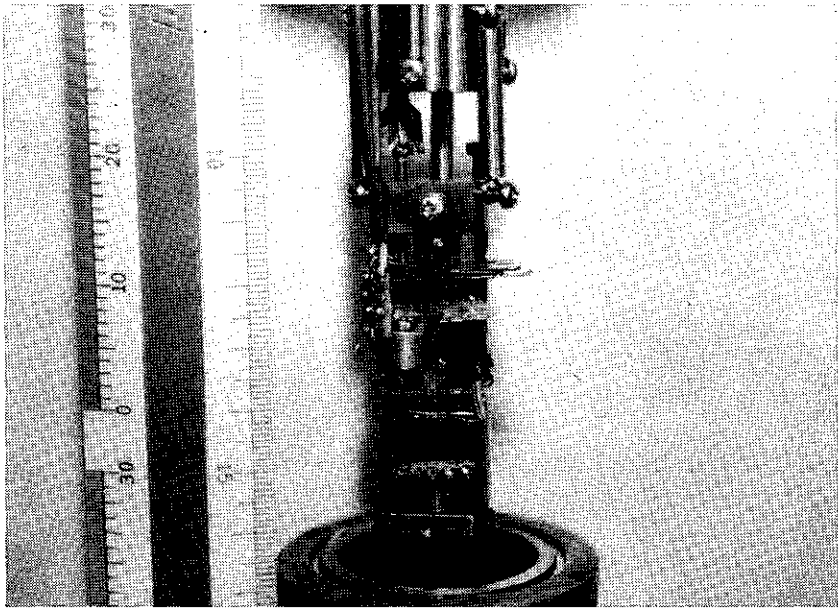


低温センターだより

第 9 号

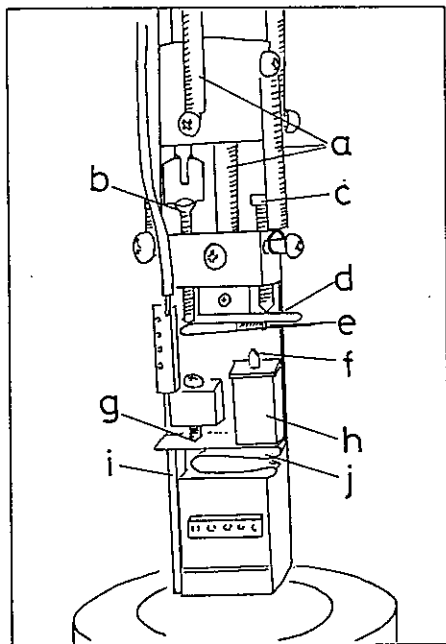
1989年 4 月



東 京 大 学
低 温 セ ン タ ー

目 次

追 想 大島恵一先生	高エネルギー物理学研究所 小 林 嶺 夫	1
低温用STMの試作とその問題点	工学部工業化学科 長谷川 哲 也, 鈴木 英 之	4
	大庭 直 樹, 中谷 康 一 北 沢 宏 一	
有機強磁性体の研究と液体ヘリウム	理学部化学教室 古 賀 登	10
NMRによる生体と金属の相互作用の 観察	農学部農芸化学科 大久保 明, 戸 田 昭 三	16



表紙写真説明：低温用STMユニット

a 除震用スプリング, b 調整ネジ (微動), c 調整ネジ (粗動),
d 板バネ, e 試料, f チップ, g 支点, h ピエゾ素子 (X、Y),
i ピエゾ素子 (Z), j 板バネ

長谷川他「低温用STMの試作とその問題点」(4ページ)参照

追想 大島 恵一 先生

高エネルギー物理学研究所 小林 嶺 夫

大島恵一先生との関係は低温センターのスタート以前の数年前にさかのぼる。昭和38年頃 本郷キャンパスにヘリウム液化機導入のための委員会が作られた。委員長は平田森三先生(当時理学部物理学科、故人)で委員は大島先生(当時工学部、原子力工学科)をはじめとし、田中昭二(工学部、物理工学科)、鈴木秀次(理学部、物理学科)の諸先生、それに私(工学部、物理工学科)が主となって低温センターの構想をねりました。

当時、本郷キャンパスにはヘリウム液化機はなく、液体ヘリウムを使用した研究をおこなっていたのは田中研究室だけでした。田中先生は米国のPurdue大学のH.Y.Fan先生のもとで液体ヘリウムを使用した実験をおこない、帰国したばかりであり、その実験の継続に意欲を燃やしていた時期でありました。また当時はトランジスター発明以後の固体物理研究の全盛時代でありまた工学の面でも低温機器の開発が緒についたばかりでありました。そのような点で液体ヘリウムを使用して低温の研究をしたいという機運が全学の研究者の間にたかまつていたときでもありました。

昭和30年代は東大キャンパスに於て低温研究といえればせいぜい液体窒素温度までであり、その液体も現在のように流通しておらず、10から20ℓ程度の小型容器をもって川崎の昭和電工までもらいにいつた記憶があります。

液体ヘリウムに関しては、30年の後半には僅か1ℓの液体ヘリウムをもとめて乗用車にクライオスタットと風船をつみこんで物性研は言うにおよばず東京近辺のヘリウム液化機のある研究所、例えば国分寺の日立中研や現在のNTT武蔵野研にまでゆきました。液体ヘリウムをもらうのに1日がかかりであり、それからやつと夕方に実験が始まるというのが実情でした。時には先方の液化機の具合が悪く無駄足に終わったことも度々でした。

このような状況の下で物理や工学関係者ばかりでなく、他の分野を含めて広く低温研究者の要求にこたえられる低温施設、なかんずくその中心になるヘリウム液化機の選定に対して委員会の議論がなされました。

大島先生は理工研において日本で最初にカスケード型のヘリウム液化機をつくられた経験をもつておられ、それにもとづいて意見をのべられたことを記憶している。

国内及び国外の各種液化機が候補として委員会に提出され、毎回議論が沸騰した。その当時ヘリウム液化機の主流であつたコリンズ型液化機はオーバーホールを頻繁に行なはねばならず、また故障の頻度が高かつたので問題になつていた。このような点から主眼はおのずから現在のものよりすぐれた往復動型膨張エンジンを搭載した液化機か又はタービン膨張機を搭載した長時間運転可能な信頼性の高い大型液化機にするかという点、また

それらの運転実績が問題にされた。

大島先生は機器の細かい事などはあまり主張されず、豊富な情報収集力を活かして幾つかの新しい液化機を推薦されました。一方、田中先生と鈴木先生はユーザーとしての経験から将来の大量液体ヘリウムのニーズに対応するにはどのような液化機が理想的であるかを主張された。

当時は液化機といえばコリンズ型全盛の時代であり、小型でまたそのすぐれた能力の故に全世界の低温研究所がこぞって採用した定評のある機械であった。しかしその液化能力は毎時20リットル程度で小さく、それに対して我々の要求はこれよりひとまわり大きい能力のものを選ぼうとしたのであつたのであるから当然議論百出、なかなか結論がでなかつた。

当然、現存する液化機や製造中のものを含め調査のため各地に出かけ、遠く長崎の三菱電気工場にも足を運びました。このように委員会や調査旅行を通じて大島先生との接触が始まったのですが、先生の幅広い知識に裏づけされ、しかもフレキシブルな考え方にいつも感銘をうけました。また決して人と争わず、いつも温和な顔で自分の意見を主張し、その上で議論をされていたのが印象的でした。

長いかつ厳しい議論の結果、センターに設置される液化機には我国で始めてのターボ膨張機が選ばれました。

浅野地区にセンター設置が決まり、建屋は計算センターに接続されることになつたのは昭和40年で、オリンピックが東京で開かれた年でした。

私は液化機の性能確認テスト、コンプレッサーの基礎や振動除去調査のためスイスに出張し本格的な低温センターの建設が始まりました。そしてセンター発足とともにセンターに移り、ここの業務に専念することとなりました。

43年、大島先生は平田先生、久保先生につづき第三代目のセンター長に選出されました。私は事務官も兼ねていたので大島先生とは常に運営に関する日常のことを相談し、先生は親身になつてそれに対応してくれました。更に将来計画に関しても発展的な構想をいだかれており、センターが単なる液体ヘリウムや液体窒素などの寒剤の供給センターでなく、研究センターとして研究設備の導入により発展を計ったのも先生の卓越した発想にもとづくものでした。

大島先生のセンター長在任の昭和43年からの2年間は東大紛争の真最中であり、落ち着かない時期でした。その中であつて大島先生は日頃の研究はもとよりセンターの仕事についていつもと変わらぬ親身な世話をしてくれました。その当時のことで今も強く印象に残っているのは、このような時期にセンター長室で一緒にフランス語の勉強をしたことです。先生は英語はもとよりドイツ語がご堪能であり、国際会議での流暢なウイットに溢れるスピーチはいつも参列者に感銘をあたえたものでした。この期間のフランス語の研鑽が後に日本人として始めて経済協力開発機構(OECD)の科学技術工業局長としてパリに赴任されたときに大いに役立ったのだと思います。

このほか先生は、在任中にメンデルスゾーン等と国際低温工学会議(International Cryogenic Engineering Conference)を組織しその第一回を京都で開催しその活躍は目覚ましいものでした。この会議以後、日本の低温工

学は世界に仲間入りし発展をとげるわけですが、ここにも先生の大きな貢献が残されています。

先生は英、独、仏の三ヶ国語を堪能に話され、その能力と幅広い豊かな知識にささえられて専門の原子力や低温以外の分野でも国を代表する研究者として広い分野で活躍されていたと聞いております。

何度か先生と国際会議(ICEC)に参加しましたが、先生はいつもウイットにあふれた瀟灑なスピーチで会場をわかれました。

私は48年に東大をはなれ、高エネルギー物理学研究所にうつり先生とはお会いするチャンスが少なくなっていました。その後51年に日仏セミナーの折、パリの大島先生のお宅をお訪ねしたことを覚えています。そのとき奥様やお嬢様がたと一緒にお話しをしたりまたピアノをかこんで歌つたりして楽しい一時を過ごしました。先生は我々のリクエストに応じて快く立ち上がり、姿勢を正して「荒城の月」を透明なバリトンの声で歌ってくれました。美しい先生の声がパリのお宅の高い天井にこだましました。

春、高樓の花の宴、めぐる杯 かげさして-----

先生の御冥福を心から御祈りする。

低温用STMの試作とその問題点

工学部工業化学科 長谷川哲也, 鈴木英之
大庭直樹, 中谷康一
北沢宏一
(内線 7204)

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) は、Pt、W等の探針を試料表面数十オングストロームまで近づけ、トンネル電流を制御しながら探針を走査する全く新しいタイプの顕微鏡であり、この功績によりIBMチューリッヒのBinnigとRohrerが一昨年のノーベル物理学賞を授賞したことは記憶に新しい。ノーベル賞の対象となったことからわかるように、STMはSi(111)面の7x7再配列構造の研究など表面結晶物理の分野では既に大きな成果をあげている。しかし、原子配列が観測された例をみると、そのほとんどが超高真空下での半導体や金属単体表面、およびそれらへの吸着分子であり、グラファイト等一部の層状物質が大気中で観察されているに過ぎない。一方、化学の立場からは測定条件・雰囲気に対する適応性、試料の搬送・処理の容易さ等様々な要求があり、これらに答えられるようなシステムを開発していくことが、STMを化学へ応用していくに当たっての必須条件となる。以上のような観点から我々はSTM装置の製作を進めているが、本稿では特に液体ヘリウム温度といった極低温での動作を考え試作したSTM装置についてその性能、応用として酸化物超伝導体の観察結果、並びに今後の問題点について述べることにする。

2. 低温用STM装置

低温用STMを製作しようとした場合、主に次の2点が問題となる。

1) 装置の小型化

特に、液体ヘリウム温度(4.2K)での測定を考えると、極力熱容量が小さいことが望ましく、装置全体を小型化する必要がある。この時、防震機構も小型化しなくてはならず、STM本体よりもむしろ、いかに小さなスペースで有効に除震するかが最大のポイントとなる。ただし、装置の小型化は振動自体を低減するという意味では逆に有利である。というのも、STMではトンネル電流が一定となるように圧電素子にフィードバックをかけるわけであるが、本体を小型化すると共振周波数が増加し、数kHz以上になるともは

やフィードバック機構が対応できないからである。

2) 圧電素子の性能の劣化

探針を走査するために用いる圧電素子の特性は、一般に低温になるに従い劣化する。劣化の度合は圧電体に用いる材質によって異なるが、4.2Kにおける圧電定数（単位電界による変位置）は室温の数分の一から数十分の一になる。従って、低温ではフィードバック機構が十分に作動しなくなり、試料表面の走査が難しくなる。さらに、フィードバック機構は探針を試料に近づける微動の際に衝突を防ぐ働きもあり、より精密な微動機構も必要となる。

以上の点を考えた上で我々が製作したSTM装置を図1に示す。外径は23mmであり、高磁場下でも測定ができるよう、超伝導マグネット中に納められるよう設計してある。STMユニットはステンレス製のベース上にセットし、防震のため全体を直径0.2mmのピアノ線で吊り下げた。ピアノ線とユニットとの重量差により振動の高周波成分をカットし、ユニット全体の剛性を高めることにより低周波成分の低減を計った。またSTMの場合わずかな熱膨張でも大きな像の歪みやドリフトとなって現れるため、本体の材質としては熱膨張係数の小さなコバルトを用いた。

圧電素子としては圧電定数の大きな積層型アクチュエーターを採用した。室温での圧電定数は600 Å/Vであるが、液体窒素温度以下では1/60に低下する。このため、0.1μm程度のステップでの微動が必要である。探針の走査は通常のx, y, z直交方式では大きなスペースを要するため、四枚の板状のア

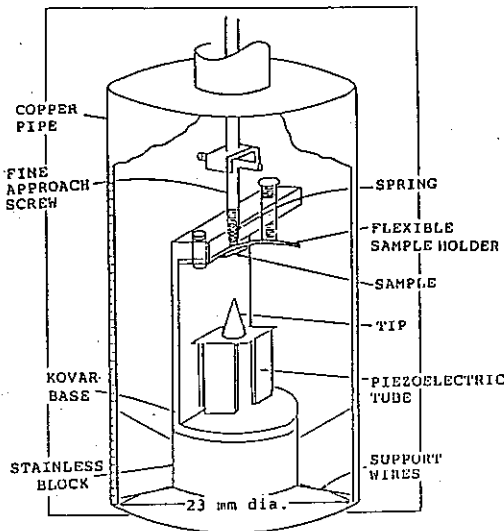


図1. 低温用STMユニット

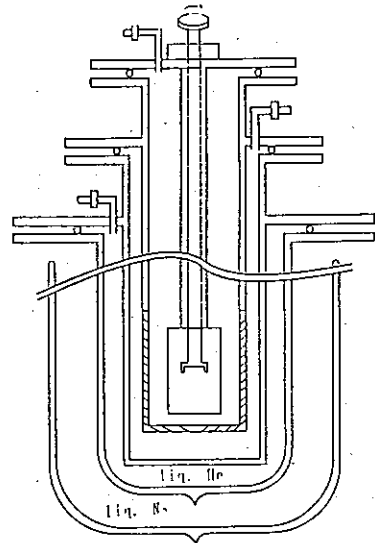


図2. 低温STM用クライオスタット

クチュエーターを組み上げる”やぐら”型とした。まず、z方向に変位させるためフィードバック電圧は4枚の圧電素子に均等に印加する。さらに、x,y方向への走査のための走査電圧を向かい合う素子の一方に加える。従って、厳密には探針は”首振り”の動きをし、直交性は悪いものの、走査速度が速いという利点がある。

試料はステンレスあるいは銅製のホルダー上に装着し、あらかじめ粗動用ネジにより探針-試料間を0.1mm程度に近づけておく。微動は中央の微動用ネジにより行い、ネジの動きはスプリングによりダンピングされる。試料-探針間がトンネル領域に達しトンネル電流が流れ始めるとフィードバック回路が働き、間隔は一定に保たれる。

STMユニットはステンレス製3重管に納め、図2に示すように全体を液体ヘリウムにより冷却した。一番内側の管と2番目の管との間は断熱層であり、ヒーター加熱により4.2Kから室温の範囲で温度変化が測定できるようになっている。クライオスタットは空気バネ防震台上に乗せ、床からの振動を防いだ。

本STM装置の空間分解能を調べるため、グラファイトの表面を観察した。その結果、編目状の炭素原子の配列が観測され、これより分解能はx,y,z方向とも1Å程度であると考えられる。この値は通常のSTMと比べると、x,y方向はほぼ同程度であるが、z方向がやや劣っている。この理由としては、1)ピアノ線による防震が不十分である、2)1~数nAのトンネル電流をステンレス管の中1m以上も引き回しているため電気ノイズを拾っている、等が考えられる。

STMの持つ大きな特長として、単に原子配列が観測できるだけでなく原子オーダーの分解能で電子構造が調べられることがあげられる(スペクトロスコピー)。すなわち、トンネル電流の微分値 dI/dV は状態密度 $N(E)$ に対応しているため、各測定点で電流-電圧特性を調べれば、局所的な電子状態に対する知見が得られる。ただし、STMを用いたスペクトロスコピーの場合常にフィードバックがかかっているため、ただ単に探針に加える電位を変化させても試料-探針間の距離が変わってしまい、電流は一定のままである。そこで、図3に示すように1~数msの短時間フィードバック回路を切り、コンデンサーにより圧電素子への印加電圧をホールドして、試料-探針間距離を一定に保つ。この間にすばやく探針電位を走引して電流-電圧特性(I-V)を調べる。 $dI/dV-V$ を直接測定する場合には電流をロックイン増幅する。

以上の回路はすべてマイクロコンピュータにより制御し、測定データも

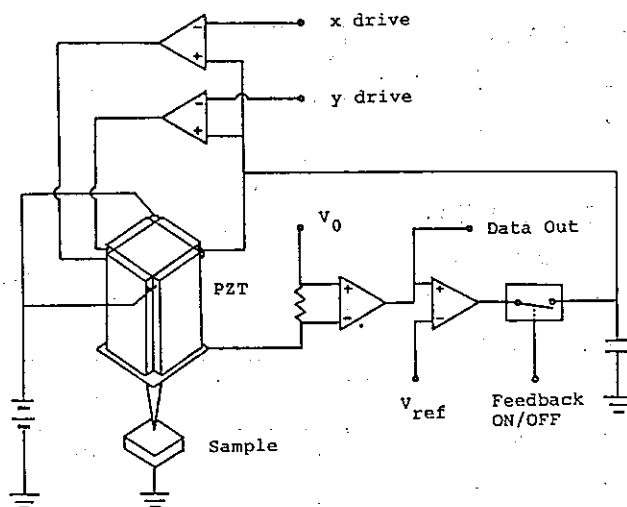


図3 走査及びフィードバック機構

A/D変換してコンピュータのメモリー及びフロッピーディスクにストアした。測定時間は凹凸像測定の場合250x250点で最高約1sであり、通常の定電流モードの他、フィードバック回路の時定数を大きくすると高速の電流測定モードでも測定できる。

3. 酸化物超伝導体のトンネルスペクトロスコピー

本測定システムの応用としてBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超伝導体の低温でのトンネルスペクトロスコピーを行った。Bi系超伝導体は一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ で表され、Cu-O面が一層($n=1$)、二層($n=2$)、三層($n=3$)のものが知られており、それぞれ超伝導転移温度(T_c)に合わせて20K層、80K層、110K層と呼ばれている。本実験では、試料としてフラックス法により作製した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($T_c=81\text{K}$) 単結晶、並びに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c=108\text{K}$) 多結晶を用いた。110K層多結晶体の超伝導体積分率はマイスナー効果の測定から約30%であった。

図4に80K層単結晶についてのトンネルスペクトルを示す。図の(a)は探針をCu-O面(c面)に垂直にした場合、(b)は平行にした場合の測定結果である。超伝導体のスペクトルは理想的には

$$dI/dV = E / (E^2 - \Delta^2)^{1/2} \quad (E > \Delta)$$

$$= 0 \quad (E < \Delta)$$

で表され、 dI/dV - V 曲線上で $E = \pm \Delta$ においてピークを示す。図4より明かなピークが見られ、これよりエネルギーギャップ 2Δ をそれぞれ34、35meVと見積った。BCS理論より通常の弱結合超伝導体では $2\Delta/k_B T_c = 3.52$ となることが分かっているが、上記のギャップよりこの比を計算すると4.9、5.0となり理論値よりもやや大きい。ただし、ピークのブロードニングが起きた場合ギャップはピーク間隔より小さくなることから、ここで求めた値はギャップの最大値と考えられ、従って通常のBCS超伝導体として記述できる範囲内であると思われる。また図4(a)、(b)での Δ が一致したことから、異方性も小さいと結論できる。10nm²の範囲で探針を走査したところ、ほぼ図5と同様の結果が得られた。80K層単結晶、110K層多結晶についていくつかの試料、測定点で得られたギャップを表1にまとめる。

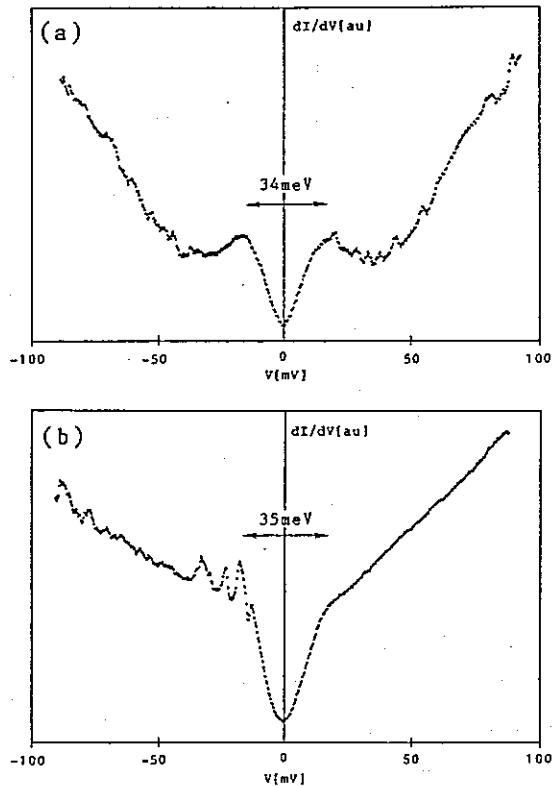


図4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_v$ のトンネルスペクトル (a)探針 \perp c面、(b) \parallel c面

表1. Bi-Sr-Ca-Cu-Oのエネルギーギャップ

試料	T_c (K)	2Δ (meV)	$2\Delta/k_B T_c$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_v$ (単結晶 \perp c面)	81	34-37	4.9-5.3
(\parallel c面)		29-35	4.2-5.0
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$ (多結晶)	107	31-39	3.4-4.2

4. 今後の問題点

本研究で試作した低温用STMをよりグレードアップし多岐の試料に応用するため、今後解決して行かなければならない問題として次のようなことがあげられる。

1) 振動の制御

既に述べたように本システムは特にz方向の分解能が十分とはいえず、より一層の振動制御が必要である。現在、ピアノ線に替え、バネと磁気ダンパーとの組合せによる防震方式を取り入れた新しいSTMを試作しており、これにより通常のSTMと変わらない0.1Å程度の分解能を目指している。また、振動源としては液体窒素やヘリウムのバブリングも無視できず、これを抑えるため測定直前に加圧するなどの工夫が必要と思われる。

2) 走査範囲の拡大

本システムでは圧電定数の大きな積層タイプを使用したものの、測定の安定性を増し、広い走査範囲を得るためにも数十Å/V程度の圧電定数が望まれる。低温での圧電定数の劣化を補うため、新システムでは“てこ”の原理を使って圧電定数を拡大することを考えており、50~100Å/Vを目標としている。

3) 温度変化の測定

STMは本質的に温度変動に弱いため、STM像の温度変化を測定するのはかなり困難な問題である。これを解決する方法としては、精密に温度制御を行う(±0.01K以内)、温度変動に強いようにユニット全体を圧電体で作るの2つが考えられる。いずれの方法も完全に行うのは難しいため、実際には両者を併用したシステムを考える必要があるだろう。

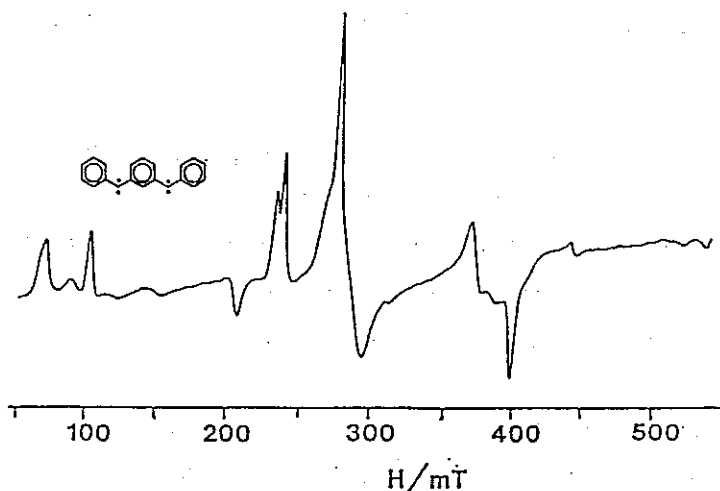
以上述べてきた低温用STMは、通常のSTMに温度というもう一次元多い情報を与えるだけでなく、例えば格子振動といった常温では得られない情報も含んでいる。筆者らは常々、STMが今後飛躍的に発展していくためには新たな機能の開発といったもう一段のブレイクスルーが必要であると考えており、またそれが必ずやなされると信じているが、化学からのアプローチがその引金になることを期待している。

有機強磁性体の研究と液体ヘリウム

理学部化学教室 古賀 登
(内線 4367)

<はじめに>

私が、液体ヘリウムを使うようになったのは、岩村研究室の磁性グループに参加してからであり、私の実験ノートによれば、1985年6月17日のことで、その日に最初の極低温ESRの測定を行っている。その時のサンプルは、図-1に示した化合物(1)であり、有機基底五重項種のスペクトルであった。岩村研究室では高スピン有機分子の構築と有機強磁性体の開発をめざす研究が進められているが、その根底にあり発端となったのは、この化合物であり、このESRスペクトルであるように思える。このスペクトル自体、当時でも真新しいものではなかったが、私にとっては記念すべきスペクトルなので、敢えてここに示したい。



この時から液体ヘリウムとの付き合いが始まり、現在に至っている。このスペクトルを得た当時、私は岡崎の分子科学研究所に所属しており、その極低温センターから液体ヘリウムの供給を受けていた。今思えば便利なこと甘えて液体ヘリウムを湯水のように使っていた。ただこのセンターはヘリウムガスの回収率>90% (正確な数字は覚えていない)を誇っており、回収ヘリウムガスの量や純度が落ちると、低温センターから技官の方々が飛び回って来て、厳しい検査を受けた。たとえ液体ヘリウムを使っていなくても必ず電話でのチェックを受け、これにはいささか閉口した。

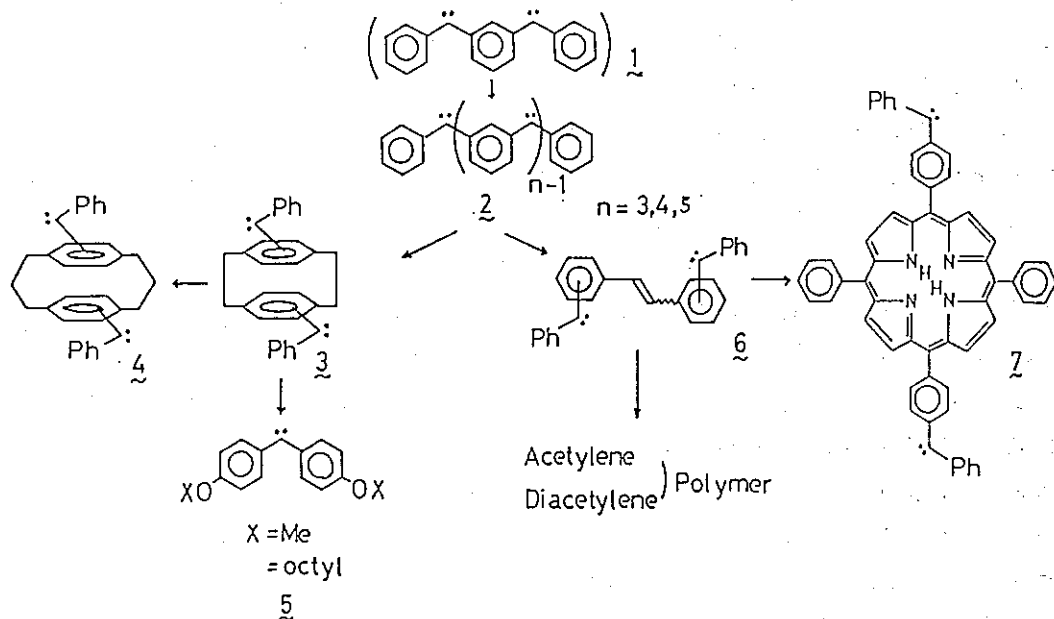
一度もミスを犯していないのに、どうやら私は、低温センターのブラックリストに名前を連ねているのではないかと疑いたくもなった。昨年、久しぶりに分子科学研究所の施設利用で液体ヘリウムを使う実験を行う機会があったが、その時もたまたま(?)回収ヘリウムガスの純度が低下したとかで、いつもの厳しいチェックを受ける羽目となった。まだブラックリストから名前が消えていないのかと、なんとなく嬉しくなったことを思い出す。こんな事を書くと、東大の低温センターの方々が心配されるのではないかと思うが、その間に分子科学研究所の低温センターの厳しいチェックにも全て耐え得る技術を身につけることができたので、心配御無用にお願いしたい。

< 研究紹介 >

1) これまでの研究

我々の研究室は、有機化学者の集団であり、その最大の武器は、“新しい有機化合物を合成できる”という点にあると思う。最近よく分子設計という言葉を目にするが、我々の研究は、正しく新たな分子設計・構築・解析の繰り返しである。多くの場合、合成された化合物を見ると、そのグループの研究の流れが分かる。そこではじめに、我々のグループによって合成された化合物を図-1に示しておきたい。

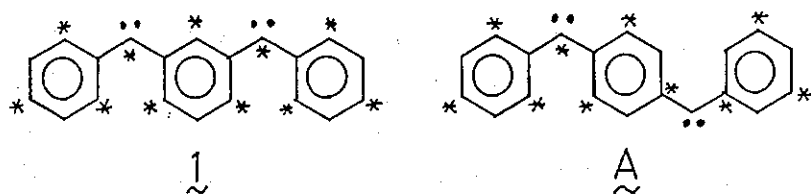
図-1



まず現在進めている研究の基礎となったカルベンを用いた有機高スピン分子の研究について紹介しよう。カルベンは、二価炭素誘導体であり、代表的な中性反応中間体の一つである。また閉殻構造をもつには価電子2個を欠損した一中心ジラジカルであるため、2個の不対電子スピンはHund則に従い、三重項を基底状態にもつことのできる数少ない有機分子となっている。更に高スピン化合物の研究にとって非常に有用な構成単位と考えられる幾つかの要因を備えている。(1)カルベンの2個の不対電子は非等価な軌道に収まっており、磁性金属のsd相互作用に似たユニットを構成している。分子内または分子間で強磁性的に相互作用するように配列することができれば、カルベンユニットを1個増すごとにスピン量子数を1ずつ増加させることが可能である。(2)高スピン化合物の研究で、ESRスペクトルは主要な観測手段の一つであるが、一中心性に起因する大きなゼロ磁場分裂パラメーターを持つため、磁氣的相互作用を大きなスペクトル変化として検出できる。(3)通常、カルベンは、前駆体であるジアゾ誘導体の光分解によって容易に発生させることが可能であるため、磁性の実験において常に問題になる非常に微量の強磁性不純物の寄与を光照射の前後で比較検討することによって測定結果から差し引くことができる。一方、カルベンは活性であり、室温では容易に化学反応で消失するという大きな欠点を合わせ持っている。ただし固体状態で100 K以下であれば安定に取り扱うことができ、このカルベンを構成ユニットとして持つポリ(フェニレンメチレン)(図-1中、化合物2)を用い、我々は大阪市大の伊藤公一研究室との共同研究により、分子内強磁性的相互作用を明らかにすることができた。この系では、5個のカルベン基を連結した化合物(2; n=5)で、十一重項までを報告した。有機分子1個の中で簡単な遷移金属やランタニド金属イオンよりも多くのスピンを平行に並べることがはじめて可能となった。またこの系において、低温条件下、1個の光子によって分子内ジアゾ基の窒素が全て飛ぶという興味深い現象が観測され、低多重項種が混入することなく、非常にきれいに目的とする多重項種が生成した。このように、カルベンユニットを更に連結して行くことによって、一層スピン多重度を増加させることが期待されるが、実際には、前駆体ポリジアゾ化合物の合成上の問題、難溶性などの諸問題から、これ以上ポリ(m-フェニレンメチレン)系の鎖を延ばすことは、非常に困難が予測される。従って更に高いスピン多重度の発現のためには、分子間のスピン整列を可能とするスタッキング相互作用にも着目する必要がある。即ち、これまでの結合を通しての相互作用を空間を通しての相互作用に適應できるかという問題である。そこでそ

のモデル化合物として、カルベン基を[2.2]または[3.3]パラシクロファン骨格に組み込んだ化合物(3及び4)を合成し、2個のカルベン間の磁氣的相互作用について詳細な検討を行った。更に長鎖のアルキル基を有するジフェニルカルベンの単結晶(化合物5)を用いて空間を通しての磁氣的相互作用を実証した。

以上の研究における分子設計の指針を簡単に説明したい。2個のカルベン間のスピン交換相互作用の性質について、ここで化合物(1)と(A)を使って説明する。



このような交互炭化水素共役系において、一方のカルベン中心から一つおきに*印をつけて行く。Ovchinnikovらの π 電子系のスピン多重度に関する原子価結合理論に従うと、スピン角運動量の量子数(S)は、次の式で表すことができる。

$$S = \frac{n^* - n}{2}$$

n^* ; *印のついた原子の数
 n ; *印のついていない原子の数

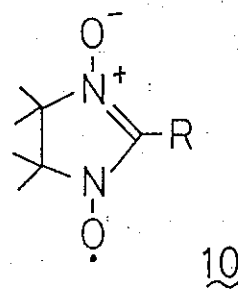
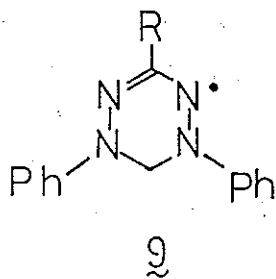
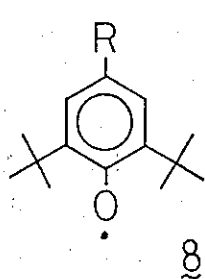
したがって、(1)では $S = (11 - 9)/2 = 1$ 、(A)では $S = (10 - 10)/2 = 0$ となり、これはカルベン中心での局在スピンを考え合わせると、(1)と(A)はそれぞれ基底状態五重項及び一重項となる。即ち、2個のカルベンは、(1)では強磁性的相互作用し、(A)では反強磁性的相互作用する。そこで、強磁性的に2個以上のスピンを平行に揃えるためには、 π 電子系の*印のついた位置にスピンを置いていけばよいという簡単で且つ重要な結果が得られた。またこの考えは、 π 電子系が相互作用できる距離にある限り分子間でも有効であった。

次にこの基本方針に従って2重結合で隔てられた2個のカルベン間の磁氣的相互作用を2つの系(化合物6及び7)について調べた。結果は、両者ともに期待した通りの相互作用を示した。化合物(6)の系は、現在行っている有機磁性ポリマーの研究へ導く基礎となった研究である。化合物(7)

の系では、反強磁性的相互作用が予測されるが、確かにそれがESRスペクトルで確認された。2個のカルベン間の直線距離は、18 Å離れており、この結果は、 π 電子のネットワークの中にp-性の不対電子を組み込むことによって、その磁氣的相互作用及びその性質を遠くまで伝播できることを示唆するものである。またこの系は、純粹な意味での有機強磁性体とは異なるが、金属の持つ不対電子と組み合わせた高スピン化合物の研究へと、新たな展開を見せている。

2) 現在の研究

近年、新素材に対する興味とあいまって、有機磁性材料の基礎および開発研究が注目され始めている。現在までに、いくつかのグループにより強磁性的性質を示す有機化合物の報告がなされている。我々はこれまで行ってきたカルベンを用いた有機高スピン化合物の研究を発展させ、厳密な分子設計に沿って、有機磁性材料の開発を進めている。即ちカルベンを用いた研究により、スピン多重度を増加するためには、 π 電子系の不対電子を前述した*印の位置を考えながら、 π 電子系のネットワークの中に配置していけばよいということである。現段階では巨視的に見たときの磁区間の相互作用等の問題は予測がつかないのでとりあえず無視して、まずは進めてみる。そこで必要になるのは、 π 電子性を持つ不対電子と π 電子系のネットワークということになる。現実的な磁性材料として考えた時に、カルベンはその温度に対する不安定性より不適當である。従って室温条件下で安定なフェノキシル(8)、ベルダジル(9)及びニトロソニトロキシルラジカル(10)などの有機ラジカルを選んだ。また π 電子系のネットワーク



としては、比較的その構造がよく研究されているポリアセチレン及びポリジアセチレンをまず手始めに選んだ。この安定ラジカルをアセチレンまたはジアセチレンポリマーの主鎖の中に組み込んだ有機磁性ポリマーの開発は現在進行中である。更に有機強磁性体を目指した研究の流れに、電荷移

動錯体を利用する事が提唱されている。安定な高スピン化合物を組み込んだ電子供与体または電子受容体を用いて電荷移動錯体をつくらせ、巨視的な強磁性を発現させる試みも、現在行っている。

<最後に>

前にも述べたように、カルベンは100 K以上の温度では不安定であるため、液体ヘリウム用クライオスタットをESRスペクトロメーターに装着し、ESRキャビティー中で光照射によりカルベンを発生させるという方法をとった。従って、直接カルベンを検出するためには、液体ヘリウムが不可欠であった。最近室温で安定なラジカルを用いるようになったためESRの低温での測定機会が少なくなっている。また、カルベンを用いた高スピン化合物の研究の後半の時期では、無配向のESRスペクトルにおいて、カルベンでさえも多重度が大きくなるに連れて、シグナルの微細構造の検出が困難になり、そのスペクトルから得られる情報が極端に少なくなっていた。そこで、ESRスペクトロメーターにかわる測定機器が必要になってきた。磁性の研究に置く新たな武器として、現在ファラデー型磁気天秤の立ち上げを急いでいる。この磁気天秤は、ある一定の磁場中に磁場勾配をかけ、それに対してサンプルがどの程度重量増加を示すかを測定する装置である。その増加量の大きさ、温度依存性、及び磁場強度依存性を調べることにより、サンプルのもつ磁性の性質を知る事ができる。ただこの装置も超電導マグネット(0~7 T)の冷却のため、また4.2 K以下から室温までの測定温度範囲が要求されるため、液体ヘリウムを使うことになる。従って、まだまだ液体ヘリウムとの付き合いは続きそうである。

NMRによる生体と金属の相互作用の観察

農学部農芸化学科 大久保 明, 戸田 昭三

(内線 5156)

現在NMR運営にとって低温センターは切っても切れない関係となっている。すなわち今NMRといえば超伝導マグネットは常識であり、これを維持するためには冷却用の液体ヘリウムならびに液体窒素は必須の冷媒となっている。農学部においても1988年の夏に超伝導のNMR装置が設置されることになった。当然我々と低温センターとのおつきあいがより緊密になったわけである。NMRのおもりをするのは、特に継続的に低温を維持するのはたいへんなことである。低温センターの皆様にもご迷惑をおかけすることが多くでてくる。それ故このような原稿の締切に追われなければならなくなってもくる。現在注目の常温超伝導の1日も早い実用化を切に望むものである。

生体における金属の機能的役割を生化学的に解明することが問題とされ始めたのは比較的歴史の浅いことである。1950年代半ばValleeraらによってカルボキシペプチターゼの活性発現にZnが必須であることが示され、金属の生化学的意義が明らかにされた。当研究室はこのハーバード大学医学部のVallee教授のもとで長い間仕事をされた不破敬一郎教授(前理学部化学科教授、現国立公害研究所所長)によって開かれた研究室であり、金属と生物のかかわりを追求することが研究の一つの柱となっている。こういった背景で行なったNMRを用いた金属と生体あるいは生体物質との相互作用に関する研究についてその一部を紹介したい。

金属と生体物質の相互作用をNMRで観測した研究は現在までにいくつがある。その代表的なものは金属酵素の活性中心に存在する金属とその近傍の3次元的配置をNMRの持つ緩和情報より決定し、酵素活性に対する金属原子の役割を解析する研究である。この方法はエレガントで、酵素などが実際に活性を発現する溶液中の立体構造を提出するという点で大いに意義があり、X線結晶解析の結果との相違が議論された。私たちもカルボキシペプチターゼについて本法を応用し活性中心金属と基質の間に水の関与を示唆する結果を得た。この手法に関しては多くのすぐれた情報があるのでここでは言及しない。今回述べる話は金属、特にカドミウムあるいは亜鉛が過剰に生育環境中に存在するときの生物のリンの代謝はどう変化する

るかという、結果の解釈がなかなか困難なきわめてドロくさい仕事である。観察の対象とする生物としてユーグレナを選び、その生育に及ぼすZnならびにCdの影響を調べた。Znは生物にとって重要な微量必須金属であり、Cdは現在まで必須性は証明されておらずその毒性のみが確認されている。ユーグレナ、*Euglena gracilis*、通称ミドリムシは葉緑体を有し、分類学上植物ならびに動物の両方に分類される特異な単細胞の真核生物である。当研究室において重金属のユーグレナの生育に対する影響が調べられ、その過程においてCdならびにZnに耐性を有する変異株が単離された。この耐性株は、野生株では大幅な生育の遅れが観測されるZnを500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ あるいはCdを100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 含む生育培地でもほぼ正常の生育が可能である。この2種類の菌株を用いて生育環境中にZnあるいはCdが存在するときと存在しないときの ^{31}P -NMRスペクトルを観測した。培養は通常の合成培地に所定量のZnとCdを塩化物として添加した。ユーグレナは培養するにつれ細胞分裂の盛んな対数増殖期、細胞の増殖と分解がつり合い、見かけ上の増殖が停止する定常期、分解が優位になる死滅期という発育段階をとる。そこでそれぞれの生育条件で培養したユーグレナの各生育ステージでのスペクトルを日を追って測定することによって生育におよぼす金属の影響を調べた。

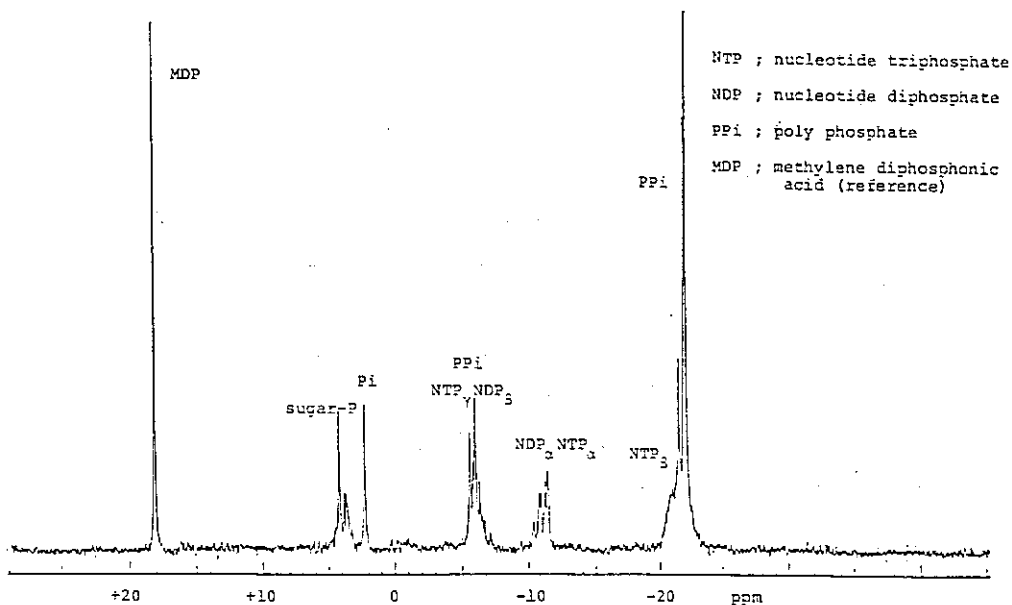


図1 ユーグレナの ^{31}P -NMRスペクトル（対数期後期）

なお今回のスペクトルはすべて過塩素酸（PCA）で抽出した酸可溶性のリン化合物のスペクトルである。測定は10 mm φの試料管を用い、観測周波数40 MHz、4℃で行なった。まず通常の培地で生育させた野生株の対数増殖期のスペクトルを図1に示す。ユーグレナの³¹P-NMRスペクトルで観測されるシグナルは、大きく分けて3つある。規準物質のMDPを除いて、スペクトル左側の低磁場側より、1. 糖リン酸ならびに無機のオルトリン酸（～5 ppm～0 ppm）、2. ADP（～5 ppmと～10 ppm）、ATP（～5 ppm、～10 ppmと～22 ppm）あるいはUDPG（～10 ppm）などのヌクレオチド類、3. ポリリン酸（～22 ppm、末端は～5 ppm）である。糖リン酸ならびにヌクレオチドのシグナルは生命活動を活発に行なっていることの反映として出現してくるシグナルである。これらのシグナルは細菌、酵母、カビ、植物、動物といった生物種によっても様々に変化し、同じ生物であっても生育の状態によってシグナルのパターンは変わってくる。また動物などでは臓器固有のシグナルパターンを示す。ポリリン酸についてはこれを蓄積する生物と蓄積しないものがある。その機能についてはリンの貯蔵体であるという説が有力であるが、詳細については不明な点が多い。

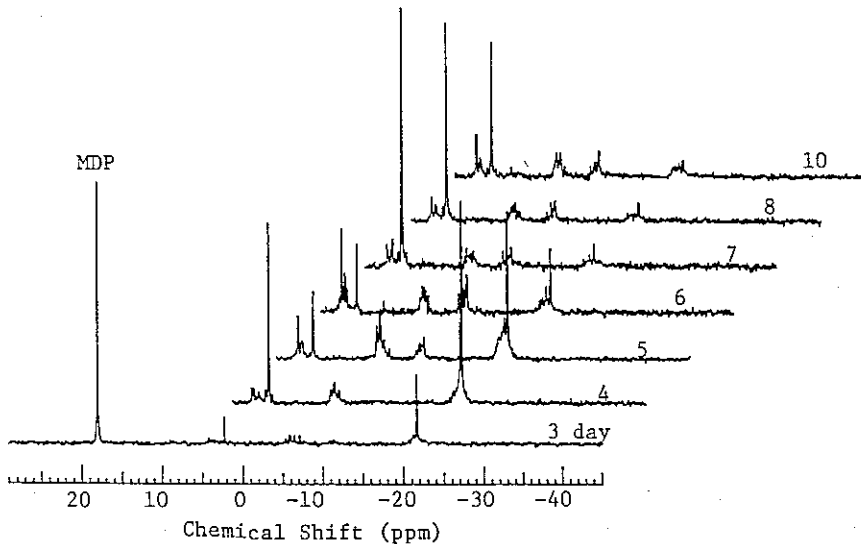


図2 正常な生育培地で培養したときの³¹P-NMRスペクトル

我々が観測した生物では、酵母、カビ、ユーグレナで菌体中に多量のポリリン酸の蓄積が確認された。次にユーグレナの生育の各時期の ^{31}P -NMRスペクトルを測定し、そのシグナルの変化を調べた。図2に重金属耐性の変異株を通常の培地で生育したときのスペクトルを示す。スペクトルの右に示した数字は生育日数である。培養開始6日目までは対数増殖期であり、それ以後は定常期となっている。対数増殖期の5、6日目のスペクトルのヌクレオチド類ならびに糖リン酸のシグナルが質量ともに増加し良く目立つようになる。これはユーグレナがこの時期活発な生命活動を行なっていることを物語っている。定常期にはいるとポリリン酸の量が減少し、菌体内に蓄積されたリンの消費が生じていることがわかる。なお野生株についてもほぼ同様なスペクトルが観察された。

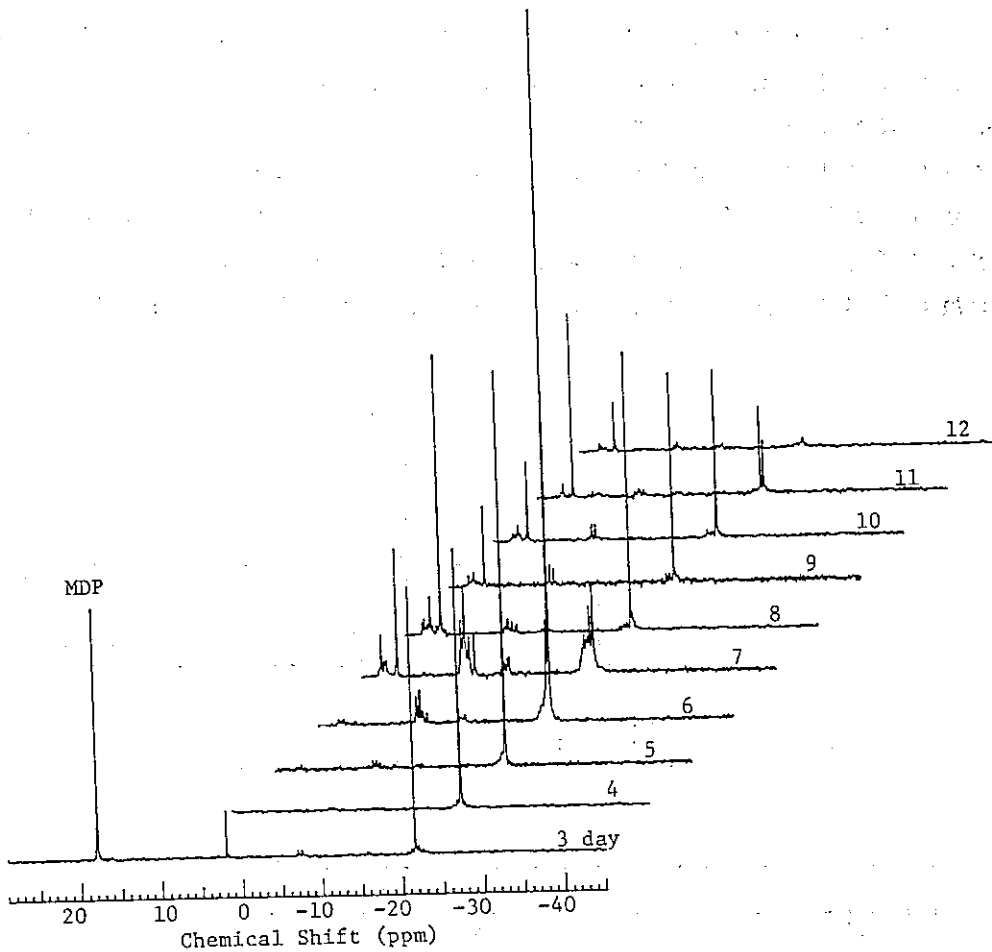


図3 Znを含有する生育培地で培養したときの ^{31}P -NMRスペクトル

この変異株を $500 \mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度で Zn を含有する生育培地で培養したときのスペクトルを図3に示す。 Zn 以外の培地組成は正常の培地と同様である。 Zn は生物にとって必須の元素であり、正常な生育培地には $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度で存在している。こういった必須の金属についてもその必須性は濃度に依存している。 $500 \mu\text{g}/\text{ml}$ の Zn を含む生育培地は野生株に対しては生育速度を大幅に遅らせるという毒性を示す。本変異株はこの生育条件下でも正常な生育条件とほぼ同様な生育曲線を示した。なお対数増殖期は7日目までで、それ以後は定常期となっている。 Zn 存在下でのスペクトルの顕著な変化は $\sim -22 \text{ ppm}$ 付近に出現するポリリン酸のシグナルにみられる。 Zn 存在下では正常な培地での培養に比べこのシグナルが大幅に増大する。ここではスペクトルを示さないが、野生株においても生育環境中の Zn 濃度が高くなるとポリリン酸のシグナルの強度が大きくなる。野生株と変異株の ^{31}P -NMRスペクトル上での相違はそのシグナルの増加量の差にあらわれる。変異株ではポリリン酸のシグナルの増加量は野生株に比べ際だって大きなものとなり、生育環境下に存在する Zn に対するこのシグナル変化のレスポンスもすばやいものとなっている。ポリリン酸はマイナスに荷電しており、その対イオンとして金属を保持する性質を有している。この多価陰イオンとしての性質によって、ポリリン酸は金属の貯蔵に関与しているのではないかと考えている。

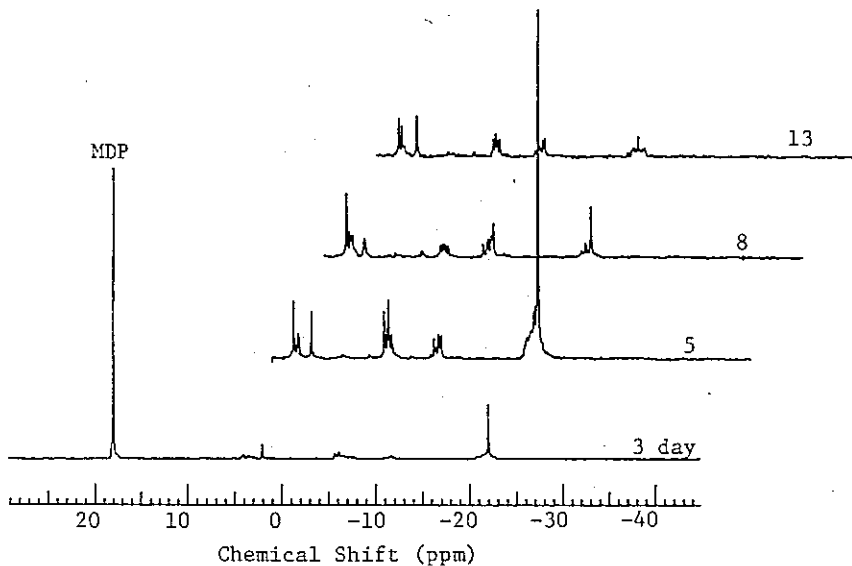


図4 Cd を含有する生育培地で培養したときの ^{31}P -NMRスペクトル

変異株のZn過剰下での耐性機構はこのポリリン酸の合成能の向上が主たるものと考えられる。つぎにCd存在下での重金属耐性変異株の ^{31}P -NMRスペクトルを図4に示す。Cdが生育環境に $200\ \mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度で存在すると野生株ではほとんど菌体の増殖はみられない。Cdの存在下では、変異株においてもポリリン酸の生成量はZn存在下の時に比べ際立った増加がみられず、むしろ正常な培地で生育したときに類似している。本変異株は本来Zn高濃度下で単離された株であり、Znに対する応答は鋭敏であるが、Cdに対しては積極的な対応がなされていないのかもしれない。重金属に対する生物の対応としてアミノ酸約60個よりなるメタロチオネインが良く知られている。メタロチオネインは哺乳類を始めカビに至るまでのきわめて広い生物種に存在が確認されている。その構造上の特徴は、構成アミノ酸の約30%がシステインよりなる点である。CdはSに配位しやすい金属であり、それゆえメタロチオネインはCdに対し強い親和性を持っている。このタンパク質はCdあるいはZnなどの重金属によって誘導合成され、それらの金属に対する強い親和力によってその毒性を軽減すると考えられているが、金属以外の様々のストレスによっても誘導され、その詳細な機能は不明な点が多い。植物においては $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{Gly}$ の一般式を有するファイトケラチンがCuあるいはCdによって誘導合成されることが知られている。ユーグレナについてもCdと特異的に結合能を有するタンパクあるいはペプチドの存在を示唆する報告もあるが、多くの研究者が確認するまでには至っておらず、現在のところ定説とはなっていない。今回 ^{31}P -NMRで観察されたポリリン酸の合成量による対応は、現在までに知られているタンパク質あるいはペプチドとは異なるかなり原始的と思われる経路であり、今後の展開が興味深いものである。

低温センターだより編集委員会

(1989 4 現在)

編集委員長

小林俊一センター長 理・物理 (4157)

編集委員

池畑 誠一郎 理・物理 (4161)

坪野 公夫 理・物理 (4142)

小杉 信博 理・化学 (4333)

内田 慎一 工・総合試 (7666)

前田 京剛 工・物工 (6848)

柴田 浩司 工・金属材料 (7147)

小宮山 進 養・基礎科 (93-453)

大野 公一 養・化学 (93-255)

湯本 昌 医・解剖 (3335)

西沢 直子 農・農芸化学 (5107)

大塚 洋一 低温セ (2860)

島田 宏 低温セ (2861)