# 目 次

巻頭言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 水崎 隆雄・・・	, 3
--------------------------------------------	-----

## センター開設記念シンポジウム

『基礎科学とナノサイエンス』プログラム
超流動ヘリウムの量子流体力学とナノフィジックス ・・・・・・・ 水崎 隆雄・・・ 5
金属ナノ磁性体の磁気構造制御と新物質開拓 ・・・・・・・・・ 壬生 攻・・・13
生体膜におけるプロトンポンプの分子機構 ・・・・・・・・・・ 光岡 薫・・・19
半導体量子ドット列を用いた物質設計 ・・・・・・・・・・・・・ 高柳 英明・・・25
有機超伝導体・導電体のナノサイエンス ・・・・・・・・・・・ 齋藤 軍治・・・30
研究ノート
C型肝炎ウイルスレセプターCD81の構造生物学 ・・・・・・・・ 北所 健悟・・・37
短信
日本 IBM 科学賞受賞(前野悦輝・寺嶋正秀) ・・・・・・・・ 吉村 一良・・・43
センターセミナー報告 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
運営委員会より
宇治キャンパス寒剤供給体制について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
寒剤供給状況 吉田キャンパス、宇治キャンパス ・・・・・・・・・・・・・・48
各委員リスト 協議員会、運営委員会、寒剤関系 ・・・・・・・・・・・・・・50
投稿案内 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・53
編集後記 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

# Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)

Number 1, March 2003

# Table of Contents

Foreword	Takao Mizusaki
Opening Symposium of the Research Center for Low Temperature and Mat	terials Sciences
Program of the Symposium "Basic Science and Nonoscience"	
Quantum Nanofluidics in Superfluid Helium	Takao Mizusaki
Engineering of Novel Magnetic Structures in Nanoscale Metallic Magnets	Ko Mibu
Molecular Mechanism of Proton Movement in Membrane Proteins	Kaoru Mitsuoka
Marerial Design Based on Semiconductor Quantum Dots	Hideaki Takayanagi
Nanoscience in Organic Conductors and Superconductors	Gunzi Saito
Research Report	
Structural Biology of the Human CD81, a Receptor for Hepatitis C Virus CD81	Kengo Kitadokoro
Short Note	
Japan IBM Science Awards to Y. Maeno and M. Terazima	Kazuyoshi Yoshimura
LTM Center Seminars	
From Organizing Committee	
Supply of Cryogens in Uji Campus	
Amounts of Cryogen Consumption: Yoshida Campus, Uji Campus	
Members of the Committees: Steering Committee, Organizing Committee, Cr	yogen Supply
Call for Manuscripts	

Editor's Note





この度,「京都大学低温物質科学研究センター誌」第1号を発行することになりました.平成 14年4月に京都大学低温物質科学研究センターが設立されました.本センターは,昭和39 年度にヘリウム液化機が京都大学に初めて設置された時に学内措置共同利用センターとして発 足した極低温研究室と,理学部附置分析機器センターを統合してできた低温物質科学研究セン ターであります.センターは吉田キャンパス,宇治キャンパスに加えて,移転が始まりました 桂キャンパスを含めた全学の寒剤供給などの研究・教育支援業務を行うと共に,センターの4研 究部門(先端低温基礎部門,分子性材料開拓・解析研究部門,学際低温応用部門,低温機能開発 部門)を中心にした低温物質科学の広範な研究を推進・発展させて行きたいと考えております.

極低温研究室発足した時からその機関誌として「極低温研究室月報」が発行されて来ましたが、 昨年度末の79号でその使命を終え、本センター発足を機会に新しく「低温物質科学研究センタ 一誌」として生まれ変わりました.この間、低温科学も大きく拡大・発展し、低温物質科学の分 野のみならず、エネルギー工学などの低温応用研究、極低温電子顕微鏡による蛋白質構造解析、 SQUIDによる脳生態研究など極低温環境を利用した先端計測機器の開発と学際領域へ広が り、それに伴って本学の極低温環境を利用した研究分野や研究者数は急激に増大致しました.

本研究センター誌は,研究ノート,実験技術メモ,サロン,研究会や談話会の報告,運営委員会より,などの記事を取り上げます.本創刊号では特別に,平成14年9月25日に開催された センター開設記念シンポジウムの講演概要を掲載いたしました.本誌はセンターの情報発信誌 としての役割のみならず,研究者相互の交流を通じての情報交換と交流促進に役立つ機関誌と なれば幸いであります.皆様方のご支援とご参加をお願い致します.

低温物質科学研究センター長

水崎 隆雄

## センター開設記念 シンポジウム

京都大学低温物質科学研究センター 開設記念シンポジウム

## 『基礎科学とナノサイエンス』

## 日時:平成14年9月25日(水)午後1時 会場:京大会館 101号室

```
プログラム
```

#### 第一部 講演会

- 13:00 (前半司会 佐々木豊)開会挨拶 (原公彦)
- $13:05 \sim 13:40$

「超流動ヘリウムの量子流体力学とナノフィジクス」

水崎隆雄(低温物質科学研究センター)

13:40 ~14:15

「金属ナノ磁性体の磁気構造制御と新物質開拓」

壬生 攻(低温物質科学研究センター)

14 : 15 ~14 : 50

「生体膜におけるプロトンポンプの分子機構」

光岡 薫(低温物質科学研究センター)

------ 休憩(10分)------

15:00~15:45 (後半司会 松原明)

「半導体量子ドット列を用いた物質設計」

高柳英明(NTT 物性科学基礎研究所)

15:45 ~16:30

「有機超伝導体・導電体のナノサイエンス」 齋藤軍治(大学院理学研究科)

第二部 記念式典 (16:30 ~17:00) (司会 百瀬孝昌)

センター長	水崎隆雄	挨拶
京都大学総長	長尾眞	祝辞
理学研究科長	加藤重樹	祝辞
工学研究科長	辻文三	祝辞
化学研究所長	高野幹夫	祝辞

第三部 懇親会(17:30~19:30)

## 超流動ヘリウムの量子流体力学とナノフィジクス

### Quantum Nanofluidics in Superfluid Helium

大学院理学研究科. 低温物質科学研究センター長 水崎 隆雄 Takao Mizuzaki, Graduate School of Science and Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

#### 1. はじめに

本センターの先端低温基礎研究部門では、超低温度におけるヘリウム(He)と偏極原子状水素 (H↓)という量子凝縮系(量子固体 He、超流動 He や永久 H↓気体の超流動探索)の基礎物性の研 究を行っているが、本講演では本部門が行ってきた超流動ヘリウムに関係した研究に話をしぼっ て紹介する。超流動 He の基礎的事項の説明をした後、超流動ヘリウムのナノ流体工学 (nanofluidics)とは何か、基礎物性とどのように関連しているかについて述べる。

はじめに低温における He について述べる。図の上の部分に示すのは普通の固体である。格子の

原子が作るポテンシャル中にある原子の様子 を示している。固体がある温度にあると原子 が k<sub>B</sub>T という熱エネルギーを持って運動して いるが、温度が下がるにつれて熱エネルギー が小さくなり、原子が格子ポテンシャルの最 も安定な状態の位置に局在した状態が固体で ある。一方、ヘリウムの場合は多少状況が異 なる。まずヘリウムは希ガスであるので、先 ほどのポテンシャルが他のどの原子よりも小 さく、かつ原子番号が <sup>4</sup>He の場合4、<sup>3</sup>He の 場合3と水素原子に次いで小さい。このよう な状況下では、粒子の量子力学的性質、すな



わち粒子の波動性が重要な役割をもつ。すなわち、温度がいくら絶対零度になって熱エネルギー がゼロ(絶対零度の定義)になっても粒子の波動性がきいて、運動エネルギーは量子力学的エネ ルギー(零点エネルギーという)、 $E_0=h^2/2ma^2$ 以下にはなれない。ここで h はプランク常数、m はヘリウム原子の質量、a は定数(大体ヘリウム原子間の距離)。今ヘリウムの場合、格子のポテ ンシャルエネルギーと  $E_0$ を比較すると大体同じ程度の大きさになり、温度がいくら下がっても量 子力学的エネルギーによって固体になれない(量子力学的エネルギーで融解していると言って良い)。その結果、ヘリウムは量子液体といわれ、絶対零度においても液体の状態で存在する唯一の物質である。

物質(この場合 He)が絶対零度で液体の状態で 存在すると大変奇妙なことが起こる。ここで再び 量子力学的効果が登場する。液体では原子が飛び 回っているので、粒子間で衝突が起こる。原子(金 属中の伝導電子でも同じ)が衝突する場合には、 量子統計力学が働くことに注意する必要がある。 この世に存在する粒子は全てフェルミ粒子かボー ス粒子かどちらかであり、それ以外のものは存在 しない。図に示すよう<sup>3</sup>He などのように奇数個の



粒子(陽子が2個、中性子が1個、電子が2個)から出来ている原子ではフェルミ統計、<sup>4</sup>Heなど のように偶数個の場合(<sup>3</sup>He に比べて中性子が1個多い)はボーズ統計に従い、各々は全く異な った振る舞いをする。因に、先に挙げた伝導電子はフェルミ粒子である。量子統計によって、フ ェルミ粒子からなる多体系ではパウリ排他律といわれる法則は働き、同じ量子力学的状態に一つ の粒子しか入ることが出来ないが、一方ボース粒子では一つ状態にいくら入ってもよい。極低温 になると、この統計性の差は決定的役割を演じることになり、図に示すようにフェルミ粒子系の 場合、低いエネルギー状態の低い順番に1個づつ入り、粒子の数(大体10<sup>23</sup>個)まで積み上が るのに対して、ボース粒子系の場合は一番低いエネルギー状態に全ての粒子が落ち込むことにな る。この様に、ボース粒子系が十分低温で全ての粒子が最低エネルギーの落ち込んでいる状態(厳 密には有限温度では全部が最低エネルギー状態に落ち込んでいるわけではなく、一部はエネルギ ーの高い状態にも入っている)をボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) といい、巨視的な数の粒 子がそろって量子力学の最低エネルギー状態の性質をもつことになる。BEC が起こると、どんな 小さな隙間でも全く粘性を持たずに流れるいわゆる超流動といわれる状態を示すことになる。元 来、量子力学は原子とか原子核などのミクロな世界に適用される法則であるが、BEC した状態の ボース系では、巨視的な数の粒子が最低エネルギーの量子力学的状態にあるので、巨視的な系が 量子力学的な波動関数、Φ(r)、で表されることになる。このようなことがおこるのは、非常に低 温で物質が液体の状態であるために起こる事で、普通の物質は低温で固体になり、格子ポテンシ ャルの底に原子は静かに停止している状態である。このように低温で液体であるのはヘリウムだ けである。但し最近、レーザー冷却によって冷却された原子気体(気体状態は過冷却状態であり、 最も安定な状態は固体である)でヘリウムで見られた BEC が実現し、2002年のノーベル物理 学賞に輝いたのは記憶に新しいところである。

6

一方、フェルミ粒子系はエネルギー順位の下から基礎正しく積みあがった状態になり、これは フェルミ縮退といわれるが、ボース凝縮のようなドラマチックな事は起こらない。次の図にボー ス粒子<sup>4</sup>Heとフェルミ粒子<sup>3</sup>Heの相図を示す(縦軸は圧力、横軸は温度のログであることに注意)。 <sup>4</sup>Heでは25気圧以下では絶対零度まで液体であり、圧力にもよるが大体2K(Kは絶対温度を示 す)で超流動になる。一方、<sup>3</sup>Heでも約35気圧以下では絶対零度まで液体であることは<sup>4</sup>Heと 似た状況にあるが、高い温度では常流動といわれる普通の液体とあまり変わらない(実際は、<sup>3</sup>He

はフェルミ液体といわれ普通の液体と は随分異なる性質を持つが、超流動と いうような異常な振る舞いは示さな い)。しかしながら、<sup>3</sup>Heの相図の1mK 温度域に注目していただけると、<sup>3</sup>He でも超流動になることが分かる。<sup>3</sup>He はフェルミ粒子であるが、フェルミ粒 子間にどれだけ弱くても引力が働くと 十分低温ではクーパー対といわれる対 が出来る。クーパー対はフェルミ粒子 が2個から出来ているのでボース粒子



として振る舞い、クーパー対として BEC を起こすことになる。因に、超流動になる温度はクーパー対が熱で壊れる温度である。ここで超流動 <sup>3</sup>He の特徴は、多くの金属で見つかっている超伝導 が起こる機構(BCS 超伝導)と同じものであるが、クーパー対の軌道部分が p 波、従ってスピン 部分が 3 重項状態であることである。図にあるように、A相と B 相という 2 種類の超流動が存在 する(磁場中ではA<sub>1</sub>相というもう一種類の状態がある)。超流動 <sup>3</sup>He 以後、超伝導でも p 波 3 重 項超伝導が発見され、京大の前野等による Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の 3 重項超伝導は多くの注目を集めている研 究である。

この講演では、巨視的な系が量子力学的波動関数、*Φ*(*r*)、で支配される量子液体 He において、 種々のナノスケールの構造がいかにして巨視的なスケールでの量子凝縮系の性質を制御している かという問題に焦点を当てて話を進める。

#### 2. 回転超流動<sup>3</sup>He の量子渦

BEC した液体の巨視的な流れについて考え てみよう。先に述べたように系は巨視的な波 動関数  $\boldsymbol{\varphi}$ で記述される。ここで振幅を  $\boldsymbol{\varphi}_0$ 、位 相を  $\boldsymbol{\varphi}$  とする。  $\boldsymbol{\varphi}_0$ を一定(一様な超流動)と し、量子力学の流れの式、 $J_s$ 、に代入すると、



流れ  $v_s$  は  $\nabla \phi$  で与えられる。又、 $\nabla \times v_s = 0$ から明かなように、超流動は並進運動は出来るが、 回転運動は許されない。超流動を無理に高速で回転させると、どうなるであろうか?始めは容器 を回転させても超流動は静止したままであるが、ある回転数を超えて回転を早くすると、図に示 されるように中心で超流動を潰して常流動の芯(渦芯)を作り、その周りで波動関数がひと回り した時に連続になるように量子渦が出来る。量子渦の大きさは流体力学でよく用いられる渦度、  $\kappa$ 、で与えられ、 $\kappa$ は量子化された値をとる。この様に超流動では流れ方は極めて制限された形 でしか流れることが出来ず、並進運動に加えて、回転運動では量子渦を何本、どこの位置に置く

かということを指定すると超流動の流れが決 まる。超流動は粘性がない流体であると述べた が、量子渦が出現すると超流動性が破綻し、流 れの散逸機構は渦を通じて起こるので、渦は超 流動の流体的性質を決めているといって良い。 量子渦の構造は波動関数の性質で決まり、波動 関数が速やかに変化出来る長さ、コヒーレンス 長である。超流動<sup>4</sup>He の場合は大体 1 nm であ るが、<sup>3</sup>He 超流動の場合 p 波 3 重項超流動とい



う自由度が大きいことが原因で色々なコヒーレンス長はあり、渦の構造も10nmから10μmまで 非常に多様な渦が観測されている。特に特異性を持たない量子渦が存在する事が大きな特徴にな っている。上の図はUC-Berkeleyで撮影された超流動<sup>4</sup>Heの量子渦の写真である<sup>[1]</sup>。aから1まで 順に回転数が増加していっており、量子渦が白い点として写っている。渦が量子化されており、 且つ渦の本数が増すにつれて三角格子の配置に入っていることが分かる。

平成13年度に京大と東大物性研が共同で日本で初めての超低温回転冷凍機を建設した<sup>[2]</sup>。現 在世界でサブ mK 温度域を実現している回転超低温冷凍機が4台稼働しているが、日本の冷凍機 は毎秒1回転と世界最速であり、一度の核断熱消磁で回転下でサブ mK 温度域を一ヶ月間連続的

に保つことが出来る。回転超低温冷凍 機を用いて、直径 0.1 mm、0.2 mmの 2 種類の円筒容器中の超流動 <sup>3</sup>He-A 相の回転実験が行われた<sup>[3]</sup>。容器の大 きさは先に述べた幾つかのコヒーレ ンス長の中の双極子コヒーレンス長、  $\xi_{D}=10\mu m$ の数倍の大きさである。 この実験では、容器の境界条件によっ て超流動の巨視的波動関数がどのよ うに決まるのか(織目構造あるいは、 液晶との類似性からテクスチャーと



いう)、テクスチャーが量子渦生成にどう影響するかを調べることである。図に直径 0.2 mm の容 器の NMR スペクトルを示す。横軸はラマー周波数から測定した周波数、縦軸は NMR の吸収であ る。超流動 <sup>3</sup>He では双極子相互作用からくるコヒーレントなトルクが超流動のクーパー対に働く ので、周波数シフトが観測されるが、NMR スペクトルの様子からテクスチャーを推定することが 出来る。回転数が 0 から 4 rad/sec までは回転による大きな変化はなく超流動は回転していないこ とが推測されるが、6 rad/sec で図中にサテライトピークとして示されたピークが出現する。この ピークは容器中に量子渦が入ったために出てくるシグナルであり、サテライトピークが現れる周 波数 から推測して、ヘルシンキ 工科 大学が バルクの 超流動 <sup>3</sup>He で観測 されている Double-core-continuous 渦<sup>[4]</sup>と類似のものと思われる。超流動転移点を通過する時の冷却条件(磁 場、回転数と冷却速度)と2種類の試料容器で各々3種類の異なるテクスチャーが観測された。 量子渦の生成と消滅に関して 0.2 mm の容器で測定され、各々の生成・消滅が起こる臨界角速度は テクスチャーに依存することが分かった。超流動流体の流体基礎方程式に基づき、種々の条件下 でのテクスチャーの安定性の問題と量子渦生成・消滅の微視的な機構の解明が今後の問題である。

#### 3. 相転移のダイナミクス

#### 3-1. 1次相転移における巨視的トンネル効果

相転移に潜熱を伴う1次相転移がどのようなメカニズムで起こるかは、未だ良く分かっていない問題である。例えば純粋な水などを静か冷却していくと零下数十度ぐらいにまで冷却することができるが、振動を与えると一気に氷ができる。最高純度の物質である He を用いて、且つ BECという巨視的凝縮状態の He において、絶対零度近傍での1次相転移のダイナミクス(過冷却)の研究は興味深い量子凝縮系の問題である。絶対零度近傍では相転移のトリガーとなる熱的揺らぎがないので、一次相転移は巨視的トンネル効果(MOT)で起こることが期待されていることもこの

問題のもう一つの興味深い点である。He では液体→固体、液体→気体(キャビテー ション)、<sup>3</sup>He<sup>-4</sup>He 混合液の相分離、超流 動 <sup>3</sup>He の A 相→B 相転移など、絶対零度 近傍で種々の一次相転移が起こる。

今、絶対零度で液体 He を加圧していっ て固体が出来る場合を、均一核生成理論で 考えて見よう。図中に化学ポテンシャルを 圧力の関数でプロットしている。低圧では 液体が安定であり、融解圧 P<sub>M</sub> では固体と 液体の化学ポテンシャルは等しくなり、熱



力学的には  $P_{\rm M}$  で固体が出来る。実際にはこれ以上の圧力まで液体が過冷却し(過冷圧というべきか)、 $\Delta \mu$  (>0)まで過冷却して固体が出来る過程を考える。右の図に半径 R の固体が液体中で出来た時の絵が書いてある。この時の自由エネルギーE(R)を R の関数で書くと、固体と液体の表面エネルギーを  $\sigma$ として、

 $E(R) = 4\pi R^2 \sigma - \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta \mu$  となり、右の図に示されるように E(R)は R の関数として最大値をも ち、R=0(液体状態)から R→∞(固体状態)に一次相転移するためにはエネルギー障壁が存在す る。エネルギー障壁の高さは16πσ<sup>3</sup>/Δ $\mu^2$ 、その時の  $P_M$ (臨界核半径  $R_c$ )は、 $R_c = 2\sigma$  /Δ $\mu$ 、で ある。一次相転移では σは有限値であるので、過冷却して(Δμを大きくする)、エネルギー障壁 を下げてやらないと一次相転移は起こらない。均一核生成理論では、この障壁を熱的揺らぎによ って飛び越えることによって一次相転移が起こるとするものである。それでは一次相転移は絶対 零度ではどうなるのであろうか?熱的揺らぎがなくなった時には量子力学的トンネル効果でこの 障壁を飛び越えることが起こるかどうかという問題を Kagan 等が議論している<sup>[5]</sup>。半径 R の結晶 核が成長して行く時に液体と固体の密度差を補給するために液体が流れ込む時の流体のエネルギ -  $((\partial R / \partial t)^2$ に比例)を運動エネルギーとし、 $E(\mathbf{R})$ をポテンシャルエネルギーとして Hamiltonian をつくり、固体核の半径 R を一般座標とする量子力学のトンネル確率を計算している。始めに述 べたヘリウムの超低温で起こる一次相転移では大きな過冷却状態が起こるが、温度に寄らない量 子トンネル効果で起こっていることを示唆している。この理論によれば、量子トンネル効果が観 測されるためにはエネルギー障壁で大体数 10 K、臨界核半径で 1 nm 程度になる。このトンネル 効果において関与する固体核を形成する粒子の数は 103 程度、結晶核が成長して行く過程で密度 差を保証するために流れ込んでくる流体場に関与する粒子数は無限個といってもよいので、マク ロな数の粒子が関与した巨視的トンネル効果(Macroscopic Quantum Tunneling)といわれている。 また先に述べたようにトンネリングを記述する一般座標として半径Rを選んだが、そのたの粒子 の個々の自由度は無視されており、巨視的凝縮系の性質はこの現象に寄与しているかどうかも興 味深い点である。

我々の所で行った超流動 4He 中での固体の核生 成についての実験<sup>[6]</sup>について述べる。液体中に局 所的に電界 *E*を印可すると He 原子は電界に引き寄 せられるので、局所的に加圧されたのと同じ効果が あり、*E*<sup>2</sup>に比例した局所的な化学ポテンシャルを 決められた時間間隔の間、核生成させる場所に印可 できる。この実験では、平行な金属細線間に電圧を かけることによって局所電界を印可した。図の上の データは過冷却した化学ポテンシャルΔμ∞ (*P*-



 $P_M - \alpha \cdot E^2$ ) =  $P_{\text{eff}}$ の関数で核生成確率 Wをプットしたものである。生成確率 W は  $P_{\text{eff}}$ に指数

関数的に依存していることがわかる。下の図は典型的な W=1になる典型的な  $P_{\text{eff}}$ の値 ( $P_{M=1}$ )の温度変化を示したものである。高温度ではやや  $P_{M=1}$ が下がる気味であるが、大体温度に依存しない結果が得られている。観測された超流動 <sup>4</sup>He 中での固体核生成現象は量子トンネル効果であることは疑いがないが、先の理論で述べた量子トンネル効果を考慮した均一核生成理論で期待される  $P_{\text{eff}}$ は数 10 気圧であり、不均一核生成機構が関与したものである思われる。常流動と超流動 <sup>3</sup>He 液体中での核生成実験の比較する実験など、更に条件を制御した精密な実験が望まれるところである。

3-2. 超流動 2 次相転移における量子位相の綻びと量子渦生成

一次相転移に対して、2次相転移においては過冷却は起こらず、確実に臨界点 T<sub>c</sub>で転移は起こ

る。常流動から超流動状態への転移は典型的 な2次相転移である。超流動転移を、超高速 (物質中の情報伝達の最高速度である音速ぐ らいの速度)で冷却したと仮定しよう。この 時、何が起こるであろうか?この問題は Kibble と Zurek によって、Big Bang 宇宙論の 後に続いておこった対称性破れに伴う宇宙の 相転移とその相転移にともなって出来た宇宙 ひもの問題と結び付けて議論された<sup>[7]</sup>。現在



の宇宙に残る銀河集団、3K 輻射の揺らぎ等の非均一性と宇宙ひもを結び付ける議論がある。図 中の下の図は液体<sup>4</sup>Heの超流動転移の相図である。彼等は<sup>4</sup>Heの超流動転移温度が圧力で依存す ることを利用して図中の点線で示すように高圧の常流動液体の圧力を急激に減少させて超流動状 態超流動に突っ込む時に超流動の波動関数の位相の均一性が転移の速度について行けずにいくつ かの位相の独立な島が出来る。冷却が進んで位相の独立な島が合体して均一になって行く過程で 位相の傷が量子渦という形で残ることを予言した。これを量子渦生成の Kibble-Zurek (K-Z) 機構 という。K—Z の実験は超流動 <sup>4</sup>He を使ってランカスター大<sup>[8]</sup>で、超流動 <sup>3</sup>He を使ってグルノーブ ル研究所<sup>[9]</sup>とヘルシンキ工科大<sup>[10]</sup>とで行われた。<sup>3</sup>He の場合 K-Z 機構による量子渦生成が確認さ せたが、<sup>4</sup>He の場合渦は生成されなかった。両者の違いがどこから来たものかは分からないが、 2次相転移のダイナミクスの面白い問題であり、今後更に転移の速度を上げ、且つ精度の高い実 験が望まれる。

講演では、4 でナノスケールチャンネル中の量子流体-量子干渉効果とジョセフソン効果と、 5.ナノ多孔質(アエロジェル)中の回転超流動<sup>3</sup>He の流体力学についてふれたが、紙面の関係 で省略する。量子凝縮系へリウムの物性で実現する BEC という巨視的凝縮状態の特徴を強調した 最近の研究に焦点を会わせ、巨視的波動関数に固有な特異なナノ構造とそれに起因するマクロな 物性をナノ流体工学の見地から述べた。

#### 参考文献

- [1] E. J. Yarmchuk, M. J. V. Gordon and R. E. Packard, Phys. Rev. Lett. 43, 214 (1979).
- [2] M. Kubota et al., to be published in Physica (2003).
- [3] R. Ishiguro et al., to be published in Physica (2003).
- [4] V. M. H. Ruutu, U. Parts and M. Krusius, J Low Temp. Phys. 103, 331 (1996).
- [5] I. M. Lifshitz and Yu.Kagan, Sov. Phys. JETP 35, 296 (1972).
- [6] Y. Sasaki and T. Mizusaki, J. Low Temp. Phys. 110, 491 (1998).
- [7] T. W. B. Kibble, J. Phys.A 9, 1387 (1976), and W. H. Zurek, Nature 317, 507 (1985).
- [8] P. C. Hendry et al., Natrure 368, 315 (1998), and M. E. Dodd et al., Phys. Rev. Lett. 81, 3703 (1998).
- [9] C. Bauerle et al., Nature **382**, 332 (1996).
- [10] V. M. H. Ruutu et al., Nature 382, 334 (1996).

センター開設記念シンポジウム

## 金属ナノ磁性体の磁気構造制御と新物質開拓 Engineering of Novel Magnetic Structures in Nanoscale Metallic Magnets

### 京都大学低温物質科学研究センター 壬生 攻

### K. Mibu, Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

### 1. はじめに

最近注目を浴びている「ナノテクノロジー」は、磁性体の分野にも応用され、さまざまな工業製品の性能の向上に貢献しつつある.たとえば、強磁性体中にナノメートルサイズの微粒子を析出させた「ナノコンポジット磁石」の研究は、新しい強力磁石を開発する有望な手段として注目されている. また、磁気記録の分野では、高度情報化時代のコンピューターや家電製品用記録装置の有力候補として、一定の面積あたりにより多くの情報が書き込めるハードディスクドライブ(HDD)や、高速でかつ電源を切っても記憶が消えない磁気ランダムアクセスメモリー(MRAM)の研究・開発が進められている.一方、これと平行して「スピンエレクトロニクス」なる分野が急速に発展しようとしている. これまでの様々な電子デバイスにおいては、個々の電子がもつ「電荷」のみが有効に利用されてきたが、電子のもつ磁石としての性質すなわち「スピン」(磁気モーメント)をも積極的に利用した電子デバイスの研究が進められつつある.この分野の幕開けは1988年の金属強磁性体/非磁性体多層膜(人工格子)における「巨大磁気抵抗効果」の発見に遡ることができる.スピンエレクトロニクスの更なる発展のためには、半導体エレクトロニクスのケースと同様に、磁性体もナノスケールで加工されることが要求されている<sup>[1]</sup>.

このような背景の中,我々の研究グループでは,薄膜作製技術および微細加工技術を駆使して種々 の金属磁性薄膜をナノスケールで加工し,その磁気構造を制御していくことに取り組んでいる.ナノ 構造磁性体の磁気的性質がサイズ・形状や界面境界条件によってどのように制御できるかを探り,さ らには磁性が絡んだ新奇な電気伝導性現象などを発掘していくことを目標に,基礎的見地から研究を 進めている.本稿では,それらの研究の中からいくつかの話題について紹介する.

#### 2. ナノ磁性体の作製

我々は各種金属ナノ構造体を作製しているが、ナノ構造体の厚さ方向のサイズ制御には主として超 高真空蒸着法を用いた原子の堆積を、横方向のサイズや形状の制御には主として「電子ビームリソグ ラフィー」を用いている.ナノ領域へのアプローチとして、前者はオングストローム領域からボトム アップ的な、後者はミクロン領域からトップダウン的な手法である.

電子ビームリソグラフィーによる試料作製の手順は図1に示すとおりである.まず,珪素などの基 板上に薄く塗った有機感光剤(レジスト)に,電子のビームで微小パターンを描く.次に描画された 感光剤を現像し,電子ビームが照射された場所を溶かして取り去る.その後パターニングされたレジ ストの上から超高真空中で金属磁性体を蒸着する.最後に有機溶剤を用いてレジストを剥がす(リフ トオフ)と,金属磁性体のナノパターンが得られる.描画に使う電子の「筆」の太さは8ナノメート



図1. 電子ビーム描画およびリフトオフ法による金属磁性体微細加工の概念図.

ル (nm) 程度であるが、レジストの「にじみ」が避けられないため、最終的に得られる金属パターンの最小幅は通常 50 nm 程度になる.この限界を越えてさらに小さなパターンを作製するには試行錯誤 や様々な工夫を要する.我々がこれまでに達成できた最小加工線幅は 15 nm である.

微細加工のもう一つの方法として、イオンビームによる加工が挙げられる. 収束させたイオンビームを用いると、100 nm オーダーで磁性体を削り込むことができる. 我々はこの方法も補助的に用いて 試料の作製を行なっている. 一方で、こういった加工方法を用いずに自然の力を用いて磁性ナノ微粒 子を基板の上に配列させる方法もあるが、我々のグループでは、大きさと形が精度良く制御された磁 性ナノ構造を人工的に作製することによってその磁性をコントロールしていくことを基本方針としている.

#### 3. ナノ磁性体の磁気構造を支配する要因

鉄やニッケルなどの磁性体(強磁性体)においては,個々の原子が磁気モーメントをもつ.磁性体 を構成する個々の原子が一定の大きさの磁気モーメントもつ場合,その磁気構造は,(i)交換エネルギ ー,(ii)磁気異方性エネルギー,(iii)静磁エネルギーの3種類の磁気的エネルギーの和が極小になる ような条件で決まる.交換エネルギーは隣り合った原子のもつ磁気モーメントの方向を揃えるように 働く.磁気異方性エネルギーは交換エネルギーによって揃えられた磁気モーメントの方向を磁性体の

結晶の特定の方向に固定する.静磁エネルギーは磁性体 から漏れる磁場をなるべく小さくするように磁気モーメ ントを磁性体表面に沿った方向に並べる.図2には強磁 性体に見られる2つの典型的な磁気構造が示されている. 左図(a)は磁気異方性エネルギーが大きい場合で,磁性 体全体にわたって磁気モーメントが揃った「単磁区」構 造をとり,上下両端にN,Sの磁極が出ている.このよう な磁性体は永久磁石としての特性をもち,「ハード」な磁 性体と呼ばれている.右図(b)は磁気異方性エネルギー が小さく静磁エネルギーが支配的な場合で,磁極が表面



図2. 強磁性体の典型的磁気構造. (a) 単磁区構造, (b) 多磁区構造.

に現れないように「多磁区構造」をとっている.鉄くぎなど単独では磁石として働かない強磁性体が これに相当する.このような磁性体は、永久磁石などによって磁場を加えられたときに磁気モーメン トの方向を磁場の方向に合わせて柔軟に変化させるため、「ソフト」な磁性体と呼ばれている.

#### 4. 各種ナノ磁性体の磁気構造

磁気的にソフトな磁性体でナノメートルサイズの円盤状ドットを作製すると,円の縁での静磁エネ ルギーの増大を抑えようとして,磁気モーメントの方向が円周に沿って渦を巻いた「磁気渦構造」が 安定化される.この構造では,中心部分を除いて隣り合う原子の磁気モーメントがほぼ並行に揃って 交換エネルギーを低くしているが,中心部分では交換エネルギーの損失を避けるため磁気モーメント が垂直方向に立ち上がり,「吹き出し磁化」といわれる微小スポットが形成される.吹き出し磁化は直 径 10 nm 程度の非常に小さいサイズの磁気構造であるため,通常の磁化測定手段では観測が難しい. 我々は,試料表面近くで磁性体探針を走査させそれに働く磁気的引力・反発力を検出する「磁気力顕 微鏡」を用いて吹き出し磁化の観察を行っている.図3にニッケル・鉄合金からなる円盤状ドットの 磁気力顕微鏡像を示す.中心部の磁気モーメントの方向が紙面と垂直に上方向か下方向かに対応して 黒または白のコントラストが得られている<sup>[2]</sup>.このような磁気構造はサイズの大きな円盤状磁性体で は現われず,ナノメートルサイズの微細加工によって得られる新しい磁気構造である.最近磁気記録 密度の向上に伴って,微細加工された磁性体を記録媒体に利用することが提唱されているが,密に並



図3. 円盤状磁性体ドットにおける磁気渦構造および吹き出し磁化の概念図と 磁気力顕微鏡像.



図 4. アステロイド型磁性体パターンにおける「負の」磁気渦構造および 吹き出し磁化の概念図と磁気力顕微鏡像.

べた磁性ドットの吹き出し磁化は、このような記録媒体の一つの候補と言えよう.

吹き出し磁化は、磁気モーメントを磁性体表面に沿った方向に並べようとする静磁エネルギーと、 隣り合った原子のもつ磁気モーメントの方向を揃えようとする交換エネルギーの妥協の産物としてパ ターンの中心付近に特異点的に表われるもので、円盤状ドット以外のいろいろなパターンでも発生さ せることができる<sup>[3]</sup>.図4は中心付近に吹き出し磁化が現れるように設計されたアステロイド型(星 型)パターンとその磁気力顕微鏡像で、いわゆる「負の渦(anti-vortex)」構造の中心に特異点が形 成されている.磁気力顕微鏡像の中心部分の白いコントラストは紙面に下向きの吹き出し磁化が存在 していることに対応している.

#### 5. 界面効果を用いた新しい磁気構造の創製

ナノパターニングによって新しい磁性体を創製する場 合の一つの指針は、磁性体の表面(界面)効果を有効に 利用することである.この界面効果の特徴を把握するた めには、微細加工に先立って様々な物質の組み合わせの 多層膜を用いて研究を積み重ねておくことが不可欠であ る.

一例として、「交換スプリング」という現象が挙げられ る.磁気的にソフトな強磁性層(ニッケル・鉄合金など) とハードな強磁性層(コバルト・サマリウム合金など) を重ね合わせて多層膜を作製すると、界面での磁気的な 結合のため、ソフト磁性層の磁気モーメントの方向がハ ード磁性層によってピン止め効果される.このような系 に外から磁場を加えると、ソフト磁性層の磁気モーメン トは、方向のねじれを伴いながら回転し、その方向は磁 場の増減に対して「ばね(スプリング)」のように可逆的 に運動する(図5).このような試料は、連続的に磁気モ ーメントの方向が変化する磁性体のモデル物質として、 新しい電気伝導現象の探索研究などに利用できる<sup>[4]</sup>.

さて、これまでの例は構成する個々の原子が一定の大 きさの磁気モーメントをもつ磁性体に対して磁気構造の 制御を行なったものである.我々のグループでは、磁気 モーメントの大きさが著しく変化しうる磁性体の磁気構 造制御についても研究を進めている.このような磁性物 質群で磁気構造を制御するノウハウを構築すれば、ナノ 磁性体の分野に新しい方向性を開くことができ、微細加 工磁性体研究の視野を大きく広げるものと期待される. 現在注目しているのはクロムである.クロムは磁気モー メントの方向が原子面毎に反転しかつその大きさが正弦 波的に変調した磁気構造、いわゆる「スピン密度波型反



図5.交換スプリング多層膜の磁気構造.



図 6. (a) クロム (Cr) の磁気構造, (b) 周期的な錫 (Sn) 原子層の挿入に よるクロムの磁気構造制御 (概念 図).

強磁性構造」をもつ.このような磁気構造をもつクロムの原子層を,錫などの非磁性金属単原子層で 周期的に置き換えることによって,正弦波的磁気変調の「腹」(錫,銀,金原子層挿入の場合)あるい は「節」(バナジウム原子層挿入の場合)を非磁性原子層位置にピン止めすることができることがわか ってきた(図 6).すなわち,自然が決めた周期的磁気構造を人工的構造変調によって制御することが 可能であることが明らかになりつつある<sup>[5]</sup>.

#### 6. 新しい巨大磁気抵抗効果を求めて

1988年に強磁性層と非磁性層を交互に積み重ねた強磁性/非磁性多層膜において「巨大磁気抵抗効 果」が発見された.この効果は、磁性層の磁化(磁気モーメント)の配置が非磁性層を挟んで反平行 から平行に変るときに電気抵抗が著しく減少するものである.この現象の解釈には伝導に寄与してい る個々の電子が「スピン」をもち磁石としての性質を備えていることを考慮しなければならない<sup>[1]</sup>. この抵抗変化は電流を多層膜の界面に平行に流したときよりも垂直に流したときの方が大きいといわ れている.後者の測定には柱状の多層膜試料が必要となり、高度の微細加工技術が要求されるが、我々 は現在それに挑戦中である.

一方,磁性層の磁化配置が非磁性層を挟んで反平行から平行に変るときに電気抵抗が著しく減少す るならば,図2(b)に示すような2つの磁区の磁化配置が磁壁を挟んで反平行な(磁壁あり)状態か ら平行な(磁壁なし)状態に変化するときも巨大磁気抵抗効果型の抵抗変化がある筈だと考えられる. 微細加工によって磁性細線を作製すると細線中に1個の磁壁が入った状態の電気抵抗を測定すること が可能になる.このような系の磁気抵抗変化は磁壁の厚さが薄くなるほど顕著に現れると予想されて いるが,薄い磁壁の実現のためには磁気エネルギーを考慮した細線の構造制御が必要である.我々は 2本の細線ナノスケールでコンタクトさせ,その接合部に磁壁を導入することによって,磁気構造が 良くわかった1個の磁壁に起因する抵抗を測定することに取り組んでいる(図7).これまでに数10 nm の大きさの接合部に磁壁を導入することに成功している[6].接点のさらなる微細化によって,単一磁 性材料からなる細線で巨大磁気抵抗効果が出現することを期待して引き続き実験を重ねている.



図7. 磁性細線ナノ接合部への磁壁の閉じ込め.

7. おわりに

以上,磁性体のナノ構造を制御して新しい磁性体を創製する試みを紹介した.将来さらにこのよう な研究の中から,スピンを利用した電子デバイスや超高密度磁気記録などの応用に結びつく成果が数 多く出ることを期待して研究が続けられている.

ここに紹介した研究は京都大学化学研究所新庄輝也教授(平成14年3月定年退官)のもと、同研究 室教官・学生、学内外の共同研究者の協力によって進められ、現在引き続き進行中のものである.

参考文献

- Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures, edited by S. Maekawa and T. Shinjo (Taylor & Francis, London and New York, 2002).
- [2] 奥野拓也 他, 固体物理 37, 103 (2002).
- [3] K. Shigeto et al., Appl. Phys. Lett. 80, 4190 (2002).
- [4] K. Mibu et al., Phys. Rev. B 58, 6442 (1998).
- [5] K. Mibu et al., Phys. Rev. Lett. 89, 287202 (2002).
- [6] K. Miyake et al., J. Appl. Phys. 91, 3468 (2002).

センター開設記念シンポジウム

## 生体膜におけるプロトンポンプの分子機構

### Molecular Mechanism of Proton Movement in Membrane Proteins

## 京都大学物質科学研究センター 光岡 薫 Kaoru Mitsuoka, Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

生体エネルギー学の長年の研究から, ATP が生体のエネルギー源であり, そのほとんどがミトコン ドリアの内膜や葉緑体のチラコイド膜, 原核細胞の細胞膜などのエネルギー変換膜上で合成されるこ とがわかっている. そのエネルギー変換膜上での ATP 合成は, 電子伝達系などにより形成されるプ ロトン (水素イオン)の濃度勾配による電気化学ポテンシャル差をエネルギー源として行われる. つ まり, そのポテンシャル差によって起こる, 生体膜上の H+-ATPase を通るプロトンの流れと共役し て ATP が合成される. このように, 生体膜におけるプロトン輸送の理解は, 生体でのエネルギー変 換を考える上で非常に重要である.

そこで、ここでは光駆動型のプロトンポンプであるバクテリオロドプシン(bR)の構造変化から、 膜蛋白質中でのプロトン輸送のメカニズムについて検討する.また、プロトン濃度勾配をエネルギー 源として用いるためには、その積極的な輸送のみでなく、その生体膜を介した濃度差の維持も重要で る.その観点から、水のみを選択的に通す水チャネルにおけるプロトン輸送の阻害メカニズムについ ても検討する.以上から、膜蛋白質中でのプロトン移動の特徴を議論する.

#### 水溶液中のプロトンの拡散

生体膜中のチャネルにおけるプロトンの拡散は、非常に 速いことが知られている。例えば、ペプチド系抗生物質の 一種であるグラミシジンAは、数分子が集まり生体膜にチ (b) ャネルを形成し、プロトンやLi+、Na+、K+などを透過させ ることが知られている。そこで、そのグラミシジンAが作 るチャネルを各イオンが拡散する速度を比較すると、K+の 拡散定数が1.9x10<sup>3</sup>[Å/ps<sup>2</sup>]であるのに対し、プロトンのそれ (c) は3.4x10<sup>2</sup>[Å/ps<sup>2</sup>]である<sup>[1]</sup>.また、そのチャネルを介した水 の拡散係数でも4.4x10<sup>3</sup>[Å/ps<sup>2</sup>]であり、プロトンの拡散は 水よりも速いことがわかる。これはチャネル中のみでな く、バルクの水の中でも同じであり、水の拡散定数が 2.1x10<sup>-1</sup>[Å/ps<sup>2</sup>] なのに対し、プロトンの拡散係数は 9.3x10<sup>-1</sup>[Å/ps<sup>2</sup>]である。





この水の拡散より速いプロトンの移動は、水分子間の水素結合を介してのプロトンの跳躍として説 明されている(図1). つまり、ひとつながりの水素結合した水分子があると、それがプロトンの導 線として働き,水分子間の連続したプロトン跳躍により,速い移動が実現できる.この水素結合を介 した機構は,水素結合がより安定になる氷中でプロトンの拡散係数がより大きくなることからも正し いと考えられている.また,このプロトン導線の実例が,ここで取り上げる bR を含めて,いくつか の生体エネルギー変換に関連する膜蛋白質で見つかってきている.

#### 電子線結晶解析

ここでは、bRと水チャネルの一つであるアクアポーリン1 (AQP1)の原子モデルを構築するのに、 我々が用いた手法である電子線結晶解析について簡単に紹介する.まず、X線結晶解析が三次元結晶 を用いるのに対し、電子線結晶学では二次元結晶を用いて解析を行う. 膜蛋白質は天然に脂質二重膜 上に局在しており、適切な条件下に置くことにより、容易に脂質二重膜中で二次元結晶を作る場合が あることが知られている<sup>[2]</sup>.特に bR の場合は天然に二次元結晶を作っており、その膜を融合させる ことにより、非常に大きな二次元結晶を得ることができる. AQP1 については、可溶化し精製した蛋 白質を大腸菌の脂質と混ぜて、可溶化に用いた界面活性剤を透析により除去することにより、脂質二 重膜中に膜蛋白質を高密度で再構成することで、その二次元結晶を作製した.

次に得られた二次元結晶から、電子回折図形と電子顕微鏡像を得ることにより、膜蛋白質の構造因 子の強度と位相を計算する.その際に、電子顕微鏡像からの画像は、長周期の歪みやコントラスト伝 達関数によるコントラストの変形を受けているため、高分解能のデータを得るには、計算機を用いて それらを補正することが必要になる<sup>[3]</sup>.回折図形と顕微鏡像は、ともに電子線による試料損傷を最小 に抑えるため、試料を液体へリウムで冷却できる試料ステージを持った極低温電子顕微鏡<sup>[4]</sup>を用いて 撮影した.電子線源には輝度が高く干渉性が良い熱電界放出銃を、そして、回折図形の収集にはスロ ースキャン CCD カメラを用いた.

このような装置を用いて得られたデータの結晶学的特徴を、bR についてまとめる.まず電子線結 晶解析では、電子線損傷のため一つの結晶から一枚の電子回折図形しか得られない.そこで、多くの 電子回折図形からの回折強度を融合することにより、実際の回折強度を計算する.その実験値と計算 値との一致具合を Rmerge という値で表すが、その値は 15.1%であった.この値は、通常数個の結晶か らすべてのデータを得るX線結晶解析と比べると数倍の大きさであるが、601 枚の回折図形、つまり

また、データのノイズレベルなどを反映する R<sub>Friedel</sub>の 11.6%という値と大きな違いはないことも考慮すると、この値は、二次元結晶は直径数 $\mu$ m で三次元結晶より含まれる分子数がはるかに少ないことに起因すると考えられる。そして、bR のように直径 10 $\mu$ m に近い大きさの二次元結晶からは、この解析のように2.5Å という水分子を可視化できる高分解能の解析ができる(図2に Fo-Fc map を用いて可視化された水分子を示す)ことがわかる。

601 個の結晶から融合したことを考えると十分良い値である.

このような回折強度と以前得た原子モデルを用いて<sup>[5]</sup>,分子 置換法により,R値が19.3%でRfreeが22.8%の原子モデルを作 製した.この原子モデルを,X線結晶解析で得られた分解能 1.55ÅのbRの基底状態の原子モデル(1C3W)<sup>[6]</sup>と比較した. すると,そのRMSD (root mean square deviation)は、主鎖のみ



図 2 bR のプロトン経路中に観測され た水分子

で 0.47Å, すべての原子(ただし残基 7-152, 167-225 を用いた)で計算すると 0.82Å という十分小さい値を与えた.このことから三次元結晶と二次元結晶中で bR は同じ構造をとっていることがわかる. また水分子に関しても,例えば光照射により構造を変化させるレチナルから細胞内側のプロトン輸送経路中の水分子については,ほぼ同じ位置に観測された.

一方 AQP1 については、分解能が 3.8Å と低いのみでなく、その結晶学的統計値は bR と比較してか なり悪い. 例えば、その RFriedel と Rmerge はそれぞれ 44.0%と 49.5%であった. これは、その結晶が直径 約 1  $\mu$  m と小さく、回折強度が弱いことから S/N が悪いことに起因している. しかし、電子顕微鏡像 から計算された位相については、その残差が 40.3 度なので FOM (figure of merit) に換算すると 0.76 と十分よく、その電位図 (電子線結晶解析ではX線結晶解析の電子密度でなく電位が観測される) は、 特に温度因子が低い膜貫通部分に関してはノイズがほとんどない明瞭な三次元像を得ることができ、 そこから原子モデルを作製することができた(R 値と Rfree はそれぞれ 39.9%と 41.7%)<sup>[7]</sup>. このよう に、電子線結晶学は得られる位相の精度が高く、どのような分解能でも明瞭にその三次元構造を知る ことができるのも特徴である.

### バクテリオロドプシン (bR) でのプロトン輸送

bRは古細菌であるハロバクテリアが持つ光駆動型のプロトンポンプである.図3に得られたbRの



図 3. bR の全体構造 蛋白質をリボ ン,レチナルを棒状モデルで, 水分子を球で示した. 図4プロトン輸送の模式図

全体構造を示す. このように 7本の膜貫通α-ヘリックスの中に, 光照射により all-trans 型から 13-cis 型に構造を変化させるレチナルが 216 番のリジンを介して結合している. その結合部位にシッフ塩基 があり, そこに結合しているプロトンが細胞外に輸送された後, 細胞内からプロトンが結合すること により, 結果として1個のプロトンが輸送される. 7本のα-ヘリックスは N 末端から A-G と呼ばれ ており,輸送されるプロトンが実際に結合すると考えられている残基は,主に,シッフ塩基をはさむ ように存在するヘリックスCとG上にある.

プロトン輸送課程の中間体は K,L,M,N,O と名前が付けられており[8],その中間体とプロトン輸送の 関係を模式的に図 4 に示す.この図にあるように、L 中間体から M 中間体への構造変化に伴って、シ ッフ塩基から Asp85 へのプロトン移動と細胞外に近いグルタミン酸付近(group X)から細胞外への プロトン放出が同時に起こることが知られている.この2つのプロトン移動は、異なる領域で起こる にもかかわらず関連しており、実際、Asp85 の pKa が細胞外へのプロトン放出に伴い 2.6 から 7.5 へ 変化することがわかっている[9].そこで我々は、この pKa 変化がどのような構造変化に起因するかを 明らかにするため、細胞外へのプロトン放出の pKa である 9.5 より塩基性の pH10.0 での構造を解析し、 プロトンが放出されていない約 pH5 でのX線結晶解析からの原子モデル(1C3W)と比較した.bR の 二次元結晶は pH 4 から pH 10 までの大きな pH 変化に対して安定であり、このような条件変化に対す る安定性も二次元結晶の利点の一つである.

得られた pH 10 の構造と pH 5 との比較を図5 に示 す. この図からわかるように、細胞外へのプロトン放 出に伴い、Arg82 がより細胞外へと位置が移動してい る. これは、二つのグルタミン酸(Glu194 と Glu204) の負電荷がプロトン放出によりアルギニンの正電荷 とより強く相互作用するようになった結果と考えら れる. これにより、アルギニン上の正電荷が Asp85 か ら遠くなったと同時に、Asp82 から Asp85 の主鎖の位 置も細胞外側へと移動している. これにより、シッフ 塩基と Asp85 の間にある水分子の位置も移動している. このように Asp85 の pKa は、Arg82 上の正電荷の移動 による電位変化と同時に、水素結合している水分子の 位置変化によるプロトン移動効率の変化によっても コントロールされていることが示唆される.

#### アクアポーリン1 (AQP1) でのプロトン移動の阻害

一方、ヒト赤血球から精製した、水のみを選択的に通 す水チャネルである AQP1 の二次元結晶を用いて構造 解析を行った<sup>[10]</sup>. その結果、得られた原子モデルの全体 構造を図6に示す.このようにAQP1は6本の膜貫通α -ヘリックスを持ち、それらはN末端から1-6と呼ば れている.特徴的なのが、ヘリックス2と3の間のル ープが細胞内から、ヘリックス5と6の間のループが 細胞外から分子内に挿入され、それらのループのC末 端側が短いα-ヘリックス(ポアヘリックス)を形成し、 そのN末端をつきあわせる形で、一本の膜貫通ヘリッ クスのように存在していることである.この6本の膜 貫通ヘリックスと2本のポアヘリックスが右巻きの束



図 5. 細胞外へのプロトン放出に伴う構造 変化. 色が濃い方が pH5 での原子モ デル



図 6. AQP1 の全体構造. 真ん中に2本のポ アヘリックスが観測できる.

を作ることで,膜の垂直方向に対して大きな角度を維持する形で,分子の中央に真ん中が一番小さく, 膜表面にむかって大きくなるような穴を形成している.

AQP1 と相同性がある蛋白質は、バクテリアから植物にまで存在し、アクアポーリンファミリーを 形成している.興味深いことに、そのファミリーの蛋白質の前半と後半の半分ずつも相同性があり、 AQP1 の立体構造もその相同性を反映して、膜と平行方向を軸とする擬似の二回対称性を持っている. つまり、2つのポアへリックスは相同の関係にあり、その N 末端にファミリーで保存された NPA

(Asn-Pro-Ala) 配列がある. そこが, ポアヘリックスの接触部分になっており, この特徴的なヘリ ックスの折りたたまれ方はファミリーで保存された特徴と考えられる. 実際, 我々の AQP1 の構造と ほぼ同時にバクテリアが持つアクアポーリンファミリーの一つである GlpFの構造がX線結晶解析に より得られ<sup>[11]</sup>, この GlpF はグリセロールをよく通すタイプで AQP1 とは異なるサブタイプに属する が, それでも同じ折りたたみをしていることが明らかになった.

水の選択性であるが、水が通る分子中央のチャネルで膜中央付近の最も狭い部分の直径が 3.5 Å程 度で、水分子のみがちょうど通れる大きさであることがわかった.また、そこで水分子は、ファミリ ーで保存された NPA 配列中のアスパラギンと水素結合することが予想された.つまり、この領域で 水素結合できる水分子のみを選択している.しかし、このような水分子の結合部位が多数あると透過 効率が悪くなるので、AQP1 ではチャネル内の他の残基は主に疎水的なものとすることで、一分子あ たり一秒間に 30 億個以上の水分子を通す効率の良い透過を実現している.また、NPA 配列の水素結 合部分は、水分子の選択のみでなく、以下のようにプロトン透過の阻害にも寄与していると考えてい る.NPA がある二つのポアヘリックスは、N 末側を膜内に向けて配置している.そのため、ヘリック スの分極により、水分子結合部位側は正電位を持つこととなる.ここに同様に分極した水分子が2つ のアスパラジンと水素結合するためには、図 7 のように上下の水分子との水素結合を切る必要があ

る.これにより,最初に説明したプロトン導 線ができるのを阻害している.

以上のように、プロトン移動に関連する2 つの膜蛋白質について、その構造を解くこと により、プロトン移動のメカニズムに関する 情報を得た.生体は一部でプロトン導線のよ うな効率的なプロトン移動のメカニズムを利 用していることは明らかであるが、以上の構 造解析で得られた知見は、その制御のために プロトン導線を利用しない過程持つことを示 唆している.例えば、bRのシッフ塩基から Asp85 へのプロトンの移動は、その間に水分 子を持つにもかかわらず、その水分子は両者 の基底状態での安定化に寄与しており、ここ



図7. 水チャネルの模式図. 右に見えているのが 2本のポアヘリックス

での実際のプロトン輸送は水分子を介さず直接行われると考えられる.また,AQP1 では積極的に水 分子間の水素結合を切ることによりプロトン導線の形成を阻害している.つまりプロトン移動のメカ ニズムの理解には、バルクの水溶液中と異なる蛋白質中での多様なプロトン移動過程を詳細に理解す る必要があり、そのために水分子が見える分解能での構造解析が必須であると同時に、計算機シミュ レーションなどによるプロトン移動過程の検証が重要である. 最後に、bRのpH10.0 での構造解析は理学研究科生物物理学教室藤吉研で行った研究で、特にその データ収集は現在 Harvard Medical Schoolの Yifan Cheng が行った.また、AQP1の構造解析は Peter Agre 博士, Andreas Engel 博士,藤吉好則博士の3グループの共同研究であり、ここですべての共 同研究者に感謝します.

#### 参考文献

[1] Pomès, R. & Roux, B., Molecular mechanism of H<sup>+</sup> conduction in the single-file water chain of the gramicidin channel, Biophys. J. 82, 2304-2316 (2002).

[2] [Kuhlbrandt, W., Two-dimensional crystallization of membrane proteins, Quar. Rev. Biophys. 25, 1-49 (1992).

[3] Henderson, R., Baldwin, J. M., Ceska, T. A. Model for the structure of bacteiorhodopsin based on high-resolution electron cryo-microscopy, J. Mol. Biol. 213, 899-929 (1990)

[4] Fujiyoshi, Y., Mizusaki, T., Morikawa, K., Yamagishi, H., Aoki, Y., Kihara, H. & Harada, Y., Development of a Superfluid Helium Stage for High-Resolution Electron Microscopy, Ultramiscroscopy, 38, 241-251 (1991).

[5] Mitsuoka, K., Hirai, T., Murata, K., Miyazawa, A., Kidera, A., Kimura, Y. and Fujiyoshi, Y. The structure of bacteriorhodopsin at 3.0 Å resolution based on electron crystallography: implication of the charge distribution. J. Mol. Biol. 286, 861-882 (1999)

[6] Luecke H., Schobert B., Richter H. T., Cartailler J. P., Lanyi J. K. Structure of bacteriorhodopsin at 1.55 Å resolution. J. Mol. Biol. 291, 899-911 (1999)

[7] Murata, K., Mitsuoka, K., Hirai, T., Walz, T., Agre, P., Heymann, J. B., Engel, A., and Fujiyoshi,
Y. Structural determinants of water permeation through aquaporin-1. Nature, 407, 599-605 (2000)

[8] Janyi, J. K. Proton translocation mechanism and energetics in the light-driven pump bacteriorhodopsin. Biochim. Biophys. Acta, 1183, 241-61 (1993)

[9] Balashov S. P., Imasheva E. S., Govindjee R., Ebrey T. G. Titration of aspartate-85 in bacteriorhodopsin: what it says about chromophore isomerization and proton release. Biophys. J. 70, 473-481 (1996)

[10] Walz T., Smith B. L., Zeidel M. L., Engel A., Agre P. Biologically active two-dimensional crystals of aquaporin CHIP. J. Biol. Chem. 269, 1583-1586 (1994)

[11] Fu D., Libson A., Miercke L. J., Weitzman C., Nollert P., Krucinski J., Stroud R. M. Structure of a glycerol-conducting channel and the basis for its selectivity. Science, 290, 481-486 (2000)

# 半導体量子ドット列を用いた物質設計 Marerial Design Based on Semiconductor Quantum Dots

NTT物性科学基礎研究所 高柳英明 Hideaki Takayanagi, NTT Basic Research Laboratories











### 有機超伝導体・導電体のナノサイエンス

### Nanoscience of Organic Conductors and Superconductors

京都大学大学院理学研究科・化学専攻 齋藤軍治 Gunzi Saito Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

#### 1) 序

低温物質科学研究センターの開設記念シンポジウムでは、筆者の最近の研究から機能性分子・分子 集合体の4つの課題(ナノスケールの分子変形が引き起こす新規複合相転移,理想的な分子性2本足 スピン梯子化合物の開発,有機物超伝導体 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xの幾何学的構造,分子ワイアー開発にお ける課題)を、ナノ構造の視点から紹介した.ここでは、紙面の都合上第3の課題のみを記述し、他 は別の機会にゆずる.

機能性分子集合体の大きな特徴は、弱い分子間相互作用を異方的に用いて集合体を形成している点 にある.分子内に働く強い共有結合に比べ,分子間での電荷移動 (charge transfer:CT) 相互作用,水素 結合、ファンデルワールス(vdW)相互作用や有機物間でのクーロン相互作用は弱い.ドナーおよび

アクセプター分子間の CT 相互作用は、電荷 移動度 (δ) が大きい系 (δ≥0.5) において, 成分分子間に共有結合+イオン結合+金属結 合+vdW 結合を複合的に生じる. その結果, 高導電体 (金属性,超伝導性),磁性絶縁体, 非線形光学材料,スィッチ・メモリー材料が 得られる.1973年に開発された最初の金属的 有機物 TTF•TCNQ において、ドナー分子 (D:TTF) とアクセプター分子 (A:TCNQ) は 各々個々に積層カラムを形成する (図1). 主 に2種の分子間相互作用があり、D:A 間での 電荷移動 (CT<sub>1</sub>) によりイオン性 (δ=0. 59) が制御され,カラム内のトランスファーt

(CT<sub>2</sub>) によりバンド構造・フェルミ準位・ 属-絶縁体転位を生じる(文献1).



図1 低次元導体 TTF•TCNQ の分子構造と積層構造の模式図

フェルミ面が決定される. その結果,  $t_x > t_y$ ,  $t_z$ の1次元性の強い金属が得られ, Peierls 転位による金

#### 2) 次元性向上と ET 系錯体の特徴(文献 2)

低次元金属の電子状態不安定性を抑制するためには次元性の向上が必要であり、それを化学的修飾 によって達成したのは、筆者らが開発した BEDT-TTF(ET)系錯体である. ET 系では、分子面間でのπ -π相互作用と分子側面方向の硫黄••硫黄 vdW 原子接触相互作用,陰イオンと ET 分子末端エチレン水 素原子との水素結合が重要である(図2). ET 分子末端エチレンの構造的嵩高さは分子面間で の $\pi$ - $\pi$ 相互作用 $t_x$ を抑える.ET系分子のHOMO 電子密度は,TTF 環内硫黄(S<sub>in</sub>)が外側6員環硫 黄(S<sub>out</sub>)に比し4倍程大きく,原子接触によるト ランスファーは t (S<sub>in</sub>••S<sub>in</sub>) > t (S<sub>in</sub>••S<sub>out</sub>) > t(S<sub>out</sub>••S<sub>out</sub>)である.ET 分子の幾何構造的要因か ら ET 系には S<sub>in</sub>••S<sub>in</sub>が存在せず, $t_y$ の増加は大 きくない.その結果, $t_x$ , $t_y$ の均衡により1次 元( $t_x > t_y$  または $t_x < t_y$ )から2次元伝導体( $t_x ~ t_y$ ) の多彩な錯体が得られる.

さらに,陰イオンと ET 分子末端エチレン水 素原子との水素結合や陰イオンが形成する周期 的な空隙の紋様との相互作用などのパータベー ションが加わり,ET 分子は多彩な配列様式を構 築し,結晶構造・物性の異なる多形 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ',  $\beta$ ,  $\beta$ ", $\theta$ ,  $\kappa \alpha E$ ) を与える.これらの多形体の格 子エネルギー差は互いに小さい.その結果,結 晶の繰り返し単位の内部構造を少し(0.1Å単 位)変化させることにより,それらの物性を大 きく制御することが可能となる(結晶内部構造 の1/100ナノ制御による物性制御).

10K 級の超伝導体のほとんどはĸ型錯体から 得られる. 一般式はκ-(ET)<sub>b</sub>X で, ET 分子は2 量体として存在し、2量体分子同士は短軸方向 が互いに直交するように充填して2次元伝導層 を形成する(図3).2次元伝導層は陰イオン絶 縁層と交互に積層し、2次元層状化合物を構築 する. ET 系錯体の電子状態は, 電子局在のパラ  $\not\prec - \not\land U/W$  (U:on-site Coulomb repulsion, W:band width)と1個のホールが局在した場合の スピン間相互作用の異方性を示すパラメータ t/t に大きく依存する. 図4に, κ型2次元伝導 層を分子長軸方向から見た構造でのトランスフ アーの種類(図4a)と2量体を黒丸で示した 概念図(図4b)で*t*, *t*を示す.図5に代表的 な ET 錯体の比抵抗とスピン磁化率<sub>Xspin</sub>の温度 依存性を示す(文献3).



多形 (α, α', β, γ, θ, κ •••)

図2 BEDT-TTF 分子と積層構造模式図



電子・磁気状態を示す2つのパラメータ 1. 非局在性パラメータ(Mott criterion)

- *U*/W (U: on-site Coulomb、W:バンド幅)
- 2. 磁気的異方性パラメータ ťlt



図3 κ-型10K 級超伝導体κ-(ET)<sub>2</sub>X の結晶構造と2つ の主要なパラメータ

グループ I) *U/W>*1の系: Mott 絶縁体α'-(ET)<sub>2</sub>X, β'-(ET)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> (最近この錯体は on-set Tc=14K (at 8 GPa)の超伝導体と報告された)やθ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (図5の6)が属し,高い比抵抗,大きな活

性化エネルギの半導体伝導と  $9-10 \times 10^4$  emu mol<sup>-1</sup>以上の Bonner-Fisher 型磁性挙動で特徴付けられる.

グループ III) U/W < 1の系:大きなフェルミ面を持つ $\beta$ や $\beta$ "型錯体が属す. $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>(図5の7) は良い金属状態にあり低温で超伝導転移を示す. $\chi_{spin}$ は約 3-4×10<sup>4</sup> emu mol<sup>-1</sup>の温度に余り依存しない Pauli 常磁性である.



- 図 4 a)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の ET 伝導層の構造 (// 分子長軸, 両矢印は分子間トランスファー を示す ( $t_{b1} = 22, t_{b2} = 12, t_{p} = 8, t_{q} = 3 \text{ meV}$ )。
  - b) S = 1/2 単位を黒丸で示した磁性構造概念図。t = (|t<sub>p</sub>| + |t<sub>q</sub>|), t' = t<sub>b2</sub>/2 の三角格子を形成する。



- ◎ĸ-(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (2, Tc=12.8-13.1K) Mott 絶縁体, weak Ferro (canting AF, 27K), 0.3kbar(静水圧)で超伝導. *t/t=*0.75
  - © κ-(ET)₂Cu₂(CN)₃ (1) t~ť
  - 1kbar(静水圧)で 超伝導, spin frustration:スピン液体(本実験)

III) *U/W* <1 2 次元金属 β-(ET)<sub>2</sub>Aul<sub>2</sub> (7, Tc=4.9K)

グループ II) *U/W*~1の系:図5中の3-5は、常圧下での10K 級超伝導体であり(錯体4、5は 筆者らの開発した超伝導体)、電子相関の程度により60-90K 近傍で見られる比抵抗のコブの大きさ に差がある.それらの磁化率は、κ-(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>(図中の4、最初の10K 級超伝導体)で代表され、

b) 常圧での ET 系錯体の EPR スピン磁化率温度依存性

 $\chi_{spin}$ 値(室温で 5×10<sup>4</sup> emu mol<sup>-1</sup>)は冷却に伴い抵抗のコブが見られる温度まで少し増加し、それ以下 で少し減少する.  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl(図中の2)は、常圧では半導体で Mott 絶縁体とみなされてい る.しかし、その磁化率は典型的な ET 系 Mott 絶縁体(例えば7)と大きく異なり、高温側で3-5 に近い.ただし、2は27K以下で反強磁性体転移し、 $\chi_{spin}$ が消失するが、少しの加圧により超伝導体 に変化する. 鹿野田により提案された ET 系錯体の相図(図6, *U/W* をパラメータとした相図、文献4)



図 6 ET 系錯体の U/W をパラメータとして提案された相図(文献 4). 錯体κ-(ET)<sub>2</sub>X (X=Cu(NCS)<sub>2</sub>, Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br(ET の水素体(h<sub>8</sub>)と重水素体(d<sub>8</sub>)), Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl)の位置を示す.

に従うと、これらの 10K 級超伝導体(2,3,4)の高温側は Mott 絶縁体などの磁性半導体であり、 超伝導相は反強磁性相と接し、電子相関が超伝導の出現に大きく寄与しているとことを伺わせる.た だし、この相図は不完全で、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>](5)を入れるのは困難であり、次節の Mott 絶 縁体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>(1)を入ることは不可能である.

#### 3) κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の磁気無秩序基底状態と異方性 ť / t

κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>は 0. 6kbar の静水圧で超伝導体 (Tc=3.9K) に成るが,常圧下では室温比抵抗約  $10^{-1}\Omega$ cm で活性化エネルギー約 50meV の半導体で,Mott 絶縁体に区分される(文献 5).  $\chi_{spin}$ 値 (5.5 ×  $10^{-4}$  emu mole<sup>-1</sup>) は良い金属と典型的 Mott 絶縁体の中間に位置し, $U/W \sim 1$  のグループ II の錯体に 極めて類似している.拡張 Hückel 法バンド計算からの U/W 値も 1 に近く単純な Mott 絶縁体ではない ことを示す.  $\chi_{spin}$  は冷却に伴い少し増加し,20K 近傍から減少を示す.しかし,2 が示すような反強 磁性秩序化や 3-5 の示す超伝導の秩序化を起こさず,図 6 のどこにも位置付けることは出来ない. 1.4K で  $3.2 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup>の磁化率が残る.この錯体の磁気無秩序状態(spin liquid state の可能性が大きい) は、<sup>1</sup>H-NMR (鹿野田研究室)の緩和時間と線形の温度依存性から 1.4K まで維持されることが確認さ れた. 40-200K での緩和時間  $T_1^{-1}$ の値は $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の値より大きく,電子相関がより大きく 働いていることを示唆する.

 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> は $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl と同様に常圧下では Mott 絶縁体であり,共に微少の加圧で 金属 – 超伝導を示すので,両者とも U/W が Mott 絶縁体と金属の境界に極めて近い値を持つ類縁物質 と考えられる.しかし,後者は反強磁性磁気秩序を示すが,前者は磁気無秩序基底状態を持つ.この 差は,図4の t/t で理解できる. $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl は t/t=0.75の異方的磁気三角構造を持ち,スピ ン間でのフラストレーションは大きくないため27Kで反強磁性的秩序状態に落ち付く.他方,  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> は t/t=1.06の等方的磁気三角構造を持つため,スピン間のフラストレーションが大 きく,磁気秩序化状態を取ることが阻害される.この様な ET 伝導体はこれまでに例が無く,図6の 相図に t/t をパラメータとした別軸を設け,常圧での Mott 絶縁相一磁気無秩序相とそれに隣接した(微 少加圧による)金属相一超伝導相を描く必要があろう.磁気無秩序相と超伝導相が隣接または近接し た系(次節)は,無機超伝導体を含めこれが最初の例である.

#### 4) 1 軸歪み実験による磁気無秩序相と超伝導相の隣接または近接の発見

これまで、有機導体の加圧実験は静水圧を用いて行われて来た.しかし、大きな電子状態異方性を もつ有機物における静水圧加圧実験はデータがどのような物理量を反映しているのか不明な部分が多 い.ここでは、特定結晶軸方向への歪みを印加する1軸歪加圧実験(文献6)による超伝導の出現を 静水圧での結果と比較する.

図7にκ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>のb(t/tの増加方向), c (t/tの減少方向)軸およびa\*軸に1軸歪みを加え たTcの圧依存性を示す.b, c両軸方向ともに約 1kbarの加圧で,磁気無秩序相は超伝導相に転移 するが,Tcの出現に異方性が見られる.b軸方向 の1kbarでのTcは静水圧下におけると同程度の 3.8Kであるが, c軸方向では5.8Kである.また, 圧依存性は静水圧での結果(単調減少:-dTc/dP= 1.6Kkbar<sup>-1</sup>)とは異なり,初期加圧段階で増加を示 し, c軸方向では7.2Kに達する.Tcは極大を示 した後に,更なる加圧で減少するが,その変化

(-dTc/dP=0.26-0.27K kbar<sup>-1</sup>)は静水圧での結果の 1/10 強である. 超伝導相の出現は, 加圧に伴う U/W





の減少による非局在性の向上と t/t が1からずれることによるスピン間フラストレーションの減少の 相乗効果である.これらの効果を分離して観測することが今後の課題である.

現段階では、以下のことが推論できる. κ-(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>における静水圧加圧下での結晶構造解析より、 *c* 軸方向のトランスファー*t<sub>p</sub>が b* 軸方向の *t<sub>b2</sub>*に比べより大きく増加することが知られている. 従って、κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の *c* 軸方向で、より低い圧において Tc の極大が出現することは、1)加圧に伴う *U/W* の減少による金属化と *t/t* が 1 からずれることによるスピン間フラストレーションの減少で 超伝導相が出現し、2)更に加圧すると、バンド幅の増加による状態密度の減少が Tc 減少に作用する、 とのストーリーで説明できる. ただし、初期圧力下での Tc 増加が何に起因するのか不明である. また、 加圧による *t/t* および *U/W* の大きな変化が期待できない方向:陰イオン層と ET 層が積層する *a*\*方向 では、予想通り、より高い圧まで超伝導相の出現が抑えられている.

#### 5)おわりに

上の実験より、以下の要点が結論できる.

1. ET 系 Mott 絶縁体κ-(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の室温近傍での電子状態は, *U/W>*1の 典型的 Mott 絶縁体とは異なり, 常圧 10K 級超伝導体と同様に *U/W~*1 の系である.

2. κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の基底状態は磁気無秩序相(スピン液体相の可能性が大きい)である.それは, S=1/2 サイトが形成する準正三角スピン格子でのスピン間フラストレーションが大きいことによる.

3. κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の磁気無秩序相に隣接(または,近接)して超伝導相がある.磁気無秩序相と超 伝導相の隣接(または,近接)が観測された最初の例である.

4. 異方性の大きなĸ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の超伝導は、1軸歪の軸方向により異なる特性を示す.また、静 水圧の結果は、単に超伝導相が存在することのみを示す定性的なもので、Tcの大きさや圧依存性に関 しては一面的な事しか分からない.

5.1軸歪加圧は,結晶の繰り返し単位の内部構造を少し(0.1Å単位)変化させることにより,それらの物性を大きく制御する(結晶内部構造の1/100ナノ制御による物性制御)方法である.

以上のκ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 基底状態, 1 軸歪の研究は,前里光彦助手,清水康弘(博士1年),鹿野田 一司教授(東大,工,物工),宮川和也助手(東大,工,物工)による.

#### 文献

#### 1. TTF-TCNQ 系低次元導体の解説

(a) J. B. Torrance, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 79-86. (b) G. Saito, J. P. Ferraris, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 2141-2145. (c) D. O. Cowan, in Proc. 4th. Int'l Kyoto Conf. on New Aspects of Organic Chemistry, ed. by Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Oshiro, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1992) NJ. および 2b.

2. ET 系 2 次元導体・超伝導体および他の分子性超伝導体の解説

(a) T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Superconductors, 2nd Ed.*, Springer-Verlag (1998) Berlin. (b) D. Jerome, H. J. Schultz, *Adv. Phys.*, **51** (2002) 293-479.

#### 3. ET 系錯体の伝導性と磁性の図および分類

(a) G. Saito, A. Otsuka, A. A. Zakhidov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 284 (1996) 3-14. (b) T. Nakamura, T. Nobutoki, T. Takahashi, G. Saito, H. Mori, T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63 (1994) 4110-4125.

#### 4. ET 系錯体の U/W での相図

(a) K. Kanoda, *Physica C* 282-287 (1997) 299. (b) K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* 104 (1997) 235-249.

#### 5. κ-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>および関連錯体のこれまでの論文

(a) U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, H. A. Charlier Jr., J. E. Heindl, G. A. Yaconi, B.
H. Love, M. W. Lathrop, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, J. Ren, M. -H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **30** (1991)
2586-2588 (合成, 構造, 静水圧加圧実験). (b) T. Komatsu, T. Nakamura, N. Matsukawa, H. Yamochi, G. Saito,

Solid State Commun. 80 (1991) 843-847 (合成,構造,導電性,磁性).(c) T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, G. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1340-1354 (к, к'錯体, 合成, バンド計算, 超伝導, 静水圧加圧実 験,磁性).(d) E. Ohmichi, H. Ito, T. Ishiguro, T. Komatsu and G. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 310 (角度 依存磁気抵抗). (e) E. Ohmichi, H. Ito, T. Ishiguro, G. Saito, T. Komatsu, Phys. Rev. B 57 (1998) 7481 (SdH 振動). (f) R. H. McKenzie, Science 278 (1997) 820-821 (理論計算). (g) McKenzie, R. H. Comments Cond. Mat. Phys. 18 (1998) 309-337 (理論計算). (h) O. Drozdova, H. Yamochi, K. Ookubo, G. Saito, L. Ouahab, Inorg. Chem. 40 (2001) 3265 (к'錯体構造). (i) H. Morita, S. Watanabe, M. Imada, cond-mat/0203020 (理論計算).

#### 6.1軸歪の実験法

M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima, Rev. Sci. Instrum. 71 (2000) 176-181.

## C型肝炎ウイルスレセプターCD81の構造生物学

### Structural Biology of the Human CD81, a Receptor for Hepatitis C

## Virus.

京都大学低温物質科学研究センター・学際低温応用研究部門 北所 健悟

#### Kengo Kitadokoro

### Research Center for Low temperature and Materials Sciences, Kyoto University

#### 1. はじめに

"沈黙の感染症" -その病因が全くわからないことから、「原因不明の肝硬変」と呼ばれた末期肝臓 病に、多くの人々が苦しめられてきた. 肝炎はそのウイルスのタイプから A 型や B 型に分類されてい たが、この肝炎は、そのいずれにも属さず、輸血歴のある人に多く見られる輸血後肝炎として診断さ れていた. この謎の肝硬変の病因は、非A非B型ウイルスすなわちC型肝炎ウイルスによるもので あることが、現在では明らかとなっている. C型肝炎は世界の人口の3%にあたる1億8千人が感染 しているとされるウイルス性の病気で、米国では400万人以上のキャリアが存在し、最近、血液製剤 の使用による感染が問題となっている日本においても、そのキャリアは200万人以上と言われている. このウイルス感染は、血液を介して起こり、その半数は、急性肝炎を発症するが、残り半数は無症状 のまま経過し、数十年の沈黙の後、肝臓に劇的なダメージを与える肝硬変を引き起こす.このことが C型肝炎を"沈黙の感染症"と呼ぶ由来である. このウイルスによる肝炎の 70-80%が慢性化し, 肝硬 変,肝癌などの肝臓における主たる病気の要因となっている.現段階で使用されているインターフェ ロンによる治療も患者の3割に対してのみ効果を発揮するため、他の新薬並びにワクチンの開発が待 たれている. C型肝炎ウイルス(HCV)は、ウイルス学的分類から黄熱病ウイルスに代表されるフラ ビウイルスの一種で,約 9600 塩基からなる(+)鎖の一本鎖 RNA をゲノムに持つ. HCV ウイルスは 1989年に米国で発見された比較的歴史の浅いウイルスであり、米国カイロン社の Choo らによって、 そのゲノムのクローン化がなされている<sup>[1]</sup>.翌年,日本の2ヵ所の研究所からHCVゲノムの全容が 明らかとされている.現在では、HCV ウイルスに関する分子生物学研究や種々の生化学的実験によ り、その予想されるウイルス遺伝子蛋白質の機能が明らかとなっているが、依然としてその感染や発 症のメカニズムついてはよく理解されていない. その理由としては, 信頼性の高い in vitro でのウイ ルスの増殖系が確立されていないことと、チンパンジー以外に HCV に感染して肝炎を起こす実験動 物が無いことがあげられる.

最近になり、イタリアカイロン社の Pileri らは HCV の表面にあるスパイク状のエンベロープ糖蛋 白質(E2)が、ヒトの細胞表面上の膜蛋白質である CD81 分子の細胞外ドメイン(LEL; Large Extracellular Loop)に結合することを見出した<sup>[2]</sup>. CD81は4回膜貫通型蛋白質であるテトラスパ ニンファミリーに属する細胞表面の抗原性レセプターのひとつで、がん細胞の成長や増殖に関与する 抗原として発見され、生体内で種々の免疫応答に関与する重要な役割を担っている. CD81 分子は 236 個のアミノ酸からなる膜4回貫通型の膜蛋 白質であり、2つの細胞外領域 (SEL 並び に LEL) と 3 つの細胞内 ドメイン (CY1-3) および4つの膜貫通疎水性領域 (TM1-TM4)から形成されている(図1). このうち HCV の結合に必須な領域は、主 要な細胞外ドメインである LEL (Large Extracellular Loop) ドメインで、91 個の アミノ酸からなり,他の160種類のテトラ スパニンファミリーと同様に2つのジスル フィド結合を有する.他方,HCV ウイル スのエンベロープ蛋白質 E2 は, 分子量 55 kDa からなる糖蛋白質で、ウイルスの表 面にあるスパイク部分を構成しており、こ れが CD81 の LEL ドメインと結合するこ とによる感染が示唆されている[2].



図 1. 膜4回貫通型蛋白質テトラスパニンと HCV ウイ ルスの模式図.

この CD81 並びに他のテトラスパニンの三次元 構造については全く未知のものであった.また HCVエンベロープ蛋白質である E2分子についても全くその立体構造については知見が得られていな い.最近筆者らは、CD81 蛋白質の分子機構ならびに HCV ウイルスの感染メカニズムに構造生物学 的視点からの直接的な知見を得るために、HCV が感染する際に標的となる CD81 分子の LEL ドメイ ンの X 線構造解析を行い、この結果、CD81 分子の HCV 蛋白質結合部位を明らかとすることができ た<sup>[3]</sup>.

#### 2. 低温 X 線構造解析法による立体構造決定

蛋白質はアミノ酸が結合してできる高分子ポリマーであり、そのアミノ酸の並び方と組み合わせ により、ある特定の立体構造を形成する.その構造の基本モチーフとしては、α-ヘリックスとβ-ストランドがよく知られている.アミノ酸の配列から立体構造を知ることは現段階では困難であり、 蛋白質の立体構造を観察する方法としては、X線構造解析、NMR、電子顕微鏡などが上げられる.蛋 白質の立体構造を知ることにより、その機能が初めて明らかとなることがあり、この様な構造生物学 的アプローチは、現在の蛋白質研究の上で必須のものとなっている.また、その明らかとされたゲノ ムから蛋白質を発現、精製し、構造生物学の手法を用いて立体構造を決定し、ドラッグデザインなど の創薬につなげていく、ゲノム創薬プロジェクトもその重要性が示唆されている.X線構造解析では、 蛋白質を結晶化し、得られる回折データにより、その立体構造を決定するのであるが、最近の著しい 進歩の背景には、Spring-8 などの強力なX線源の開発と、それに呼応した X線損傷によるダメージを 軽減するための低温化での結晶データ測定法の開発が挙げられる.低温X線構造解析法の発展により、 以前では不可能であったデータ測定が可能となり、より精度の高い三次元構造を得ることができるよ うになっている.

#### 3. CD81-LEL の立体構造

ヒト由来 CD81 の細胞外領域である LEL ドメインを大腸菌にクローニングして発現精製し, CD81-LEL ドメインの結晶化を行った<sup>[4]</sup>. この結晶は空間群が P21, a=31.5Å, b=77.2Å, c= 38.5Å, β=107.4°であり,液体窒素を用いた極低温下でデータ測定を行い,フランス Grenoble に ある放射光施設 ESRF の強力なX線源を用いることで、1.6Å分解能の高分解能データ収集を可能に した<sup>[3]</sup>.構造決定は重原子同型置換法で行った.CD81-LEL は結晶内で非対称単位中にヘテロなダ イマーとして存在し、精密化の結果、最終的には 190 残基と 194 個の水分子を含み、 20-1.6Å分解 能の全反射で、R=18.7%(R-free=23.8%)の原子座標を得ることができた.この蛋白質はループ構造 をとっていると予測されていたが、得られたモデルは新規なα・ドメイン構造であった. 各々のサブユ ニットは 5本の $\alpha$ -helix (A - E 並びに A' - E') とそれを繋ぐループ部分で構成され、"stalk" 領域と "head"領域から成るいわゆる "mushroom-like" の構造を有していた (図2)<sup>[3]</sup>.





図2. CD81-LEL の立体構造.

(a) ダイマー構造. 活性型コンフォメーションは右に, 不活性型は左に示してある. AからEはα-ヘリックスを示している.

(b) 別角度からのモノマー図. 構造はN端とC端を含む stalk サブドメインと head サブドメインか らなる.

1.6Å分解能という高分解能な電子密度には、CD81のダイマーが持つ4本のS-S結合の内、1本が 揺らいだ構造をとっていることが観察できた.従ってモノマー同士はそれぞれ、2つの異なるコンフ オメーションを取っていた.生化学的データより、2つの S-S 結合が HCV の E2 蛋白質との結合に 必須であるとされており、ダイマーの内の一方が、"活性型"を、もう他方の1つのS-S結合が還元 された側が、"不活性型"のコンフォメーションを取ると考えられる(図2a, b). また S-S 結合が崩 れたことにより、A'、B'-helixを結ぶループ部分の4残基に対応する電子密度は観測できなかった(図 2a, b). この隣り合った 2 つ S-S 結合は, stalk 領域(A, B, E - helix)と head 領域をつなぐ部分 に位置しており(図2b), head 領域(C, D - helix)のコンフォメーションを制御していた.2つの モノマー同士を比較すると、特に head 領域の立体構造が異なっていた.

#### 4. CD81 の HCV ウイルス認識部位

CD81・LEL ドメインは、疎水性領域が多いのが特徴で、分子内には2つの大きな疎水性クラスター が存在し、この蛋白質の機能を考える上で重要な役割を果たしていた. 1つめは stalk 領域間に存在 して、2 量体の形成に必要な疎水性クラスターで、ダイマー間のローカルな2回軸で関係付けられる 位置に存在していた. これは主としてAとA・helixの間、並びにC末端 helixの疎水性残基同士の相 互作用からなる.N末端とC末端のα・helixは空間的に近い位置にあり、膜貫通ドメインであるTM3 とTM4 にそれぞれ繋がっていると考えられる(図2a). 一次構造で示している様に、これらのTM ドメインと繋がる部分の疎水性残基は、CD81のみならず他のテトラスパニンにおいてもよく保存さ れており(図3)、このことは他のテトラスパニンも二量体として存在している可能性を示唆するもの である.

もう1つの疎水性クラスターは、head 領域を形成する C, D - helix の部分で、溶媒領域に対して 突き出た形で存在し、結晶内では他の対称な分子と疎水性相互作用によってパッキングすることで安 定な構造をとっていた. このクラスターは非常に特異的で、溶媒領域にこの様な疎水性残基が存在す ることはエネルギー的に好ましくない為、アミノ酸置換等が進化の過程で起こる傾向にあると考えら れる. しかしながら、クラスターを形成する疎水性残基 (Ile181, Ile182, Leu185) は 種の違う CD81 においても非常に良く保持されている (図 3). この特異な立体構造上の特徴を考慮すると、head 領 域の疎水性クラスターが他の分子との相互作用に関わる領域である可能性が示唆された<sup>[3]</sup>.



図3. テトラスパニンファミリーの細胞外 LEL ドメインの一次構造の比較. H は a ヘリックス, G は 310 ヘリックスである. 色の濃い部分は相互作用に関わる残基,および Cys 残基. ヒトの CD81 とアフリカミドリザル (green monkey) 並びにタマリン(tamarin)では5 残基が各々違って いる.

従って,この溶媒側に突き 出た head サブドメインの疎 水性クラスターが HCV ウイ ルスの E2 エンベロープ糖蛋 白質の結合に関与する領域で あると仮定できる.最近, CD81-LEL の遺伝子工学に よる部位特異的変異体の実験 から, E2 エンベロープ糖蛋



図4. CD81-LELの静電 ポテンシャルの表示.疎水 性クラスターを形成して いるC-およびD-ヘリック スと,溶媒に突出している Phe186 並びにThr163の 残基を示している. 白い部 分が疎水性領域である.

白質との結合に関わる重要なアミノ酸残基が同定された<sup>[5]</sup>. ヒトとチンパンジーの CD81-LEL は E2 に対して, IC50 が数 nM 程度の強い結合で, HCV に感染する<sup>[2]</sup>. しかしながら, アフリカミドリザ ル (AGM) の CD81-LEL は E2 に結合せず, HCV にも感染しない<sup>[6]</sup>. 一方, Tamarin というサル (TAM) 由来の CD81-LEL は E2 に結合するが, 感染しないことが明らかとなった<sup>[6]</sup>. 図3に示し た様に、ヒトとチンパンジーの CD81-LEL は全く同一のアミノ酸配列であるが、AGM ならびに TAM ではそれぞれ 5 個のアミノ酸残基が違っている.興味深いことにこれらの残基は, head サブドメイ ンに集中している(図3,図5). この5個のアミノ酸残基の内,3残基が single-site mutation によ る実験で、E2 蛋白質との結合に対する効果が調べられており、その結果、Phe186 残基が HCV-E2 蛋白質の結合に非常に重要であることがわかっている<sup>[6]</sup>. すなわち, ヒトの CD81-LEL の Phe186 を Ala に変換すると, E2 への結合能が全く無くなり, また AGM の CD81-LEL で Leu186 を Phe に置換すると E2 への結合が回復し、更に TAM において Phe186 は保持されている. これらのこと から、Phe186の重要性が示唆される. それに対して、ヒトにおいて Thr163 を Ala に変換したもの と Asp196 を Glu に変換したミュータントは E2 への結合に対して全く影響がなかった. 以上の実験 データから CD81 の E2 糖蛋白質との結合において、Phe186 残基の重要性が示唆される. また、得 られた立体構造から、この Phe186 に注目すると、図3、図5 でも明らかな様に、その側鎖は外側の 溶媒領域に突出した形で存在していた. 従って, この head サブドメインの Phe186 残基周辺が, HCV の E2 蛋白質の認識部位である可能性が示唆された. 更に構造的には, Ile181, Ile182, Leu185 な どの疎水クラスターを形成するアミノ酸残基も溶媒側に突き出るような形で存在していることから、 これらの疎水性残基も何らかの形でウイルスとの結合に関与していると考えられる. このことは CD81-LEL と E2 蛋白質との複合体の構造により、明らかになると思われる.



図 5. ヒト CD81-LEL においてアフリ カミドリザル並びに タマリンが変異して いるアミノ酸残基.

#### 5. おわりに

C型肝炎ウイルスの結合に関与し、生体内において重要な役割を担っている膜4回貫通型蛋白質である CD81 の細胞外ドメインの立体構造を明らかにした.この結果、今後、C型肝炎ウイルスの結合の詳しいメカニズムや感染に至る経路の解明、またどの様にして肝炎が発症し、肝癌に至るのかなど、まだまだ未知の部分が多い HCV の研究に役立つものであ.この蛋白質の立体構造決定により、C型 肝炎ウイルスのワクチン開発や立体構造を基にしたドラッグデザインなどへの応用が広がるとともに、 この構造が他の重要なテトラスパニンファミリーの研究に対してもその構造予測など,構造上の基盤 となるモチーフとして活用できる.

最後に CD81-LEL の立体構造決定は,筆者がイタリアジェノバ大学の Martino Bolognesi 教授の 下で留学中にイタリアカイロン社の Guido Grandi 博士のグループとの共同研究で行ったものである. 公私共にご援助頂いたラボのメンバーに感謝します.

#### 参考文献

- 1. Choo, Q. L., et al., Science. 244, 359 (1989).
- 2. Pileri, P., et al., Science. 282, 938 (1998).
- 3. Kitadokoro K., *et al., EMBO J.*, **20**, 12 (2001).
- 4. Kitadokoro, K., et al., Acta Crystallogr. D57, 156 (2001).
- 5. Higginbottom, A., et al. J. Virol. , 74, 3642 (2000).
- 6. Meola, A., et al., J. Virol., 74, 5933 (2000).

信

## 日本 IBM 科学賞受賞(前野悦輝・寺嶋正秀)

## Japan IBM Science Awards to Y. Maeno and M. Terazima

理学研究科 化学専攻 吉村一良

Kazuyoshi Yoshimura, Department of Chemistry, Graduate School of Science

2002 年度の日本 IBM 科学賞(物理分野)が本学の国際融合創造センター・理学研究科(物理学・宇宙 物理学専攻)の前野悦輝教授に贈られました.受賞理由は「ルテニウム酸化物におけるスピン三重項超伝 導の発見とその物性解明」です.また同賞(化学分野)は本学理学研究科化学専攻の寺嶋正秀教授が「新 規時間分解熱力学量および輸送現象分光法の開発と展開」で受賞され,京大はダブル受賞となりました. この賞は物理,化学,計算機科学,エレクトロニクス研究の4分野で優れた業績を挙げた45歳以下の研 究者に贈られるもので,今年度で第16回目になります.両氏とも低温物質科学研究センターの共同利用 研究室等を利用して研究を行っておられ、本センターにとってもかかわりの深い研究成果での受賞となり ました.

前野氏らは1994年にルテニウム酸化物 Sr2RuO4の超伝導を発見しました. 銅酸化物の高温超伝導体と 同じ層状ペロブスカイトの結晶構造で, 銅を含まない超伝導体の発見は初めてであったため, 当時から注 目されていました. その後, 前野氏は単結晶試料の純良化, 比熱測定, その他国際的な共同研究を通じて, この分野の研究の発展に常に中核をになってきました. そしてその結果, Sr2RuO4の超伝導は, 高温超伝 導を含むこれまでに知られた超伝導体でおこる「スピン一重項」の電子対とは異なる, 「スピン三重項」 の電子対による画期的なものであることを確実にしました. この過程で石田憲二(当時大阪大学, 現在本 学大学理学研究科) らとの共同研究による核磁気共鳴による電子スピン磁化率の測定や, コロンビア大学 との共同研究でのミューオンスピン緩和の研究, さらにはマンフレッド・シグリスト(当時本学基礎物理 学研究所)や山田耕作・野村拓司(本学理学研究科)らによる理論研究を通じて「スピン三重項超伝導の 物理」を高いレベルに育て上げました. 本学における低温研究の成果が大いに評価されたわけで, 喜ばし い限りです.

#### 低温物質科学研究センター

### セミナー報告

日時:2002年9月26日(木) 午後3時30分~ 場所:理学研究科5号館 物理学教室439号室 講師: Professor E. B. Sonin

所属: Hebrew University, Israel

題目: Tunneling into 1D quantum wire:Luttinger-liquid behavior vs. Effects of environment

要項:

The talk addresses the problem whether and how it is possible to detect the Luttinger-liquid behavior from the I - V curves for tunneling to 1D or quasi-1D conductors. The power-law non-ohmic I - V curve, which is usually considered as a manifestation of the Luttinger-liquid ehavior in nanotubes, can be also deduced from the theory of the Coulomb blockaded junction between 3D conductors affected by the environment effect. The two approaches predict different power-law exponents for conductance, but the difference becomes negligible for a large number of conductance channels.

日時:2002年11月15日(金) 午後3時30分~

場所:理学研究科5号館 物理学教室439号室

講師: Professor J. C. Seamus Davis

所属: Department of Physics, University of California, Berkeley, USA

題目: Imaging the Quantum Interference of Cuprate Qnasiqarticles

要項:

Since cuprate superconductivity develops out of electrons localized at the atomic scale in real space, and since it exhibits nanometer characteristic length scales, a pure momentum-space description of electronic structure is unlikely to suffice. I will describe new scanning tunneling microscopy techniques (atomic-resolution spectroscopic mapping and Fourier-transform scanning tunneling spectroscopy) which achieve these apparently contradictory aims. I will then discuss the new physics emerging from these experiments such as direct exploration of quasiparticle interactions with their real-space environment at the atomic-scale and quantum interference of cuprate quasiparticles.

(This research was carried out in collaboration with K. McElroy, J. Hoffman, & D.-H. Lee (Berkeley), H. Eisaki (AIST-Tsukuba) and S. Uchida (Tokyo University))

日時:2002年12月9日(木) 午後1時30分~ 場所:理学研究科5号館 物理学教室第4講義室 講師: Dr. Oleg Vyaselev 所属: Institute for Solid State Physics, University of Tokyo 題目: Properties of a pyrochlore superconductor Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>from Re and Cd NMR/NQR 要項:

The pyrochlore lattice, which represents the network of corner-sharing tetrahedra, has become recently an object of special interest. Its geometry provides both frustrations and degeneracy, resulting in rich phase diagram.

The phase diagram of Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> includes, besides superconductivity, two structural phase transitions of unknown origin, one (second order) at  $T_{s1}$ =200 K and another (first order) at  $T_{s2}$ =120 K. The upper transition distorts the cubic  $Fd\overline{3}m$  structure inherent at high temperature down to tetragonal  $I\overline{4}m2$ . It is associated also with strong changes in magnetic and transport properties and may probably be considered a kind of band Jahn-Teller effect. At  $T_{s2}$ , one tetragonal phase switches to another ( $I4_{1}22$ ) with minor effect on the electronic properties, so its driving force is not clear so far. The results of Cd and Re NMR/NQR on Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> will be presented, which include both magnetic and structural properties of the compound.

日時:2002年12月12日(木) 午後4時~ 場所:理学研究科5号館 物理学教室439号室 講師:北岡 良雄 教授 所属:大阪大学 基礎工学研究科 題目:重い電子系の量子臨界点と新超伝導現象 要項:

固体物理学の長年の柱である磁性と華麗なる華である超伝導、この2つの現象が出会い融合した汲 めども尽きない魅惑の世界について、進展の著しい「磁性と超伝導の共存」の問題に焦点を当てる。 加圧によって誘起される磁気臨界点付傍は、特異な超伝導発現の新たな舞台である実験結果を紹介し、 磁性と超伝導の新たな本流の行き着く先に関する1つのシナリオを提案する。

- 日時: 2003 年 2 月 18 日 (火) 午前 10 時 30 分~12 時
- 場所:宇治地区・化学研究所 新館1階 セミナー室
- 講師: Dr. Thibaut Devolder
- 所属: CNRS-Université Paris-Sud, Orsay, France
- 題目: Irradiation-Induced Magnetic Property Modifications:

Basic Phenomena, Nanostructure Fabrication and Potential Applications

要項:

We have developed an ion irradiation technique that can tune the magnetic properties of thin films without affecting their surface roughness. Firstly, we show that 30 keV He<sup>+</sup> ion irradiation of Co-Pt multilayers with perpendicular easy axis decreases their magnetic anisotropy. Ion-mixing at the Co/Pt interfaces gradually reduces the interfacial contribution to anisotropy, first reducing the coercive force in a controlled way, then triggering an in-plane reorientation of the magnetization easy axis. Irradiation-induced chemical ordering of FePt high anisotropy systems is also possible when the light ion irradiation is performed at moderate temperatures. Embedded 50 nm wide nanostructures can be produced if the irradiation is performed through a patterned mask. This opens the way to pattern new planar magnetic devices comprising locally sensitive regions and/or

neutralized areas. Promising applications to information storage are anticipated. In particular, such devices may allow the very fast switching of high anisotropy bits.

日時: 2003 年 3 月 24 日 (月) 午前 10 時 30 分~11 時 30 分

場所:低温物質科学研究センター会議室 (2F)

講師:石黒 亮輔 氏

所属:京都大学 理学研究科

題目:高速回転超低温冷凍機の建設と回転超流動3Heの量子流体力学

要項:

日本で最初の高速回転(毎秒1回転)するサブmK温度領域の超低温冷凍機を京大と東大物性研の 共同研究で建設した。1回の核断熱消磁冷却の回転下で超流動 3Heの実験を1ヶ月連続して行う事 ができる。講演では回転超低温冷凍機と、同筒試料容器中の超流動 3Heの量子力学「テスステャー の構造と量子渦生成・消滅機構」について述べる 運営委員会より

### 宇治キャンパス寒剤供給体制について

宇治キャンパスでは,昭和 45 年以来化学研究所・極低温物性化学実験室が中心となって寒剤供給 業務を執り行なってきましたが,平成 14 年 4 月の京都大学全学組織・低温物質科学研究センターの発 足に伴い,運営の中心を当センターに移すことになりました.宇治キャンパスの地域事情や歴史を鑑 み,当面は以下のような体制で当センターと化学研究所が協力して寒剤供給業務を行なってまいりま す.

- 【運営】低温物質科学研究センター 運営委員会
- 【実務】低温物質科学研究センター 宇治キャンパス 専任教官 化学研究所 極低温物性化学実験室 技官
- 【事務】理学部等事務部(吉田キャンパス北部構内)

平成 14 年度現在,実務に携わる職員および連絡先は以下の通りです.ユーザーレベルでの実務に 関しては,従来どおり化学研究所・楠田敏之技官が窓口となって担当してまいりますので,御協力の ほどよろしくお願い申し上げます.

壬生 攻
 低温物質科学研究センター 教授
 TEL:0774-38-3108(内線:宇治3108)
 FAX:0774-38-3109
 E-mail:mibu@scl.kyoto-u.ac.jp

楠田敏之

化学研究所 極低温物性化学実験室 技官 TEL:0774-38-4357 (内線:宇治4357) FAX:0774-38-4374 E-mail:kusuda@scl.kuoto-u.ac.jp

# 寒剤供給状況(本部キャンパス)

# 平成14年度

## 液体ヘリウム供給量

				<i>y v n</i>			単位 ℓ
	4月	5 月	6月	7 月	8月	9月	合計
理学研究科・化学	1878	1476	1356	1432	794	1853	8789
理学研究科・物1	3416	2917	2585	4188	2377	4317	19800
理学研究科・生物	522	244	364	298	292	296	2016
理学研究科・地球	0	0	0	100	0	0	100
人間・環境学研究科	876	732	458	1228	773	391	4458
総合人間学部	86	0	100	0	100	0	286
工学研究科・電気	133	17	0	0	0	0	150
工学研究科・材料工	315	112	506	153	595	470	2151
工学研究科・合成生物	46	64	77	0	35	27	249
工学研究科・分子工学	100	0	100	0	100	0	300
工学研究科・量子理工学	0	38	70	105	75	114	402
工学研究科・電子	467	60	279	353	60	173	1392
工学研究科・材物	0	0	0	0	50	0	50
工学研究科・材化	30	28	58	80	0	64	260
VBL	0	60	0	0	60	117	237
農学研究科	60	0	86	26	136	45	353
エネルギー科学研究科	0	0	0	103	40	54	197
合計	7929	5748	6039	8066	5487	7921	41190

平成14年度

## 液体窒素供給量

							単位 ł
	4月	5 月	6月	7 月	8月	9月	合計
理学研究科・化学	3880	4672	5896	4888	5133	3851	28320
理学研究科・物1	1106	2238	1847	2011	1331	1496	10029
理学研究科・物2	58	107	124	325	117	129	860
理学研究科・その他	2120	1871	2417	2109	1579	1575	11671
人間・環境学研究科	926	1221	1090	1430	993	760	6420
総合人間学部	485	705	505	405	430	420	2950
工学研究科	5230	5885	5465	6975	5256	6290	35101
VBL	0	0	0	0	20	0	20
医学研究科	230	300	300	298	383	232	1743
医学部付属病院	979	1277	1099	1306	1155	845	6661
保険診療所	10	10	10	10	10	10	60
生命科学研究所	541	638	783	814	686	702	4164
農学研究科	1890	2302	3014	2763	2467	2209	14645
エネルギー科学研究科	80	190	215	105	100	145	835
各種センター合計	375	505	405	536	570	565	2956
研究所	1476	2126	2067	1803	1937	1315	10724
情報学研究科	20	40	35	0	10	10	115
地球環境学堂	0	0	0	0	0	0	0
合 計	19406	24087	25272	25778	22177	20554	137274

# 寒剤供給状況(宇治キャンパス)

平成14年度

# 液体ヘリウム供給量

単位	ł
----	---

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	1,201.1	1,542.1	1,079.7	1,124.2	1,498.3	1,889.4	8,334.8
エネルギー理工学研究所	-	73.1	87.4	69.9	-	66.7	297.1
木質科学研究所	94.9	-	-	21.0	-	-	115.9
農学研究科							-
理学研究科							-
工学研究科							-
エネルギー科学研究科	12.0	667.0	779.0	54.0	694.0	22.0	2,228.0
低温物質科学研究センター		53.5	106.0	128.5	110.5	120.0	518.5
合計	1,308.0	2,335.7	2,052.1	1,397.6	2,302.8	2,098.1	11,494.3

## 平成14年度

## 液体窒素供給量

→ 1

							甲亚
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	4,098.2	4,671.8	4,458.1	5,415.1	4,885.8	5,826.7	29,355.7
エネルギー理工学研究所	506.3	452.0	553.8	568.5	556.8	666.7	3,304.1
木質科学研究所	283.0	400.1	771.2	625.5	836.7	236.3	3,152.8
農学研究科	129.5	192.1	326.2	278.3	168.6	106.0	1,200.7
防災研究所	30.6	41.7	33.5	33.2	41.8	25.1	205.9
理学研究科							-
工学研究科	223.2	285.5	468.2	335.9	458.1	466.1	2,237.0
エネルギー科学研究科	302.3	920.4	962.9	880.9	275.7	301.1	3,643.3
低温物質科学研究センター	230.2	177.5	154.2	92.4	83.2	132.7	870.2
合計	5,803.3	7,141.1	7,728.1	8,229.8	7,306.7	7,760.7	43,969.7

種 別	氏 名	所 属	電 話	e-mail
1号委員	水崎 隆雄	理・物理学・宇宙物理学	3785	mizusaki@scphys
2号委員	原 公彦	低温物質科学研究センター	4065	hara@kuchem
11	壬生 攻	低温物質科学研究センター	17-3113	mibu@scl
3号委員	前川 覚	人・環・文化・地域環境学	6787	d54355@sakura
11	齋藤 軍治	理·化 学	4035	saito@kuchem
11	三木 邦夫	理·化 学	4029	miki@kuchem
11	藤吉 好則	理·生 物 科 学	4215	yoshi@biophys
11	柴崎 浩	医·脳 統 御 医 科 学	19-3770	shib@kuhp
]]	中川 照真	薬·創 薬 科 学	4521	nakagawa@pharm
]]	長村 光造	工・材 料 工 学	$5\ 4\ 3\ 4$	osamura@hightc
11	大東 肇	農·食品生物科学	6281	ohigashi@kais
11	山田 和芳	化研・無 機 素 材 化 学	17-3110	yamada@scl
幹 事	鴨嶋 武忠	理・事 務 長	3602	jimch05@mail.adm

低温物質科学研究センター協議員(平成14年度)

(注) 電子メールアドレスは各自のアドレスのあとに kyoto-u.ac.jp がつきます。

## 低温物質科学研究センター運営委員会委員(平成14年度)

種 別	氏 名	所 属	電 話	e-mail
1号委員	原 公彦	低温物質科学研究センター	4065	hara@kuchem
11	壬生 攻	低温物質科学研究センター	17-3113	mibu@scl
11	佐々木 豊	低温物質科学研究センター	3755	sasaki@scphys
11	松原 明	低温物質科学研究センター	3755	akira@scphys
]]	光岡 薫	低温物質科学研究センター	4214	kaorum@biophys
11	大塚 晃弘	低温物質科学研究センター	4036	otska@kuchem
2号委員	三木 邦夫	理·化 学	4029	miki@kuchem
11	藤吉 好則	理·生 物 科 学	4215	yoshi@biophys
11	吉村 一良	理·化 学	3989	kyhv@kuchem
11	百瀬 孝昌	理·化 学	4048	momose@kuchem
11	星野 勉	工・電 気 工 学	5293	hoshino@asl.kuee
]]	和田裕文	工・材 料 工 学	$5\ 4\ 7\ 1$	wada@magma
11	小山田 明	人・環・文化・地域環境学	2942	f52017@sakura.kudpc
11	前野 悦輝	国際融合創造センター(IIC)	3752/9150	maeno@scphys
幹 事	鴨嶋 武忠	理·事 務 長	3602	jimch05@mail.adm

(注) 1. 電子メールアドレスは各自のアドレスのあとに kyoto-u.ac.jp がつきます。

## 低温物質科学研究センター運営委員会委員および事務スタッフの紹介



低温物質科学研究センター運営委員会委員 (前列向かって左より)百瀬、前野、水崎(センター長)、原、吉村 (後列向かって左より)大塚、星野、小山田、松原、佐々木、壬生、光岡 委員はこの他に:三木、藤吉、和田、(鴨嶋)



低温物質科学研究センター事務スタッフ (向かって左より)北野、柴田、(水崎センター長)、大槻 事務スタッフはこの他に:西村(専門職員)

寒剤供給関係業務 担当者

キャンパス	施設設置場所 担当	者(電話)
生 田	北部構内・極低温寒剤供給施設 西下 博紹(4055	5,4058)、大塚 晃弘(4036)
ЦΗ	本部構内・工学部液体窒素貯蔵所 家原 力太郎(54	77)、和田 裕文(5471)
宇 治	化学研究所・極低温物性化学実験室 楠田 敏之(17-4	357)、壬生 攻(17-3113)

吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2003年2月現在)

No.	部	局	中継所名		設 置 場 所		責任者		所属・電話	
1	大学院理学	大学院理学研究科物理学		物理学教室地階 南西隅廊下		松原明		低温セ(物理学・ 宇宙物理学)3755		
2	放射性同位元素 R I センター 総合センター		R I センター 分館地階		五十棲泰人		R I センター 7512			
3	大学院理学	的死科	化	学	1 号館地階 012 室	化学教室 前	百瀬	孝昌	化学 4048	
4	大学院理学	的死科	生物物理学系		1号館地階生物物理 学系 045 室東ドライエリア		七田 芳則		生物科学 4213	
5	大学院理学研究科 理学部 6 号館		6 号館南校舎 地階B08 室		松原明		低温セ(物理学・ 宇宙物理学)3755			
6	大学院工学研究科 電気系工学		電気第一分 A-00	)館地階 2 室	星野	勉	電気工学 5293			
7	大学院工学研究科    分子工学		9号館地階	004 室前	原田	治幸	分子工学	5937		
8	大学院工学研究科 合成・生物化学		化学	4 号館地階 ドライ	B17 室 エリア	藤田	春雄	合成・生物 5643	加化学	
9	大学院工学研究科 機械物理工学		工学	2号館地階 017 室 ドライエリア		稼働休止中		低温物質科 センター	科学研究 4055	
10	大学院工学研究科  材料工学		Ż	工学部総合校舎地階 008 号室		長村 光造		材料工学 5434		
11	大学院工学	院工学研究科物理工学		物理系校舎均	也階 015 室	和田	裕文	材料工学	5471	
12	工 学 部 工学部R I 研究 実 験 棟		1階ヘリウム回収室		神野 郁夫		工・量子理工学研究 実験センター5844			
13	総合人間学部総合人間学部F号館		F 号館地階 南端階段下		渡邊 雅之		総合人間学部 6797			
14	総合人間学部 総合人間学部1号館		1号館地階 1B02 室		道下 敏則		総合人間学部 6797			
15	大学院人間・ 環境学研究科 究科		人間・環境境学研究科 地階東端階段下		小山田 明		大学院人間・環境 学 2942			
16	ベンチャー・ビジネス・ VBL ラボラトリー		ベンチャー・ビジ ネス・ ラボラトリー		山田 啓文		電子物性工学 5059			

回収系全般に関する世話人:低温物質科学研究センター 大塚 晃弘(4055, 4036)

## 「京都大学低温物質科学研究センター誌 (LTM センター誌)」への投稿のお 誘い並びに原稿の作成要領 Call for Manuscripts for "Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

水崎隆雄<sup>1,2</sup>, 編集委員会<sup>2</sup> <sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科,<sup>2</sup>京都大学低温物質科学研究センター T. Mizusaki<sup>1,2</sup> and Editorial Committee<sup>2</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University, <sup>2</sup>Research Center for Materials Sciences, Kyoto University

#### 1. はじめに

「京都大学低温物質科学研究センター誌(通称:LTM センター誌,英文名:Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))では,低温物質科学研究センターが提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」,「技術ノート」,「サロン」への投稿を歓迎いたします. 投稿されました原稿は,編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします.投稿にあたっては, 印刷原稿に電子ファイルを添えて,下記†宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします. 初校刷りは電子ファイルより作成しますので,以下第2章を御参考のうえ可能なかぎり MS-Word を用いてカメラレディー的に作成してください.なお,編集委員会からの原稿依頼も行いますので,依頼 させていただいた際にはよろしくお願い申し上げます.

#### 2. 原稿の作成要領

A4 用紙の上下左右に 25 mm ずつマージンをとって、和文表題、英文表題、和文著者・所属、英文 著者・所属、本文、参考文献の順に記述してください.本文は1行あたり全角 45 文字、1ページあた り 40 行を基準にしてください.漢字・かな・カナには MS 明朝、英字・数字には Times New Roman、 本文中の見出しには MS ゴシック(またはこれらに準じる書体)を使用してください.表題は 14 point、 著者・所属は 12 point、本文は 10.5 point、図・表のキャプションは 10 point の文字を用いてください. 表題の前に空行を 3 行入れてください.本文中、物理記号を表す記号は斜体(イタリック)、単位記号 は立体(ローマン)で表記し、物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを1個入れてくださ い.また、章の間にもスペースを1行設けてください.参考文献の引用スタイルは各分野の慣習に従っていただいて結構です。句読点は「.,」に統一してください.回は本文中に貼り付けてください. 一旦印画紙に落としますので、高解像度のものを使用してください.印刷原稿の右下に鉛筆でページ 番号を振ってください.その他の細部については、本稿ならびに下記 Ref. [1,2] のスタイルを参考に してください.多数の投稿をお待ちしております.

#### 参考文献

- [1] 水崎隆雄, 京都大学低温物質科学研究センター誌 1,5 (2003).
- [2] K. Mibu, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) 1, 13 (2003).
- † 京都大学低温物質科学研究センター編集委員会,〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, TEL&FAX: 075-753-4057, E-mail: shibata@rigaku.kyoto-u.ac.jp.

理学研究科極低温研究室と同機器分析センターを母体とする,低温物質科学研究センター(LTM センター)が全学の組織として開設されました.本誌は当面毎年2回発行の予定で,順次,センター利用者・関係者の皆さんからの投稿記事にも対応させていただくことになっていますのでよろしくお願いいたします.

前野 悦輝

京都大学 低温物質科学研究センター誌									
Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)									
創刊号 2003年3月 Volume 1, March 2003.									
編集委員会:前野 悦輝(編集委員長)、水崎 隆雄、 吉村 一良、北所 健悟、光岡 薫、 鈴木 実、和田 裕文、小山田 明、 壬生 攻									
事 務 局 : 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町 京都大学 低温物質科学研究センター TEL&FAX: 075-753-4057 E-mail: shibata@rigaku.kyoto-u.ac.jp(柴田晶子)									
印 刷: 糺書房									