

低温センターだより

第 23 号

1997年12月



東 京 大 学
低 温 セ ン タ ー

目 次

低温型超高真空走査トンネル顕微鏡による 表面の観察	理学系研究科物理専攻 長谷川修司, 長尾忠昭 1 Xiao Tong
2つの凍結技法による植物細胞の微細形態観察	農学生命科学研究科農学国際専攻 西 澤 直 子 7
低温マトリックス単離法の有機化学への応用	理学系研究科化学専攻 時 任 宣 博 13
東京大学物性研究所のヘリウム液化機	物性研究所 低温液化室 吉 田 辰 彦 24

低温型超高真空走査トンネル顕微鏡による表面の観察

理学系研究科物理専攻 長谷川 修司

長尾 忠昭

Xiao Tong

(内線4167)

1 はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM) で、試料の温度を変えながらその場 (in-situ) で観察したいという要求が強くなってきた。熱膨張・収縮によるドリフトのため、温度可変の状態では原子分解能を得るのは非常に難しいことは容易に想像がつくが、最近では、温度可変 STM の優れた市販品も出てきている。室温より高温側では、おもに表面原子配列の変化 (構造相転移や原子の吸着・脱離、結晶成長などの過程) を克明に観察するのに高温型 STM が用いられるのに対し、室温より低温側では、主に局所的な電子状態の変化 (超伝導転移や超伝導磁束格子、電子定在波、単電子トンネル現象など) の観測に低温型 STM が使われることが多い。もちろん、低温で著しい原子配列構造の変化が見られる表面もあり、その例を本稿で紹介する。

低温での STM 観察の魅力をまざまざとみせつけたのは、IBM の Eigler らによる電子定在波の観察であろう [1]。貴金属表面に局在する表面電子状態にある電子が、原子ステップや吸着異種原子によって散乱され、その散乱波と入射波が干渉して定在波を作る (局所状態密度が振動する) ことが美しい STM 像として描き出された。彼らの低温型 STM 装置は、試料およびスキナーが格納されている小さな真空槽全体を液体ヘリウム内に浸してしまう構造で、4.2 K の一定温度で非常に安定に動作する。しかし、この装置はかなり大がかりで液体ヘリウムの消費量も非常に多いらしく、その他のほとんどの低温型 STM 装置では別の構造をとっている。つまり、寒剤の容器に密着させて試料 (およびスキナー) を冷却するしくみである。物性研の小森研究室の低温型 STM もこの構造で、液体ヘリウム槽内を減圧して 2 K までの低温で STM 観測が可能となっている [2]。彼らはその装置を用いて、銀原子が 1 原子層程度吸着したゲルマニウム表面上で、局所的に超伝導状態になっていることを見い出しており [3]、バルク結晶では発現しない、表面相だけの物性をとらえたことになる。もう一つの低温型 STM 装置による画期的な観察例は、超伝導体を貫く量子化磁束格子の観察であり、ベル研の Hess らによって始められた [4]。彼らは、超伝導体表面で、磁束が貫いている領域と磁束が無い領域での電子状態の差異を画像化することによって磁束格子を描き出した。低温での STM 観察では、このように物性そのものを直接とらえることができ、原子配列構造の観察だけでなく、豊富な物性研究の種を供給してくれる。

本稿では、平成 6 年度の研究基盤重点設備費によって東京大学理学系研究科に設置された低温型超高真空 STM (LT-UHV-STM) システムの概要を紹介し、それを使った観察例もあわせて解説する。

2 低温型 STM 装置

図 1 は、この LT-UHV-STM システム ((株) ユニソク社製) の外観図である。低温

型STM装置が格納されている真空槽は、ゲートバルブを介してRHEED-MBE（反射高速電子回折装置付き分子線エピタキシー成長装置）真空槽に接続されており、さらに、試料や探針導入のための準備真空槽につながっている。トランスファーロードで探針と試料をこれらの真空槽内で自由に移送できる。準備真空槽内では、ターボ分子ポンプで排気して 10^{-8} Torr程度の真空度を保ちながら、試料と探針の予備的なガス出しを行う。その後、RHEED-MBE真空槽に移送して、RHEED観察を行いながら試料表面の完全なクリーニングと、所望の原子を蒸着したりしてwell-definedな表面構造をもつ試料を準備する。RHEED-MBE真空槽内は、スパッタイオンポンプおよびチタンサブレーションポンプで排気して背圧が 5×10^{-11} Torr程度に保たれている。試料表面を準備した後、LT-STM真空槽内に試料を移送する。この真空槽内も背圧 5×10^{-11} Torr程度に保たれている。すべての真空槽および真空ポンプはエアードンパー型除振台上に設置されており、STM観察時にはターボ分子ポンプを止め、その背圧排気のための油回転ポンプとの接続を切り離して、外部からの振動伝達を防いでいる。

図2に低温型STM装置の模式図を示す。寒剤容器からの熱伝導で冷却するタイプの構造で、試料ホルダー部で測定した最低到達温度は6Kであり、この温度で原子分解能が得られている。探針の粗動は、ステッピングモータと回転導入機によってねじ込み式で行われ、探針を試料表面にトンネル領域まで接近させた後は、回転導入機との接続を切り離して、外部からの振動の伝達および熱の流入を防いでいる。ピエゾスキャナーは試料とともに二重の熱輻射シールド内におさめられており、試料近傍をなるべく均一に冷却してドリ

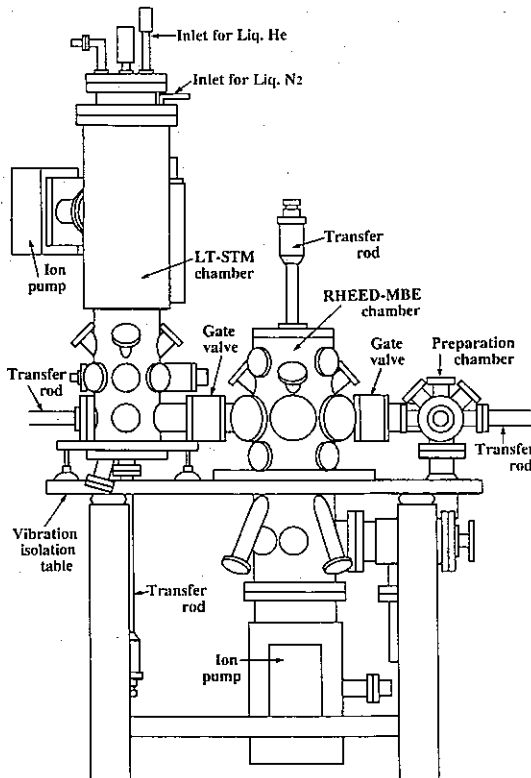


図1. 低温型超高真空STM-RHEED-MBE システムの外観図。

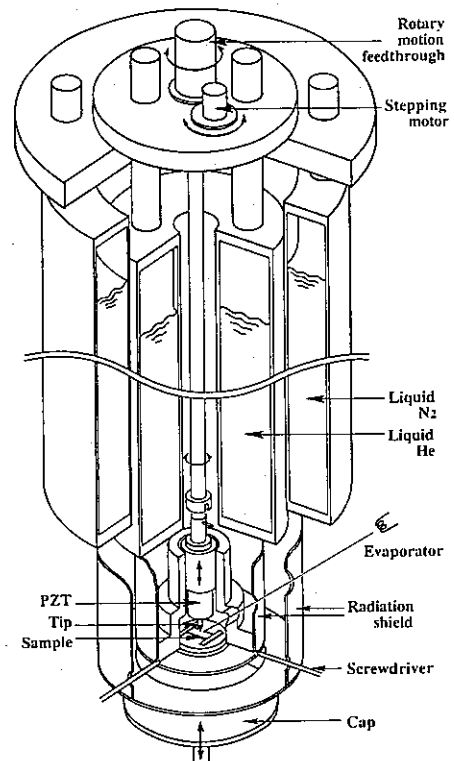


図2. 低温型超高真空STM装置の模式図。

フトを抑えるように設計されている。トランスファーロッドによる試料および探針の交換のために、熱輻射シールドの底面に開口部があるが、STM観察時にはその穴にキャップをして熱輻射シールドを完全に遮断する。また、45°上方から試料表面の観察領域を望む角度に四つの小穴があげられており、これらの小穴を通して探針・試料間の間隙を目視したり、試料表面上に原子を蒸着したりする。しかし、これらの小穴も必要が無いときにはシャッターで塞ぐことができる。熱輻射シールドに開口部があると、熱輻射の影響を受けて試料近傍の温度が不均一に上昇してしまうだけでなく、残留ガスが試料近傍に侵入し、観察表面を汚染する原因となる。室温に比べて低温の表面に残留ガスが付着する確率はずっと高いので、この影響は大きい。観察視野を拡大するための試料の粗動は、外部からドライバーを差し込んで、試料ステージ全体を前後左右に移動させ、その後、ステージからドライバーを切り離す。液体窒素の沸騰による振動を抑えるため、STM観察時には、液体窒素槽内を減圧して窒素を固化させる（固化させなくとも、Si(111)-7×7構造の原子像は観察できるが）。観察ステージ上で試料に通電することができ、通電加熱中の観察も可能である。実際、寒剤を充填せずに試料温度を約500℃に保った状態でも原子分解能が得られるので、高温型STMとしても使用可能である。

3 観察例

この装置を使って、シリコン(111)表面上の「2次元原子ガス」とその「凍結」現象を観察した例を紹介する。Si(111)表面上には、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Agと呼ばれる表面超構造ができることが知られている。その原子配列構造は約30年の論争の末、日本人によって解

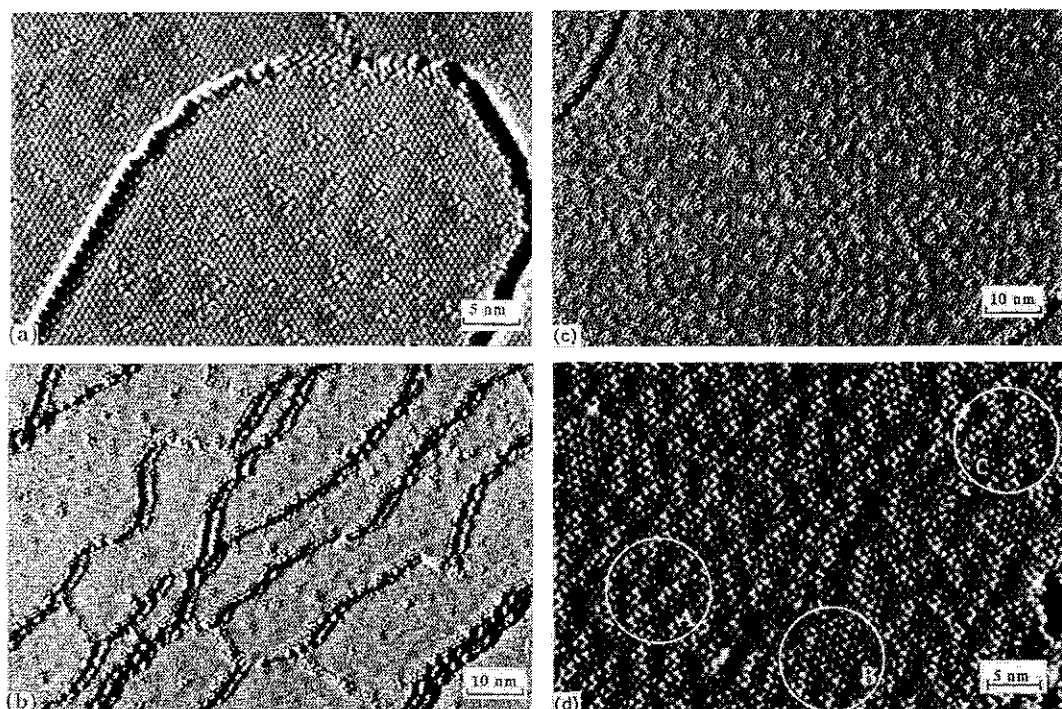


図3. 70Kに保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上にAgを蒸着した時の占有状態STM像（探針バイアス電圧1.0V、トンネル電流0.5nA）。Ag蒸着量がそれぞれ、(a)0.015, (b)0.05, (c)0.1, (d)0.12原子層。

明された[5,6]ことはたいへんな誇りである。本稿ではその作成方法や原子配列構造、表面電子状態の詳細は述べないが、原子尺度で平坦で、ダングリングボンド（不對結合）が全く無く、そのため表面エネルギーが低い非常に安定な表面である、とだけ言っておこう。これから紹介する観察例は、このSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を基板表面として使ったもので、ダングリングボンドが林立するSi(111)-7 \times 7 清浄表面上では見られない特異な現象である。

室温に保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ag 原子を蒸着すると、その蒸着量が非常に少ないとき（0.03 原子層程度以下）には、吸着した Ag 原子は一個一個ばらばらになって表面上を動き回っている。これを「2次元原子ガス相」という。下地表面の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造が、吸着原子にとって非常になめらかなので、非常に高い移動度で動き回るのである。だから、この動き回っている原子はSTMでは見えない。（その見えない2次元ガス相の存在は、表面電気伝導度の変化から確認されたが、その詳細は文献[7]参照。）しかし、Agの蒸着量がある臨界量を超えると、そのガス状の吸着原子が凝集して、いわゆる「核形成」をおこし、それがAgの微結晶に成長する。ちょうど、空気中の水分が飽和濃度に達すると水滴になるのと同じである。この微結晶は非常にまばらに形成され（微結晶どうしの間隔がミクロン程度）、表面の大部分の領域は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造のままでは何の変化もない。

基板表面を低温に冷やすと、これらの一連の現象はどうなるのだろうか？蒸着されたAg原子の表面拡散の動きがにぶくなることは容易に予想がつく。そこで低温型STMで観察した。

図3(a)は、70Kに保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上に微量のAgを蒸着した時のSTM像である。図2の液体ヘリウム槽を液体窒素で満たし、さらにその内部を減圧してこの観察温度を得た。表面が三角格子状に見えるが、これが $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面超構造である。また、円弧状に見えるのは、表面上の原子ステップおよびドメイン境界である。三角格子上にランダムに輝点がちりばめられているが、これが蒸着されたAg原子である。テラス中央付近の吸着Ag原子の数密度を数えると、平均蒸着量はおよそ0.015 原子層程度である。つまり、室温の基板上では、上述の2次元ガス相になって動き回っている吸着原子が、70Kでは「凍結」されてSTMで観察できるのである。実は、後述のように、まったく動いていないわけではなく、STM観察の時間スケール程度で固定されているように見えるだけである。

さらにAg蒸着量を増やして0.05 原子層程度にすると、図3(b)のように変化した。テラス上にばらばらに吸着していたAg原子が寄り集まってクラスターを作り始めたのである。また、表面原子ステップに沿って吸着原子が優先的に寄り集まっていることもわかる。つまり、上述のように、Ag原子は多少動いているのである。図3(c)は蒸着をさらに続けて、0.1 原子層程度の吸着量に達した時点での像であり、クラスターの密度が増えている。0.12 原子層程度に蒸着量が達すると、図3(d)のように、クラスターどうしがつながり始める。よくみると、領域Bで示されたところのように、規則的な模様ができてきている。さらに蒸着を続けて、0.15 原子層程度の蒸着に達すると、図4(a)のように、規則性がはっきりしてくる。0.20 原子層程度の蒸着で、図4(b)のように、あたらしい周期の規則模様で表面全体が覆われる。この表面を拡大してみると、図5(a)のような像が得られ、菱形で示したユニットが規則的に並んでいる。この菱形の大きさから、

$\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造が形成されていることがわかる。このようなSTM像を解析した結果、図5 (b) に示すような原子配列モデルを得た [8]。

さらにAgを蒸着していくと、図6 (a) に示すように、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面上に微結晶が現われる。それらは蒸着量とともに増えてついには図6 (b) のように表面を覆い尽くす。室温で形成された微結晶は、図6 (b) のように密に並ぶわけではなく、非常にまばら

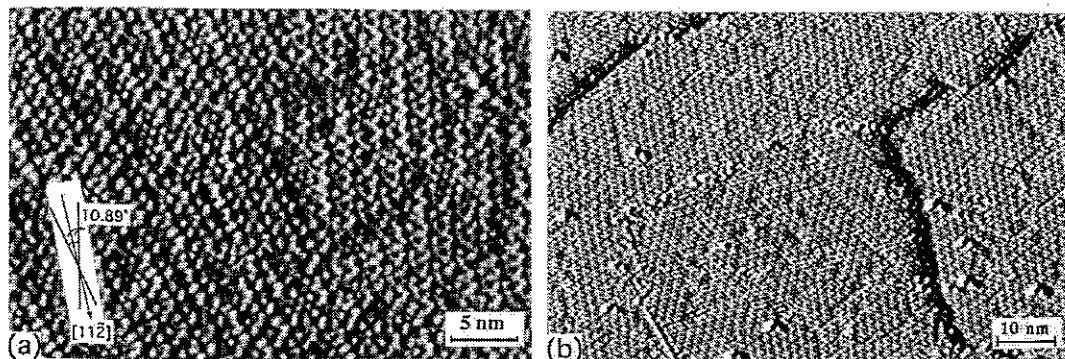


図4. (a) 空状態STM像 (探針バイアス電圧 -1.0 V、トンネル電流 0.4 nA)。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造が形成されつつある。(b) 表面全体が $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造で覆われた。

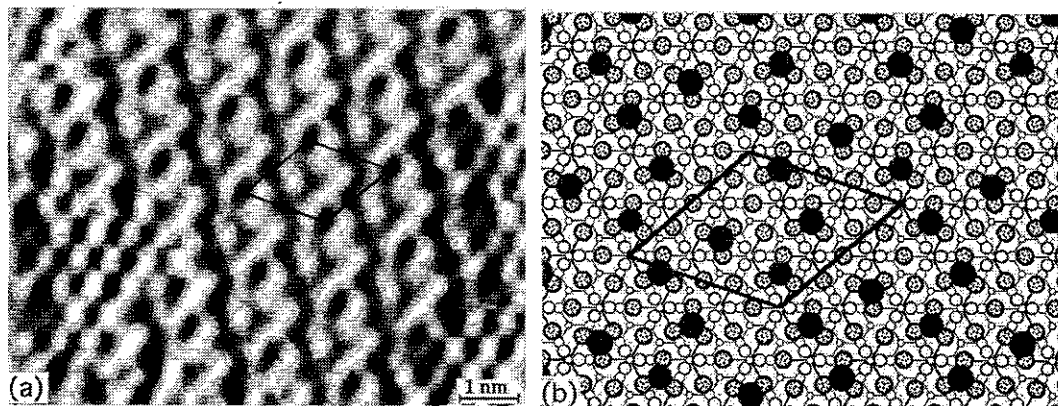


図5. (a) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造の空状態STM像 (探針バイアス電圧 -1.6 V、トンネル電流 0.5 nA)。(b) その原子配列モデル。

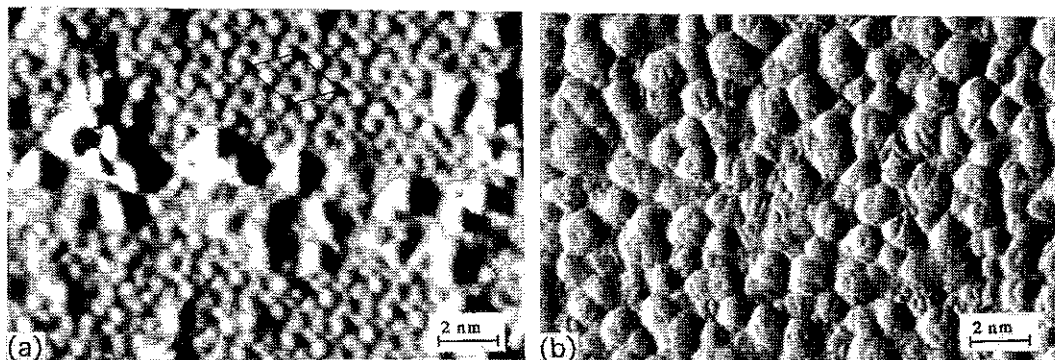


図6. (a) 占有状態STM像 (探針バイアス電圧 1.5 V、トンネル電流 0.53 nA)。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造(表面上に3次元的なAg微結晶が形成された)。(b) 表面全体がAg微結晶に覆われた。

らに形成されていたわけだが、この違いは原子の表面拡散長の差を反映している。

このように、室温と70 Kでは、現象がかなり違う。特におもしろいのが、室温で2次元ガス相を作っていた吸着原子が「凍結」された結果、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造という「2次元固体」に凝集したことである。低温でこのような表面構造の相転移が起こるのはめずらしく、これは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面がなめらかで、吸着原子にとって表面上を拡散するときの活性化エネルギーが適度に小さいことに起因する。また、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造では下地原子と結合の組み替えが起こっていないことが予想され、図5 (b) に示すような単純吸着構造モデルが妥当と考えられる。また、試料を70 Kから温めていくと、「融点」で $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造が融解するはずだが、その現象はまだ観察できていない (RHEED では、250 K以上に昇温すると、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造が消失することが観察されている)。温度を連続的に変化させながらSTM観察で変化を追い続けることは、私たちの装置ではまだ実現できていない。

4 おわりに

上述の構造相転移は、実は表面電気伝導度の劇的な変化を引き起こすことがわかっている [9]。よって、表面電子状態も著しく変化しているはずで、それは、低温での光電子分光法や走査トンネルスペクトロスコピー (STS) で確かめられるはずで、現在その準備を進めている。表面上の1原子層前後の領域での原子配列構造と物性の研究にLT-UHV-STMは欠かせない武器である。

参考文献

- [1] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **363** (1993) 524.
- [2] 小森文夫、服部賢、*表面科学* **18** (1997) 116, 185.
- [3] H. Hattori, et al., *Surf. Sci.* **357/358** (1996) 361.
- [4] H. F. Hess, et al., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 214.
- [5] T. Takahashi and S. Nakatani, *Surf. Sci.* **283** (1993) 17;
T. Takahashi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L753;
Surf. Sci. **242** (1991) 54.
- [6] M. Katayama, et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2762.
- [7] Y. Nakajima, G. Uchida, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev.* **B54** (1996) 14134; Y. Nakajima et al., *Phys. Rev.* **B56** (1997) (15 Sept).
- [8] X. Tong, Y. Sugiura, T. Nagao, T. Takami, S. Takeda, S. Ino, and S. Hasegawa, *Surf. Sci.* (1997) submitted.
- [9] X. Tong, S. Hasegawa, and S. Ino, *Phys. Rev.* **B55** (1997) 1310.

2つの凍結技法による植物細胞の微細形態観察

農学生命科学研究科農学国際専攻 西澤直子

annaoko@hongo.ecc.u-tokyo.ac.jp

通常、電子顕微鏡で生物の組織や細胞を観察するためにはこれを固定して樹脂に包埋しミクロトームで超薄切片にするプロセスが必要である。固定には、従来グルタルアルデヒドやホルムアルデヒド、オスミウム酸などの化学薬品による化学固定法が用いられてきた。しかしこの化学固定法では試薬が組織に浸透し細胞が固定されるまでに少なくとも数分の時間を要する。つまり、その間に変化が完了してしまうような非常に速い細胞内の動きを捉えることができない。さらに固定されるまでの間の細胞内の動きの平均値としての像しか得られないので、細胞内の動的変化のシャープな一点の細胞像を捉えることは不可能である。この点を克服しようとして急速凍結法が開発された。液体ヘリウム急速凍結法では、4 Kの極低温の液体ヘリウムで冷却した純銅の鏡面に生きた組織をそのまま圧着することによって、細胞を瞬間的に凍結し固定することができる。凍結固定した試料を電子顕微鏡下で観察するためには、細胞の構造が氷の結晶で破壊されないように水がアモルファスに凍っていないなければならない。そのために必要な冷却スピードは1秒間に1万度といわれる。液体ヘリウム急速凍結法での試料の冷却スピードは、1秒間に 3×10^6 Kに達すると考えられ、0.1ミリ秒以内に細胞の動きを止めてしまう。いいかえれば、この方法を用いることにより、細胞内のダイナミックな変化を0.1ミリ秒で切り取って観察することが可能になる。一般的に液体ヘリウム急速凍結法の利点としてあげられるのは、つぎの3点である。

1. 空間分解能に優れること。
2. 時間分解能に優れること。
3. 可溶性物質の保存に優れること。

優れた空間分解能と優れた時間分解能とは表裏一体の関係にあり、限りなく生きたままに近い、高解像度の細胞の瞬間像が得られることを意味する。細胞内の可溶性物質もそのままの場所によく保存され、かつ外部からの化学物質の導入もないため元素分析にも適している。さらに酵素活性や抗原性が極めてよく保存されるので、酵素細胞化学や免疫細胞化学に用い

るのにたいへん有効である。液体ヘリウム急速凍結法以外にも、一般に急速凍結法と称されるものがいくつかあるが、高解像力という点ではこの液体ヘリウム急速凍結法が最も優れている。我々が低温センターに設置しているエイコーエンジニアリング製の凍結装置の概略を図1に示す。なお、試料挿入部分を自動化して常に一定の条件で試料を圧着できるようにした新しい液体ヘリウム急速凍結装置を現在日立基礎研究所と共同で開発中である。この方法の唯一ともいえる欠点は、以上述べたような細胞像が得られる良好な凍結部位が圧着面から深さ20ないし30 μm 以内に限られることである。水の熱伝導率が低いためにそれ以上の深さでは十分な冷却スピードを保つことができず、氷晶による細胞構造の破壊が徐々に観察されるようになる。良好な凍結部位が狭いという点を改良しようとして登場したのが高圧凍結法 (High pressure freezing) である。

この方法の原理は高圧下では水の融点が低下し、氷晶形成が大気圧下よりもおこりにくいことに基づいている。2100バールの高圧下において水の融点は22 K低下し、均一な氷結晶の核形成は233 Kから183 Kまで低下する。2100バールの高圧下では、水は大気圧下に較べて1500倍以上の粘性があり、これがもとで核形成と結晶成長速度を著しく低下させるといわれている。そのため良好な凍結に必要な試料冷却スピードが1秒間に1万度から200度にまで下がるので、液体窒素による冷却でも良好な凍結部位が20から500 μm 以上に増加するといわれている。液体ヘリウム急速凍結法とは違い試料の冷却スピードが速いわけではないので、液体ヘリウム急速凍結法によって得られるような時間分解能は期待できない。しかし、多少像質が劣っても広い範囲でそれなりの凍結像が得られるので、免疫細胞化学や元素分析のために用いるのには有利であると思われる。良好な凍結が難しいとされる植物の組織でも深さ約500 μm の広い範囲で氷晶のない凍結像が得られるという。現在低温センターに設置されているのは Bal-Tec 社の High Pressure Freezing Machine (HPM-010) でその概略を図2に示す。試料は2個のサンプルキャリアーの間にサンドイッチ状に挟みこみ、サンプルホルダーで高圧チャンバー内にセットする。油圧ポンプにより2100バールに加圧された高圧液体窒素がサンドイッチの表面にショットされ、試料は加圧下で凍結される。凍結後直ちに取出して液体窒素内に保存する。凍結後の試料はその後様々な処理をほどこし、電子顕微鏡下で観察する。私達の場合は凍結後オスミウム酸アセトン

溶液により置換固定して樹脂に包埋している。図3、4にこの方法により得られた細胞像を示した。分泌の盛んな細胞内のダイナミックな過程が見て取れる。

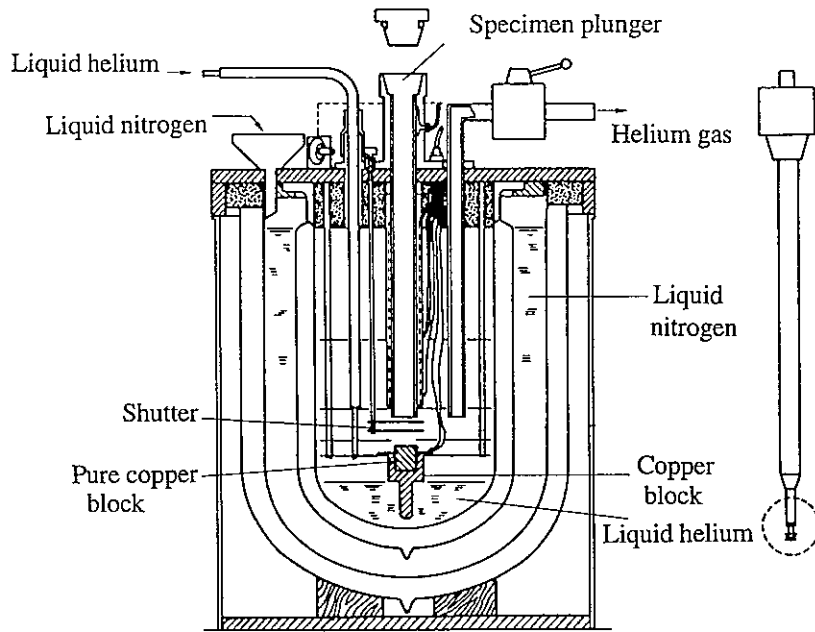
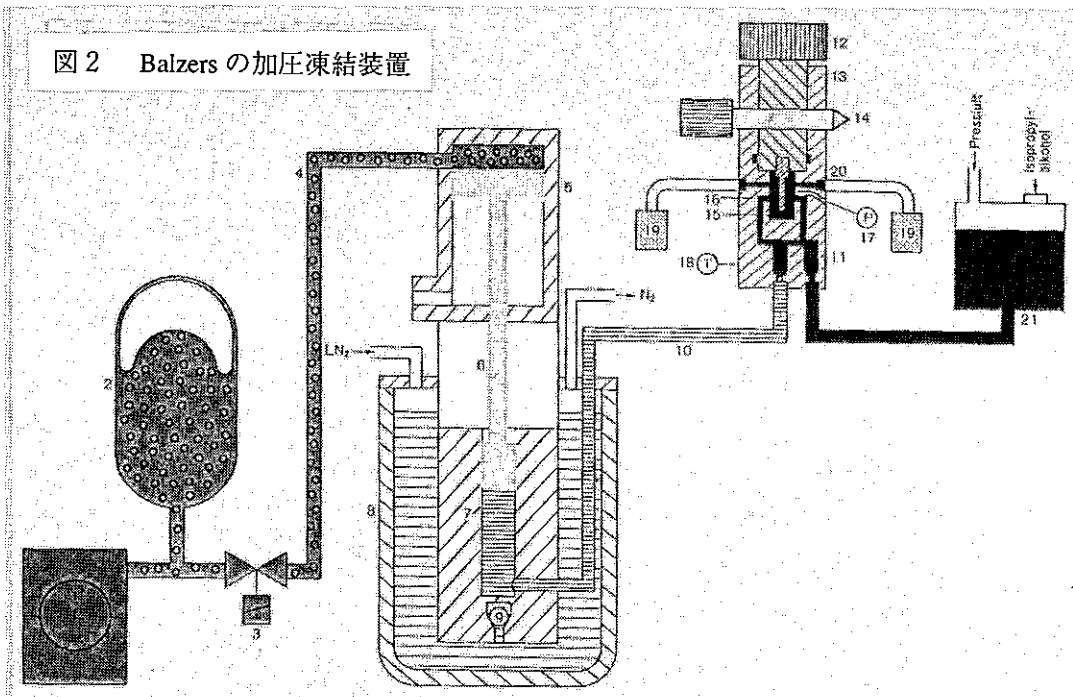


図1
エイコーエンジニアリング製の液体ヘリウム急速凍結装置

図2 Balzersの加圧凍結装置



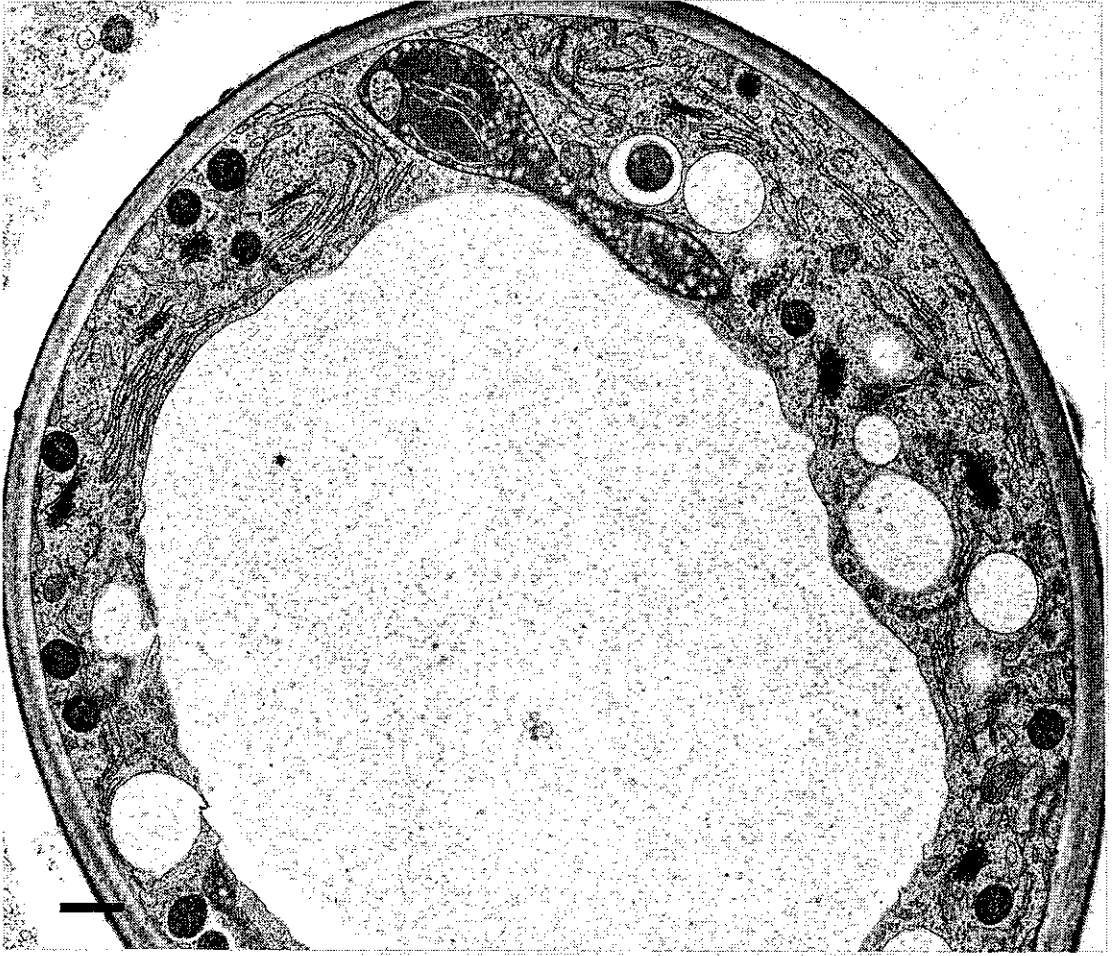


図3 液体ヘリウム急速凍結法によって得られた開花直後の *Brassica campestris* の乳頭細胞像。細胞壁は厚く表面はクチクラ層で覆われている。大きな液胞がみられる。細胞質には粗面小胞体、滑面小胞体や、小胞体やゴルジ体由来の輸送小胞がみられる。厚い細胞壁とクチクラ層、大きな液胞の存在にも関わらず圧着面より約 $20\ \mu\text{m}$ の深さまで良好な凍結が得られている。スケール $1\ \mu\text{m}$ 。



図4 同じく乳頭細胞の拡大像。細胞壁の周辺部には微小管がみられ、ミトコンドリアは球形に近い形をしている。小胞体が複雑に入り組んで発達しているのが観察される。ゴルジ体の様々な断面がみえる。ゴルジ体は数が多く、ひとつあたりのシステルネの数も増えている。小胞輸送に関与していると思われる様々な小胞が存在する。スケール $1\mu\text{m}$ 。

低温マトリックス単離法の有機化学への応用

理学系研究科化学専攻 時 任 宣 博

(内線4341)

e-mail:tokitoh@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】

分子を不活性な媒質中に希釈して低温で凍結する方法は、低温マトリックス単離法と呼ばれ、物理化学における各種分光法を用いた分子構造の研究手段の一つとして発展してきた。中でも、希ガスあるいは窒素ガスなどを媒質とし極低温（4～20 K）で凍結する方法は、1950年代の初め頃から赤外分光法、電子スピン共鳴法、メスバウアー分光法、ラマン分光法、ESR分光法などの様々な研究分野で利用されるようになり、近年のFT-IRやFT-ラマン分光計の発達と共に、非常に希薄な試料の微弱なスペクトル変化も測定可能となったため、その応用範囲は益々広がりつつある研究手法である。また、後に述べる低温ガラスマトリックス単離法も同様の原理を利用した研究手法であり、その手軽さも手伝って化合物の構造解析において物理化学のみならず有機化学の分野でも有用な研究手法の一つとなっている。本稿では、低温実験に携わる研究者の方々には「釈迦に説法」の感が否めなくもないが、まず低温マトリックス単離法の特徴および実際の実験装置を簡単に説明した後、筆者の所属する有機化学の研究分野からみた低温マトリックス単離法の最近の応用について述べたいと思う。

【マトリックス単離法の特徴】

マトリックス単離法の第一の特徴は、極低温で分子を凍結するため観測されるスペクトルが非常に単純化されることである。通常の気体分子はボルツマン分布に従ってある程度回転量子数の大きなエネルギー準位に分布するために、その振動スペクトルは複雑な回転構造を示し解析が困難である。しかし、マトリックス中ではほとんどの分子は回転運動が抑制されているので、スペクトルは一つの振動モードに対してバンド幅の狭いシャープなピークを与える。そのため接近したバンドの分離が容易になり、複雑なスペクトルの解析、複数の分子種を含む試料の解析、複数の配座異性体を含む系の解析などに有効である。

そのような研究の典型的な例として、エチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) の回転異性体の構造解析の研究がある¹⁾。エチレンジアミンにはC-C単結合軸回りに関してゴーシュ型とトランス型の2種類の安定な回転異性体があり、電子線回折ならびにマイクロ波分光により気相では分子内水素結合したゴーシュ型であることが、またX線回折により結晶中ではトランス型をとると報告されているが、気体の赤外スペクトルはバンドの重なりのため解析が困難であるし、液体や固体のスペクトルでは分子間水素結合の影響が大きくエチレンジアミン固有の振動スペクトルを特定することはできない。しかし低温マトリッ

クス法を用いることでこの問題が容易に解決された。アルゴンマトリックス中でのエチレンジアミンの赤外吸収スペクトルは気体試料のそれと比べて格段に単純化される。しかも、マトリックス単離赤外吸収スペクトルのバンド幅は 0.5 cm^{-1} 以下であり、気相のスペクトルでは $730\sim 830\text{ cm}^{-1}$ にブロードな強い一山の吸収としてしか観測されなかったアミノ縦揺れ振動のバンドが、マトリックス中では3本の非常にシャープなアミノ縦揺れ振動のバンド ($769, 788, 807\text{ cm}^{-1}$) として観測された。さらに、このマトリックス中の試料に赤外光を照射することにより、エチレンジアミンの赤外光誘起配座異性化を検討した結果、ゴーシュ型からトランス型への変換が起きることが判った。すなわち、マトリックス中のエチレンジアミンに赤外光を2時間照射した後に測定したスペクトルから照射前のスペクトルを差し引いた差スペクトルを検討することにより、下向きのピークは異性化によって強度の減少するゴーシュ型のバンドであり、上向きのピークは増加するトランス型のバンドであることが解明された。こうして低温マトリックス単離法を用いることで、気体、液体、あるいは固体試料のスペクトル測定からは帰属困難であったトランス型のエチレンジアミンの固有の振動スペクトルを初めて測定することができたわけである。ここで得られたトランス型の振動数は分子軌道法を用いた理論計算によりもとめられた振動数²⁾と非常に良い一致を示すことから、この測定結果の信頼度の高さが示された。

マトリックス単離法のもう一つの特徴は、試料が希ガスや窒素（マトリックスガス）あるいはガラス状に固化した反応不活性な有機溶媒などで囲まれていることである。マトリックスガスは化学的に安定であり、試料あるいはマトリックス中での反応で生じる化学種に対しての相互作用はかなり小さい。従って、マトリックス中の分子は分子間相互作用の影響を強く受ける液体や固体の状態よりもフリーな気体状態に近い一つの分子の特性を観測することができる。これは、実測値と理論計算で求めた結果との比較において非常に重要な点である。また、マトリックス中の試料は極低温でしかも化学的に安定な媒体に囲まれているので、通常では測定できないような不安定な化学種、寿命の短い反応中間体などのスペクトルの測定が可能となる。この特徴は、物理化学的な測定のみならず有機化学や物性化学の分野でも広く利用されるようになり、これまでにカルベン ($R_2C:$)、シリレン ($R_2Si:$)、ゲルミレン ($R_2Ge:$) などの14族元素二価化学種やナイトレン ($R-N:$) などの原子価欠損型の化学種、または種々の新規な構造を有するラジカル種の性質の解明など数多くの研究成果が報告されている。このうちマトリックス単離法を用いたカルベンやナイトレンの研究は、高スピン多重度を有する化学種の研究においては必要不可欠の手段となり、最近の有機強磁性体の化学の発展に大きく貢献していることは、読者諸氏もよくご存知のことと思う。

【マトリックス単離法に用いられる装置】

以上述べたように、低温マトリックス単離法は物理化学、有機化学を問わず様々な分野

で活用される研究手法になったわけであるが、それと組み合わせて用いる分光学的測定手法の最近の進歩に加え、その実験装置自体の完成度が増し、先駆者たちのオリジナルな実験装置に種々の改良が加えられ普及型の装置が比較的安価に(?)しかも容易に利用できるようになるにつれて、本研究手法は、特に専門的にマトリックス単離法を研究している研究者だけでなく一般の研究者にとっても非常に身近な研究手法となった³⁾。

まずはじめに図1に、マトリックスガスを媒質とする極低温マトリックス単離法に用いられる実験装置の概略図を示す。現在では、試料とマトリックスガスを吹きつけ凍結するサンプル室を含むコールドヘッド部とホストガスならびに試料導入部を組み合わせた装置および減圧真空系(通常は 10^{-5} ~ 10^{-6} mmHg)とが一体化された低温マトリックス実験装置一式(Air Products社製"Displex" cryogenic refrigeration system、国内では日本オートマチック・コントロール社製あるいはイワタニクライオテクノ社製の装置など)が市販品として販売されている。冷却装置としては液体ヘリウムを使うものよりは、図1に示したようなジュール・トムソン効果を利用した閉サイクルのヘリウム循環式冷凍機を用いるもののほうが一般的となっている。この場合、ヘリウムの補給は年数回で済み、装置起動後数時間のうちに容易に13 K程度までの冷却が可能であり、しかもヘリウムの圧力差を変えるだけでマトリックスの温度を調節することもできるので非常に便利である。

試料を凍結する基板としては、赤外吸収スペクトル測定用の場合はヨウ化セシウム板を、また紫外可視吸収スペクトル測定用の場合はサファイア板を使用することが多い。また、真空試料室の窓板としては、通常赤外吸収スペクトル測定用の場合は臭化カリウム板を、また紫外可視吸収スペクトル測定用の場合は石英板を使用する。

次に、マトリックスサンプルの調製法であるが、サンプリングの方法には二通りがある。一つは気体試料の場合で、予め測定したい気体試料を用いるマトリックスホストガスと混合して試料球に詰めておき、ニードルバルブによって流量を調節しつつノズルから試料基板上に吹き付ける方法である。マトリックスガスとしては、窒素より分子間相互作用が少なく他の希ガスよりは安価な高純度アルゴン(99.999% Ar)が通常用いられる。アルゴンガスマトリックスの場合は、約40 Kまでマトリックス状態を保つことができる。試料(S)とマトリックスガス(M)との混合比(M/S)は500から1000程度で行うのが普通であるが、分子間相互作用の強い試料ほど混合比は大きくする必要がある。

もう一つのサンプリングの方法は、試料とマトリックスガスを別々に吹き付ける方法で、常温で蒸気圧のない固体試料の場合に用いられる。最近、マトリックス中に適当な反応前駆体を凍結し、光照射などにより活性種を発生させマトリックス単離法でそのスペクトル的な性質を研究する例が数多く報告されるようになったが、多くの場合これらの研究において前駆体は固体試料である。そのような場合、サンプリングにおいては、固体試料を真空系に接続した加熱炉(透視型ガラス製電気炉が多い)に入れ、加熱によって昇華(気化)した分子を試料球から吹き出したマトリックスガスと真空室内で混合した後に、極低温に

保たれた基板の上に吹き付けるものである。このような実験では、マトリックスガスと試料との混合比が正確に把握できない欠点もある。一回の実験に必要な試料の量は、固体の場合は約 10 mg、気体試料の場合には約 10 ml（常圧）もあれば十分である。

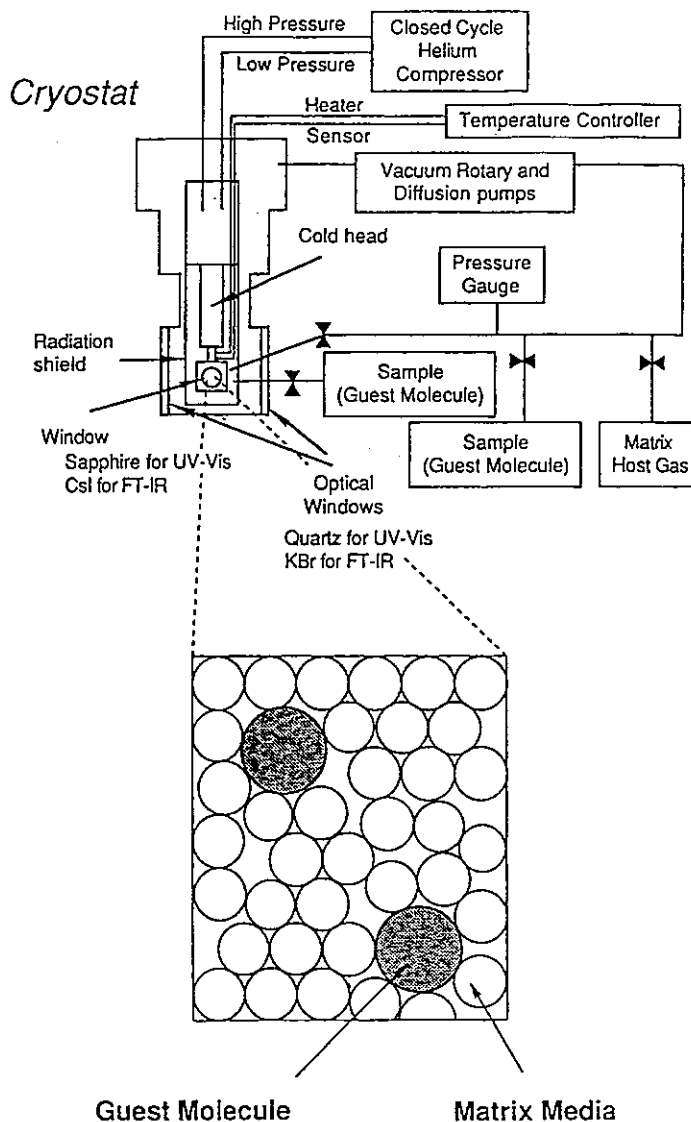


図 1. 極低温希ガスマトリックス実験装置の概略

次に、より簡易型の低温マトリックス単離法である液体媒質を用いるグラスマトリックス（より正確に言えばグラス状剛性溶媒マトリックス）法の装置について説明する。石英製のセル中で、前駆体となる化合物をグラス相（ガラス相）を有する溶媒または混合溶媒に溶解する。freeze-and-thaw cycleで系を脱気した後、液体窒素などの冷却浴を用いてグラス状剛性溶媒マトリックスを作成する。一般にこのマトリックス単離法は、安定な前駆体をマトリックス中に凍結しそこに紫外線などの光照射を行い、目的の活性化学種を発生させ各種分光学的な手法を用いてスペクトルの測定を行うものである。表1に低温でグラス相を形成する溶媒および混合溶媒を示す⁴⁾。

表1 グラス相を有する溶媒および混合溶媒

マトリックス溶媒	混合比	η/η_{3MP}^*
n-ペンタン	—	—
3-メチルペンタン	—	1
メチルシクロヘキサン	—	$\sim 4 \times 10^4$
3-メチルペンタン/イソペンタン	9 : 1	0.25
	4 : 1	6×10^{-2}
	1 : 3	1.6×10^{-5}
2-メチルテトラヒドロフラン	—	6.9×10^{-5}
エタノール/メタノール	1 : 1	1.7×10^{11}
エタノール/イソペンタン/エーテル (EPA)	2 : 5 : 5	5.5×10^{-2}

*3-メチルペンタンを基準とした相対粘度

剛性溶媒内の中間体（活性化学種）は、低温のためそれ自体の反応性が低下していることに加え、媒質の粘度が著しく高いことから、拡散を伴う二量化（あるいは多量化）や重合反応がほぼ完全に抑制され長寿命で存在できるので、各種の分光学的測定が可能となるわけである。国内でも各々の分光法の目的に応じて設計されたセルやジュワーが市販されている（英光社、幕張理化など）。一例として、図2に英国Oxford社製のLaboratory Cryostats System (DN1704)の概略図を示す。本装置は、減圧真空系に接続して用いる断熱真空冷却システムと光照射ならびに光学測定用の窓を4方向に備えたサンプル室からなるマトリックス実験装置で、システム内に内蔵されている温度センサーと外部の温度コントローラーを接続しマトリックス温度を2 K刻みで調節することが可能である。本装置の内部に低温吸収スペクトル測定用セルを用いて試料のグラスマトリックスを調製する。寒剤としては液体窒素を用いマトリックス温度は77 K以上の温度に自由に設定が可能である。光学測定部の窓の素材は、光照射様の窓とスペクトル測定用の窓との使い分けも容

易で、赤外、紫外可視いずれの吸収スペクトルの測定も手軽に行える装置である。

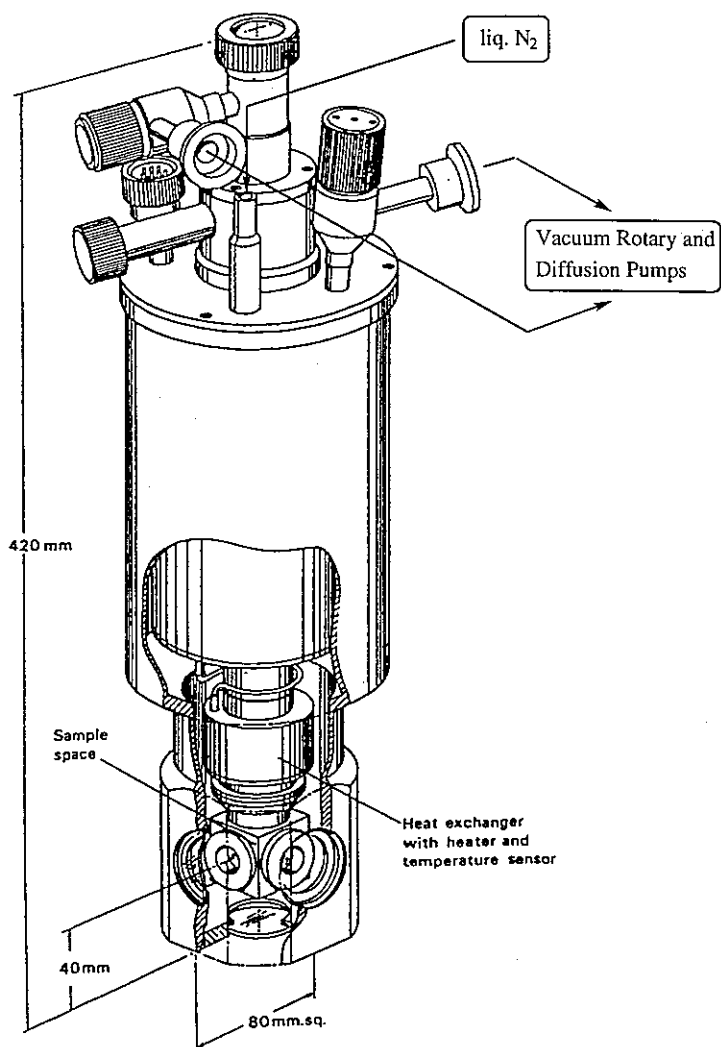


図2. グラスマトリックス実験用クライオスタット (DN-1704) の概略図

グラスマトリックス法の利点としては、マトリックスの調製が容易であることの他に、加温してグラスマトリックスを剛体状態から徐々にゆるめること (annealing) により一旦生成した活性化学種の熱的安定性についてスペクトル的に追跡できる点があげられる。極低温希ガスマトリックス法では、annealingによりある程度のスペクトル変化は追跡可能であるが、媒質が気体であるためかなり低温で気化してしまい、追跡範囲が非常に狭く

最終生成物の確認はほとんど不可能である。その点、ガラスマトリックス法では液体を媒質とするため、比較的高い温度範囲ではあるが、最終的にはサンプルを室温まで昇温が可能であり、質量スペクトルなどを用いた最終生成物の確認が可能な場合もある。また、種々の混合溶媒を用い異なる粘度のマトリックス中での活性種の挙動を追跡することも可能であり、目的化合物の反応性などに関して情報を得るのに適した手法となっている。

【有機化学への応用】

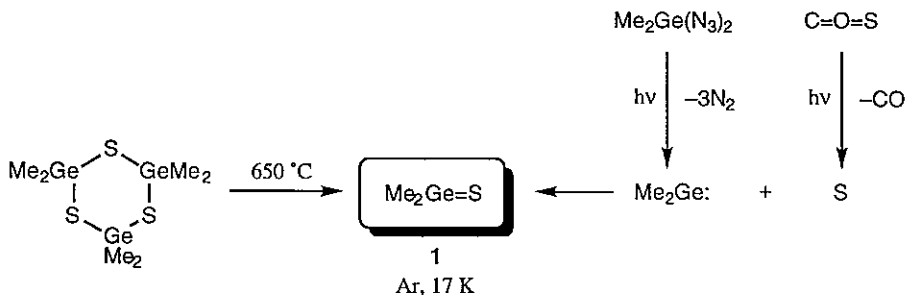
筆者は、理学系研究科化学専攻有機化学大講座の有機ヘテロ原子化学研究室に所属しており、これまでに合成単離例のないような未知の高反応性化学種の安定化とその構造・性質の解明を目的に研究を行っている。もう少し具体的に言うと、かさ高い置換基の立体保護効果を利用することで、非常に高反応性で重合しやすく空気中の酸素や湿気に非常に不安定な高周期典型元素を含む多重結合化学種を安定に合成単離し、各種スペクトルを用いた分光学的な性質の検討やX線結晶解析による分子構造の解明を行うことを目的としている。その中で、最近低温マトリックス単離法の恩恵にあずかった例を次に示す。

ゲルマニウム-硫黄二重結合化合物、ゲルマンチオンの構造決定

ケトン類 ($R_2C=O$) は、有機化学で非常に重要な役割を果たしているカルボニル化合物の代表であり、その構造・性質については古くから膨大な研究がなされている。また、ケトンの酸素を同族の16族高周期元素である硫黄やセレンで置き換えたチオケトンやセレンケトンについても最近の有機化学の進歩に伴い安定な例が数多く報告されるようになり、その興味深い構造・性質が解明されつつある。しかし、ケトンの二重結合のもう一方の構成元素である炭素までも同族の高周期14族元素(ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛など)で置き換えた二重結合化学種($R_2M=X$; $M = Si, Ge, Sn, Pb$; $X = O, S, Se, Te$; 我々はこれらの化合物を『重いケトン』と呼ぶことにしている)は、14族-16族元素間の軌道の重なりが少なく結合のエネルギーが低いため、非常に反応活性で通常の条件下では安定な化学種としては存在せず、1980年代のはじめ頃まではその構造・性質は全く未知であった。

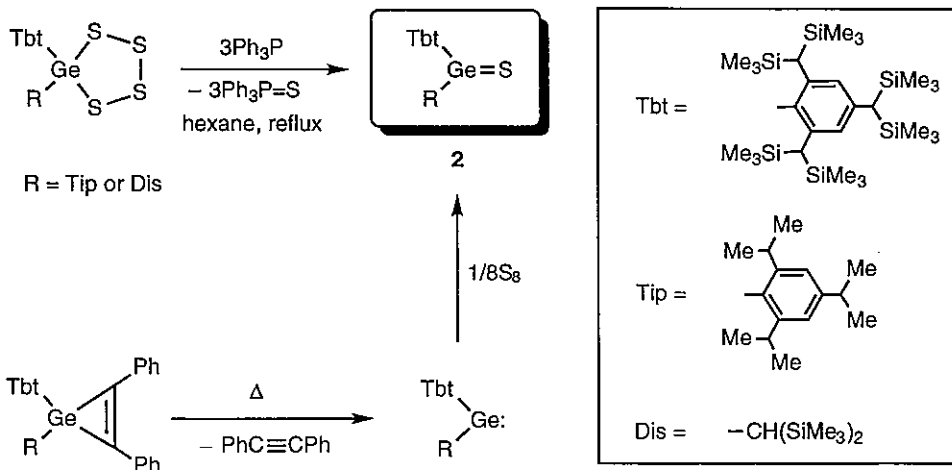
しかし近年、幾つかの『重いケトン』について反応中間体としての捕捉が報告されるに至り、まずこれらの化学種を低温マトリックス法を用いて直接スペクトル的に観測しようという試みがなされた。1989年にJ. Michlらは、ジメチルゲルマンチオン(1)の前駆体として($Me_2Ge=S$)₃を用い、その気相高温熱分解で発生させた試料をアルゴンマトリックス中に17Kで凍結し赤外吸収スペクトルを測定した⁵⁾。解析の結果、1390, 1229, 850, 761, 753, 605, 516 cm⁻¹の7本のバンドが得られ、Michlらはこのうち605 cm⁻¹のものをゲルマンチオン(1)のゲルマニウム-硫黄二重結合の伸縮振動に帰属した。彼らは、別途にO=C=SとMe₂Ge(N₃)₂の混合物をアルゴンマトリックス中17Kで光照射し生

成物の赤外吸収スペクトルを測定したところ、先と同様の7本のバンドが観測されたことからこれらをゲルマンチオン(1)の吸収と報告した⁵⁾。



これらの実験結果はおおむね正しいものであったが、肝心のゲルマニウム-硫黄二重結合の伸縮振動の帰属に問題が残った。その後、O. M. Nefedovらによって $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ の気相熱分解生成物のマトリックス単離 (Ar, 12K) が検討された。Nefedovらは、その赤外吸収スペクトルの測定結果と *ab initio* 法を用いた理論計算により求めた振動数との比較検討から、1のゲルマニウム-硫黄二重結合の伸縮振動は 605 cm^{-1} ではなく 518 cm^{-1} であると結論した⁶⁾。

我々にとっても、このゲルマニウム-硫黄二重結合化学種の構造と性質の解明は非常に興味深い研究課題であったので、次の様な方法でその合成・単離を試みた。すなわち、下式に示す非常に立体的にかさ高い置換基である2,4,6-tris[*b*si(trimethylsilyl)methyl]-phenyl基(以下Tbt基と略す)をゲルマニウム上の置換基として有する幾つかの前駆体から種々の方法で安定なゲルマンチオンの生成を検討した。



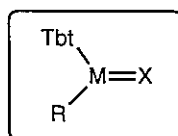
その結果、Tbt基に加えもう一つの置換基として2,4,6-triisopropylphenyl基 (Tip基)あるいはbis(trimethylsilyl)methyl基 (Dis基)をゲルマニウム原子上に導入することで、目的のゲルマンチオンを安定な結晶として合成・単離することに成功した⁷⁾。その結果、

X線結晶構造解析や紫外・可視吸収スペクトルおよびラマンスペクトルの測定を行うことができ、今まで全く未知であったゲルマニウム-硫黄二重結合化合物の性質を解明することができた。ラマンスペクトルの測定により実験的に帰属されたゲルマニウム-硫黄二重結合の伸縮振動はTbt(Tip)Ge=Sの場合が 521 cm^{-1} で Tbt(Dis)Ge=Sの場合が 512 cm^{-1} であった。この結果は、先に低温マトリックス法を用いて観測されたジメチル体 (1) の振動数 (518 cm^{-1}) と非常に良い一致を示している。すなわち、Nefedovらによって得られた結論を安定な系を合成・単離することで実験的により確かなものとすることができた。このように新規な構造を有する未知の化学種や非常に不安定な高反応性化学種の性質の解明には、その合成・単離が最も直接的な研究手法であることは自明であるが、熱や光反応により比較的容易に発生できる低分子量の化学種については低温マトリックス法によりスペクトル的に検出することが可能であり、研究を迅速に進める上で非常に有用な情報を提供し得る研究手段となっている。

現在筆者らが用いているかさ高い置換基による立体保護という研究手法は、その原理自体がマトリックス単離法と密接な関係を持っている。すなわち、自己多量化し易く水、酸素などとも高い反応性を有するため単離が困難な化学種を、反応不活性な非常にかさ高い置換基 (マトリックス単離法における媒質にあたる) で立体的に囲むことで速度論的に安定化しているわけである。いわば分子内マトリックス単離法とも呼ぶべき安定化の手法である。

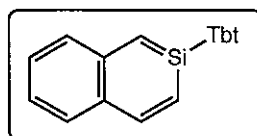
その他の不安定化学種の速度論的安定化

筆者らの開発したTbt基は非常に有用な立体保護基であり、ゲルマンチオン以外にも数多くの不安定化学種の合成・単離に有効であった。詳細は省略するが以下にこれまで筆者らが単離に成功した新規な含高周期典型元素低配位化学種を図示する。3-7に示したのは、ゲルマンチオンと同様の高周期14族-16族元素間二重結合化合物であり、本研究によりこれらケトンの高周期元素類似体 (先に述べた『重いケトン』類) の構造・性質を系統的に解明することができた⁸⁻¹¹⁾。また、8に示す2-シラナフタレンはこれまで低温マトリックス中でしかその存在が確認されていなかった含ケイ素芳香族化合物の初めての単離例である¹²⁾。さらに、9に示すジビスマテンはビスマス-ビスマス二重結合を有する化合物の初めての合成例であると共に非放射性元素 (いわゆる安定元素) 中最も重い元素から成る二重結合化学種の合成例として興味深い¹³⁾。

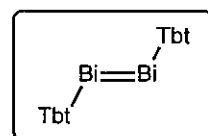


"Heavy Ketones"

- 3; M = Si, X = S
- 4; M = Ge, X = Se
- 5; M = Ge, X = Te
- 6; M = Sn, X = S
- 7; M = Sn, X = Se



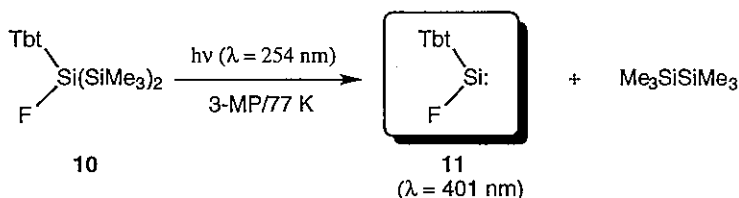
8



9

立体保護と低温マトリックス法との併用

さらに筆者らは、立体保護と低温マトリックス法を組み合わせることでより高反応性の化学種を安定化することが可能であると考え、Tbt基とフッ素を置換基とするトリシラン(10)を合成し、その光反応によるケイ素二価化学種(シリレン;カルペンのケイ素類似体)の生成を検討した。その結果、3-メチルペンタングラスマトリックス中77Kにて光照射することで、紫外・可視吸収スペクトルにより初めてフルオロシリレン(11)の生成を確認することができた¹⁴⁾。



シリレンの低温マトリックス単離については既に多くの研究例が報告されているが、フッ素置換シリレンについてはその反応性が高いためか未だ報告例がなく本研究が初めてのスペクトル的な観測例である。フルオロシリレンの熱的挙動については理論計算の分野からも非常に興味深い予測がなされており、本研究の今後の展開 (annealing時のスペクトル変化の解析など) に興味を持たれる。

【終わりに】

以上、低温実験を中心に研究をされておられる読者の方々には専門的な接点の少ない雑駁な話となってしまいました。しかし、最近の分析機器の発達は非常に有力な新しい研究手法を提供していますので、有機化学を専門とするものにとっては低温技術を組み合わせた種々のスペクトル測定を行うことにより、これまで解明できなかった反応中間体の構造や性質、あるいは低温でのみ発現する特異な形質の検証などが可能になっています。とかくフラスコの中で臭いものを混ぜているというイメージを持たれがちな有機化学ですが、現在の有機合成のテクニックをもってすればこれからは数多くのエキゾチックな構造を持つ新規な分子の設計・合成がなされると思いますので、いろいろな研究手法を取り入れてそれらの化合物の性質を多角的に解明できればと考えております。

【文献】

- 1) M. Nakata and M. Tasumi, *Bunseki*, **4**, 93 (1987).
- 2) R. J. Hurtubise and G. A. Simith, *Anal. Chim. Acta*, **139**, 315 (1982).
- 3) R. J. McMahon, O. L. Chapman, R. A. Hayes, T. C. Hess, and H.-P. Krimmer,

- J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7579 (1985).
- 4) S. L. Murov, In "*Handbook of Photochemistry*", Marcel Dekker, p. 90-93 (1973).
 - 5) J. Barrau, V. Balaji, and J. Michl, *Organometallics*, **8**, 2034 (1989).
 - 6) V. N. Khabashesku, S. E. Boganov, P. S. Zuev, and O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.*, **402**, 161 (1991).
 - 7) N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, and R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8855 (1993).
 - 8) H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, and R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11578 (1994).
 - 9) T. Matsumoto, N. Tokitoh, and R. Okazaki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2316 (1994).
 - 10) N. Tokitoh, T. Matsumoto, and R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2337 (1997).
 - 11) N. Tokitoh, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **52**, 136 (1994).
 - 12) N. Tokitoh, K. Wakita, R. Okazaki, S. Nagase, P. v. R. Schleyer, and H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6951(1997).
 - 13) N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, and S. Nagase, *Science*, **277**, 78-80 (1997).
 - 14) 鳥本知子・時任宣博・岡崎廉治、第13回基礎有機化学連合討論会(名古屋、1996年11月)。

東京大学物性研究所のヘリウム液化機

低温液化室 吉田辰彦

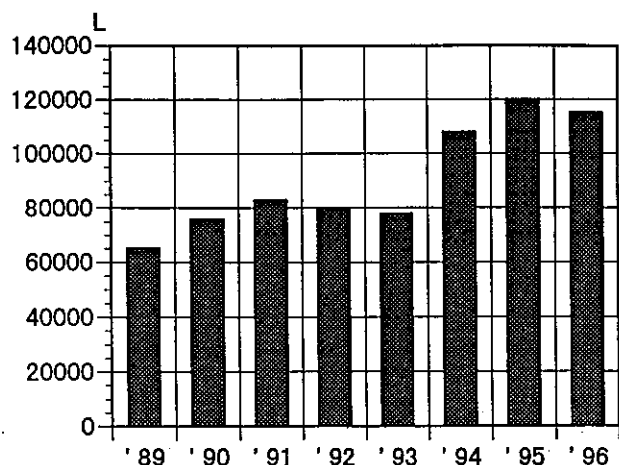
(TEL 3478-6811 (5904))

Email ekika@kodama.issp.u-tokyo.ac.jp

昨年、物性研究所のヘリウム液化装置が17年ぶりに新しくなった。物性研究所としては6代目である。また、回収システムと供給システムの一部も新しくしたので、この機会に装置の概要を報告する。

1. 物性研究所のヘリウム供給量

最近の物性研究所の液体ヘリウム供給量は図(1)の通りだが、特にここ2~3年は年間10万L以上も供給している。この理由としてヘリウムを使用する実験室が増えたこと、超伝導マグネットなど大型の実験装置が増えたこと、連続実験が多くなったこと等があげられる。このように大量のヘリウムが供給できたのは、研究の発展につれて液化機もより高性能の機種に替えてきたからである。ここで現在に至るまでの物性研究所の液化機のあゆみを振り返ってみると次のようになっている。



図(1) ヘリウム供給量

2. 液化機の変遷

物性研究所の液化機は初代から現在まで、下記のような歴史を辿ってきた(表1)。

1958年、当時の極低温研究部スタッフと、日本酸素(株)で共同開発した国産第1号のカスケード型ヘリウム・水素液化機で小規模ながら液体ヘリウムをつくっていた。しかし、このころはまだ液化室はなく、低温を得ることは専ら研究対象としてであった。

今のように寒剤の供給を目的とする液化室が発足したのは、1960年に

物性研究所が目黒・駒場のキャンパスから六本木のと真ん中に移転し、低温棟が竣工してからである(物性研究所は1957年設立)。私はまだこの頃はいなかったが、液化室の発足は研究者から大いに期待されていたようである。建物が完成するとすぐにコリンズ型

ヘリウム液化機を設置し、更に3年後に同型機を増設して2台一緒に動かした。

やがて研究所の体制が整ってくると液体ヘリウムを使う研究室が徐々に増え、これまでの液化機では供給が追いつかなくなってきたので1972年に液化機を更新した。

その後、初期の目的を達成した物性研究所はいわゆる第2世代にステップアップするために重点研究計画が策定され、超高圧、超低温、超強磁場、極限レーザー等の大部門制に移行することになった。この重点研究計画では大量の液体ヘリウムを必要とすることがわかっていたので1979年にタービン式の大型ヘリウム液化機を設置したが、予想した通り実験装置は大がかりになり、それに相まってヘリウムの消費量も急速に増大した。

しかし、液化機の方は設置から10年を過ぎたあたりから老朽化が進み故障が起きやすくなり、また、一部の部品は製造が中止になるなどの事態に至って、ようやく液化機を更新する必要が出て、昨年新しい液化機を設置することができた。

以上のように物性研究所の液化機の歴史は、増大するヘリウムの供給に煽られる形で進められてきたのである。

初めて液化機が設置されてから今年で37年経つが、今のタービン式の液化機は人手はあまりかからず、運転は楽である。

しかし、いったん故障すると我々の手に負えないところがあるので、ガス純度やタービンの音などには少々神経を使う。

一方、今ではもうほとんど見かけなくなったピストン型の液化機は、故障してもすぐに自分達で修理ができ、ガス純度が少しくらい悪くてもあまり心配なく運転できたので、この点ではずいぶんと親しみやすい機械であった。

また、あのカタカタというリズムカルなピストンの音が部屋中に響きわた

ったり、液だめに液体ヘリウムが溜まっていく様子を懐中電灯でガラス窓から飽きもせずながめていたことなどがあった。今では本当に貴重な体験をしたと思っている。

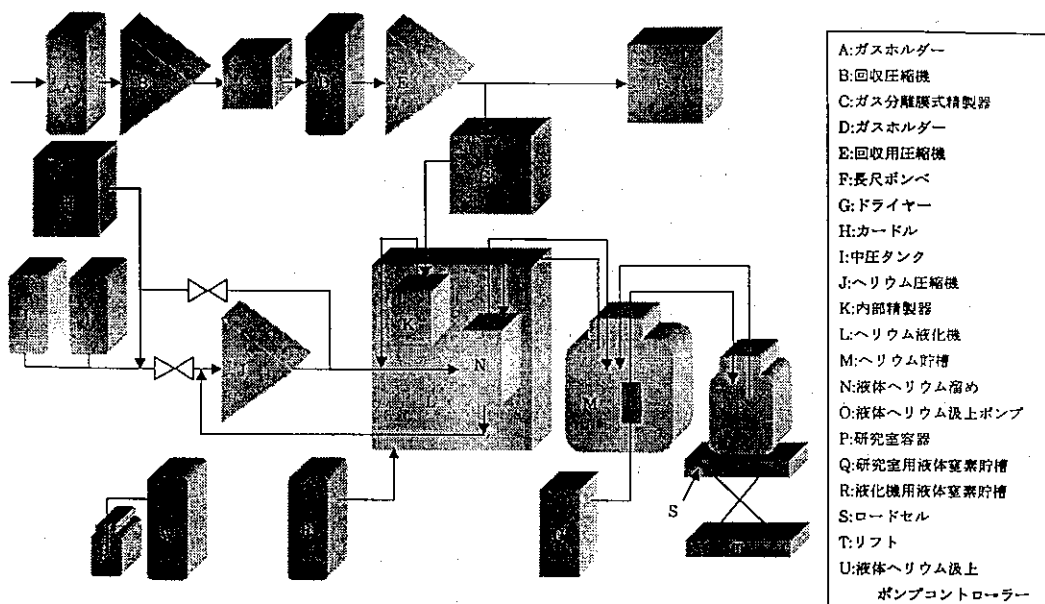
なお、利用者側から見た液化室の発足当初の模様については、「低温センターだより」第17号に国府田隆夫先生が思い出を述べられているので、再読されるとよいと思う。

次に今回新しくした各システムの仕様について説明する。

3. 液化システム

設置年	機 種	液化率 (L/時)
1958	カスケード型ヘリウム・水素液化機	6 (水素8)
1960	コリンズ型ヘリウム液化機	7
1963	同 上	8
1972	ピストン型ヘリウム液化機	25
1979	タービン型ヘリウム液化機	88
1996	同 上	150

表(1) 物性研究所の液化機の移り変わり



図(2) システム配置図

4. 回収システム

回収システムで更新したのは精製用圧縮機、ガスホルダー（1基）、ガス分離膜式精製器で、概要は下記の通りである。

- ①精製用圧縮機（ブルックハルト社製）…空冷5段圧縮。処理量185m³/時。70m³のガスホルダーを約20分で空にする。
- ②ガスホルダー（太陽東洋酸素社製）…容量70m³。重錐式。
- ③ガス分離膜式精製器（川崎重工社製）…高分子素材を用いた中空糸膜（数十μm）に、回収した不純ヘリウムガスを高圧にして通すと、酸素や窒素など大きい分子のガスは中空糸膜には入らず、ヘリウム分子だけ透過するのでこれを回収する。

この精製器は液体窒素を必要とせず、しかもメンテナンスフリーなのでなかなか便利である。ちなみに精製能力はガス純度が95%の場合、99%以上にまで純化する。この僅か数パーセントの違いが液化率に大きく響いてくる。参考までに純度を変えてテストしてみたが、結果は下記の通りになった。

ガス純度	99.99%	192 L/時
	99.5%	172 L/時

*ヘリウムガスの回収状況

ヘリウムガスの回収率は目下、最大の悩みである。回収率の調査は毎月行っているが、あまり良くない（図3）。物性研究所のように大量のヘリウムを供給しているところでは回収量の善し悪しが即、多額の費用に直結する。

回収ガスメーターはかなりの各研究室で設置されているが、まだつけていない研究室もある。また、せっかくメーターがあっても実験立ち上げ時に十分対応できなかったり、メーターが壊れかかっているところもあって必ずしも十分とは言えない。

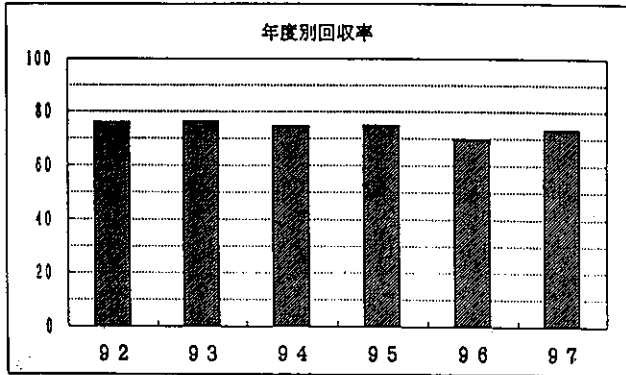
液化室側では所内の回収配管を棟別に分け（A棟、C棟、L棟、生産研）、それぞれにガスメーターをつけて毎日回収量をチェックしている。

年	平均回収率 (%)
92	75.8
93	76.1
94	74.4
95	74.8
96	69.8
97	73.1

10ヶ月(4,5月を除く)の平均(アスベスト工事)

5ヶ月(8~12月)の平均(液化機更新)
1~4月末まで

回収率の向上をはかるため低温委員会と共に奮闘しているが、まだ思うように良くならない。ちなみに当面は80%以上にしたと思っている。もし実現すれば液体ヘリウムの供給価格をもっと安くすることができるので、これからも機会あるごとに回収率のアップを呼びかけていきたい。

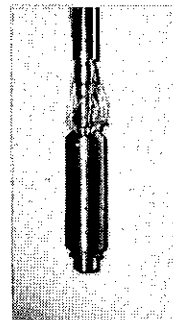


図(3)ヘリウム回収率

6. 供給システム

供給システムは新たに遠心式液体ヘリウム汲上ポンプ(Centrifugal immersion pump以下ポンプ)を導入して、供給スタイルを一新した。ポンプの導入は、今回新しくした装置の中でも特筆すべきものの一つで、今のところ同種のポンプがあるのは国内では物性研究所と北海道大学だけで、世界でも10ヶ所程度のものである。

現在、液化室で供給している液体ヘリウムの量は1日平均約600~700L、汲み入れるストレージの数はおよそ10本程度(20本以上になる時もある)である。これまでは液体ヘリウム貯槽に圧力をかけ、圧力差を利用して供給していたが、この方法だと例えば100Lのストレージに汲み入れるのに50分近くもかかっていた。



写真は貯槽に装填する前のポンプ

このためストレージの数が多いと朝から始めても時間内には終わらず、夜9時を過ぎることもあった。このような状態を何とか改めたいと思い、ポンプを設置することにした。

設置するにあたってまず問題となったのは、資料がないことであった。先に述べたように当時は国内で使用している機関がなく、カタログを見る以外皆目見当もつかなかった。(しかも初めて設置することへの不安もあった。)

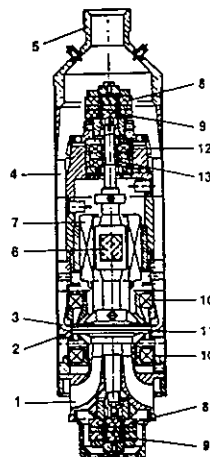
しかし、幸いなことに当室の職員が欧州に出張したさい、オランダのライデン大学とドイツのウォルター・マイスナー研究所で使用しているところが見学でき、写真も撮ってきたのでそれを参考にして構想を練ることにした。報告によると液体ヘリウム貯槽は床に直置きであること、リフトも床面に置いてあること、ストレージは比較的小型であること、トランスファチューブは固定式となっている、ということであった。

これに対し、物性研究所の貯槽は半地下であること、リフトはビット(深さ約1 m)を利用してあること、大型のストレージ(高さ約1.8 m)があること等ライデン大学とは大分状況が異なっている。また、せっかく設置する以上、より良いものにするため下記の点についても考えた。

- ①特別な工事を必要としたり、取り付けるために高額な費用がかからないこと。
- ②ポンプは高額なので、それに見合った供給作業の合理化がはかれること。
- ③液化作業にもプラスになること。
- ④供給スタートからストップまで自動で行えること。
- ⑤万一、ポンプが作動しなくても供給できること。
- ⑥ポンプを装填しても貯槽の蒸発率があまり大きくならないこと。

等々。そこでこれらのことを満たすにはどうしたら良いかあれこれ検討した結果、トランスファチューブは左右にスライドできるようにする、供給時に出る冷たいヘリウムガスを貯槽に戻せるようにする、ロードセルを利用してスタートからストップまで自動供給できるようにする、という構造にすることを決め、この案をもとに業者と折衝したところ、ほぼ満足できる仕様が提案されたので工事を依頼した。ポンプの概要を図(4)に示す。

1. Inlet
2. Rotor
3. Guide wheel
4. Flow channels
5. Outlet
6. Motor magnet
7. Motor windings
- 8+9. Radial bearings
10. Axial active bearings



11. Impeller
- 12+13. Sensory equipment
for axial position

図(4) ポンプの概要

*ポンプを使用してみて

これまでポンプを使って供給作業をしてきたが、当初予想した通り、以下のような利便さがあった。

- ①差圧式に比べ、ストレージ1本あたりの供給時間が約10分の1に短縮した。
- ②供給時に出る、冷たいヘリウムガスを貯槽側に戻すことによってトランスファチューブの輸送効率が良くなるので供給ロスを減らすことができた。
- ③貯槽内圧が大気圧近くでも供給できる。
- ④供給速度が調整できるので、ストレージの大きさや充填量の多寡に応じてポンプの回転速度を変えることができる。
- ⑤供給速度が早いので、ストレージをある程度まとめて供給するとかなり効率的である。
- ⑥ポンプを回転させなくても貯槽に圧力をかければ供給は可能である。

しかし、下記のような課題も生じた。

- ①初めて供給するときはまだトランスファチューブ内が暖かかく、しかもポンプの輸送速度と流量が大きいため、ポンプを回転させると大量の暖かいヘリウムガスがストレージに流れ込むので、液体ヘリウムが一気に蒸発してしまう（初期蒸発が多い）。
- ②トランスファチューブとの接続には専用のクランプを必要とする。
- ③ストレージの構造によっては供給しにくいものがある。
- ④冷たいヘリウムガスは液体ヘリウムと比べ重さが約7分の1であり、しかもストレージ内の温度分布が複雑でヘリウムガスの重さが測定できないため、ガス分の重さをどの程度充填量として計算すればいいのかが難しい。

などである。

以上、まだ何点か改善していかなければならない問題もあるが、全体的にみてポンプによる供給作業はうまく進んでいると思う。

なお、これまで次のようなテストをした。

①貯槽内圧とフラッシュロスについて

貯槽内圧が 0.15 kg/cm^2 のとき、ストレージに満杯にヘリウムを入れてもストレージをはずして液量を測ると充填量は93~94%くらいになってしまう。

一方、貯槽内圧を 0.09 kg/cm^2 にすると充填量は96~97%になる。

これはストレージからの冷たいヘリウムガスが貯槽に戻せる構造になっているため、貯槽内圧とストレージ内圧が同じになり、貯槽内圧が高いほどフラッシュロスが大きくなる原因と考えられる。

今後は貯槽内圧を大気圧にして供給してみたい。

②貯槽内圧と液化機の運転について

貯槽内圧を大気圧にしても液化運転はできるが、内圧を一気に大気圧に落とすと圧力バランスが崩れ、液化機がストップしてしまう。液化機をストップさせないためには時間

をかけ、ゆっくりと内圧を下げていく必要がある。

- ③ポンプの回転速度と供給時間の関係について、例えば100Lのストレージに何分で充填できるかテストしてみた。(ただし、貯槽内圧は一定。)

ポンプの回転数 120 rpmで約5分

100 rpmで約7分

で充填完了となった。

なお、今回物性研究所が採用したポンプのトランスファチューブの構造について一言つけ加えて言うと、トランスファチューブが左右にスライドできるようにした例は他にないように思う。この左右にスライドできる、ということがミソで、これによって作業範囲がグンと広くなり、また、リフトと組み合わせることでストレージの装着作業が目の高さで行えるので安全であり、しかもストレージは床からせいぜい50cmくらいしか上昇させなくてすむので精神的にとっても楽である。この意味で物性研究所のシステムは斬新的であると言えよう。

しかし、このシステムを制作するにあたっては小池酸素工業にかなり無理な要求を押しつけたかも知れないが、ただこのような装置の開発はお互いの技術の向上にもプラスになるのではないかと思う。

以上、とりとめもない文章となってしまったが、表(2)にあるように今回更新できなかった装置として回収用圧縮機(90m³/時)、カードル、液体窒素貯槽(2基)、ガスホルダー(70m³)があるが、これらはほとんどが17年前のものであるため、新装置との整合性にやや欠けるところもあるが、うまく調和をとりながら使用していかなければ、と思っている。

間もなく物性研究所は喧噪とした六本木から、郊外の柏キャンパスに移転することになる。いままで30年も六本木で仕事をしてきた私にとって、六本木というところはずいぶん不思議な雰囲気をもった街だと思っている。昼はサラリーマンやOL達で賑わい、世界の料理が格安の値段で味わえるが、夜になると一大歓楽街に豹変して若者達が闊歩し、大勢の外国人で溢れ、さまざまな外国語が飛び交い、朝まで賑わう街となる。昼と夜との貌がこれほど変わるところも少ない。まあ、これはこれでまた別な意味で楽しめるところでもあるが。

今まで華やかな環境に慣れ親しんできた我々「六本木族」にとって離れがたい気持ちもあるが、しかし、柏という今とは全く違う環境で、しかも真新しい建物の中で仕事ができることはそう経験できることではないので大いに期待を寄せる一方、残り少ない「六本木生活」を満喫したいと思う。

ただ液化機については「新しい酒は新しい革袋に」のたとえのように、新天地では大型

の液化機を入れてほしい、とひたすら願っている。

最後に今回の液化機の選定にあたって低温センターの大塚先生にいろいろとアドバイスをいただきました。また、小池酸素工業（株）にも協力していただきました。ここに改めてお礼申し上げます。

低温センターだより編集委員会

(1997.12現在)

編集委員長

内野倉國光センター長 工・物工 (6845)

編集委員

蓑 輪 眞 理・物理 (4133)

藤 森 淳 理・物理 (4126)

岩 澤 伸 治 理・化学 (4363)

為ヶ井 強 工・物工 (6846)

柴 田 浩 司 工・金属材料 (7147)

阿波賀 邦 夫 養・基礎科 I (93-6750)

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)