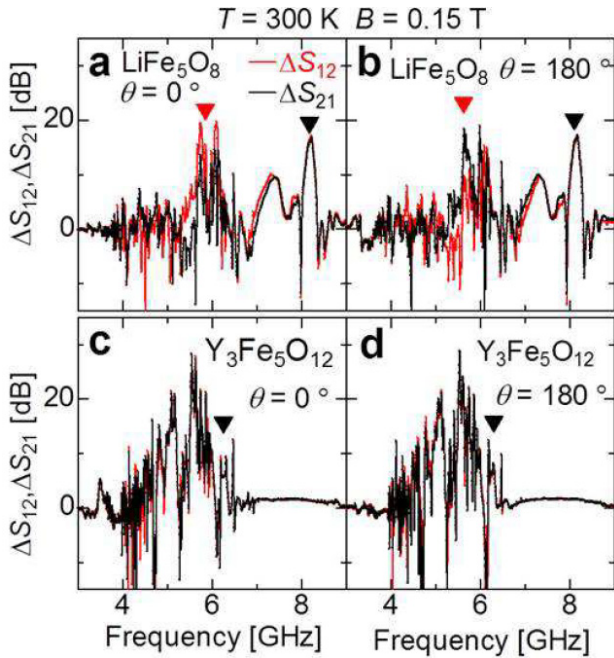


図 4 マグノン伝搬によるマイクロ波透過強度。

図 4(a),(b)は LiFe_5O_8 のサンプルを置いた回路で測ったもので、図 4(c),(d)は $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を置いた回路で測ったデータである。(a),(b)は図 3 に示した磁場角度 θ が 0° で、(c),(d)は $\theta=180^\circ$ のデータである。 LiFe_5O_8 は、5 GHz から 6 GHz 付近で ΔS_{12} と ΔS_{21} が異なる非相反な応答を示しており、磁場を反転すると非相反性も反転している。一方で、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のデータは ΔS_{12} と ΔS_{21} が全領域でほぼ一致している。図 5 (a),(b)は、両方のサンプ

ルにおける S_{12} と S_{21} の差、つまり非相反性の大きさをプロットした。 LiFe_5O_8 の場合には 5.5 GHz 付近で大きな非相反性を示している。一方で、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の場合は、どの周波数領域でも非相反性が小さくマグノン伝搬に相反性があることが分かる。図 3 中の点線で示したようにこの実験配置は鏡映対称性があり、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の場合にはその対称性により $S_{12}=S_{21}$ が保障されている。 LiFe_5O_8 の場合、鏡映対称性はサンプルによって破れており、これにより、非相反なマイクロ波応答が発現している。つまり、実験配置の非相反性を使ってサンプルの鏡映対称性の破れを敏感に測定出来ている。

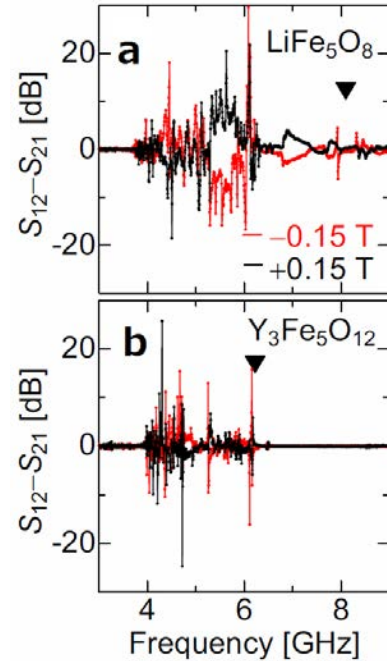


図 5 LiFe_5O_8 と $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ における非相反性

非相反性の起源を詳しく調べるために非相反性 $S_{12}-S_{21}$ の積分強度 ΔI_{12} の角度依存性を図 6 に示す。積分範囲は、 LiFe_5O_8 は $5 \text{ GHz} \leq f \leq 6 \text{ GHz}$ で、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ は $4.3 \text{ GHz} \leq f \leq 5.3 \text{ GHz}$ である。 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の ΔI_{12} は、 $\theta=0^\circ$ のときほぼゼロで θ に比例して増えていく。このような振る舞いは、デーモンエシュバツハモードによる非相反性で説明される。デーモンエシュバツハモードは、強磁性体表面を磁気双極子相互作用によって伝搬する表面静磁波モードで磁化と垂直に伝搬する非相反

モードである。一方でジャロシンスキー守谷相互作用による非相反性は、 $\theta=0$ で最大を示しそこから θ を増加もしくは減少すると、減っていく。 LiFe_5O_8 の非相反性の角度依存性は、ジャロシンスキー守谷相互作用によるものとデーモンエシュバツハによるものの重ね合わせで説明できるように見える。したがって、 $\theta=0$ の大きな非相反性はジャロシンスキー守谷相互作用によるものと理解できる。

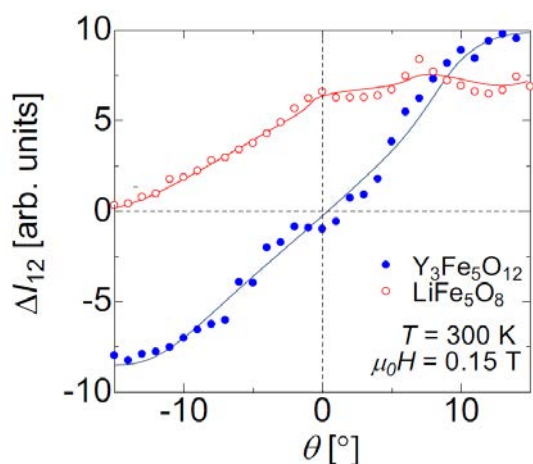


図 6 : LiFe_5O_8 と $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ における非相反性の積分強度

5. 謝辞

この研究は、上野和紀、上村宗一郎両氏との共同研究によっている。この研究で用いた磁場は超伝導マグネットによって発生させており、駒場低温センターが供給した液体ヘリウムを用いている。

参考文献

- [1] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [2] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [3] S. Muhlbauer *et al.*, Science **323**, 915 (2009).
- [4] X.Z. Yu *et al.*, Nature **465**, 901 (2010).
- [5] Y. Onose *et al.*, Science **329**, 297 (2010).

- [6] R.L. Melcher, Phys. Rev. Lett. **30**, 125 (1973).
- [7] M. Kataoka, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 3635 (1987).
- [8] K. Zakeri *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 137203 (2010).
- [9] K. Diet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 047201 (2015).
- [10] Y. Iguchi, S. Uemura, K. Ueno, and Y. Onose Preprint (arXiv:1505.01942).
- [11] V.J. Folen, Landolt-Bornstein-Group III condensed matter **4b**, 325
- [12] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, Solid State Commun. **19**, 525 (1976).

著者紹介



氏名： 井口雄介

専門分野： 物性物理学

東京大学総合文化研究科 大学院生



氏名： 小野瀬佳文

専門分野： 物性物理学

東京大学総合文化研究科 准教授

原子スケール金属ナノギャップ電極の作製と 単一分子を介した量子伝導

生産技術研究所 光電子融合研究センター
ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構
平川一彦、吉田健治

近年、原子スケールのギャップを有する金属電極を作製することが可能になってきた。作製できるギャップの大きさは1 nm 以下であり、このナノギャップ電極に単一分子をトラップしてトランジスタを作製することも可能である。さらに、このナノギャップ電極は電磁波を分子スケールまで集光するアンテナとしても機能し、ナノ領域の物性を解明する新しい可能性をもたらしつつある。

1. はじめに

ヒューズや電球のフィラメントが切れるように、金属線に過大な電流を流すと、金属線はやがて断線してしまうことが知られている。これは通電によって金属中の格子原子が平衡位置を保てなくなり原子が流動（マイグレーション）を起こし、やがて結晶構造自体が破壊されうること示している。このような通電による原子の流動はエレクトロマイグレーションと呼ばれている¹⁻⁴。エレクトロマイグレーションは、様々な金属配線の故障の原因であり、エレクトロニクスにおいては抑制すべき現象であると考えられてきた⁵。

しかし近年、エレクトロマイグレーションを積極的に利用し、単一分子を捕獲できるような原子スケールのギャップを有する電極対を作製する新しい手法が注目を集めている⁶⁻¹⁰。単一分子を活性領域に用いてデバイスを実現しようという考え方は分子エレクトロニクスと呼ばれ、エレクトロニクスの黎明期から提案がなされてきた^{11,12}。容易に想像できるように、分子接合の作製は非常に困難である。フラーレンやベンゼンといった分子の寸法は一般に非常に小さく、金属電極を接触させて接合を作製しようとすれば、1 nm 程度の間隔まで接近したナノギャップ電極が必要となる。

1999 年から 2000 年にかけて、当時カリフォル

ニア大学にいた Park, McEuen らは、エレクトロマイグレーションを応用してナノギャップ電極を作製する手法を提案し、分子エレクトロニクスの分野に大きなブレークスルーをもたらした^{6,7}。しかし、この手法によるナノギャップ電極の作製歩留まりは、当時数%程度であった。

本稿では、エレクトロマイグレーションの機構を解明し、精密に制御すれば、原子を1 個ずつマイグレーションさせることができるようになることを示す。さらに、作製できるギャップの大きさは1 nm 以下であり、このナノギャップ電極を用いて、単一分子を活性層とするトランジスタを作製することが可能となる。さらに、このナノギャップ電極は電磁波を分子スケールまで集光するアンテナとしても機能し、ナノ量子系の電子状態やダイナミクスを解明する新しい可能性をもたらしつつあることを示す。

2. エレクトロマイグレーションに関する従来の物理描像

エレクトロマイグレーションの主要な機構は、通電に伴う Joule 熱の発生と電子風効果と呼ばれる2 つの効果による原子移動であると考えられてきた¹⁻⁵。Joule 熱が発生すると格子の温度が上昇

し、原子移動が促進される。一方、電子風効果は、金属原子が高い電流密度に曝されている状態で、伝導電子が結晶格子と何度も衝突し、やがて原子が格子の平衡位置に戻れなくなる効果であり、電流密度 j によって特徴づけられる。一般的にはエレクトロマイグレーションの生じる臨界電流密度 j_c は、銅や金などの良導体で数 MA/cm^2 の値が報告されている¹⁻⁵⁾。

金属配線が断線するまでの平均寿命 τ を、絶対温度 T および電流密度 j に対する依存性として測定すると、Black の経験式と呼ばれる熱活性化型の経験式が得られることが知られている²⁾；

$$\tau \propto \frac{\exp(E_a/k_B T)}{j^n} \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。分母の指数 n は経験的に 2 に近い値を取る。また E_a は活性化エネルギーであり、金属配線の種類によって様々な値を取る。寿命の活性化エネルギーが大きいほどエレクトロマイグレーションに耐性のある配線であると言われる。

一般にこのような議論では、電子が金属線を伝導するとき、何度も散乱を経験する拡散的伝導領域にあることが仮定されており、この散乱の効果で Joule 熱や電子風効果が発生する。

しかし、単一分子デバイスのような原子スケールの極微細金属ナノ接合では、金属ナノ接合の寸法が電子の平均自由行程よりも短い、いわゆるバリスティック伝導領域に入ると考えられる。このような散乱のない原子スケールの金属ナノ接合においては、全く別の機構が関与しているのではないかというのが、我々の問題意識である。

3. フィードバック通電断線によるナノギャップ形成

実験には、2層レジストを用いた電子線リソグラフィと傾斜蒸着法によって作製した金属ナノ接

合試料を用いた。図 1 に試料の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。図 1 (a) は断線させる前の金ナノ接合であり、このようなナノ接合に通電するとエレクトロマイグレーションが起こり、やがて接合が断線して、図 1 (b) のようなナノギャップが得られる。ただし、何の制御も加えずにただ印加電圧を増大させると、しばしば爆発的な接合の破壊を生じ、原子スケールのギャップは得られない。印加電圧を徐々に増加させながら金属接合の伝導度をモニターし、エレクトロマイグレーションを制御する必要がある^{8,13)}。

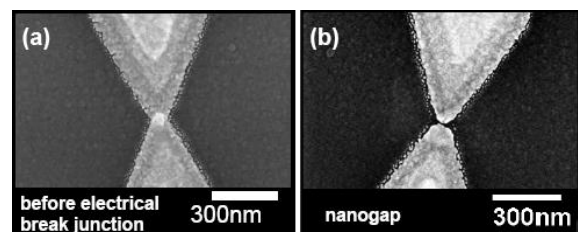


図 1 (a)通電断線前の金属ナノ接合の SEM 像、(b)通電断線法で作製したナノギャップ電極。

図 2 (a) に用いた実験系を示す。実験では、系の伝導度をモニターしつつ、印加電圧 V を少しずつ増大させ、断線の予兆を示す伝導度の急激な減少が認められたら、印加電圧をできるだけ素早く減少させ、爆発的な断線を防ぐというフィードバック制御を行う¹³⁾。

この制御断線過程において、接合からエレクトロマイグレーションによって原子が流出し始めると、接合抵抗 R_j が増大する。この接合抵抗によって回路中に新たに発生する電圧降下がナノ領域の接合部分に発生する接合電圧 V_j であり、 $V_j = R_j I$ の関係が成り立つ。図 2 (b),(c) は接合伝導度 $G_j (=1/R_j)$ と接合電圧 V_j の時間発展を示したものである。伝導度の値は、量子化伝導度 $G_0 \equiv 2e^2/h$ を単位にしている (e は電荷素量、 h はプランク定数)。金接合の場合、原子ひとつで架橋された接合の伝導度が量子化伝導度に等しいことが知られており、図 2 (b),(c) の縦軸の数値は、接合の狭窄部分の断面にある原子数にほぼ等しい。

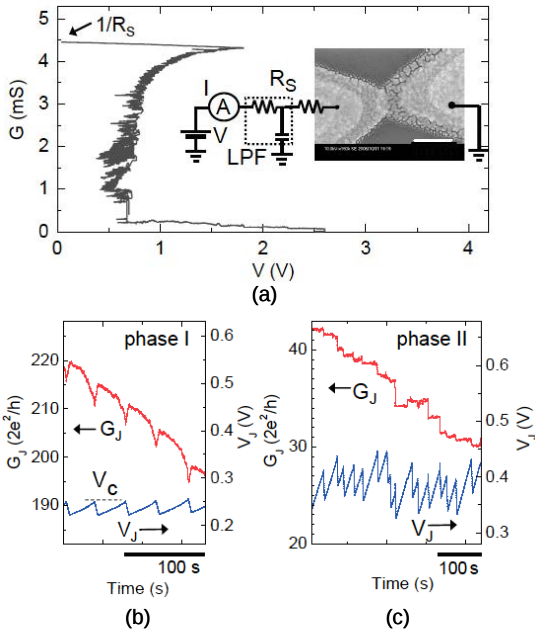


図2 (a) 通電断線時に系に印加した電圧 V と系のコンダクタンス G の全体のトレース。挿入図は測定系の回路図。(b),(c) 接合部のコンダクタンス G_J と接合電圧 V_J 時間変化の様子。(b) $G_J \sim 200 G_0$ (phase I) の付近、(c) $G_J \sim 40 G_0$ (phase II; ballistic regime) の付近 (参考文献 13 より)

図2 (b) は金接合の狭窄部分が 200 原子程度の比較的伝導度の大きな領域、図2 (c) は 40 原子程度の伝導度の小さな領域について示している¹³⁾。接合電圧 V_J はフィードバック制御を反映して、鋸波状の時間発展をする。それに応じて、接合伝導度 G_J も徐々に小さくなり、爆発的な断線を防ぐことができる。

また図2を見ると、接合伝導度 G_J が減少するときの接合電圧 V_J の値が、ほぼ一定値を取っていることがわかる。そこで、接合電圧 V_J の極大値をエレクトロマイグレーションの臨界電圧 V_c と呼ぶことにしよう。

図3は、室温と 4.2 K に冷却した場合について臨界電圧 V_c の接合抵抗 R_J に対する依存性を示したものである。 R_J は量子化抵抗 $R_0 \equiv h/2e^2$ を単位にプロットしてある。これを見ると、エレクトロマイグレーションには少なくとも 2 つのフェーズが存在することがわかる。図3において、 $R_J \lesssim 0.02 R_0$ のような接合が比較的太い領域では

(接合の原子数にして 50 原子程度まで)、 V_c^2/R_J が一定値になるように V_c が増加することがわかる。 V_c^2/R_J は電力の次元を持ち、接合での消費電力がある臨界値 $P_c (= V_c^2/R_J)$ に達した時、エレクトロマイグレーションが進行することを示している。このことは、金属線のエレクトロマイグレーションが、接合における Joule 発熱に伴う温度上昇によるものであるという従来の描像と整合する^{1-5,8,9)}。しかし図3の $R_J \gtrsim 0.02 R_0$ の領域のように、金属ナノ接合の断面にある原子数が 50 以下の極微領域に入ると、 V_c は消費電力一定の法則に従わなくなり、 R_J が増大してもそれほど変化しなくなる。

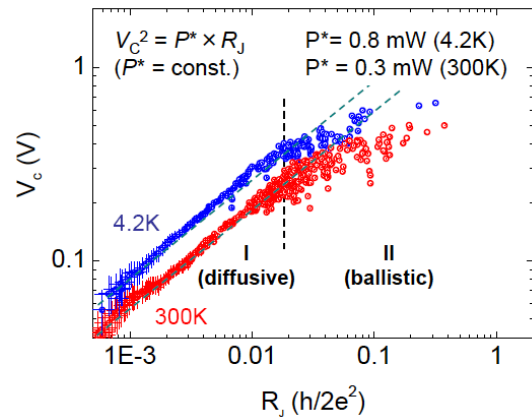


図3 エレクトロマイグレーションの臨界電圧 V_c を接合抵抗 R_J の関数としてプロットしたもの。測定温度：(青) 4.2 K、(赤) 300 K

4. 原子スケール金属接合におけるエレクトロマイグレーションの素過程

図4は、バリスティック領域における単一原子マイグレーションの頻度を、臨界電圧を階級としてヒストグラムに表したものである。これより、バリスティック伝導領域にある金のナノ接合においては、接合電位差が 0.4 V に達した時に原子のマイグレーションが最も頻繁に生じることがわかる。この臨界電圧 0.4 V の背景にある物理は何であろうか。

エレクトロマイグレーションにおいては、原子は金属表面の、あるサイトから別のサイトに移動する。その時、ある大きさのエネルギー障壁 (表

面拡散ポテンシャルと呼ばれる)を越えなければならない。この表面拡散ポテンシャル (E_d) の値は、走査トンネル顕微鏡などにより様々な金属表面に対して調べられており、金表面の場合は約 0.4 eV である¹⁴⁾。図 4 で得られたヒストグラムのピーク (0.4 eV) が、表面拡散ポテンシャルにほぼ等しいということは、図 4 の挿入図に示すように、1 個の伝導電子がそのすべてのエネルギーを 1 個の原子に渡すことで、単一原子の表面拡散を励起していることを示している¹³⁾。

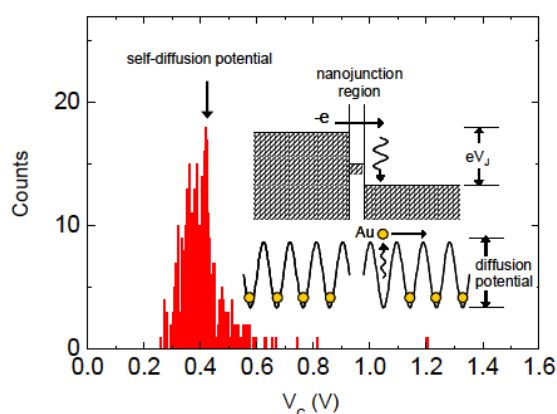


図 4 $G_d < 45 G_0$ の領域の臨界電圧 V_c のヒストグラム。挿入図は、 E_d 以上の運動エネルギーを持った 1 個の電子が 1 個の金原子の拡散を励起する模式図。

単一電子が単一原子のマイグレーションを励起するという素過程は、非常に明快である。バリスティック領域においては、電子は散乱を受けずに接合を通過してしまうものの、個々の伝導電子が原子の表面拡散を励起できるだけのエネルギーを放出しうようになれば、たった一回の電子の衝突でも原子のマイグレーションを引き起こすことができるのである。またこのような素過程は、バリスティック伝導領域のエレクトロマイグレーションにおいて、接合部で Joule 熱に起因する温度上昇がほとんど見られないという実験結果や¹⁰⁾、断熱的な過程では単一原子のマイグレーションがほとんど励起できないことを示す理論予測とも整合している¹⁵⁾。

このような解析を通じて金属ナノ接合のエレク

トロマイグレーションに関して様々な興味深い点が見えてくる。すぐ思い浮かぶことは、ヒストグラムのピークが現れる電圧でバイアスすることによって原子 1 個ずつのマイグレーションを起こすことができ、精密なナノギャップの加工が可能になることである。

5. 通電断線法を用いた単一分子トランジスタの作製

2000 年に Park らはエレクトロマイグレーションを用いてナノギャップ電極を作製し、単一の C_{60} 分子を伝導層とするトランジスタ構造を実現した⁷⁾。この成果は単一分子デバイスの研究に大きなインパクトを与えた。例えば、酸化膜を形成した Si 基板上に、図 1 に示すような極微金属ナノ接合を作製し、さらに分子を塗布し、その後、通電断線させると、ナノギャップ部分に単一の分子が捕獲され、単一分子トランジスタ (SMT) となることがある。さらに基板をゲートとして用いると、単一電子トランジスタ的な伝導特性を得ることができる。

試料は図 1 に示したような微小金属接合である。断線前の金属ナノ接合表面に、溶媒に溶かした分子を塗布し、試料とする。クライオスタットに試料を装着し、約 4.2 K に冷却した後、フィードバック通電断線を行い、単一分子トランジスタを作製する。我々のグループでは、通電断線プロセスは PC を用いてほぼ自動化しており、約 10 分で精密な断線が完了する。また爆発的な断線は完全に抑制され、ナノギャップ電極が作製できる歩留まりは、ほぼ 100% である。

我々は通電断線法を用いて原子スケールの金属ナノギャップ電極を作製し、SMT を作製している。特に、我々が開発したフィードバック通電断線プロトコルを用いて、強磁性金属である Ni を電極に用いた C_{60} SMT の作製に世界で初めて成功した¹⁶⁾。得られた Ni/ C_{60} /Ni SMT に磁場を印加し、電極の磁化の向きによるトンネル磁気抵抗 (TMR)

を測定したところ、強磁性電極のスピンの分極した状態密度から予想される+20%程度の正のTMRではなく、図1に示すように-100%程度の大きな負のTMRが観測された。塚田グループによるNi/C₆₀分子界面付近の第一原理計算から、Ni表面とC₆₀分子が混成することにより、フェルミ面近傍の分子軌道にNi電極の多数スピンと反強磁性的な配置となる状態がC₆₀分子内に形成され(図5(b))、そのためにスピンフィルター効果が発生し、大きな負のTMRが得られることがわかった。このことは、電極と分子のミクロな界面の電子状態がスピン依存伝導の起源になっていることを示しており、今後の分子スピントロニクスに大きな可能性をもたらすものである。

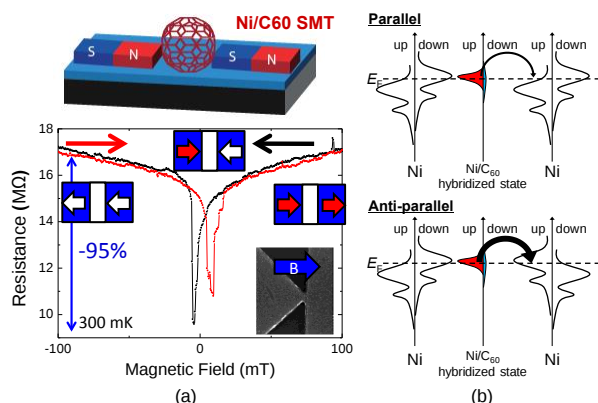


図5 (a) Ni/C₆₀/Ni 単一分子トランジスタのトンネル磁気抵抗、(b)Ni電極およびC₆₀分子内のスピン分解状態密度の模式図

我々は、単一分子トランジスタの作製技術を応用して、機能分子の伝導にも着手している。我々は、Ce原子1個を内包したCe@C₈₂ SMTの作製を行うとともに、比較のためにC₈₄ ケージ分子SMTの作製も行った¹⁷⁾。500 mVまでの比較的大きな電圧を印加し、電流-電圧(I-V)特性を測定したところ、Ce@C₈₂ SMTにおいては100 mV以上の電圧を印加するとI-V特性に大きなヒステリシスが現れるのに対して、C₈₄ SMTにおいては全くヒステリシスが見られなかった。Ce@C₈₂分子内では、Ce原子は中心からシフトした位置に存在することが知られており、電気的なダイポールが形

成されると考えられている。I-V特性に現れた大きなヒステリシスは、このダイポールに起因して、Ce@C₈₂分子が電極間で回転するためであると考えている。

また、図6に示すように、C₈₄ SMTのクーロン安定化ダイアグラムには、クーロン閉塞の境界に平行にケージ分子の内部振動モードの励起(約20 meV)が見られたが、Ce@C₈₂分子では約5 meVの間隔で多数の励起モードが観測された¹⁷⁾。この励起モードの起源は明らかではないが、Ce原子はC₈₂ ケージ内で非調和的に振動していることが理論的に予測されており、観測された振動モードはケージ内でのCe原子の振動を検出したものではないかと考えている。このことは、電流-電圧測定という基本的な測定でも、原子1個の振る舞いを検出できることを示しており、単一原子を利用したエレクトロニクスの基礎を築くものである。

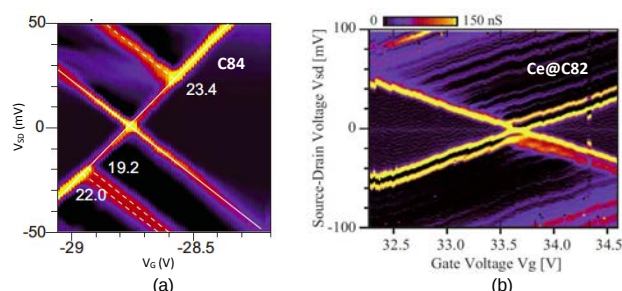


図6 (a)単一C₈₄ ケージ分子トランジスタのクーロン安定化ダイアグラム。19–22 meVに観測される励起準位はケージ分子のbreathing mode。(b)単一Ce@C₈₂ 分子トランジスタのクーロン安定化ダイアグラム。約5 meV間隔の多数の励起準位が観測される。

6. 単一分子とテラヘルツ電磁波の相互作用

単一分子トランジスタにおける特徴的なエネルギーや時間(分子振動周波数、エネルギー準位間隔、トンネル時間など)はテラヘルツ(THz)電磁波の領域にあり、単一分子とTHz電磁波の相互作用は物性解明や伝導制御に非常に重要である。しかし、THz電磁波の波長は100 μm程度あり、回折限界のために、1 nm程度の寸法の単一分子と

は相互作用が極めて小さい。

そこで我々は、単一分子トランジスタにおけるソース・ドレイン電極を THz ボウタイアンテナとして用いることにより（図 7 (a)参照）、2.5 THz の単色 THz 電磁波を単一 C₆₀ 分子に集光し、その伝導の様子調べた（図 7）。図 7 (c)に示すように、THz 電磁波の強度が数十 mW 程度になると、THz 非照射時のコンダクタンスラインの上下 10 mV のところに新しいコンダクタンスラインが観測されるようになる。一般に、量子準位上にある電子が強い単色交流電界にさらされると、その光子を吸収・放射することにより、光子エネルギー $h\nu$ で等間隔な仮想的な準位が形成され（フォトンサイドバンド）、この準位を経由する新しいトンネル経路が形成される（光子支援トンネル効果）。図 7 (c)で観測された新しいコンダクタンスピークは、単一分子を介して THz 電磁波による光子支援トンネル効果が観測されたことを示している¹⁸⁾。

さらに、その光子支援コンダクタンスを解析することにより、分子が感じる THz 電界の大きさを見積もったところ、100 kV/cm 以上の THz 強電界が誘起されていることがわかった。試料に入る前の THz レーザの電界が数 V/cm 程度なので、電界増強は 10⁵ 倍にも上る。この非常に大きな電界増強は、ナノギャップ電極のプラズモン効果によるものであり、今後 1 nm 以下の極微領域の非線形ダイナミクスの研究や分子スケールの電子状態の解明に非常に有効なツールとなるであろう。

7. まとめ

これまで、単一分子伝導は機械的ブレイクジャンクション法や STM などを用いて、詳細な検討がなされてきたが、これらの手法は基本的に 2 端子計測を行うものであり、得られる情報は限られる。電気化学ポテンシャルを制御するための第 3 の電極であるゲートを作製することは非常に本質的である。本稿で述べた原子スケールでのエレクトロマイグレーションの機構の解明は、ゲートと

なる基板上でのナノギャップ電極の作製における制御性を飛躍的に高めるものであり、今後単一分子トランジスタ構造の進展に大きく貢献するであろう。また、ナノギャップ電極を用いることにより、長波長の THz 電界をサブ nm まで集光し、単一分子とも強く相互作用させることができることがわかった。この知見は、ナノ領域の THz 分光という新しい研究分野を拓くものである。

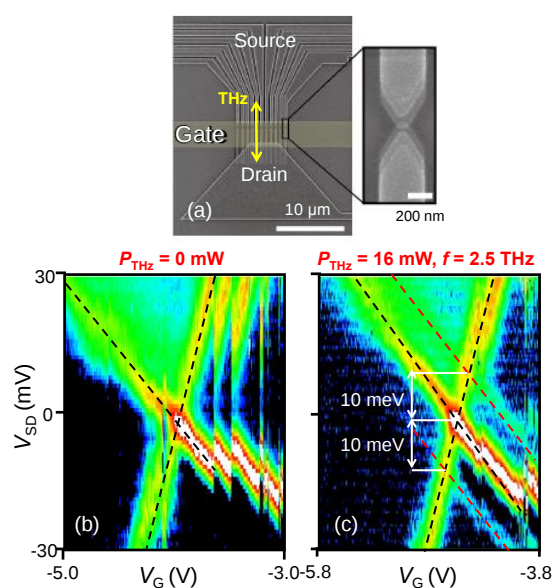


図 7 (a)実験に用いた単一分子トランジスタの電極構造、(b)THz 電磁波を照射しないときの単一 C₆₀ 分子トランジスタのクーロン安定化ダイアグラム、(c)16 mW の 2.5 THz 電磁波を照射したときのクーロン安定化ダイアグラム

謝辞

本研究の遂行にあたり、東北大学 WPI の塚田捷教授と研究室メンバーの方々に有益な議論を頂いた。また、本稿のデータは、研究室の杜少卿、岡村直柔、坂田修一、梅野顕憲、柴田憲治の諸氏との実験の成果である。この場を借りて感謝申し上げる。本研究は、科学技術振興機構 CREST プログラム、文部科学省イノベーションシステム整備事業、キャノン財団、カシオ財団の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) H. B. Huntington and A. R. Grone, J. Phys. Chem. Solids **20**, 76 (1961).
- 2) J. R. Black, IEEE Trans. Electron Devices **16**, 338 (1969).
- 3) P. S. Ho and T. Kwok, Rep. Prog. Phys. **52**, 301 (1989) and references therein.
- 4) M. Etzion, I. A. Blech, and Y. Komem, J. Appl. Phys. **46**, 1455 (1975).
- 5) <http://www.itrs.net/>
- 6) H. Park, A. K. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen, Appl. Phys. Lett. **75**, 301 (1999).
- 7) H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, Nature (London) **407**, 57 (2000).
- 8) D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Jonston, T. H. Park, M. J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson, Appl. Phys. Lett. **86**, 043109 (2005).
- 9) A. Houck, J. Labaziewicz, E. K. Chan, J. A. Folk, and I. L. Chuang, Nano Lett. **5**, 1685 (2005).
- 10) Z. M. Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S. J. van der Molen, and C. Schonenberger, Appl. Phys. Lett. **91**, 053118 (2007).
- 11) R. P. Feynman による 1959 年米国物理学会 APS Annual Meeting における講演
- 12) Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
- 13) A. Umeno and K. Hirakawa, Appl. Phys. Lett. **94**, 162103 (2009).
- 14) S. Günther, A. Hitzke, and J. Behm, Surf. Rev. Lett. **4**, 1103 (1997).
- 15) M. Araidai and M. Tsukada, Phys. Rev. B **80**, 045417 (2009).
- 16) K. Yoshida, I. Hamada, S. Sakata, A.

Umeno, M. Tsukada, and K. Hirakawa, Nano Lett. **13**, 481 (2013).

- 17) N. Okamura, K. Yoshida, S. Sakata, and K. Hirakawa, Appl. Phys. Lett. **106**, 043108 (2015).

- 18) K. Yoshida, K. Shibata, and K. Hirakawa, Phys. Rev. Lett. **115**, 138302 (2015).

著者紹介



氏名：平川一彦

専門分野：ナノ物理

東京大学生産技術研究所教授；ナノ量子構造、テラヘルツ物性に興味を持っています



氏名：吉田健治

専門分野：ナノ物理

東京大学生産技術研究所助教；金属ナノ構造の応用に興味を持っています

DNA グリコシラーゼ活性により作用を示す制限酵素の発見

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

宮園 健一、田之倉 優

制限酵素とは、配列特異的に DNA を切断する活性を持つ酵素群であり、遺伝子組換え実験等の生化学実験で多用されている。既存の制限酵素による DNA の切断は、DNA の主鎖を構成するホスホジエステル結合の加水分解反応によって引き起こされることから、制限酵素は「制限エンドヌクレアーゼ」とも呼ばれていた。本研究では、制限酵素の一つである超好熱古細菌 *Pyrococcus abyssi* 由来 R.PabI が、エンドヌクレアーゼ活性ではなく、DNA 中の N-グリコシド結合を加水分解する DNA グリコシラーゼ活性によって作用する酵素であることを明らかにした[1]。エンドヌクレアーゼ以外の活性を用いて作用を示す制限酵素の存在はこれまでに全く知られておらず、本研究により明らかになった「制限 DNA グリコシラーゼ」の存在は、細菌がもつ配列特異的な DNA 分解機構について、これまでの常識を覆すものである。

1. 制限酵素とは

制限酵素は、二本鎖 DNA の特定の配列を認識し、DNA の切断を行う活性を持つ。制限酵素は本来、細菌類がウイルス等の外来 DNA の侵入を防ぐために持つ自己防御機構に関わる酵素として発見された酵素群であり、配列特異的に DNA を切断する制限酵素と、同じ配列を認識し自己の DNA を制限酵素による切断から保護する修飾酵素（DNA メチル化酵素）が共同的に作用することによりその機能を発揮している。つまり、配列特異的な DNA メチル化酵素によって保護されていないウイルス等に由来する外来 DNA は、制限酵素

の作用により速やかに分解されるため、制限修飾系を持つ細菌類は自己の DNA を外敵から保護することができる（図 1）。制限酵素という名称は、これらの酵素がウイルスの活動を「制限」する働きを細胞内で示すことから名づけられた。細菌が持つこのような自己防御機構は、制限修飾系と呼ばれている。

既存の制限酵素による DNA の切断は、DNA の主鎖を構成するホスホジエステル結合の加水分解によってもたらされるため、その活性から制限酵素は制限エンドヌクレアーゼ（restriction endonuclease）とも呼ばれている。制限酵素の中でも、その認識部位内あるいはそのごく近傍の特定部位において二本鎖 DNA の切断反応を触媒する II 型制限酵素は、二回対称軸を持ったホモ二量体を形成し、 Mg^{2+} を始めとする二価イオン依存的に DNA の加水分解反応を触媒する。II 型制限酵素によって認識される DNA 配列は酵素の種類によって異なるが、その構造的な特徴により、多くの II 型制限酵素は回文配列を認識する。これまでに多くの II 型制限酵素が同定され、切断する配列の異なる多数の制限酵素が実験用試薬として販売

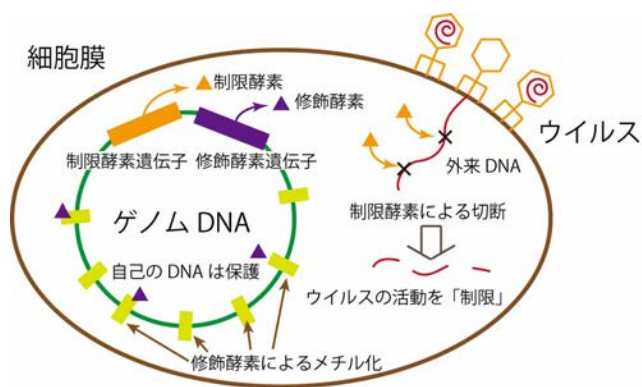


図 1：細菌の持つ制限修飾系

されており、遺伝子組換え実験を始めとする生物学の多くの分野で多用される酵素群となっている。近年の生物学の発展において制限酵素が果たした役割は極めて大きい。

2. 新奇制限酵素 R.PabI

制限酵素遺伝子及び、DNA メチル化酵素遺伝子からなる制限修飾遺伝子複合体は、利己的な遺伝子としてふるまい、ゲノム間を水平伝搬することが知られている。このような制限修飾遺伝子複合体の特徴に着目し、近縁種のゲノム比較をすることによって発見された制限酵素が、超好熱古細菌 *Pyrococcus abyssi* 由来 R.PabI である[2]。R.PabI は 226 アミノ酸（分子量：26011）からなるタンパク質で、二本鎖 DNA に含まれる 5'-GTAC-3' 配列を認識し、DNA を切断する活性を持つことが知られていた。R.PabI とアミノ酸配列上の相同性がある酵素は非常に限られた生物種のみで保存されており、一部の古細菌と、ヘリコバクター属やカンピロバクター属といった病原菌でのみ保存されている。R.PabI は、既存の制限酵素や機能既知のタンパク質とはアミノ酸配列上の相同性を持たなかったため、発見された当初はどのような機構によって R.PabI が DNA を認識し切断を行うかに関しては全く知られていなかった。しかしながら、R.PabI は一般的な DNA 分解酵素や多くの制限酵素とは異なり、60℃ 以上の高温環境下において Mg^{2+} イオン非依存的に DNA を分解できる活性を持つことが知られており、その特徴的な機能に関わる構造基盤の解明が求められていた。

我々の研究室では、R.PabI による二価金属イオン非依存的な DNA 切断機構を構造学的な観点から解明するため、X 線結晶構造解析法による R.PabI の立体構造解析を行ってきた。2007 年には R.PabI 単独構造の構造解析に成功し、R.PabI は二量体を形成し、その接触面領域において、既存のタンパク質立体構造とは相動性を持たない新

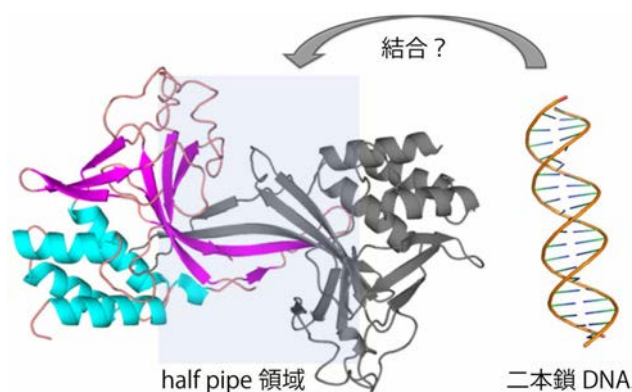


図 2 : R.PabI の立体構造

規構造 (half pipe フォールド) を形成することを明らかにした[3]。この新規 half pipe フォールドは強い正電荷を有していたため、R.PabI はこの領域を用いて、負に帯電した二本鎖 DNA を認識するであろうと推測されたが、R.PabI が実際にどのように塩基配列を認識し、二本鎖 DNA の切断反応を触媒するかに関しては不明なままであった(図 2)。そこで本研究では、half pipe フォールドによる DNA 配列の認識機構及びその切断機構を解明するため、R.PabI と認識配列 (5'-GTAC-3') を含む二本鎖 DNA の複合体構造を決定した[1]。

3. R.PabI による DNA 認識・切断機構

本研究により決定した R.PabI-DNA 複合体の立体構造を図 3ab に示す。当初から予想されていた通り、R.PabI はその塩基性に富んだ half pipe フォールド領域を用いて二本鎖 DNA の認識を行っていた。しかしながら、R.PabI は DNA 二重鎖の構造を大きく変化させ、他のタンパク質-DNA 複合体では見られないような特徴的な機構により配列特異的な DNA 結合を行っていることが明らかになった。R.PabI は、その特徴的な $\beta 8$ - $\beta 9$ ループを用い、二本鎖 DNA の副溝側から DNA 二重螺旋の中に侵入し、認識配列 (5'-GTAC-3') に含まれる二つの塩基 (グアニン及びアデニン塩基) を DNA 二重鎖の外側に反転させることにより、塩基配列の認識を行っていた (図 3c)。また、二つの塩基の反転により生じた、塩基対を形成しない二つの塩基 (チミン及びシトシン塩基) は、主に $\beta 8$ - $\beta 9$

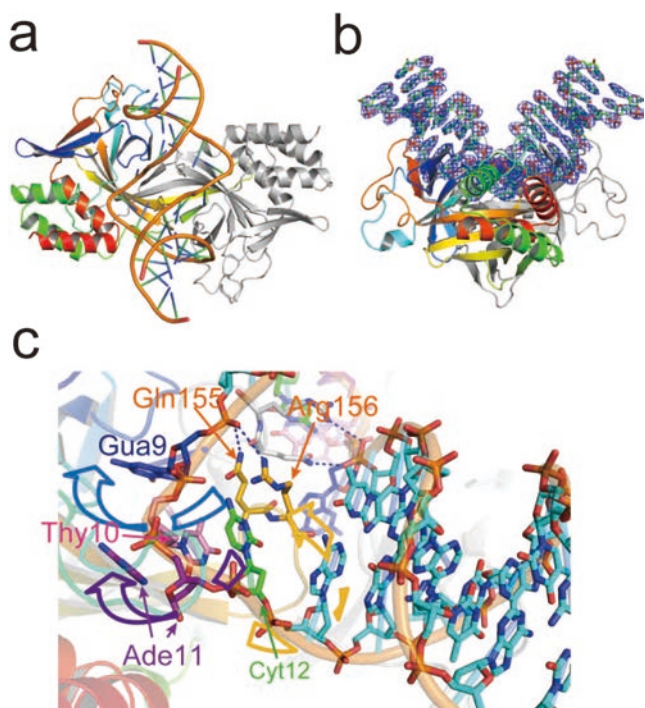


図3 : R.PabI-DNA の複合体構造
a, X線結晶構造解析法により決定した R.PabI-DNA 複合体構造 (3.0 Å) b, a の図を横から見た図。DNA の電子密度 (composite omit map, 2 σ) を青色のメッシュで示している。c, β 8- β 9 ループによる塩基の反転。

ループに存在するアミノ酸残基によって配列特異的に認識されていた。R.PabI-DNA 複合体構造で見られた、DNA 二重螺旋の外側への塩基の反転は、DNA の塩基に対して特異的に作用する DNA メチル化酵素や DNA グリコシラーゼの構造中でよくみられるが、今回の構造解析で見られたような 4 塩基対にわたる領域における塩基の反転は、R.PabI-DNA 複合体構造で初めて観察された特徴的な構造である。

今回決定した R.PabI-DNA 複合体構造の中で最も驚くべき点であったのは、R.PabI 認識部位に含まれるアデニン塩基の *N*-グリコシド結合が、結晶中で分解されていたことであった (図 3 c)。制限酵素は、DNA 主鎖に存在するホスホジエステル結合を加水分解する反応を触媒する酵素 (エンドヌクレアーゼ) であるとこれまで考えられてきたが、

R.PabI-DNA 複合体構造解析の結果から示唆されたことは、R.PabI は DNA 中の *N*-グリコシド結合を加水分解する DNA グリコシラーゼに相当する活性を持つ酵素であるということであった。これまでに DNA グリコシラーゼは、損傷等を受けた部位を特異的に認識・分解することにより、DNA の修復を行う酵素として知られており、R.PabI のように、特定の配列を認識し活性を示す DNA グリコシラーゼはこれまでに知られていない。また、R.PabI のように二量体を形成し作用する DNA グリコシラーゼも知られていない。今回の構造解析の結果から、制限酵素 R.PabI は、エンドヌクレアーゼではなく、新規の配列依存的 DNA グリコシラーゼであることが示唆された。

R.PabI による配列依存的な DNA グリコシラーゼ活性を確認するため、様々な生化学的な手法を用いて DNA グリコシラーゼ活性測定を行った。DNA グリコシラーゼの作用により生じた脱塩基部位 (AP サイト) は構造的に不安定であるため、アルカリ処理により容易に切断される。この特徴を利用し、R.PabI で処理した DNA の長さをアルカリ処理の有無に応じて調べたところ、アルカリ処理を行った場合でのみ DNA の特異的な切断が検出された (図 4 a)。この結果は、R.PabI の処理によって、基質 DNA 中に AP サイトが部位特異的に生まれたことを示唆している。次に、R.PabI の作用により DNA 鎖中から遊離した化合物を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析したところ、アデニンの遊離が確認できた (図 4 b)。この結果は、R.PabI が何らかの触媒作用により、DNA 鎖からアデニンを遊離させることができることを示唆している。最後に、R.PabI 処理を行った DNA の分子量をマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-TOFMS) により解析したところ、反応前の DNA と比較して、一つのアデニンが取れ、一つの水酸基が結合した分子に相当する分子量のピークが検出された (図 4 c)。これは、R.PabI による DNA からのアデニン

塩基の遊離が、加水分解反応によって引き起こされることを示している。以上の結果により、R.PabI は二本鎖 DNA 中の 5'-GTAC-3' という配列を認識し、その配列内のアデニン塩基の *N*-グリコシド結合を加水分解する反応を触媒する配列特異的 DNA グリコシラーゼであることが証明できた。

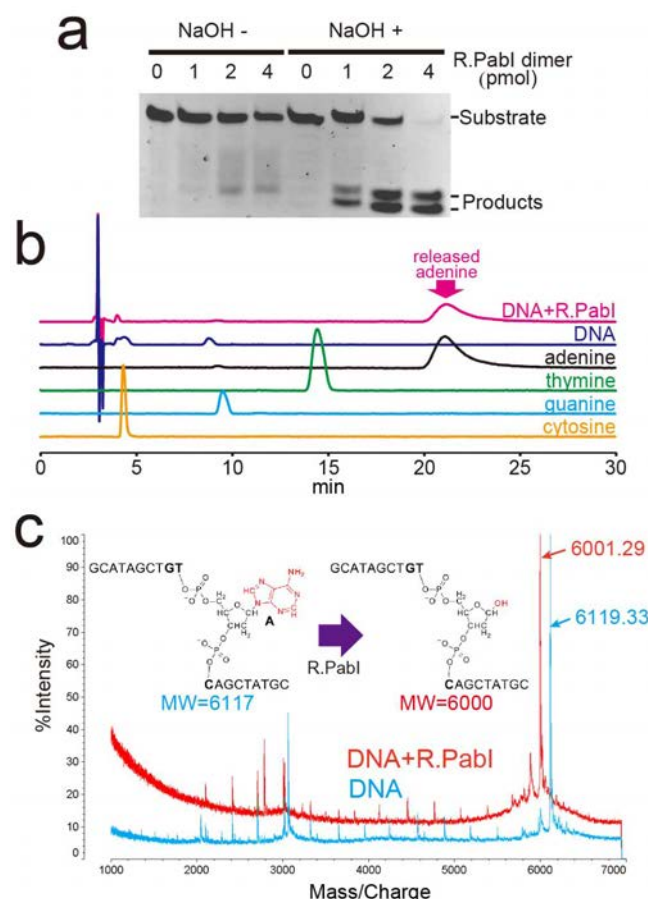


図4：R.PabIによるDNAグリコシラーゼ活性
a, R.PabI処理によって生じたAPサイトはアルカリ処理によって分解される。b, R.PabI反応産物のHPLC解析。c, R.PabI産物のMALDI-TOFMS解析。

4. 制限酵素としてのR.PabIの働き

本研究により、R.PabIはDNA中の*N*-グリコシド結合を配列特異的に加水分解する酵素であることが示された。しかしながら、これまでの研究では、R.PabI及びそのホモログタンパク質は、DNAを配列特異的に切断する活性を持つと報告されて

いた。また、ピロリ菌の有するR.PabIホモログタンパク質(R.HpyAXII)は、外来DNAの取り込みを制限する、いわゆる「制限酵素」としての活性を持つことが知られている[4]。R.PabI型の制限酵素によってもたらされるDNAの分解は、異なる二種類の機構によって引き起こされると考えられる(図5)。一つ目は、R.PabIのDNAグリコシラーゼ作用によって生まれたAPサイトの自己分解である。構造的に不安定なAPサイトは、前述のとおりアルカリ処理によって容易に分解されるが、通常のpH条件でも徐々に分解される。この分解速度は熱によって加速される。R.PabIが60℃以上の条件でのみDNA切断活性を示すという先の研究による知見は、APサイトの熱分解のために高温環境が必要であったためだと考えられる。実際R.PabIによるDNAグリコシラーゼ活性(APサイトを生じさせる活性)は、60℃以下の常温環境下でも十分に起こることが確認されている。また細胞内においては、R.PabIの作用によって生じたAPサイトは、宿主細胞が元来有するAPサイト特異的DNA分解酵素の作用によって速やかに分解される。37℃付近の常温で生育するR.PabIホモログタンパク質R.HpyAXIIが外来DNAを処

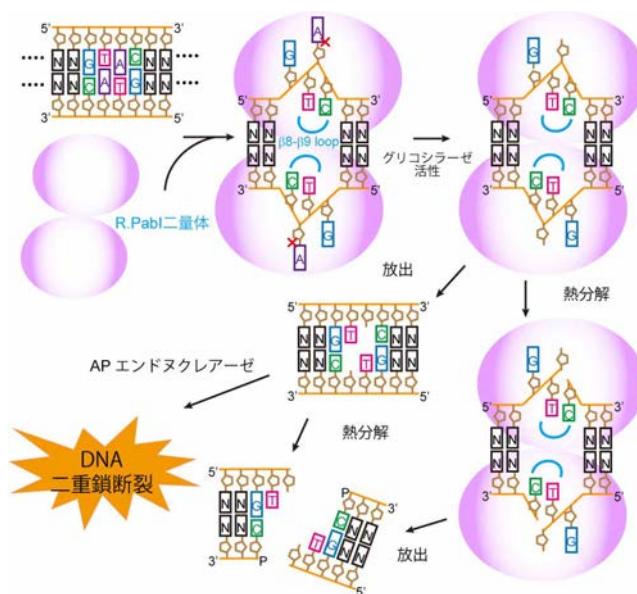


図5：制限DNAグリコシラーゼR.PabIによるDNA切断機構

理する際には、このような他酵素との共同的な作用が重要な役割を果たしていると考えられる。

5. 今後の展望

R.PabI は、既存の制限酵素とは全く異なる機構 (DNA グリコシラーゼ活性) によって DNA に損傷を与える新規制限酵素 (制限 DNA グリコシラーゼ) であることが示された。制限 DNA グリコシラーゼの作用によって切断される DNA 鎖には脱塩基部位が存在するため、通常の制限酵素で切断された断片のように、二つの DNA 鎖をつなぎ合わせる活性を持つ DNA リガーゼによる修復を受けづらい。そのため、R.PabI 型の酵素がかかわる制限修飾系は、一般的なヌクレアーゼ型の制限修飾系よりも、より強く外来 DNA の取り込みを制限できると期待される。実際、R.PabI のホモログタンパク質は、外来 DNA を取り込みやすい性質を持つピロリ菌等に多く保存されており、これらの菌の自己防御機構として重要な役割を果たしていることが想像される。R.PabI による配列非特異的な DNA 認識のためには、二本鎖 DNA の大きな構造変化が必要である。現在我々は、R.PabI がこの大きな構造変化をどのように引き起こすかに関する知見を得るため、R.PabI-DNA 複合体の解析を続けている。

本研究におけるサンプルの凍結保存等に重要な役割を果たした寒剤の供給に関して、低温センターの皆様にご多大のお世話になりました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Miyazono, K., Furuta, Y., Watanabe-Matsui, M., Miyakawa, T., Ito, T., Kobayashi, I. and Tanokura, M. (2014) A sequence-specific DNA glycosylase mediates restriction-modification in *Pyrococcus abyssi*. *Nat Commun*, **5**, 3178.
- [2] Ishikawa, K., Watanabe, M., Kuroita, T.,

Uchiyama, I., Bujnicki, J., Kawakami, B., Tanokura, M. and Kobayashi, I. (2005) Discovery of a novel restriction endonuclease by genome comparison and application of a wheat-germ-based cell-free translation assay: PabI (5'-GTA/C) from the hyperthermophilic archaeon *Pyrococcus abyssi*. *Nucleic Acids Res*, **33**, e112.

[3] Miyazono, K., Watanabe, M., Kosinski, J., Ishikawa, K., Kamo, M., Sawasaki, T., Nagata, K., Bujnicki, J.M., Endo, Y., Tanokura, M. *et al.* (2007) Novel protein fold discovered in the PabI family of restriction enzymes. *Nucleic Acids Res*, **35**, 1908–1918.

[4] Humbert, O. and Salama, N.R. (2008) The *Helicobacter pylori* HpyAXII restriction-modification system limits exogenous DNA uptake by targeting GTAC sites but shows asymmetric conservation of the DNA methyltransferase and restriction endonuclease components. *Nucleic Acids Res*, **36**, 6893–6906.

著者紹介



氏名 宮園 健一

専門分野 構造生物学



氏名 田之倉 優

専門分野 構造生物学

老化の分子機構

食品の NMR

キラリティーを有する天然生理活性物質の合成研究

農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・有機化学研究室

石神 健、加藤智子、若森晋之介、影治秀晃、渡邊秀典

生物活性を有する天然有機化合物にはキラリティーを有するものが多い。こうした化合物の合成では、化合物に適した効率的な骨格構築法の立案が重要であるだけでなく、高い鏡像体純度で合成することも必要である。キラルな低分子化合物を如何に合成したかに焦点を当て、最近の研究成果をいくつか紹介する。

1. はじめに

我々の研究室では生物活性を有する天然有機化合物の合成研究を主なテーマとして研究を行っている。つまり、様々な有機合成の反応を積み重ね、様々な骨格を有する有機化合物をつくりあげるのであるが、その目的は様々であり、2000年の本年報にて紹介させて頂いた^[1]。合成した化合物は中間体にせよ最終目的物にせよ、NMRによる構造確認・決定が不可欠であるので、その維持のために液体ヘリウムや液体窒素を低温センターから供給頂いている。また液体窒素は、反応温度を調節するための寒剤としても必要である。本稿ではこうした天然物の合成研究の中から、キラリティーに着目しながらいくつかの例を紹介したい。

生物活性を有する天然有機化合物の合成においては、その立体化学が重要な意味を持つことが多い。有機化合物の中にはキラリティーを有するものが多いが、これは一般に右手と左手になぞられて説明される(図1: 実際、chiral (キラル) の語源はギリシア語の *cheir* (手) である)。つまり平面的な構造は同一でありながら決して重ね合わせることの出来ない鏡像の関係にある立体異性体の存在である。鏡像体同士の物理化学的性質は基本的に同一であるが、互いに逆の旋光性を示す。また生物活性物質の場合には、鏡像体間で活性に違いが見られることも多いため、キラリティーを持つ物質の合成においては、立体選択的に高い鏡像体純度で目的物を合成することが重要である。



図1. キラリティーのイメージと鏡像体の例

2. 合成による天然物の構造研究

Litseaone A はハマビワ属の樹皮から単離されたカルコン誘導体で、種々のがん細胞に対して細胞毒性を示すが、その立体化学は相対・絶対配置ともに不明であった^[2]。また構造決定は主に二次元 NMR により決定されているが、シクロヘキサジェノン環の上下をつなぐ相関が観測されておらず、合成による平面構造の確認も必要と考えた。本節では、Litseaone A の合成による構造研究について紹介する。



まず、Litseaone A の提唱構造として可能な二種のジアステレオマーをラセミ体として

合成した。合成経路は省略するが、合成した両ジアステレオマーともに NMR が天然物とは一致せず、提唱構造の誤りが明らかとなった。

そこで、初めに述べたとおり、シクロヘキサジェノン環の上下のつながりを反転させた化合物 **6** もしくは **7** (互いにジアステレオマーの関係にある) を新たな推定構造として提案し、ラセミ体合成を行った(図2)。フロログルシノール誘導体 **1** から出発し中間体であるアルコール **3** の酸化的脱

芳香化を鍵反応として、スピロエポキシドを二種のジアステレオマー**4**および**5**の1:1.5混合物として合成した。これらを分離後、それぞれをベンズアルデヒドとのアルドール縮合を経て、二種の推定構造**6**および**7**をラセミ体として合成できた。合成した両者の相対立体配置はメトキシ基とのNOE 相関により決定したが、このうち**6**のNMR スペクトルが天然物と良い一致を示した。以上のラセミ体合成により Litseaone A の構造は、相対立体配置も含めて **6** の様に訂正することができた。

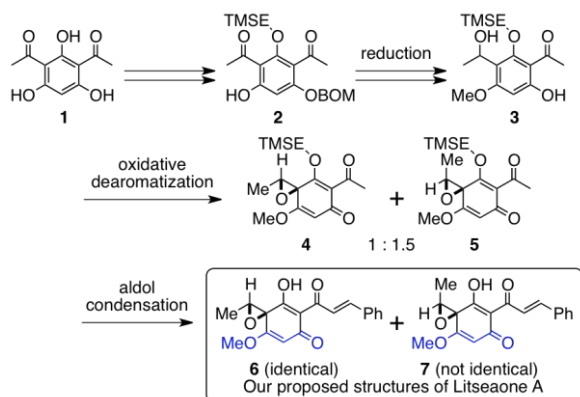


図2. Litseaone A の我々の推定構造とラセミ体合成

さて、Litseaone A の構造を訂正することができたが、本化合物はケト-エノール平衡により四種の互変異性体 **6a-6d** を生じる可能性がある (図3)。NMR ではほぼ単一の異性体として観測されていることから、主にどの異性体として存在しているのか確認するために重水素化実験を行った。つまり、**6** のエノール性水酸基を重水素へと置換し ^{13}C NMR における化学シフトの変化を観測した。**6c-A** に示すように共役系すべての炭素で化学シフトの変化が観測されたが、中でも C1' 位での変化が圧倒的に大きく、次に C6 位の変化が大きかったことから、Litseaone A は主に、 C1' 位がエノール化し、 C6 位カルボニルと水素結合した互変異性体 **6c** として存在することが示唆された。この結果は **6c-B** に示すエノール性水酸基との HMBC や NOESY 相関からも支持される結果であった。

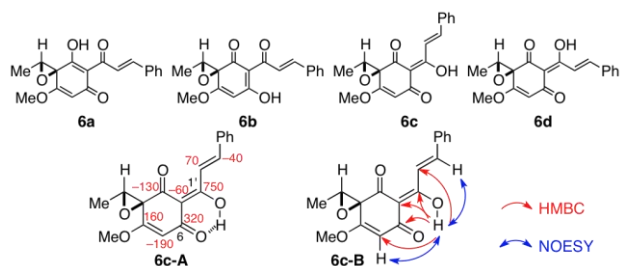


図3. Litseaone A の可能な四種の互変異性体 (**6a-6d**) と重水素化実験による化学シフト値の高磁場シフト (**6c-A**: 単位 ppb)、エノール性水酸基との HMBC と NOESY 相関 (**6c-B**)

以上のように Litseaone A のラセミ体合成を通じて、提唱平面構造の改訂・相対立体配置の決定・互変異性体の決定に成功したので、最後に不斉合成による絶対立体配置の決定を目指した。不斉合成のためには、図2に示したアルコール中間体**3**を不斉還元により光学活性体として調製すればよい。不斉還元に関しては多くの手法が知られるが、ケトン**2**に対して種々検討したところ、Brown^[3]により報告されている $(\text{Ipc})_2\text{BCl}$ を用いた場合に最も良い立体選択性を示すことがわかった (図4)。その鏡像体過剰率はメチル化を行った(*R*)-**3**の段階でキラル HPLC により確認したが、69%であった。さらに酸化的脱芳香化前駆体(*R*)-**4**に導いた段階で再結晶が可能になり、最終的に99%以上の鏡像体過剰率にまで向上することに成功した。また、不斉還元により得られた水酸基の立体化学は対応する MTPA エステルへと導き、改良 Mosher 法^[4]により決定している。最後にラセミ化を避けた穏やかな条件下で酸化的脱芳香化とアルドール縮合を行い、光学活性な(*R,R*)-**6**の合成を達成するとともに、同様の手法で(*S,S*)-**6**も合成した。合成した両鏡像体の比旋光度を天然物 ($[\alpha]_{\text{D}}^{23}=+17$)^[2]と比較したが、絶対値に大きな差がみられたことから、この時点での絶対立体配置の決定は不確かと考え、今後は天然物の HPLC 分析なども検討する予定である。

本研究では Litseaone A の合成により、提唱平

面構造の訂正・相対立体配置の決定・互変異性体の決定・絶対立体配置の決定を試みたもので、有機合成と NMR 解析により、天然物の構造研究を幅広く行えた例と言える。

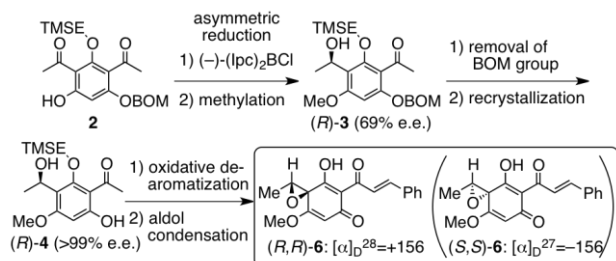
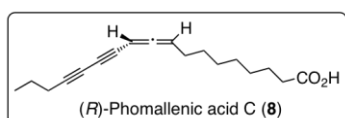


図 4. Litseaone A の光学活性体合成

3. 光学活性アレン新規合成法の開発

一般にキラリティーを有する有機化合物には、前節に述べたような不斉炭素を有するものが圧倒的に多いが、軸性キラリティーと呼ばれるものも知られる。例えば、バクテリアの脂肪酸合成経路の阻害剤である Phomallenic acid **C** (**8**)^[5]は、不斉炭素は持たないが、アレン構造を持つことにより軸性キラリティーを有する。本節ではアレンに対しジインが結合した特徴的な構造を有する Phomallenic acid **C** の光学活性体合成について紹介する。



本合成ではアレン構造をいかに構築するかが問題となるが、 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応を用いた合成法を選択した。光学活性なアレンを有機銅試薬などの $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応で合成する例は報告されているが、本化合物のように三重結合が共役した化合物への適用例は知られていない。まずはラセミ体で反応が進行するのか確認することとした (図 5)。容易に調製可能なプロパルギルメシラート **9** を基質として、銅触媒存在下、ジインのアセチリドを作用させた。すると期待通り $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応が速やかに進行し、アレニルジイン骨格が形成され、末端の酸化を経てラセミ体の Phomallenic acid **C** (**8**) が合成できた。

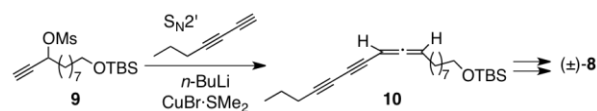


図 5. Phomallenic acid C のラセミ体合成

ラセミ体でうまく反応が進行したので、光学活性なプロパルギルメシラート **9** を基質として用いれば、容易に光学活性体も合成できるものと期待した。光学活性なプロパルギルメシラートは酵素を用いた速度論的光学分割によって調製した (図 6)。つまりラセミ体のプロパルギルアルコールに対し、リパーゼの存在下酢酸ビニルを作用させると、一方の鏡像体のみがアセチル化され、高い光学純度かつ高収率で両鏡像体が分割できる^[6]。酵素の基質特異性をうまく使った手法である。これをメシラート **(S)-9** へと変換後、ラセミ体と同様に $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応を行い、生成物をキラル HPLC で分析した。しかし、残念ながら得られてくるのはラセミ体だと判明した。つまり、銅アセチリドを用いた方法では立体選択的な $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応が進行しないことがわかった。同時期に徳島大学のグループ^[7]が、同様の銅試薬とパラジウム触媒を用いた $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応で、Phomallenic acid **C** の合成に関する報告を行っているが、彼らもラセミ体しか得られず、エナンチオ選択的な $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応は困難であると結論づけている。

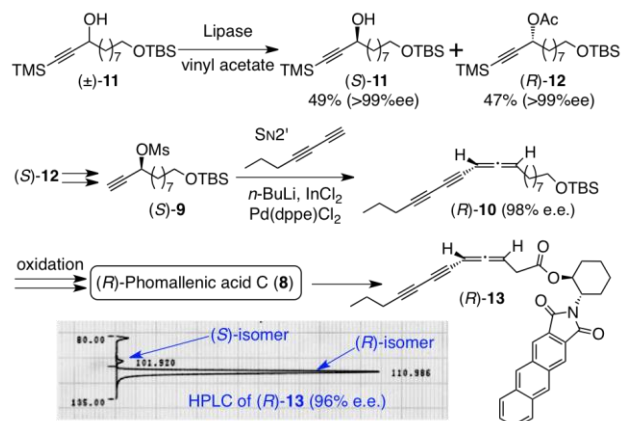


図 6. Phomallenic acid C の光学活性体合成と大類・赤坂法による鏡像体純度の決定

こうした中、トリフェニルインジウムをパラジウム触媒下でプロパルギルエステルに反応させると、まずまずの立体選択性で S_N2' 反応が進行する例が報告された^[8]。我々の基質で同様の反応が進むかは不明であったが、試してみることにした。

数日後学生が、注文した試薬を手にも暗い顔つきでやって来た。3 価のインジウムを購入するはずが、間違えて 2 価のインジウムを買ってしまったという。インジウムは 1 価と 3 価を取るが、一般に 2 価としては存在しないことが知られている。本当に「2 価」のインジウムが存在するのか疑問であったが、折角買ったのだから使ってみようということになった。

すると翌日、今度は明るい顔つきで学生が現れ、高収率かつ高立体選択性で望む反応が進行したと報告してくれた。さらにパラジウム触媒を検討し、種々反応条件を最適化すると、98%の鏡像体過剰率、85%の収率にまでに向上できた(図6)。これに対し、当初計画した 3 価や 1 価のインジウムを用いたところ、収率も低く鏡像体過剰率も思わしくなかった。「2 価」のインジウムを誤って購入したことが功を奏したのである。得られた光学活性中間体を目的の Phomallenic acid C へと導き、最終物の光学純度を再度確認することとした。キラルな蛍光性試薬である大類・赤坂試薬^[9,10]を用いて誘導化し HPLC 分析したところ、光学純度の低下はほとんどないことが確認出来た。大類・赤坂法は、微量で分析可能で、不斉点と誘導化できる官能基が遠隔である場合に効力を発揮する優れた方法であるが、アレンのような軸不斉の分析にも有用であることを示した初めての例である^[11,12]。

本研究では、光学活性アレンの新規合成法を提案できたとともに、大類・赤坂法の汎用性の高さも示せたものと考えている。

4. スピロアセタールの新規立体制御

オリーブミバエの性フェロモンである Olean^[13] は、置換基のない単純なスピロ化合物である。左

右対称なため一見アキラルな化合物に見えるが、本化合物も軸性キラリティーを有している。このフェロモン活性についてはよく研究されているが、興味深いことに、雌が放出する Olean はラセミ体で、*S* 体がメスを、*R* 体がオスを興奮させることが知られている^[14]。本節では、単純な構造ながら軸性キラリティーを有する Olean の光学活性体合成について紹介する。

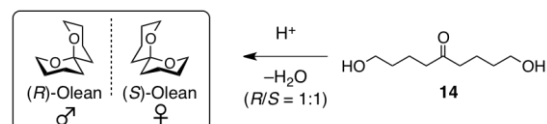


図 7. Olean の構造とラセミ体合成

本化合物には置換基が一切なく、キラリティーを誘起する手がかりはないため、**14** のようなジヒドロキシケトンに酸処理すれば当然ラセミ体得られる(図7)。Olean の光学活性体合成にはいくつかの報告例があるが、立体制御を行うための置換基を導入した基質をスピロアセタール化させ、最後に不要な置換基を除去するのが一般的である^[15,16]。今回スピロ中心の新たな立体制御法として、鍵中間体 **18** を考案した(図8)。この中間体の四員環スルフィドは、立体的ひずみが大きく効率的な立体制御が可能になると考えた。

最終的なスピロ中心に相当する 3-チエタノン(**15**)に対し、Enders^[17]の手法に従い不斉補助基(SAMP)を導入したヒドラゾン中間体に対してジアルキル化を行い、必要な炭素鎖を立体選択的に導入した。ここでフッ化水素を用いて TBS 基と不斉補助基の除去を行うとアセタール化が進行し、鍵中間体 **18** が高い鏡像体純度で得られた。最後

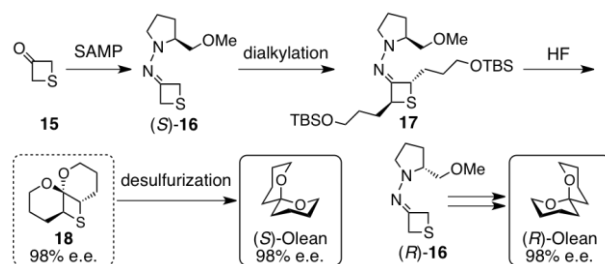


図 8. Olean の両鏡像体合成

に Raney ニッケルを用いた脱硫により、望む (*S*)-Olean が効率的に合成できた。同様に逆の立体を有する不斉補助基を用いて、(*R*)-Olean も合成し、最終物の鏡像体純度はキラルなガスクロマトグラフィー分析により確認している。

さて、今回の新規立体制御法の更なる応用を考えた。天然には置換基を有するスピロアセタールが多く知られる。スピロアセタールにはアノマー効果が存在するため、一般に置換基の配向とアノマー効果の影響により、立体異性体間で大きなエネルギー差が生じ得る。そのため安定な異性体は合成しやすいが、不安定な異性体は合成しにくいというのが現状である。しかし今回の手法を用いれば、四員環スルフィドの立体ひずみの存在により、置換基やアノマー効果の影響を受けずにどんな異性体も合成が可能ではないかと考えた。そこで、ヒメハナバチの一種の集合フェロモンとして知られる **19**^[18]に着目した (図 9)。スピロ中心の立体化学を *R* に固定して考えると、可能なジアステレオマーは三種類存在し得る。このうち二つのメチル基がエクアトリアルかつ双方何れの環に対してもアノマー効果が存在する (*2S,6R,8S*)-**19** は最も安定で合成例も知られている。これに対し、アノマー効果が全く存在しない (*2R,6R,8R*)-**19** は不安定で (エネルギー差は 4.8 kcal/mol と見積もられている^[19])、合成例もない。通常の手法では合成が最も困難な (*2R,6R,8R*)-**19** を敢えて合成標的として選択し、本法の実用性の高さを示すこととした。

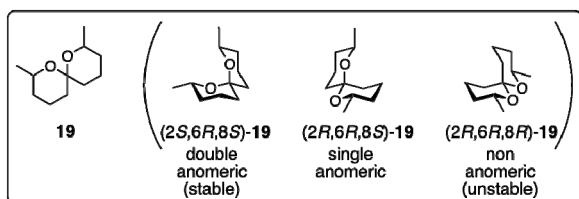


図 9. ヒメハナバチの一種の集合フェロモンの可能な三種のジアステレオマー

先ほどと同様に、不斉補助基を導入したヒドラゾン中間体に対し、メチル分岐を有するアルキル

基を二つ導入し **20** とした。フッ化臭素処理によるアセタール化と続く脱硫を経て、(*2R,6R,8R*)-**19** の立体選択的合成に初めて成功した (図 10)。

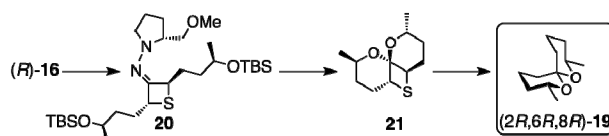


図 10. 不安定なスピロアセタールの合成

本研究では、置換基の有無やアノマー効果の有無に関係なくスピロ中心の立体制御が可能となる画期的な手法が開発でき、多様なスピロアセタール型天然物の合成に新たなアプローチを提案できたものと考えている。

5. おわりに

以上、キラリティーを有する天然有機化合物の合成について三例紹介させて頂いた。化合物の特徴的な骨格に適した合成手法を考案し、如何に効率よく、如何に鏡像体純度を高く合成するかが腕の見せ所である。実際に手を動かしてくれる学生達の場合は特に重要で、フラスコの中で起こったことを注意深く観察し、結果からじっくりと洞察する、些細なことも見逃さずに報告してくれてこそ意味のあるディスカッションが可能となり、面白い結果が見えてくるのである。何度もディスカッションを繰り返しながら粘り強く一緒に研究してくれた学生の皆様に感謝したい。

Litseaone A の NMR 解析に関してご指導頂いた東京大学農学部・降旗一夫博士に感謝致します。冒頭にも述べたように、これらの研究は低温センターからの寒剤供給が不可欠であり、ここに改めて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Ishigami *Annual Report 2010 (Cryogenic Research Center, The University of Tokyo)*, **2**, 32 (2011).

- [2] L. Li, X.T. Zhao, Y.P. Luo, J.F. Zhao, X.D. Yang, and H.B. Zhang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **21**, 7431 (2011).
- [3] P.V. Ramachandran, B.Q. Gong, and H.C. Brown, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2141 (1994).
- [4] I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, and H. Kakisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4092 (1991).
- [5] J.G. Ondeyka, D.L. Zink, K. Young, R. Painter, S. Kodali, A. Galgoci, J. Collado, J.R. Tormo, A. Basilio, F. Vicente, J. Wang, and S.B. Singh, *J. Nat. Prod.*, **69**, 377 (2006).
- [6] Y. Masuda and K. Mori, *Eur. J. Org. Chem.*, 4789 (2005).
- [7] M. Yoshida, M. Al-Amin, and K. Shishido, *Synthesis*, 1099 (2008).
- [8] R. Riverios, D. Rodríguez, J.P. Sestelo, and L.A. Sarandeses, *Org. Lett.*, **8**, 1403 (2006).
- [9] T. Ohtaki, K. Akasaka, C. Kabuto, and H. Ohruai, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **68**, 153 (2004).
- [10] H. Ohruai, *Anal. Sci.*, **24**, 31 (2008) and references cited therein.
- [11] K. Ishigami, T. Kato, K. Akasaka, and H. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 5077 (2008).
- [12] T. Kato, K. Ishigami, K. Akasaka, and H. Watanabe, *Tetrahedron*, **65**, 6953 (2009).
- [13] R. Baker, R. Herbert, P.E. Howse, O.T. Jones, W. Francke, and W. Reith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 52 (1980).
- [14] K. Mori, H. Watanabe, K. Yanagi, and M. Minobe, *Tetrahedron*, **41**, 3662 (1985).
- [15] K. Mori, T. Uematsu, H. Watanabe, K. Yanagi, and M. Minobe, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3875 (1984).
- [16] C. Iwata, M. Fujita, T. Kuroki, K. Hattori, S. Uchida, and T. Imanishi, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 3257 (1988).
- [17] D. Enders and H. Eichenauer, *Angew.*

Chem. Int. Ed., **15**, 549 (1976).

[18] W. Francke, W. Reith, G. Bergström, and J. Tengö, *Naturwissenschaften*, **67**, 149 (1980).

[19] N. Pothier, S. Goldstein, and P. Deslongchamps, *Helv. Chim. Acta*, **75**, 604 (1992).

著者紹介



氏名：石神 健

専門分野：天然物化学・有機合成化学

生物活性天然物の合成や誘導体合成による構造研究と活性発現機構の解明



氏名：加藤 智子

専門分野：有機合成化学

修士課程修了後、製薬会社勤務



氏名：若森 晋之介

専門分野：有機合成化学

博士課程修了後、化学会社勤務



氏名：影治 秀晃

専門分野：有機合成化学

修士課程修了後、製薬会社勤務



氏名：渡邊 秀典

専門分野：有機合成化学（生物活性天然物合成）、美しい分子を美しく組み上げ、人に感動を与えたいと思っている。

MRI による解剖を中心とした脳画像解析

医学系研究科 生体物理医学専攻 放射線医学講座
医学部附属病院 放射線科
高尾 英正

MRI はヒトの脳解析において広く用いられており、形態画像、拡散画像、機能画像、MR スペクトロスコピーといった撮像方法がある。現在のところ、我々は、解剖を中心として、主に形態画像および拡散画像を対象として取り扱っている。最近では、コネクトームと呼ばれる、脳全体の解剖学的および機能的なつながりを解明しようとする試みがされており、ここでは、脳形態解析および拡散解析について簡単に説明した後、現状と今後の展望について述べる。

1. はじめに

MRI (magnetic resonance imaging) では、生体においてさまざまな内部情報を画像化することが可能であり、ヒトを対象とした脳解析に広く用いられている。MRI による脳画像解析には、形態解析、拡散解析、機能解析 (functional MRI)、代謝解析 (MR spectroscopy)、血流解析 (MR perfusion) といったものがある。現在のところ、我々は、主に形態および拡散を対象として、解剖を中心とした解析を行っている。撮像装置としては、医学部附属病院にある臨床機を使用しているが、臨床機では、現在、3 テスラと 1.5 テスラの磁場強度のものが主として用いられており、磁場強度が上がるほど信号雑音比がよくなるため、脳画像解析では主に 3 テスラを使用している。以下では、脳形態解析および拡散解析について簡単に説明し、現状と今後の展望について触れる。

2. 脳形態解析

脳形態解析では、T1 強調画像による三次元画像を用いることが多く、解像度は、現状では、およそ 1 mm×1 mm×1 mm 程度である (図 1)。灰白質および白質がそれぞれ異なるコントラストを呈し、灰白質は白質に比して低信号となる。解析方法としては、ROI (region of interest) 解析、

VBM (voxel-based morphometry)、TBM (tensor-based morphometry)、cortical thickness 解析といったものがある。VBM[1]は、上記の三次元画像を、灰白質、白質、脳脊髄液に分画し、空間的に正規化、平滑化の後、ボクセルごとに容積を比較する方法であり、比較的よく用いられている (図 2)。Cortical thickness 解析[2]は、灰白質と白質の濃度勾配をもとに皮質の厚さを算出し、空間的に正規化、平滑化の後、脳表ごとに比較を行う (図 3)。脳表に計測値をマップすることにより二次元空間で比較を行うが、これは、脳皮質は距離的に近い領域は似た機能を持つものの折り込まれた構造をしており、三次元的には近くても実際には離れている場合があり、マッピング精度を向上することを目的としている。

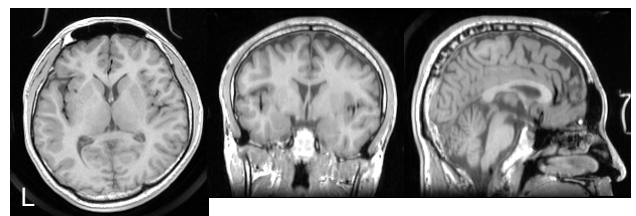


図 1. T1 強調画像による三次元画像
(左：軸位断、中：冠状断、右：矢状断)
灰白質は白質に比べて低信号を呈する。



図2．VBMによる組織分画後の画像

(左：灰白質、中：白質、右：脳脊髄液)

分画した画像をもとに標準空間上にてボクセルごとに容積の比較を行う。

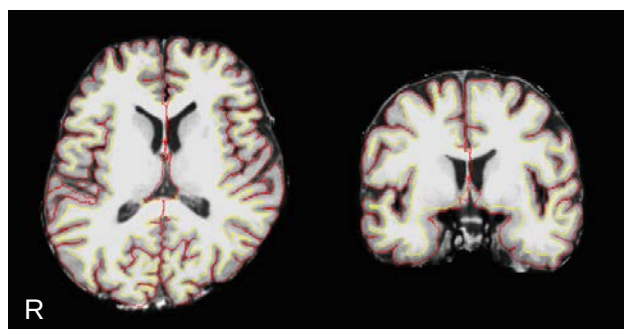


図3．Cortical thickness 解析による脳表抽出

(左：軸位断、右：冠状断)

灰白質と白質の濃度勾配をもとに皮質の厚さを算出する。黄色線は皮質と白質の境界を示し、赤色線は皮質表面を示す。

3. 脳拡散解析

脳拡散解析では、傾斜磁場を印可することで水分子の拡散を画像化する、拡散強調画像 (DWI ; diffusion-weighted imaging) を用いる (図4)。現時点でよく用いられる解像度は、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ から $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 程度である。前述の T1 強調画像による脳形態解析が、主として灰白質を対象としているのに対し、拡散強調画像は、主として白質を評価するために用いられる。傾斜磁場を印加した方向の拡散が強調 (信号低下) されることで、拡散の形状を知ることができ、白質の線維構造を推定することが可能となる。傾斜磁場を印加する方向と強さの組み合わせを変えることで、さまざまな撮像方法が考案されており、従来よく用いられているものが、拡散テンソル画

像 (DTI ; diffusion tensor imaging) であり、テンソルモデルに拡散を当てはめることで、線維の方向や異方性、拡散性といったパラメータを算出し、比較に用いることができる (図5)。他に、拡散現象をなるべく忠実に再現する方法として、拡散スペクトラム画像 (DSI ; diffusion spectrum imaging) があるが、DTI と比べると撮像および後処理が複雑で、現状、機械的な制約や時間の問題が生じる。解析方法としては、ROI 解析、VBA (voxel-based analysis)、TBSS (tract-based spatial statistics) といったものがある。VBA は、VBM と同様、各パラメータの画像を空間的に正規化、平滑化の後、ボクセルごとに比較する方法である。TBSS[3]では、空間的に正規化した後、白質の骨格を抽出し、これにパラメータをさらに投影することで空間正規化の精度を増し、ボクセルごとの比較を行う。これらとは別に、脳拡散解析に特有の方法として、トラクトグラフィ

(tractography) といわれるものがあり、ボクセルごとの線維方向の情報にもとに、線維を追跡して再現する (図6)。抽出した線維においてパラメータや容積を算出し、比較に用いる。

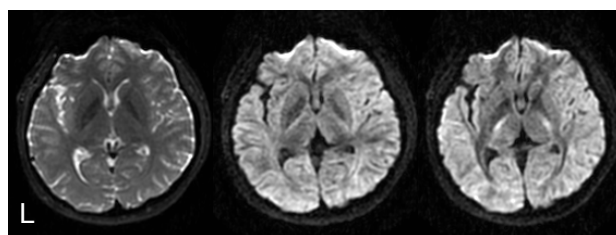


図4．拡散強調画像 (DWI)

(左：傾斜磁場なし、中・右：傾斜磁場あり)

傾斜磁場を印加した方向の拡散が強調 (信号低下) される。中図と右図では傾斜磁場の印加方向が異なり、そのため異なる信号強度を呈している。さまざまな方向および強度にて傾斜磁場を印加することにより、ボクセル内の拡散情報を取得することができるが、その方向と強さの組み合わせにより、得られる情報や撮像時間は異なってくる。

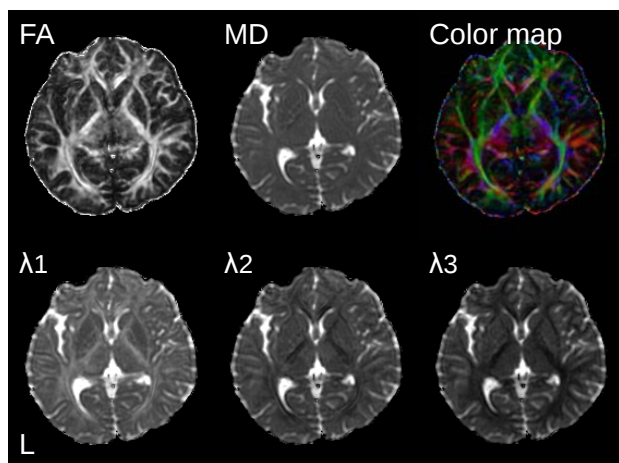


図5. 拡散テンソル画像（DTI）にて算出した、各種のパラメータの画像

（上段左：FA [fractional anisotropy]、上段中：MD [mean diffusivity]、上段右：カラーマップ、下段左： λ_1 、下段中： λ_2 、下段右： λ_3 ）

FA は拡散がどれくらい偏っているか（異方性）、MD は拡散の平均の程度について示す。

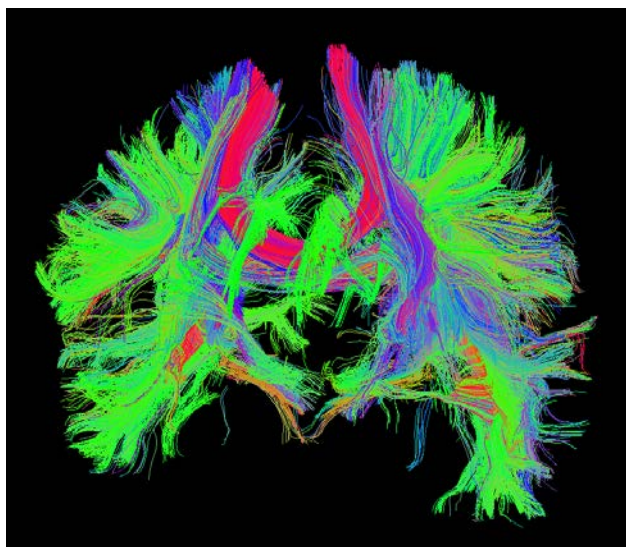


図6. トラクトグラフィ

全白質をシードとして白質の線維構造を再現したトラクトグラフィである。拡散強調画像にて取得したボクセルの拡散情報をもとに線維の走行方向を推定し、これを追跡していくことで線維を抽出する。抽出した線維においてパラメータや容積を算出し、比較するために用いることができる。

4. 現状と展望

従来、脳形態解析および脳拡散解析では、それぞれ個別に、上記に挙げたような方法を用いて機能や疾患において対比を行い、それらの背景を推定することが主として行われてきた。近年、脳全体のつながりを統合的に評価しようとする試みがすすめられており、コネクトーム（connectome）[4]と呼ばれて注目を浴び、欧米では、HCP

（Human Connectome Project）といった大規模研究が行われている[5]。コネクトームとは、もともとは脳神経回路の完全な地図として定義されるが、さまざまなスケールで考えることができ、ミクロスケールでは、実際に、個々のニューロンとシナプス結合の完全なマップをさす一方、マクロスケールでは、脳の各領域とそれらの解剖学的、機能的なつながりをさし、システムとしての情報をもたらす。実際には、ヒトを対象として、すべてのニューロンとそのシナプス結合を解明するのはハードルがかなり高く、MRI を用いたマクロスケールのコネクトームが対象とされ、拡散強調画像にて解剖学的なつながり、functional MRI にて機能的なつながりが推定され、T1 強調画像にて脳の各領域の抽出がなされる。マクロスケールとはいえ、解像度はより細かいほうが望ましく、とくに白質においては、ボクセル内の線維の混在を少なくすると同時に、混在する場合もそれぞれの線維を再現することが重要となり、DTI よりも精度の高い撮像方法が用いられる。また、脳形態画像、拡散画像、機能画像のそれぞれの間において、精度の高いレジストレーションも必要である。当然ながら、解像度を上げて、より精度の高い撮像をするには、それに応じて、これまでより撮像時間がかかることになるが、生体を対象とする場合にはやはり一定の制約があり、また、体動も問題となってくる。近年、MRI において同時計測による高速撮像法が発展してきており、これらがコネクトーム解析の実現に大きく寄与している。

5. おわりに

これまで、我々も、正常および疾患を対象とし、前述の方法を用いて、脳形態解析および拡散解析を行ってきた[6–14]。はじめに記載したとおり、附属病院の臨床機を使用しており、脳画像解析において、必ずしも現状で最善の装置ではないが、上記の高速撮像法も徐々に使用可能となってきた。時間的な制約もあるが、附属病院であることを利点として生かし、また、今後、解像度および精度の高い撮像法を応用し、より詳細な検討を行っていきたいと考えている。

参考文献

- [1] J. Ashburner, and K. J. Friston. *Neuroimage* **11**, 805 (2000).
- [2] B. Fischl, and A. M. Dale. *Proc Natl Acad Sci U S A*. **97**, 11050 (2000).
- [3] S. M. Smith, M. Jenkinson, H. Johansen-Berg, D. Rueckert, T. E. Nichols, C. E. Mackay, K. E. Watkins, O. Ciccarelli, M. Z. Cader, P. M. Matthews, and T. E. Behrens. *Neuroimage* **31**, 1487 (2006).
- [4] O. Sporns, G. Tononi, and R. Kotter. *PLoS Comput Biol*. **1**, e42 (2005).
- [5] S. Smith. *Neuroimage* **80**, 1 (2013).
- [6] H. Takao, O. Abe, H. Yamasue, S. Aoki, H. Sasaki, K. Kasai, N. Yoshioka, and K. Ohtomo. *Hum Brain Mapp*. **32**, 1762 (2011).
- [7] H. Takao, N. Hayashi, and K. Ohtomo. *Neuroimage* **54**, 1053 (2011).
- [8] H. Takao, N. Hayashi, S. Inano, and K. Ohtomo. *Neuroimage* **57**, 958 (2011).
- [9] H. Takao, N. Hayashi, and K. Ohtomo. *Neuroscience* **193**, 291 (2011).
- [10] S. Inano, H. Takao, N. Hayashi, O. Abe, and K. Ohtomo. *AJNR Am J Neuroradiol*. **32**, 2103 (2011).
- [11] H. Takao, N. Hayashi, H. Kabasawa, and K. Ohtomo. *Hum Brain Mapp*. **33**, 466 (2012).
- [12] H. Takao, N. Hayashi, and K. Ohtomo. *Neuroscience* **231**, 1 (2013).
- [13] H. Takao, N. Hayashi, and K. Ohtomo. *Neuroimage* **84**, 133 (2014).
- [14] H. Takao, N. Hayashi, and K. Ohtomo. *Neuroscience* **301**, 395 (2015).

著者紹介



氏名 高尾 英正

専門分野 画像診断、脳画像解析

ワンストップ創薬共用ファシリティセンターの運営と低温センター

薬学系研究科 ワンストップ創薬共用ファシリティセンター

東 伸昭

薬学系研究科における「ワンストップ創薬共用ファシリティセンター」と外部利用者を対象とした共用機器の利用促進事業について紹介する機会をいただいた。本稿では実務担当者の視点から本センターの紹介をするとともに、個人的見解を述べる。多くの研究機関において共用機器センターが立ち上がっているが、そのミッション、利用者の範囲、運営担当者の業務等は施設によって様々であることと思う。施設のあり方の一例として参考になる部分があれば幸いである。

1. プロローグ

199x 年、化学系企業に研究員として勤めていた私は、ある新規事業の立ち上げに加わるようになった。事業立ち上げ時の常であるが、人がいない、金がない、そして測定機器がない。候補となっている試料の中から商品プロトタイプに用いるものを選択するために特性を評価したいのだが、自前では測定できない。某大学に機器があることがわかり、おそろおそろ試料のスペクトルを測定してもらおうことにした（※1）。

「会社の商品と全然関係ないみたいですけど、何でこんなのを測定するんですか？」と訊かれても、新規事業なので何もコメントできない。お願いだから、余計なことを訊かずにただ測定だけしてくれー！（独白）（※2）。

2. 薬学系研究科ワンストップ創薬共用ファシリティセンター設立の経緯

研究科に配備されている多数の先端的機器の一部を共用機器と定義して集約管理を行うことにより、1. 適切な維持・管理・課金体制を整えることで広範囲の研究者が潜在的に有する機器利用の要望に応える、2. 最先端機器のニーズを定期的に聴取・把握し、共通機器申請・事業申請を研究科単位でとりまとめる、3. 高度な技術を持つ研究者およ

び大学院生を育成するとともに産業界との連携を深める、などの発展が期待された。これらを念頭に、薬学系研究科では平成 25 年度に共用利用が可能な機器に関するアンケートを実施し、研究科内における機器情報を共有化するとともに、母体となる共用機器群を構成した。また研究科内に「共同利用機器運営委員会」を設置し、共用機器の運営について議論する土台を確立した。これに加え、産業界を含む外部研究者へ共用機器の利用機会を提案する「最先端創薬基盤のワンストップ共用による産学連携創薬推進事業」を立案し、平成 25 年度より文部科学省「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」に採択された。事業の中心となるワンストップ創薬共用ファシリティセンター

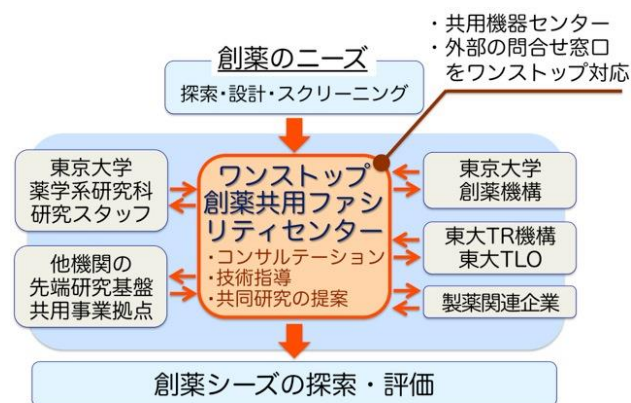


図1. 創薬ニーズをもつ研究者にとってのワンストップ創薬共用ファシリティセンターの位置づけ

(以下、本センターと記載)の敷地として薬学部南館3階の267 m²にわたる室内を改装し、共用機器を集中配備した。これらは、堅田利明前研究科長、一條秀憲センター長、その他関係者の献身的かつ精力的な尽力によって完遂された(※3)。平成25年8月30日より本センターの事業が開始され、現在に至っている。

研究者が共用機器を使用したいと思っても、研究科外から(場合によっては内部からも!)では誰にどのように問い合わせたらよいのか見えにくいのではないかと危惧される。本センターでは利用希望者の窓口を一本化して共用促進リエゾンを

置き、共用機器利用の相談に応じるとともに、研究科内外のネットワークを利用して分析技術・データ解釈等の知識・情報を提供している。この結果、創薬シーズの発見と評価・診断新技術の開発等、研究科が本来果たすべきミッションに沿った創薬科学への寄与が期待される(図1)。

薬学系研究科の特徴として、専門領域が有機化学・物理化学・生物学など多岐にわたる点が挙げられる。共用機器と定義される機器は、質量分析・構造解析・生体機能解析の3分野、26機種に及んだ。その後、機器の入れ替えが多少あったものの、大きな変更はなく現在に至っている(表1)。

表1. 平成27年度の共用利用機器 (<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~onestop/html/machinery/index.html>)

1. 元素分析・質量分析		
元素分析装置	MT-6 CHN CORDER	ヤナコ株式会社
EI-MS 質量分析装置	JMS-SX102	日本電子株式会社
FAB-MS 質量分析装置	JMS-MS700V	日本電子株式会社
MALDI-TOFMS 質量分析装置	TOF/TOF5800	AB SCIEX社
ダイレクトナノLC/MALDIフラクションシステム	DiNa-MaP	KYA TECH社
LC-MS/MS 質量分析装置	Quattro micro/Ultimate3000	Micromass社/Dionex社
micrOTOF	ESI-TOF MS microTOF	Bruker社
高耐圧HPLC・荷電化粒子検出器システム	Corona ultra	ダイオネクス社
フローリアクター	KeyChem-Integral	ワイエムシ社
トリプル四重極質量分析装置	Promonence UFLC System/QTRAP®5500	島津製作所/AB SCIEX社
2. 構造解析		
核磁気共鳴装置 (NMR)	Avance III HD400	Bruker社
原子間力顕微鏡 (AFM)	NanoWizard II	JPK社
3. 生体機能解析		
Bio-Plex200システム	Bio-Plex200システム	Bio Rad社
セルソーター	FACS Aria II	BD社
細胞選別分取装置	autoMACS	Miltenyi Biotec社
ArrayScan 細胞イメージアナライザー	VTI HCS Reader	Thermo Scientific社
共焦点顕微鏡	TCS SP5 II プリズム分光型共焦点レーザー顕微鏡	Leica社
共焦点顕微鏡	LSM 510 META共焦点レーザースキャン蛍光相関分光顕微鏡	Zeiss社
共焦点顕微鏡	LSM Pascal5 共焦点レーザースキャン顕微鏡	Zeiss社
二光子レーザー顕微鏡	FV1000多光子励起レーザー走査型顕微鏡	Olympus社
Sf9細胞培養システム セルマスター	セルマスター	ワケンビーテック社
タンパク質精製システム AKTAexplorer	AKTAexplorer 10S	GEヘルスケア社
BIACORE 分子間相互作用解析装置	BIACORE T100	GEヘルスケア社
ラボラトリーオートメーションシステム装置	Biomek FXP	ベックマンコールター社
レーザーマイクロダイセクション	DM6000B	Leica社
ルミノイメージアナライザー	LAS4010	GEヘルスケア社

3. 現状：運用から2年近くを経過して

本センターは現在、センター長のもとで共用促進リエゾン1名（執筆者）、特任研究員2名、特任専門職員1名によって運営されている。これに加え、各々の共用機器の操作・利用については利用法に詳しい研究科教員の指導を仰いでいる。センター構成員の業務は利用相談の対応・技術指導・寒剤補充など機器のメンテナンス・教員やメーカー技術者との折衝・課題選定委員会等の議事・利用実績の調査・利用料金請求など多岐にわたるが、一連の仕事もようやく軌道に乗ってきたといえる。

機器共用化の目的のひとつは、稼働率の高い共用機器を見極めるとともに、共用機器全体の稼働率を上昇させることにある。貴重な高額機器が研究室の奥の院に鎮座すると、機器情報、特に異分野のよそ者が使って構わない機器なのか、使用法を教えてもらえるのか、万が一壊れてしまったらどう対処されるのか、夜遅くや土日祝日でも使えるのか、など利用希望者が本当に知りたい情報はなかなか表に出てこない。機器情報を公開することにより、研究科内外にある潜在的な機器利用の希望をすくいあげ、ひいては機器稼働率の上昇へと繋がることが期待される。これらの点を検証すべく共用機器の稼働状況を継続して集計中である。また、当初予期していなかったことであるが、構造解析や建築材料等の研究室が生物系の共焦点顕微鏡を使用する、生物系の研究室が原子間力顕微鏡を体験する、など分野を越えた機器の利用が試みられている。異分野の技術の取り込みに意欲的な研究者が研究科内外に多数おられることを実感し、運営側も励まされている。

使い慣れない機器を使用する場合、使用法の指導をどれほどしてもらえるのか、という点は気になる点である。本センターでは機器測定とデータ解釈に長けた研究科教員の助けをお願いするとともに、機器メーカーの協力を得て機器使用法のセミナー・講習を随時開催している。メーカーによっては新規の利用希望が来るたびに機器講習

を無償で実施していただいているケースもあり、運営上大変助かっている。実技指導の機会を多くもつことで、新規利用者にとっては実際の利用モードに入りやすくなると期待される。また管理の側にとっては誤操作・故障のリスクが減ると思われ好ましい。本センターはオペレーター制を敷いていない。測定は研究者自身によって行うことを前提としており、必要に応じてセンター構成員が測定を補助する形をとっている。この場合、プロログにあるような利用者のストレスは基本的には生じないだろう。

文部科学省の事業である外部利用者を対象とした共用機器の利用促進事業についても、実績が備わってきた。平成27年7月末の時点で、本事業の対象としてアカデミア18機関、産業界14機関の外部利用者による共用機器利用を支援した。外部研究者の総利用時間は2,000時間を超え、表1の機器リストの2/3程度（16種類）の機器が既に外部向けに活用された。センターには研究科間や外部機関にまたがって遂行中の、もしくは過去に遂行されたプログラム（グローバルCOE、リーディング大学院、革新的イノベーション創出プログラム等）の遂行のために購入した機器も配置されている。これらの事業におけるプログラム構成員の機器利用は、上記の利用時間とは独立して管理し、利用を推進している。

4. 料金体系にまつわるもやもやと解決策としてのヘリウムガス回収ライン

文部科学省「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」に採択されるにあたり、「課金制度を確立すること」との条件が提示されていた。事業支援期間内の一時的な試みでなく持続可能な運営を実現するために、妥当な課金制度の設定は欠かせないものである。

参考として提示された考え方は、年間に要する「消耗品費＋光熱水費＋保守点検費（※4）」を利用料金として回収する、というものである。共用

機器の多くは、年間かかった費用を担当者で利用時間（もしくは回数）の割合に従って自己負担する、というふうに運用されているのではないだろうか。これを外部利用者にも当てはめるという図式で理解すればよいのではないかと思う。一方、運営サイドとしては、当年の消耗品費合計額は当年の年度末にならなければ確定できないため、前年度の実績を参考に見込で進めなければならない部分も多くなる。

この観点からすると、寒剤の消費、例えば核磁気共鳴装置(NMR)における消費は、利用料金に大きく影響する。当研究科では平成 25・26 年度は従来の NMR 室に設置されている日本電子株式会社の NMR を共用機器としていたが、この部屋は我々センター構成員も含め外部研究者が入室しにくく、機器の維持管理にどのように携われればいいのか苦慮していた。平成 27 年度からは、センター敷地内に設置された Bruker 社 Avance III を共用機器として運用することとした。測定者の出入りの管理が容易な反面、従来の NMR 室とは離れた配置のため寒剤の供給、ヘリウムガスの回収が困難であるとの問題があった。液体ヘリウムの購入価格は転じて共用機器ユーザーの利用料金にそのまま跳ね返ることから、ヘリウムガス回収システムの確立が強く待ち望まれていた。低温センターのご尽力により、この Avance III 用に液体ヘリウムガス回収ラインを設置していただいた。建物脇から NMR 本体への配管工事は研究科内で予算立てを行った（図 2）。



薬学系研究科担当 ← → 低温センター担当

図 2. 本センターのヘリウムガス回収ライン

5. ヘリウムガス回収ライン設置後の運用状況

平成 27 年 7 月の配管の設置から 1 ヶ月程経過した。ヘリウムガスは順調に回収されている（17 m³/月程度）。また週 1 回、約 60 L の液体窒素を充填している。本センターでは、同じフロアに質量分析装置が設置されており、また廊下をはさんで元素分析室が配置されている。有機化学系の研究者にとっては、①NMR スペクトルを測定→（25 歩）→②マスマスペクトルを測定→（10 歩）→③元素分析を依頼、という一連の分析が一度に効率よく進められる環境を整えることができた。

本センターは設立当初から外部利用者にかかれたものとして運営しているが、実は NMR については問い合わせを数件受けたものの、残念ながら実際の使用には至っていない。外部研究者より、自動サンプリングによる多数検体の NMR 測定の測定は可能か、との問合せを受けたケースがある。このような要望にいつでも対応できる体制を整える一方、研究科内の使用者にとっては測定したいときにすぐ測れる機器としてのニーズが強いので、両者の棲み分け方法の検討が必要となるだろう。

6. 近未来的展開

センター名にある「ワンストップ」は申請時点で当研究科がこだわったフレーズである。「ワンストップ」は問合せ窓口の一本化でもあり、共用機器が設置されている機器室の一本化でもある。実際に外部研究者の利用が始まると、ある研究課題の達成に向けて特定の 1 台のみの機器を利用するのではなく、複数の機器を利用した測定・観察により多面的な評価をしたいとする要望が寄せられるようになってきた。本センターでは複数の機器が集約配備されており、特定の 1 台を利用する研究者は、測定の待ち時間に否応なく様々な機器を目にすることになる。見たものは使ってみたくするという研究者心理も関係しているように思う。

この「ワンストップ」の利便性をさらに広げる

ために、他研究科、他大学の共用機器センターと連携し、窓口を一本化した大型プラットフォームを形成することを計画中である。本センターは汎用的な高額機器は揃っているのだが、よりとんがった性能をもつ「オンリーワン」的な機器が少ない。センターの特徴をうまく補完し合えるような連携を模索中である。

展示会への参加、事業説明会を開催して思うのは、このような共用機器事業の取組の存在はまだまだ浸透していない、ということである。センター共用機器の測定法を極めることで、質の高いデータが取得できることを実例をもって示し、学会の場を活用して学術的なアピールを続けて共用機器事業の浸透を継続的に図ること、また本センター自身が情報を発信し、創薬研究のハブ機能を発揮することが今後さらに重要になると考えている。

7. エピローグと宣伝

化学系企業を退職して10余年、共用促進リエゾンという形で産学連携に関わることになるとうちは夢にも思っていなかった。昨年来の展示会・事業説明会で企業の方々が取り組んでおられる事業のお話をうかがう機会があり、昔の記憶がよみがえるという不思議な体験をした。企業・大学双方の立場を踏まえた研究支援に今後も取り組みたい。

本センターの事業についてはホームページ

<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~onestop/index.html>

で紹介している。ご覧いただくとともに、企業を含む関連の研究者にご紹介いただければ幸いである。

本文注と謝辞

※1 本センターの利用に際しては、希望に応じて本学との間に秘密保持契約を締結することが可能であるので、「おそろおそろ」の測定にはならないものと思う。測定結果に関する知財はすべて測定者に帰属し、センターは権利を主張しない。

※2 このプロローグはフィクションである。

※3 ワンストップ創薬共用ファシリティセンターの整備は、文部科学省「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」、「卓越した大学院拠点形成支援補助金」、「研究大学強化促進事業」、「革新的イノベーション創出プログラム」などの外部資金によって支援された。この場を借りて御礼申し上げる。

※4 拠点によっては、人件費、減価償却費等の負担を考慮するケースもある。

著者紹介



東 伸昭

専門分野: 細胞外マトリックスの場に関する糖鎖生物学と免疫学。

東京大学特任准教授(大学院薬学系研究科)。

事業説明会終了時にセンター内にて撮影。

共同利用研究室 研究実績報告

酸化物およびトポロジカル絶縁体ヘテロ界面における量子ホール効果

量子ホール効果は十分に電子のコヒーレンスが高い清浄な半導体界面において、強磁場を印加することによって電子の干渉が引き起こすマクロな量子現象である。この現象では、有効質量によって決まる電子のサイクロトロン振動数と g 因子によって与えられるゼーマン効果の 2 つのエネルギー分裂によって、安定性が特徴づけられる以外は物質に依存しない形に記述される。しかしながら、近年グラフェンやトポロジカル絶縁体など、非従来型の半導体や半金属において、電子相関やバンド構造、スピン軌道相互作用により量子ホール効果は全く異なった様相を呈することが明らかとなってきた。これは、物質特有の相互作用が従来の軌道とスピンのエネルギースケールと同等もしくは凌駕しており、各々の状況を適切に考慮する必要があるためである。このような背景に基づき、従来の半導体とは異なる物質系として (1) 酸化亜鉛における電子相関の強い電子系、(2) トポロジカル絶縁体における、2 層ディラック系の量子ホール効果について研究を行った。

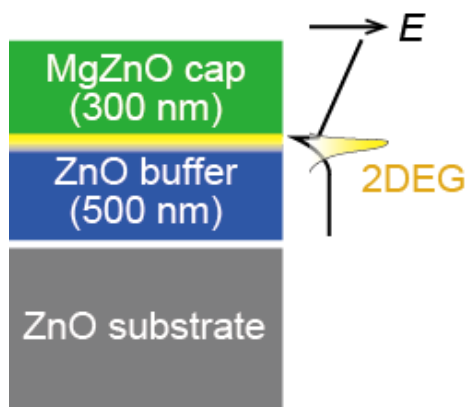


図 1. MgZnO/ZnO ヘテロ構造中における二次元電子系の形成の模式図

【酸化亜鉛二次元電子系の量子ホール効果】

酸化亜鉛二次元電子系 (2DES) は、図 1 に示されるように Mg ドープの ZnO (MgZnO) をドープされていない ZnO 上に堆積することで形成できる。ZnO は反転対称のない結晶構造をしており、自発分極が Mg ドープで変化し、MgZnO/ZnO 界面で自発分極差に相当する 2DES が形成されるためである[1]。この 2DES 形成は元素置換を必要としないため、薄膜の結晶品質を向上させれば、散乱時間が非常に長くなる可能性がある。実際、近年作製した MgZnO/ZnO における 2DES の輸送散乱時間 (τ_r) を $\sigma = ne^2\tau_r/m^*$ から求めた結果を図 2(a) に示す。ここで、 σ は二次元伝導度、 n は電子または正

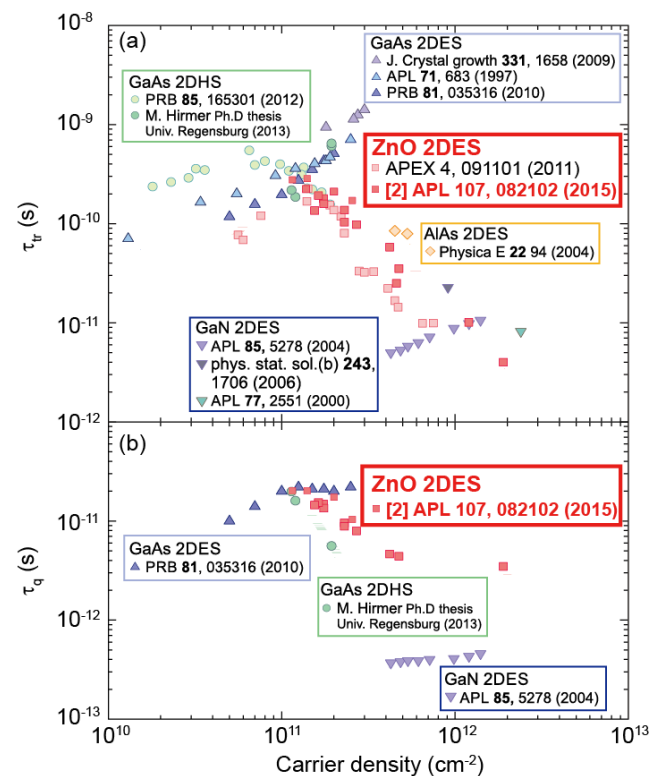


図 2. 高移動度二次元電子・ホールの (a) 輸送散乱時間 (τ_r) と量子散乱時間 (τ_q) のキャリア濃度依存性とその材料ごとの比較。

孔の二次元濃度、 e は電荷素量、 m^* は有効質量である。ZnO の2DES はGaAs の正孔系と同程度の値を示し、電子系にも1桁以内に迫っている。対応する最大移動度は $1,000,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達した[2]。輸送散乱時間 τ_{tr} は、電子の散乱される確率の角度依存性 $Q(\theta)$ を用いて

$$\frac{1}{\tau_{tr}} = \int (1 - \cos \theta) Q(\theta) d\Omega \quad (1)$$

と表される ($d\Omega$ は散乱される方向の立体角要素)。GaAs 場合、二次元層が不純物層から離れているため前方散乱の頻度が多くなり、 τ_{tr} は大きくなる。しかし、量子ホール効果など電子の干渉効果による現象は後方散乱まで等価に考慮した、量子散乱時間

$$\frac{1}{\tau_q} = \int Q(\theta) d\Omega \quad (2)$$

によって減衰が決まるため、この値を正確に評価することが重要である。その評価法は磁気抵抗振動の振幅の温度(T)依存性と磁場(B)依存性を測定することで得られ、 $n = 1.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の試料について図3に示す。磁気抵抗振動の振幅は

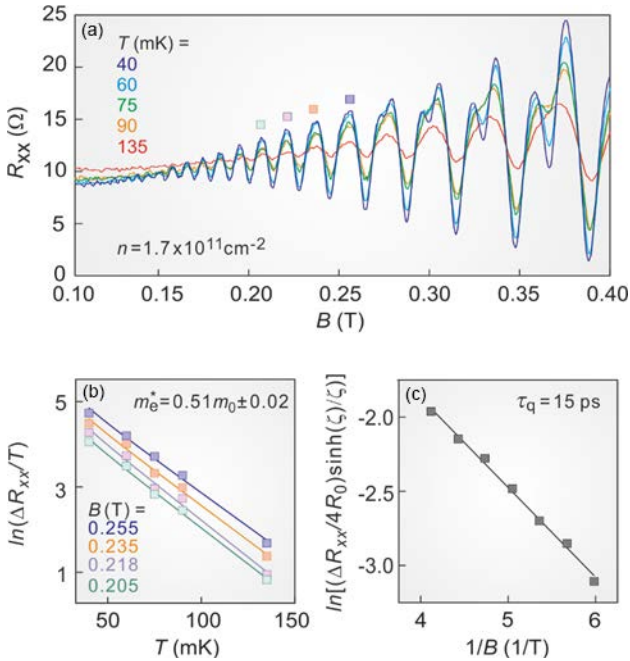


図3. (a)磁気抵抗の温度依存性。(b)磁気抵抗振動振幅 (ΔR_{xx}) の温度依存性。(c)磁気抵抗振動振幅の磁場(B)依存性。

$$\Delta R_{xx} / R_0 = 4\zeta \exp(-\pi / \omega_c \tau_q) / \sinh \zeta \quad (3)$$

$$(\zeta = 2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c)$$

と表される。ここで、 R_0 は振動の中心の抵抗、 $\omega_c = eB/m^*$ はサイクロトロン振動数、 k_B はボルツマン定数、 $\hbar$ は(プランク定数)/ 2π である。まず、 $\sinh \zeta \approx \exp(\zeta)/2$ と近似することで、図3(b)に示すように $\ln(\Delta R_{xx}/T)$ を T に対してプロットし、傾きから有効質量を求めることができる。次に図3(c)に示すように、磁気抵抗振動の磁場依存性を磁場に対してプロットすることで有効質量を用いて、量子散乱時間が求まる。図2(b)にこの量子散乱時間を電子濃度に対してプロットした。酸化亜鉛2DESの量子散乱時間はGaAs二次元電子系や正孔系と同等であり、非常に高品質な界面が形成されていることを示している。その結果として、今までGaAs系でしか観測されてこなかった偶数分母の分数を指標に持つ、特殊な量子ホール効果が酸化亜鉛で観測された[3]。

【トポロジカル絶縁体における量子ホール効果】

トポロジカル絶縁体はスピン軌道相互作用の強いナローギャップ半導体において、価電子帯と伝導体のバンド位置が反転することによって生じる表面状態を持つ物質である。表面状態はバンドギャップ中に線形に近い分散を持ち、反対称スピン軌道相互作用のためスピンの縮退が解け、結晶運動量に依存したスピン量子化軸を持つことが特徴である。しかしながら、少量の欠陥や化学量論組成からのずれのため、フェルミ準位をバンドギャップ中に調整するのが困難であり、表面準位の輸送特性を純粋に観測した例は非常に少ない。本研究では、高品質 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜を作製し、電界効果を用いたフェルミ準位制御により、表面状態の磁気輸送特性の本質を見出すことを目的とした[4]。

試料はInP(111)基板上に分子線エピタキシー法

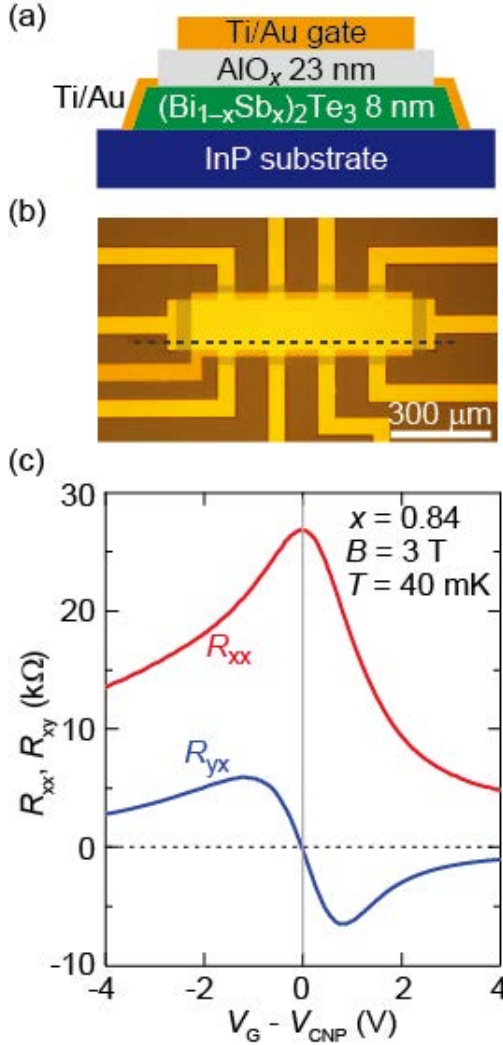


図 4. (a)作製した $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 電界効果型トランジスタの断面積層構造と(b)上部からの光学顕微鏡写真。(c) $T = 40 \text{ mK}$ 、 $B = 3 \text{ T}$ における縦抵抗と (R_{xx}) とホール抵抗 (R_{xy}) のゲート電圧依存性。 V_{CNP} は電荷中性点 (CNP) でのゲート電圧。

を用いて $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜を堆積した。電界効果型トランジスタ作製のためゲート絶縁体として AlO_x を原子層堆積により積層し、電極として Au キャップした Ti を電子ビーム蒸着により形成した (図4(a), 4(b))。

図 4(c)に $x = 0.84$ の試料において、 $T = 40 \text{ mK}$ 、 $B = 3 \text{ T}$ における、縦抵抗とホール抵抗のゲート電圧依存性を示す。ホール抵抗は電荷中性点を境に符号が変化する ambipolar な特性を示し、縦抵抗は電荷中性点で極大を取った。さらに磁場を印加し

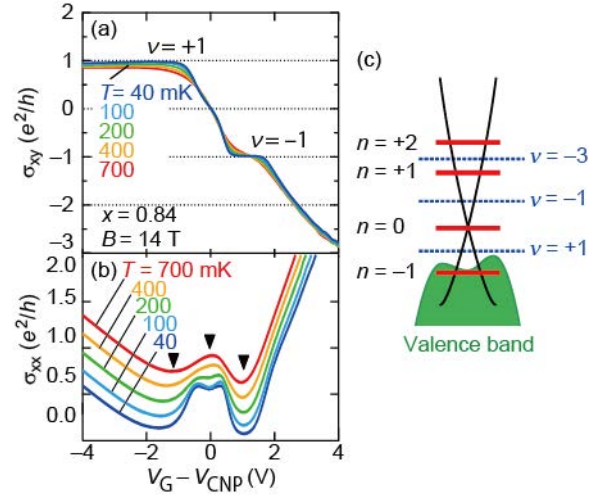


図 5. $B = 14 \text{ T}$ における $x = 0.84$ の試料の(a)縦伝導度 (σ_{xx}) と(b)ホール伝導度 (σ_{xy}) のゲート電圧依存性。(c)帰結されるランダウレベル準位図。

$B = 14 \text{ T}$ における結果を図 5 に示す。ホール伝導度は電子蓄積側 (正ゲート電圧側) で $\sigma_{xy} = -e^2/h$ の量子伝導度に量子化し、正孔蓄積側 (負ゲート電圧側) で $\sigma_{xy} = +e^2/h$ の量子伝導度に量子化した (図 5(a))。また、縦伝導度は低温において、ホール伝導度が量子化するゲート電圧でゼロに漸近した (図 5(b))。これはそれぞれ $\nu = -1$ と $\nu = +1$ の量子ホール効果に対応する (図 5(c))。

次に、 $x = 0.88$ の試料を用いて、同様の測定を行った結果を図 6 に示す。 Sb ドープは正孔を導入することに相当する。ホール伝導度は $x = 0.84$ の試料と同様に $\nu = +1$ で量子化し、さらに CNP を中心として $\nu = 0$ にも量子化が現れた。これは以下のように理解できる。トポロジカル絶縁体は上面と下面の2層表面状態を持つが、作製条件により両表面の電子濃度が異なり、フェルミ準位に差が生じる (図 6(c))。このとき、CNP にはランダウレベル1つに対応する状態密度が存在する。ちょうどフェルミ準位が片方の面で電子蓄積、もう片方の面で正孔蓄積である時には、各々 $\nu = \pm 1/2$ 分の寄与があるため、全体で $\nu = 0$ となる。このとき、上面と下面は擬スピンと見なせ、各々のエッジ状態が相互作用するためにギャップが開き、縦伝導度もゼロに漸近する。この状態は擬スピンホール絶縁体として理解できる。

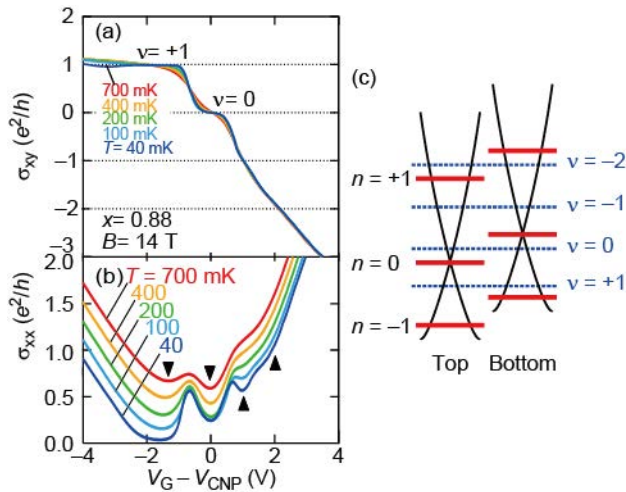


図 6. $B = 14$ T における $x = 0.88$ の試料の(a)縦伝導度 (σ_{xx}) と(b)ホール伝導度 (σ_{xy}) のゲート電圧依存性。(c)帰結されるランダウレベル準位図。

【今後の展望】

本研究では、従来の半導体とは異なる特徴を持つ二次元電子および正孔系における量子ホール効果の極低温磁気輸送特性を測定した。酸化亜鉛の二次元電子系は既に最も清浄な半導体であると言え、GaAs 系で観測されていない偶数分母分数量子ホール状態も観測された。今後はこの状態が理論的に予測されている、トポロジカル量子計算に用いることができる非可換的な特性を持つことの実証を目指す。また、トポロジカル絶縁体では磁性ドーピングすることにより、ゼロ磁場でも量子ホール状態となる量子異常ホール効果を観測している (図 7) [5]。これを用いて、磁気ドメイン制御を行っていく。

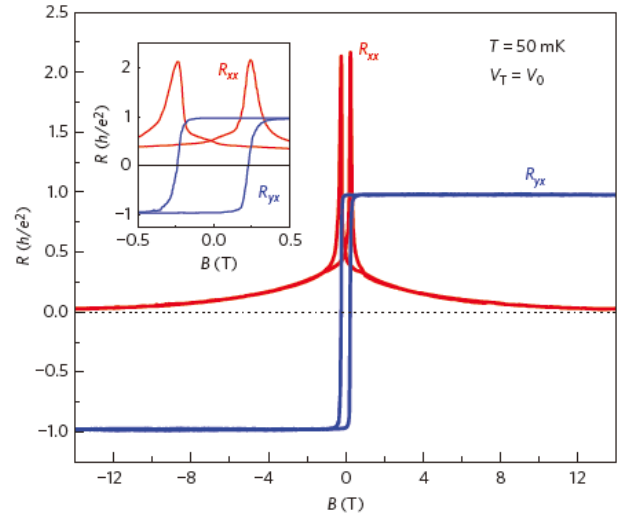


図 7. Cr ドープ $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜の縦抵抗 (R_{xx}) とホール抵抗 (R_{xy}) の磁場依存性。

- [4] R. Yoshimi, A. Tsukazaki, Y. Kozuka, J. Falson, K.S. Takahashi, J.G. Checkelsky, N. Nagaosa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Nature Commun. **6**, 6627 (2015).
- [5] J. G. Checkelsky, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. S. Takahashi, Y. Kozuka, J. Falson, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Nature Phys. **10**, 731 (2014).

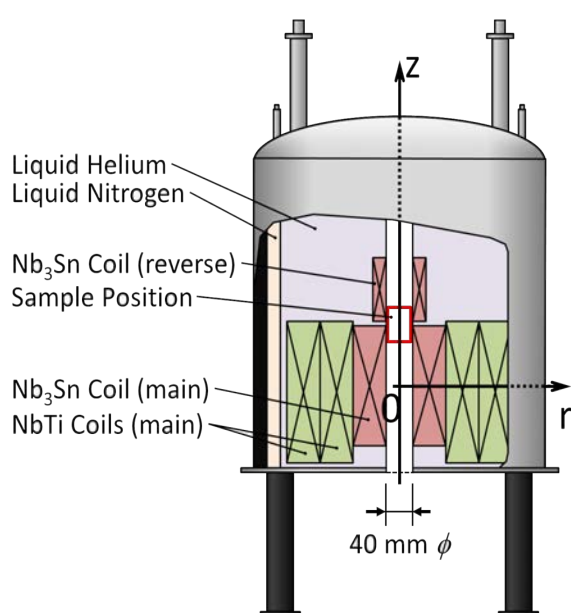
-
- [1] Y. Kozuka, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Rev. **1**, 011303 (2014).
 - [2] J. Falson, Y. Kozuka, J. H. Smet, T. Arima, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **107**, 082102 (2015).
 - [3] J. Falson, D. Maryenko, B. Friess, D. Zhang, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, J. H. Smet, and M. Kawasaki, Nature Phys. **11**, 347 (2015).

磁気力場を用いた高品質タンパク質結晶の取得

当研究室では主に X 線結晶構造解析の手法を用い、タンパク質の立体構造解析を通じてそのタンパク質が機能を発現する分子機構を明らかにする構造生物学の研究を行なっている。研究対象は遺伝子の転写制御など基本的な生命現象に関わるタンパク質、産業上有用な酵素群、創薬のターゲットとなりうる膜タンパク質など様々である。タンパク質の立体構造を決定する手段として結晶構造解析が優れている点は、解析対象の分子量に制限がない上に、原子分解能での 3 次元構造情報が得られることである。しかし、解析対象のタンパク質からなる結晶を作成する必要がある、高分解能での解析を行うには、回折能の高い良質の結晶を取得する必要がある。一般的なタンパク質分子は分子量が数千～1 万以上、大きいものでは 100 万を超える高分子であるがゆえに、立体構造のフレキシビリティを内包している。そのため、タンパク質の（高品質）結晶を得る段階が結晶構造解析のボトルネックとなっている。

われわれは、高品質のタンパク質結晶を得るための実験環境として、超伝導磁石を利用した強磁場・磁気力場を用いている（図 1）。タンパク質結晶化における強磁場環境の効果としては、結晶核形成の抑制[1]、微結晶の磁場配向[2-4]、結晶成長速度の低下[5]、結晶品質の向上[6-8] が知られている。この他、均一磁場環境においては、ローレンツ力による対流抑制効果と磁場による溶液の粘性上昇効果があり、勾配磁場環境では、上向き磁気力による自然対流の抑制効果がこれに加わると考えられている[9]。実際、強磁場・磁気力場を利用したわれわれの研究において、3 割程度の確率でタンパク質結晶の高品質化が達成されることを報告している[10]。

さらに近年われわれは、良質なタンパク質結晶を効率的に得るための『高効率・高品位タンパク質結晶生成システム』を開発した。このシステムは、図 1 に示した実験装置と同様のコイル配置により水の磁気浮揚が可能な強い磁気力を発生する



超伝導磁石室温ボア中心軸上の磁場 (B_z) と磁気力場 ($B_z(dB_z/dz)$) 分布

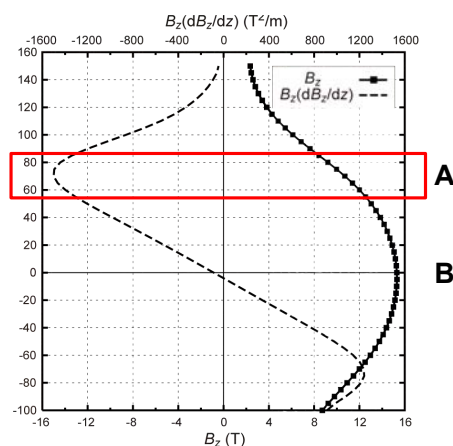


図 1. 実験装置概要. 磁気力場を利用したタンパク質結晶化実験を行う領域を赤枠で示した。

“磁場系”、独自に開発した結晶化プレートによる“結晶生成系”、結晶成長の様子を磁場内でリアルタイムに *in situ* 観察可能な“観察系”で構成される。本システムの詳細は、平成24年度低温センター年次報告をご参照いただきたい。

本稿では、強磁場・磁気力場がタンパク質結晶成長に与える影響について、最近の実験結果を報告する。

● 磁気力場が結晶成長に与える効果

<方法>

超伝導磁石を一旦消磁し、2種類のタンパク質試料について結晶化実験を行うとともに結晶成長の様子を記録した（コントロール実験）。その後、超伝導磁石を再励磁し、強磁場・磁気力場条件（13.6 T、水に対する実効重力 0.16G）下でコントロール実験と同じタンパク質試料を用いた結晶化

実験を行い、結晶成長を記録した（磁気力場実験）。実験に用いたタンパク質試料は、蛍光タンパク質 mKO（クサビライシ由来 Kusabira Orange の単量体変異体; 10 mg/ml に調製）およびニワトリ卵白リゾチーム（HEWL; 50 mg/ml に調製）である。結晶化のための沈殿剤溶液組成はそれぞれ、0.1 M CHES-NaOH pH 9.7, 50% v/v PEG-600（mKO）、0.1 M Na-acetate pH 4.6, 1 M NaCl（HEWL）である。

<結果・考察>

mKO については、コントロール実験において、結晶化実験開始から約 16 時間で視認できる微結晶が生成した。一方、磁気力場実験では結晶化実験開始から約 20 時間で微結晶が生成した（図2）。HEWL では、コントロール実験、磁気力場実験でそれぞれ結晶化開始から 7 時間、10 時間で微結晶の生成が確認された（図3）。

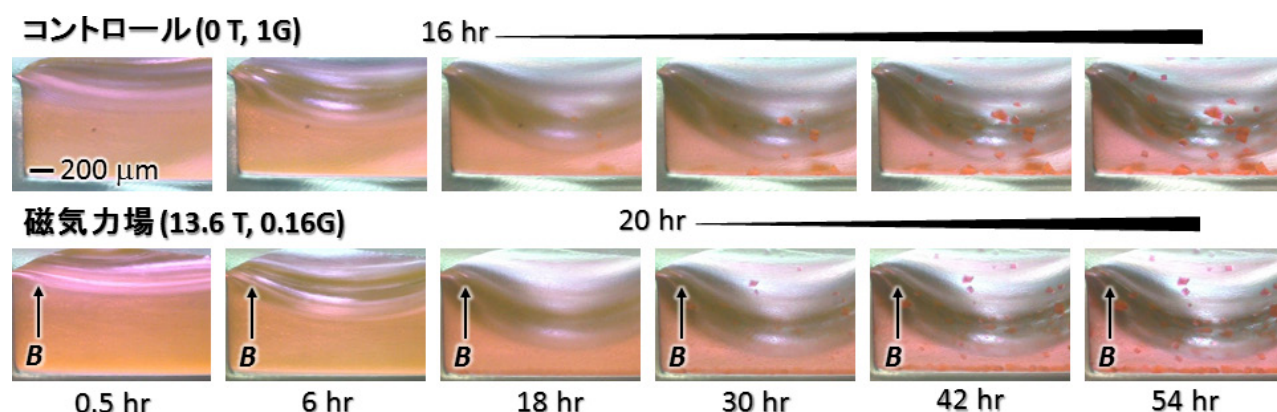


図2．蛍光タンパク質 mKO の結晶成長観察結果（コントロール実験、磁気力場実験）。

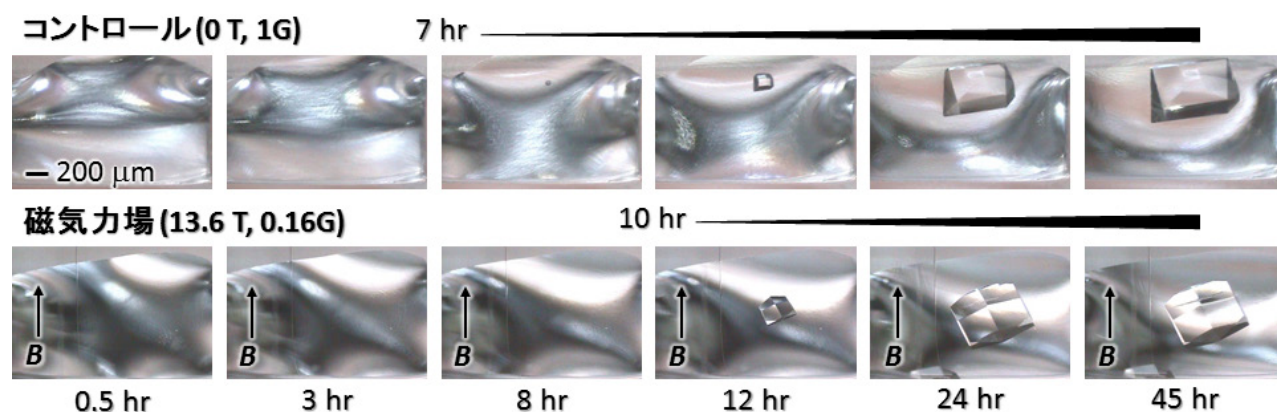


図3．ニワトリ卵白リゾチーム（HEWL）の結晶成長観察結果（コントロール実験、磁気力場実験）。

上記の2種類のタンパク質における結晶成長観察結果はいずれも、磁気力場が作用する環境でタンパク質結晶生成の初段階が遅れたことを示している。つまり、磁気力場環境では結晶化溶液中の自然対流が抑えられることにより、結晶生成に必要な結晶核の形成が遅延したことが示唆される。この現象は結晶核生成数の低下につながり、X線回折実験に供する単結晶の効率的な取得に寄与すると期待される。

● 磁場、磁気力が結晶化に与える効果

<方法>

超伝導磁石の室温ボア内における、磁気力最大付近の条件A (13.5 T, 水に対する実効重力 0.2G; 図1)、磁気力がゼロ付近の条件B (15.2 T, 水に対する実効重力 1G; 図1)、および磁石外のコントロール (条件C) の計3条件で、外部磁場以外の条件は可能な限り同じとなるようにして結晶化実験を行い、結晶の生成結果を比較した。実験に用いたタンパク質試料は HEWL であり、結晶化条

件は前項と同じである。

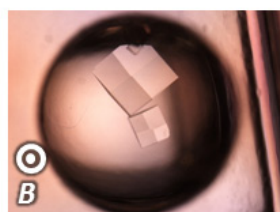
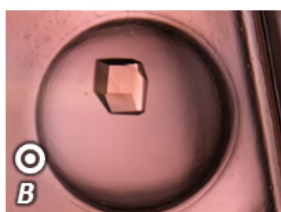
<結果・考察>

結果を図4に示した。条件Bおよび条件Cで生成した結晶では、複数個が集合あるいは複数箇所から成長したクラスター結晶となる場合があった。一方、条件Aではクラスター結晶は見られなかった。また、条件AおよびBでは、HEWL 正方晶系結晶の *c* 軸が磁場と平行となる磁場配向が確認された。

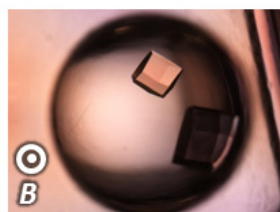
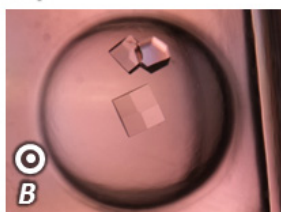
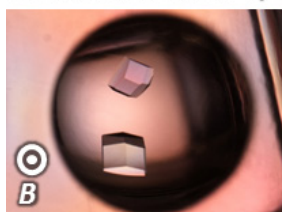
以上の結果から、条件AおよびBでは、共通した強磁場の効果により結晶の磁場配向が誘起されるが、このうち磁気力が作用する条件Aでは、磁気力場環境の自然対流低減効果により結晶のクラスター化が抑制されると考えられる。すなわち、磁気力場では、磁場+磁気力の相乗効果が期待される。

今後も強磁場・磁気力場を利用したタンパク質の結晶化実験を行うことによって本手法の有効性を検証していくとともに、取得した高品質結晶を

A. 磁気力最大付近(13 T, 0.2G)



B. 磁場最大付近 (15 T, 1G)



C. コントロール (0 T, 1G)

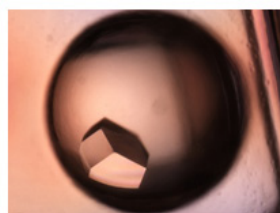
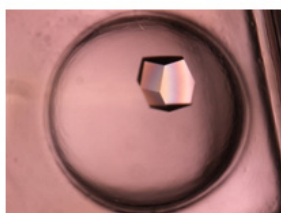
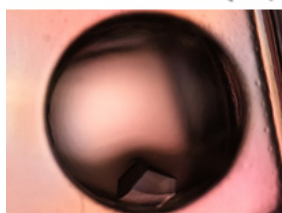


図4. ニワトリ卵白リゾチーム (HEWL) の結晶化結果.

用いた高精度立体構造解析により、標的タンパク質に関する有用な知見を得ていきたい。

(文責：中村 顕、田之倉 優)

-
- [1] G. Sazaki, E. Yoshida, H. Komatsu, T. Nakada, S. Miyashita, and K. Watanabe. *J. Cryst. Growth* **173**, 231–234 (1997).
- [2] M. Ataka, E. Katoh, and N.I. Wakayama. *J. Cryst. Growth* **173**, 592–596 (1997).
- [3] J.P. Astier, S. Veessler, and R. Boistelle. *Acta Crystallogr. D* **54**, 703–706 (1998).
- [4] S. Sakurazawa, T. Kubota, and M. Ataka. *J. Cryst. Growth* **196**, 325–331 (1999).
- [5] S. Yanagiya, G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, K. Nakajima, H. Komatsu, K. Watanabe, and M. Motokawa. *J. Cryst. Growth* **208**, 645–650 (2000).
- [6] S.X. Lin, M. Zhou, A. Azzi, G.J. Xu, N.I. Wakayama, and M. Ataka. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **275**, 274–278 (2000).
- [7] T. Sato, Y. Yamada, S. Saijo, T. Hori, R. Hirose, N. Tanaka, G. Sazaki, K. Nakajima, N. Igarashi, M. Tanaka, and Y. Matsuura. *Acta Crystallogr. D* **56**, 1079–1083 (2000).
- [8] D.C. Yin, N.I. Wakayama, K. Harata, M. Fujiwara, T. Kiyoshi, H. Wada, N. Niimura, S. Arai, W.D. Huang, and Y. Tanimoto. *J. Cryst. Growth* **270**, 184–191 (2004).
- [9] N.I. Wakayama. *Cryst. Growth Des.* **3**, 17–24 (2003).
- [10] A. Nakamura, J. Ohtsuka, K. Miyazono, A. Yamamura, K. Kubota, R. Hirose, N. Hirota, M. Ataka, Y. Sawano, and M. Tanokura. *Cryst. Growth Des.* **12**, 1141–1150 (2012).

機能性シアノ架橋型ネットワーク錯体の構築

(1) メタ磁性を示す耐熱性磁性錯体

金属錯体は、設計性が高く、金属イオンや配位子の選択により、多様な機能性を導入した化合物合成が可能である。その中でもシアノ架橋型金属錯体は、強磁性転移を示す化合物を構築し易く、注目されている化合物群である。近年では、磁性と他の特性を合わせ持つ機能性磁性体の研究が盛んに行われている。例えば、当研究室では、これまでに光応答性、湿度応答性、イオン伝導性などを示す強磁性錯体を報告している[1-3]。機能性材料の応用を考えた場合、材料自身の耐熱性の向上も重要な課題である。本研究では、オクタシアノ金属酸イオンを構築素子とした耐熱性磁性錯体 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の構築を行った。 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) は 250°C におよぶ優れた耐熱性およびメタ磁性を示すことを明らかにした[4]。

$\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) は、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と CsCl を少量の水に溶かした後、アセトンを加え、その混合溶液中に、 $\text{Cs}_3[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を静置し、ゆっくり拡散させることにより、単結晶として得た。 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ は、緑色結晶として、収率 60% で得られ、 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ は濃青色結晶として収率 89% で得られた。

CHN 標準微量分析および誘導結合プラズマ質量分析により、試料の組成分析を行った。構造同定は、単結晶 X 線回折装置を用いた結晶構造解析により行い、磁気特性評価は、超伝導量子干渉素子計 (SQUID) 付き磁気計測機を用いて行った。低温下における X 線回折パターン測定および磁化測定は、東京大学低温センターから供給された液体窒素および液体ヘリウムを使用した。

単結晶 X 線構造解析の結果、 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$

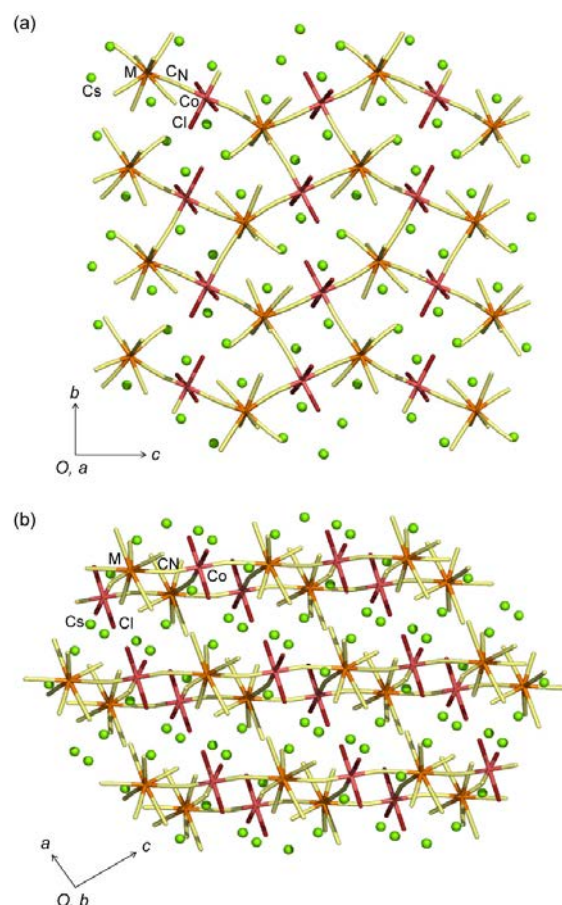


図 1. $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の結晶構造 (a) a 軸投影図 (b) b 軸投影図。

Cl_3 は単斜晶系、 $P2_1/n$ に属し、 $a = 9.330(2) \text{ \AA}$, $b = 13.642(3) \text{ \AA}$, $c = 16.734(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.92(3)^\circ$, $V = 2118.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ の格子定数を有することがわかった。 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ は、金属イオンがシアノ基で架橋されて組み上がった 2 次元シートが層状に重なった結晶構造を有していることが明らかになった (図 1)。 Mo^{V} には、8 つのシアノ基が配位しており、そのうちの 3 つが Co^{II} に架橋している。一方、 Co^{II} には、シアノ基由来の 3 つの窒素原子および 3 つの塩化物イオンが配位している。2 次元シートは、シアノ基で架橋された $\{\text{Co}_2\text{Mo}_2\}$ 四角形と $\{\text{Co}_4\text{Mo}_4\}$ 六角形により形成されている。

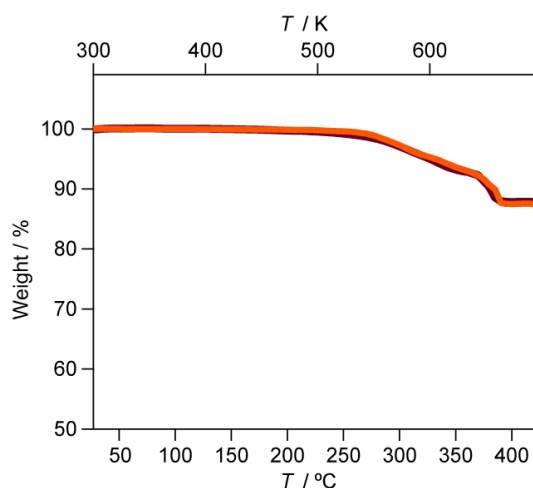


図 2. $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ の熱重量変化. $\text{M} = \text{Mo}$: オレンジ色線, $\text{M} = \text{W}$: 茶色線.

このようにしてできた2次元シート $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3\}^{4-}$ は、 -4 の負電荷を有しており、その電荷を補償するために多量の Cs^+ イオンが2次元シート層間に存在している。したがって、 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ の結晶構造は、2次元シート $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3\}^{4-}$ と Cs^+ イオンの静電的相互作用により安定化していると考えられる。また、 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の結晶構造には、合成溶媒として用いた水やアセトンが一切含まれないことが明らかになった。

$\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の熱重量変化を示す(図 2)。両錯体ともに、 250°C 付近まで目立った重量変化を示さず、優れた耐熱性を示すことが明らかになった。この耐熱性は、結晶構造中に溶媒分子を含まないこと、また、静電相互作用により2次元シート層間が強く結ばれていることに起因すると考えられる。

各種磁気測定の結果より、 $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) は、メタ磁性を示すことが明らかになった。以下に詳細を記載する。磁化率に温度を掛けた値 (χT 値) は、それぞれ $3.1 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$)、 $3.2 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$) であり、 Co^{II} と Mo^{V} との磁気カップリングを考慮しない時に予想される値 $3.1 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($S_{\text{Mo/W}} = 1/2$, $g_{\text{Mo/W}} = 2.0$, $S_{\text{Co}} = 3/2$, $g_{\text{Co}} = 2.4$) と良く一致した(図3a)。 χT 値は、 25.5 K で最大値を迎え

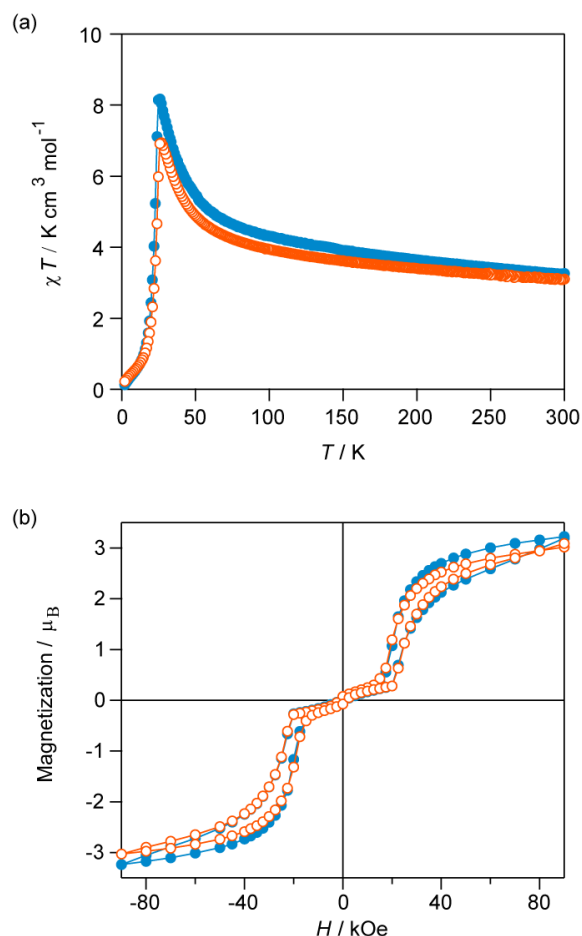


図 3. $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$ の磁気特性. (a) χT - T プロット (b) M - H プロット. $\text{M} = \text{Mo}$: オレンジ色マーカー, $\text{M} = \text{W}$: 水色マーカー.

た後、急激に減少し、 1.8 K でほぼ $0 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となった。一方で、 χ^{-1} - T プロットは、 $200 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ の温度範囲で、Curie-Weiss 則に従い、そのWeiss定数は 48 K ($\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$)、 55 K ($\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$) となった。 χT 値の値が 25 K 付近まで増加すること、Weiss定数がプラスの値を示すことから、本錯体中の磁性金属イオン間には強磁性相互作用が働いていることがわかった。また、 25 K を境に急激に χT 値が減少することから、低温においては反強磁性体となっていることがわかる。

図3bに 1.8 K の磁化の磁場依存性プロット (M - H プロット) を示す。低磁場下においては、反強磁性であるため、磁化の値は小さいが、外部磁場 20 kOe を超えると急激な磁化の上昇が見られる。

90 kOe において、磁化の値は $3.1\mu_B$ となり、強磁性状態と仮定したときの値 $3.2\mu_B$ ($S_{Mo/W} = 1/2$, $g_{Mo/W} = 2.0$, $S_{Co,eff} = 1/2$, $g_{Co,eff} = 13/3$) とほぼ一致する。このことから、外部磁場の印加により、反強磁性から強磁性に転移したと考えられる。また、明瞭な磁気ヒステリシスが観測されることから、強磁性の存在が確認でき、その磁気異方性も大きいことがわかる。

以上の磁気測定の結果から、シアノ基で架橋された Co^{II} と M^V ($M = Mo, W$) の間には、強磁性相互作用が働き、2次元シートは強磁性を示す一方で、その2次元シート間には、反強磁性相互作用が働いていると考えられる。2次元シート間は、8 Å 程度離れているため、その反強磁性相互作用は弱く、外部磁場により、2次元シートの磁化がフリップし、結晶構造全体として強磁性的なスピン配列になる。磁化のフリップを起こす外部磁場が 20 kOe 以上と大きいのは、 Co^{II} の一イオン異方性に由来する磁気異方性が大きなことが原因であると考えられる。

(2) シアノ架橋型金属集積磁性体の発光制御

磁性と発光を合わせ持つような材料は、多重センシングやバイオイメージングなど様々な応用分野で興味を持たれている。錯体分野においても、磁性と発光を示す化合物は注目されているが、その例は限られている。本研究では、発光を示す金属中心および有機配位子を含む錯体 $\{[Tb^{III}(\text{Box})_2(\text{dmf})_2][W^V(\text{CN})_8] \cdot H_2O$ ($\text{Box} = \text{bis(oxazoline)}$, $\text{dmf} = N,N'$ -dimethylformamide) (**TbW**) を合成し、その発光特性および磁気特性を調べた[5]。

TbW は、 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 Box 、 $TBA_3[W^V(\text{CN})_8]$ ($TBA = \text{tetrabutylammonium}$) および少量の DMF をアセトニトリルに溶かした後、ジエチルエーテルを拡散させることにより、黄色ブロック状結晶として得た。各種組成分析により、試料の組成を同定し、単結晶 X 線構造解析により、構造を決定した。低温下における各種測定は、東京大学低温セ

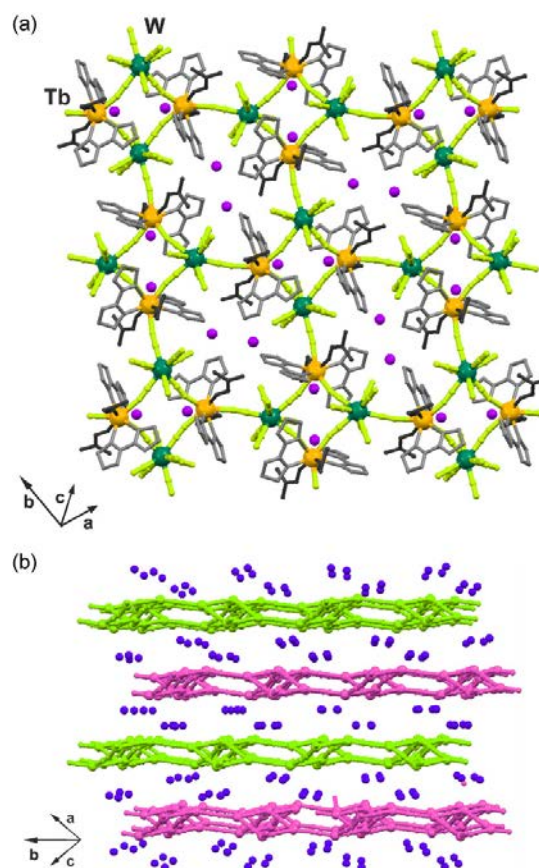


図 4. **TbW** の結晶構造 (a) 2次元シート構造 (b) 2次元シートが積層した層状構造。

ンターから供給された液体窒素および液体ヘリウムを使用した。

単結晶 X 線構造解析より、**TbW** は単斜晶系、 $P2_1/n$ に属し、 $a = 12.5778(2) \text{ \AA}$, $b = 19.7185(8) \text{ \AA}$, $c = 13.8892(5) \text{ \AA}$, $\beta = 93.471(1)^\circ$, $V = 3438.4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ の格子定数を示すことが明らかになった。その結晶構造は、2次元シートが層状に重なった構造を有しており、層間には水分子が存在していた (図 4)。2次元シートは、シアノ基で架橋された六角形上の Tb_4W_4 ユニットから成り立っており、 Tb^{III} には 3 つのシアノ基から 3 つの窒素原子、2 つの dmf からの 2 つ酸素原子、2 つの Box 配位子からの 4 つの窒素原子が配位し、9 配位の構造を有していた。2次元シートが重なった層状構造は、非配位のシアノ基と層間に存在する水分子による水素結合および Box 配位子同士の π - π スタッキングにより安定化されていた。

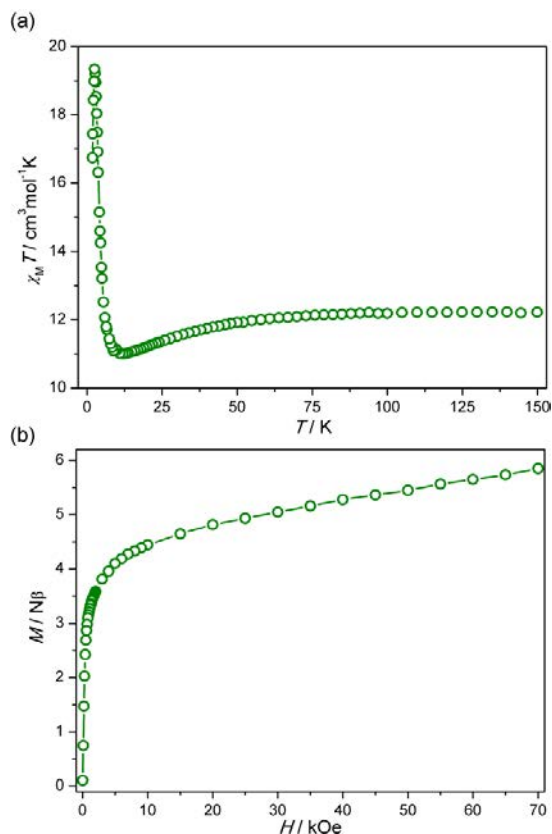


図 5. **TbW** の磁気特性. (a) χT - T プロット (b) M - H プロット.

磁気特性の測定結果を図 5 に示す。室温における χT 値は $12.2 \text{ K cm}^3 \text{mol}^{-1}$ となり、 $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{V}}$ の期待値 $12.2 \text{ K cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (Tb^{III} : $J = 6$, $g_J = 3/2$, W^{V} : $S = 1/2$, $g = 2$) と良く一致していた。 χT 値は、100 K 付近から徐々に減少し、12 K で小さな極小値 $11.0 \text{ K cm}^3 \text{mol}^{-1}$ を迎えた後、急激な上昇により 2.5 K において最大値 $19.3 \text{ K cm}^3 \text{mol}^{-1}$ を示し、その後再び減少した。100 K 付近からの χT 値の減少は、 Tb^{III} の基底項である 7F_6 の分裂に由来するシュタルク準位の占有率が $|J|$ の値の小さい準位に偏ったことによるものと考えられる。一方で、急激な χT 値の増加は、 Tb^{III} と W^{V} との間の強磁性的な相互作用に由来すると考えられる。また、図 5b の M - H プロットで示される 70 kOe における磁化の値は、 $5.9\mu_B$ であり $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{V}}$ 間の強磁性相互作用を仮定した場合の値 $6.0\mu_B$ とほぼ一致し、強磁性体であることを示している。

TbW 固体の 77 K における発光特性を図 6 に示

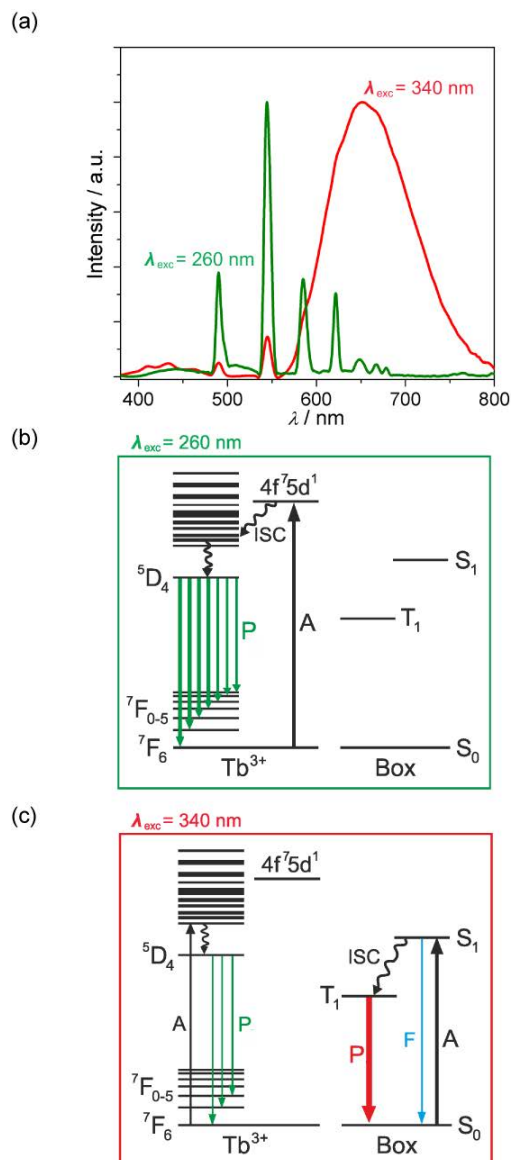


図 6. (a) **TbW** の発光スペクトル. (b) 励起光 260 nm および (c) 励起光 340 nm を用いたときに予想される発光過程の模式図.

す。260 nm の波長の光を励起光として照射すると、**TbW** は 490, 545, 585, 622 nm に強い発光、647, 667, 678 nm に弱い発光を示し、全体として緑色の発光を示した。これらの発光は、 Tb^{III} の f^8 内殻電子の遷移に帰属される。一方、340 nm の光を照射すると、主に 650 nm の Box 配位子の遷移に由来するリン光が観測された。このリン光は Box 配位子のみでは観測されず、 Tb^{III} が存在することによる重原子効果によって、項間交差 (ISC) が促進されたことによると考えられる。このような励起光に依存し

た著しい発光波長の変化は、 Tb^{III} と Box 配位子のエネルギー準位に起因している。すなわち、Box 配位子は 300 nm 以下の光をほとんど吸収せず、 Tb^{III} が吸収し、 Tb^{III} からの緑色の発光が観測される。300 nm 以上の励起光では、Box 配位子の吸収が支配的になり、主に Box 配位子からの赤色のリン光が観測されるようになったと考えられる。

以上より、**TbW** は励起光による発光スイッチングが可能な強磁性錯体であることが明らかになった。

-
- [1] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, *Nature Photonics*, **8**, 65 (2014).
 - [2] S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, and K. Hashimoto, *Nature Materials*, **3**, 857 (2004).
 - [3] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, and H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6620 (2010).
 - [4] K. Nakabayashi, S. Chorazy, D. Takahashi, T. Kinoshita, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.*, **14**, 6093 (2014).
 - [5] S. Chorazy, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, **26**, 4072 (2014).

SQUID 検出器を用いた磁気計測の研究

1. 磁気計測に及ぼす環境ノイズの検討

SQUID 磁束計を用いた生体磁気計測においては、鉄道の送帰電流やエレベータなどの磁界発生源の移動によって生じる超低周波磁界変動（1 Hz 以下）、空調機器のファン、ポンプなどの回転体や電気機器などから発生する低周波磁界が環境ノイズとなり、微弱な磁界を測定対象とする生体磁気測定に大きな影響を与える。都市部で生体磁気計測を行う場合には、超低周波磁界変動が日中、深夜（車両の運行有無）で大きく異なっている場合が多く、直流起動電気鉄道の移動が超低周波磁界変動の最も大きな要因の一つであると考えられる [1] ことから測定環境におけるノイズ源とその特性を明らかにすることが重要となっている。

本研究では、磁気計測が行われている低温センター共同利用研究室および工学部 10 号館で、主要因となる地下鉄やエレベータの運転状況に照らしてノイズ発生源について定量的に検討した。さらに、小型磁気シールドボックスによるノイズ抑制効果を評価した。

2. 実験方法

〈2・1〉 測定環境

図 1 に示す、低温センターと東京メトロ千代田線根津駅は、直線距離で 234 m、建物から駅ホームまでの深さが約 24 m のところに位置する。

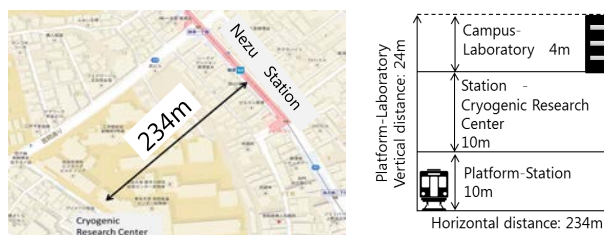


図 1 低温センターと根津駅の位置関係

2 階の実験室は、X 成分である南北は廊下と壁があるだけだが、Y 成分である東方向には約 1 m の位置にエレベータがある。Z 成分である鉛直方向には、東京メトロ千代田線が大学敷地と並行するように軌道が走っている。

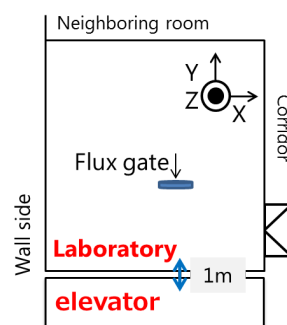


図 2 低温センター205 号室の見取り図

〈2・2〉 測定方法 南北(X)、東西(Y)、鉛直(Z)方向からのノイズを測定するため、3 軸を有するフラックスゲート磁束計（Applid Physics Systems 社製：APS520A, 最高感度は 0.1 nT）により実験室内の環境磁気変動の経時変化測定を行った。測定結果はデータロガーのフィルタを 5 Hz に設定し記録を行い、スペクトラムアナライザ（Advantest 社製 R9211C）を用いて、0.1~100 Hz の帯域における周波数解析を行った。また、経時変化を目視できるようペンレコーダを用い、実験室内の変化を記入できるようにした。測定時間帯としては、ノイズ特性が異なると考えられる通勤時間帯（7:00~9:00）、帰宅時間帯（18:00~20:00）、深夜時間帯（24:00~5:00）を含む昼夜連続測定を行った。

〈2・3〉 小型磁気シールドボックス 図 3

に示す実験室内に設置したシールドボックスは、内外 2 層（1 層 2 mm）のパーマロイ（厚み 5 mm）で構成され、層間を開けることでシールド性能を

向上させている。(有限会社藤田工業製作)。幅 W=1000 mm, 奥行 D=1000 mm, 高さ H=1500 mm のコンパクトな内部と側面には内径 50 mm の穴があり, シールドボックスを貫通してケーブルを導入できるようになっている。床の鉄筋からの磁化の影響を低減するために, 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。



図 3 実験室の小型磁気シールドボックス

〈2・4〉 漏れ電流の検討 東京メトロ千代田線の起動電力は直流 1500 V の架空電車線方式である。千代田線の車両の電動機の消費電力 205 kW, 1 編成 10 車両のうち, 電動機が付いている車両は 4 車両あることから, 1 編成の電流値は約 2200 A と想定した。直流饋電電気鉄道の問題として, 漏れ電流があると考えられる[2]。車両からの電流が架線によりレールに流れると, 電流のすべてはレールを通らずに一部がレールの接地抵抗に依存して, 地盤を通して変電所に戻る漏れ電流となる[1]。千代田線と同様の架線方式である東京メトロ東西線の架線電流に対する漏洩電流の割合が 20~40%と想定される[1]ことから, 千代田線の漏洩電流は最大で 400~900 A あるものと予測する。

〈2・4・1〉 地下鉄に起因する磁気ノイズの計算方法 地下鉄の磁界変動の計算は, 実験室内で測定した磁界の強さ H, 駅から実験室までの距離 r をパラメータにアンペールの式より求めた(1)式により得られる電流値を漏れ電流の実測値とした。

$$I=2\pi rH \dots\dots\dots (1)$$

3. 結果

〈3・1〉 環境磁界変動測定 フラックスゲート磁束計で測定した環境磁気の時変化量を図 4 に示す。日中は三軸方向それぞれに大きな変動がある。地下鉄の運行時間と照らし合わせると, 夜間の地下鉄休止時間帯においては変動幅が大幅に減少し, 三軸ともほぼ同一であった。

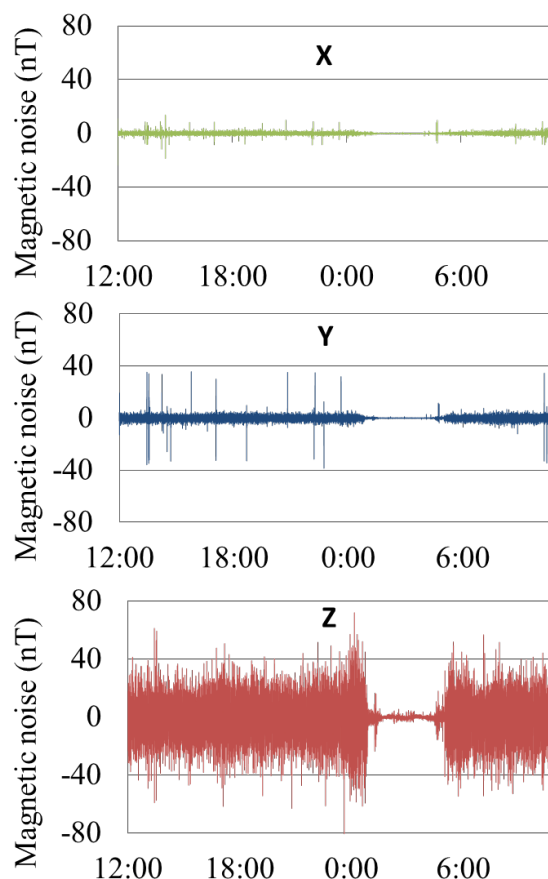


図 4 低温センター実験室 (205 号室) における環境磁気ノイズの時変化

〈3・1・1〉 地下鉄からのノイズの検討 直流電車の磁界変動は, 同時に起動する列車数と 1 列車が発車するための起動電流によって変動の大きさが決まる[3]ことから, 輸送人員が大きく, 同時起動する列車数と 1 列車が発車するための饋電電流が増大する通勤時間帯の変動幅は大きなばらつきが生じると予測する。そこで, 地下鉄の各時間における根津駅を発着する運行本数と実験室の鉛直方

向の変動幅の標準偏差を図 5 に示す。列車の本数と測定した変動幅の標準偏差との相関は表 1 に示すように、朝夕の通勤時間帯では約 0.8 と高い相関を示した。

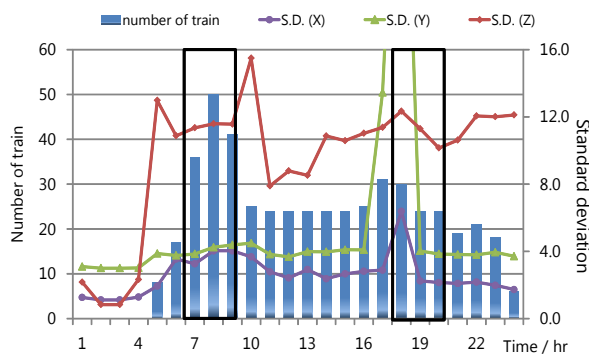


図 5 根津駅を発着する列車の本数と実験室内のノイズの標準偏差の関係

表 1 列車の本数と変動幅の相関関係

時間帯	相関
0:00–24:00	0.65
ラッシュ時間(7:00–9:00)	0.81
ラッシュ時間(18:00–20:00)	0.85

次に、(1)の計算式に基づき、根津駅方面からの電流値の計算を行った。実験室で計測された磁界変動幅は最大で 6.0×10^{-7} T あったことから、根津駅の電流値は 578 A となり、予測値とほぼ一致する。よって、ノイズが地下鉄の運行に起因すると考える。

〈3・1・2〉 エレベータのノイズの検討 実験

実験室より 1 m に位置するエレベータによるノイズの影響の有無を検討した。エレベータを 2F から B1F、再び 2F へと移動させた時のフラックスゲート磁束計の測定結果を図 6 に示す。2F から B1F までの移動で約 8.0×10^{-8} T の変動があり、エレベータの昇降に合わせて、磁束計の波形も変化していることがわかる。表 2 に示すエレベータの位置と磁束値の結果から求めた相関係数は 0.92 と高く、ノイズがエレベータの運行に起因すると考える。

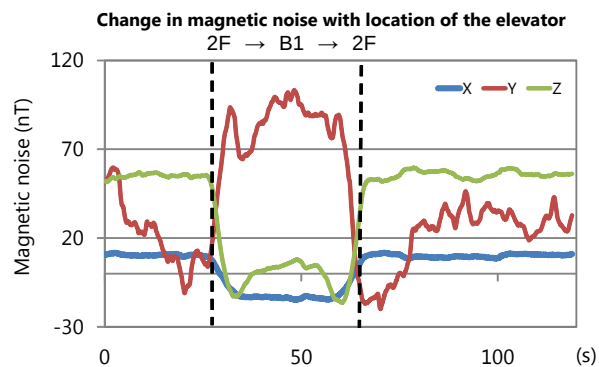


図 6 エレベータの移動による磁束計の変化

表 2 エレベータの位置と磁束値 (nT)

エレベータの位置階	x	y	z
2	9.6	7.7	55.5
B1	-15.4	88.4	-16.1
2	9.4	-15.1	51.4

〈3・2〉 小型磁気シールドボックスの評価

実験室内とシールドボックス内を同時に測定した鉛直方向の周波数特性を図 7 に示す。同様に南北成分、東西成分についても測定を行った結果、シールド内も実験室と同様に $1/f$ 傾向を示す連続スペクトル性の背景ノイズ(0.1~100 Hz)、電気機器から発生する商用電源磁気ノイズ(50 Hz)と特定周波数のノイズの混在していることが確認できる。

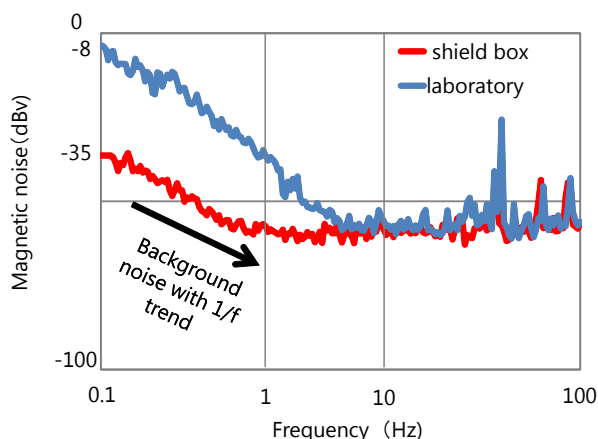


図 7 実験室とシールドボックス内のノイズ周波数特性(Z 成分)

シールドボックスの遮蔽効果の結果を表3に示す。低周波ノイズに関しては3軸それぞれ1/20～1/30に低減されていることを確認した。

表3 シールドボックスの遮蔽結果

	実験室(nT)	シールド内(nT)	遮蔽率
X	10	0.56	1/18
Y	17.7	0.56	1/32
Z	39.8	1.7	1/23

4. 考察

本研究では、地下鉄に近接する実験室において、環境磁気ノイズを測定し、ノイズの主因について検討を行い、小型磁気シールドボックスによるノイズ低減効果を評価した。今回の測定により、1 Hz以下の超低周波環境磁気ノイズは地下鉄の運行とエレベータの上昇下降の移動が主な起因であることがわかった。シールドボックスでは、約1/30程度の遮蔽効果を確認した。しかし、生体磁気計測に代表されるフェムト(10^{-15})テスラレベルの高感度磁気センサを用いた微弱磁界計測では、低周波帯にノイズが存在する場合、遮蔽効果が低い[3]。そのため、今回用いた小型シールドボックスでは、遮蔽効果が不十分であると考ええる。その一方、補償コイルにより磁界を発生させてノイズの低減を行うアクティブ磁気シールド法もある。今後の実験において、磁気シールドボックスと補償コイルによる低周波環境ノイズの低減を検討する。

5. 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[4]。開発したリンパ節探索用磁気プローブを図8に示す。

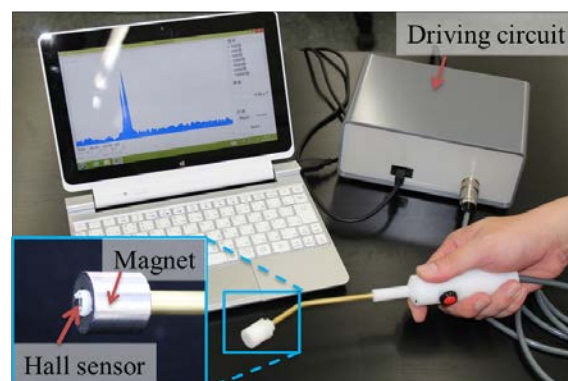


図8 リンパ節探索用磁気プローブ

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いた。磁性流体を検出する原理を図9に示す。

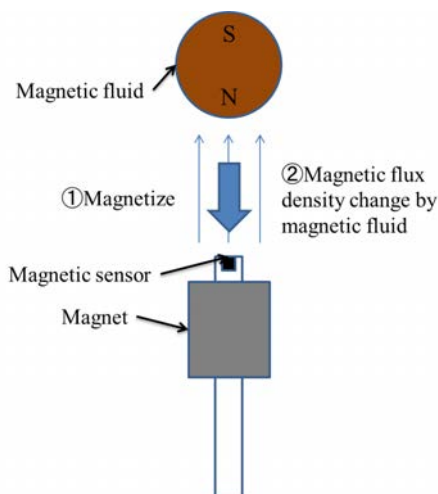


図9 磁性流体検出原理

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 μL 、10 μL 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 10 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 μL 相当であることが分かった。

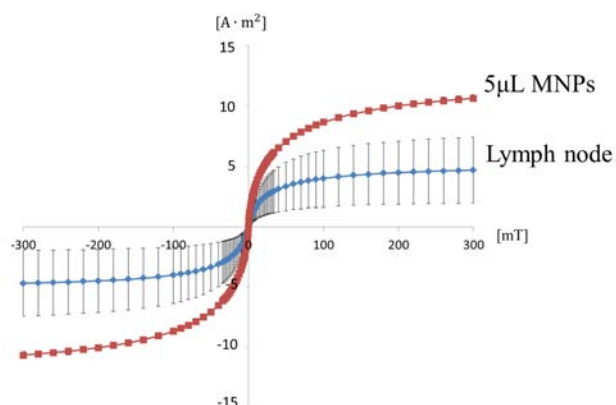


図 10 摘出したリンパ節の磁化率

6. 磁気プローブ を用いた臨床評価

開発した磁気プローブを用いて、乳がんの患者を対象にセンチネルリンパ節の位置特定を行った。従来法との比較のため、色素法を併用した。この臨床評価では、まずがん病巣付近の乳輪下に磁性流体を 1.6 mL 投与した。

その後、磁性流体をセンチネルリンパ節へと到達させるために 10 分程度マッサージを行い、磁気プローブで腋窩リンパ節付近を走査した。磁気プローブによる走査では、図 11 に示すよう、磁気プローブを体表にあて、表面を走査し反応の大きいところにセンチネルリンパ節があると考え、おおまかな位置を特定した後で皮膚を切開し、プローブの先端部術野へ挿入することで、最終的なセンチネルリンパ節の位置の特定ができる。

今回の臨床評価では、磁性流体を投与した付近とセンチネルリンパ節上で、反応が観測された。さらに反応が観測された点を切り開き、磁気プローブを挿入することでセンチネルリンパ節の発

見に成功し摘出することができた。色素では染が見られなかったセンチネルリンパ節も磁気プローブでは検出することができた。



図 11 磁気プローブによる走査

7. 結果

本研究ではアンプー体型ホール素子の使用やバッテリー駆動の採用を行った。さらに磁石の大型化により先行研究で開発された磁気プローブの 1.181 倍の感度を得られた。また、開発した磁気プローブを用いての臨床評価を行い、センチネルリンパ節の検出に成功した。

(文責：長瀬 まさえ、大久保 哲)

-
- [1] 山崎慶太他:「生体磁気計測のための低周波環境磁気ノイズに関する検討 ―市電に起因する磁気ノイズ―」, 電気学会マグネティクス研究会, MAG-97-223 (1997)
 - [2] 山崎慶太他:「鹿児島市における市電に起因する低周波寛容磁気ノイズに関する検討」, 日本生体磁気学会論文誌, 10, 2, 29-30(1997)
 - [3] 山崎慶太他:「環境磁気ノイズと磁気シールド技術」, 日本応用磁気学会論文誌, Vol.29, No.4 (2005).
 - [4] 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クス医用・生体工学合同研究会資料, MAG-12-125, MBE-12-94 (2012)

IV 族強磁性半導体 GeFe における局所的な室温強磁性の発見とナノスケールでの強磁性秩序の成長

1. 研究背景

現代の情報化社会は Si を用いた集積回路技術によって支えられているが、微細加工の限界が近づいており新たな原理に基づいたデバイスの実現が求められている。その中でもスピンの自由度を利用して新たな機能(不揮発性、再構成可能な論理回路など)を持ったデバイスを、既存の半導体テクノロジーと組み合わせて実現しようというのが「半導体スピントロニクス」である。分子線エピタキシー法により作製された IV 族強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜[1]は母材半導体 Ge と同じダイヤモンド単結晶構造を有し、IV 族半導体材料(Si, Ge)と原子レベルで平坦な界面を持ったヘテロ構造を作製できる(図 1)。また B を共添加することにより、絶縁体領域から金属領域まで電気抵抗を制御できる[2]。これらの特徴から、Si や Ge への有効なスピン注入源として期待されている。しかし最高の強磁性転移温度(T_c)が 210 K[3]と室温に到達しておらず、その強磁性発現機構も全く解明されていない。

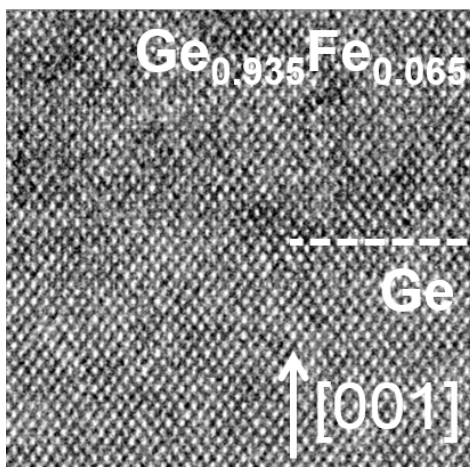


図 1 GeFe/Ge 界面の透過型電子顕微鏡像。

2. 研究目的

X 線磁気円二色性(XMCD)測定を用いて IV 族強磁性半導体 $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ 薄膜における局所的な磁化状態及び電子状態の観測を行った。本研究により、室温においてもナノスケールの局所的な強磁性秩序が存在していることや、その局所的な強磁性は低温になるにつれて大きく成長していき、強磁性転移温度(T_c)において結合し、強磁性-超常磁性転移が起きていることが明らかとなった[4]。

3. サンプル特性

Ge(001)基板上に分子線エピタキシー(MBE)法によって異なった成長温度で作製した二つのサンプル A、B に対して XMCD 測定を行った。XMCD 測定は Spring-8 の BL23SU にて全電子収量法にて行った。サンプル A、B の構造を図 2 に示す。

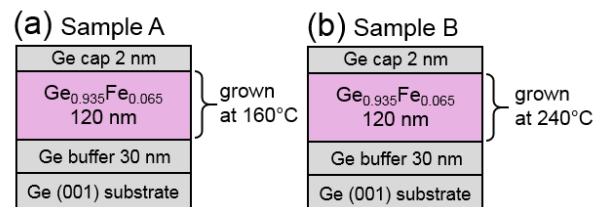


図 2 サンプル(a)A 及び(b)B の構造。

サンプル A、B の $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ 層はそれぞれ 160°C 及び 240°C の基板温度で作製した。可視光による磁気円二色性測定から見積もられたサンプル A、B の T_c はそれぞれ 20 K 及び 100 K であった。サンプル A、B に対する透過型電子顕微鏡像を図 3 に示す。サンプル A、B 共に良質なダイヤモンド単結晶構造を有していることが分かる。また図 3 に見られる白と黒のコントラストは Fe 原子の分布の揺らぎを反映しており、エネルギー分散型 X 線

分光法による組成分析の結果、サンプル A、B における Fe 原子の濃度の揺らぎはそれぞれ4-7%及び 3-10%であり、 T_c が高いサンプル B の方が Feの濃度揺らぎが大きいことが分かった[5]。

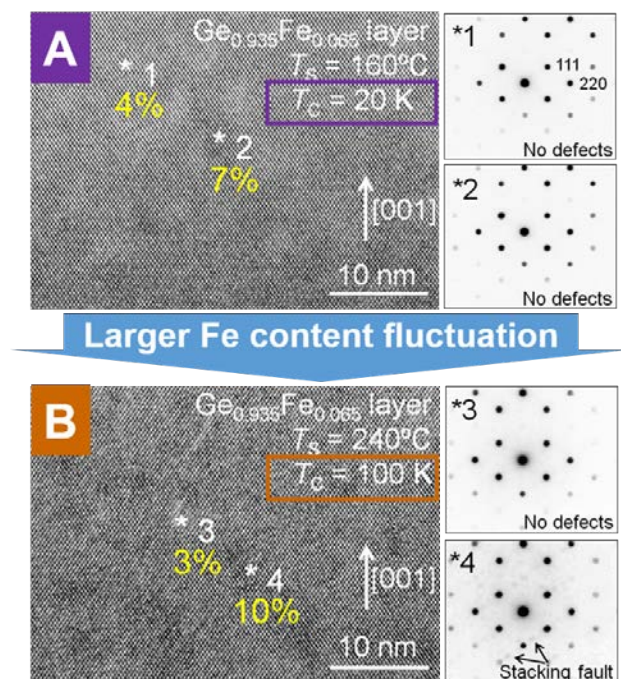


図 3 サンプル A、B の透過型電子顕微鏡像(左図)及び透過電子線回折像(右図)。

4. 実験結果

図 4 にサンプル A、B に対する Fe 原子の $2p$ - $3d$ 吸収端を含む(a),(b) X 線吸収分光(XAS)及び(c),(d) XMCD スペクトルを示す。図 4(a)、(b)において、どちらのサンプルにおいても三つのピーク a , b , c が見られる。ピーク c の強度は測定前のサンプルに対するフッ酸による表面処理によって大幅に減少することから、ピーク c は表面に僅かに残っている Fe 3 価の表面酸化由来の成分であることが分かる。一方、ピーク a, b はそれぞれのエネルギー位置(X,Y)において XMCD 強度が印加磁場の増大に伴い大きく増大していることから、GeFe 中の強磁性 Fe 原子由来の成分であることが分かる。また、ピーク位置からその価数は 2 価であることも分かる。以降の議論においてはピーク c からの吸収は

無視し、ピーク a, b から XMCD シグナルについてのみ議論する。

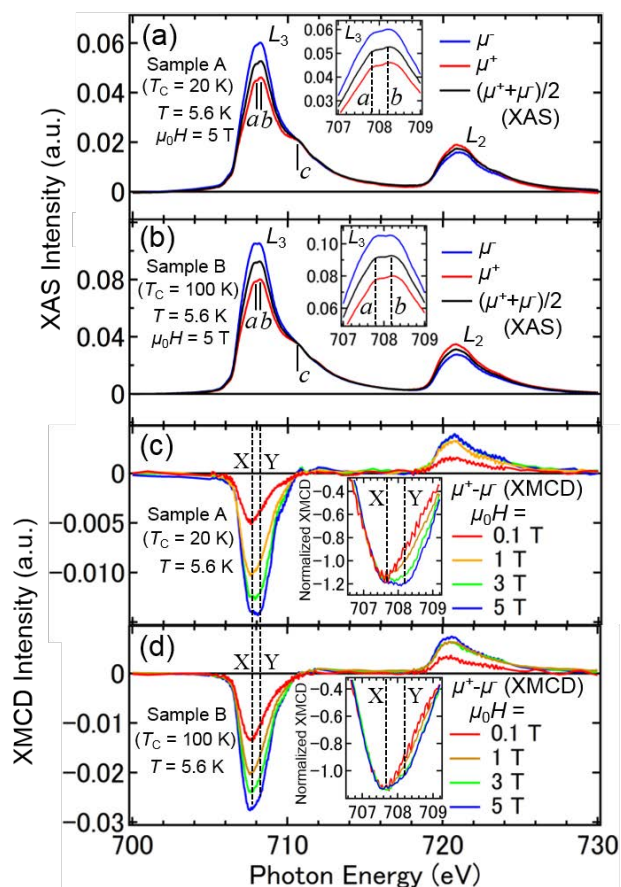


図 4 サンプル A、B に対する Fe 原子の $2p$ - $3d$ 吸収端を含む(a),(b) X 線吸収分光(XAS)及び(c),(d) XMCD スペクトル。

図 5 にサンプル B に対する、エネルギー $X(707.66 \text{ eV})$ における XMCD 強度、Ge の L 点吸収端(2.3 eV)における可視光 MCD 強度、及び SQUID で測定したサンプル全体の磁化の印加磁場依存性を示す。測定温度は $5\text{--}5.6 \text{ K}$ である。それぞれのヒステリシス曲線は良く一致している。XMCD 強度は Fe 原子の $3d$ 磁気モーメントに比例しており、可視 MCD 強度は Ge の荷電子帯のスピンスplitに比例する為、この結果から、Ge の $4p$ 軌道によって形成されている Ge の荷電子帯のスピンスplitは、Fe 原子の $3d$ 磁気モーメントから p - d 混成を通じて誘起されていることが分かる。

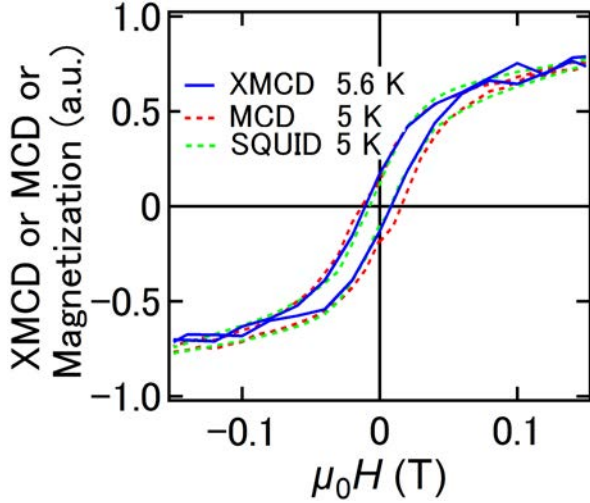


図 5 サンプル B に対する、エネルギー X(707.66 eV)における XMCD 強度、Ge の L 点吸収端(2.3 eV)における可視光 MCD 強度、及び SQUID で測定したサンプル全体の磁化の印加磁場依存性。測定温度は 5–5.6 K。

図 6 にサンプル(a)A、(b)B に対するエネルギー X における XMCD 強度(実線)及び、XMCD 総和則から得られた Fe 元素選択的な磁気モーメント(赤シンボル)の印加磁場依存性の温度変化を示す。差し込み図はゼロ磁場付近の拡大図である。 T_c 以下において明瞭なヒステリシスが観測され、 T_c で強磁性転移が起きていることが分かる。注目すべきは、 T_c 以上において磁化曲線が大きな曲率も持っている点である。GeFe 中の Fe 原子が T_c 以上において全て常磁性状態となっているなら、磁化曲線は直線になるはずだが、大きな曲率を持っているということは、常磁性だけでなく、超常磁性状態になっている Fe 原子が存在していることを意味している。これは、局所的に Fe 濃度の高い領域において強磁性ドメインが形成されており、その強磁性ドメインが超常磁性として振舞っているからだと考えられる。この局所的な強磁性ドメインの振る舞いを定量的にしらべるために、 T_c 以上での磁化曲線に対して、超常磁性成分と常磁性成分の足しあわせ(式 1)によるフィッティングを行った。

$$M = 4.4f_{\text{SPM}}L\left(\frac{m_{\text{SPM}}\mu_0H_{\text{eff}}}{k_B T}\right) + (1-f_{\text{SPM}})\frac{C}{T}\mu_0H_{\text{eff}}, \quad (1)$$

ここで、フィッティングパラメーターは f_{SPM} と m_{SPM} の二つで、それぞれ強磁性ドメインに参加している Fe 原子の全 Fe 原子に対する割合、一つ一つの強磁性ドメインの持つ磁気モーメントの大きさである。図 6 中の黒い破線がフィッティング曲線となっており、超常磁性成分と常磁性成分の足しあわせで T_c 以上の磁化曲線が完璧に再現できていることが分かる。

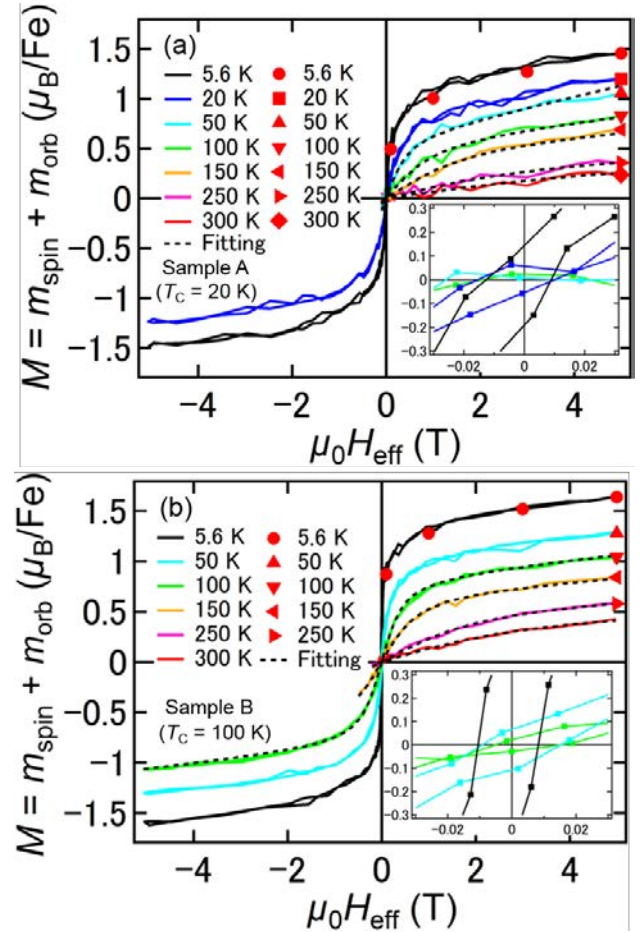


図 6 サンプル(a)A、(b)B に対するエネルギー X における XMCD 強度(実線)及び、XMCD 総和則から得られた Fe 元素選択的な磁気モーメント(赤シンボル)の印加磁場依存性の温度変化。

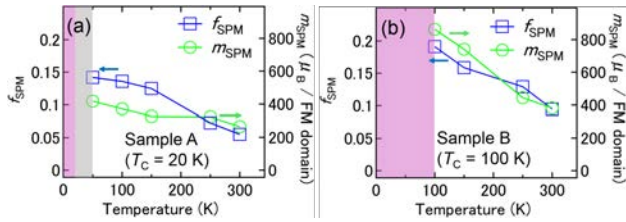


図 7 サンプル(a)A、(b)B に対するフィッティングパラメーターの温度依存性。

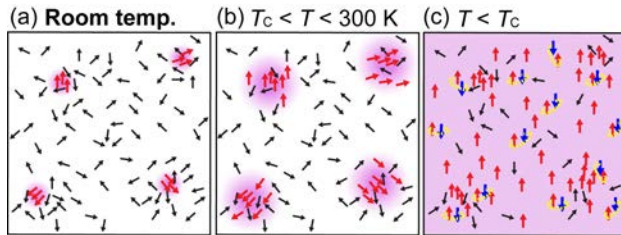


図 8 GeFe 薄膜中の磁気状態の温度変化。

図 7 にサンプル(a)A、(b)B に対するフィッティングパラメーターの温度依存性を示す。まず、室温においても f_{SPM} 、つまり強磁性ドメインを形成している Fe 原子の割合が一割ほどあることから、室温においても Fe 濃度の高い領域においては強磁性秩序が存在していることが分かる(図 8(a))。さらに、どちらのサンプルに対しても低温になるに従い f_{SPM} 、 m_{SPM} 共に増大していることから、温度低下に伴い強磁性ドメインが周囲の Fe 原子を取り込みながら大きく成長していき(図 8(b))、 T_c においてこれらの強磁性ドメイン同士が強磁性的に結合することで薄膜全体に強磁性秩序が広がり(図 8(c))、強磁性-超常磁性転移が起こっていることが分かる。また、サンプル B の方が f_{SPM} 、 m_{SPM} が各温度で大きいことが分かる。これは、Fe 濃度の揺らぎが大きいサンプル B の方が Fe 濃度の揺らぎが小さいサンプル A に対して強磁性ドメインの成長が早く、その結果として T_c が高くなっていることを意味している。これらの結果は磁性元素のナノスケールの組成の揺らぎに起因する、ナノスケールの強磁性ドメインの成長、さらにそれに伴う強磁性-超常磁性転移を観測した初めての結果である。

5. まとめ

- GeFe 中の Fe 原子は Ge4p 軌道と混成した 2 価の状態になっていることが分かった。
- 室温においても存在している強磁性ドメインの特異な成長過程の観測に成功した。
- ナノスケールの Fe 原子濃度の揺らぎがこの強磁性ドメインの成長課程を決めており、強磁性転移温度上昇の為には適切に Fe 原子濃度の揺らぎを大きくすることが必要であることが分かった。

(文責：若林勇希、伴芳佑、大矢忍、田中雅明)

参考文献

- [1] Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, *phys. stat. sol.* **3**, 4110 (2006).
- [2] Y. Ban, Y. Wakabayashi, R. Akiyama, R. Nakane, and M. Tanaka, *AIP Advances* **4**, 097108 (2014).
- [3] Y. K. Wakabayashi, Y. Ban, S. Ohya and M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **90**, 205209 (2014).
- [4] Y. K. Wakabayashi, S. Sakamoto, Y. Takeda, K. Ishigami, Y. Takahashi, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, M. Tanaka, and S. Ohya, *arXiv:1502.00118*.
- [5] Y. K. Wakabayashi, S. Ohya, Y. Ban, and M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **116**, 173906 (2014).

生体模倣スピングラス Co^{2+} 添加ガーネット薄膜における光制御スピン流

1. はじめに

スピングラスとは電子スピンの向きがガラス的にバラバラな配列のまま凍結した状態を指す。スピングラスの数学モデルは最適化問題など情報統計力学の分野で幅広く応用されており、神経回路網におけるニューロンの発火現象との類似性が指摘されている。そのため、スピングラスを用いて脳型コンピュータを作る試みがなされてきたものの、これまでに実際に作成された報告例はない。本研究では脳機能を模倣した素子作製を目的として、スピングラスの磁気情報をスピンポンピングにより電気信号として取り出すことを試みた[1]。我々はスピン波デバイスの中心的材料である希土類鉄ガーネットの一種、 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ に注目し、CoとSiを共添加することでリエントラントクラスタースピングラス(RCSG)相を実現した。磁気異方性の高い Co^{2+} で置換することで光照射によって $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ の原子価間電荷移動(IVCT)に伴う磁化誘起が期待される。ガラス相に特有の遅い緩和と光履歴による学習効果を確認し、脳機能を模倣した素子開発を行った。

2. 実験

$\text{Lu}_3\text{Fe}_{5-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{12}$ (LFCS: $x = 0.00\text{--}1.00$) 薄膜はパルスレーザー堆積法(PLD 法)により基板温度 1023 K、酸素圧 0.6 Pa の条件下で $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) (001) 基板上に堆積した。ターゲットは Lu_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoO , SiO_2 粉末を化学量論比で混合し焼結したものを用いた。PLD 光源は ArF エキシマレー

ザー($\lambda = 193\text{ nm}$)を用い、周波数 1 Hz、フルエンス 2 J/cm^2 とした。製膜後、大気下にて 1073 K、2 時間のポストアニールを行った。X線回折装置(XRD)による結晶構造解析の結果、(001)配向した単結晶薄膜のエピタキシャル成長を確認した。膜厚は $600\text{--}700\text{ \AA}$ である。磁気特性は超電導量子干渉計(SQUID; 低温センター共同利用装置)により計測した。また、強磁性共鳴(FMR)を X バンド(9.08 GHz 帯)について調べた。

3. 結果と考察

Fig.1(a)は $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 薄膜の零磁場冷却(ZFC)及び磁場中冷却(FC)過程における磁化の温度依存性を示す。スピングラス転移温度(T_{SG})以下において分岐が見られ、FC 過程はスケーリング則 ($M = C(T_N - T)^\beta$) に従う。ここで、 C 、 β はそれぞれキュリー定数、臨界指数を表しており、 $C = 0.1995$ 、 $\beta = 0.501$ を得た。この結果は 3D Heisenberg 型($\beta = 0.367$)、Ising 型($\beta = 0.326$)の理論モデルと一致せず、平均場の挙動を示唆している[2]。Fig.1(b)に様々な置換量(x)における T_{SG} の磁場依存性を示す。 x の増加に伴い、磁場に対する強固性が向上していることがわかる。これは Co^{2+} の高い磁気異方性によるもので、遷移金属イオンの中では例外的に軌道角運動量が残っていることに由来すると考えられる。 T_{SG} の磁場依存性は以下の式に従う de Almeida Thouless (AT)線によって説明される。

$$\left(1 - \frac{T_g(H)}{T_F}\right)^3 = \frac{3}{4}h^2, \quad h = \frac{\mu H}{k_B T_F}$$

一方、Fig.1(b)挿入図に示すように Gabay Toulouse (GT)線では上手くフィッティングできない。AT 線、GT 線はそれぞれイジングスピングラス、ハイゼンベルグスピングラスをモデルにした相転移臨界曲線を示す。RCSG は一般にイジング模型になることから、この結果は妥当であるといえる[3]。Fig.1(c)に $T = 80$ K と $T = 300$ K における $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 薄膜の熱残留磁化 (Thermoremanent magnetization, TRM)と等温残留磁化 (Isothermal remanent magnetization, IRM)を示す。TRM 及び IRM はべき乗則($M \propto t^{\pm n}$)に従う。緩和

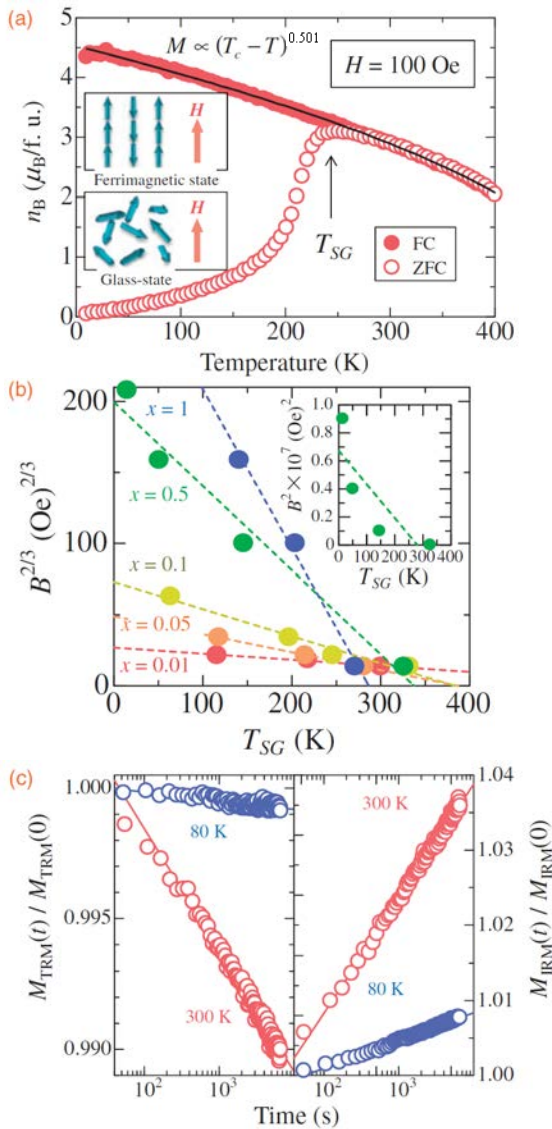


Fig.1 (a) $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 薄膜の磁化温度依存性、(b) LFCS 薄膜のガラス転移温度の磁場依存性、(c) $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 薄膜の TRM 及び IRM

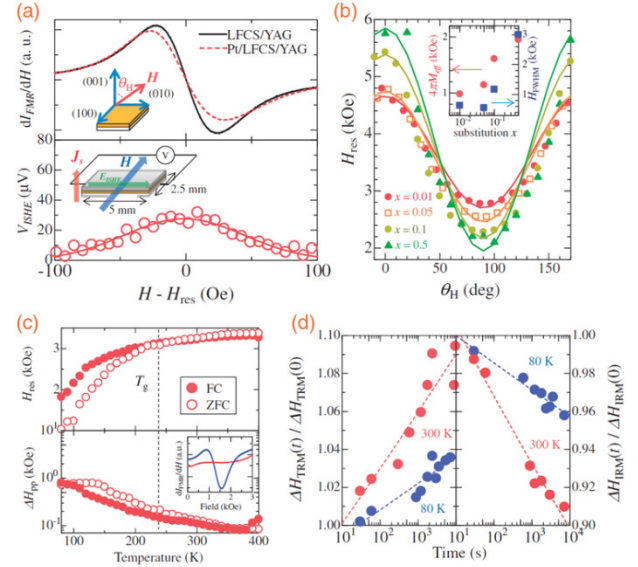


Fig.2 (a) $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{12}$ 薄膜の Pt 堆積前後の FMR 信号の変化と V_{ISHE} 、(b) 様々な置換量の LFCS 薄膜における FMR 共鳴磁場の方位依存性、(c) $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 薄膜の ZFC-FC 過程における H_{res} 及び ΔH_{pp} 、 $H_{\text{ini}} = 100$ Oe は面内方向に印加、(d) $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 薄膜の TRM 及び IRM 過程における ΔH_{pp} の時間発展

速度(ω)はクラスターサイズ(s)と $\omega \sim \exp(C/s)$ の関係があることが知られており[4]、低温における遅い緩和現象はスピンの凍結に伴うクラスターサイズの増加を示唆している。

Fig.2(a)に $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.9}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{12}$ 薄膜の強磁性共鳴(FMR)の測定結果を示す。ピーク間線幅 ΔH_{pp} は Pt 薄膜(厚さ ~ 10 nm)堆積前後で 42.32 Oe から 57.42 Oe に増加した。 ΔH_{pp} の増加は LFCS 内部で発生したスピン歳差運動のスピン角運動量が Pt 薄膜の常磁性伝導電子に散逸された結果を反映しており、スピンプンピングが行われていることを示唆している。スピンミキシングコンダクタンスは $G_r = 1.76 \times 10^{14} \Omega^{-1}\text{m}^{-2}$ が算出され、この値は Pt/Y₃Fe₅O₁₂ (YIG)/YAG 構造における報告値 ($3.33 \times 10^{14} \Omega^{-1}\text{m}^{-2}$) のおよそ半分の値である[5]。得られた逆スピンホール効果電圧(V_{ISHE})は FMR スペクトルの積分形をしており、以下のガウシアン関数を用いてフィッティングした。

$$V_{\text{ISHE}} = V_{\text{max}} \exp \left[-2 \left\{ (H - H_{\text{res}}) / \Delta H_{\text{pp}} \right\}^2 \right]$$

ここで、 $V_{\max}$ 、 H_{res} はそれぞれピーク電圧、共鳴磁場を示す。ローレンツ関数でフィッティングできなかった理由としては、Co-Si 不純物添加により LFCS 薄膜が不均一系であることに起因している。 $V_{\max}$ は $30 \mu\text{V}$ 程度であり、Pt/YIG/YAG 構造の報告値 ($123 \mu\text{V}$) の約 $1/4$ である。この違いは上述の G_r と Gilbert ダンピング定数の減少によると考えられる。Fig.2(b)に示す H_{res} の方位角依存性は

$$H_{\text{res}} = 4\pi M_{\text{eff}} \sin[2(\theta_H - \theta_S)] + H_{\text{center}}$$

で表され、得られた有効磁化 M_{eff} は置換量とともに増加しており、磁気異方性の向上を反映している。一方、 ΔH_{pp} は置換量とともに広がっている。 ΔH_{pp} の増大はスピン角運動量の散逸を意味し、 V_{ISHE} の低下を引き起こす。RCSG 相の磁場に対する強固性とスピン流検出を両立するために、以降の議論では置換量 $x = 0.1$ の試料について考察を進める。Fig.2(c)に H_{res} と ΔH_{pp} の温度依存性を示す。明らかに、 $T < T_{\text{SG}} (248 \text{ K})$ において ZFC-FC 過程に分岐が見られる。ZFC 過程における H_{res} の低下と ΔH_{pp} の増加はそれぞれ磁気異方性の低下と RCSG 状態におけるスピンランダムネスを反映している。Fig.2(d)に TRM 及び IRM 過程における ΔH_{pp} の時間発展を示す。 ΔH_{pp} の時間発展はベキ乗則に従っており、磁化の緩和現象と同様にスピングラスの理論に基づいて解釈できることがわかった。

次に RCSG 状態に対して、光誘導磁気効果(PME)が及ぼす影響を FMR で詳細に調べた。Fig.3(a)に示すように、光照射(入射光強度： 29 mW/mm^2)によって H_{res} の高磁場側へのシフトと ΔH_{pp} の尖鋭化が確認された。 H_{res} の高磁場側へのシフト量は 400 K における測定値と同等である。光照射による FMR スペクトル変化の起源を PME か熱由来か区別するため、 400 K -光無照射と 300 K -光照射条件下における H_{res} と ΔH_{pp} の方位角依存性を調べた。Fig.3(b)に示すように、 H_{res} に明確な差異は見られないが、 ΔH_{pp} においては光照射によってよりブロードなスペクトルが得られた。これは熱だけでなく、PME が存在することを端的に示している。

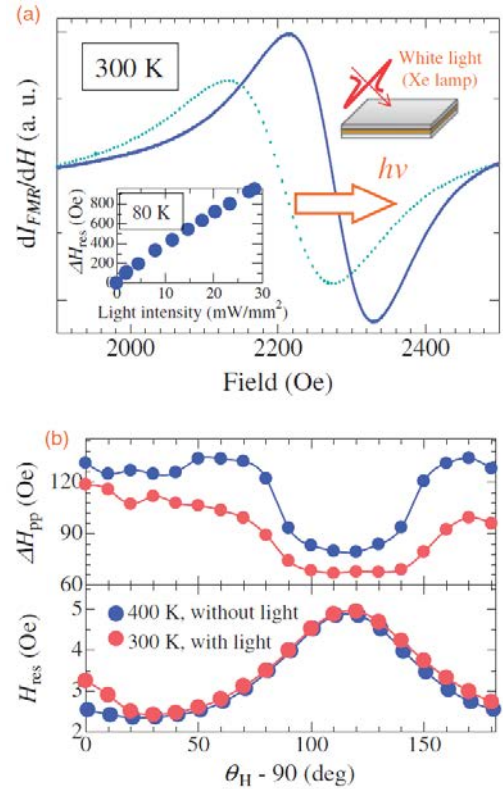


Fig.3 $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ 薄膜の(a) 光照射前後の FMR スペクトル、(b) 300 K 光照射時と 400 K 光無照射時における ΔH_{pp} 及び H_{res}

FMR スペクトルの鈍化の起源は 4 つ存在し、不均一広がり ΔH_{inhom} 、ギルバートダンピング $\Delta H_{\text{Gilbert}}$ 、モザイク性 ΔH_{mosaic} 、2 マグノン散乱 $\Delta H_{2\text{mag}}$ がある [6]。ここで、IVCT によって発生した Fe^{2+} によって変化する機構は、 $\Delta H_{\text{Gilbert}}$ 、 ΔH_{mosaic} 、 $\Delta H_{2\text{mag}}$ が考えられるが、今回の光照射で得られた ΔH_{pp} の方位角依存性は 2 マグノン散乱 $\Delta H_{2\text{mag}}$ が原因で強くダンピングが起きている系に非常に近い [7]。従って、 Fe^{2+} がマグノンの散乱中心となり、2 マグノン散乱が起きていると推察される。

次に PME による FMR シグナルの光コントロールを利用することで、“学習効果”を示すマグノクス素子の開発を行った。Fig.4(a)にその原理を示す。光照射前の FMR スペクトルは、ZFC 過程による状態と同じ基底状態(Intrinsic state)に存在している。光照射によって IVCT を誘発し、その結果生じた磁気異方性により、FMR スペクトルは高磁場側にシフトし、光励起状態(light-excited state)に

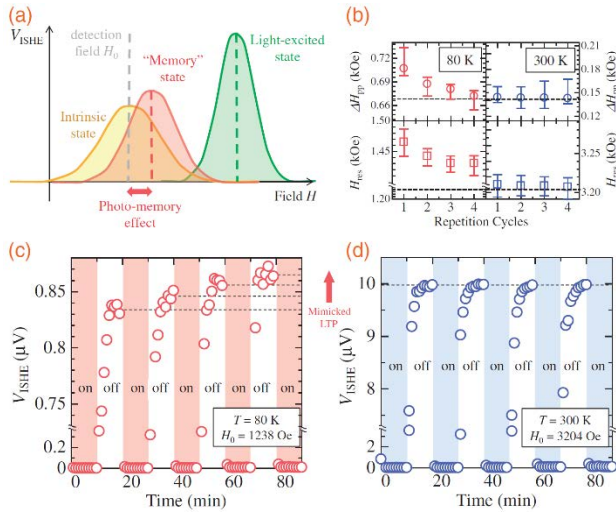


Fig.4 (a) 光入射“学習効果”の概念図、(b) 80 K 及び 300 K における 10 分間の光照射サイクルに対する ΔH_{pp} 及び H_{res} 、(c) 80 K 及び (d) 300 K における光照射サイクルに対する V_{ISHE}

移行する。光照射の停止後、FMR スペクトルは低磁場側へとシフトするが、基底状態とは異なるメモリ状態(memory state)に移行する。基底状態とメモリ状態には明確な差が存在し、これが光入力履歴を“記憶”したことに対応する。さらに光照射を繰り返すことにより、メモリ状態から徐々に基底状態へと移行する。スピンポンピングにおいて、基底状態の共鳴磁場と同じ定常磁場を検出磁場 H_0 として固定し、その磁場における V_{ISHE} を測定すると、徐々に基底状態へと近づく様子を V_{ISHE} の増加として計測できる。10 分間毎の光照射と照射停止のサイクルを繰り返し、学習効果があることを調べた結果が Fig.4(b) である。 T_{SG} より低温域の 80 K において、FMR の ΔH_{pp} と H_{res} は基底状態と異なる値を取り、光照射 ON・OFF サイクルを繰り返すことで基底状態へと移行していることがわかる。一方、 T_{SG} より高温域の 300 K においては ΔH_{pp} と H_{res} に変化は見られなかった。従って、メモリ効果はガラス状態でのみ観察されるポテンシャルの多谷構造に由来する多数の準安定状態間を遷移していると考えられる。 Fig.4(c) に V_{ISHE} の光照射サイクル依存性を示す。ガラス状態の 80 K において、

徐々に V_{ISHE} が増加する傾向が見られ、その挙動はシナプスの長期増強(LTP)に酷似している。一方でフェリ磁性状態の 300 K においては、光照射サイクルを繰り返しても V_{ISHE} は一定である。この結果はスピングラスの遅い緩和現象を反映している。

ここで V_{ISHE} の学習効果の起源について考察を行う。光照射前後で変化するメモリ効果の主たる原因は Co^{2+} の局所的な磁気異方性である。光照射前では Co^{2+} とその周囲の Fe^{3+} の磁気モーメントは容易軸である [111] 方向に向く。光照射によって Co^{2+} は磁気異方性の小さい Co^{3+} に変化するため、磁気モーメントは外部磁場の方向(面内方向)に向くことができる。IVCT は可逆反応であり、光照射の停止によって $Co^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Fe^{3+}$ の逆反応が誘起される。従って、再び Co^{2+} の磁気モーメントは再び [111] 方向に向く。しかし、周囲の Fe^{3+} の磁気モーメントは定常磁場の方向を保つ。これがメモリ状態に対応する。この磁化状態は不安定であるため、光照射プロセスを繰り返すことで基底状態へと戻ると考えられる。本研究ではこの光誘起磁気構造変化をスピンポンピングにより電気的に読み出すことでシナプスを模倣した機能を示した。

謝辞：本研究の一部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。

(文責：山原 弘靖、足立 真輝、関 宗俊、田畑 仁)

- [1] M. Adachi, M. Seki, H. Yamahara, H. Nasu, H. Tabata, Appl. Phys. Express **8**, 043002 (2015).
- [2] R. Palai, H. Huhtinen, J. F. Scott, and R. S. Katiyar, Phys. Rev. B **79**, 104413 (2009).
- [3] J. Villain, Z. Physik B **33**, 31 (1979).
- [4] R. V. Chamberlin, D. N. Haines, Phys. Rev. Lett. **65**, 2197 (1990).
- [5] H. Wang, C. Du, P. C. Hammel, F. Yang, Phys. Rev. B **89**, 134404 (2014).
- [6] K. Zakeri, J. Lindner, I. Barsukov, R. Meckenstock, M. Farle, U. von Horsten, H. Wende, J. Rucker, S. S. Kalarickal, K. Lenz, W. Kuchi, K. Baberschke, Z. Frait, Phys. Rev. B **76**, 104416 (2007).
- [7] X. Liu, W. Zhang, M. J. Carter, G. Xiao, J. Appl. Phys. **110**, 033910 (2011).

タンタル吸収体 TES を用いた γ 線スペクトロメータの開発

1. はじめに

100 keV~数 MeV 領域の硬 X 線・ γ 線の精密分光技術は、核物質の精密な元素・同位体分析や、陽電子消滅 γ 線のドップラー広がり計測による物質微細構造の把握など、原子力工学や物性科学といった様々な分野の発展において鍵を握る技術である。現在、このエネルギー領域の硬 X 線・ γ 線の精密測定には、Ge 半導体検出器が広く利用されているが、その分光性能は 662 keV のエネルギー入射に対して $\Delta E_{FWHM} = 1.5$ keV (FWHM: Full Width at Half Maximum) 程度に測定原理上制限される。このエネルギー分解能の制約は、複雑なエネルギースペクトルにおける核種同定や微量分析における困難さにつながる。例えば、Co-56 の 846.77 keV と Cs-134 の 847.0 keV あるいは、U-235 の 185.7 keV と Ra-226 の 186.1 keV といった近接したエネルギーピークを分離するには不十分である。また、Ge は原子番号が 32 と小さいために、高エネルギー γ 線に対して検出効率が著しく低下してしまうという問題も抱えている。

一方、超伝導転移端型マイクロカロリメータ (TES: Transition Edge Sensor) は極低温で動作させ比熱を極小化することで、温度感度を極限まで高めたカロリメータであり、入射放射線のエネルギーによる超伝導体の温度上昇を測定原理とする。このような TES の測定原理は、従来の半導体検出器の測定原理とは大きく異なり、2 桁以上のエネルギー分解能の向上を可能とする。

我々の研究室では、数百 keV~数 MeV の硬 X 線/ γ 線の高分解能測定に向け、これまでにスズと鉛を放射線吸収体とした TES 素子の開発を進めてきた。その結果、Cs-137 より得られる 662 keV γ 線に対して、鉛吸収体 TES で

4.7 keV[1]、スズ吸収体 TES で世界最高となる $\Delta E_{FWHM}=526$ eV[2] のエネルギー分解能を達成している。しかしながら、スズは高いエネルギーの γ 線に対して、吸収効率が低く (662 keV に対して 1.38%)、検出効率が不十分であった。

そこで、本研究では、100 keV~数 MeV 領域の光子に対して、200 eV 以上の高分解能と併せて高検出効率な TES 型マイクロカロリメータの開発を目的とする。

2. TES の構造と測定原理

2-1 放射線吸収体素材選択

100 keV ~ 数 MeV 領域の X 線・ γ 線は高い透過力を持つため、エネルギー吸収効率に優れた吸収体材料が必要となる。また、高エネルギー分解能を得るには、熱容量の極小化が不可欠である。

	Sn(50)	Ta(73)	Pb(82)
Heat Capacity(pJ/K)	1.1	1.5	6.9
Absorption Efficiency(%)	1.38	10.0	10.2

表 1: 重金属放射線吸収体の特性比較
(0.5 mm 角、0.3 mm 厚を想定)

表 1 はスズ(Sn)、タンタル(Ta)、鉛(Pb) の 662 keV に対する吸収効率と 100 mK での熱容量をそれぞれまとめた表である。この表から Ta はスズと同程度に低い熱容量をもちながら、Pb と同定度に高いエネルギー吸収効率をもつことがわかる。よって、Ta 吸収体は高いエネルギー分解能と計数効率を同時に実現しうる吸収体材料であると考えられる。

2-2. TES の構造

TES 素子は、

- ・温度センサとなる超伝導薄膜
- ・入射放射線を熱化する放射線吸収体
- ・外部と熱のやりとりをする弱い熱リンク

の三要素から構成される。

図 1 に示す通り、本研究では超伝導薄膜にイリジウム/金(Ir/Au)のバイレイヤーを適用し、高い熱伝導率を有する、金バンプポストを介して、タンタルバルク吸収体を搭載した。

2-3. 測定原理

TES は超伝導/常伝導相転移領域における急峻な温度/抵抗変化を利用したスペクトロメータである。TES 薄膜には、図 2 に示す通り、定電圧バイアスが印加されており、弱い熱リンクを介して外部との熱流入が釣り合った状態となっている。放射線の入射により超伝導薄膜の温度が上昇すると、それに伴って抵抗が上昇する。この抵抗変化を電流変化として読み出すことで、入射放射線のエネルギーを精密に検出することが可能となる。

また、定電圧バイアスが印加されていることにより、放射線入射と同時に超伝導薄膜内のジュール発熱が減少することで、熱的な負のフィードバック(ETF: Electro Thermal Feedback) とよび、これによって狭い転移領域に動作点を安定させることができ、また応答信号の高速化も実現できる。このような測定原理から得られる TES のエネルギー分解能は、動作温度における熱揺らぎとジョンソンノイズが支配的であり、式①のように表すことができる。

$$\Delta E_{FWHM} = 2.355 \sqrt{4k_B T^2 C_{tot} (1/\alpha) \sqrt{n/2}} - ①$$

この式から、TES のエネルギー分解能は、動作温度 T と素子全体の熱容量 C が小さく、温度感度 $\alpha (=d(\log R)/d(\log T))$ が大きいほど小さくなることが分かる。

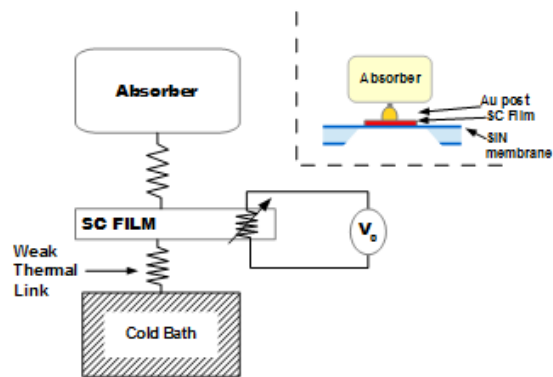


図 1 TES の構成図と素子模式図

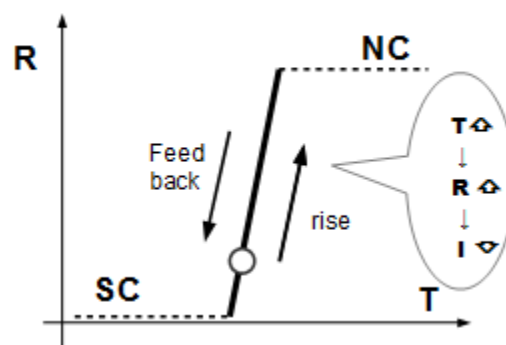


図 2 RT 曲線 -測定原理

3. 実験

本研究でははじめに、1 mm 角・0.3 mm 厚の Ta 吸収体を用いて TES 素子の作製を行い、 γ 線照射実験を行った。

また、その結果を踏まえて、更なる高エネルギー分解能を目指し、吸収体の大きさを 4 分の 1 にした素子を作成し、同様の実験を行った。

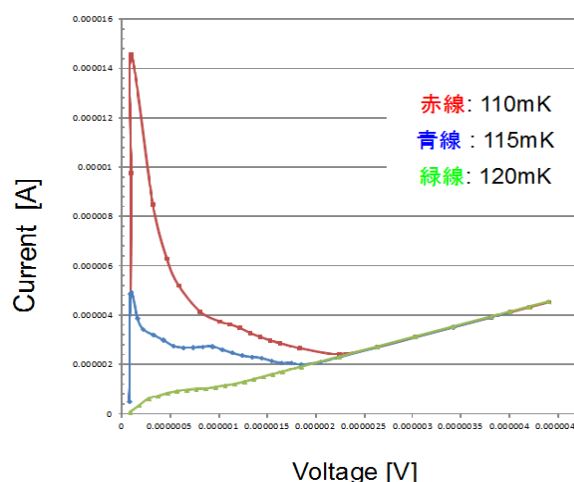


図 3 電流/電圧測定

3-1 結果 A: 1 mm 角、0.3 mm 厚吸収体

3-1-1 I-V 曲線

TES 薄膜に流れる電流と印加される電圧の関係 (I-V 曲線とよぶ) は、TES の静的な特性 (放射線入射のない状態での特性) を示すものである。図 3 に異なる熱浴温度 (110 mK, 115 mK, 120 mK) における、それぞれの I-V 曲線を示す。図の右部に現れる直線部は常伝導領域、左側の直線領域は超伝導領域を表し、中央部の曲線は転移領域を表す。

3-1-2 応答信号波形

次に実際に観測された 662 keV の γ 線に対する応答信号波形例を図 4 に示す。立ち上がり時間 (10-90%) が 1 msec, 立下り時間 (90-10%) が 700 msec 程度となった。また、信号の立下り部には、速い成分とそれに続く遅い成分からなる 2 つの減衰時定数が観測された。速い成分の立下り時定数 τ_1 は 42.1 msec, 遅い成分の立ち下がり時定数 τ_2 は 52.0 msec となった。これらの値は、スズ吸収体 TES の場合と比較して 10 倍程度大きなものとなっている。

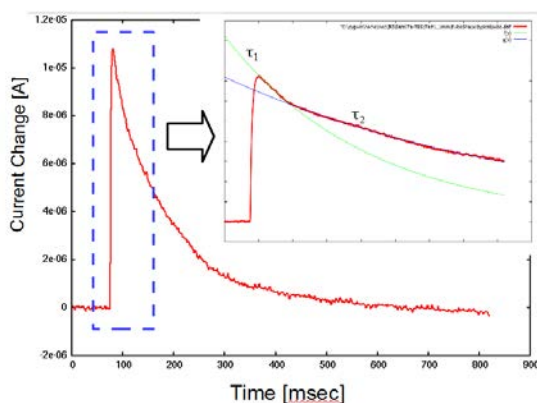


図 4 662 keV に対する応答信号例

3-1-3 エネルギースペクトル

図 5 は 1 mm 角、0.3 mm 厚 Ta 吸収体 TES を用いて、Cs-137 より得られる γ 線を測定したエネルギースペクトルである。図のように 662 keV の鋭い光電吸収ピークと、タンタルの蛍光 X 線 (K_{α} 線, K_{β} 線) のエスケープピークが現れている。このスペクトルより、662 keV に対するエネルギー分

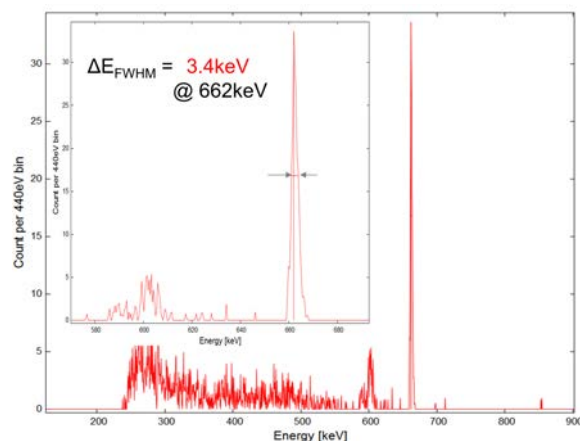


図 5. Cs-137 γ 線スペクトル

解能は $\Delta E_{FWHM}=3.5$ keV となった。また、ピーク対コンプトン比が 11 程度となっており、これはスズ放射線吸収体 TES と比較して、5 倍程度高い値であり、数百 keV の光子に対して、タンタルがスズよりも優れた放射線吸収体素材であることが実証された

3-1-4 考察

I-V 曲線より得られる TES 薄膜内のジュール発熱量から各バイアス点における TES 薄膜の温度が計算によって求めることができる。またオーム則から算出される TES の抵抗値から、定電圧バイアス下における TES の温度・抵抗変化曲線が得られる (図 6)。これを用いて測定バイアス点での温度感度 α を計算でき、これと信号波形の立下り時定数から TES 素子全体の熱容量の推定ができる。

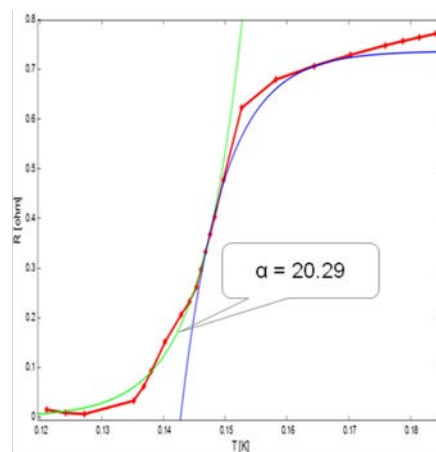


図 6 計算による TES の RT 特性

その結果タンタル放射線吸収体の熱容量 470 pJ と計算され、理論値の 80 倍程度と著しく大きい値が得られた。

TES の測定原理(2-3)で述べたように、TES のエネルギー分解能は熱容量に大きく依存するため、この熱容量の肥大化はエネルギー分解能を制限する支配的な要因であると考えられる。実際にタンタルは空気中の水素や窒素を吸着する性質があり、これによる熱容量肥大化が他のグループにより指摘されている[3]。また、立下り時定数は熱容量に比例するため、著しく長い立下り時定数も熱容量の肥大化を裏付ける結果となっている。

以上より、TES の熱容量を抑制すれば、より高いエネルギー分解能、速い信号応答速度をもつ TES 素子の実現可能である。そこで、Ta 放射線吸収体の大きさを 4 分の 1 (0.5 mm 角、0.3 mm 厚)にした素子を作成し、同様の実験を行った。

3-2 結果 B : 0.5 mm 角・0.3 mm 厚吸収体

0.5 mm 角、0.3 mm 厚の Ta 放射線吸収体を用いて、Cs-137 による γ 線の照射実験を行った結果を示す。

3-2-1 スペクトル

図 7 は熱浴温度 100 mK で得られたスペクトルである。1 mm 角の Ta 放射線吸収体のスペクトルと異なり、Ta の K_{α} 線のエスケープピークが分離できている。更に、662 keV の γ 線に対して 780 eV のエネルギー分解能が得られた。これは、Ge 半導体検出器より 2 倍程度優れたエネルギー分解能である。

3-2-2 応答信号波形

図 8 は 662 keV に対する応答信号例であるが、図のような波形の先端が平坦な形状の飽和信号が観察された。これは、662 keV の大きなエネルギー入射により TES 薄膜の温度が超伝導転移領域を飛び越えて、完全に常伝導に移行したことによるものである。

立下り時間は 400 ms 程度となり、1 mm 角 Ta 放射線吸収体 TES に比べて、応答速度の速い信

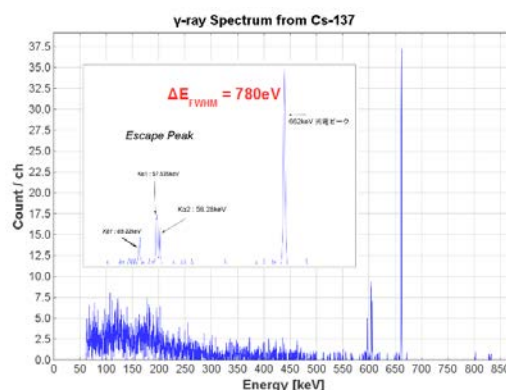


図 7 Cs-137 の γ 線スペクトル

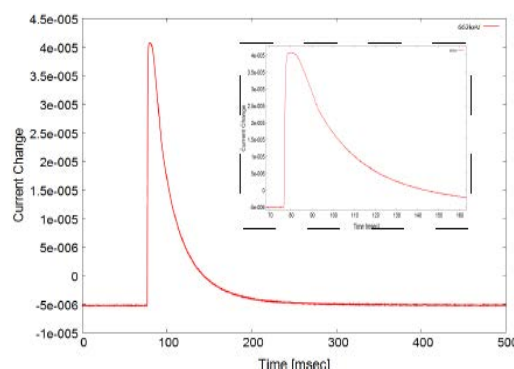


図 8 662 keV に対する応答信号例

号を得られた。また、波高値も 1 mm 角 Ta 放射線吸収体 TES と比較して 5 倍以上高く、S/N 比の大幅な向上が達成された。これらは、放射線吸収体を小さくしたことによって、熱容量が低下し、温度感度が向上したことを反映していると考えられる。

4. まとめ

本研究では、100 keV~数 MeV の γ 線の高分解能かつ高検出効率測定を実現する TES 型マイクロカロリメータの開発を目指して、低熱容量かつ高エネルギー吸収効率という性質を併せ持つタンタルを放射線吸収体とした TES 素子を作成し、Cs-137 より得られる γ 線の照射実験を行った。実験の結果、タンタル放射線吸収体を用いた TES では、原子番号の大きなタンタルの特性を反映し、コンプトン散乱イベントが抑制され、光電ピークが強調されたスペクトルを得られた。このスペクトルの形状は、Ta 吸収体 TES が Sn 吸収体

TES よりも数百 keV 領域程度の γ 線測定に適した検出器であることを示していると考えられる。更に、0.5 mm 角の放射線吸収体 TES によって Cs-137 より得られる 662 keV の γ 線に対し、 $\Delta E_{\text{FWHM}}=780$ eV とこれまでタンタルで報告されているなかで最高のエネルギー分解能を実現した。このエネルギー分解能は、目標である数百 keV に対して $\Delta E_{\text{FWHM}}=200$ eV に向けて今後更なる改善が必要となる値であるが、HPGe (High Purity Germanium) 半導体検出器を凌ぐ値が得られている。

しかしながら、Ge 半導体検出器と比較して計数率は依然改善すべき課題として大きく残されている。TES は薄膜上での温度変化を均一にするため、有感面積が制限されてしまう。そのため単一素子のアレイ化によって計数率の向上が望まれている。但し、アレイ化した素子も同時に読み出すことが現在の技術では難しく、現在多くのグループが開発に取り組んでいる段階である。

今後は課題である計数率の改善にむけ、素子のアレイ化や、応答速度の制限要因を特定し、速度向上に取り組む予定である。

(文責：入松川 知也、大野 雅史、高橋 浩之)

-
- [1] R. M. Thushara Damayanthi *et al.*,
IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED
SUPERCONDUCTIVITY vol.19, no.3, (2009) 540–543
[2] R. M. Thushara Damayanthi *et al.*,
IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED
SUPERCONDUCTIVITY vol.23, no.3, (2013) 2100304
[3] M. L. van den Berg *et al.*,
Proceedings of SPIE vol. 4140, (2000) 436–444

平成26年度共同利用成果発表リスト

工学系研究科・物理工学専攻 川崎研究室

1. Even-denominator fractional quantum Hall physics in ZnO
J. Falson, D. Maryenko, B. Friess, D. Zhang, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, J. Smet, M. Kawasaki
Nature Phys. **11**, 347 (2015).
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. **10**, 731 (2014).
3. Quantum Hall Effect on Top and Bottom Surface States of Topological Insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Films
R. Yoshimi, A. Tsukazaki, Y. Kozuka, J. Falson, K. S. Takahashi, J. G. Checkelsky, N. Nagaosa, M. Kawasaki, Y. Tokura
Nature Commun. **6**, 6627 (2015).
4. Odd-parity magnetoresistance in pyrochlore iridate thin films with broken time-reversal symmetry
T. C. Fujita, Y. Kozuka, M. Uchida, A. Tsukazaki, T. Arima, M. Kawasaki
Scientific Reports, in press.
5. Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline heterostructures
Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
Appl. Phys. Rev. **1**, 011303 (2014).
6. Electric double layer transistors with ferroelectric BaTiO_3 channels
M. Ito, Y. Matsubara, Y. Kozuka, K. S. Takahashi, F. Kagawa, J. T. Ye, Y. Iwasa, K. Ueno, Y. Tokura, M. Kawasaki
Appl. Phys. Lett. **104**, 222101 (2014).
7. Spontaneous polarization driven Mg concentration profile reconstruction in MgZnO/ZnO heterostructures
K. Imasaka, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
Appl. Phys. Lett. **104**, 242112 (2014).
8. Polarization dependent Landau level crossing in a two-dimensional electron system in MgZnO/ZnO heterostructure
D. Maryenko, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
Phys. Rev. B **90**, 245303 (2014).
9. Air-Gap Gating of MgZnO/ZnO Heterostructures
T. Tambo, J. Falson, D. Maryenko, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
J. Appl. Phys. **116**, 084310 (2014).
10. Calibration and Control of In-plane Mg Doping Distribution in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy
M. Uchida, J. Falson, Y. Segawa, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 028004 (2015).
11. Interface Engineering and Quantum Transport in Oxide Heterostructures
M. Kawasaki
The 3rd Tsinghua-RIKEN Joint Workshop on Emergent Matter Science, May 19–21 (2014), Peking (China).
12. Quantum transport of two dimensional electron system at the oxide interfaces
M. Kawasaki
Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), July 7–11 (2014), Grenoble (France).
13. Quantum transport at oxide interfaces
M. Kawasaki
32nd International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2014), August 11–15 (2014), Austin (USA).

14. 地球上で最もクリーンにできるのは酸化物半導体だと思う
川崎雅司
ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会第 91 回研究会、2014 年 9 月 26 日、京都大学東京オフィス（東京都）。
15. 地球で最もきれいにできる物質は酸化物かも知れない
川崎雅司
理研・東大・阪大ジョイントセミナー ～Riken-Merit-Cardet Joint Seminar～、2014 年 10 月 16 日、大阪大学中之島センター（大阪府）。
16. 酸化物エレクトロニクスと結晶
川崎雅司
世界結晶年 2014 日本結晶学会記念シンポジウム「未来を拓く結晶学」、2014 年 11 月 2 日、伊藤国際学術研究センター（東京都）。
17. Quantum Transport Phenomena in Oxide Heterointerfaces
Y. Kozuka
International Conference on Complex Oxides, May 19–23 (2014), Protaras (Cyprus).
18. 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 High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, HMF-21, August 3–8 (2014), Panama (USA).
19. MBE-grown ZnO heterostructures
Y. Kozuka
18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, September 7–12 (2014), Flagstaff (USA).
20. MgZnO/ZnO 量子ホール系の強磁場における相図
小塚裕介
強磁場科学研究会「強磁場が切り拓く物質科学のフロンティア」、2014 年 12 月 4 日～5 日、大阪大学（大阪府）。

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

21. 磁気力場を利用した高品質タンパク質結晶取得と結晶成長のリアルタイム観察
中村 顕, 大塚 淳, 廣田 憲之, 和田 仁, 田之倉 優
日本蛋白質科学会 第 14 回年会、2014 年 06 月 25 日、ワークピア横浜／横浜産貿ホール マリネリア
22. Real-time observation of protein crystal growth in a magnetic field gradient
Akira Nakamura, Jun Ohtsuka, Noriyuki Hirota, Hitoshi Wada, and Masaru Tanokura
6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP6), 2014/7/9, the Southern Beach Hotel & Resort Okinawa and the Bankoku Shinryoukan, Okinawa.
23. Protein crystallization under microgravity conditions
田之倉 優, 中村 顕
日本生物物理学会 第 52 回年会、2014 年 9 月 25 日、札幌コンベンションセンター
24. 高磁気力環境を利用した高品質タンパク質結晶の取得
中村 顕, 大塚 淳, 廣田 憲之, 和田 仁, 田之倉 優
日本生化学会 第 87 回大会、2014 年 10 月 15 日、国立京都国際会館
25. 超伝導磁石による高磁気力環境を利用した高品位タンパク質結晶生成の試み
中村 顕, 田之倉 優, 廣田 憲之, 和田 仁
低温工学・超電導学会 2014 年度第 3 回多次元拘束磁場の発生と物質応答に関する調査研究会／日本磁気学会 第 32 回強磁場応用専門研究会、2015 年 3 月 19 日、東京大学本郷キャンパス
26. 強磁場・高磁気力環境下におけるタンパク質結晶成長
中村 顕, 廣田 憲之, 和田 仁, 田之倉 優
日本農芸化学会 2015 年度大会、2015 年 03 月 28 日、岡山大学 津島キャンパス

理学系研究科・化学専攻 大越研究室

27. Green to red luminescence switchable by excitation light in cyanido-bridged Tb^{III}-W^V ferromagnet
S. Chorazy, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, B. Sieklucka
Chem. Mater., 26, 4072–4075, 2014.

28. Cesium cyano-bridged $\text{Co}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{V}}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ and W) layered frameworks exhibiting high thermal durability and metamagnetism
K. Nakabayashi, S. Chorazy, D. Takahashi, T. Kinoshita, B. Sieklucka, S. Ohkoshi
Cryst. Growth Des., 14, 6093–6100, 2014.
29. High-frequency millimeter wave absorption of indium-substituted $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spherical nanoparticles
M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi,
J. Appl. Phys., 115, 172613/1–172613/5, 2014.
30. Atypical Stoichiometry for a 3D Bimetallic Oxalate-Based Long-range Ordered Magnet Exhibiting High Proton Conductivity
C. Maxim, S. Ferlay, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Train,
Chem. Commun., 50, 5629–5632, 2014.
31. Multifunctionality in Bimetallic $\text{Ln}^{\text{III}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}$) Coordination Helices: Optical Activity, Luminescence and Magnetic Coupling
S. Chorazy, K. Nakabayashi, M. Arczynski, R. Pełka, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka
Chem. Eur. J., 20, 7144–7159, 2014.
32. Ultrafast dynamics of photoinduced semiconductor-to-metal transition in optical switching nano-oxide Ti_3O_5
A. Asahara, H. Watanabe, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Suemoto,
Phys. Rev. B, 90, 014303, 2014.
33. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of Mn-Nb and Co-Nb cyano-bridged bimetallic assemblies
K. Imoto, M. Takemura, K. Nakabayashi, Y. Miyamoto, K. Orisaku, S. Ohkoshi,
Inorg. Chim. Acta, 425, 92–99, 2015.
34. Structural phase transition between $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ and $\delta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ by breaking of one-dimensionally conducting pathway
K. Tanaka, T. Nasu, Y. Miyamoto, N. Ozaki, S. Tanaka, T. Nagata, F. Hakoe, M. Yoshikiyo, K. Nakagawa, Y. Umeta, K. Imoto, A. Namai, and S. Ohkoshi,
Cryst. Growth Des., 15, 653–657, 2015.
35. Multifunctional material: Bistable metal-cyanide polymer of rubidium manganese hexacyanoferrate
H. Tokoro and S. Ohkoshi
Bull. Chem. Soc. Jpn., 88, 227, 2015.
36. Water and alcohol vapor sensitivity and calorimetric study on magnetic octacyano-bridged bimetallic assemblies
H. Tokoro, and S. Ohkoshi
Current Inorg. Chem., 4, 100, 2014.
37. Novel magnetic functionalities on iron-octacyanonitrate spin-crossover complexes,
S. Ohkoshi,
The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2014), Singapore, July 21st, 2014.
38. Novel magnetic functionalities on cyano-bridged bimetallic assemblies,
S. Ohkoshi,
Scientific Seminar, Kraków (Poland), June 12th, 2014.
39. New magneto-optical functionalities on metal complex-based and metal oxide-based materials,
S. Ohkoshi,
Scientific Seminar, Kraków (Poland), June 13th, 2014.
40. The study of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exhibiting huge coercivity and high-frequency millimeter wave absorption,
S. Ohkoshi,
2014 IEEE International Conference on Microwave Magnetism (ICMM), Sendai (Japan), July 2nd, 2014.
41. Novel optical functionalities on phase transition materials of metal complex and metal oxide,
S. Ohkoshi,
Rennes (France), January 5th, 2015.
42. Magneto-optical functionalities in cyano-bridged bimetal assemblies,
S. Ohkoshi,
Gordon Research Conference on Conductivity and Magnetism in Molecular Materials, Lewiston (USA), August 6th, 2014.

43. Novel magneto-optical functionalities in cyano-bridged bimetal assemblies and metal oxide nanomaterials,
S. Ohkoshi,
67th Fujihara Seminar: Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by External Fields, Tomakomai (Japan), September 26th, 2014.
44. Novel photomagnetic functionalities on iron-octacyanonitrate spin-crossover complexes,
S. Ohkoshi,
5th International Conference Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials (PDSTM2014), Tokyo (Japan), November 19th, 2014.
45. 磁性材料の基礎、
大越慎一、
化学技術基礎講座 電子部品・材料の物性化学—電子・光学材料開発に必須の応用物理基礎を化学者の立場で—、日本化学会、2014年8月1日。
46. 光・電磁波に応答するエコフレンドリーな新物質の創成、
大越慎一、
新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 新素材分科会 講演会、東京、2014年10月27日。

工学系研究科・電気系工学専攻 関野研究室

47. Estimating evoked magnetic fields in a rat brain using the measured distribution of somatosensory evoked potentials (SEPs),
Y. Chin, D. Kim, T. Takewa, T. Someya, and M. Sekino,
IEEE Transactions on Magnetics (in press).
48. Characteristics of bowl-shaped coils for transcranial magnetic stimulation,
K. Yamamoto, M. Suyama, Y. Takiyama, D. Kim, Y. Saitoh, and M. Sekino,
Journal of Applied Physics (in press).
49. 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, vol. 8, pp. 824–833, 2014.
50. Feasibility of detecting neuronal magnetic fields in the rat brain using MRI,
M. Sekino, Y. Chin, D. Kim, and T. Someya, 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, Honolulu, USA, 5 November 2014.
51. Submillimeter-scale mapping of evoked magnetic fields in the rat brain for neuronal current MRI,
M. Sekino, Y. Chin, T. Takewa, D. Kim, and T. Someya, IEEE International Magnetics Conference, Dresden, Germany, 8 May 2014
52. 近傍を地下鉄が走行する実験室における超低周波環境磁気ノイズの特性とその低減に関する検討。
長瀬まさえ、小林宏一郎、瀧山善弘、関野正樹、山崎慶太、
電気学会マグネティックス研究会、金沢、2015年3月9日。
53. MRIでの直接検出に向けたラット脳内誘発磁場のマッピング。
キムドンミン、陳揚、染谷隆夫、関野正樹、
第29回日本生体磁気学会大会、大阪、2014年5月29日。
54. Toward functional MRI with ultrahigh temporal resolution.
D. Kim, Y. Chin, T. Someya, and M. Sekino,
第14回東京大学生命科学シンポジウム、東京、2014年4月27日。

工学系研究科・電気系工学専攻 田中研究室

55. Interplay between strain, quantum confinement, and ferromagnetism in strained ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As thin films,
Daisuke Sasaki, Le Duc Anh, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka,
Appl. Phys. Lett. 104, pp.142406/1–5 (2014).
56. Unveiling the impurity band inducing ferromagnetism in magnetic semiconductor (Ga,Mn)As,
Masaki Kobayashi, Iriya Muneta, Yukiharu Takeda, Yoshihisa Harada, Atsushi Fujimori, Juraj Krempasky, Thorsten Schmitt, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, Masaharu Oshima, Vladimir N. Strocov,
Phys. Rev. B 89, pp.205204/1–8 (2014).

57. Spin and orbital magnetic moments of Fe in the n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As, M. Kobayashi, L. D. Anh, P. N. Hai, Y. Takeda, S. Sakamoto, T. Kadono, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, Y. Harada, M. Oshima, M. Tanaka, and A. Fujimori, Appl. Phys. Lett. 105, pp.032403/1–4 (2014).
58. Transport properties of the Group-IV ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ with and without boron doping, Yoshisuke Ban, Yuki Wakabayashi, Ryota Akiyama, Ryosho Nakane, and Masaaki Tanaka, AIP Advances 4, pp.097108/1–8 (2014).
59. High-field electroluminescence in semiconductor tunnel junctions with a Mn-doped GaAs layer, Pham Nam Hai, Takashi Yatsui, Motoichi Ohtsu, and Masaaki Tanaka, J. Appl. Phys. 116, pp.113905/1–6 (2014).
60. (Ga,Fe)Sb: A p-type ferromagnetic semiconductor, Nguyen Thanh Tu, Pham Nam Hai, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka, Appl. Phys. Lett. 105, pp.132402/1–4 (2014).
61. Important role of the non-uniform Fe distribution for the ferromagnetism in group-IV based ferromagnetic semiconductor GeFe, Yuki K. Wakabayashi, Yoshisuke Ban, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka, J. Appl. Phys. 116, pp.173906/1–7 (2014).
62. Annealing-induced enhancement of ferromagnetism and nanoparticle formation in the ferromagnetic semiconductor GeFe, Yuki K. Wakabayashi, Shinobu Ohya, Yoshisuke Ban, and Masaaki Tanaka, Phys. Rev. B 90, pp.205209/1–7 (2014).
63. Fabrication of pseudo-spin-MOSFETs using a multi-project wafer CMOS chip, R. Nakane, Y. Shuto, H. Sukegawa, Z.C. Wen, S. Yamamoto, S. Mitani, M. Tanaka, K. Inomata, and S. Sugahara, Solid State Electronics 102, pp.52–58 (2014).
64. Optical and Magnetic Microstructures in YIG Ferrite Fabricated by Femtosecond Laser, Atsushi Ishikawa, Tomohiro Amemiya, Yuya Shoji, Pham Nam Hai, Masaaki Tanaka, Tetsuya Mizumoto, Shigehisa Arai, Takuo Tanaka, Journal of Laser Micro/Nanoengineering 10, No. 1, pp.48–52 (2015).

工学系研究科・電気系工学専攻 田畑研究室

65. Long-term potentiation of magnonic synapses by photocontrolled spin current mimicked in reentrant spin-glass garnet ferrite $\text{Lu}_3\text{Fe}_{5-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{12}$ thin films Masaki Adachi, Munetoshi Seki, Hiroyasu Yamahara, Hidekazu Nasu and Hitoshi Tabata, Appl. Phys. Express 8, 043002-1–5 (2015)
66. High-Temperature Terahertz Absorption Band in Rare-Earth Gallium, M. Adachi, H. Matsui, M. Seki, H. Yamahara and Hitoshi Tabata, Phys. Rev. B 91, 085118 (2015)
67. Surface plasmon sensors on ZnO:Ga layer surfaces: Electric field, H. Matsui, A. Ikehata and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 106, 011905 (2015)
68. Engineering of optical polarization based on electronic band structures of A-plane ZnO layers under biaxial strains, H. Matsui, N. Hasuike, H. Harima and H. Tabata, Journal of Appl. Phys. 116(11), 113505 (2014)
69. Coupling of Er light emissions to plasmon modes on In_2O_3 : Sn nanoparticle sheets in the near-infrared range, Hiroaki Matsui, Wasanthamala Badalawa, Takayuki Hasebe, Shinya Furuta, Wataru Nomura, Takashi Yatsui, Motoichi Ohtsu and Hitoshi Tabata, Appl. Phys. Lett. 105(4), 041903 (2014)
70. Highly spin-polarized current in Co-substituted Fe_3O_4 epitaxial thin films at room temperature M. Takahashi, T. Oshima, H. Yamahara, M. Seki and H. Tabata, Journal of Appl. Phys. 116(21), 213907-1–5 (2014)

71. Fabrication and characterization of wüstite-based epitaxial thin films: p-type wide-gap oxide semiconductors composed of abundant elements
M. Seki, M. Takahashi, M. Adachi, H. Yamahara and H. Tabata,
Appl. Phys. Lett. **105**(1), 112105-1–4 (2014)
72. Role of electron carriers on local surface plasmon resonances in doped oxide semiconductor nanocrystals
H. Matsui, S. Furuta, and Hitoshi Tabata,
Appl. Phys. Lett. **104**, 211903 (2014)
73. Strong optical reflection of rare-earth garnets in the terahertz regime by reststrahlen bands
Masaki Adachi, Hiroyasu Yamahara, Shunsuke Kawabe, Hiroaki Matsui, and Hitoshi Tabata,
Phys. Rev. B **89**, 205124 (2014)
74. Solid-liquid-type solar cell based on α -Fe₂O₃ heterostructures for solar energy harvesting
Munetoshi Seki, Masanao Takahashi, Toshiyuki Ohshima, Hiroyasu Yamahara and Hitoshi Tabata,
Japanese Journal of Applied Physics **53**, 05FA07 (2014)

工学系研究科・原子力国際専攻 高橋研究室

75. Development of Hard X-ray and Gamma-ray Detector with Transition Edge Sensor for Nuclear Materials Analysis,
Shuichi Hatakeyama, Tomoya Irimatsugawa, Masashi Ohno, Hiroyuki Takahashi, R. M. Thushara Damayanthi, Chiko Otani, Tatsuyuki Maekawa,
IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIVITY, 採録決定 (印刷中)
76. High Energy Gamma-ray Spectroscopy Using Transition Edge Sensor with a Superconducting Bulk Tantalum Absorber,
Tomoya Irimatsugawa, Shuichi Hatakeyama, Masashi Ohno, Hiroyuki Takahashi,
IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIVITY, 採録決定 (印刷中)
77. 分光便利帳「超伝導転移端センサを用いた硬 X 線 γ 線超精密分光」
大野雅史、畠山修一、高橋浩之、ダマヤンティ トウシヤラ、大谷知行、安宗貴志、大西貴士、高崎浩司、
分光研究 63(1), 21–24, 2014 日本分光学会学会誌
78. 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, 176, pp. 560–565, 2014.
79. Development of Hard X-ray and Gamma-ray Detector with Transition Edge Sensor for Nuclear Materials Analysis,
Shuichi Hatakeyama, Tomoya Irimatsugawa, Masashi Ohno, Hiroyuki Takahashi, R. M. Thushara Damayanthi, Chiko Otani, Tatsuyuki Maekawa,
2014 Applied Superconductivity Conference, 2014 年 8 月, Charlotte, USA
80. High Energy Gamma-ray Spectroscopy Using Transition Edge Sensor with a Superconducting Bulk Tantalum Absorber,
Tomoya Irimatsugawa, Shuichi Hatakeyama, Masashi Ohno, Hiroyuki Takahashi,
2014 Applied Superconductivity Conference, 2014 年 8 月, Charlotte, USA
81. 講演奨励賞受賞記念講演：錫バルク放射線吸収体を用いた高エネルギー分解能 TES による核物質精密測定、
畠山修一、入松川知也、大野雅史、高橋浩之、トウシヤラ ダマヤンティ、大谷知行、高崎浩司、安宗貴志、大西貴士、
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月、北海道大学
82. Ta 吸収体 TES を用いた高エネルギー γ 線精密分光技術の開発、
入松川知也、畠山修一、大野雅史、高橋浩之、
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月、北海道大学
83. 硬 X 線検出用錫吸収体を搭載した超伝導転移端センサの開発
畠山修一
第 36 回 (2014 年春季) 応用物理学会講演奨励賞

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告

島野研究室

島野研究室では、レーザー分光の手法を用いて、凝縮系における光と物質の相互作用の解明、光励起によって発現する多体の量子現象、量子凝縮相の探求に取り組んでいる。特に、低エネルギー（テラヘルツ周波数帯）に発現する素励起（マグノン、励起子内部遷移、プラズモン、準粒子ギャップ、集団モード）に着目し、それをプローブとして、広範な物質群を対象に基底状態における電子相関を明らかにすること、極低温で発現する量子凝縮相と光との相互作用の解明や、光による低温量子凝縮相の生成と制御を主なテーマとしている。このために、可視光領域から低エネルギー、テラヘルツ(THz)周波数帯にわたる広い光子エネルギー範囲での先端分光技術の開拓を並行して進めている。本年度は、以下に挙げる研究を進めた。

半導体高密度電子正孔系

半導体中に高密度に光励起された電子正孔系は、電子正孔対の密度、温度に依存して励起子ガス、電子正孔プラズマ、電子正孔液体といった多彩な相を示す。電子正孔対の密度が低いときには励起子が形成され、密度増加に伴い電子正孔間のクーロン力が遮蔽されて励起子は解離し電子正孔プラズマへと移行する。この現象は励起子モット転移（高温ではクロスオーバー）と呼ばれ、電子正孔系の絶縁体金属転移として長い研究の歴史を持つ。低密度領域の励起子気体、高密度領域の電子正孔プラズマは実験、理論ともによく理解されているが、励起子モット転移密度近傍の中間密度領域では電子相関の効果を摂動で扱うことは理論的には困難であり、実験でも励起子がどのように遮蔽されて金属相に至るのかは明らかになっていない。励起子モット転移の問題は、極低温では励起子ボース-アインシュタイン凝縮(BEC)から電子正孔 BCS 状態（励起子絶縁体とも呼ばれる）へのクロスオーバーの問題につながる。我々はこの励起子モット転移の研究に、テラヘルツ分光法という新たな手法で取り組んでいる。半導体の多くは励起子の $1s-2p$ 準位間遷移のエネルギーがテラヘルツ帯にあり、またテラヘルツ帯は自由キャリア応答にも敏感な領域であることから、電子正孔系のテラヘルツ分光は、励起子密度や自由キャリア密度の定量的な評価や遮蔽の振る舞いを調べる強力な手法となる。本課題に関して本年度は以下の研究を進めた。

<間接遷移型半導体 Ge>

熱平衡状態下での励起子モット転移（クロスオーバー）を観測するためには、光励起された電子正孔対が長い寿命を持つことが重要である。我々は光励起キャリアが長寿命を持つ間接遷移型半導体 Si を対象に実験を行ってきたが、その結果が普遍的な現象であるかどうかを検証するために、Si と同じ間接遷移型半導体である Ge を対象として、励起子モット転移の観測を行った。

テラヘルツ分光により、励起子 $1s-2p$ 遷移による吸収量から励起子密度を定量的に決定し、光励起された全電子正孔密度に対する励起子密度から励起子のイオン化率を実験的に決定した。有限温度における励起子モット転移を議論するうえでは、全電子正孔に占める励起子の割合を知ることが本質的に重要

であったが、本研究によりこれが可能になった。この励起子イオン化率の密度・温度依存性を詳細に調べることで、相図上のどの領域で励起子が存在しうのかを明らかにした(図1)。このイオン化率相図を見ると、高温・低密度領域ではエントロピー効果によって、低温・高密度領域ではモット転移によって励起子がイオン化しており、励起子が安定に存在する領域は低温・低密度の領域に限られていることが分かる。さらに一連の測定では、電子正孔密度が増加し励起子モット転移に至る過程で、1s-2p 遷移エネルギーがほとんどシフトしないことも明らかにした。この振る舞いは、キャリア密度が増加するとクーロン引力の遮蔽効果によって励起子束縛エネルギーが連続的に減少し、束縛エネルギーがゼロになり励起子モット転移に至る、という従来の定説が正しくないことを示している。同様の結果は、過去の我々の Si を対象とした研究でも得られていることから、この振る舞いは準熱平衡状態においては背景物質の詳細に依存しない普遍的な性質であると結論した。

＜直接遷移型半導体 GaAs＞

上記に述べた励起子モット転移の研究は、比較的高温域(励起子束縛エネルギーの 1/10 程度)での準熱平衡状態において行ってきた。有限温度の場合、励起子の熱的なイオン化により自由キャリアが発生する。このため、有限温度の励起子モット転移は、励起子と自由キャリアの両方が存在する状況での遮蔽について考慮する必要があった。一方、直接遷移型半導体では、励起光の波長を選べば、励起子のみを共鳴的に生成することが可能である。この共鳴励起の手法で励起密度を増加させた場合、励起子のみ状態から出発する励起子モット転移が起これと考えられる。これはモットの思考実験で設定された状況であり、「純粋な」励起子モット転移と呼ばれる。励起子のみを共鳴励起する場合は電子系に余剰のエネルギーを与えずに済むため、光励起による熱化を避け、極低温で期待される励起子 BEC、電子正孔 BCS 状態の実現、さらにはそれらのクロスオーバーの問題を調べるうえでも有効である。そこで直接遷移型半導体 GaAs を対象に純粋な励起子モット転移を調べることとした。

低密度領域では、共鳴励起によって光励起直後から確かに励起子が形成され、時間とともに電子正孔再結合により密度が減少していく様子が観測された。一方、励起密度を大きくしていくと、光学伝導度のスペクトル重みが、電子正孔系が相関のない自由なキャリアとして振る舞う場合に比べて、低エネルギー側が減少し、高エネルギー側にシフトする振る舞いが観測された。この振る舞いは、平均励起子間距離が励起子ボーア半径程度となる密度で明瞭に現れた。励起子の高密度励起を経由してできた電子正孔金属相では、電子正孔間引力による電子相関が発達し、電子正孔系の電気伝導性が低下していることを示している。今後、この効果が電子正孔クーパーペア形成の前兆現象かどうかを明らかにしていく。

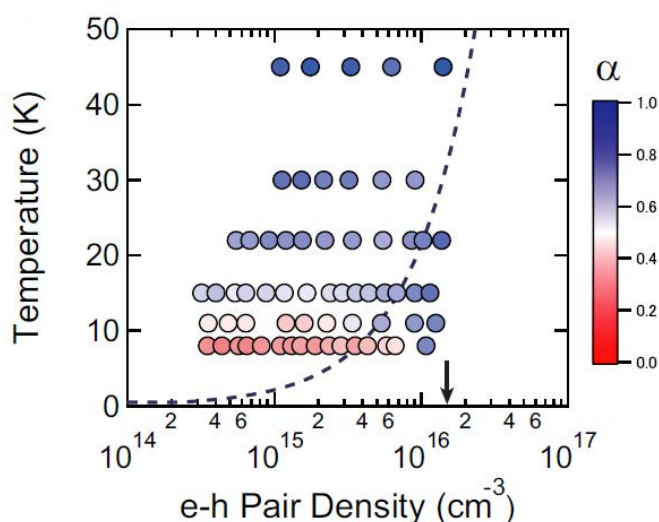


図1 Ge 電子正孔相図における励起子イオン化率マップ。破線はデバイー-ヒュッケル型遮蔽を用いて計算したモット密度で、矢印はモットの基準 $n_c^{1/3} a_B = 0.26$ (a_B は励起子ボーア半径) で定義されるモット密度 n_c [発表論文2 より引用]。

光による超伝導状態制御

我々はこれまでに高強度テラヘルツ波パルス光源の開発に成功し、テラヘルツ波による物質相制御に向けた研究を行ってきた。昨年度はこの光源を用いて s 波超伝導体 $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ のヒッグスモードの観測に成功した。ヒッグスモードとは、対称性の自発的な破れに伴って生じる、秩序パラメーター Δ の振幅の揺らぎに相当する集団励起モードであり（図 2(a)）、対称性の破れた量子多体系の基底状態の性質や非平衡状態のダイナミクスを理解する新たな手段として大きな注目を集めている。しかし s 波 BCS 状態におけるヒッグスモードの明瞭な観測は電荷密度波が超伝導と共存する特殊な系を除いてこれまでなされていなかった。我々は高強度モノサイクルテラヘルツパルスを用いて超伝導状態に非断熱的な摂動を与えることで、ヒッグスモードを時間分解観測することに成功した。またその振動の周波数が 2Δ （超伝導ギャップ）に一致することを確かめた。本年度は以下に示すように、ヒッグスモードと光の非線形相互作用に注目し実験を行った他、ヒッグスモードの観測対象をマルチバンド系超伝導体、非従来型超伝導体に拡張した。

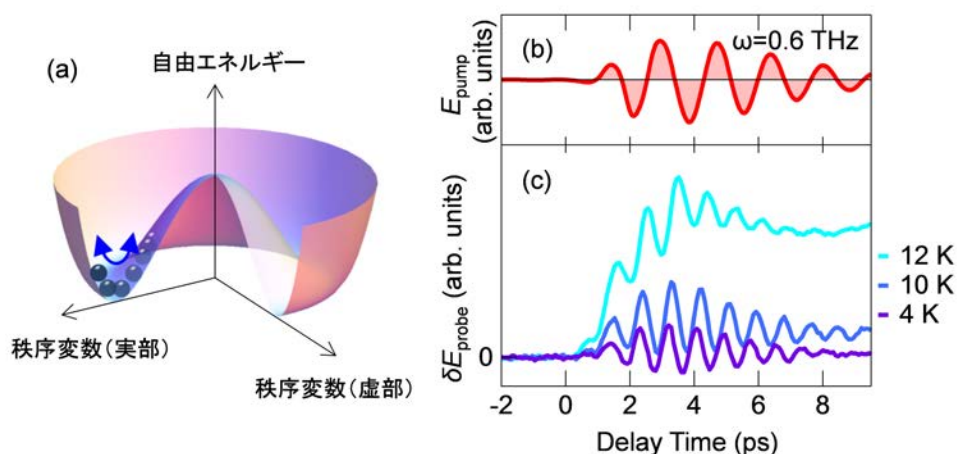


図 2 (a)自発的な対称性の破れを表す複素秩序パラメーター平面上の自由エネルギー曲線。矢印はヒッグスモードを示す。(b)狭帯域高強度テラヘルツパルスの時間波形。(c)テラヘルツポンプ-テラヘルツプローブ測定による実験結果。

<光とヒッグスモードの非線形共鳴の発見>

図 2(b)に示すように中心周波数 $\omega = 0.6 \text{ THz}$ のマルチサイクルテラヘルツパルスを生成し、このテラヘルツ電場照射中の秩序パラメーターの時間変化を詳細に調べた。その結果、 $\omega < 2\Delta(T)$ の領域では電場照射中に秩序パラメーターが周波数 2ω で振動する現象が観測された（図 2(c)）。理学系研究科物理学専攻青木秀夫教授および辻直人助教との共同研究により、この現象はアンダーソン擬スピモデルを用いた微視的理論によってよく説明できることがわかった。擬スピに作用する有効磁場の z 成分が、入射電場が持つベクトルポテンシャルの偶数次の非線形項によって変調を受ける。ベクトルポテンシャルの 2 乗に比例する結合項を通して、擬スピが周波数 2ω で回転運動を行い、これに従って秩序パラメーターの強制振動が生じることが明らかになった。さらに $2\omega = 2\Delta$ を満たした時に、実験で観測された振動の振幅が最大になることを発見した。これは、外場による駆動周波数とヒッグスモードの固有周波数が一致した時に「共鳴」が生じて振動が増強することを示している。これまでヒッグスモードは光と相互作用しないと考えられていたが、本研究により非線形応答まで考えると光とヒッグスモードの共鳴相互作用することが明らかになった。

<超伝導薄膜からの巨大な第三高調波発生>

超伝導電流はクーパー対密度とベクトルポテンシャルに比例するいわゆるロンドン方程式によって記述されるため、周波数 ω の振動電場下において秩序パラメーター（クーパー対密度）が周波数 2ω で振動している場合には、超伝導電流は 3ω で振動する。この非線形電流を源として、奇数次の高次高調波が発生すると考えられる。この予測に基づき実験を行い、実際に入射テラヘルツ波に対する第三高調波を観測した。図3に第三高調波の強度の温度依存性を示した。3つの異なる入射周波数 ω で実験を行ったところ、いずれの場合も第三高調波は $2\omega=2\Delta(T)$ を満たす温度で最大になった。この結果は、光とヒッグスモードが非線形応答領域において共鳴することを示す明確な証拠である。

中心周波数 $\omega=0.6$ THz、電場尖頭値 3.5 kV/cm の入射波強度に対して、観測された第三高調波の相対強度は 10^{-4} ほどに達した。この値は、入射電磁波の波長(0.5 mm)の2万分の1の厚さ(約 24 nm)しか持たない超伝導薄膜試料を1回透過しただけで得られた値であり、変換効率としては極めて高く、量子凝縮相の集団励起モードが巨大なコヒーレント非線形光学応答を発現することを示している。最適な導波路構造を設計することで極めて高効率なテラヘルツ帯波長変換素子の開発に繋がる可能性も考えられる。

<非従来型超伝導体におけるヒッグスモード>

ここまでの研究で開拓したヒッグスモードの観測手法を、他の非従来型超伝導体へと適用することで、例えば異方性を持つ超伝導体における集団励起モードのエネルギー構造や、電荷秩序波など他の秩序との共存・競合関係、マルチギャップ超伝導における秩序パラメーター間の相互作用、などを詳細に調べる事が可能になると考えられる。そこでマルチバンド系超伝導体 MgB_2 および鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{As}_x)_2\text{Co}_2$ においてテラヘルツ第三高調波発生の実験を開始した。さらに d 波のペアリング対称性を持つ銅酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (以下 YBCO) ヒッグスモードの観測を目指し、高強度テラヘルツ波ポンプ-可視反射プローブ測定を行った。YBCO では、転移温度以下でテラヘルツポンプ電場波形の2乗に比例した形のポンププローブ信号が現れることを見出した。これは強いテラヘルツ電場とヒッグスモードの非線形相互作用に由来する可能性が高く、今後は温度依存性と励起強度依存性を詳細に調べることで共鳴条件を明らかにしていく。

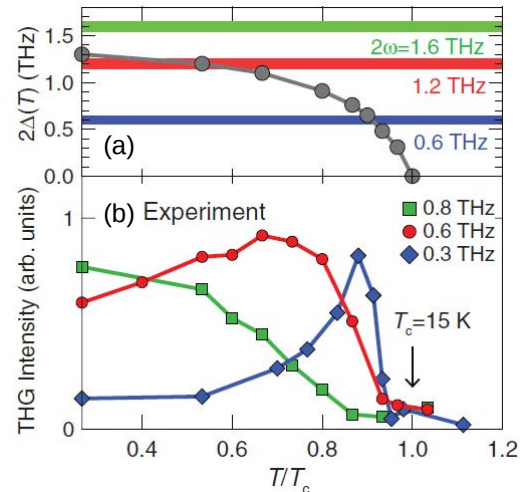


図3 (a)秩序パラメーター 2Δ の温度依存性と入射テラヘルツ周波数の2倍(2ω)を比較したもの。(b)第三高調波強度の温度依存性[発表論文1より引用]。

グラフェンのランダウ準位間遷移による超高速非線形光学

グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子状に結合した単原子層物質である。グラフェン中の電子は、運動エネルギーが運動量に比例するという特異な性質を持ち、電子はあたかも質量がゼロであるかのように振る舞う。このため、グラフェン中の電子を記述する量子力学は通常のシュレディンガー方程式ではなく相対論を考慮したディラック方程式に従う。このことからグラフェン中の電子はディラック電子と呼ばれ、様々な特異な現象が現れる。その一つに半整数量子ホール効果がある。グラフェンではディラック点に付随するベリー位相(π)の存在によって、ホール抵抗が半整数の量子化値をとる。我々はこれまで、単層グラフェンを対象にこのディラック電子系特有の半整数量子ホール効果が光の領域でも生じること、磁気光学ファラデー効果、磁気光学カー効果により実証してきた。本年度は、このグラフェンのランダウ準位が示す超高速の非線形光学応答の研究を行った。エネルギーが運動量に比例するディラック電子系では、面直磁場下で強い面内静電場が加わると、電場と磁場の双対性によって電子が感じる実効磁場が減少し、最終的にランダウ準位が消失することが予想される。一方、光電場に対してはランダウ準位間の大きな遷移双極子モーメントとランダウ準位の非等間隔性に起因する大きな非線形光学応答が発現することが期待される。これらの現象を調べるために、強いテラヘルツ電場を静磁場下にあるグラフェンに照射し、ファラデー回転角の印加電場による変化を調べた。その結果、強いテラヘルツ電場が照射している間のみ、ファラデー回転角が減少しゼロになる結果を得た。現在この超高速非線形現象についての機構解明を進めている。

研究成果リスト

発表論文、著書等

1. Light-induced collective pseudospin precession resonating with Higgs mode in a superconductor, Ryusuke Matsunaga, Naoto Tsuji, Hiroyuki Fujita, Arata Sugioka, Kazumasa Makise, Yoshinori Uzawa, Hirotaka Terai, Zhen Wang, Hideo Aoki, and Ryo Shimano, *Science* **345**, 1145 (2014).
2. Excitonic correlation in the Mott crossover regime in Ge, Fumiya Sekiguchi and Ryo Shimano, *Phys. Rev. B* **91**, 155202 (2015).
3. Higgs amplitude mode in s-wave superconductors revealed by terahertz pump-terahertz probe spectroscopy, Ryusuke Matsunaga and Ryo Shimano, *Proc. SPIE* **9361**, 93611D (2015).
4. テラヘルツパルスを用いた s 波超伝導体のヒッグスモードの観測、松永隆佑、島野亮、*日本物理学会誌* **69**, 453 (2014).
5. 超伝導体のヒッグスモードと光の共鳴現象、島野亮、松永隆佑、*東京大学理学部ニュース* 2015 年 1 月号 **45**, 7 (2015).
6. 光で誘起する超伝導体の擬スピンの集団歳差運動とヒッグスモードとの共鳴、松永隆佑、辻直人、青木秀夫、島野亮、*2014 年サイエンス誌に載った日本人研究者*, 64 (2015).
7. 超伝導と素粒子物理のつながり、松永隆佑、島野亮、*2014 年サイエンス誌に載った日本人研究者*, 65 (2015).
8. Higgs boson analog in superconductors revealed by terahertz spectroscopy, Ryusuke Matsunaga and Ryo Shimano, *SPIE Newsroom*, 30 Mar. 2015.

学会発表

国内会議（招待講演）

1. テラヘルツ分光による超伝導ヒッグス・モードの観測,
島野亮、
CMRC 研究会「超伝導研究の新展開（鉄系・銅酸化物系＋非平衡系）、KEK つくば、2014 年 11 月
2. テラヘルツ波を用いた超伝導体におけるヒッグスモードの研究,
松永隆佑、
日本物理学会第 70 回年次大会 領域 5 若手奨励賞受賞記念講演（早稲田大学）2015 年 3 月
3. 超伝導 NbN におけるヒッグス・モードの THz 波検出と超伝導状態の光操作,
島野亮、
日本物理学会第 70 回年次大会 領域 4, 領域 1, 領域 5 合同シンポジウム「固体と光の融合：量子状態の制御と観測」、（早稲田大学）2015 年 3 月

国内会議（一般講演）

4. 励起子共鳴励起条件下でのバルク GaAs の励起子モット転移
関口文哉, 吉田正裕, 伊藤隆, 望月敏光, 金昌秀, 秋山英文, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West,
島野亮、
日本物理学会 2014 年秋季大会（中部大学）2014 年 9 月
5. s 波超伝導体 NbTiN におけるテラヘルツ波誘起ヒッグスモードのダイナミクス
松永隆佑, 富田圭祐, 濱田裕紀, 島野亮、
日本物理学会 2014 年秋季大会（中部大学）2014 年 9 月
6. 単層グラフェンにおける非線形テラヘルツファラデー回転
湯本郷, 松永隆佑, 島野亮、
第 6 回東京大学低温センター研究交流会（東京大学）2015 年 3 月
7. テラヘルツ強電場によるバルク GaAs 中励起子のイオン化機構の研究
海老原周, 吉岡信行, 関口文哉, 松永隆佑, 島野亮、
第 6 回東京大学低温センター研究交流会（東京大学）2015 年 3 月
8. YBa₂Cu₃O₇ 薄膜におけるテラヘルツ非線形応答
濱田裕紀, 富田圭祐, 松永隆佑, 島野亮、
第 6 回東京大学低温センター研究交流会（東京大学）2015 年 3 月
9. s 波超伝導体におけるヒッグスモードの減衰機構
富田圭祐, 濱田裕紀, 松永隆佑, 島野亮、
第 6 回東京大学低温センター研究交流会（東京大学）2015 年 3 月
10. s 波超伝導体 NbN におけるヒッグスモードとテラヘルツ波の非線形共鳴
松永隆佑, 島野亮、
第 6 回東京大学低温センター研究交流会（東京大学）2015 年 3 月
11. 近赤外ポンプ 赤外・テラヘルツプローブ分光による κ 型 BEDT-TTF 塩の光誘起相転移の研究
山川大路, 竹中崇了, 井尻吉洋, 矢田祐之, 山本浩史, 須田理行, 加藤礼三, 島野亮, 岡本博、
日本物理学会第 70 回年次大会（早稲田大学）2015 年 3 月
12. 単層エピタキシャルグラフェンにおける非線形テラヘルツファラデー回転
湯本郷, 松永隆佑, 日比野浩樹, 島野亮、
日本物理学会第 70 回年次大会（早稲田大学）2015 年 3 月
13. YBa₂Cu₃O₇ 薄膜におけるテラヘルツ非線形応答
濱田裕紀, 富田圭祐, 松永隆佑, 島野亮、
日本物理学会第 70 回年次大会（早稲田大学）2015 年 3 月
14. 高強度テラヘルツ波で調べる超伝導ヒッグスモード,
松永隆佑、
研究会「先端物質科学と限界光駆動」（京都大学）2015 年 1 月

国際会議（招待講演）

1. Higgs amplitude mode in s-wave superconductors,
Ryo Shimano,
The 7th International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems (ICSCE), (Kanagawa, Japan) Apr. 2014.
2. Ultrafast dynamics of Higgs amplitude mode in s-wave superconductors induced by terahertz pulse excitation,
Ryo Shimano,
5th International Conference on Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT), (Bled, Slovenia) Jun. 2014.
3. Observation of Higgs mode in s-wave superconductors,
Ryo Shimano,
The international workshop "Higgs Mode in Condensed Matter and Quantum Gases", (Kyoto, Japan) Jun. 2014.
4. Observation of Higgs Amplitude Mode in Superconductors,
Ryo Shimano,
Low Energy Electrodynamics in Solids (LEES), (Loire Valley, France) Jul. 2014.
5. Higgs Mode and Terahertz Nonlinear Optics in Superconductors,
Ryo Shimano, Ryusuke Matsunaga, Yuki Hamada, Arata Sugioka, Hiroyuki Fujita, Kazumasa Makise, Yoshinori Uzawa, Hirotaka Terai, Zhen Wang, Naoto Tsuji, and Hideo Aoki,
19th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), (Okinawa, Japan) Jul. 2014.
6. Quantum Faraday effect in graphene,
Ryo Shimano,
The 4th International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO), (Polvijärvi, Finland) Jul. 2014.
7. Optical Quantum Hall effect in monolayer graphene,
Ryo Shimano,
Japan-Korea Joint Symposium on Semiconductor Physics and Technology-Nano-carbon materials including graphene- The 75th JSAP Autumn Meeting, (Hokkaido, Japan) Sep. 2014.
8. Real-time observation of Higgs mode in superconductors,
Ryo Shimano,
Fujihara seminar, Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by External Fields, (Tomakomai, Japan) Sep. 2014.
9. Observation of Higgs mode in superconductors,
Ryo Shimano,
ENS-UTokyo WS, (Paris, France) Dec. 2014.
10. Observation of Higgs mode in superconductors,
Ryo Shimano,
International Workshop on Non-equilibrium Dynamics of Low-dimensional Electronic Systems, (Leipzig, Germany) Jan. 2015.
11. Higgs amplitude mode in s-wave superconductors revealed by terahertz pump-terahertz probe spectroscopy,
Ryusuke Matsunaga and Ryo Shimano,
SPIE Photonics West OPTO: Ultrafast Phenomena and Nanophotonics XIX, (San Francisco, USA) Feb. 2015.
12. Higgs mode in superconductors,
Ryo Shimano,
The sixth international workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST), (San Diego, USA) Mar. 2015.

国際会議（一般講演）

13. Excitonic signature in the photoluminescence from electron-hole plasma in a bulk GaAs, Fumiya Sekiguchi, Masahiro Yoshita, Takashi Ito, Toshimitsu Mochizuki, Changsu Kim, Hidefumi Akiyama, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, and Ryo Shimano, The 7th International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems (ICSCE), (Kanagawa, Japan) Apr. 2014.
14. Formation of high density magnetoexcitons in uniaxially-stressed Ge, Jeyoon Yoo and Ryo Shimano, The 7th International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems (ICSCE), (Kanagawa, Japan) Apr. 2014.
15. Collective pseudospin precession in a superconductor NbN driven by sub-gap THz electric fields, Ryusuke Matsunaga, Naoto Tsuji, Hiroyuki Fujita, Arata Sugioka, Hideo Aoki, and Ryo Shimano, Low Energy Electrodynamics in Solids (LEES) 2014, (Loire Valley, France) Jun. 2014.
16. Nonlinear terahertz Faraday rotation in monolayer epitaxial graphene, Go Yumoto, Ryusuke Matsunaga, and Ryo Shimano, Fujihara Seminar: Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by External Fields, (Tomakomai, Japan) Sep. 2014.
17. Development of Time-resolved Terahertz Near-field Microscope for Observing Ultrafast Spatiotemporal Dynamics in Solids, Yuki I. Hamada, Ryusuke Matsunaga, and Ryo Shimano, Fujihara Seminar: Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by External Fields, (Tomakomai, Japan) Sep. 2014.

村川研究室

村川研究室は現在、村川智准教授 1 名で、4 K 以下の温度でヘリウムを用いた量子液体、特に表面やナノスケール中に閉じ込めた超流動ヘリウムの研究を行っている。

ナノポアアレイ中の超流動ヘリウム 4 の流れ

ナノ多孔体中にヘリウム 4 (^4He) を閉じ込めると、固化圧の上昇、超流動転移温度の低下、量子臨界点の出現、局在 BEC 相の出現など数々の興味深い現象が現れることが知られている[1]。しかしながら、これらの現象がどのような機構に基づいて実現しているかは、孔径のランダムネスによるなどいくつかの仮定はあるものの、いまだ明らかになっていない。そこで、我々は孔径のランダムネスの無いまっすぐな穴の開いた試料を用いてその問題に取り組んでいる。

基板として山口大の本多教授に提供していただいたポーラスアルミナ(PA)を用いている。ポーラスアルミナはまっすぐな孔を規則正しい配列でナノメートルサイズで作成することができ、本研究で用いているものは厚さ 50 μm で孔径 50 nm の孔が格子間隔 100 nm の三角格子状に並んだものである。この基板に金を蒸着し、孔径を 10 nm 程度にしている。これを半円状にした超伝導線にとりつけ、液体 ^4He に浸し、磁場中で交流電流を流し振動させ孔中の流れを作成し、その応答をみている。

その結果、孔中の超流動の流れにはエネルギー散逸が現れ、その散逸には大きな速度依存性があることが観測された(図1)。この散逸は孔の無い板を振動させたときには現れなかったものであり、ナノメートルサイズの孔中の流れによるものである。低速度領域では、従来の量子渦糸の熱活性化モデルで温度依存性、速度依存性を説明することができたが、ある速度異常では説明することができない。現在、新しい現象として量子渦糸乱流などの観点から解析を行っており、新しい物理が現れることを期待している。

この研究は慶応義塾大学理工学部白濱研究室との合同研究である。

[1] K. Yamamoto *et al.*, PRL **100**, 195301 (2008);
K. Yamamoto *et al.*, PRL **93**, 075302 (2004).

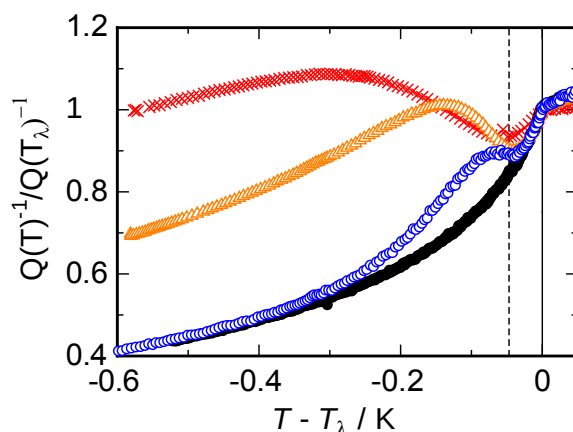


図1 振動ワイヤーの散逸の温度依存性。ワイヤーの速度は低温域で上から 1740、697、5.88 mm/s である。黒塗りはPAを取りつけないワイヤーの散逸である。図中の点線は孔中の超流動転移温度を示す。

超流動ヘリウム3の横波音響応答のスピニ依存性

近年、超流動ヘリウム3 (^3He)はトポロジカル超流体の一つとして大きな注目を集めている。トポロジカル超流体は表面にバルク-エッジ対応のためにギャップレスの状態が現れることが理論で指摘されており、その表面状態の研究が盛んに行われている。我々は超流動 ^3He の表面状態を横波音響インピーダンスの測定を行うことで研究を行ってきた。横波音響インピーダンスは、壁のずれ振動に対して液体がどの程度応力を受けるかを表すものであり、液体中に横波は伝播しないため、表面状態の研究には最適な手法である。本研究では、高磁場中に現れる超流動 ^3He のスピニアップ成分からのみからなる A_1 相とスピニアップとダウンの両方の成分を持つ A_2 相にて横波音響インピーダンスの測定を行った。

測定の結果、 A_1 相と A_2 相とでインピーダンスに大きな違いが現れた(図2)。従来の弱結合による理論計算はバルク状態の超流動 A_1 相、 A_2 相の振る舞いの説明に成功しているが、同様の計算は A_1 相と A_2 相の横波音響応答には大きな違いは現れない。そのため、実験結果は表面状態にのみ弱結合では説明できない大きなスピニ依存性のある動的応答が現れたことを示している。我々は表面状態の理解には強結合の効果やフェルミ液体効果を取り入れなければならないことを提示した。

この研究は東京工業大学奥田研究室との合同研究であり、東京大学物性研究所の共同利用により、極限環境部門の強磁場超低温装置を使わせていただいた。

[2] S. Murakawa *et al.*, PRL **114**, 105304 (2015).

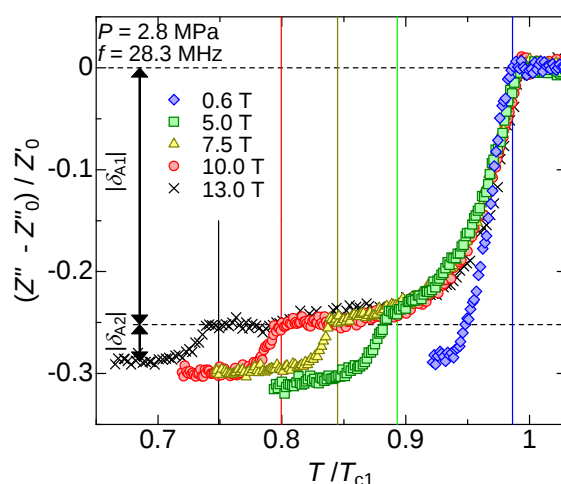


図2 横波音響インピーダンスの虚数成分の温度依存性。図中の縦線は各磁場における A_1 – A_2 超流動転移温度を示す。高温部分が A_1 相で低温部分が A_2 相である。[2]

研究成果リスト

発表論文、著書等

1. Spin-Dependent Acoustic Response in the Nonunitary A_1 and A_2 Phases
S. Murakawa, A. Yamaguchi, M. Arai, M. Wasai, Y. Aoki, H. Ishimoto, R. Nomura, Y. Okuda, Y. Nagato, S. Higashitani, and K. Nagai
Phys. Rev. Lett. **114**, 105304 (2014).
2. Resonant Frequency Change of Torsional Oscillator Induced by Solid ^4He in Torsion Rod
Y. Aoki, I. Iwasa, T. Miura, D. Takahashi, A. Yamaguchi, S. Murakawa, and Yuichi Okuda
J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 084604 (2014).

学会発表

国内会議（一般講演）

1. 超流動 $^3\text{He-B}$ 相の表面アンドレーエフ束縛状態に対する磁気効果 II
秋山綱紀, 和才将大, 増野正高, 村川智, 野村竜司, 奥田雄一
日本物理学会 秋季大会（中部大学）2014 年 9 月
2. ねじれ振子を用いた DC 回転下固体ヘリウムの研究
立木智也, 高橋大輔, 村川智, 河野公俊, 白濱圭也
日本物理学会 秋季大会（中部大学）2014 年 9 月
3. ナノポアアレイ中の超流動 ^4He の流れの散逸の異常
村川智, 田中智也, 谷智行, 野口博徳, 中原亮, 本多謙介, 白濱圭也
日本物理学会 第 70 回年次大会（早稲田大学）2015 年 3 月
4. 超流動 ^4He 第二音波の回転誘起ドップラー効果
巻内崇彦, 村川智, 白濱圭也
日本物理学会 第 70 回年次大会（早稲田大学）2015 年 3 月

国際会議（招待講演）

1. Magnetic Field Effects on Surface Majorana Fermions of Superfluid $^3\text{He-B}$,
R. Nomura, M. Wasai, K. Akiyama, M. Mashino, T. Nakao, S. Murakawa and Y. Okuda,
27th International Conference on Low Temperature Physics (LT27), (Buenos Aires, Argentina, Aug. 2014).

国際会議（一般講演）

2. Dissipation of Superfluid Helium Four Flow Confined in a Well-Controlled Nanopore Array,
S. Murakawa, T. Tanaka, K. Osawa, Y. Shibayama, A. Nakahawa, K. Honda and K. Shirahama,
27th International Conference on Low Temperature Physics (LT27), (Buenos Aires, Argentina, Aug. 2014).
3. DC Rotation Effect on Solid Helium Four Confined in Porous Vycor Glass
T. Tsuiki, D. Takahashi, S. Murakawa, K. Kono and K. Shirahama,
27th International Conference on Low Temperature Physics (LT27), (Buenos Aires, Argentina, Aug. 2014).

上記に加えて、平成 26 年度は研究開発部門 藤井武則助教、中村祥子特任助教により以下の研究が進められた。

藤井 武則

鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における熱輸送特性の異方性

鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においては反強磁性転移温度より遥かに高温から抵抗率に異常な異方性が報告されている。この異方性の起源としては、反強磁性秩序によって再構築されたフェルミ面の異方性であるという解釈と、ドーピングされた Co や格子欠陥による異方的な不純物散乱によるという解釈があるが、いまだ解決していない。我々はこの異方性の起源を調べるために、熱起電力の異方性を測定した。

これまでに報告されているように抵抗率には転移温度よりも高温から面内異方性が観測されたが、熱起電力にはこの温度領域では異方性が見られず、転移温度以下にのみ異方性が見られた。散乱時間にエネルギー依存性がない場合、熱起電力は散乱時間に依存しない物理量になるため、これらの結果から、転移温度以上の異方性は異方的な不純物散乱によるものだと考えられる。一方、転移温度以下では、反強磁性相転移によるフェルミ面の再構築によって熱起電力に異方性が現れると考えられる。

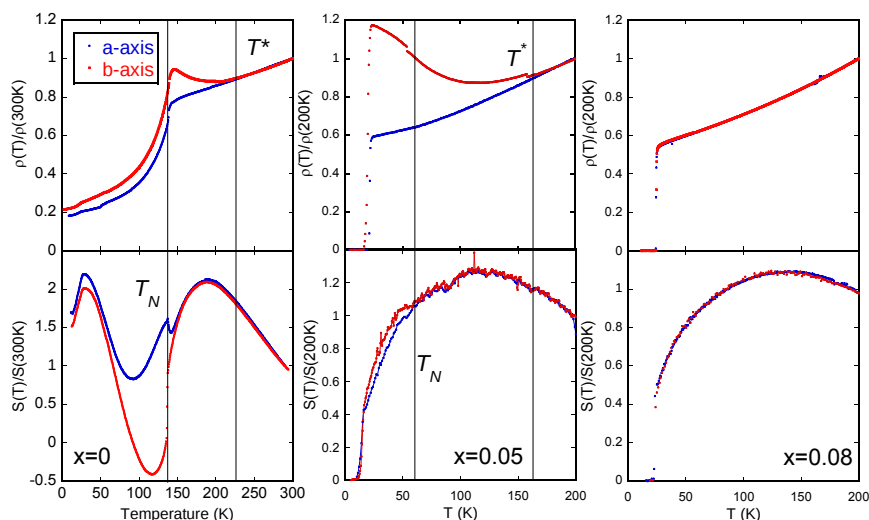


図1 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂における抵抗率と熱起電力の面内異方性

研究成果リスト

発表論文、著書等

1. Control of thermoelectric properties of ZnO using electric double-layer transistor structure.
R. Takayanagi, T. Fujii and A. Asamitsu
Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 111101 (2014).
2. Unscaling Superconducting Parameters with T_c for Bi-2212 and Bi-2223: A Magnetotransport Study in the Superconductive Fluctuation Regime.
S. Adachi, T. Usui, Y. Ito, H. Kudo, H. Kushibiki, K. Murata, T. Watanabe, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, S. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, T. Noji, Y. Koike, and T. Fujii
J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024706 (2015).

学会発表

国内会議（一般講演）

1. ハーフホイスラー合金 RTBi(R=Lu,Y;T=Pt,Pd)の圧力下における輸送特性
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（中部大学） 2014年9月
2. Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂におけるネルンスト効果の異方性
白地貴一, 藤井武則, 朝光敦
日本物理学会 秋の分科会（中部大学） 2014年9月
3. 鉄系超伝導体 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂における熱輸送特性の異方性
藤井武則, 白地貴一, 朝光敦
日本物理学会 秋の分科会（中部大学） 2014年9月
4. Bi-2212 と Bi-2223 における磁場中抵抗率転移から求めた超伝導パラメータと T_c の関係
足立伸太郎, 臼井友洋, 渡辺孝夫, 西寄照和, 木村尚次郎, 藤田全基, 野地尚, 小池洋二, 山田和芳, 藤井武則, 小林典男, 工藤一貴
日本物理学会 秋の分科会（中部大学） 2014年9月
5. 新しい He 吸着基板：熱分解黒鉛シート PGS の物性評価 I
中村祥子, 宮藤大輔, 藤井武則, 福山寛
日本物理学会 第70回年次大会（早稲田大学） 2014年3月
6. アンダードープ Bi-2223 単結晶の育成及び輸送特性

高橋航平, 足立伸太郎, 臼井友洋, 小杉健太, 渡辺孝夫, 足立匡, 木村尚次郎, 佐藤研太郎, 鈴木謙介, 藤田全基, 山田和芳, 藤井武則
日本物理学会 第 70 回年次大会 (早稲田大学) 2014 年 3 月

中村 祥子

熱分解黒鉛シート PGS の物性評価

グラファイトに吸着した第 2 層目の単原子層ヘリウム 4 は、極低温で超流動性や超固体性を示すと期待される。従来のねじれ振り子実験では剥離グラファイトが吸着基板として用いられてきたが、剥離グラファイトは蛇腹状に広がった黒鉛粒子の集合体であるため、吸着表面のマクロな連結性が悪く、測定結果に寄与するのは全吸着量の数%のみで、異なるグループ間の再現性も悪かった。そこで、近年開発された PGS: Pyrolytic Graphite Sheet [1] という、厚さが 10–100 μm で非常に薄い黒鉛シートを大量に重ねて吸着基板として用いることを考案し、物性評価を行った。表面の清浄性を担保するため、最終工程の圧延を行う前の製品を入手し、走査電子顕微鏡 (SEM)、走査トンネル顕微鏡 (STM)、液体窒素温度での窒素分子の等温吸着曲線、面直・面内方向の電気伝導度の温度依存性等の測定を行った。その結果、薄い試料ほど高い結晶性と良好な吸着特性を実現する一方で、加工性が低下して割れやすくなることが判明した。加工方法の最適化と、吸着表面のマクロな連結性の実測が、次の課題である。

[1] パナソニック株式会社 オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社

研究成果リスト

学会発表

国内会議 (一般講演)

1. 新しい He 吸着基板: 熱分解黒鉛シート PGS の物性評価 I
中村祥子, 宮藤大輔, 藤井武則, 福山寛
日本物理学会第 70 回年次大会 (早稲田大学) 2015 年 3 月
2. 2 次元ヘリウム 3 の低密度整合相の磁性と量子状態
鎌田雅博, 佐藤大輔, 中村祥子, 松井朋裕, 福山寛
日本物理学会第 70 回年次大会 (早稲田大学) 2015 年 3 月

国際会議 (招待講演)

1. Quantum Effects on 2D Solidification of Helium Isotopes (招待講演)
S. Nakamura, H. Fukuyama
ULT2014—The International Conference on Ultralow Temperature Physics (San Carlos de Bariloche, Argentina) 2014 年 8 月

国際会議 (一般講演)

2. Mixing of ^3He and ^4He in Bilayer Helium Films Adsorbed on Graphite
S. Nakamura, D. Tsuji, T. Matsui, H. Fukuyama
LT27—The 27th International Conference on Low Temperature Physics (Buenos Aires, Argentina) 2014 年 8 月
3. Low-Density Commensurate Quantum Solid in Bilayer of Helium Adsorbed on Graphite
S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, H. Fukuyama
LT27—The 27th International Conference on Low Temperature Physics (Buenos Aires, Argentina) 2014 年 8 月
4. Multiple Spin Exchanges in Quantum Spin Liquid State of Solid Helium-3 in Two Dimensions
M. Kamada, D. Sato, S. Nakamura, T. Matsui, H. Fukuyama
LT27—The 27th International Conference on Low Temperature Physics (Buenos Aires, Argentina) 2014 年 8 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センター建物内の共同利用研究室を貸し出し、低温実験のためのスペースを提供している。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、昨年度に引き続き全7研究室が2,000 円/m²/月の使用料金で使用した。電気・水道・電話など、研究活動に伴うランニングコストについては別途実費を請求している。センター研究開発部門の人員増に対応するため、301 室（55 m²）の共同利用研究室としての利用を廃し、205 室（18 m²）を新たに共同利用研究室にすることとなった。この変更により共同利用研究室の全面積は234 m²となった。2 研究室が前年度と異なる部屋を使用することになったが、研究室の利便性を考慮し、引越前と同様の実験が継続できるよう回収配管の整備、電気設備の増設、天井ボードの撤去などの部屋改修を行った。

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）、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、他の装置の使用については1日 560 円（寒剤は別途ユーザーが注文）とした。本年度の稼働率は PPMS が92%、MPMS が69%であった。過去からの稼働率を図1、2に示した。共同利用に占める依頼測定の割合は PPMS が0%、MPMS が6%であった。PPMS では電気伝導度、比熱、熱伝導など複数の物性測定が可能であるが、今年度は特に熱伝導測定の利用が多かった。

本年度も14T 超伝導電磁石と極低温物性測定装置の利用はなかった。利用に関する問い合わせなどから能力的には一定の需要があるものと考えているが、実際に使用するまでの準備に専門知識や相応の手間が必要となり利用の敷居が高いことが大きな障害となっていると考えている。

MPMS は導入後19年、PPMS は同16年が経過し、老朽化が進んでいる。本年度も MPMS のデュワー断熱不良、PPMS の温度計故障などのトラブルがあり、メンテナンスや修理を行った。また、利用頻度の上昇に伴って熱伝導測定用温度計の断線トラブルも数回発生し、こちらについても修理や予備品の購入で対応した。ワイヤー径が細く断線しやすいため、細心の注意をはらって利用していただくようお願いしている。予算不足等のため数年来故障状態にあった PPMS の磁化率測定装置を少額設備整備支援事業にて修理することが可能になった。平成27年度6月には修理完了し、利用を再開できる見込みである。

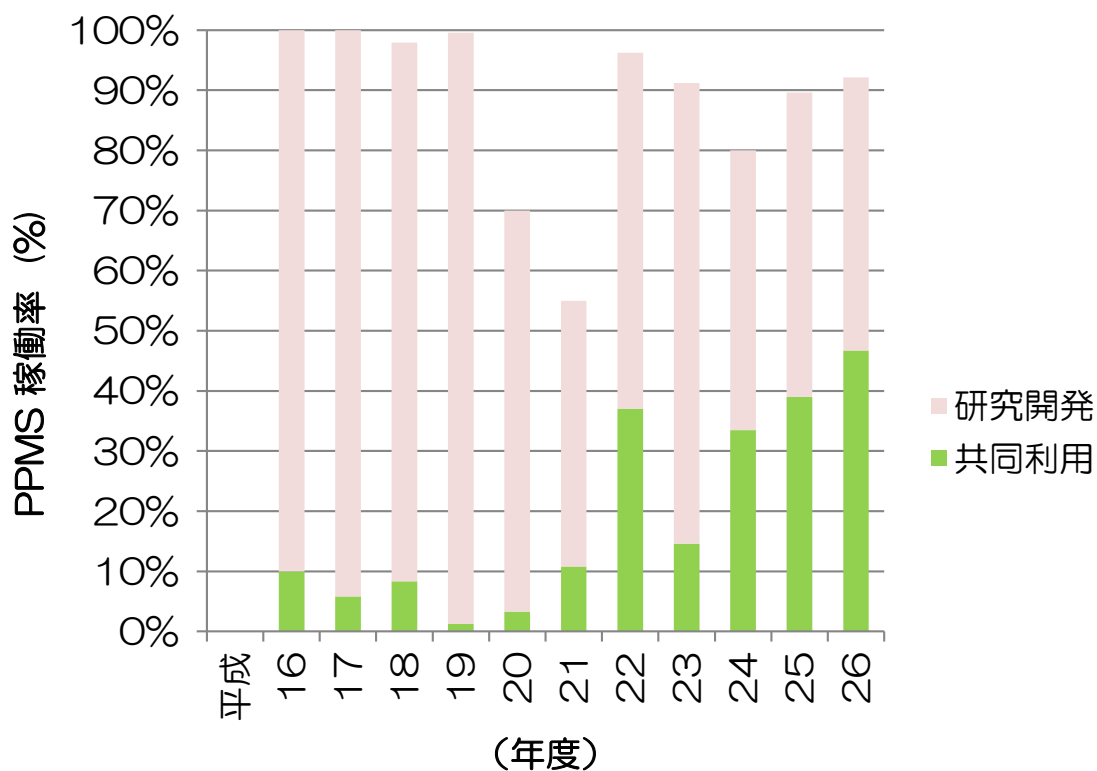


図1 物性評価システム(カンタム・デザイン社 PPMS)の稼働率

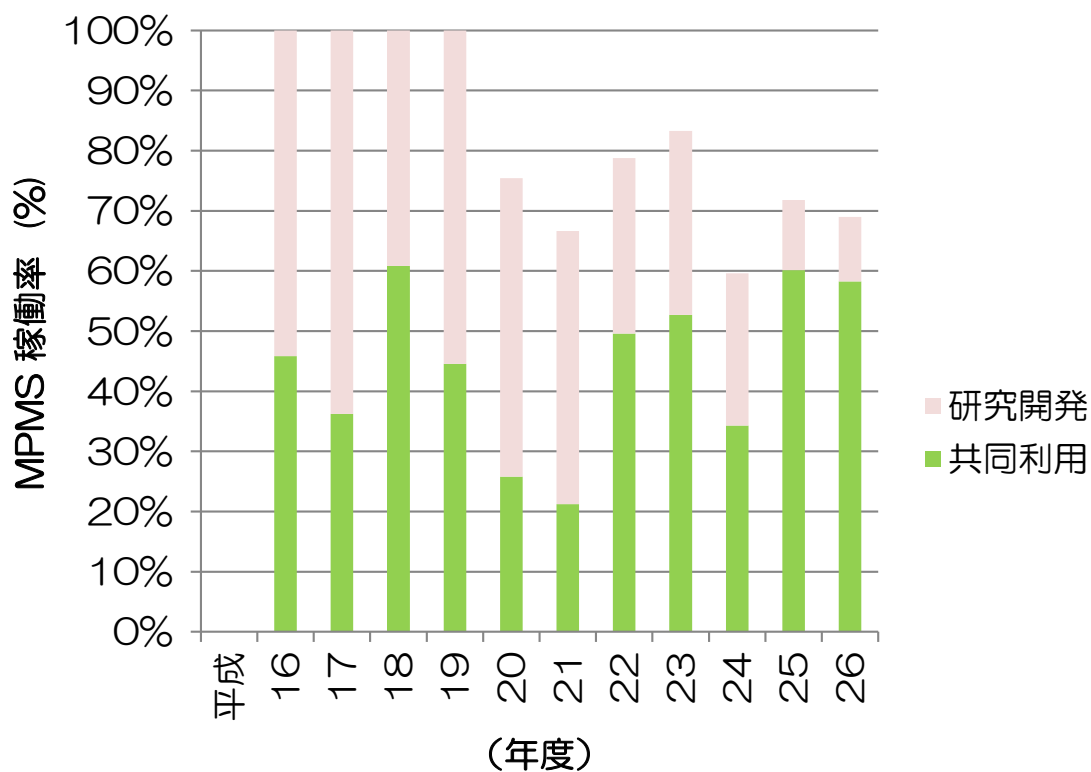


図2 SQUID 磁化測定装置(カンタム・デザイン社 MPMS)の稼働率

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 26 年度の液体窒素供給量は平成 25 年度の液体窒素供給量は 470,955 L となり、前年度よりやや増加した(図 1)。また、液体ヘリウム供給量は、236,820 L と、前年度を下回った(図 2)ものの、供給先研究室は増加しており、依然として需要は高い水準にある。平成 27 年 2 月にヘリウム液化機と大型貯槽の間の移送管が不純物により閉塞するトラブルが発生し、4 日間液体ヘリウム供給を休止した。使用研究室の皆様にはご迷惑をおかけしてしまいましたこととお詫び申し上げます。

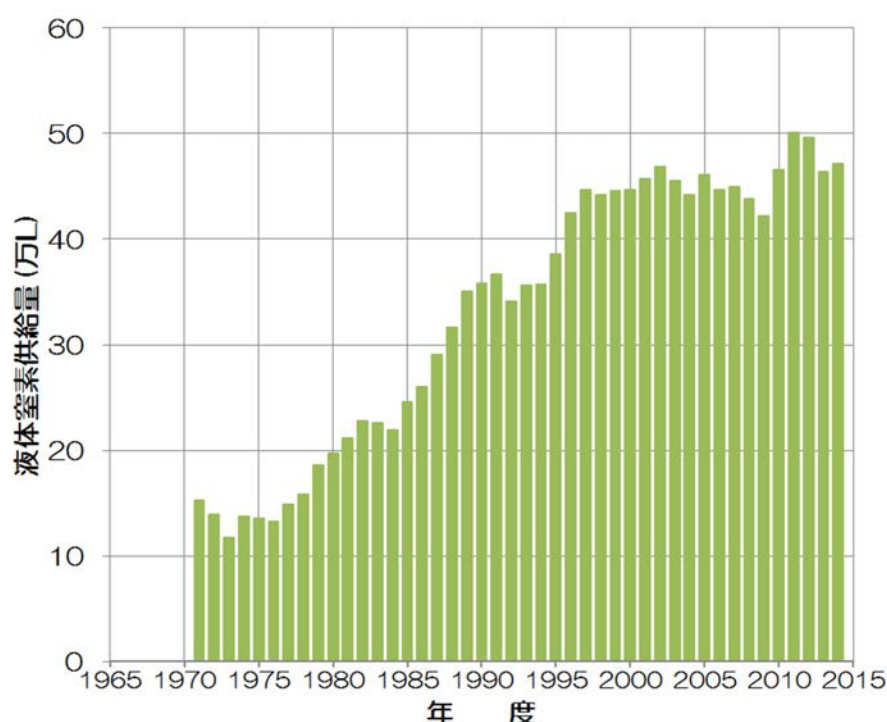


図 1 年度別 液体窒素供給量

表 1 平成 26 年度 液体窒素使用研究室 登録数

医学系研究科	39 研究室	新領域創成科学研究科	3 研究室
工学系研究科	85 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	57 研究室	総合研究博物館	2 研究室
農学生命科学研究科	77 研究室	大気海洋研究所	1 研究室
薬学系研究科	24 研究室	地震研究所	3 研究室
アイソトープ総合センター	4 研究室	医学部附属病院	62 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	17 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	4 研究室

合計 389 研究室

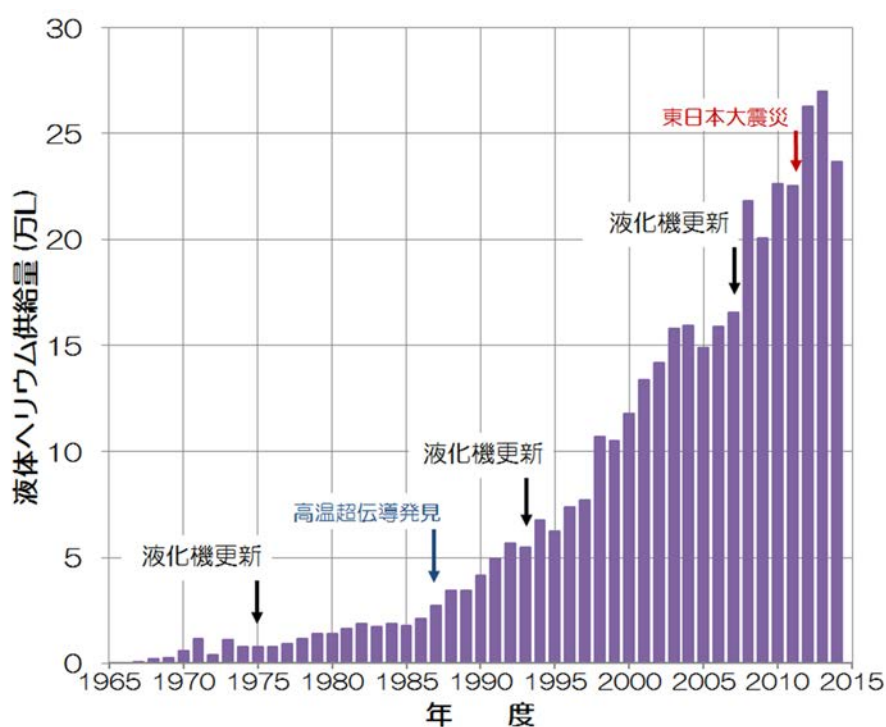


図2 年度別 液体ヘリウム供給量

表2 平成26年度 液体ヘリウム使用研究室 登録数

医学系研究科	1 研究室	農学生命科学研究科	3 研究室
工学系研究科	26 研究室	薬学系研究科	7 研究室
理学系研究科	17 研究室	低温センター	2 研究室
合計			56 研究室

2. 寒剤供給料金

平成26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26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	56
15L超 25L以下	50
25L超 35L以下	44
35L超 120L以下	39

【平成26年4月～平成27年3月】

$$\text{供給価格} = 215 \times \text{課金対象供給量 (L)} + 1,459 \times \text{損失ガス量 (m}^3\text{)} \cdots (1)$$

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 26 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、設備保安の維持に尽力していきたい。

表 4 平成 26 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	教授	島野 亮
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. 容器等再検査サービス

本学内で使用する液体窒素用超低温容器(通称、自加圧式容器)を対象とした容器再検査等サービスを平成 26 年 6 月から開始した。3 月までの検査台数は 19 台だった。低温センターから液体窒素供給を受ける研究室のみならず各自で液体窒素汲み出しを行う研究室の容器も受け付けている。

5. その他

平成 26 年度は「本郷地区キャンパス・ヘリウムガス回収配管網拡張」の事業が学内措置として実施され、工学系武田先端知ビル、工学部 3 号館、薬学部南館、附属病院までのヘリウム回収配管が敷設された。武田先端知ビルと工学部 3 号館は平成 27 年 4 月にヘリウムガス回収を開始する予定である。蒸発ヘリウムガス回収の経験が無い研究室に対しては実験室内での液体ヘリウム使用方法に関する情報提供を行っている。また、液体ヘリウム容器 1 台(内容積 100 リットル)、液体窒素容器 2 台(内容積 100 リットル 1 台、50 リットル 1 台)を平成 27 年 3 月末までに購入し、液体ヘリウム容器は共用容器として、液体窒素容器は容器等再検査中などの貸し出し容器として、それぞれ使用を開始した。

昨年度着手した理学部 1 号館内の低温サブセンター(ヘリウム回収設備)へのモニタシステム設置がほぼ終了し、現在、遠隔接続の準備を進めているところである。今後は学内にある他の複数のヘリウム回収設備にもこのシステムを展開していきたいと考えている。

従来、学内教職員の異動や寒剤容器・実験装置の使用の休止や変更があっても必ずしも研究室から低温センターへ連絡があるとは限らなかったり研究室名の表記にゆれがあつて同一の研究室が 2 つの研究室としてカウントされかねない事例が散見されたりして、日々の問合せ対応業務や毎年の使用実績集計作業の足かせとなっていた。そこで、平成 26 年 7 月から 8 月にかけて、各寒剤使用研究室に低温センターへ登録された内容を一斉に確認・登録内容を更新した(表 1、表 2)。今後は同様の登録内容更新作業を毎年春に実施して、本郷地区キャンパス内で安全かつ確実に寒剤を供給できるよう役立てていきたいと考えている。寒剤使用研究室の皆様へ引き続きご協力をお願い申し上げます。

最後になりますが、寒剤使用研究室、センター各部門の教職員、学内関係者の皆様からの、液化供給部門の業務へのご協力にこの場を借りてお礼申し上げます。

全般的な活動報告

第 6 回低温センター研究交流会

平成 27 年 3 月 4 日(水)、理学部の小柴ホールにて「第 6 回 低温センター研究交流会」が開催された。工学系、理学系、農学生命科学、医学系、薬学系、低温センターに所属する、大学院生をはじめとする若手研究者による口頭・ポスター発表が行われ、低温センターが供給する寒剤を利用して得られた最新の研究成果が発表された。講演会終了後に行われた利用者懇談会では、スタンフォード大学の Douglas Osheroff 教授（1996 年ノーベル物理学賞）による 30 分間の Evening Lecture が行われ、ノーベル賞につながった博士課程の研究など、若手研究者にとって大いに刺激となる話を聞くことが出来た。

今回で 6 回目の開催となる研究交流会であるが、年を追うごとに、発表数・参加者数も増加し、本年度は参加者数 120 人、11 件の口頭発表と 49 件のポスター発表があった。この他、福山寛教授（低温センター長、理学系研究科・物理学専攻）による特別講演も行われ、分野を超えて白熱した議論がなされた。

専門的な内容を異分野の研究者にも分かりやすく説明するという点において、優れた発表を行った若手研究者に贈られるアワードは、厳正な審査の結果、宮園健一さん（農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・特任助教）がベストプレゼンテーション・アワード、岡大地さん（理学系研究科・化学専攻・博士課程 2 年）と Joseph Falson さん（工学系研究科・物理工学専攻・博士課程 3 年）がベストポスター・アワードをそれぞれ受賞した。来年度以降も、低温センター研究交流会が、本学の大学院生、若手研究者にとって有意義な学際研究集会へと発展するよう、皆様のご協力をお願い致します。



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



Evening Lecture: Prof. Douglas Osheroff

(藤井 記)

第6回 低温センター研究交流会 プログラム

口頭発表

- O-01 人羅 勇気 農学生命科学研究科・水圏生物科学専攻・D3（水圏天然物化学研究室）
NMR を用いた海洋天然物の構造解析
- O-02 諏訪内 悠介 薬学系研究科・薬学専攻・D2（蛋白構造生物学教室）
3-メルカプトピルビン酸硫黄転移酵素(3MST)の結晶学的研究
- O-03 宮園 健一 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・特任助教（食品生物構造学研究室）
DNA グリコシラーゼ活性により作用を示す制限酵素の発見
- O-04 尾崎 仁亮 理学系研究科・化学専攻・D3（大越研究室）
コバルト-タングステンオクタシアノ錯体の湿度応答性
- O-05 井上 暁登 工学系研究科・物理工学専攻・D1（鹿野田研究室）
有機電荷秩序系 β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ における異常金属相の圧力下 ^{13}C -NMR
- O-06 若林 勇希 工学系研究科・電気系工学専攻・D1（田中・大矢研究室）
Room-temperature local ferromagnetism and domain growth in the ferromagnetic semiconductor Ge $_{1-x}$ Fe $_x$
- O-07 足立 真輝 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田畑研究室）
生体模倣リエントラントスピングラス Co $^{2+}$ 添加ガーネット薄膜における光制御スピン流
- O-08 松原 雄也 工学系研究科・物理工学専攻・D3（川崎研究室）
高移動度 SrTiO $_3$ 二次元電子系における量子化ホール伝導の観測
- O-09 安田 憲司 工学系研究科・物理工学専攻・M1（十倉研究室）
磁性/非磁性トポロジカル絶縁体二層膜における量子輸送現象
- O-10 中村 友謙 理学系研究科・物理学専攻・M2（長谷川研究室）
低温における Bi 超薄膜の走査トンネルポテンショメトリ測定
- O-11 白井 優美 理学系研究科・物理学専攻・M1（高木研究室）
逆ペロブスカイト Sr $_3$ PbO における三次元ディラック電子

ポスターセッション

- P-01 村田 智城 工学系研究科・物理工学専攻・M1（川崎研究室）
ZnFe $_2$ O $_4$ /ZnCr $_2$ O $_4$ 超格子薄膜におけるフラストレート磁性の制御
- P-02 鎌田 雅博 理学系研究科・物理学専攻・D1（福山研究室）
2次元ヘリウム3の量子スピン液体相の比熱
- P-03 山原 弘靖 工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻・学術支援職員（田畑研究室）
スピネル型フェライト(Fe,Ti) $_3$ O $_4$ 薄膜のキャリア制御と磁性
- P-04 宮本 靖人 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）
光誘起構造相転移を示す集積型 Co-W オクタシアノ錯体

- P-05 町屋 秀憲 工学系研究科・総合研究機構・B4（加藤研究室）
Ultralow mode-volume photonic crystal nanobeam cavities for high-efficiency coupling to individual carbon nanotube emitters
- P-06 中村 祥子 低温センター・研究開発部門・特任助教
熱分解黒鉛シート PGS の物性評価
- P-07 湯本 郷 理学系研究科・物理学専攻・D1（島野研究室）
単層グラフェンにおける非線形テラヘルツファラデー回転
- P-08 大日方 絢 工学系研究科・物理工学専攻・M1（千葉研究室）
Pd/Co/Pt 構造における磁性の電界制御
- P-09 岡 大地 理学系研究科・化学専攻・D2（固体化学研究室）
ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ の巨大正磁気抵抗
- P-10 Szymon Chorazy 理学系研究科・化学専攻・assistant professor（大越研究室）
ナノサイズシアノ架橋型クラスター $\{\text{M}_9[\text{M}'(\text{CN})_8]_6\}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}; \text{M}' = \text{Re}, \text{W}$) におけるスピン状態変化
- P-11 金木 俊樹 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田中・大矢研究室）
GaMnAs を用いた縦型スピン MOSFET の作製、及びそのスピン依存伝導特性の評価
- P-12 北垣 育大 理学系研究科・物理学専攻・M2（岡本研究室）
GaAs 劈開表面上に形成した Fe 超薄膜
- P-13 打田 正輝 工学系研究科・物理工学専攻・助教（川崎研究室）
ノンシンモルフィック導電体 IrO_2 におけるキャリアタイプの磁場スイッチング
- P-14 奈須 義総 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）
ガンマ型五酸化三チタンとデルタ型五酸化三チタンの相転移に関する研究
- P-15 Nguyen Thanh Tu 工学系研究科・電気系工学専攻・D3（田中・大矢研究室）
Magneto-optical and magneto-transport characteristics of heavily Fe-doped FMS (Ga,Fe)Sb
- P-16 吉清 まりえ 理学系研究科・化学専攻・D2（大越研究室）
高周波電磁波吸収特性を示すインジウム置換型イプシロン酸化鉄
- P-17 大久保 哲 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（関野研究室）
リンパ節の探索に用いる永久磁石型磁気プローブの開発及びリンパ節内の磁性ナノ粒子量の測定
- P-18 篠田 清道 薬学系研究科・薬科学専攻・M2（有機合成化学教室）
アルツハイマー病の機構解明を指向したアミロイドβ三量体の化学合成
- P-19 加納 花穂 薬学系研究科・薬科学専攻・M1（生命物理化学教室）
タンパク質三量体による G タンパク質共役型内向き整流性カリウムチャネル活性制御機構の構造生物学的解明
- P-20 伊藤 諒 工学系研究科・物理工学専攻・M2（樽茶研究室）
表面弾性波を用いた量子もつれ電子対の分離
- P-21 海老原 周 理学系研究科・物理学専攻・B4（島野研究室）
テラヘルツ強電場によるバルク GaAs 中励起子のイオン化機構の研究

- P-22 飯塚 貴彦 工学系研究科・物理工学専攻・M2（岩佐研究室）
カーボンナノチューブにおける熱電特性の電界制御
- P-23 花塚 真大 理学系研究科・物理学専攻・D2（長谷川研究室）
ビスマス超薄膜の磁気輸送測定
- P-24 白地 貴一 工学系研究科・物理工学専攻・M2（岩佐研究室・低温センター）
鉄系超伝導体における熱輸送特性の異方性
- P-25 劉 東 工学系研究科・物理工学専攻・D3（鹿野田研究室）
Transport and NMR studies of the Dirac electrons in α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$
- P-26 濱田 裕紀 理学系研究科・物理学専攻・D1（島野研究室）
YBa $_2$ Cu $_3$ O $_7$ 薄膜におけるテラヘルツ非線形応答
- P-27 中林 耕二 理学系研究科・化学専攻・助教（大越研究室）
層状シアノ架橋型金属集積体におけるメタ磁性的挙動
- P-28 石井 友章 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田中・大矢研究室）
時間分解光誘起反射率変化測定による GaMnAs のフェルミ準位付近のバンド構造評価
- P-29 井元 健太 理学系研究科・化学専攻・特任助教（大越研究室）
大きな磁気異方性を有する Co-Nb オクタシアノ金属錯体
- P-30 富田 圭祐 理学系研究科・物理学専攻・M1（島野研究室）
s 波超伝導体におけるヒッグスモードの減衰機構
- P-31 日比野 有岐 工学系研究科・物理工学専攻・M1（千葉研究室）
Pd/Co/Pt 構造における磁気異方性の電界制御
- P-32 松永 隆佑 理学系研究科・物理学専攻・助教（島野研究室）
s 波超伝導体 NbN におけるヒッグスモードとテラヘルツ波の非線形共鳴
- P-33 中村 隼也 工学系研究科・物理工学専攻・M2（樽茶研究室・低温センター）
ハーフホイスラートポロジカル半金属 RTBi(R=Lu,Y;T=Pt,Pd) の作製と電気物性
- P-34 久保 高幸 理学系研究科・物理学専攻・M2（長谷川研究室）
MnSe/Bi $_2$ Se $_3$ 薄膜における磁性/トポロジカル絶縁体界面の輸送特性
- P-35 村川 智 低温センター・研究開発部門・准教授
超流動ヘリウム 3 B 相表面のマヨラナコーンの直接観測
- P-36 大内 祐貴 工学系研究科・物理工学専攻・M2（川崎研究室）
強磁性半導体 EuO 薄膜におけるトポロジカルホール効果の観測
- P-37 佐藤 秀樹 理学系研究科・物理学専攻・M1（福山研究室）
水素プラズマによって異方性エッチングされたグラファイト表面の STM/S 観測
- P-38 伴 芳祐 工学系研究科・電気系工学専攻・D3（田中・大矢研究室）
IV 族強磁性半導体 Ge $_{1-y}$ Fe $_y$ /Ge:B/Ge $_{1-x}$ Fe $_x$ 接合系における磁気抵抗効果
- P-39 生井 飛鳥 理学系研究科・化学専攻・助教（大越研究室）
ロジウム置換型イプシロン酸化鉄の合成とその巨大磁気異方性および高周波ゼロ磁場強磁性共鳴

- P-40 寺田 博 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田中・大矢研究室）
GaMnAs 薄膜における真性反射磁気円二色性スペクトル
- P-41 中山 和貴 理学系研究科・物理学専攻・D2（福山研究室）
原子・分子修飾したグラフェンの低温電気伝導特性
- P-42 Joseph Falson 工学系研究科・物理工学専攻・D3（川崎研究室）
MgZnO/ZnO 二次元電子系における最近の発展
- P-43 中川 幸祐 理学系研究科・化学専攻・特任助教（大越研究室）
オクタシアノニオブ金属錯体における高プロトン伝導性
- P-44 長瀬 まさえ 工学系研究科・電気系工学専攻・学術支援専門職員（関野研究室）
磁気計測に及ぼす低周波環境磁気ノイズの検討
- P-45 畠山 修一 工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻・原子力国際専攻・D3（高橋研究室）
錫吸収体を搭載した超伝導転移端センサの開発
- P-46 Le Duc Anh 工学系研究科・電気系工学専攻・D2（田中・大矢研究室）
Enhancement of ferromagnetism by manipulating the wavefunctions in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As quantum wells
- P-47 戸田 亮 低温センター・共同利用部門・技術職員
超小型サブミリケルビン連続冷凍システムの開発
- P-48 寺岡 総一郎 低温センター・液化供給部門・技術職員
平成 26 年度技術職員研修開催報告
- P-49 阿部 美玲 低温センター・液化供給部門・技術専門職員
本郷キャンパスでの寒剤供給業務紹介

研究交流会プログラム委員

岩佐 義宏	工学系研究科・附属量子相エレクトロニクス研究センター
樽茶 清悟	工学系研究科・物理工学専攻
大矢 忍	工学系研究科・電気系工学専攻
長谷川 修司	理学系研究科・物理学専攻
岡本 徹	理学系研究科・物理学専攻
永田 宏次	農学生命科学研究科・応用生命化学専攻
島野 亮	低温センター・研究開発部門

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る。法人化による国立大学への労働安全衛生法の適用から10年が経ち、大学の安全管理に対する社会的な関心が高まってきた。教育・研究現場を安全な環境に整えると同時に、各人への安全教育を徹底することで、重大事故を防止するだけでなく、教育機関としての立場からも安全な社会づくりへ貢献することが要請されている。そのような背景から低温センターでも安全教育を重要視し、近年、安全講習会の充実を進めている。平成26年度は、春季の開催回数を1回増やし、春季3回、秋季2回の計5回を開催した。受講者総数は、平成23年度からの増加傾向を継承し、昨年度の579名から718名に増加した。昨年度に比較すると、特に学部生の受講が増えている。受講者の所属部局は、工学系を筆頭に農学生命科学、理学系、医学系、薬学系、附属病院と13部局超にわたり、本学の寒剤・高圧ガス利用の裾野の広さを示している。

講習内容は、「高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理」、「寒剤・ガスボンベの安全な取り扱い」、「低温センターの利用方法」の安全講習と、「寒剤の性質とその応用」の講義からなっている。説明は、島野教授、藤井助教、中村特任助教、戸田技術職員が分担して行った。前半の「高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理」では、液体寒剤が使用条件によっては高圧ガスとなることを説明し、高圧ガス保安法と本学の高圧ガス管理規定について解説した後、寒剤・高圧ガス関連の事故事例の紹介を織り交ぜながら、窒息・凍傷の危険性と防止方法、容器の運搬・保管時の注意等、寒剤・ガスボンベの安全な取り扱いについて説明した。自加圧式液体窒素容器およびガスボンベの使用法については、実演もしくはビデオも交えて紹介した。「低温センターの利用方法」では、支払い経費や発注方法といった管理者向け情報に加え、実際の容器の受け取り場所や手順についても紹介した。後半の「寒剤の性質とその応用」では、特に、液体ヘリウムを用いた冷却における顕熱の重要性に重点を置いて説明した。最後に簡単なミニテストを行い、合格者には後日、修了証を送付した。なお、外国人の受講者向けに、平成24年度から英訳版の配布資料を準備しており、講義中も、2画面の投影画面がある会場では1画面で英訳版を表示している。

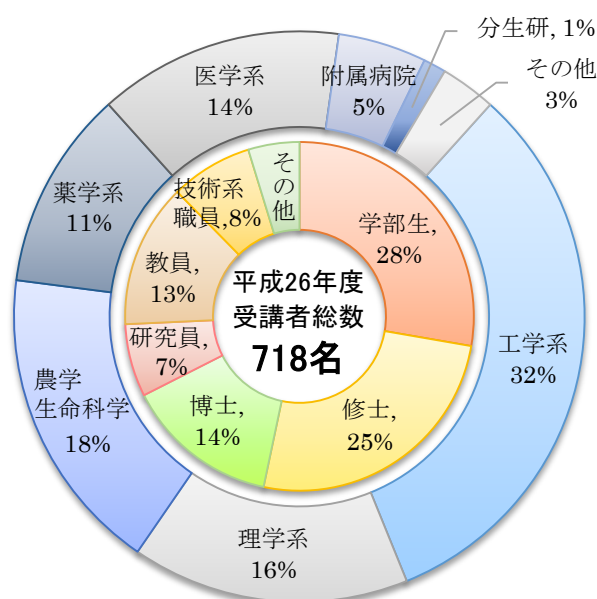


図1：受講者の所属部局と身分（全5回の合計）。

表1：平成26年度安全講習会の開催概要。

	日時	場所	受講者数
第1回	平成26年 5月 8日(木) 14:50-16:20	弥生講堂 一条ホール	232名
第2回	平成26年 5月13日(火) 14:50-16:20	工学部 2号館 213大講義室	165名
第3回	平成26年 6月20日(金) 10:30-12:00	薬学部総合研究棟 薬学部講堂	119名
第4回	平成26年10月21日(火) 13:00-16:30	理学部 1号館 小柴ホール	130名
第5回	平成26年10月29日(水) 13:00-16:30	理学部 1号館 小柴ホール	72名



図 2：講習風景（第 4 回）。



図 3：実演風景（第 2 回）。



図 4：ミニテストの様子（第 5 回）。



図 5：ICカードリーダーによる受付（第 5 回）。

講義後に行ったアンケートでは、85%から「わかりやすい」という評価を受けた。特に、実演と事故事例の紹介が好評だった。自由記述欄には、レギュレータの構造や、寒剤容器の具体的な入手方法・特性に関する質問が若干数あった。寒剤の性質の講義に関しては、受講者の関心や専門分野によって「難しい」から「面白い」まで評価が分かれた。受講者の構成に合わせて説明の方法を調整する必要がある。

本年度は、秋季の 2 回において、ICカードリーダーを用いて受付を行った。ウェブページを通じた受講申込時に全学共通IDを登録してもらい、当日は、身分証から所属と名前を照合した。本講習会の受講者は、事前登録者が 9 割を占めるので、ICカードリーダー導入の効果は大きい。従来は、開始直前の混雑に備えて受付担当者が 3 名で待機していたが、ICカードリーダー 3 台を用いることで、ほとんど列を作ることのない入場が可能になった。

研究者の環境安全に対する意識向上と、低温センターによる対象部局への開催周知の徹底により、液体ヘリウム関係の担当者の安全講習会受講率は、60%を超えた。これからは、液体窒素ユーザーの受講率も上げていくことが課題である。そして、今後も、安全講習会の充実を通じて、寒剤および高圧ガス関係の事故防止に一層努めていきたい。

（中村 記）

平成 26 年度東京大学技術職員研修「低温技術研修（初学コース）」

東京大学には、技術職員に職務と責任の遂行に必要な知識・技術等を修得させること、その能力・資質等を向上させることを目的として実施する全学技術研修の制度がある。本年度、低温センターではこの全学技術研修として「低温技術研修（初学コース）」を企画した。本研修の対象者は低温実験の初学者であり、目的は、低温技術に関する講義および実習を通じて、液体寒剤の安全な取り扱い方法、液体寒剤の有効な利用方法、低温実験機器の使用方法などの知識・技術を修得することである。研修の準備は技術職員の戸田、寺岡を中心に行い、講義の講師として福山センター長、村川准教授、加茂技術職員を加え、平成 27 年 2 月 24 日（火）から 2 月 26 日（木）の 3 日間の日程で実施した。講義については低温センターのセミナー室、実習は共同利用装置室および液体ヘリウム供給室で行った。定員 6 名の募集に対し 5 名から応募があったが、急用による辞退があったため、実際の受講者は 4 名となった。研修修了者には修了証書を授与した。また修了の事実は人事記録に記載された。

研修は主に午前中に講義、午後に実習という形で実施した。講義は初日に「低温科学技術入門」、「低温寒剤の取り扱い」、2 日目に「低温技術の基礎」、「液体ヘリウムの性質と利用方法」、3 日目に「低温の生成」、「低温実験技術」を行い、低温の概略から基礎、簡単な応用までの知識を修得してもらった。午後の実習では初日に「液体窒素の取り扱い」、2 日目に「ガスボンベの取り扱い」、「液体ヘリウムの移送」、3 日目に「真空断熱と熱伝導」を行い、実際に寒剤を取り扱ってもらった。詳細は以下に記す。

初日は講義「低温科学技術入門」（福山センター長）において、低温科学発展の歴史や現在の低温科学研究、日常生活への貢献について紹介した。続いて「低温寒剤の取り扱い」（加茂技術職員）として、寒剤使用のルール・法規制や、寒剤の性質と安全な取り扱い方法について講義した。午後は「液体窒素の取り扱い」として、先ほど紹介した安全な取り扱い方法をふまえ、定期的な容器再検査が義務づけられている自加圧式容器の検査日等が刻印された銘板の内容確認と再検査が必要となる期日の計算、総重量が 150 kg を超える容量 100 L の自加圧式容器の運搬、エレベータを使用した移動を行った。日常生活では問題にならないような地面の小さな段差や凹凸、傾斜などにも注意をして運搬する必要があることを体験してもらった。続いて、自加圧式容器からの液体窒素の汲み出しや開放容器に専用のサイフォンを取り付けての液体窒素の移送（図 1）を行った。開放容器は再検査が不要であるなど取り扱いがより簡便になるが、移送時には風船等を用いて加圧する必要がある、バルブの開閉のみで移送が可能な自加圧式に比べると作業者の負担が大きい。受講者も想定よりハードワークであると感じられていた。最後に、汲み出した液体窒素を用い、物質を液体窒素に浸漬したときの物質の温度の時間変化や、異種材料を組み合わせた部品を冷却した際、熱収縮率の違いにより低温で緩む、締まるといった変化が起こること、金属の電気抵抗が温度変化することなどの観測をおこなった。

2 日目は、講義「低温実験の基礎」（戸田技術職員）において、温度の定義やその測定方法、各種温度計の性質などを紹介した。また、初日の実習を踏まえつつ、熱伝導や熱容量、熱膨張などの基礎的知識について解説を行った。続く講義「液体ヘリウムの性質と利用方法」（寺岡技術職員）では、午後からの液体ヘリウムを用いた実習を前に液体ヘリウムの利用方法について解説した。液体ヘリウムはより低温であるだけでなく、ヘリウムが希少資源であるためにキャンパス全体でリサイクル利用する形態となっ

ており、液体窒素に比べて利用にあたっての注意点が多い。液体ヘリウムを利用するにあたって留意する必要がある点について重点的に解説した。

2 日目の実習では、「ガスボンベの取り扱い」としてまず低温寒剤と同様に高压ガスとして規制を受ける高压ガスボンベの使用方法やボンベの刻印の内容確認等について解説を行い、実際に圧力調整器を取り付けて気体を取り出し、圧力調整器を取り外して片付ける一連の作業を行った。午後は「液体ヘリウムの移送」として、実際に液体ヘリウムを移送する実習を行った（図 2）。移送だけでなく、熱音響式液面計を用いた容器中の液面測定や、重量測定による内容量の測定、流量計を用いた蒸発ガス回収量の計測など、液体ヘリウムをリサイクル利用するうえで不可欠となる各種計測についても実際に行った。

3 日目には講義「低温の生成」（戸田技術職員）により、物体を冷却する方法、低温寒剤を作る方法など低温を得る方法について紹介した。講義「低温実験技術」（村川准教授）では、低温で真空を得るための気密シールの作成方法やリークテスト法、物質の熱伝導率の違いを利用した熱制御、微小信号測定法、超伝導の利用など、低温実験を行う際に必要となる基礎的な実験技術について紹介した。

3 日目の実習「真空断熱と熱伝導」では実際に真空断熱容器のシール（インジウムシール）を行い、続いてヘリウムリークディテクタを用いたリークテストを行った。この容器を使って、真空断熱を用いることで液体寒剤中に浸漬しても内部に液体寒剤の温度と異なる温度を作成できること、容器と試料部を接続する材料として銅・ステンレスなどを使い分けることで温度差を作れること、真空断熱容器に熱交換ガスを入れる（真空をやぶる）ことによって、内部の温度が簡単に外部と等しくなることなどを実際に観察した。

講義だけでなく、実習で実際に受講者自身の手で運搬や移送などの作業を行ってもらうことにより、安全な取り扱いや効率的な利用方法をよりよく体得していただけたと考えている。受講者からは、もう少し実習の割合が高い方がよいという意見があった。定期的にこのような機会を設けて、必要とする方に知識・技術を提供できればと考えている。一方で、開催初年度ということもあり、こちらの想定の高さや準備不足のために当初予定通りに実施できなかった項目もあった。次回開催時までの改善点としたい。



図 1: サイフォンによる液体窒素の移送



図 2: 液体ヘリウムのトランスファー

（戸田 記）

職員研修

1. 高圧ガス製造保安係員講習 受講報告

日 時 平成 26 年 7 月 8 日（火）～9 日（水）

場 所 TKP 市ヶ谷カンファレンスセンター(東京都 新宿区)

主 催 高圧ガス保安協会

講 師 高圧ガス保安協会 山川 雅美 氏、島田 隆 氏、元(独)産業技術総合研究所 堀口 貞茲氏
元 住友化学(株) 明吉 一幸 氏

参加者 低温センター 阿部 美玲、他 136 名

平成 26 年度保安係員講習を受講した。この講習会は、保安係員に選任された者が 5 年に一度受講する法定義務講習である。

1 日目は、山川講師から高圧ガス保安法令として、最近の高圧ガス保安行政の動向及び保安法改正状況が説明された。全国で今も年間 1～2 件の重大事故が発生しており問題視されていること、2011 年の東日本大震災を受けて耐震基準が見直されつつあること、燃料電池車普及推進に向け規則や基準の改正が進んでいることが挙げられ、近年経済産業省では高圧ガス製造者に対するリスクアセスメントや人材育成の仕組み、情報共有のあり方が重点的に検討されているとのことだった。また、堀口講師から、学識として高圧ガスの危険性と有害性について概論の説明があり、平成 3 年にある大学の実験室で発生した事故がきっかけとなり特殊高圧ガスが定義されたこと、低温寒剤に関連してアンモニア冷凍設備で液封から漏えいに至った事例などが説明された。午後は、保安管理技術として、島田講師より、法令上の保安管理体制の変遷や保安係員の職務と心構えの説明があり、法定の義務として緊急時の措置は保安係員が行うことの説明の後、各事業所で実施している緊急時措置の訓練紹介をテーマに 6 名ずつの班に分かれてグループディスカッションを実施した。

2 日目は、明吉講師より、学識と保安管理技術として、設備管理のポイントや安全管理に関する考え方について、化学プラントでのご自身の経験を踏まえて説明された。事故事例はもちろん、戦後の社会構造や技術革新などの変化によって必要な技能や学習の方法も日々変わっているものの、万が一異常事象が発生したときに保安係員が主体となって公共の安全を確保するという職務は変わらないこと、特に自動運転が増えたことで人的エラーによる事故事例の割合が増えており、保安係員が主体となり OJT 活動などを通じて作業員の技能向上に努めるべきであるとのコメントがあった。

高圧ガス保安法令には過去と同じ事故災害を繰り返さないために追加された規制が数多くあるが、法令・学識・保安技術とも東日本大震災以降の災害事例が追加され、前回の受講時より一層現場に即した内容に変わった印象を持った。一般的に大きな製造プラントでは運転・保全・設計など役割ごとに業務部門が細分されることが多いが、人数の少ない低温センターの場合は液化供給部門の各員がすべての役割の業務を把握する必要がある。今回の講習会は、高圧ガス製造者としての保安活動やコンプライアンス面の取り組みが置き去りにされないよう反省する良いきっかけとなった。今後も最新の情報に注目しながら、自主保安活動を推進していきたい。

(阿部 記)

2. 平成 26 年度 高圧ガス保安教育 参加報告

日 時 平成 26 年 7 月 23 日(火)

場 所 茨城県鹿嶋市 新日鉄住金（株）鹿島製鐵所

エア・ウォーター株式会社 鹿島工場

主 催 株式会社アトックス

参加者 低温センター 志村芽衣 他 約 15 名

エア・ウォーター株式会社 鹿島工場を見学して高圧ガス製造設備に対する理解を深めることと、高圧ガス設備を持つ企業や他大学の技術職員との交流を通して高圧ガスの取り扱いや保安管理に関する情報・意見交換を行うことを目的として 高圧ガス保安教育に参加した。

初めに、エア・ウォーター株式会社 産業カンパニー オンサイト事業部 鹿島工場の概要について木下氏より説明があった。エア・ウォーター株式会社 鹿島工場では、大量の産業ガスを必要としている新日鉄住金 鹿島製鐵所内にオンサイトプラントとして空気分離装置を設置し、酸素、窒素、アルゴン、水素、炭酸ガスを生産するとともに、工場と繋がれたパイプラインによって直送することで、効率的なガスの安定供給を行っている。鹿島工場では、工場長が保安統括者を務め、業務は 1 班 5 名で構成される計 4 つの班と常昼班がローテーションで 7:00～19:00 と 19:00～翌日 7:00 の 2 交替で行っており、各班内の 5 名のうち 4 名の班員は高圧ガスの免状の交付を受け保安係員・係員代理になっていた。2 交替制の勤務体制に関しては、30 歳代を境に体力的に厳しく感じるという意見があるとのことだった。また、製鐵所供給ラインフローから、酸素プラント工程および生産能力、炭酸ガス・水素プラント工程および生産能力、キセノンプラント生産能力についての説明があった。高圧ガス設備の内部は、一度運転を開始したら開放できないものもあり、30～40 年使用することは普通のことで、メンテナンスをしながら使用し続けているとのことだった。運転班の班員の業務については、主にオペレーターと点検であり、漏れチェック等を行っているが、安全弁・圧力計等の検査や配管の交換といった保全作業は協力会社に依頼していた。メンテナンス等で新たに入った協力会社の社員には安全教育を行う一方で、協力会社の方にも自社の社員が危険な行動をしていたら遠慮なく注意を促すようお願いしていると聞き、安全のため双方が信頼し合い、良い関係が築き上げられている環境であると感じた。また、2011 年の東日本大震災の際は中央操作室に避難し、その後、人材育成センターという高台に避難して、無事だったとの話も伺った。事故に備えて避難場所や対応について事前に確認して認知することが重要であると再確認させられた。

次に、鹿島工場の敷地内の見学をさせていただいた。見学の際には、安全のため長袖、ヘルメット、耳栓、保護メガネを着用した。保護メガネは、点検でカプラを外した際の微細な鉄などが目に入ったりするのを防止するため常時着用するように義務付けているとのことであった。また、班員は一酸化炭素中毒の防止のため CO 計を常時携帯していた。鹿島製鐵所内にエア・ウォーターのプラントが設置されているため、敷地には区切りの線がマーキングされており、配管等の修理に関しては、自社エリア内外で分担が分けられていた。また、海が近いため、プラントの外壁が錆びやすくなってしまっていると伺った。外壁の再塗装はプラントの運転を停止させないとできないが、運転の停止のための作業は膨大であり、通常の運転班だけでは人手は不足、メンテナンスには時間と労力が必要であるとのことであった。さらに、操作室の内部も見学させていただいた(図 1)。普段低温センターの CE タンクに液体

窒素をローリーから充填する際にいただく分析表の値は、ここで計測して、発行していると説明を受けた。

今回の保安教育を通じて高圧ガス製造設備での安全対策への取り組みや企業努力を学ぶことができ、大変参考になった。また、他大学の高圧ガス関連職員とも活発な意見交換ができた。今後は、今回の見学を通じて学んだ知識をセンターにおける高圧ガス保安関連の業務に生かしていきたい。最後

に、今回の保安教育でお世話になった関東エア・ウォーター株式会社 古澤英司氏、株式会社アトックス 東京営業所 新井健二氏、青木頼亜氏、高橋吉成氏、エア・ウォーター 鹿島工場の皆様、並びに本保安教育を企画された物性研究所低温液化室 土屋光氏に心から感謝いたします。

(志村 記)



図1 中央操作室内の制御盤

3. 平成 26 年度 東京大学技術職員研修「デジタルエレクトロニクス研修」 参加報告

日 時 平成 26 年 7 月 23 日(水)～25 日(金)
場 所 東京大学 理学部 1 号館 (東京都文京区)
主 催 東京大学大学院理学研究科
講 師 八幡 和志 技術専門職員
参加者 戸田 亮 (他部局技術職員、全 6 名)

東京大学技術職員研修「デジタルエレクトロニクス研修」を受講し、修了した。この研修の目的は、回路のハードウェア的な動作をチップ本体の作成後に変更（プログラミング）することが可能な論理デバイスである FPGA を使用し、様々な処理を行う実習を通じて、FPGA の使用方法を身につけるというものである。FPGA を用いることで、様々なデジタル処理を高速に行い、条件に応じて複数の処理を同期して行うなどの装置制御や測定を行うことが可能になる。

研修は三日間にわたって行われ、FPGA に関する簡単な説明の後、実際に FPGA とその周辺入出力装置を実装したボード（DEGILENT 社 NEXYS 3）および、開発環境（Xilinx ISE 14.7）を使用して、入力に対して AND OR などの処理を行う簡単なデジタル回路から、ボード上の水晶発振器を使用してのクロックの変換、カウンターやストップウォッチ機能の作成、D/A コンバータを使用しての任意波形の発生などを実現するプログラミング作業を行った。研修時間の多くは実際にこれらの機能を実装する作業を行う実習に割かれた。当初は、プログラミング規則やデバイスの動作特性などの理解が不十分で躓く部分があり、課題とされている機能の実装まで長い時間が必要であった。しかし、3 日間の実習を通して、必要とする機能を実現するための基本的方法をおおむね理解することができ、ある程度効率よく機能を実装できるようになった。今後は、低温センターでの各種測定装置の制御や計測に生かしたいと考えている。

(戸田 記)

4. 東京大学教職員・学生のための救命講習会 参加報告

日 時 平成 26 年 10 月 31 日(金)
場 所 東京消防庁 本郷消防署 3 階 体育訓練室
主 催 東京大学 環境安全本部
講 師 防災救急協会
参加者 低温センター 阿部 美玲 他 36 名(本学教職員)

平成 26 年度東京大学教職員・学生のための救命講習会に参加した。平成 21 年度に同講習会を受講した際、2010 年に市民が行なう応急手当のガイドライン改訂版(「ガイドライン 2010」)が発表されると説明があったため、かねてから受講を希望していたものである。

講習会では、救急隊 OB である防災救急協会の講師から、応急手当の目的についてテキストを使った説明と胸骨圧迫、人工呼吸、AED の使用方法など応急手当の実習が行われた。応急手当の目的は救命・悪化防止・苦痛の軽減にあり、そばに居る者(バイスタンダー)が速やかに行えば効果は向上する。最近の研究で、心停止や呼吸停止の後、救命処置をした場合と救急車が来るまで何もしなかった場合とで命が助かる可能性が有意に異なること、何もしないと命が助かる可能性が約 10 分間で急激に下がることが知られている。近年、東京都では 119 番通報から救急車の現場到着まで約 8 分かかっており市民による応急手当は非常に重要であるとのことだった。また、救急車を呼ぶかどうかの救急受診ガイド(判断用のチャート)や大規模災害の際のトリアージについても説明された。

心停止すると脳に酸素が供給されなくなるが、この時間をできる限り短くすることが重要であり、心臓のポンプ機能を補助する胸骨圧迫はこのための応急処置である。新しいガイドライン 2010 では、初心者には技術的に難しい脈拍の確認や胸骨の位置確認の手順などが省略され、できるだけ長い時間、胸骨圧迫を実施できるように変更されていた。また、近年の AED は、古いガイドラインに対応したシンプルなものから成人モードと小児モードが選択できるようなものまで多様化しているとのことだった。

実習では、講師の手本を見た後、自分たちで考えて判断し行動することが推奨された。例えば「むやみに傷病者を動かさない」という説明を誤解して「傷病者を動かしてはいけない」と思い込むケースがあるが、傷病者を動かさないと救命処置ができない状況であれば動かして救命処置を行えばよく、「言われた通りの動作しか行なわないのでは、人の命を救えない」との言葉が大変重く印象的だった。

修了後、東京消防庁より救命技能認定証の交付を受けた。平成 21 年度に受講したときには、複雑な内容に正直なところ不安すら覚えたが、今回の講習会で、応急処置の技術が日々見直され、より市民にも実践的な内容となっていることを実感した。万が一、必要な機会に遭遇した場合は、今回の経験を少しでも役立てたいと考えている。

(阿部 記)

技術ノート

技術ノート

液体ヘリウムの移送効率

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、戸田 亮²、加茂由貴¹、志村芽衣¹、阿部美玲¹、

1. はじめに

低温寒剤の性質と、その安全で適切な取り扱い方法を学び、実際に寒剤を使用した実習を通して必要な技術を習得させ、職員の能力・資質向上を図ることを目的として低温センターでは平成26年度技術職員研修「低温技術(初級)」を開催した[1, 2]。研修内容には「液体ヘリウム移送実習」が含まれ、寒剤移送の実際を習得するとともに、寒剤の有効利用の観点から液量を測定して移送効率の評価を試みた。本稿では通常差圧を利用した移送の場合、ヘリウム-4の熱物性値を反映して移送効率に或る上限が存在するであろうことを示し、実習当日の結果を検討する。

2. 液体ヘリウム移送効率の上限と回収ガス量

液体ヘリウムを容器からクライオスタット等に移送する作業は真空断熱の二重管(移送管、トランスファチューブ)を用いて行う。液体ヘリウムの移送損失には、移送管の予冷で取り去るべき熱量、移送管内の輻射および固体熱伝導による入熱、粘性等に起因する機械的損失などのいくつかの要因がある。それでは移送管の予冷を十分に行ったうえでこれらの損失を低減すれば移送効率は1に漸近し、回収流量計をほとんど回すことなく液体を移送できるのであろうか？以下に議論するように、そのような理想的な状況でも移送効率には或る上限(<1)があることが推測される。

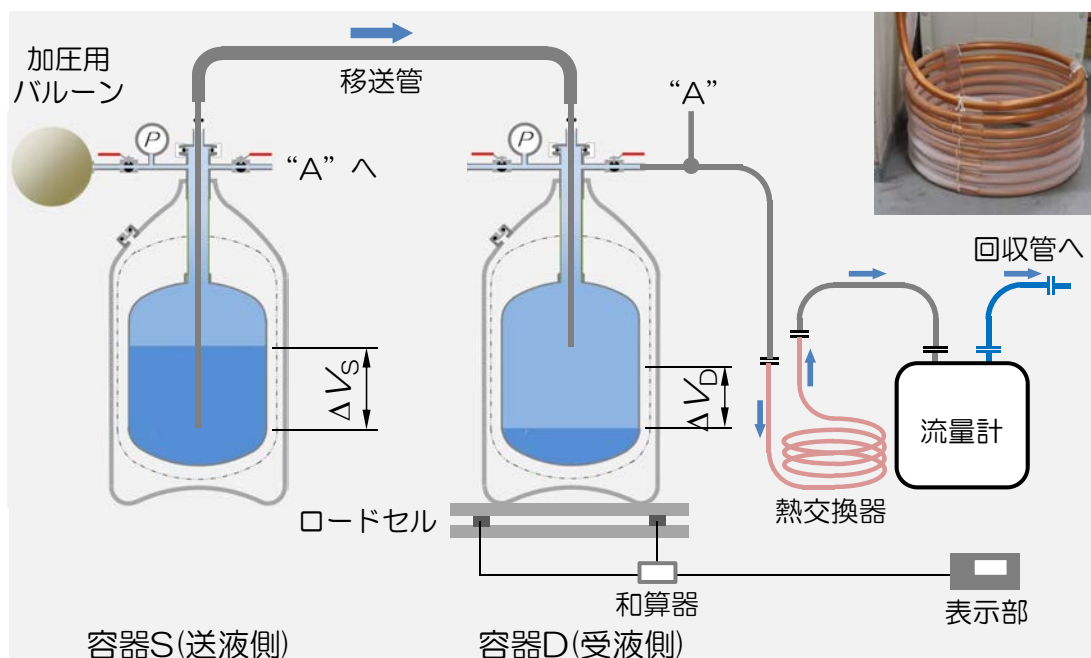


図 2-1：実習のセットアップ。移送開始前、終了後に送液側、受液側の容器内ヘリウム残量を計測する。計測には気柱振動式液面計と台秤による重量計測を併用する。前者は気相と液相の境界を検知して液相の体積を求める。後者は液相、気相の合計質量を計測する。受液側容器からの蒸発ガスは室温復帰後(挿入図)流量計を通して回収する。

移送効率の実測値は液量基準(気柱振動式液面計による計測)では

$$\eta_V = -\frac{\Delta V_D}{\Delta V_S} = -\frac{V_{D2} - V_{D1}}{V_{S2} - V_{S1}} \quad (2-1)$$

また重量基準(台秤による計測)では

$$\eta_m = -\frac{\Delta m_D}{\Delta m_S} = -\frac{m_{D2} - m_{D1}}{m_{S2} - m_{S1}} \quad (2-2)$$

によってそれぞれ求める。ここで V はヘリウム槽内の液相部分の占める体積、 m はヘリウム槽内の気相、液相部分の質量の和、各添字は S, D はそれぞれ送液側、受液側を、1, 2 がそれぞれ移送開始時、終了時を表す。まず送液側のデュワーについて考える。ヘリウム槽内の液体が減った分の $\Delta V_S = V_{S2} - V_{S1}$ の空間は、近似的には飽和蒸気によって置き換わり、容器のネック部に温度勾配を生じていると考えられる(実習で用いた容器はネック部呼び寸法が NW50 と大きく、必ずしも良い近似ではないかもしれない)。この送液側容器内に残留する蒸気の質量を m'' とすると

$$m'' = -\frac{\Delta V_S}{v_G} \quad (2-3)$$

である。この蒸気はバルーンで外界と熱交換させたガスを容器に送り込み、 $m'' \times$ 蒸発潜熱 h_l 分の熱量を液体に与えて、蒸発させることによって賄われるであろう。送液質量を m' とすると

$$m' + m'' = -\frac{\Delta V_S}{v_L} \quad (2-4)$$

である。ここで v_L と v_G はそれぞれ飽和液体と飽和蒸気の比体積 (m^3/kg) である。2-3)、2-4) 式より送液側容器からの送液質量は

$$m' = -\left(\frac{1}{v_L} - \frac{1}{v_G}\right)\Delta V_S \quad (2-5)$$

である。無損失の場合、これは受液質量に等しいので、液量基準の送液効率の上限は

$$\eta_V = \frac{m' v_L}{(m' + m'') v_L} = 1 - \frac{v_L}{v_G} \quad (2-6)$$

で与えられる。ヘリウム-4 の飽和領域、大気圧 (0.101325 MPa) における値、 $v_L = 8.001 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{kg})$ および $v_G = 5.919 \times 10^{-2} (\text{m}^3/\text{kg})$ を用いると

$$\eta_V = 1 - \frac{0.008001}{0.05919} = 0.8648 \quad (2-7)$$

すなわち差圧で汲出す場合、送液側の液体を 1 ℓ 使ったうちの 0.86 ℓ しか受液側に溜まらないということになる。これはヘリウム-4 の飽和液体と飽和蒸気の密度比があまり大きくないことに起

因する。比較のために窒素の飽和領域 77 K について同様な計算をすると上限は 0.9945 である。

次に受液側容器について考える。ヘリウム槽内の液相部分の体積は $\Delta V_D = V_{D2} - V_{D1}$ だけ増大し、同じ体積の飽和蒸気が容器外に追い出される。従って重量基準でもやはり 86% が上限となる。

移送管、受液側容器内で無損失の理想的な状況であれば受液側ヘリウム槽内の液相部分の体積は

$$\Delta V_D = m' v_L = - \left(1 - \frac{v_L}{v_G} \right) \Delta V_s \quad (2-8)$$

だけ増える。追い出された飽和蒸気は室温に復帰させてから流量計を通して回収される。ヘリウム-4 の単相領域、室温、大気圧(20℃、0.101325 MPa)における比体積の値 $v_{RT} = 6.014 (\text{m}^3/\text{kg})$ を用いて、追い出された飽和蒸気ガス量を室温におけるガス量 V_g に換算すると

$$V_g = - \frac{v_{RT}}{v_G} \times \left(1 - \frac{v_L}{v_G} \right) \Delta V_s = - \frac{6.014}{0.05919} \times \left(1 - \frac{0.008001}{0.05919} \right) \Delta V_s = 87.87 \Delta V_s \quad (2-9)$$

である。送液側で液体を 1 ℓ 使うと受液側出口流量計は最低でも 0.088 m³ 回る計算になる。これに移送管の予冷ガスや熱損失が加わる。その上乘せ分の移送損失を考慮した移送効率を次式によって求める。

$$\eta_F = \frac{87.87 \times \Delta V_s}{V_{F2} - V_{F1}} \quad (2-10)$$

ここで V_{F2} と V_{F1} はそれぞれ移送終了時と移送開始時(予冷も含む)の流量計の積算値で、送液側液量変化 ΔV_s は、m³ 単位である。

3. 液体ヘリウム移送実習結果の検討

実習は図 2-1 のセットアップを 2 組用意して、2 グループに分けてそれぞれ 2 回行った。図 3-1 に移送前後の容器内ヘリウム残量を示す。台秤は液相と上部の気相も含めた全ガス量を与えるのに対し、気柱振動式液面計は液量を計測するため、全充填状態では比較的良く一致するが、液位が下がるにつれて前者が大きい値を示す傾向がみられる。液量ゼロ近傍の残留ガス質量は同じ体積の 4.2 K 飽和液体の 11%(A グループ)および 12.5%(B グループ)と 2-3) 式をある程度支持する結果となっている。表 3-1、3-2 に計測値と解析結果をそれぞれ示す。淡紫色、淡青色および淡橙色のセルはそれぞれ 2-1) 式、2-2) 式および 2-10) 式で得られる移送効率である。前節の上限を超える値も見受けられ、ヘリウム槽内の気相が均一に 4.2 K でなく分布を持つ

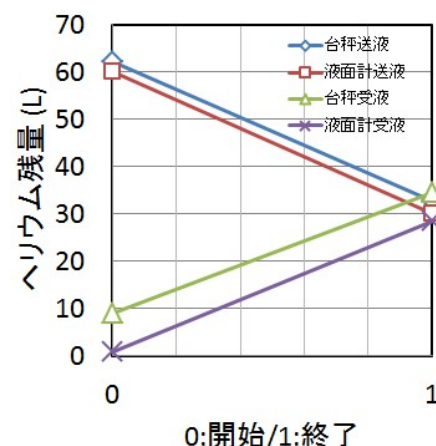
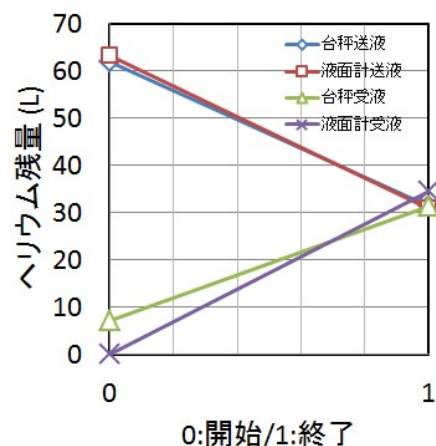


図 3-1: 実習時の移送前後における容器内ヘリウム残量。台秤(◇、△)と気柱振動式液面計(□、×)による測定結果(第一回目)。(上): グループ A, (下): グループ B

ていることが考えられる。今回は初回ということもあって開催側も準備不足で計測手順に不慣れな点があった。2-7)式、2-10)式を検証するにはまだまだ測定の高さを上げる必要があると、例えばガラスデューを用いて気柱振動液面計の検知位置と目視による液面の比較など予行実験をして次年度への準備を進めたいと考えている。

表 3-1 グループ A の計測結果

	送液容器 S NMH-60			受液容器 D NMH-60			流量計	備考
	重量 m_S	液面 L_S	液量 V_S	重量 m_D	液面 L_D	液量 V_D	積算流量 V_g	
	[kg]	[mm]	[L]	[kg]	[cm]	[L]	[m³]	
第一回								
開始時	44.75	435	63.1	36.53	4	0.1	288.203	K-209 ↓ K-208
終了時	40.94	224	30.7	39.54	248	34.5	291.010	
差 $\Delta m, \Delta V$	-3.81		-32.3	3.01		34.4	2.807	
移送効率				0.79		1.07	1.01	
第二回								
開始時	39.54	248	34.5	40.94	224	30.7	291.010	K-208 ↓ K-209
終了時	39.30	136	17.0	40.70	295	41.8	295.163	
差 $\Delta m, \Delta V$	-0.24		-17.5	-0.24		11.1	4.153	
移送効率				-1.00		0.63	0.37	

表 3-2 グループ B の計測結果

	送液容器 S NMH-60			受液容器 D NMH-60			流量計	備考
	重量 m_S	液面 L_S	液量 V_S	重量 m_D	液面 L_D	液量 V_D	積算流量 V_g	
	[kg]	[mm]	[L]	[kg]	[cm]	[L]	[m ³]	
第一回								
開始時	43.29	413	60.1	37.37	25	0.9	451.891	K-207 ↓ K-205
終了時	39.60	220	30.1	40.56	210	28.6	455.724	
差 $\Delta m, \Delta V$	-3.69		-30.0	3.19		27.7	3.833	
移送効率				0.86		0.92	0.69	
第二回								
開始時	40.56	210	28.6	39.60	220	30.1	455.724	K-205 ↓ K-207
終了時	40.37	160	20.8	39.48	240	33.2	456.700	
差 $\Delta m, \Delta V$	-0.19		-7.8	-0.12		3.1	0.976	
移送効率				-0.63		0.40	0.70	

参考文献

- [1] 第 6 回低温センター研究交流会概要集 P-48.
- [2] 戸田他、Annual Report 2014 Cryogenic Research Center pp.119–120.

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 120 回運営委員会（平成 26 年 6 月 4 日開催）

第 121 回運営委員会（平成 26 年 9 月 27 日開催）

第 122 回運営委員会（平成 27 年 1 月 22 日開催）

第 123 回運営委員会（平成 27 年 2 月 23 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
	島野 亮	教授	低温センター研究開発部門 (26. 4. 1~)
	村川 智	准教授	低温センター研究開発部門 (27. 1. 1~)

低温センター専門委員会

第 74 回専門委員会（平成 26 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
	島野 亮	教授	低温センター研究開発部門
	村川 智	准教授	低温センター研究開発部門 (27. 1. 1~)
	藤井 武則	助教	低温センター研究開発部門
	中村 祥子	特任助教	低温センター研究開発部門 (26. 7. 16~)
	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）島野 亮	教授	低温センター研究開発部門 (26. 4. 1～)
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

島野 亮	教授
村川 智	准教授
藤井 武則	助教
中村 祥子	特任助教

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
板垣 信則	技術補佐員

事務室

渡邊 康	主査
佐々木 陽子	特任専門職員
河本 裕文	係長

お知らせ

人事異動

教員

島野 亮	教授	平成 26 年 4 月 1 日	採用
中村 祥子	特任助教	平成 26 年 7 月 16 日	採用
村川 智	准教授	平成 27 年 1 月 1 日	採用

職員

渡邊 康	事務室主査	平成 26 年 4 月 1 日	異動（情報基盤センターより。 27 年 4 月 1 日に財務部へ配置換え）
佐々木 陽子	特任専門職員	平成 26 年 4 月 1 日	採用

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（annualreport@crc.u-tokyo.ac.jp）までお問い合わせください。

編集後記

低温センター 研究開発部門 村川智

2015 年 1 月 1 日に低温センター研究開発部門に着任しました。2014 年度は私を含め、研究開発部門に 3 名の教員が新しく配属され、事務室においても主査交代があり、フレッシュな陣営となりました。

最初に、年報発行が非常に遅れてしまいましたことをここにお詫び申し上げます。この年報は、低温センターの活動報告、共同利用研究室からの研究報告に加え、学内の寒剤ユーザーの方をお願いしてご執筆頂いた研究ノートから構成されています。幅広い分野から興味深いお話を書いて頂き、低温科学が持つポテンシャルを強く感じました。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。

また、2015 年 3 月をもちまして 3 期 6 年 3 ヶ月におよぶ長い期間、低温センター長をいただいた福山寛 前センター長が退任されました。任期中は数々の改革に取り組み、低温センターは大きく生まれ変わりました。その一部として、この年報の発行や研究交流会の実施、2014 年度より始まった技術職員研修などが挙げられます。この年報では、福山 前センター長に任期を振り返っていただき、特別寄稿していただきました。今後、我々がその流れを引き継ぎ、全学センターとしてより発展した組織になるべく、努力していきたいと思いをします。

今後とも低温センターをよろしくお願いいたします。

低温センター 編集委員会

岩佐 義宏	教授	工学系研究科物理工学専攻 附属量子相エレクトロニクス研究センター
田中 雅之	教授	工学系研究科電気系工学専攻
岡本 徹	准教授	理学系研究科物理学専攻
國松 聡	准教授	医学系研究科生体物理医学専攻 医学部附属病院放射線科
上田 卓見	助教	薬学系研究科薬科学専攻
永田 宏次	准教授	農学生命科学研究科応用生命化学専攻
小野瀬 佳文	准教授	総合文化研究科広域科学専攻
(委員長) 島野 亮	教授	低温センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温センター研究開発部門
中村 祥子	特任助教	低温センター研究開発部門

Annual Report 2014

(Cryogenic Research Center, the University of Tokyo)

平成 26 年度低温センター年報

東京大学低温センター

第 6 号 2015 年 12 月

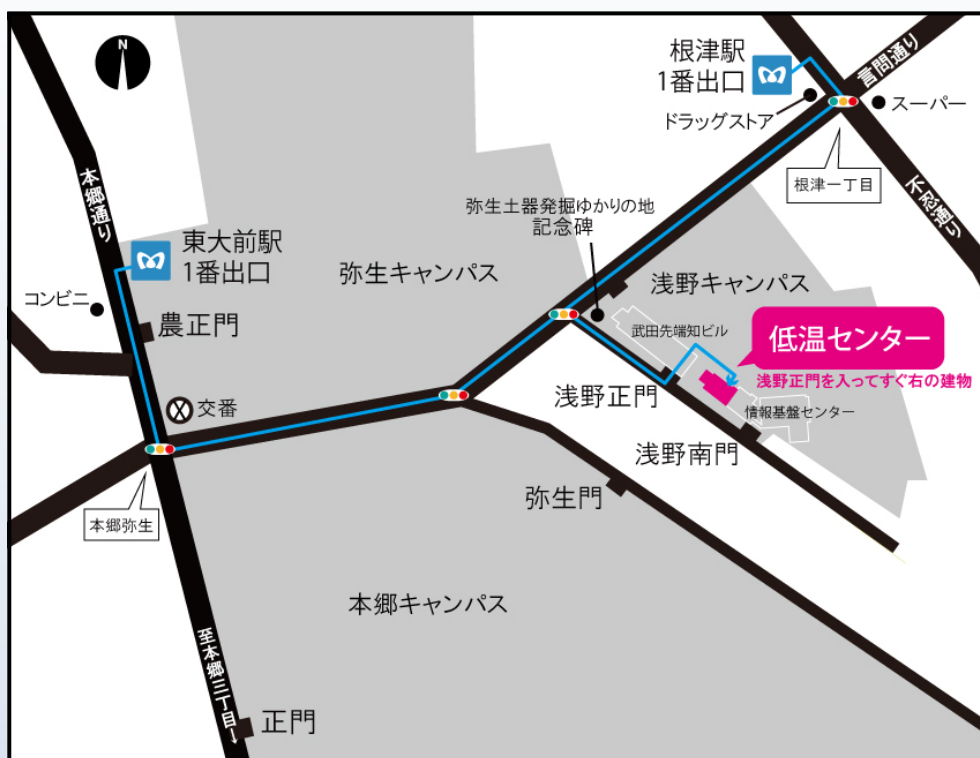
Volume 6, December 2015

発行者：東京大学低温センター

編集：低温センター 編集委員会

印刷：株式会社アズディップ

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」	1 番出口	徒歩 7 分
南北線	「東大前駅」	1 番出口	徒歩 10 分