

# 九州大学

## 低温センターだより

### No.11



ヘリウム回収状況監視システム



2017年3月

# 目次

	ページ
<b>●巻頭言</b>	
九州大学 低温センター 副センター長 木村崇	(1)
<b>●研究ノート</b>	
①V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ナノ結晶の不純物誘起金属絶縁体転移 佐賀大学 大学院工学系研究科 石渡洋一	(2)
②BaHfO <sub>3</sub> 添加EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> 高温超伝導線材の磁場中臨界電流特性 九州大学 大学院システム情報科学研究院 井上昌睦	(9)
③温度差を利用したスピンの高効率生成 九州大学 理学研究院 物理学部門 野村竜也	(14)
<b>●技術ノート</b>	
核断熱消磁冷却 VI (前号からの続き) 九州大学 基幹教育院 矢山英樹	(19)
<b>●サロン</b>	
安全を考える 環境安全推進室 高圧ガス等安全管理部門長 尾上清明	(25)
<b>●低温センターから</b>	
回収ヘリウムガスの遠隔監視システムについて ～ 運用開始から2年間の報告 ～ 九州大学 低温センター 上田雄也	(30)
低温センターの活動 等	(34)
低温センター運営委員	(38)
低温センターを利用した論文 (2016)	(39)



## 巻頭言

平成 28 年度より、低温センター副センター長、及び箱崎地区のセンター長を拝命いたしました。私自身は、大阪大学の学生時代から現在に至るまで、量子伝導現象の研究を行っており、ヘビーユーザーではないものの、研究において液体ヘリウムの恩恵は存分に受けており、その貴重さも身に染みて理解し育ってきたつもりです。当時は、液体ヘリウムの供給量に限界があったのと低温物性実験のピークの時期であったため、供給権を獲得するために、早朝から低温センターに並んだことを覚えています。あれから、十数年が経ち、現在では入手するのは以前ほど困難ではないみたいではありますが、今でも容易でない研究機関も多いと思われます。その点、この九州大学においては、歴代の運営に関わってこられた先生方、及びセンター職員の皆さまのご尽力のお陰で、世界でも有数の素晴らしいインフラが整っています。必要なときに寒剤が供給されるというのは、ずっと中にいると、一見当然と思いがちですが、大変貴重な環境であり、日々のメンテナンスを実施してくれているセンター職員の努力があつてのことと思います。今後、このような環境をよりよく維持するために、副センター長としてできることから、コツコツと実行へと移していきたいと考えております。

平成 28 年度に関しましては、理学部が伊都地区に完全移転し、研究も活発化しました。箱崎の老朽化した設備と比較すると、色々と改善がなされたとは思いますが、一方で、様々な問題も顕在化してきたかと思えます。我々運営側としましては、より一層、学内のユーザーに、快適に安心して寒剤を使用して頂けるよう努力を続けてまいります。本センターには、寒剤供給だけでなく、寒剤を使った複数の実験設備の共同利用も可能となっております。このような優れたインフラのプレゼンスを学内外にアピールすることで、更なるユーザー増大につなげたいと考えています。ヘリウムガスに関しては、一時期のガス不足に比べると、比較的安定しているように思いますが、世界情勢を見ると何が起るかもわかりません。100%輸入に頼っている日本の状況から、回収率を向上させるのは、必要不可欠な努力となっております。回収率の向上は、寒剤単価の低下にもつながりますので、この点、何卒、ご協力のほど、よろしく申し上げます。また、農学部の移転等によるキャンパスの拡張に伴い、高圧ガス取り扱いなどの安全面に関するコンプライアンス向上も必要です。低温センターでは、寒剤・高圧ガス取り扱いに関する講習会なども、引き続き、主導となって開催していきたいと考えています。また、増えるユーザーに備えての液化設備の増強なども必要となるため、その準備も検討していきます。

これら一連の低温センターの設備や活動が、利用者の皆様の外部資金獲得や外部との共同研究の一助となる事を願っており、また、そのユーザーの活動が、更なる設備更新につながると考えております。引き続き、皆様のご支援とご協力を、宜しく申し上げます。

最後に、本稿でご執筆頂きました先生方には、年度末のお忙しいところ貴重なお時間を頂きまして、誠にありがとうございました。最新の研究内容に加え、低温技術や、安全に関してまで、非常に充実した内容とすることができました。ここに、お礼申し上げます。

九州大学 低温センター 副センター長  
木村 崇

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ結晶の不純物誘起金属絶縁体転移

石渡洋一

佐賀大学大学院工学系研究科

## 1. はじめに

ある種の固体は温度や圧力をパラメータとして様々な相が示される。一次相転移の場合、ある相から別の相に移るにはエネルギーバリアを超える必要があって、パラメータの1サイクルの変化に対して一般にヒステリシスが発生する。ここにおけるバリアの形成は、一次相転移の始まりで生じる新相と旧相の界面の存在に由来すると考えられている [1]。また、結晶粒界や転位といった拡張欠陥にはバリアの高さを局所的に引き下げる働きがあって、相転移の始まりとなる新相の核生成は拡張欠陥で生じることになる [2]。一般のバルク体ではその大きさ故に拡張欠陥が不可避免的に含まれているが、それによって一次相転移が起き易くなっていると言うことができる。一方、理想的な完全結晶の場合、その物質本来がもつバリアの高さが十分に高ければ、一次相転移が完全に消失してしまうことが予想される。このサンプルの質を上げたことによる相転移の抑制は、ノンストイキオメトリックなサンプル等で見られるサンプルの質の低下による相転移の消失とは全く異なるものである [3, 4]。

結晶中に含まれる転位の数は、その結晶サイズをナノサイズにまで小さくすることでゼロにまで減少させることができる。転位が安定して存在するには、転位間で一定以上の距離を保つ必要があるためである [5]。また、ナノサイズの結晶では、そこに含まれる欠陥を比較的低温の熱処理によって取り除くことも可能である。従って、拡張欠陥が排除された高品質なナノ結晶ではバリア高さが全体で高いままとなることが予想される。実際、CdSe [6]、Si [7]、VO<sub>2</sub> [8, 9]のナノ結晶の一時相転移で、バルクに比べて著しいヒステリシス幅の増大が観測されている。

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は約 160 K で一次の金属絶縁体転移 (MIT) を示す。MIT での抵抗率の変化の大きさは7桁以上におよぶ。高温相ではコランダム構造の常磁性金属 (PM) であり、低温相ではモノクリニック構造の反強磁性絶縁体 (AFI) である [10-12]。最近、我々のグループは約 10 nm の V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ結晶 (NCs) の合成に成功し、バルクの転移温度 ( $T_C$ ) よりもはるかに低い温度であっても MIT が示されないという結果を得た [13]。続いて、我々は Cr を 1% ドープした V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NCs を合成し、今度は基本的にバルクと同様の MIT を観測するに至った [14]。これらの結果から、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NCs では拡張欠陥が排除されているために MIT が抑制され、Cr が (拡張欠陥でなく) 点欠陥として働いて MIT が再現されたという一つの仮説が浮かび上がる。しかし、粒径が 10 nm 程度の微小な結晶では表面原子の全体に対する割合が大きくなるため、表面効果によって MIT が消失したという可能性も残される。

ドープした不純物は固体の相転移に影響を与えることが知られている。例えば、不純物濃度を高くして結晶内の不均一性が高まったとき、一次相転移がぼやけて不鮮明になることが起きる [15, 16]。また、不純物は一次相転移のバリア高さを上下させるといった報告も与えられている [17, 18]。しかし、一次相転移に与える不純物の役割を真に明らかにするには、より強い働きをもつ拡張欠陥を結晶から完全に排除することが求められる [19]。バルク体を用いては拡張欠陥の混入が避けられず、この条件を満たすことはできない。一方、高品質なナノ結晶は拡張欠陥を含まないため、一次相転移の不純物効果を調べるための最適な系となるはずである。ナノ結晶ではしばしば表面効果が問題になるが、数 10 nm の大きさをもつ結晶であれば表面の影響を無視することが可能になる。



本研究では一次相転移における不純物効果の解明に向けて、ノンドーブ、Cr ドープ、Ti ドープ  $V_2O_3$  NCs を合成し、それらの結晶構造、磁気特性、電子構造の温度依存性から MIT の発現を調べた [20]。Cr と Ti をドーブした理由は以下の通りである。バルクの  $V_2O_3$  では Cr または Ti のドーピングが、それぞれ低温 AFI 相と高温 PM 相を安定化し、 $T_C$  の上昇と下降を導くように働く [10-12]。つまり、 $V_2O_3$  に対して対極の働きをする Cr と Ti のドーピングが MIT に及ぼす影響の共通点を見つけることで、不純物が一次相転移に対して普遍的にもつ役割を明らかにすることを目指した。

## 2. 実験

ノンドーブと Cr ドープ  $V_2O_3$  NCs は、目的の組成比になるように秤量した有機金属錯体 V(III)アセチルアセトナートと Cr(III)アセチルアセトナートを高沸点有機溶媒中で  $320^\circ\text{C}$  に保って熱分解させることで得られた [20]。合成時において  $270^\circ\text{C}$  を超えたあたりから数回の突沸が起きたので注意が必要であった。Ti ドープ  $V_2O_3$  NCs の合成では Ti(IV)オキシアセチルアセトナートを用いるだけでなく、突沸を抑えるために試薬量の調整を行った。生成物はヘキサンとエタノールで数回の洗浄を行った後に、結晶性を高めるためにオレイルアミンとオレイン酸の混合溶液中でポストアニール ( $250^\circ\text{C}$ 、5 h) を行った。最後にヘキサンとエタノールで洗浄を行って完成とした。

Cr と Ti のドーブ量は Cr 量が非常に少ない一つのサンプルを除いて蛍光 X 線を用いて測定された。ここから V と Cr の有機金属錯体の投入量比と生成したナノ結晶における V と Cr のモル比の関係性を求めて、Cr 量が希薄なサンプルについても値を見積もった。磁化率測定は九州大学低温センターの MPMS SQUID 磁束計を用いた。5000 Oe の磁場中で温度は 10 から 220 K の範囲で 1 サイクル変化させた。X 線回折 (XRD) 測定は SPring-8 BL12B2 で行った。X 線の波長は  $0.6530 \text{ \AA}$  に設定した。XRD パターンのリートベルト解析には RIETAN-FP プログラムを用いた [21]。光電子分光 (PES) 測定は SAGA-LS BL13 で MB Scientific A-1 アナライザーを用いて行った [22]。入射光エネルギーは  $V 2p$  吸収端の  $527 \text{ eV}$  にセットされた。このときフェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍に位置する  $V 3d$  成分に由来するシグナルが強められることになる [23]。Au フィルムのフェルミエッジの測定から実験系の全分解能は  $300 \text{ meV}$  と見積もられた。X 線吸収分光 (XAS) 測定は部分蛍光収量モードで KEK-PF BL16A で行った。ビームラインの分解能は約  $0.2 \text{ eV}$  に設定し、 $485\text{--}545 \text{ eV}$  の範囲の光子を検出した。本稿で示され

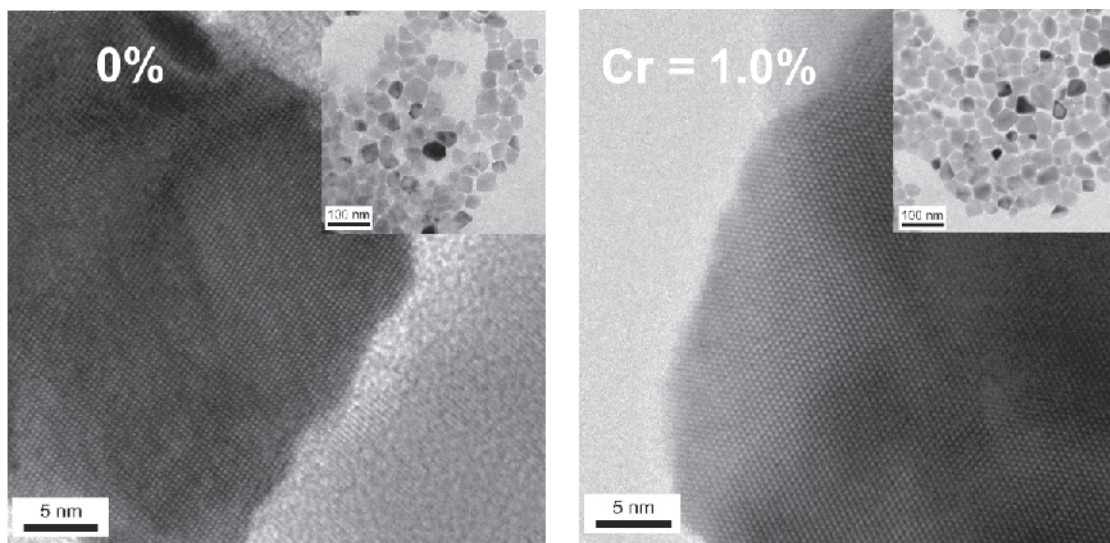


図 1. ノンドーブおよび Cr (1.0%) ドープ  $V_2O_3$  NCs の高分解能 TEM 像

る全てのデータは表面処理を行っていないナノ結晶サンプルから得られた。PES 測定ではナノ結晶表面に付着した有機分子の除去を行ったサンプルについても測定したが [24]、スペクトルの形と温度依存性に変化は出なかった。

### 3. 結果と議論

図 1 はノンドープと Cr (1.0%) ドープ  $V_2O_3$  NCs の高分解能 TEM 像である。原子は結晶全体に渡って規則正しく並んでおり、拡張欠陥を含まない高品質なナノ結晶であることが分かる。結晶サイズは共に 30-50 nm 程度であって十分な大きさをもっており、表面効果の影響が小さいことが期待される。Ti ドープ  $V_2O_3$  NCs では合成条件の変更のために、20 nm 程度の大きさとなった。

$V_2O_3$  の MIT では磁化率、結晶構造、電子構造が同時に変化する [10-12]。図 2 はノンドープ、Cr ドープ、Ti ドープ  $V_2O_3$  NCs と比較のために用いたバルク  $V_2O_3$  の磁化率の温度依存性である。各データは見やすくするために垂直方向にオフセットがかけてある。バルク  $V_2O_3$  の磁化率はヒステリシスを伴ってある温度（降温時： $T_L$ 、昇温時： $T_H$ ）で急激な変化を示す。これは MIT に伴う反強磁性転移を示している [10-12]。一方、ノンドープと Cr (0.3%) ドープ  $V_2O_3$  NCs では磁化率が温度の低下とともに単調に増加するのみであり、反強磁性転移の抑制が起きていることが分かる。これとは対照的に、Cr (>1%) ドープおよび Ti (>0.6%) ドープ  $V_2O_3$  NCs ではバルクと同様に反強磁性転移と思われる磁化率の急激な変化が現れる。ただし、これらのヒステリシス幅はバルクと異なっている。顕著な例は Ti (0.6%) ドープ  $V_2O_3$  NCs の場合で、そのヒステリシス幅 ( $T_H - T_L$ ) は 100 K 近くまで達している。また、ヒステリシス幅は高温相と低温相の間に位置するバリアの高さに関係する。従って、ノンドープと Cr (0.3%) ドープ  $V_2O_3$  NCs ではバリアの高さが十分に高くなっており、高温 PM 相が準安定状態として測定の最低温まで維持されたものと考えられる。一方、不純物はバリアの高さを引き下げるように作用し、一定量以上のドーピングをしたときに相転移が現れるようになったと理解することができる。

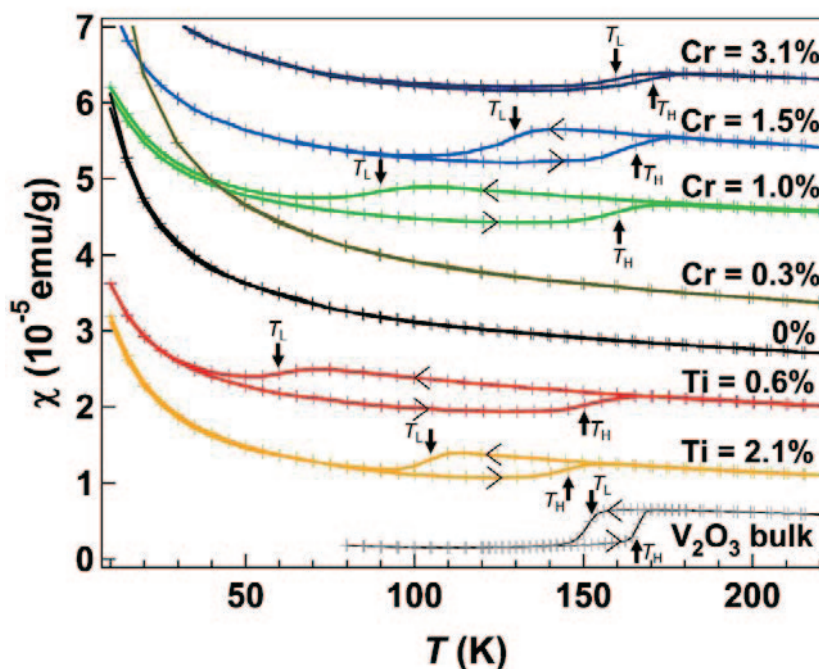


図 2. ノンドープ、Cr (0.3, 1.0, 1.5, 3.1%) ドープ、Ti (0.6, 2.1%) ドープ  $V_2O_3$  NCs の磁化率

図2において  $T_L$  が  $T_H$  に比べて不純物量に対する変化が大きくなっている。このことは、高温の  $T_H$  では相対的に大きな熱エネルギーが与えられて、バリアの高さに影響されにくくなっているとして理解される。従って、 $T_H$  はナノ結晶の  $T_C$  を比較的よく示していることが期待される。 $T_H$  はCrまたはTiドーパ量の増加で僅かながら増大または減少する傾向が見られる。このことはバルクでCrまたはTiをドーパしたときの結果と一致し [10-12]、ナノ結晶においてCrとTiがVサイトをきちんと置換していることを示していると考えられる。

続いて、構造転移の発現を調べるために、ノンドーパ、Cr (1.0%)ドーパ、Ti (2.1%)ドーパ  $V_2O_3$  NCs に対してXRD測定を行った。図3はそれぞれのサンプルに対する298 Kと32 KのXRDパターンとリートベルト解析結果である。298 Kのパターンは全てバルクの高温PM相と同じコランダム構造でフィットされた。32 Kのパターンはノンドーパサンプルではコランダム構造のままであり、CrとTiドーパサンプルではバルクの低温AFI相と同じモノクリニック構造であることが示された。従って、ナノ結晶においても構造転移が反強磁性転移と相関して起きることが分かる。

不純物ドーパ  $V_2O_3$  NCs の高温相と低温相がそれぞれ金属と絶縁体であることを確かめるために、価電子帯のPES測定を行った。ここで金属と絶縁体の区別は  $E_F$  における有限の状態密度の存否によって調べられるが、測定エネルギー分解能に比べて絶縁体相におけるバンドギャップの大きさが小さいときには両者の見極めが困難になる。バルク  $V_2O_3$  の軟X線と硬X線PESでは [25, 26]、PM相において  $E_F$  近くに準粒子ピークが明瞭に出現すること、AFI相においてそれが消失することが示されたので、準粒子ピークの存否によっても金属と絶縁体を区別することができる。一方、準粒子ピークの数eV程度高結合エネルギー側に存在する下部ハバードバンドは金属相と絶縁体相であまり変化しない。図4はCr (1.0%)ドーパ  $V_2O_3$  NCs のPESスペクトルである。それぞれ降温過程と昇温過程を示しており、約1.5 eVに位置するピークで強度を合わせてある。バルクの結果と解釈を参考にすれば [25, 27]、温度に無関係な約1.5 eVのピークは  $V 3d e_g^*$  下部ハバードバンド、相対的に高い温度(降温過程: 300-120 K、昇温過程: 180-300 K)で現れる約0.5 eVの肩構造は準粒子ピークとアサインされる。従って、Cr (1.0%)ドーパ  $V_2O_3$  NCs の高温相と低温相はバルクと同じくPM相とAFI相であることが分かった。

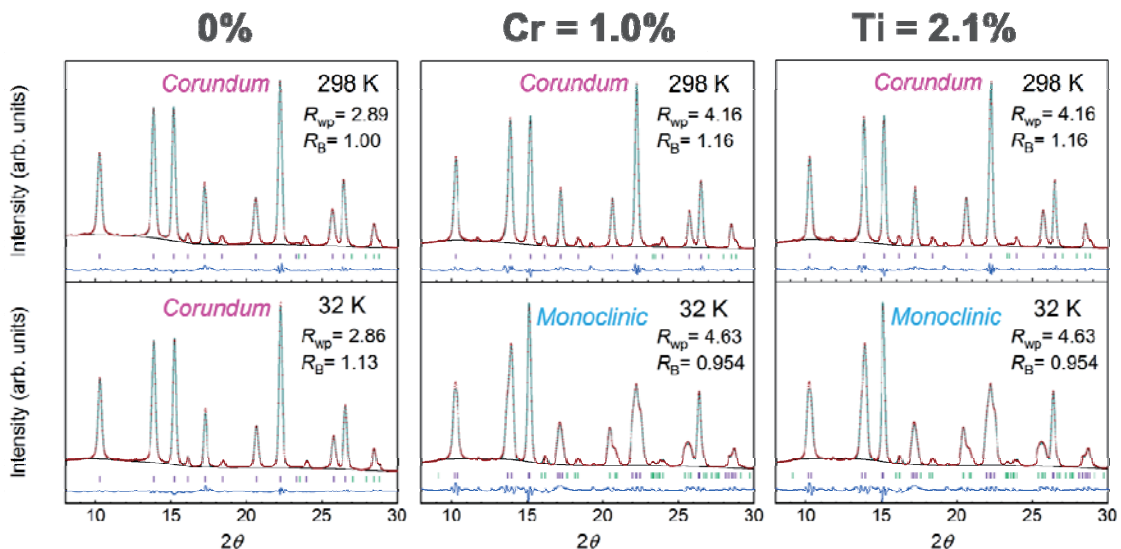


図3. ノンドーパ、Cr (1.0%)ドーパ、Ti (2.1%)ドーパ  $V_2O_3$  NCs のXRDパターン



図4に示した電子構造の温度変化について定量的な議論を行うために、バンドギャップのエネルギーと関係する価電子帯上端 (VBM) のエネルギー位置に注目した。実験系がもつ分解能の影響でスペクトルのテイルが  $E_F$  を横切ってしまうため、VBM は PM 相のスペクトルが  $0 \text{ eV}$  を切る位置から引いた水平線 (図4の灰色の線) と各スペクトルとの交点から求めた。一方、XRD とリートベルト解析から PM 相におけるコランダム構造と AFI 相におけるモノクリニック構造の単位格子の体積を求めた。モノクリニック構造の体積はコランダム構造にあわせた軸をとって両者を比較できるようにした [28]。図5は Cr (1.0%) ドープ  $\text{V}_2\text{O}_3$  NCs の VBM、磁化率、単位格子の体積の温度依存性を比較したものである。電子状態、磁性、構造が互いに相関して変化していることが明瞭である。

最後に  $\text{V}_2\text{O}_3$  NC 系で不純物ドーピングが MIT を引き起こした理由について考察する。まず、ノンドーブサンプルと不純物をドーブしたサンプルは、PM 相では基本的に違いが見られないことに注目できる。このことは XRD パターンや非占有電子状態を示す OKXAS スペクトルから示された。しかしながら、MIT は不純物が系に導入されたときに出現し、このことは本来 PM 相の安定化を導くように働く Ti をドーブした場合についても成り立つ。これらの結果から不純物の主な働きは相転移のバリア高さを引き下げることにありと結論される。 $\text{V}_2\text{O}_3$  では PM 相と AFI 相の構造の違いが大きいので2つの相が共存するときに作られる界面では大きな構造歪みが生じるはずであり、MIT におけるバリアを生み出す原因となっていることが予想される。不純物は置換したサイトの周囲を歪ませるので、ここでは局所的に弾性エネルギーが増加しているはずである。結果として、2相の界面が形成されたときに弾性エネルギーが増加する割合が抑えられることになる。我々のナノ結晶は溶液合成で作ったので不純物は均一に分布しているはずであって、界面に含まれる置換サイトの密度は不純物量に対して連続的に増加するはずである。不純物量があるレベルを超えると、平均的なバリア高さは MIT を起こすのに十分な低さになるとして理解される。

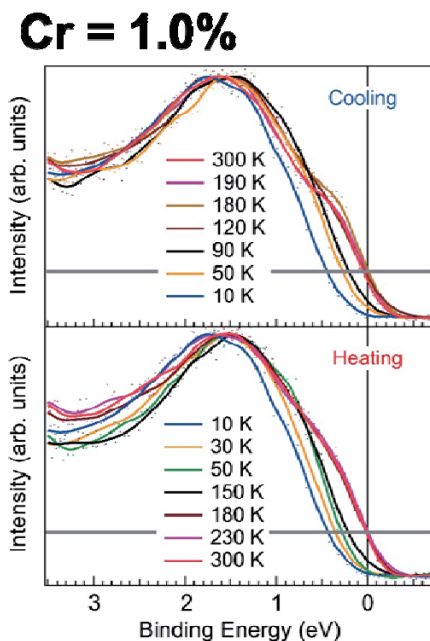


図4. Cr (1.0%) ドープ  $\text{V}_2\text{O}_3$  NCs の PES スペクトル

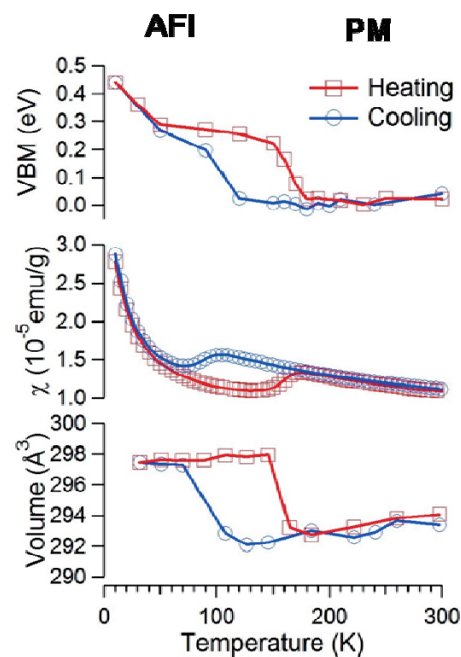


図5. Cr (1.0%) ドープ  $\text{V}_2\text{O}_3$  NCs の VBM、磁化率、単位格子の体積の温度依存性

#### 4. 結論

拡張欠陥を含まない  $V_2O_3$  NCs における MIT と不純物の関係を調べた。ノンドープ NCs では MIT の抑制が起きるが、一定量以上の不純物ドーピングは MIT の発現を導く。ナノ結晶のドーピングレベルを正確に制御することが、相転移トランジスタのような次世代のナノ結晶デバイスの開発に重要になると考えられる。

#### 5. 謝辞

本研究は、高橋栄光、赤司健太（佐賀大）、今村真幸、東純平、高橋和敏、鎌田雅夫（佐賀大シンクロトロン）、稲垣祐次、河江達也（九州大）、石井啓文、Yen-Fa Liao (NSRRC)、手塚泰久（弘前大）、浜根大輔（東京大物性研）、南任真史、石橋幸治（理研）、木田徹也（熊本大）の各氏との共同研究です。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] K. Binder, Rep. Prog. Phys., **50** (1987) 78.
- [2] K. Appavoo, D. Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S. T. Pantelides, S. A. Maier, and R. F. Haglund, Nano Lett., **12** (2012), 780.
- [3] S. A. Shivashankar and J. M. Honig, Phys. Rev. B, **28** (1983), 5695.
- [4] S. Zhang, I. S. Kim, and L. J. Lauhon, Nano Lett., **11** (2011), 1443.
- [5] R. L. Penn and J. F. Banfield, Science, **281** (1998), 969.
- [6] C. C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, and A. P. Alivisatos, Science, **276** (1997), 398.
- [7] S. H. Tolbert, A. B. Herhold, L. E. Brus, and A. P. Alivisatos, Phys. Rev. Lett., **76** (1996), 4384.
- [8] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, Phys. Rev. B, **65** (2002), 224113.
- [9] L. Whittaker, C. Jaye, Z. Fu, D. A. Fischer, and S. Banerjee, J. Am. Chem. Soc., **131** (2009), 8884.
- [10] N. F. N. Mott, *Metal-Insulator Transition*, 2nd ed., Taylor and Francis, London, UK 1990.
- [11] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany 2000.
- [12] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys., **70** (1998), 1039.
- [13] Y. Ishiwata, S. Suehiro, T. Kida, H. Ishii, Y. Tezuka, H. Oosato, E. Watanabe, D. Tsuya, Y. Inagaki, T. Kawae, M. Nantoh, and K. Ishibashi, Phys. Rev. B, **86** (2012), 035449.
- [14] Y. Ishiwata, T. Shiraishi, N. Ito, S. Suehiro, T. Kida, H. Ishii, Y. Tezuka, Y. Inagaki, T. Kawae, H. Oosato, E. Watanabe, D. Tsuya, M. Nantoh, and K. Ishibashi, Appl. Phys. Lett., **100** (2012), 043103.
- [15] Y. Imrya and M. Wortis, Phys. Rev. B, **19** (1979), 3580.
- [16] U. J. Cox, A. Gibaud, and R. A. Cowley, Phys. Rev. Lett., **61** (1988), 982.
- [17] R. G. Hennig, D. R. Trinkle, J. Bouchet, S. G. Srinivasan, R. C. Albers, and J. W. Wilkins, Nat. Mater., **4** (2005), 129.
- [18] C. J. Patridge, L. Whittaker, B. Ravel, and S. Banerjee, J. Phys. Chem. C, **116** (2012), 3728.
- [19] S. Jesse, B. J. Rodriguez, S. Choudhury, A. P. Baddorf, I. Vrejoiu, D. Hesse, M. Alexe, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, J. Zhang, L.-Q. Chen, and S. V. Kalinin, Nat. Mater., **7** (2008), 209.
- [20] Y. Ishiwata, E. Takahashi, K. Akashi, M. Imamura, J. Azuma, K. Takahashi, M. Kamada, H. Ishii, Y.-F. Liao, Y. Tezuka, Y. Inagaki, T. Kawae, D. Nishio-Hamane, M. Nantoh, K. Ishibashi, and T. Kida, Adv. Mater.

Interfaces, **2** (2015), 1500132.

[21] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130** (2007), 15.

[22] K. Takahashi, Y. Kondo, J. Azuma, and M. Kamada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144–147** (2005), 1093.

[23] S. Hüffner, *Photoemission Spectroscopy: Principals and Applications*, 3rd ed., Springer, Berlin, Germany 2003.

[24] S. Suehiro, K. Horita, K. Kumamoto, M. Yuasa, T. Tanaka, K. Fujita, K. Shimanoe, and T. Kida, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014), 804.

[25] S.-K. Mo, H.-D. Kim, J. D. Denlinger, J. W. Allen, J.-H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, and P. Metcalf, *Phys. Rev. B*, **74** (2012), 165101.

[26] G. Panaccione, M. Altarelli, A. Fondacaro, A. Georges, S. Huotari, P. Lacovig, A. Lichtenstein, P. Metcalf, G. Monaco, F. Offi, L. Paolasini, A. I. Poteryaev, O. Tjernberg, and M. Sacchi, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006), 116401.

[27] A. I. Poteryaev, J. M. Tomczak, S. Biermann, A. Georges, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, T. Saha-Dasgupta, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **76** (2007), 085127.

[28] D. B. McWhan and J. P. Remeika, *Phys. Rev. B*, **2** (1970), 3734.

BaHfO<sub>3</sub> 添加 EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 高温超伝導線材の磁場中臨界電流特性

井上 昌睦<sup>1,2</sup>, 小野寺 優太<sup>1</sup>, 今村 和孝<sup>1</sup>, 鈴木 匠<sup>1</sup>, 東川 甲平<sup>1</sup>,  
淡路 智<sup>3</sup>, 衣斐 顕<sup>4</sup>, 吉田 朋<sup>4</sup>, 和泉 輝郎<sup>4</sup>, 木須 隆暢<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>九州大学 大学院システム情報科学研究所

<sup>2</sup>九州大学 超伝導システム科学研究センター

<sup>3</sup>東北大学 金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター

<sup>4</sup>産業技術総合研究所

## 1. はじめに

優れた磁場中臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性を有する希土類系高温超伝導 (REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, RE=rare earth, REBCO と略) 線材が国内外で市販されるに至った近年では、同線材を用いたコイル化に関する技術開発が精力的に進められている。しかし、同線材を用いた超伝導マグネット応用の進展のためには、臨界電流 ( $I_c$ ) を線材断面積で除した工学的臨界電流密度 ( $J_E$ ) の更なる向上が求められている。磁場中  $J_E$  を向上させる方法としては、人工ピンニングセンター (Artificial Pinning Center, APC) を導入し  $J_c$  を向上させる手法と、超伝導層を厚膜化させる手法とがあり、それぞれ精力的に取り組まれている。パルスレーザー蒸着 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 法による超伝導層の成膜においては、BaMO<sub>3</sub> (M=metal, BMO) を添加したターゲットを用いることにより、超伝導マトリクス内に BMO ナノロッドが形成され、人工ピンニングセンターとして作用することが知られている。なかでも、BaHfO<sub>3</sub> (BHO) は、厚膜形成時にも磁場中の高い臨界電流密度 ( $J_c$ ) を保持できることから、優れた実用性能を有する REBCO 線材の実現に有効な人工ピンとして期待されている[1]。また、BHO の導入効果を超伝導層の母材を変えて調べたところ、現在市販されている GdBCO よりも EuBCO の方が、厚膜化時の  $J_c$  の減少率が小さいとの報告がなされている[2]。以上より、BHO 人工ピンニングセンターを導入した EuBCO 線材が、将来の実用線材として期待されているが、低温・強磁場中での人工ピンニングセンターの効果については明らかとなっていない。

本研究は、超伝導層の膜厚を 3.3 μm まで厚くした BHO 導入 EuBCO 線材の電流輸送特性を広い温度、磁場、磁場印加角度に亘って系統的に測定し信頼性の高いデータを得ることにより、低温・強磁場中での人工ピンニングセンターの効果を明らかとするとともに、申請者らが提案している物理モデル (パーコレーション転移モデル) によって強磁場中での電流輸送特性を解析的に表し、マグネット設計のための基礎を確立しようとするものである。

## 2. 実験

### 2-1. 試料

IBAD (Ion-Beam Assisted Deposition) -MgO 基板の上に、PLD 法により EuBCO 超伝導層を形成した。その際、3.5 mol% の BHO を混入したターゲットを使用することにより、人工ピンニングセンターの導入を図っている。超伝導層の膜厚は 3.3 μm であった。

同線材の電流輸送特性を広範な温度、磁場領域に亘って計測するため、長さ 1 cm 程度を切り出した後、フォトソグラフィ法を用いたウェットエッチングプロセスにより幅約 70 μm のマイクロブリッジを形成した。マイ

クロブリッジ形成後の 77 K、自己磁場での  $J_c$  値は、 $2.3 \text{ MA/cm}^2$  であった。加工前の 1 cm 幅で得られている値とほぼ一致しており、加工による特性の劣化はないことを確認している。

本試料の磁場中電流輸送特性の性能評価のために、BHO 導入 GdBCO 線材ならびに市販相当の人工ピン未導入 GdBCO 線材[3,4]との比較を行った。それぞれの試料の諸元は Table 1 のとおりである。いずれも IBAD 基板上に PLD 法により超伝導層を成膜している。

Table 1 Sample specification

Superconducting layer	Amount of BHO	thickness	$J_c@77\text{K},\text{s.f}$
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+\text{BaHfO}_3$	3.5mol%	$3.3\mu\text{m}$	$2.3\text{MA/cm}^2$
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+\text{BaHfO}_3$	3.5mol%	$3.2\mu\text{m}$	$2.1\text{MA/cm}^2$
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	—	$2.5\mu\text{m}$	$2.3\text{MA/cm}^2$

## 2-2. 実験方法

電界—電流密度 ( $E$ - $J$ ) 特性を直流四端子法により測定した。その際、温度と磁場を系統的に変化させている。温度は、液体ヘリウムの気化ガスの流量と昇温用ヒータの出力を調整することにより制御している。 $E$ - $J$  特性測定時の温度変化は、 $\pm 0.1 \text{ K}$  以内であった。磁場は、超伝導マグネットおよびハイブリッドマグネットを用いて印加した。最大印加磁場は 25 T、磁場の印加方向は膜面に垂直方向である。

## 3. 実験結果及び考察

実験により得られた  $E$ - $J$  特性から、 $1 \mu\text{V/cm}$  の電界基準で  $J_c$  を求めた。Fig.1 に、 $J_c$  の温度、磁場依存性を示す。同図より、BHO 人工ピンを導入した線材はいずれも、人工ピン未導入線材に比べて磁場中  $J_c$  が、大きく向上していることが分かる。また、BHO 導入線材間の比較では、EuBCO 線材の方が全ての温度領域で GdBCO 線材よりも高い磁場中  $J_c$  を有していることが確認できる。

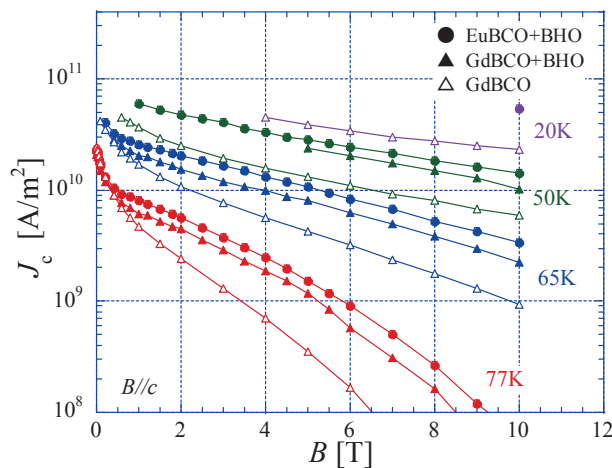


Fig. 1  $J_c$ - $B$ - $T$  characteristics for BHO doped EuBCO CC, BHO doped GdBCO CC and non-doped GdBCO



Fig.2に、BHO 導入 EuBCO 線材の  $J_c$  の温度、磁場依存性を示す。同図には、線材の実用性能を示す意図で縦軸の第 2 軸に 1 cm 幅あたりの臨界電流 ( $I_c$ ) 値を記している。高い磁場中  $J_c$  を保持しつつ膜厚 3.3  $\mu\text{m}$  を実現したことにより、臨界電流値そのものが大きく向上していることが確認できる。77 K での目安として用いられる 3 T での  $I_c$  値は 124 A/cm-w、4.2 K では 25 T の強磁場中で 1,500 A/cm-w を超える  $I_c$  値が得られている。線材の高  $I_c$  化は、すなわち線材の実用性能を示す工学的臨界電流密度 ( $J_E$ ) の向上を意味している。本線材においては、ハステロイ基板から Ag 安定化層までの全体の厚みが 110  $\mu\text{m}$  程度であるため、1,100 A/cm-w が実用線材の目安となる  $10^9 \text{ A/m}^2$  の  $J_E$  値に相当することとなる。従って、例えば 4.2 K、15 T で  $10^9 \text{ A/m}^2$  の  $J_E$  値を示す Nb<sub>3</sub>Sn と比較すると、その特性を凌駕する性能が BHO 導入 EuBCO 線材では 20K で実現できていることが分かる。一方、同線材の液体窒素温度域での特性を、4.2K、5T で  $10^9 \text{ A/m}^2$  強の  $J_E$  値を示す NbTi 線材と比較すると、65K のサブクール窒素温度にて 1/4 程度にまで達していることが確認できる。基板の厚みを半分の 50  $\mu\text{m}$  とすることで NbTi 線材の  $J_E$  の半分程度まで実現できることとなる。これらの結果は、同線材が従来線材と同等の性能を、液体ヘリウムフリー、あるいは液体窒素環境下において実現できるに至りつつあることを示すものである。

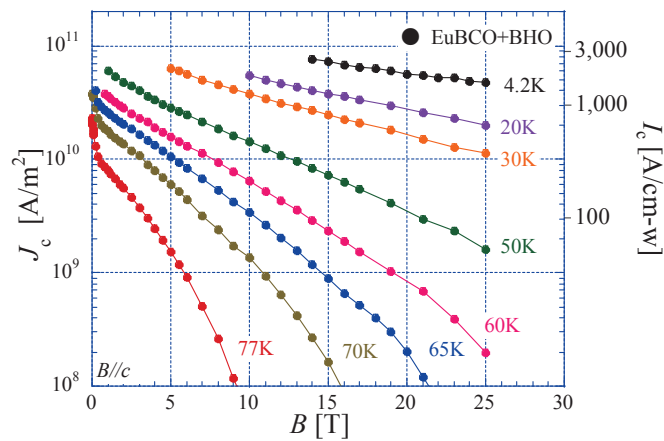


Fig. 2  $J_c(I_c)$ - $B$ - $T$  characteristics for BHO doped EuBCO CC.

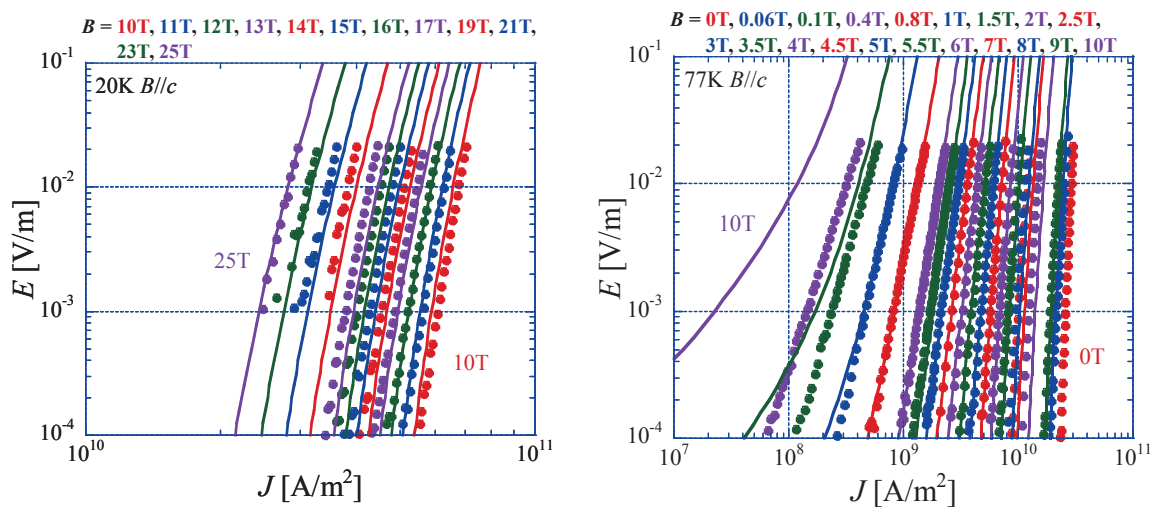


Fig. 3  $E$ - $J$  characteristics in various magnetic fields at 20K and 70K for BHO doped EuBCO CC.

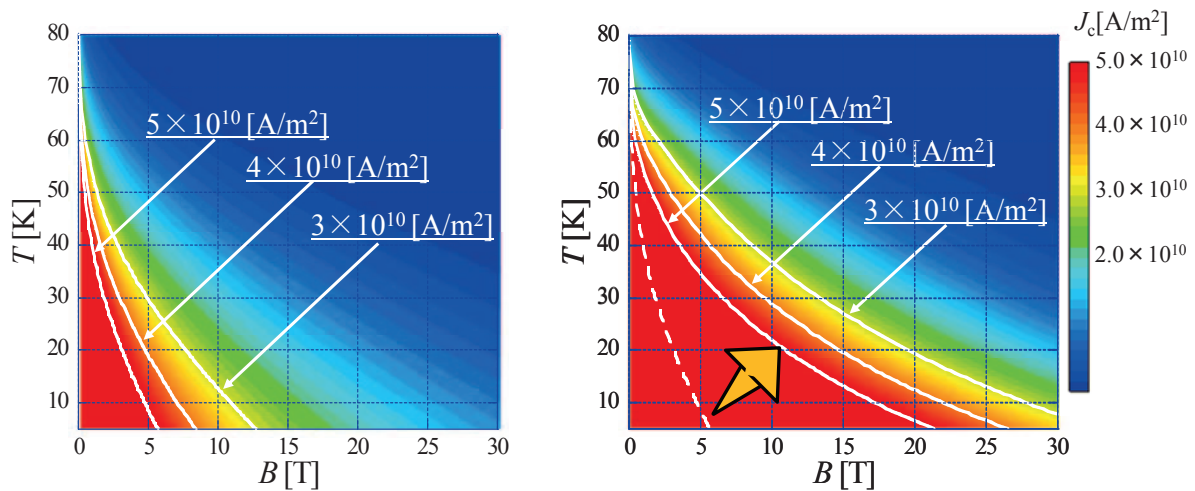


Fig. 4 Contour map of  $J_c$  in  $B$ - $T$  plane for a standard commercial GdBCO CC without APC and BHO doped EuBCO CC.

得られた実験結果を基に、 $E$ - $J$  特性の温度、磁場依存性の解析的記述について検討した。我々が提出している臨界電流密度の統計分布を考慮したパーコレーション転移モデル及び巨視的ピン力密度の温度スケール則等[5,6]に基づき解析を行ったところ、今回実験により得られた広範な温度、磁場領域に亘り、当該モデルで良く記述できることが確認できた。例として、Fig. 3 に 20 K および 70 K における  $E$ - $J$  特性の磁場依存性の結果を示す。実験結果(シンボル)と解析解(実線)とが、2桁以上の電界範囲に亘って良く一致していることが確認できる。また、Fig. 3 に示すように、本解析手法を用いることで、実験での計測が困難な強磁場中の  $E$ - $J$  特性を推定することも可能となる。

$E$ - $J$  特性を解析的に記述できることから、実験では変数として与えることが困難な  $J_c$  値をパラメータとした、等  $J_c$  マップを得ることができる。Fig. 4 に、現在市販されている人工ピン未導入 GdBCO 線材と、BHO 導入 EuBCO 線材の等  $J_c$  マップを示す。BHO 導入 EuBCO 線材の等  $J_c$  ラインが、より高温、強磁場側へと広がっていることが確認できる。等  $J_c$  マップは、線材の性能比較の可視化のみならず、機器設計における動作温度の向上や通電電流の負荷率の低減などを定量的に可視化できるものであり、使用目的に応じた温度、磁場の選択や巻線構造ならびに低温発生最適化、運転特性の評価といった工学設計に有用である。

#### 4. まとめ

超伝導層の膜厚を 3.3  $\mu\text{m}$  まで向上させた BHO 人工ピンニングセンター導入 EuBCO 線材の臨界電流特性を広範な温度、磁場領域に亘り実験的に明らかとした。同線材は、これまで報告している高特性線材と比べて更に高い磁場中臨界電流を有していること、従来線材では 4.2K で得られる磁場中特性を、20K~30K で実現できるに至っていることを明らかとした。

また、我々の提案している電輸送特性の物理モデルを用いた  $E$ - $J$  特性の解析的記述について検討を行った。その結果、同手法により 4.2 K から 77 K の広範な温度領域に亘って  $E$ - $J$  特性を定量的に記述できることが明らかとなった。さらに、各種機器の設計に必要なにも関わらず、実験パラメータとしての設定が困難な  $J_c$  値の温度、磁場依存性を定量的に把握するのに有効な等  $J_c$  マップを作成した。

以上の成果は、強磁場マグネットを含めた各種超伝導マグネットの開発に向けた基礎データとして有用である。

## 謝辞

本研究の一部は、高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として、経済産業省及び AMED の委託により実施するとともに、日本学術振興会の科研費(26420273、16H02334)の助成を得て行ったものである。

## 参考文献

- [1] H. Tobita *et al.*, Supercond. Sci. Technol., **25** (2012) 062002
- [2] T. Yoshida *et al.*, Physica C, **504** (2014) 42-46
- [3] M. Inoue *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond., **23** (2013) 8002304
- [4] M. Inoue *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond., **21** (2011) 3206-3209
- [5] T. Kiss *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond., **13** (2003) 2607-2610
- [6] M. Inoue *et al.*, Physica C, **392-396** (2003) 1078-1082

## 温度差を利用したスピン流の高効率生成

野村 竜也、木村 崇

九州大学 理学研究院 物理学部門

### 1. はじめに

微細加工技術、及び薄膜成長技術の進展により、高品質な強磁性/非磁性/強磁性複合ナノ構造の作製が可能になり、電流のスピン版であるスピン流の影響が顕在化する伝導現象が数多く観測されている[1]。スピン流がもたらす代表的な現象としては、巨大磁気抵抗効果[2,3]やスピンホール効果[3-7]が知られているが、それらは、電場とスピン流の相互作用によって生じる現象であった。一方で、近年、電場の代わりに熱勾配を用いることでも、スピン流が生成できることが明らかになり、温度差を用いた新しいスピン流の生成手法として注目を集めている[8]。この現象は、ゼーベック係数のスピン依存性を考慮することで説明できる(図1)。

通常よく用いられるNiFeやCoなどの強磁性体では、ゼーベック係数のスピン依存性が極めて小さく、温度差によって生成されるスピン流は、ごく僅かと考えられていた。しかしながら、ゼーベック係数は、電気伝導率と異なり、負の値も取り得ることに着目すれば、上向きスピンの電子のゼーベック係数が正、下向きスピンのゼーベック係数が負を示す強磁性体の存在も期待できる。今回、我々は、CoFeAl(CFA)合金を用いることで、温度差を使って効率的にスピン流が生成できること[9]、更に、同現象を拡張することで、磁性体の磁化の向きを間接的に判別できることを紹介する[10]。

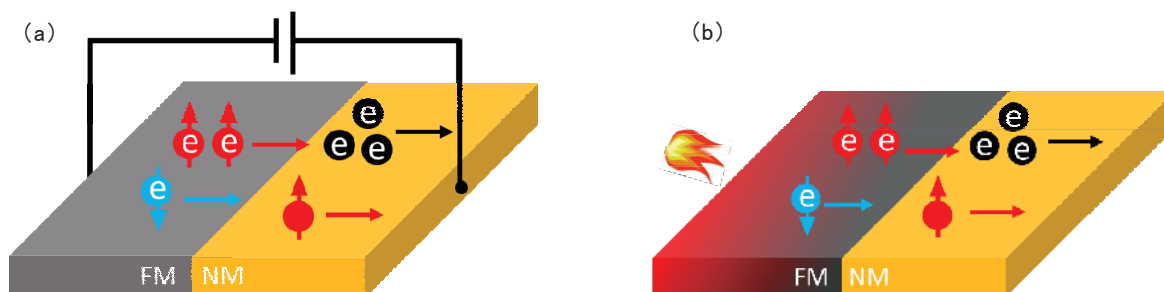


図 1. スピン流生成機構。(a) 電場によるスピン流生成(電気的スピン注入)機構。上向きスピンチャンネルと下向きスピンチャンネルの電気伝導度の差に依存。(b) 熱勾配によるスピン流生成(熱スピン注入)機構。上向きスピンチャンネルと下向きスピンチャンネルのゼーベック係数の差に依存。

### 2. スピン依存ゼーベック効果

温度差によってスピン流生成をするスピン依存ゼーベック効果(熱スピン注入)について述べる。金属の温度が変化すると、フェルミ・ディラック分布に従い電子分布が変化する。ここで、温度が空間変化している場合は、電子分布も空間変化するため電子分布に濃度差が表れる。この濃度差を埋めるために、電子が拡散し電流が流れる(電圧が発生する)。これがゼーベック効果であるが、強磁性金属の場合、交換磁場等により電子の状態密度がスピン分極しているため、電子分布の変化もスピンに依存することになる。その結果、熱勾配によって流れる電子の量もスピンの向きに依存するため、電流とともに、スピン流も流れることになる。これが、スピン依存ゼーベック効果である。ここで、二電流モデルの観点から、電流は上向きスピンによる電流と下向きスピンによる電流の和、スピン流は、

それらの差で表され、また、各電子の拡散強度は、フェルミ準位近傍の状態密度のエネルギー微分に比例する。

スピン依存ゼーバック効果によるスピン流生成効率、NiFe(Py) や Ni など、磁化が比較的小さい磁性体では小さくなる。これは、図 2(a) に示すように、スピン分極が小さいため、状態密度のエネルギー変化のスピン依存性が小さいためである。一方で、スピン分極が大きな磁性体に着目すると、状態密度のエネルギー微分のスピン依存性が大きくなる。ここで、図 2(b) のようなバンド構造を持つ磁性体を考えると、フェルミ準位近傍でのエネルギー微分の符号が、スピンの向きによって反転する。このことは、温度勾配により、上向きスピンの電子は温度が高いほうから低いほうに、下向きスピンの電子は、温度が低いほうから高いほうに移動することになり、スピン流生成の観点から、極めて効率的な状態が実現される。

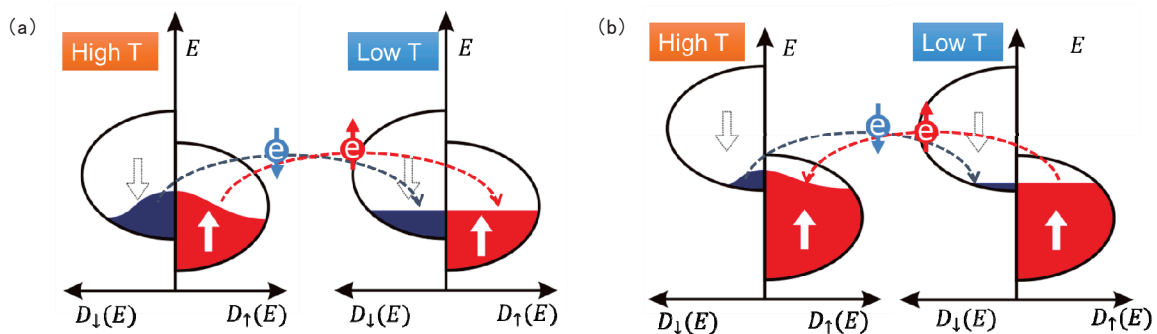


図 2. スピン依存ゼーバック効果のバンド依存性。(a) 従来材料(NiFe, Co, etc...)における熱励起スピン拡散機構の模式図。(b) 熱スピン注入に理想的な強磁性材料(CoFeAl, CoFeB, etc...)における熱励起スピン拡散機構の模式図。

### 3. 実験方法

スピン流の測定は、図 3(a)に示すような、横型スピンバルブ素子を用いて行った。横型スピンバルブ素子の構造は数百ナノメートルの強磁性細線に非磁性細線が架橋されている。これらの強磁性/非磁性界面間に、スピン流生成用の電圧印加端子およびスピン流検出用の電圧検出端子が接続される。スピン流生成端子に電圧を印加すると、強磁性体中ではアップスピンとダウンスピンの電気伝導率が異なっているため、非磁性体中にはスピン流が生成される。生成されたスピン流は、スピン流検出用の電圧検出端子で電気信号として検出される。電気信号の大きさは、スピン流の偏極方向とスピン流検出端子の強磁性体の磁化配列の相対角度に応じて変化する。そのため、強磁性細線の磁化配列を外部磁場で制御したとき、急峻な電気信号の変化が観測される。このときの信号変化の振幅は、検出されたスピン流のバロメータとなっており、スピン信号と呼ばれている。

電気的スピン注入と熱スピン注入の検出は、ロックイン検波法を用いてそれぞれ独立に行った。ロックイン検波法によって検出される起電力は次式で表記される [11]。

$$V = R_1 I_{AC} \sin \omega t + R_2 I_{AC}^2 \sin^2 \omega t + \dots, \quad (1)$$

ここで、 $R_1$ は第一高調波、 $R_2$ は第二高調波に対応する素子の抵抗である。電気的スピン注入は電位差が印加した交流電流に比例するため、ロックイン検波法の第一高調波を検波する。すなわち上式の第一項に対応する。一方、熱スピン注入は温度差が印加した交流電流の2乗に比例するため、ロックイン検波法の第二高調波を検波する。すなわち上式の第二項に対応する。



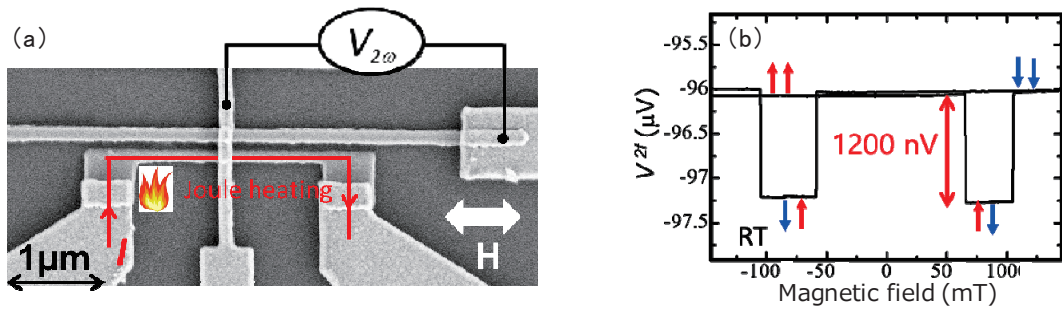


図 3. CoFeAl 合金を用いたスピン依存ゼーベック効果（熱スピン注入）の検出。(a) 作製した素子構造と測定回路。(b) 検出した熱スピン信号。

#### 4. 実験結果・考察

##### 4-1. CoFeAl 合金を用いた熱スピン注入の評価

はじめに CFA/Cu/CFA 横型スピンバルブ素子を用いた熱スピン注入の評価を行った。図 3(a)に作製した素子の電子顕微鏡写真を示す。素子は 2 本の CFA 強磁性細線に Cu 非磁性細線を架橋した構造である。素子作製はリフトオフ法を用いた。はじめに SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に電子線蒸着法を用いて、 $\sim 10^7$  Pa の真空度において CFA 強磁性金属を作製した。CFA 強磁性金属細線は線幅 120 nm、膜厚 30 nm であり、2 本の CFA 強磁性細線の中央間距離は 200 nm である。なお、外部磁場による 2 本の磁化の反転タイミングを制御するため、先端の形状を変形させた。Cu 細線（線幅 120 nm、膜厚 160 nm）は CFA を架橋するように抵抗加熱蒸着法で作製した。CFA と Cu の電気伝導度はそれぞれ 2.2 と 45.0  $\mu\Omega\text{cm}$  であった。Cu 非磁性細線の蒸着前に、界面の高いオーミック伝導特性を得るため、低電圧 Ar イオンミリングを行った。四端子法を用いた抵抗測定により、数マイクロオームの良好な界面状態が形成されていることを確認した。

測定は室温下で行った。測定回路は 3(a)に示すように、スピン流生成として、CFA1 に大きな交流電流を印加することで温度勾配を形成した。また、スピン流検出端子を CFA2/Cu 接合面に介してとり、第二高調波を検波した。図 3(b)に得られたスピン信号を示す。得られた信号は、CFA1 と CFA2 の 2 本の強磁性細線の磁化反転を反映した熱スピン信号である。熱スピン信号の大きさは、室温にて、1  $\mu\text{V}$  を超えており、この値は、先行研究の約 60 倍の大きさに相当する[8,9]。以上の結果から、CFA は大きな熱スピン注入効率を有していることが説明できる。

##### 4-2. 間接的熱スピン注入の観測

つぎに、多端子横型スピンバルブ素子におけるスピン信号の評価を行った。作製した多端子横型スピンバルブ素子は 3 本の CFA 強磁性細線に Cu 非磁性細線を架橋した構造である。はじめに、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に電子線蒸着法を用いて  $2.0 \times 10^7$  Pa の真空度において CFA 強磁性金属を作製した。CFA1, CFA2, CFA3 強磁性金属細線の線幅はそれぞれ 120, 250, 120 nm であり、膜厚はすべて 100 nm である。また、3 本の CFA 強磁性細線の中央間距離はそれぞれ 500 nm である。Cu 細線（線幅 400 nm、膜厚 200 nm）は CFA を架橋するように抵抗加熱蒸着法で作製した。Cu 非磁性細線の蒸着前に、界面の高いオーミック伝導特性を得るため、低電圧 Ar イオンミリングを行った。

作製した多端子横型スピバルブ素子の電氣的スピ注入・検出特性の評価を行った。測定は 2.2 K で行った。図 4(a) に、CFA1 をスピ流生成端子とし、CFA3 をスピ流検出端子としたときの電氣的スピ信号を示す。得られた信号は、CFA1 と CFA3 の磁化配列を反映した明瞭な電氣的スピ信号である。電氣的スピ流生成においては、通常、中間強磁性体(CFA2)の磁化方向はスピ信号に反映されない[12]。中間強磁性体(CFA2)の界面に電位差がないため、中間強磁性体(CFA2)からのスピ流は生成されないためである。(ただし、中間強磁性体の磁化方向が、スピ流の偏極方向に対してノンコリニアな場合は除く[13].) 一方、スピ信号の大きさは約 1.5 mΩであった。信号の大きさが先行研究[9]のもの比べて小さいのは、素子の欠陥によるものではなく、次の 2 つの理由による。1 つは、スピ流検出端子との間の距離が長いこと、スピ緩和によってスピ流の偏極方向が非磁性体中で散逸されたためである。もう 1 つは、CFA2 がスピチャンネル間に接続されたため、多くのスピ流が CFA2 へと吸収されたためである。以上の 2 つの効果があるにもかかわらず明瞭なスピ信号が得られていることは、作製した横型スピバルブ素子のクオリティが良好であることを示唆している。

つぎに、同一の多端子横型スピバルブ素子の熱スピ注入・検出特性の評価を行った。測定は 2.2 K で行った。測定回路はスピ流生成として、CFA3 に大きな交流電流を印加することで温度勾配を形成した。また、スピ流検出端子を CFA1/Cu 接合面に介してとり、第二高調波を検波した。図 4(b) に示すように、得られた熱スピ信号は、強磁性細線 CFA3 と CFA1 の磁化反転を反映した信号のみならず、約 ±50 mT 付近において、負の信号変化を示した。図 4(a)に示したように、通常スピ信号は、スピ流注入強磁性細線とスピ流検出強磁性細線の相対角に反映し、電氣的配線のない強磁性細線からのスピ信号は観測されない。我々はこの負の信号変化の原因を説明するために、非磁性 Cu 輸送チャンネルにおける熱伝導に着目した。熱伝導率の高い Cu 細線中では、図 4(c)の模式図に示すように、大きな交流電圧を印加した CFA3 で発生した熱流が、容易に CFA2 へと伝わると考えられる。

ここで伝わった熱流が Cu/CFA2 界面に温度勾配を形成し、間接的に熱スピ注入が生じたと結論付けた。この場合、CFA3 と CFA2 からの熱スピ注入が、第二高調波の検波によって信号として現れることを説明することができる。さらに注目すべきことに、Cu/CFA2 に形成される温度勾配は CFA3/Cu の温度勾配に対して逆方向に形成される。形成された温度勾配が逆向きの場合、熱スピ注入が形成するスピ蓄積も逆向きになる[8,9]。このことは、図 4(b)に示す負の信号変化が、CFA3 に対応する正の熱スピ信号に対して逆向きであることをよく裏付けている。また、この負の信号変化の

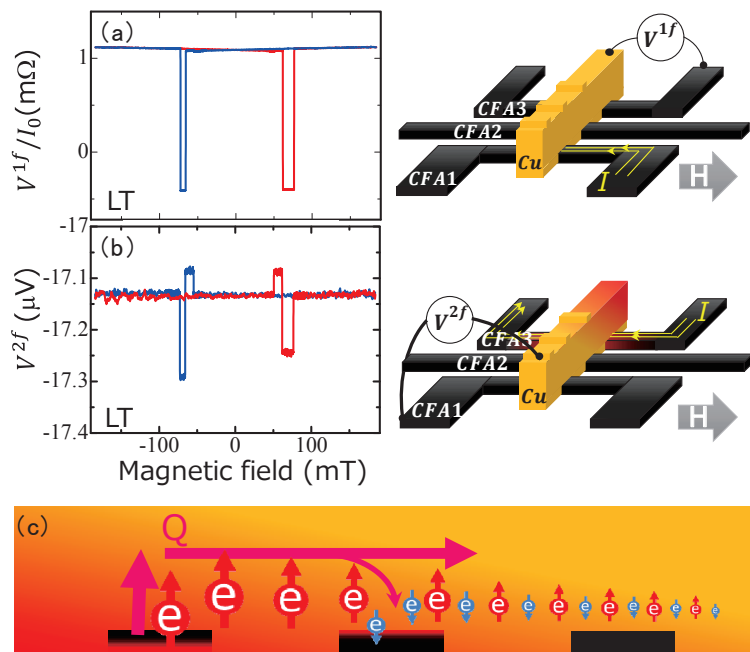


図 4. 多端子横型スピバルブ素子における電氣的スピ注入と熱スピ注入の検出。(a) 電氣的スピ信号。(b) 熱的スピ信号。(c) 3 つの CFA/Cu 界面における熱流の流れと、Cu 非磁性体中への熱スピ注入の模式図。測定結果の右側に挿入した模式図は、各測定における端子配置。

電流依存性が、二次曲線に従うことも確認した。このことは、負の信号変化がジュール発熱に起因した熱スピン注入であることを示唆している。以上の理由から、負の信号変化は、Cu チャンネル中の熱流が、中間強磁性体の界面 Cu/CFA2 を横切ったために生じた、間接的熱スピン注入であると結論付けた。

本実験結果の特筆すべき点は、間接的熱スピン信号の値を読み取ることで、中間強磁性体の磁化の向きを、間接的に判別できる点である。これは、無駄な端子配線を接続することなく間接的に磁気情報の読み取りをすることを可能にする。そのため、MRAM などの磁気メモリの高集積化との相性が良い。間接的熱スピン注入法を用いることで、スピントロニクスデバイスの高集積化の可能性が期待できる。

## 5. 結論

CoFeAl(CFA)合金を用いることで、温度差を使って効率的にスピン流が生成できることを、一般的な CFA/Cu 横型スピンバルブを使って実証した。つぎに、スピンチャンネル中央に強磁性体を接合させた CFA/Cu 横型スピンバルブにおいて、電気的スピン注入と熱スピン注入を実演した。従来の電気的スピン注入においては、スピン流生成端子と検出端子の磁化配列を反映した、明瞭なスピン信号が観測された。一方、熱スピン注入においては、従来のスピン信号に加えて中央の強磁性体 CFA2 からのスピン信号が観測された。我々は、この中央の強磁性体からのスピン信号は、スピンチャンネル中の熱流に起因した間接的熱スピン注入によるものであると結論付けた。間接的熱スピン注入法を用いることで、非磁性体チャンネル中に埋め込んだ CFA 強磁性細線の磁化方向を間接的に判別することが可能になることを提案する。

## 参考文献

- [1] M. Johnson and R. H. Silsbee, *Physical Review Letters* **55**, 1790 (1985).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B*, **39**, 4828 (1989).
- [4] T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi, and S. Maekawa. *Physical Review Letters*, 98(15):1{4, April 2007.
- [5] T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, J. Nitta, and K. Takanashi. *Nature materials*, 7(2):125{9, February 2008.
- [6] T. Jungwirth, J. Wunderlich, and K. Olejník, *Nature materials*, 11(5):382{90, May 2012.
- [7] L. Liu, C. Pai, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, and R. Buhrman. *Science (New York, N.Y.)*, 336(6081):555{8, May 2012.
- [8] A. Slachter, F. L. Bakker, J.-P. Adam, and B. J. van Wees, *Nat. Phys.* **6**, 879 (2010).
- [9] S. Hu, H. Itoh, and T. Kimura, *NPG Asia Mater.* **6**, e127 (2014).
- [10] S. Hu, T. Nomura, G. Uematsu, N. Asam and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **94**, 014416 (2016).
- [11] F. L. Bakker, A. Slachter, J.-P. Adam, and B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136601 (2010).
- [12] T. Kimura, J. Hamrle, Y. Otani, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3795 (2004).
- [13] S. Nonoguchi, T. Nomura, T. Kimura, *Phys. Rev. B* **86**, 104417 (2012).

## 核断熱消磁冷却VI \*

矢山英樹  
九州大学 基幹教育院

前号からの続き

## 5.4 熱スイッチ

核断熱消磁クライオスタットにおいては、核ステージ間を熱的につないだり切断したりできる熱スイッチは重要な部品である。その一つは機械的な圧着熱スイッチである[1, 2]。機械的熱スイッチの最大の利点は、スイッチ OFF のとき接合部に完全なギャップができることであり、欠点は構造が複雑で摩擦による発熱があることである。

$^4\text{He}$  によって操作されるペローを使って、金メッキされた 2 つの面を機械的に接触させる方法が用いられた。このスイッチは 2 mK オーダーの温度で用いられ、スイッチを開くときの発熱量は  $3 \times 10^{-6}$  J であった。熱抵抗は、低温では温度に依存せず、閉じた状態（力 257 N）で  $10^6$  K/W であった。

超低温では超伝導熱スイッチが最もポピュラーである。その動作原理は、常伝導状態と超伝導状態で金属の熱伝導度が大きく異なることに基づいている。非常に純粋な金属の場合、熱はほとんど伝導電子によって運ばれ、フォノンの寄与は無視できる。したがって、常伝導状態では  $\kappa_n \sim T$  である。超伝導状態でのクーパーペアは、ゼロエントロピー状態であるため熱伝導に関与せず、 $T < T_c$  では伝導電子の熱伝導への寄与が非常に小さい。そのため、超低温ではフォノンの熱伝導度が主であり、したがって  $\kappa_s \sim T^3$  である。

超伝導熱スイッチの性能は、スイッチング係数と呼ばれる常伝導状態と超伝導状態での熱伝導度の比  $R = \kappa_n / \kappa_s = aT^{-2}$  で決まる。デバイ温度の高い金属を用いる方が、 $\kappa_s$  が小さいのでよい。これは、フォノンによる熱伝導を低くするためである。また細い線や薄いフォイルを用いる方が端効果<sup>1)</sup>によって熱伝導が小さくなるのでよい。しかもそうすることによって、スイッチを取巻くソレノイドの電流を変化させたときに生じる渦電流による発熱も減少する。ソレノイドの電流変化は、ゆっくり行なわなければならない。常伝導状態での熱伝導度を増加するために、金属の純度は非常に高くなければならない。

アルミニウム、錫、鉛、亜鉛、などの超伝導体の中で、熱スイッチを作るためにはアルミニウムが最もよい特性をもっている。アルミニウムは非常に純度の高い試料が容易に手に入り、デバイ温度が高く、臨界磁場が低い。100 mK でのスイッチング係数 ( $R = 1600 T^{-2}$ ) が、他の物質（通常 100~500 程度）に比べて高い[3]。

\* 本稿は、ウクライナ科学アカデミー低温物理工学研究所編、矢山英樹、I.B.バルクトフ訳「超低温の実験技術」九州大学出版会、2000年、からの抜粋である。

<sup>1)</sup> 訳注：純度の高い物質では、フォノンの平均自由行程は試料のサイズに依存する。細線やフォイル中ではバルク試料に比べて平均自由行程が小さくなる。



アルミニウムを熱スイッチとして用いるときの主な難しさは、表面に強い酸化膜ができ熱接触が悪くなることである。酸化膜はアルミニウムを超音波半田によって他の金属と接合することによって破壊することができるが、そのときは高い熱抵抗をもつ合金が形成される。この問題は、電気メッキされた銅とアルミニウムフォイルを機械的に圧着することで克服できる[3]。

図 15 に熱スイッチの構造を示す。純度 99.999% のアルミニウムロッドからローリングによって作った厚さ 0.1 mm のアルミニウムフォイルでできている。室温とヘリウム温度での電気抵抗の比は 1400 である。アルミニウムストライプの両端は、15×10 mm の面積に金を電気メッキされている。熱スイッチの全断面積は 22 mm<sup>2</sup> である。純度 99.999% の銅インゴットからローリングによって作られた厚さ 0.5 mm の銅フォイルのストライプが銅製の熱コネクタに溶接されている。金メッキされたアルミニウムフォイルの両端は、銅フォイルとサンドイッチされ 3 本の真鍮製のネジで絞めつけられた。真鍮はアルミニウムや銅よりも熱膨張係数が大きいので、冷却するとさらに絞めつけられることになる。スイッチは、ニオブチタンのマルチフィラメントワイヤーでできた超伝導ソレノイドの中に置かれた。

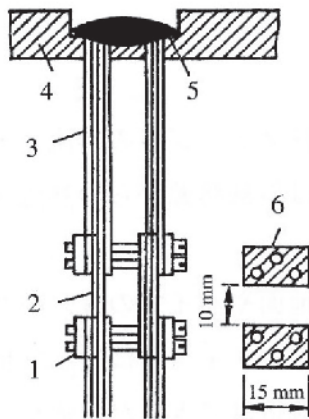


図 15 アルミニウム熱スイッチの構造[3]。  
1 は銅ベリリウムクランプ、2 は 20 枚のアルミニウムフォイル、3 は 12 枚の銅フォイル、4 は銅フランジ、5 は溶接接合、6 は金メッキ。

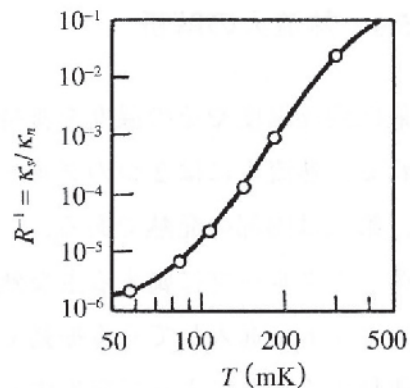


図 16 アルミニウム熱スイッチのスイッチング比[3]。

図 17 錫ワイヤーバンドル構造の熱スイッチ[22]。  
1 は混合器、2 は銅クランプ、3 は銅コンタクト、4 はワイヤーバンドル、5 はグラファイト、6 は真鍮ネジ、7 は銅サポート。

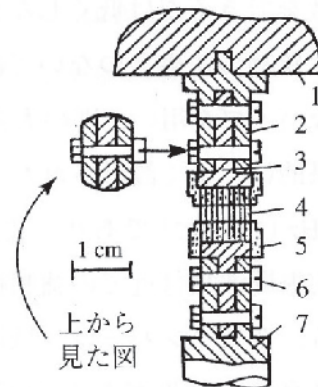




図 16 に、アルミニウムフォイルの熱コンダクタンスを測定することによって得られたスイッチング係数の温度依存性を示す。常伝導状態では、温度 30 mK で熱流 10  $\mu$ W のとき温度差 0.2 mK が生じる。超伝導状態では、温度 15 mK で熱流 20 pW である。Al-Ag 溶接接合を採用し、4.2 K での電気抵抗が 0.5  $\mu\Omega$  である、アルミニウム単結晶を用いた簡単な熱スイッチ[3]が、薄片冷媒を装備した核断熱消磁クライオスタット[4]に用いられた。

細線を束にした熱スイッチが、複数のクライオスタットで用いられている。その構造の例を図 17 に示す。直径 0.5 mm、長さ 8 mm の錫線（純度 99.999%）80 本が、グラファイトマトリックス中に置かれている。超伝導スイッチとして、錫[5, 6]、亜鉛[7, 8, 9]、鉛[10, 11]、インジウム[12]などが用いられている。

## 6 熱流入の解析

最低到達温度やその温度を維持できる時間は、核ステージへの熱流入で決定される。熱流入には 2 つのグループがある。第一は外部熱源からの熱流入であり、第二は内部の熱流入である。

第一のグループに属する主な熱流入の一つは、地面やパイプの震えがクライオスタットに進入してくる振動である。熱は導体がマグネットに対して相対的に運動することによって発生する。核ステージの構造はできるだけ強く、装置は非常に質量を大きく（通常数トン[13, 14, 15]）しなければならない。装置は弾性支持物（しばしば空気バネ[4, 14]）に載せるか、または弾性をもつ綱によって吊るされる[10]。この場合、装置は振動系になるため、共振周波数をできるだけ低くしなければならない。また装置の基礎は、がっしりと作り、建物の基礎とつながってはいけない。ポンピングラインは、長くフレキシブルなパイプを用い、別の大きな質量をもったものに固定されなければならない。結果的に、よく設計されたクライオスタットの振幅は 0.1~0.3 $\mu$ m、周波数 1~10<sup>5</sup> Hz [14, 15]であり、共振周波数は 1~1.5 Hz 以下である。

共振周波数付近での強制振動を抑えるには、ダンパーを用いるのが効果的である。空気ダンパーは、低周波（約 1 Hz）での振動を抑え、高周波の振動も  $\omega^{-2}$  で減衰する効果がある[16]。このダンパーの使用により、周波数範囲 0.1~500 Hz で振幅を 10<sup>-4</sup> dB 以下に抑えることができる。クライオスタットが内部に振動源をもつときは、周波数一定のシャープなスペクトル線を示すため、ダイナミックフレームを用いて振動を吸収することができる[16]。

外部からのノイズによる熱流入を減少するのに最も効果的な方法は、クライオスタットを特別なシールドルーム内に設置することである。シールドには 2 つの方法が可能である：第一は高い透磁率、第二は高い電気伝導率を用いることである。第一の場合、高い透磁率をもつ材料、例えば、ミュンメタルで部屋を作ると直流から高周波のノイズに効果的である。この場合の欠点は、価格が高いのと作るのが難しいことである。第二の場合、部屋を高い電気伝導率の物質で作ると、直流には無力であるが、周波数の減少と共にノイズが減少するような場合には有効である。この利点は、価格が安く作るのが簡単なことである。通常、核断熱消磁に用いられるシールドルームの材料としては、厚さ 0.5 mm 程度の銅板、または、より安価な錫がしばしば用いられる[4]。ポンプ類とガスハンドリングシステム

はシールドルームの外に設置され、シールドルームに入ってくる信号はフィルターを通し注意深く遮蔽されている。外部電磁ノイズの減衰は、周波数  $10^5$  Hz で 120 dB,  $10^9$  Hz で 100 dB に達する。

もう一つの内部熱源は、磁場を掃引するときに発生する渦電流である。円柱試料の軸に平行にかけた磁場によって生ずる単位体積あたりの渦電流発熱パワーは、半径の 2 乗に比例し次の式で与えられる。

$$\frac{\dot{Q}_{eddy}}{V} = \frac{r^2 \dot{B}^2}{8\rho} \quad (17)$$

ここで、 $V$  は試料の体積、 $r$  は円柱 (ワイヤー) の半径、 $\dot{B}$  は磁場の掃引速度、 $\rho$  は電気抵抗率である。もし、消磁が時定数  $\tau$  を含む指数関数  $B = (B_i / \tau) \exp(-t / \tau)$  に従って行なわれると、式(16)は次式のようになる。

$$\dot{Q}_{eddy} = B_i^2 r^2 V \frac{\exp(-2t / \tau)}{8\rho\tau^2}$$

このとき、渦電流によって生じるエントロピーは  $T_i$  での励磁によるエントロピー減少量の 3% に過ぎない ( $r = 1$  mm,  $\rho = 1.7 \times 10^{-11}$   $\Omega\text{m}$ ,  $\tau = 2$  h,  $T_i = 5$  mK [15]) 。

消磁後の核ステージへの熱流入は、最終磁場中で核ステージが振動することによって幾分生じる。その熱流入は通常非常に小さい、例えば  $B_i = 7$  mT の場合、二段核ステージのクライオスタットで 0.2 pW である[14]。第二ステージへの他の熱流入の解析によって、そのレベルは  $10^{-10}$ ~ $10^{-11}$  W であることが示された[14, 15, 17]。熱流入は、機械的サポートの熱伝導、残留ガス、熱輻射、超伝導熱スイッチからの漏洩熱などがある。ラジオ周波数のパルス NMR 温度計が、2 時間周期で動作しているときの発熱量は  $10^{-12}$  W である[14]。核ステージまたは実験セルを通り抜ける宇宙線によるイオン化熱もまた  $10^{-10}$ ~ $10^{-11}$  W のオーダーである。

明らかな内部熱流入の他に、時間と共に大きく減衰する nW オーダーの寄生発熱が存在する。図 18 に、この熱流入の時間的変化を示す。この熱流入の緩和時間が長いので、実験装置を低温に保ったまま、熱流入が他のそれと同じ位になるまで 1, 2 ヶ月待つ必要がある。

この発熱に対する可能な説明は、冷却時に量子トンネリングによって生じる核ステージ材料の力学的ストレスの緩和[18, 19]である。しかし、実験によって示されたように[20, 21]、多くの場合、原因は銅中の水素分子の存在である。水素は結晶の欠陥の周りに局在し、低温に冷却した後オルソパラ変換の結果発熱する。

この効果で発生するパワーは、次のように時間に依存する。

$$\dot{Q} = \frac{nUkx_0^2}{(1+x_0kt)^2} = \frac{3.15 \times 10^{-3}}{(1+1.43 \times 10^{-2}t)^2} \quad (18)$$

ここで、 $n$  は  $\text{H}_2$  分子のモル数、 $U = 1.063$  kJ/mol  $\text{H}_2$  は 75%オルソ-25%パラ混合水素が 100%パラ水素に変換されるときの変換熱、 $k = 1.9 \times 10^{-2} \text{h}^{-1}$  はオルソパラ変換定数、 $x_0 = 0.75$  は室温でのオルソの平衡濃度である。

式(18)と実験データの比較を図 18 に示す。水素濃度は  $n = 25$   $\mu\text{mol H}_2$  が得られており、これは銅

試料中に  $10^{-4}$  の不純物が存在することに相当する。この効果は高真空中で銅を加熱することによりかなり減少することができる。

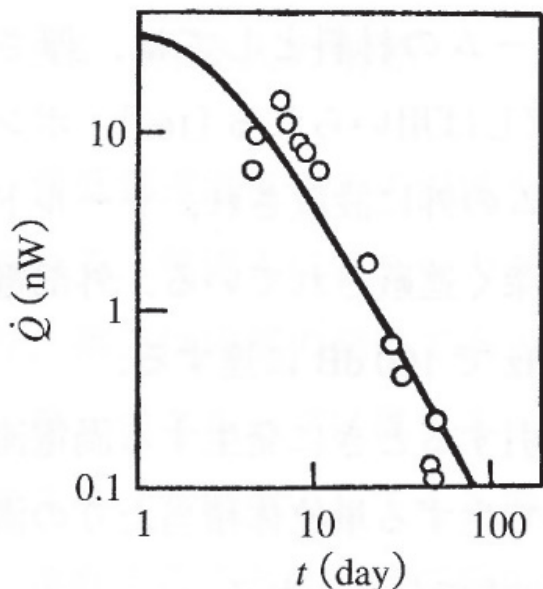


図 18 二段核ステージ消磁装置の熱流入[15]。  
 — は  $n = 25 \text{ mol H}_2$  として式 (18) で計算したもの[21]

#### 参考文献

- [1] Ancsin J., Lamarche J.L., Double mechanical heat switch for calorimetry below 1 K, Rev. Sci. Instr. 1967, Vol. 38, No. 3, pp. 368-370.
- [2] Roach P.R., Ketterson J.B., Abraham B.M., *et al.*, Mechanically operated thermal switches for use at ultralow temperature, Rev. Sci. Instr., 1975, Vol. 46, No. 2, pp. 207-209.
- [3] Mueller R.M., Buchal C., Oversluizen T., *et al.*, Superconductivity aluminum heat switch and plated press-contacts for use at ultralow temperatures, Rev. Sci. Instr., 1978, Vol. 49, No. 4, pp. 515-518.
- [4] Bradley D.I., Guenault A.M., Keith V., *et al.*, New methods for nuclear cooling into the microkelvin range, J. Low. Temp. Phys., 1984, Vol. 54, No. 3/4, pp. 359-390.
- [5] Пешков В.П., Паршин Ф.Я. О сверхпроводящих тепловых ключах, ЖЭТФ, 1965, Vol. 48, No. 2, pp. 193-244.
- [6] Konter J.A., Hunik R., Huiskamp W.J., Nuclear demagnetization experiments on copper, Cryogenics, 1977, Vol. 17, No. 3, pp. 145-154.
- [7] Colignola J.M., de la Cruz F., de la Cruz M.E., *et al.*, Thermal conductivity of polycrystalline zinc below 1 K, Rev. Sci. Instr. 1967, Vol. 38, No. 1, pp. 87-94.
- [8] Krusius M., Paulson D.N., Wheatley J.C., Properties of sintered copper powders and their application in a nuclear refrigerator with precise temperature control, Cryogenics,

- 1978, Vol. 18, No. 12, pp. 649-656.
- [9] Krusius M., Palson D.N., Wheatley J.C., Superconducting heat switch for temperatures below 50 mK, Rev. Sci. Instr., 1978, Vol. 49, No. 3, pp. 396-399.
- [10] Боровик-Романов, Буньков Ю.М., Дмитриев В.В., *et al.*, Криостат ядерного размагничивания и криостат растворения  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  большой хладопроизводительности, ПТЭ, 1985, No.3, pp. 185-192.
- [11] Reese W., Stevert W.A., Properties of lead thermal switches at low temperatures, Rev. Sci. Instr., 1962, Vol. 33, No. 1, pp. 43-47.
- [12] Bhattacharyya B., Constructions and performance of two indium superconducting heat switches, Rev. Sci. Instr., 1982, Vol. 53, No. 5, pp. 714-716.
- [13] Bradley D.I., Bradshaw T.W., Guenault A.M., A dilution refrigerator combining low base temperature high cooling power and low heat leak for use with nuclear cooling, Cryogenics, 1982, Vol. 22, No. 6, pp. 296-304.
- [14] Ishimoto H., Nishida N., Furubayashi T., *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization refrigerator reaching 27  $\mu\text{K}$ , J. Low Temp. Phys., 1984, Vol. 55, No. 1/2, pp. 17-31.
- [15] Mueller R.M., Buchal C., Folle H.R., *et al.*, A double-stage nuclear demagnetization refrigerator, Cryogenics, 1980, Vol. 20, No. 7, pp. 395-407.
- [16] Голуб А.А., Виброизоляция экспериментальных установок для получения сверхнизких температур, ПТЭ, 1986.
- [17] Oho K., Kobayasi S., Shinohara M., *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization refrigerator, J. Low Temp. Phys., 1980, Vol. 38, No. 5/6, pp. 737-745.
- [18] Неганов Б.С., Трофимов В.Н., О возможности создания массивного сверхчувствительного теплового детектора при температуре, близкой к абсолютному нулю. Письма в ЖЭТФ, 1978, Vol. 28, No. 6, pp. 356-358.
- [19] Pobelle F., Progress in refrigeration to ultralow temperatures, Bull. Eur. Phys. Soc., 1982, Vol. 13, No. 12, pp. 7-9.
- [20] Колач М., Неганов Б.С., Салинг С., Исследование процессов медленной релаксации в меди при низких температурах, НТ, Vol. 23, 23-е Всесоюз. совещ. по физике низких температур: Тез. докл. (Таллин, 23-25 окт. 1984). Ин-т физики АН ЭССР, Таллин, 1984, Ч. 1, pp. 56-57.
- [21] Schwark M., Pobell F., Halperin W.P., *et al.*, Orth-para conversion of hydrogen in copper as origin of time-dependent heat leaks, J. Low Temp. Phys., 1983, Vol. 53, No. 5/6, pp. 685-694.
- [22] Ahonen A.I., Berglund P.M., Haikala M.T., *et al.*, Nuclear refrigeration of liquid  $^3\text{He}$ , Cryogenics, 1980, Vol. 16, No. 9, pp. 521-531.

## 安全を考える

環境安全推進室 高圧ガス等安全管理部門長  
尾上 清明

### 安全とは？

「安全に」とか「安全第一」という言葉によく接する。「安全」とは何であろうか？ 感覚的には理解できるが、しっかり説明しようとするれば、はなはだ心もとない。敢えて説明するならば「危険な状態からの回避」と言うのであろうか？ ここで「危険な状態」とは「人的損傷あるいは物的損傷がおきやすい状態」と表現すれば理解し易いと考ええる。

それでは どのような手段を講じれば、危険回避と言えるのであろうか？ 具体的には「ルールを守る」「保護具の装着」あるいは「保護装置の設置」とされるであろう。これらは全て危険回避に役立つであろう。それでは「どこまでのルールを設定するのか」「どんな保護具を装着するのか」あるいは「どのような保護装置を設置するのか」これらは全て実際に関わる人、状況、装置の種類によって異なることになる。

### リスクマネジメント

筆者は、「安全に」を理解するためにリスクマネジメントの概念が適切ではないかと考えている。リスクマネジメントとはそこに存在するリスクを評価し、そのリスクを回避するための方策を行い、そのリスクが許容できる範囲にまで低減させることであると考えている。リスクを評価とは、対象とするリスクがどのような確率あるいは頻度で生じるかの起き易さと、そのリスクが現実化した場合にどの程度の損傷が発生するかの影響度との2者を合わせて評価することにある。発生の確率が多くとも影響度が低いならば、そのリスクは小さいといえるが、頻度が少なくとも影響度が大きいならばリスクは大きいとなる。リスクマネジメントは、リスク低減の方策を講じリスクを低減し、許容できる程度に低減させることと理解する。その方策としては「発生の確率を低減する方策」と「発生した場合における影響度を低減する方策」がある。発生の確率を低減する方策としては「ルールの設定」や「保護装置の設置」が有り、影響度を低減する方策としては「保護具の装着」や「保護装置の設置」がある。ここで保護装置の設置が両者に出てくるが、これはインターロックのような人間のミスを防止させるようなものと、保護フードのような影響を低減するものの両方が存在することによる。さらにリスクマネジメントで重要な概念は「リスクを許容できる範囲にまで低減させる」ことであり、絶対的な安全を追い求めることではないことにある。原子力発電所に求められる方策は、人的ミスをほぼ完全に防止されるものであり、要塞のような設備でなければならない。一方で大学に存在する実験設備においては取り扱いマニュアルであり、保護めがねや保護手袋や保護服なものであろう。

いずれにしても、その方策を考え実行するのは実施する当事者であり、具体的な手段お



よび程度は実施者が設定するべきものである。さらに影響が外部にまで及ぶようなものであればその承認を外部にまで求める必要があると考えている。

「人間は時としてミスを犯す生物である」 ミスを犯しても そのリスクが小さくするようにしたいものである。

リスク評価・リスクマネジメントについて、筆者と共に仕事をした菊川重紀氏が横浜国立大学 学位論文 2009-03-26「水素スタンドのリスクアセスメントに関する研究」でまとめているので、その一部を抜粋させていただく。皆様のご理解の参考になれば幸いです。

## 以下論文からの抜粋

### リスクアセスメント

#### リスクの概念

近年、我が国において「リスク」という概念が極めて重要なものとなりつつある。日本においてリスクという言葉は、安全ではなくむしろ危険をイメージするものとして使われてきた。しかし、国際的には標準的な指標として幅広く認知されており、企業活動の広い範囲でマネジメント等に活用されている。日本においても、社会情勢が大きく変化しつつあり、もはや「リスク」という概念抜きにしては、合理的な企業活動のマネジメントが困難になってきている。その例として、戦後の高度成長期に整備した多くの社会的インフラが更新時期を迎えつつあるものの、新規設備への投資が困難であるなどの事情から、経年構造物を適切な管理のもとに使用する必要性が高まっていることがあげられる。これは安全を担保したうえで法定検査や設備投資の費用を低減する規制緩和の動向とともに、保全に関する自己責任が欧米並みに強く求められてきていることも一因と言える。また、企業が工場などを立地するにあたっては、地域社会や投資家に対して、製造設備の安全性、安全管理に対する説明責任が企業に対して強く求められるようになってきていることも背景にある。

このような要求にこたえるためには、機械設備の安全性を明確な手順のもとに定量的に表現したうえで、結果を表現する合理的な指標が求められる。この要求を満足するものとして注目を集めるようになったのが「リスク」という概念の導入である[1]。

現在の国際安全規格ではリスクについて、規格へ安全に関する事項を取り入れる場合の考え方を示しているガイドラインとして、ISO/IEC Guide 51 [2]に示されている。そこでは、リスク (Risk) : 「危害 (harm) の発生確率と危害のひどさ (Severity) の組合せ」と定義されている。ここでいう危害とは「人の受ける物理的傷害若しくは健康障害又は財産若しくは環境の受ける害」と定義されている。一般に機械安全や労働安全における危害は、特に前半の「人の受ける物理的傷害若しくは健康障害」のことを意味している。事実、機械類の安全性に関する国際規格の中で、最も基本となる ISO12100 (機械類の安全性－基本概

念、設計のための一般原則) という規格では、危害を「身体的傷害または健康障害」と狭く定義したうえで、リスクを定義している。つまりリスクとは、「人体に傷害や障害を与えるような事故の起きる確率と起きた時のその事故のひどさの組合せ」すなわち両者を一緒に考えるということである。

#### リスクアセスメントとは

リスクアセスメントとは、リスクの事前評価のことである。機械や装置を安全に利用するために、危険なところを前もって見つけだしておいて、事前にそれがどのくらい危ないものであるかを評価し、その評価の大きさに従ってきちんと安全対策を講じておくというのがリスクアセスメントの意味である。リスクアセスメントは、事故の未然防止というのが最も大切な考え方のポイントである。

従来の日本の安全は、法規制を順守するというで安全が守られるとの概念がある。即ち法規制を定めるところで安全に配慮をしている。また一方で法規制を順守していても事故は起こりえる。不測の事故が起きて後から安全装置をつける傾向にもある。うがった言い方をすれば、法規制を守ることで事故を未然に防ぎ、事故が起きない限り事故防止に関する投資は経済的に採算性を考えて行うという考え方である。それに対してこのリスクアセスメントの考え方は、危険を予知し前もって危険なところに手を打っておくという未然防止の考え方である。

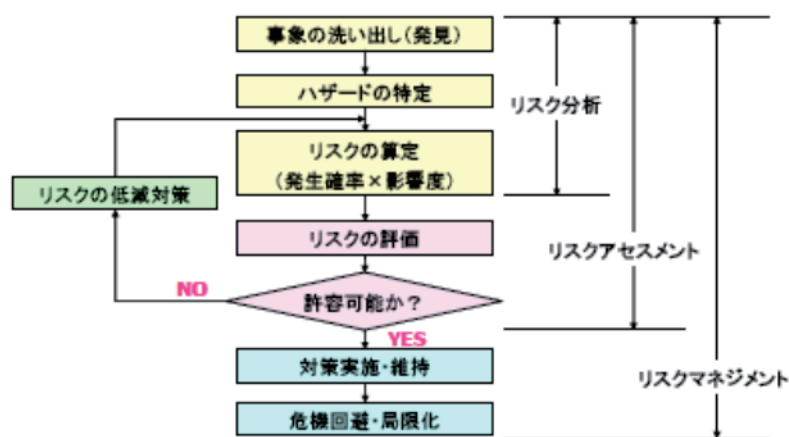
かつての日本の安全は、前述したような考え方が多かったが、最近ではほとんどの国でリスクアセスメントが標準の考え方になってきている。リスクアセスメントはグローバルな考え方になりつつある。日本ではリスクアセスメントの考え方が導入されつつある段階で、メーカーもユーザーもまだ慣れていないとは言い難い。リスクアセスメントは、組織的・体系的に文書化し、常に見直す形を導入し、積み重ねが可能で、誰に対しても説明が可能な形を求めている。しかし、これまで日本の安全は怪しかったのかという意味ではけっしてない。日本という国は、物事・事象を非常にまじめにとらえ安全を非常に重視してきた国であり、また国土が狭く一つの共通言語を使うことから情報が極めて円滑に行き届き、水平展開によって事故事例やその安全対策が速やかに展開されてきた。また現場レベルから危険なところを見直していこうとする KYT (危険予知トレーニング) 活動や小集団活動などが行われてきた。これはまさしくリスクアセスメントに相当する取り組みのひとつと言える。我が国の、特に製造業においては、世界でも最も安全な国のひとつであることは間違いないと思う。今後、日本においてリスクアセスメントの導入と普及が徐々に進むであろう[3]。

#### リスクアセスメントの手順

対象となる装置やシステムのリスクを解析、評価し、管理するリスクマネジメントは、事故や災害など、事業活動におけるリスクをコントロールしたり、影響を可能な限り小さ

くしたりする手法の一つである。ISO/IEC Guide 73 [4]によれば、リスクマネジメントとは「リスクに関して組織を指揮し、制御する活動」と定義されており、その構成と手順は図-1のように表わされる。ここでは事象の洗い出し（発見）に始まり、対象システムの特徴に基づいてハザードの想定（特定）を行う。これがシナリオとなる。次に、想定したシナリオに従ってリスクの算定、評価を行いその結果があらかじめ設定された基準と比較して許容可能かどうかの判定を実施し、許容可能な場合には対策の実施・維持、さらにはリスクの回避と局限化の検討を行う。一方、リスク評価の結果が許容できないと判断された場合には、当該リスクを低減する手段を可能な限り検討して妥当な対策を採用し、対策実施後に許容可能なレベルとなるまでリスク算定からの手順を繰り返す。

図-1 リスクマネジメントの手順

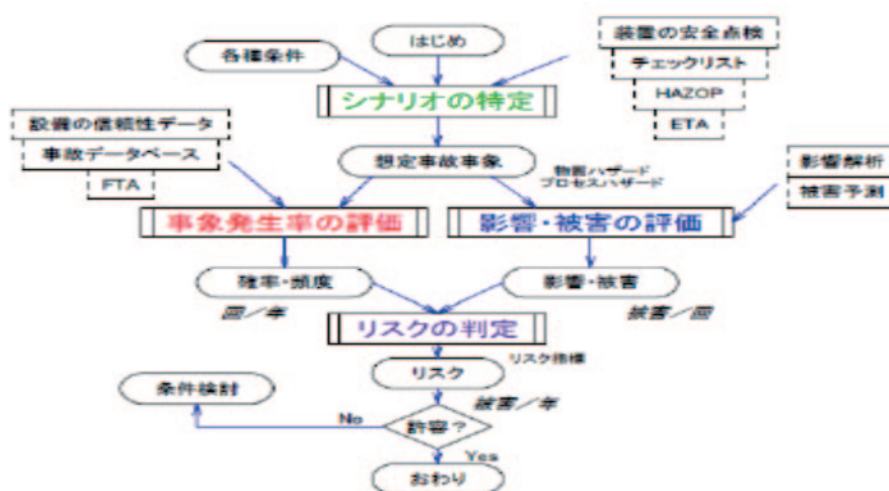


産業災害のリスク（R）は、特定の条件下（すなわち特定のシナリオ）において発生する有害な事象の予測される発生確率（または頻度）とその影響の大きさとして定義され、一般に下記のように表現される。

$$R_i = ( P_i \times C_i )$$

ここで、P（probability）はトラブルや故障、事故の発生確率または頻度を示し、C（consequence）はそれによる影響度（影響の大きさ）、添え字の i は i 番目のシナリオを表す。ここでシナリオとは、たとえば、爆発、火災、化学物質漏洩等が該当しそれぞれのシナリオごとに該当するリスクがある。一方、リスクと混同しがちな用語としてハザード（hazard）があるが、こちらはある状況下で人、物、環境に不利益な影響を起こしうるシステムに固有の性質と定義され、リスクとは明確に区別する。リスクアセスメントの手順を図-2に示す。

図-2 リスクアセスメントの手順



[1] 技術分野におけるリスクアセスメント、Mark G. Stewart and Robert E. Melchers 原著、酒井信介監訳、森北出版(株)

[2] ISO/IEC Guide 51 Safety Aspects – Guidelines for their inclusion in standards, Second edition 1999

[3] よくわかるリスクアセスメントー事故未然防止の技術ー、向井殿政男著、中災防新書

[4] ISO/IEC Guide 73, Risk management – Vocabulary – Guidelines for use in standards (2002)

## 回収ヘリウムガスの遠隔監視システムについて ～ 運用開始から2年間の報告 ～

○上田 雄也<sup>A</sup>、佐藤 誠樹<sup>AB</sup>、松尾 政晃<sup>B</sup>、今村 和孝<sup>C</sup>、森 育子<sup>A</sup>  
低温センター<sup>A</sup>、超伝導システム科学研究センター<sup>B</sup>、システム情報科学府<sup>C</sup>

### 1. はじめに

九州大学低温センターでは、低温を利用する研究者に対し低温寒剤（液体窒素・液体ヘリウム）の供給を行っている。伊都地区センターは平成18年度に設立され、平成19年度10月より工学研究院・システム情報科学研究院等に対し寒剤供給を行っており、平成27年度10月からは伊都キャンパスに新たに移転した理学研究院に対し寒剤供給を開始した。

低温センターでは、年間約3～40,000リットルの液体ヘリウムを供給している。ヘリウムは希少で高価な資源であるため、各研究室で使用後蒸発したヘリウムガスを回収し、再液化している。このクローズドサイクルによるヘリウムの再利用を行うに当たって、最重要項目は蒸発ヘリウムガスの低損失、高純度回収の維持であり、これにより安定・安価な液体ヘリウム供給を実現することができる。これらを可能とするため、平成22年度より回収ヘリウムガス純度の遠隔監視を一部の実験施設で試験的に開始し、平成27年度からはこの回収純度に加えてヘリウムガス回収量の遠隔監視も可能な、回収ヘリウムガスの遠隔監視システムを運用してきた[1]。今回は、運用開始からその後の2年間の進展状況について報告する。

### 2. 測定に用いた機器と測定方法

回収ヘリウムガス遠隔監視システムを構成する主要機器を表1、全体構成を図1に示す。

表1 遠隔監視システムを構成する主要機器

機器名	用途	型番	メーカー
純度計	純度測定	SKD20	三協電精
膜式流量計	流量測定	N型	アズビル金門
ガス流量検出器	流量測定 (パルス電圧出力無の場合)	GAM 01	東洋計器
小型 PC	上述機器の信号受信・演算 サーバーへ送信	Raspberry Pi	Raspberry Pi Foundation
		Beagle Bone Black	BeagleBoard.org

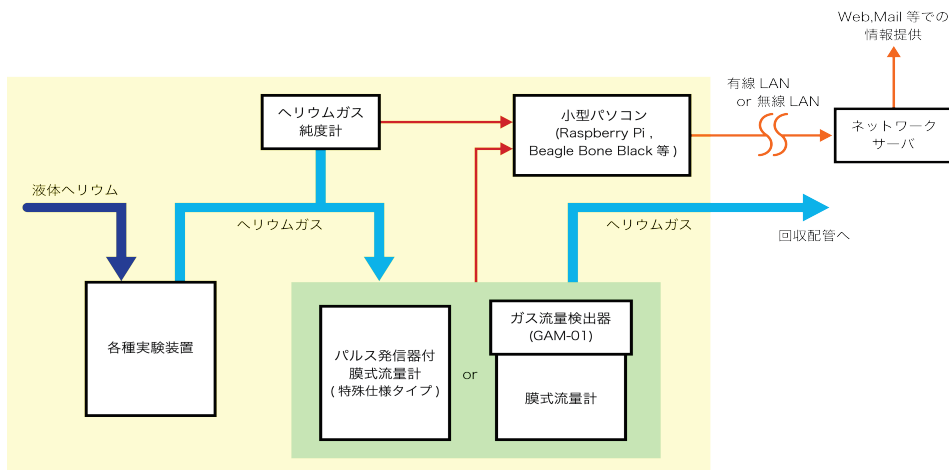





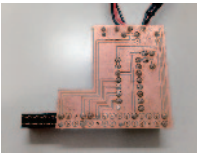
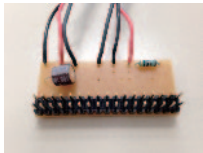

図1 全体構成



ガス流量検出器は、膜式流量計の零点に施された銀線を読み取りパルス電圧出力を発生させるものである。膜式流量計にパルス電圧出力がついていない場合は、ガス流量検出器を取り付けることにより、安価にパルス信号を得ることができる。膜式流量計のタイプにもよるが、アズビル金門製の場合、最大で 10 倍の感度でパルス電圧出力を発生させることができる。

平成 27 年度からの回収ヘリウムガス遠隔監視システムには、これまでの純度のみの遠隔監視に使用してきた PIC ネットワークインターフェイスカードに変わり、表 2 に示す 2 種類の小型 PC を使用している。ここでいう小型 PC とは、主として Linux を採用し、プログラミング言語が使用でき、またウェブブラウザが動作したりと日常的なパソコンの用途として使用でき、加えて、GPIO などを備えマイコンとしての利用も可能な物を指している。GPIO は、General Purpose Input Output (汎用入出力) の略であり、入出力電圧値は 3.3V となっている。当初比較的情報の多かった Raspberry Pi を用い、その後 Raspberry Pi の機能に加え、A/D 変換機能が搭載されている Beagle Bone Black に移行した。これにより、小型 PC 外部でアナログ信号のデジタル変換を行う必要がなくなった。ネットワークは LAN ポートを備えている

表 2 小型 PC の種類と特徴

	Raspberry Pi B+	Beagle Bone Black
外観		
A/D 変換	無	有(12bit)
アナログ電圧 入力 CH 数	0	7
GPIO	26	44
価格	5,000 円程度	7,000 円程度
自作基盤	 	 

が、無線子機を USB 端子に差し込むことで無線通信も可能である。基盤は自作しており、前述の通り Raspberry Pi には A/D 変換機能が無いため、基盤上に A/D 変換素子を乗せている。基盤の形状は小型 PC ケース内に収まるよう設計・製作した。

測定対象は、回収ヘリウムガスの純度と流量である。純度計 SKD20 からのアナログ出力(0-1V)と、流量計もしくはガス流量検出器からのパルス電圧信号を小型 PC に取り込み純度・流量を測定し、1 分間に 1 回の頻度で専用サーバに送る設計としている。

現在は、Raspberry Pi 3 が発売されており、無線子機無しで無線通信が可能で、Bluetooth にも対応しているという特徴がある。ただし、今までの Raspberry Pi 同様に A/D 変換が実装されていない。今後は、Raspberry Pi 3 と Beagle Bone Black の有する特徴を最大限に活用できるよう、用途に合わせて選択し、使用していくことを考えている。図 2 は純度計・膜式流量計・ガス流量検出器・Raspberry Pi を設置した一例である。

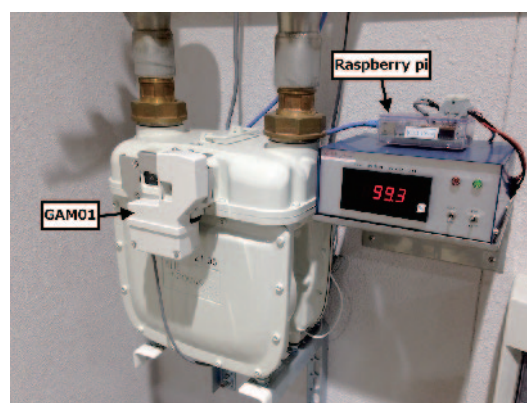


図 2 純度計・膜式流量計・ガス流量検出器  
Raspberry Pi の設置例

### 3. 遠隔監視について

低温センターのサーバに送られた純度と流量情報は、サーバ内プログラムにより整理蓄積される。利用者はブラウザでサーバにアクセスし、これらの情報をリアルタイムで監視することができる。

ウェブ上では、建物ごとのページになっており、知りたい建物・実験室・回収口について現在の純度および瞬時流量を閲覧することが可能である。図3に建物全体の監視画面例を示す。建物内の回収口が表示されている場所を選択することにより、その回収口における過去のデータもグラフで確認することが可能となっている。図4に回収口の監視画面例を示す。また、メールアドレスを事前に登録しておけば、情報が必要な場合、実験室・回収口について、純度低下が発生した際にメールを受け取ることもできる。

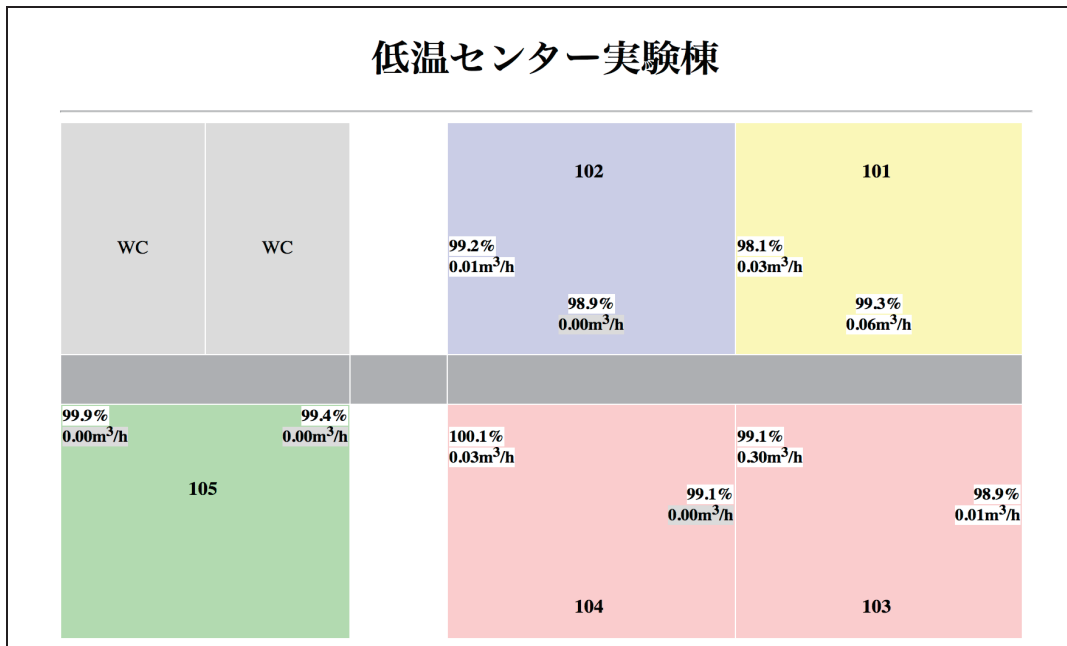


図3 建物全体の監視画面例



図4 回収口の監視画面例

#### 4. 運用による効果

純度・流量の遠隔監視は、平成 27 年度から運用を開始し、現在では 5 つの建物を監視することが可能となっている。2 年間の運用により、下記の通り様々なことが分かるようになってきた。

○低温実験で使用されている同類の機器において、ある特定の実験室のみ純度低下が定期的に起きていることが分かった。これは、測定試料入れ替え時の手順不良によるものであり、研究者もそれが当たり前と思っていたが、低温センターからの指摘を受けて実験方法・手順の見直しを行い、純度低下を起こすことなく試料入れ替えが可能となった。

○ある系統の回収純度が悪い場合、本システム設置前は同一回収系統にぶら下がる複数の回収口を一つ一つチェックしていたが、本システム設置により問題のある回収口をピンポイントかつ即座に発見することが可能となった。純度低下警報はメールで受け取ることにより、夜間・休暇中にも異常に気づくことができる。

○流量監視により液体ヘリウムのトランスファーや大量消費の実験が行われた研究室を即座に把握できるようになった。これは、低温センターにとっては回収ガス量の予測や、次回液体ヘリウムの注文予測などで有用であり、利用者にとっても実験の進捗状況を把握する上で効果的である。

これらのことは、我々が開発・製作した本システムは、回収ヘリウムガスの高率・高純度回収の実現や、利用者の利便性や意識向上に対して非常に有効であり、液体ヘリウムの安定供給・安価供給にも直接寄与していると考えている。

大学の特徴として利用形態は多様性に富んでおり、ヘリウムガス回収方法や回収率も各利用者により異なる。本システムの導入によって、よりきめ細かな回収状況の把握も可能となり、各利用状況に応じたよりきめ細かな対応も可能になると考えている。

#### 5. 今後の展望

現在、低温センター・超伝導システム科学研究センター・先導物質化学研究所・カーボンニュートラル国際研究所・理学部棟と 5 つの建物を監視している。今後は、工学部棟・農学部棟と監視対象を広げていく予定である。運用データを更に蓄積し、結果を解析することで、異常発生の特徴を把握するとともに、より効率的なシステム管理と運用に反映させたいと考えている。また、回収ガス量の測定精度を高めるため、回収ガスの温度測定による流量補正方法についても検討しているところである。

本システムとは別になるが、液体ヘリウム容器の残量を連続して計測できるシステムについても検討している。液体ヘリウム容器のキャスター接続部分に重量センサーを取り付け、小型 PC を利用し、容器内残量を液晶ディスプレイに表示させようとするものである。これが実現できればリアルタイムで容器残量を表示できるだけでなく、回収口に取り付けた小型 PC に残量を送信することにより、供給先での容器の移動があった場合においても、特定の回収口における供給量、回収率をより正確に算出・把握できると考えている。

#### (参考文献)

[1] 低温センターだより No.9 P.19～P.22

「九州大学伊都キャンパスにおける回収ヘリウムガスの遠隔監視システムについて」

松尾 政晃 今村 和孝 上田 雄也 佐藤 誠樹

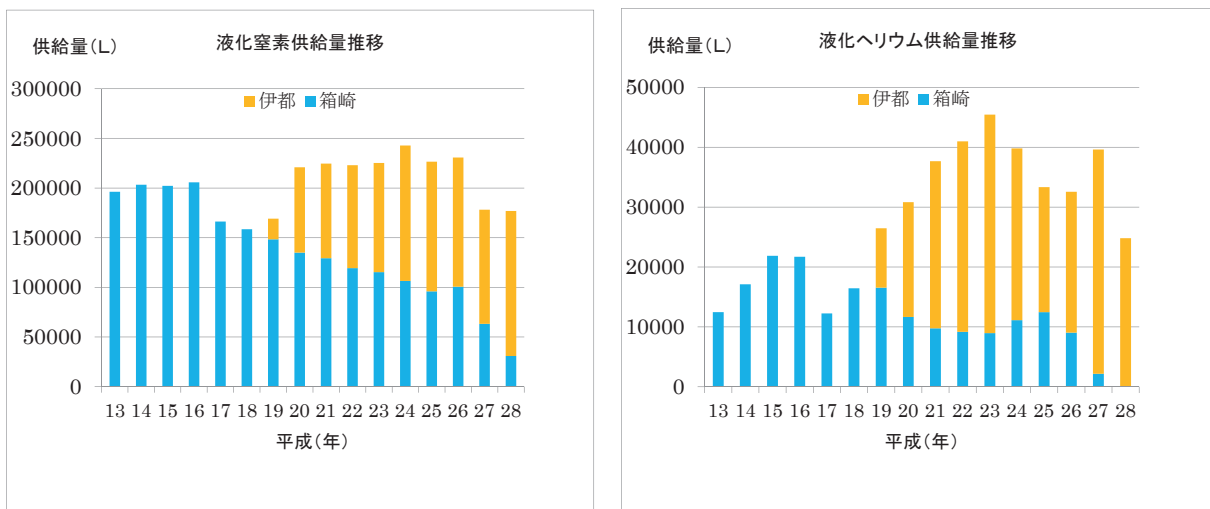
## 低温センターの活動 等

### 1 寒剤供給量推移

理学系ユーザーの伊都キャンパス移転に伴い、箱崎地区センターの液体ヘリウム供給業務は、平成27年度8月をもって終了した。一方、液体窒素の供給業務は、週2日に規模を縮小し、農学研究院や医学研究院、生体防御医学研究所に対し継続して行っている。

伊都地区センター：工学研究院、理学研究院、システム情報科学研究院、水素利用技術研究センター、未来科学創造センター、先端物質化学研究所、超伝導システム科学研究センター、中央分析センター 等

箱崎地区センター：農学研究院、医学研究院、生体防御医学研究所、アイソトープ総合センター、歯学研究院 等



寒剤供給単価	液体窒素	液体ヘリウム
	68 円/ℓ	551 円/ℓ

### 2 高圧ガス保安管理業務

低温寒剤を供給するために必要な設備として設置されている液体ヘリウム液化装置、回収システムなどの設備は第一種高圧ガス製造設備であり、伊都地区センター・箱崎地区センターが所属するキャンパス全体がそれぞれ1つの第一種高圧ガス製造所、第二種高圧ガス製造所として福岡県に許可申請・登録されている。高圧ガス製造設備は高圧ガス保安法により保安講習会等の実施や、保安検査・定期自主検査・開放検査などの検査が義務付けられており、これら検査に合格しなければ高圧ガスの製造を行うことができない。保安係員の監督下でこれらを実施している。

各地区センターの高圧ガス製造所保安係員、保安係員代理、保安責任者

	保安係員	保安係員代理
伊都地区センター	河江、松尾、上田	稲垣、佐藤、光田

	保安責任者
箱崎地区センター	大西、上田

## 2. 1 日常点検 (3回以上/日)

設備の運転状態について、始業時・運転時・終業時など3回以上頻繁に行っている。

## 2. 2 定期自主検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、耐圧検査・気密検査・安全弁検査・圧力計検査・日常記録簿検査など多項目の検査。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成28年 伊都地区センター4月実施 箱崎地区センター8月実施

## 2. 3 開放検査 (各機器の周期に応じて)

高圧ガス保安法の規定に基づき、ヘリウム液化システムの耐圧性能を分解および非破壊検査によって確認する。また、各機器のメンテナンスや部品の交換も行う。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成28年 伊都地区センター11月実施(ヘリウム長尺容器、ヘリウム回収圧縮機、ガスドライヤー等)

## 2. 4 保安検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、福岡県または指定保安検査機関による検査。この検査に不合格の場合は寒剤供給停止となるが、合格を継続中である。

平成28年 伊都地区センター4月合格

## 2. 5 高圧ガス製造事業所保安係員等講習会 (初回3年以内 以降5年以内)

高圧ガス保安法の規定に基づく、製造事業所の保安係員を対象とした講習会。製造保安責任者免状の交付を受けてから3年以内に、2回目以降は5年以内に受講しなければならない。

平成28年 受講者 なし

## 2. 6 高圧ガス製造事業所保安講習会 (1回程度/年)

高圧ガス保安協会が主催する、製造事業所対象の保安講習会。高圧ガス保安法および福岡県の保安行政、近年の事故例等の講習。

平成28年 受講者 なし

## 2. 7 寒剤の取り扱いに関する見学会 (随時)

低温センターの安全利用に関し、実際に現場で説明・実施し、教育指導を行うための見学会。具体的に寒剤の汲み出し方法や、汲み出し時のルール説明等を行う。

## 2. 8 防災訓練・消火器訓練

万が一の事故発生に際しどのような対策をしていくか、事故発生の想定のもと防災訓練を実施し、各担当間の連絡対応が速やかできるよう確認する。また火災発生時に、消火器がスムーズに使用できるよう訓練する。

平成28年 防災訓練 (伊都地区センター4月)



## 2. 9 全学寒剤・高圧ガス利用者保安講習会

低温センターでは、九州大学安全衛生推進室高圧ガス部門・LCSセンターと共同で、各キャンパスにて寒剤・高圧ガス利用者保安講習会を実施している。この講習会は、全学の寒剤・高圧ガス利用者が保安に関する知識を深め、寒剤・高圧ガスによる酸欠や爆発などの事故をおこさず、安全に実験がおこなえるよう、テキストやビデオを用いて実施している。

### ◆伊都キャンパス

- ①H28. 2. 16 ウェスト1号館C408室  
受講者：13名
- ②H28. 6. 22 理学部講義棟302室  
受講者：86名
- ③H28. 1. 20 西講義棟第1講義室(LCS)  
受講者：43名
- ④H28. 5. 25 総合学習プラザ(LCS)  
受講者：163名

### ◆箱崎キャンパス

- ①H28. 2. 17 国際ホール  
受講者：63名
- ②H28. 6. 29 旧工学部大講義室  
受講者：235名

### ◆馬出キャンパス

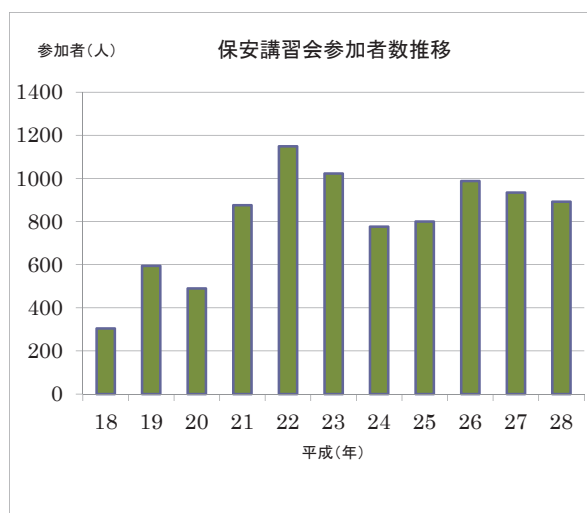
- H28. 6. 24 講義棟4F大講義室  
受講者：140名

### ◆筑紫キャンパス

- H28. 7. 1 筑紫ホール  
受講者：149名

各地区において講義室の準備等、ご支援をいただいた皆さまに御礼を申し上げます。

保安講習会の様子（馬出キャンパス）



## 3 社会的貢献

低温センターでは、オープンキャンパス等で訪れる一般の方や中高生に、寒剤供給施設の公開や液体ヘリウム・液体窒素を利用した実験のデモンストレーションなどを行っている。通常では見られない施設や現象の一般公開は、低温科学の啓発に役立つとともに、中高生たちの視野・可能性の拡大に大きく貢献している。

- 3月：体験入学 5月：開学記念
- 8月：オープンキャンパス など



## 4 センターからのお知らせ

### 4. 1 センターだよりへの投稿について

低温センターだより編集部では、「低温センターだより」への投稿あるいは記事を希望される執筆者（自薦・他薦）を歓迎しております。研究に関するものに限らず、一般的に役立つような実験技術、情報等もお寄せください。

- 1) 研究ノート 最近の研究に関する報告、話題の紹介、新しい試みなど。
- 2) 技術ノート 技術面からの話題の紹介、知っておいたら役に立ちそうな事柄等。
- 3) その他 編集部よりの報告・紹介等。

投稿、推薦したい場合は、以下の内容をご連絡下さい。

- 題目・執筆者・所属・連絡先・E-mail Address・アブストラクト  
皆様からの気軽な連絡をお待ちしております。

### 4. 2 低温センターからの学内LAN利用について

パーソナル・コンピュータ（もしくはワークステーション）を学内LANに接続して利用することを希望される方、今後、学内LANの利用を検討しようとお考えの方は、LAN管理者（下記）までご連絡下さい。

連絡先 工学研究院 助教 稲垣祐次

092-802-3522（内線 伊都 3522）[inagaki.yuji.318@m.kyushu-u.ac.jp](mailto:inagaki.yuji.318@m.kyushu-u.ac.jp)

### 4. 3 寒剤の利用について

寒剤の供給を受けるためには、事前の容器登録が必要です。登録方法については、低温センターホームページをご覧ください。

◇伊都地区での寒剤利用について

「寒剤発注・管理システム」でのウェブ発注となります。事前に区分管理者登録が必要です。

寒剤発注・管理システム <http://lrc.kyushu-u.ac.jp/kanzai/>

### 4. 4 寒剤容器貸出について

#### 貸出容器利用方法

詳細は各地区HPをご覧ください

#### ◆基本的なルール◆

- ・容器検査期間中や突発的な容器の故障など、数日から数週間の短期貸出を基本とします。
- ・使用者側の重大な過失により貸出容器に故障などがあった場合、修理費用は使用者負担とします。（定期的なメンテナンス費用は、低温センターが負担）
- ・貸出容器の利用には、利用日前日までに予約が必要です。

#### ◆箱崎地区予約方法◆

箱崎地区の貸出容器を利用される場合は、電話またはメールにてお尋ねください。

【90-8060 上田 [ueda@sci.kyushu-u.ac.jp](mailto:ueda@sci.kyushu-u.ac.jp)】

#### ◆伊都地区予約方法◆

伊都地区の貸出容器を利用される場合は、電話またはメールにてお尋ねください。

【90-8060 諸富 [morodomi@lrc.kyushu-u.ac.jp](mailto:morodomi@lrc.kyushu-u.ac.jp)】

**低温センター運営委員** (2017年3月現在)

低温センター長	システム情報科学研究院	教授	木須 隆暢
副低温センター長	理学研究院	教授	木村 崇
伊都地区センター長		低温センター長の兼任	
箱崎地区センター長		副低温センター長の兼任	
複担教員	理学研究院	教授	和田 裕文
複担教員	理学研究院	准教授	光田 暁弘
複担教員	工学研究院	准教授	河江 達也
	理学研究院	教授	大場 正昭
	工学研究院	教授	岸村 顕広
	システム情報科学研究院	教授	岩熊 成卓
	農学研究院	教授	堤 祐司
	歯学研究院	准教授	竹下 徹
	先導物質化学研究所	教授	柳田 剛
	環境安全衛生推進室 (高圧ガス)	教授	尾上 清明
	工学部等事務部	事務部長	出嶋 敏弘
	理学部等事務部	事務長	臼杵 純一

## 低温センターを利用した論文 (2016)

工学研究院 エネルギー量子工学部門

石橋研究室

1. Characterization of TES microcalorimeter EDS system on a TEM  
A. Takano, K. Maehata, N. Iyomoto, K. Yasuda, H. Maeno, K. Shiiyama, K. Tanaka  
Radiation Detectors and Their Uses, High Energy Accelerator Research Organization KEK  
Proceedings,2014-11. pp.28-37、 (2016)
2. A Transition Edge Sensor Microcalorimeter System for the Energy Dispersive Spectroscopy  
Performed on a Scanning-Transmission Electron Microscope  
K. Maehata, T. Hara, K. Mitsuda, M. Hidaka, K. Tanaka, Y. Yamanaka  
Journal of Low Temperature Physics, Vol. 184, (2016) 5-10, DOI 10.1007/s10909-015-1361-3、 (2016)
3. Gamma-Ray Transition-Edge Sensor Microcalorimeters on Solid Substrates  
Naoko Iyomoto, Hisao Kawakami, Keisuke Maehata, Ikumi Yoshimine, Yuki Shuto,  
Kenichiro Nagayoshi, Kazuhisa Mitsuda, Shohei Ezaki, Akira Takano, Shota Yoshimoto, Kenji  
Ishibashi  
Journal of Low Temperature Physics, Vol. 184, (2016) 82-87, DOI 10.1007/s10909-016-1538-4, (2016)
4. Characterization of Polycapillary Optics in a TES Microcalorimeter EDS System Installed on an SEM  
A. Takano, K. Maehata, N. Iyomoto, K. Yasuda, H. Maeno, K. Shiiyama, K. Tanaka  
Journal of Low Temperature Physics Vol. 184,(2016) 832-838,  
DOI 10.1007/s10909-015-1350-6,DOI10.1007/s10909-016-1538-4, (2016)
5. Characterization System of Multi-pixel Array TES Microcalorimeter  
Shota YOSHIMOTO, Keisuke MAEHATA, Kazuhisa MITSUDA, Yoshihiro YAMANAKA,  
Kazuhiro SAKAI, Kenichiro NAGAYOSHI, Ryo YAMAMOTO, Tasuku HAYASHI and  
Haruka MURAMATSU  
Proceedings of International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses (ISR2016), JPS  
Conference Proceedings, Vol. 11, 010002, <https://doi.org/10.7566/JPSCP.11.010002>, (2016)
6. Spectroscopic Measurement of Pu L X-rays emitted by <sup>244</sup>Cm Source with a TES Microcalorimeter  
Tetsuya SUGIMOTO, Keisuke MAEHATA, Naoko IYOMOTO, Kenji ISHIBASHI, Keisuke  
NAKAMURA, Makoto MAEDA, Koji TAKASAKI, and Kazuhisa MITSUDA  
Proceedings of International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses (ISR2016), JPS  
Conference Proceedings, Vol. 11, 010004, <https://doi.org/10.7566/JPSCP.11.010004>, (2016)
7. Superconducting Radiation Detectors  
Keisuke MAEHATA

Proceedings of International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses (ISR2016), JPS Conference Proceedings, Vol. 11, 030001, <https://doi.org/10.7566/JPSCP.11.030001>, (2016)

8. Characterization of Polycapillary Optics Installed in an Analytical Electron Microscope  
Akira TAKANO, Keisuke MAEHATA, Naoko IYOMOTO, Toru HARA, Kazuhisa MITSUDA,  
Noriko  
YAMASAKI, and Keiichi TANAKA  
Proceedings of International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses (ISR2016),  
JPS Conference Proceedings, Vol. 11, 030003, <https://doi.org/10.7566/JPSCP.11.030003>, (2016)

#### 河江研究室

1. 3- and 4-( $\alpha$ -diazobenzyl)pyridine-: N -oxides as photoresponsive magnetic couplers for 2p-4f heterospin systems: Formation of carbene-TbIII and carbene-DyIII single-molecule  
K. Murashima, S. Karasawa, K. Yoza, Y. Inagaki, N. Koga  
Dalton Transactions **45**, 7067-7077 (2016)
2. Magnetism of gold nanorods probed using electron spin resonance  
Y. Inagaki, H. Yonemura, N. Sakai, Y. Makihara, T. Kawae and S. Yamada  
Appl. Phys. Lett. **109**, 072404-072407 (2016)
3. 3- and 4-( $\alpha$ -diazobenzyl)pyridine-: N -oxides as photoresponsive magnetic couplers for 2p-4f heterospin systems: Formation of carbene-TbIII and carbene-DyIII single-molecule magnets  
K. Murashima, S. Karasawa, K. Yoza, Y. Inagaki, N. Koga  
Dalton Transactions **45**, 7067-7077 (2016)
4. Magnetism of gold nanorods probed using electron spin resonance  
Y. Inagaki, H. Yonemura, N. Sakai, Y. Makihara, T. Kawae and S. Yamada  
Appl. Phys. Lett. **109**, 072404-072407 (2016)
5. Long-range magnetic order in the Heisenberg pyrochlore  
antiferromagnets  $Gd_2Ge_2O_7$  and  $Gd_2Pt_2O_7$  synthesized under high pressure  
X. Li, Y. Q. Cai, Q. Cui, C. J. Lin, Z. L. Dun, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Sato, T. Kawae, S. J. Lv,  
C. Q. Jin, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, H. D. Zhou, and J.-G. Cheng  
Phys. Rev. B **94**, 214429 (2016)

#### 工学研究院 応用化学部門

#### 久枝研究室

1. Electrochemistry and Catalytic Properties of Amphiphilic Vitamin B<sub>12</sub> Derivatives in Nonaqueous Media  
M. Giedyk, H. Shimakoshi, K. Goliszewska, D. Gryko, Y. Hisaeda  
Dalton Trans., **45**, 8340-8346 (2016)



2. Electrolysis of Trichloromethylated Organic Compounds under Aerobic Conditions Catalyzed by the B<sub>12</sub> Model Complex for Ester and Amide Formation  
H. Shimakoshi, Z. Luo, Y. Hisaeda  
*Dalton Trans.*, **45**, 10173-10180 (2016)
3. Dye-sensitized solar cell based on an inclusion complex of a cyclic porphyrin dimer bearing four 4-pyridyl groups and fullerene C<sub>60</sub>  
Yousuke Ooyama, Koji Uenaka, Takuya Kamimura, Shuwa Ozako, Masahiro Kanda, Taro Koide and Fumito Tani  
*RSC Adv.*, **6**, 16150–16158 (2016)
4. An Azulene-Fused Tetracene Diimide with a Small HOMO-LUMO Gap  
Taro Koide, Moritaka Takesue, Toshihiro Murafuji, Koichiro Satomi, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Kengo Terai, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, and Fumito Tani  
*ChemPlusChem*, published online, DOI: 10.1002/cplu.201600356 (2016)
5. Turn-on Fluorogenic and Chromogenic Detection of Small Aromatic Hydrocarbon Vapors by a Porous Supramolecular Host  
Sou Hatanaka, Toshikazu Ono, Yoshio Hisaeda  
*Chem. Eur. J.*, **22**, 10346–10350 (2016)
6. Facile Synthesis of 9,10,19,20-Tetraalkylporphycenes  
Toshikazu Ono, Daiki Koga, Yoshio Hisaeda  
*Chem. Lett.*, in press. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.161019> (2016)
7. Covalently-Attached Porphycene–Ferrocene Dyads: Synthesis, Redox-Switched Emission, and Observation of the Charge-Separated State  
M. Abe, H. Yamada, T. Okawara, M. Fujitsuka, T. Majima, Y. Hisaeda  
*Inorg. Chem.*, **55** (1), 7-9 (2016).
8. Supramolecular System Composed of B<sub>12</sub> Model Complex and Organic Photosensitizer: Impact of the Corrin Framework of B<sub>12</sub> on the Visible-Light-Driven Dechlorination without the Use of Noble Metals  
K. Tahara, K. Mikuriya, T. Masuko, J. Kikuchi, Y. Hisaeda  
*Supramolecular Chemistry*, **28**, No.1-2, 141-150 (2016).
9. Intraprotein transmethylation via a CH<sub>3</sub>–Co(III) species in myoglobin reconstituted with a cobalt corrinoid complex

Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, Akiyoshi Sawada, Kazuki Doitomi, Jun Ohbayashi, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Yoshio Hisaeda, Takashi Hayashi  
*Dalton Trans.*, **45**, No.8, 3277-3284 (2016).

10. Poly(zwitterionic liquids) functionalized polypyrrole/graphene oxide nanosheets for electrochemically detecting dopamine at low concentration

Hui Mao, Jiachen Liang, Chunguang Ji, Haifeng Zhang, Qi Pei, Yuyang Zhang, Yu Zhang, Yoshio Hisaeda, Xi-Ming Song

*Materials Science and Engineering C*, **65**, 143–150 (2016).

11. A Biocompatible Cerasome Based Platform for Direct Electrochemistry of Cholesterol Oxidase and Cholesterol Sensing Shuyao Wu, Jiali Chen, Daliang Liu, Qian Zhuang, Qi Pei, Lixin Xia, Qian Zhang, Jun-ichi Kikuchi, Yoshio Hisaeda, Xi-Ming Song

*RSC Advances*, **6**, No.75, 70781-70790 (2016)

#### 田中研究室

1. Initial Adhesion of Fibroblasts on Thin Rubber Scaffolds

Shinichiro Shimomura, Hisao Matsuno, Toshiyuki Ohta, Seiichi Kawahara, and Keiji Tanaka  
*Chem. Lett.*, **45**, 475-477 (2016)

2. Platelet-adhesion Behavior Synchronized with Surface Rearrangement in a Film of Poly(methyl methacrylate) Terminated with Elemental Blocks

Hisao Matsuno, Ryota Tsukamoto, Shinichiro Shimomura, Tomoyasu Hirai, Yukari Oda, and Keiji Tanaka

*Polym. J.*, **48**, 413-419 (2016)

3. Design of Blood-Compatible Interfaces with Poly(vinyl ether)s

Yukari Oda, Cui Zhang, Daisuke Kawaguchi, Hisao Matsuno, Shokyoku Kanaoka, Sadahito Aoshima, Keiji Tanaka

*Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 160034 (2016)

4. Platelet Adhesion on Films of Poly(vinylene carbonate) and Its Derivatives

Hisao Matsuno, Ryota Tsukamoto, Yu Kaneshiro, Satoru Yamada, and Keiji Tanaka  
*Chem. Lett.*, **45**, 913-915 (2016)

5. Hierarchical Spatial Heterogeneity in Liquid Crystals Composed of Graphene Oxides

Atsuomi Shundo, Koichiro Hori, David P. Penaloza, Yuji Matsumoto, Yasushi Okumura, Hirotsugu Kikuchi, Kyung Eun Lee, Sang Ouk Kim, and Keiji Tanaka

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 22399-22406 (2016)

6. Stabilization of Polystyrene Thin Films by Introduction of a Functional End Group  
Shinichiro Shimomura, Manabu Inutsuka, Koichiro Tajima, Masaaki Nabika, Satoru Moritomi, Hisao Matsuno, and Keiji Tanaka  
Polym. J., 48, 949-953(2016)
7. Transparent Deoxyribonucleic Acid Substrate with High Mechanical Strength for Flexible and Biocompatible Organic Resistive Memory Devices  
Chien-Chung Shih, Cheng-Yu Chung, Jeun-Yan Lam, Hung-Chin Wu, Yuma Morimitsu, Hisao Matsuno, Keiji Tanaka, and Wen-Chang Chen  
Chem. Commun., 52, 13463-13466 (2016)
8. Direct Correlation between Molecular Cross-linking and Macroscopic Mechanical Properties for Green Solids of Deoxyribonucleic Acids  
Yuma Morimitsu, Hisao Matsuno, Noboru Ohta, Hiroshi Sekiguchi, and Keiji Tanaka  
ChemNanoMat, 2, 1023-1027 (2016)
9. Unswollen Layer of Cross-linked Polyisoprene at the Solid Interface  
Shinichiro Shimomura, Manabu Inutsuka, Norifumi L. Yamada, and Keiji Tanaka  
Polymer, 105, 526-531 (2016)
10. 高分子異種相界面の力学物性制御による機能設計  
工学府、材料物性工学専攻  
下村 信一郎 (2016 年)
11. 機能性高分子薄膜における分子運動特性と電荷ダイナミクスに関する研究  
工学府、材料物性工学専攻  
緒方 雄大 (2016 年)

#### 古田研究室

1. Macrocyclic Transformations from Norrole to Isonorrole and an N-Confused Corrole with a Fused Hexacyclic Ring Triggered by a Pyrrole Substituent  
Li, M.; Wei, P.; Ishida, M.; Li, X.; Savage, M.; Guo, R.; Ou, Z.; Yang, S.; Furuta, H.; Xie, Y.  
Angew. Chem. Int. Ed. 55, 3063-3067 (2016)
2. Diradical Approach towards BODIPY Based Near-Infrared Dyes with Intense Absorption around 1100 nm  
Ni, Y.; Lee, S.; Son, M.; Aratani, N.; Ishida, M.; Yamada, H.; Furuta, H.; Kim, D.; Wu, J.  
Angew. Chem. Int. Ed. 55, 2815-2819 (2016)
3. Induced Correspondence of Local p-Aromatic Sextet in Heteroannulenes: Synthesis and Characterization

- Mallick, A.; Oh, J.; Kim, D.; Ishida, M.; Furuta, H.; Rath, H.  
Chem. Eur. J. 22, 5504-5508 (2016)
4. A Novel Isoindole-Containing Polyaromatic Hydrocarbon Unexpectedly Formed during the Synthesis of Meso-2,6-Dichlorophenyl-Substituted Tribenzosubporphyrin  
Shiina, Y.; Karasaki, H.; Mori, S.; Kobayashi, N.; Furuta, H.; Shimizu, S.  
J. Porphyrins Phthalocyanines 55, 1049-1054 (2016)
  5. 2-(Naphthalen-1-yl)thiophene as a New Motif for Porphyrinoids: Meso-Fused Carbaporphyrin  
Hong, J.-H.; Aslam, A. S.; Ishida, M.; Mori, S.; Furuta, H.; Cho, D.-G.  
J. Am Chem. Soc. 138, 4992-4995 (2016)
  6. Rational Syntheses of Helical  $\pi$ -Conjugated Oligopyrroles with a Bipyrrrole Linkage: Geometry Control of Bis-Copper(II) Coordination  
Zhang, K.; Savage, M.; Li, X.; Jiang, Y.; Ishida, M.; Mitsuno, K.; Karasawa, S.; Kato, T.; Zhu, W.; Yang, S.; Furuta, H.; Xie, Y.  
Chem. Commun. 52, 5148-5151 (2016)
  7. Ruthenocene-Type Complexes of N-Fused Porphyrins  
Togano, M.; Matsuo, H.; Sato, A.; Furuta, H.  
Chem. Eur. J. 22, 8316-8322 (2016)
  8. Pyrene-Bridged Boron Subphthalocyanine Dimers: Combination of Planar and Bowl-Shaped  $\pi$ -Conjugated Systems for Creating Uniquely Curved  $\pi$ -Conjugated Systems  
Nakano, S.; Kage, Y.; Furuta, H.; Kobayashi, N.; Shimizu, S.  
Chem. Eur. J. 22, 7706-7710 (2016)
  9. Near-Infrared Phosphorescent Iridium(III) Benzenorrole Complexes Possessing Pyridine-Based Axial Ligands  
Maurya, Y. K.; Ishikawa, T.; Kawabe, Y.; Ishida, M.; Togano, M.; Mori, S.; Yasutake, Y.; Fukatsu, S.; Furuta, H.  
Inorg. Chem. 55, 6223-6230 (2016)
  10. Boron Difluoride Complexes of Expanded N-Confused Calix[n]pyrins That Demonstrate Unique Luminescent and Lasing Properties  
Ishida, M.; Omagari, T.; Hirose, R.; Jono, K.; Sung, Y. M.; Yasutake, Y.; Uno, H.; Togano, M.; Nakanotani, H.; Fukatsu, S.; Kim, D.; Furuta, H.  
Angew. Chem. Int. Ed. 55, 12045-12049 (2016)
  11. Phenylene-Bridged Expanded Porphyrazines

Iizuka, F.; Kage, Y.; Kobayashi, N.; Furuta, H.; Shimizu, S.  
ChemPlusChem in press (2016)

#### 小江研究室

1. Biochemical Characterization of a Bifunctional Acetaldehyde-Alcohol Dehydrogenase Purified from a Facultative Anaerobic Bacterium *Citrobacter* sp. S-77.  
Tsuiji, Kohsei; Yoon, Ki-Seok; Ogo, Seiji.  
*J. Biosci. Bioeng.* 2016, *121*(3), 253–258.
2. A High-Valent Iron(IV) Peroxo Core Derived from O<sub>2</sub>.  
Kishima, Takahiro; Matsumoto, Takahiro; Nakai, Hidetaka; Hayami, Shinya; Ohta, Takehiro; Ogo, Seiji.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, *55*(2), 724–727.
3. A Water-soluble Ni Dihydrido Complex That Reduces O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O in Water.  
Takashita, Keisuke; Matsumoto, Takahiro; Yatabe, Takeshi; Nakai, Hidetaka; Suzuki, Masatatsu; Ogo, Seiji.  
*Chem. Lett.* 2016, *45*(1), 72–74.
4. A Non-Precious Metal, Ni Molecular Catalyst for a Fuel Cell Cathode.  
Takashita, Keisuke; Matsumoto, Takahiro; Yatabe, Takeshi; Nakai, Hidetaka; Ogo, Seiji.  
*Chem. Lett.* 2016, *45*(2), 137–139.
5. Synthesis and Structure of a Water-soluble  $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -N<sub>2</sub> Dinuclear Ru<sup>II</sup> Complex with a Polyamine Ligand.  
Yoshimoto, Koji; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Robertson, Andrew; Nakai, Hidetaka; Tanaka, Hiromasa; Kamachi, Takashi; Shiota, Yoshihito; Yoshizawa, Kazunari; Asazawa, Koichiro; Tanaka, Hirohisa; Ogo, Seiji.  
*Chem. Lett.* 2016, *45*(2), 149–151.
6. Synthesis and Reactivity of a Water-soluble NiRu Monohydride Complex with a Tethered Pyridine Moiety.  
Matsumoto, Takahiro; Yoshimoto, Koji; Zheng, Chunbai; Shomura, Yasuhito; Higuchi, Yoshiki; Nakai, Hidetaka; Ogo, Seiji.  
*Chem. Lett.* 2016, *45*(2), 197–199.
7. Photoinduced Bending of Rod-like Millimetre-size Crystals of a Rhodium Dithionite Complex with *n*-Pentyl Moieties.  
Nakai, Hidetaka; Matsuba, Kengo; Akimoto, Masataka; Nozaki, Tomonori; Matsumoto, Takahiro; Isobe,



- Kiyoshi; Irie, Masahiro; Ogo, Seiji.  
*Chem. Commun.* 2016, 52(23), 4349–4352.
8. An Oxygen-Sensitive Luminescent Dy(III) Complex.  
Nakai, Hidetaka; Seo, Juncheol; Kitagawa, Kazuhiro; Goto, Takahiro; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji.  
*Dalton Trans.* 2016, 45(23), 9492–9496.
9. A Gadolinium(III) Complex That Shows Room-Temperature Phosphorescence in the Crystalline State.  
Nakai, Hidetaka; Kitagawa, Kazuhiro; Seo, Juncheol; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji.  
*Dalton Trans.* 2016, 45(29), 11620–11623.
10. Control of Lanthanide Coordination Environment: Synthesis, Structure, and Oxygen-Sensitive Luminescence Properties of an Eight-Coordinate Tb(III) Complex.  
Nakai, Hidetaka; Seo, Juncheol; Kitagawa, Kazuhiro; Goto, Takahiro; Nonaka, Kyoshiro; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji.  
*Inorg. Chem.* 2016, 55(13), 6609–6615.
11. Inorganic Clusters with a [Fe<sub>2</sub>MoOS<sub>3</sub>] Core—A Functional Model for Acetylene Reduction by Nitrogenases.  
Yoshimoto, Koji; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Tran, Viet-Ha; Robertson, Andrew; Nakai, Hidetaka; Asazawa, Koichiro; Tanaka, Hirohisa; Ogo, Seiji.  
*Dalton Trans.* 2016, 45(37), 14620–14627.
12. ニトロゲナーゼモデルとしてのジヒドリド錯体による還元的脱離とアセチレン還元  
工学府、物質創造工学専攻  
吉元 光児 (2016)
13. ニッケルジヒドリド錯体による酸素還元と燃料電池用カソード触媒への応用  
工学府、物質創造工学専攻  
高下 恵丞 (2016)
14. 低原子価 d<sup>8</sup>有機金属錯体によるソルバトクロミズムと炭素-フッ素結合の触媒的水素化分解  
反応  
工学府、物質創造工学専攻  
ジョン キフン (2016)
15. ガドリニウム錯体による発光性フォトクロミズムと結晶燐光に関する研究  
工学府、物質創造工学専攻  
北川 和宏 (2016)

工学研究院 化学工学部門

上平研究室

1. Targeted transgene insertion into the CHO cell genome using Cre recombinase-incorporating integrase-defective retroviral vectors  
Yoshinori Kawabe, Takuya Shimomura, Shuohao Huang, Suguru Imanishi, Akira Ito, Masamichi Kamihira  
*Biotechnology and Bioengineering*, 113, 1600-1610 (2016)
2. Improved contractile force generation of tissue-engineered skeletal muscle constructs by IGF-I and Bcl-2 gene transfer with electrical pulse stimulation  
Kazushi Ikeda, Akira Ito, Masanori Sato, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira  
*Regenerative Therapy*, 3, 38-44 (2016)
3. Improved recombinant antibody production by CHO cells using a production enhancer DNA element with repeated transgene integration at a predetermined chromosomal site  
Yoshinori Kawabe, Takanori Inao, Shodai Komatsu, Guan Huang, Akira Ito, Takeshi Omasa, Masamichi Kamihira  
*Journal of Bioscience and Bioengineering*, in press (2016)
4. 動物細胞で作動する温熱応答型遺伝子発現システムの開発  
上平 正道, 井藤 彰  
生物工学会誌, 第 94 卷, 第 4 号, 180~184 頁 (2016)
5. ゲノム操作工学によるバイオ医薬品生産技術の開発  
河邊 佳典, 上平 正道  
生物工学会誌, 第 94 卷, 第 9 号, 531~534 頁 (2016)

先導物質科学研究所 分子集積科学部門

高原研究室

1. Radical Crossover Reactions of Alkoxyamine-Based Dynamic Covalent Polymer Brushes on Nanoparticles and the Effect on Their Dispersibility  
Tomoya Sato, Tomoyuki Ohishi, Yuji Higaki, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka  
*Polymer Journal*, 48(2), 147-155 (2016)
2. Autonomously Substitutable Organosilane Thin Films Based on Dynamic Covalent Diarylbibenzofuranone Units  
Rina Yoneyama, Tomoya Sato, Keiichi Imato, Takahiro Kosuge, Tomoyuki Ohishi, Yuji Higaki, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka  
*Chemistry Letters*, 45(1), 36-38 (2016)

3. Direct observation of polyelectrolyte brushes under wet and dry conditions by atmospheric scanning electron microscopy  
Takeshi Higuchi, Yuji Konyuba, Hidetoshi Nishiyama, Mitsuo Suga, Atsushi Takahara, Hiroshi Jinnai  
Microscopy, 65(2), 139-144 (2016)
4. Superhydrophobic magnetic poly(DOPAm-co-PFOEA)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cellulose microspheres for stable liquid marbles  
Xinxing Lin, Wei Ma, Hui Wu, Shilin Cao, Liulian Huang, Lihui Chen, Atsushi Takahara  
Chemical Communications, 52, 1895-1898 (2016)
5. Tuning Surface Wettability at the Submicron-Scale: Effect of Focused Ion Beam Irradiation on a Self-Assembled Monolayer  
Yutaka Yamada, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Yasuyuki Takata, Wei Ma, Atsushi Takahara  
J. Phys. Chem. C, 120(1), 274-180 (2016)
6. An effect of surface segregation of polyhedral oligomeric silsesquioxanes on surface physical properties of acrylic hard coating materials  
Patcharida Chouwatat, Shiki Nojima, Yuji Higaki, Ken Kojio, Tomoyasu Hirai, Masaya Kotaki, Atsushi Takahara  
Polymer, 84, 81-88 (2016)
7. Preparation of Novel Functional Interface using Polymethyl Methacrylate (PMMA) Brush with Well-Controlled Stereoregularity  
Tomoyasu Hirai, Masanao Sato, Atsushi Takahara  
Journal of the Adhesion Society of Japan, 52(1), 16-21 (2016)
8. Overseas Post-Doc Experience  
Ken Kojio  
Journal of The Society of Fiber Science and Technology, Japan, 72(1), 31-32 (2016)
9. Anti-fouling Behavior of Polymer Brush Immobilized Surfaces  
Yuji Higaki, Daiki Murakami, Motoyasu Kobayashi, Atsushi Takahara  
Polymer Journal, 48(4), 325-331 (2016)
10. ミニファイル 分析化学と材料物性 粘弾性の基礎  
小椎尾 謙  
ぶんせき, 2, 59-60 (2016)

11. Interface manipulated two-phase nanostructure in a triblock terpolymer with a short middle segment  
Rina Maeda, Takeshi Higuchi, Kenta Okuhara, Ryohei Kikuchi, Atsushi Takahara, Christopher K. Ober, Hiroshi Jinnai, Teruaki Hayakawa  
*Polymer Journal*, 48(4), 533-538 (2016)
12. Tribological properties of cross-linked oleophilic polymer brushes on diamond-like carbon films  
Motoyasu Kobayashi, Masataka Kaido, Atsushi Suzuki, Atsushi Takahara  
*Polymer*, 89, 128-134 (2016)
13. Interphase structure of carbon fiber reinforced polyamide 6 revealed by microbeam X-ray diffraction with synchrotron radiation  
Daigo Kobayashi, Ya-ting Hsieh, Atsushi Takahara  
*Polymer*, 89, 154-158 (2016)
14. Precise Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Brush with Well-Controlled Stereoregularity Using a Surface-Initiated Living Anionic Polymerization Method  
Masanao Sato, Tomoki Kato, Tomoyuki Ohishi, Ryohei Ishige, Noboru Ohta, Kevin L. White, Tomoyasu Hirai, Atsushi Takahara  
*Macromolecules*, 49(6), 2071-2076 (2016)
15. Surface Modification of Non-woven Electrospun Fine Fiber Mats through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization  
Yuji Higaki, Takahiro Yano, Di Tao, Hirofumi Kabayama, Atsushi Takahara  
*Kobunshi Ronbunshu*, 73(3), 225-232 (2016)
16. Supramolecular network polymers formed from polyamidine and carboxy-terminated telechelic poly(*n*-butyl acrylate) via amidinium-carboxylate salt bridges  
Yoshio Furusho, Takeshi Endo, Keiko Higaki, Katsuhiro Kaetsu, Yuji Higaki, Ken Kojio, Atsushi Takahara  
*Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 54(14), 2148-2155 (2016)
17. Bio-based Polymer Coating using Catechol Derivatives Urushiol  
Hirohmi Watanabe, Aya Fujimoto, Jin Nishida, Tomoyuki Ohishi, Atsushi Takahara  
*Langmuir*, 32(18), 4619-4623 (2016)
18. In-situ Ultra-Small-Angle X-ray Scattering Study of Colloidal Crystal Prepared by Silica Nanoparticles Bearing Hydrogen-Bonding Polymer Brushes Under Uniaxial Stretching  
R. Ishige, G. A. Williams, Y. Higaki, N. Ohta, M. Sato, Z.-B. Guan and A. Takahara  
*IUCrJ*, 3(3), 211-218 (2016)

19. Swollen structure and electrostatic interactions of polyelectrolyte brush in aqueous solution  
Daiki Murakami, Motoyasu Kobayashi, Yuji Higaki, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara  
*Polymer*, 98, 464-469 (2016)
20. Interphase crystal structure of polyamide 6 on carbon materials revealed by grazing incidence X-ray diffraction with synchrotron radiation  
Daigo Kobayashi, Atsushi Takahara  
*Polymer*, 97, 174-178 (2016)
21. Direct Characterization of In-Plane Phase Separation in Polystyrene Brush/Cyclohexane System  
Daiki Murakami, Yuki Norizoe, Yuji Higaki, Atsushi Takahara, Hiroshi Jinnai  
*Macromolecules*, 49(13), 4862-4866 (2016)
22. Effect of Molecular Weight on Microcrystalline Structure Formation in Polymer with Perylenediimide Side Chain  
Makoto Kido, Shiki Nojima, Ryohei Ishige, Kevin Lee White, Kazutaka Kamitani, Noboru Ohta, Tomoyasu Hirai, Atsushi Takahara  
*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 54(22), 2275-2283 (2016)
23. Repeatable mechanochemical activation of dynamic covalent bonds in thermoplastic elastomers  
Keiichi Imato, Takeshi Kanehara, Shiki Nojima, Tomoyuki Ohishi, Yuji Higaki, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka  
*Chemical Communications*, 52, 10482-10485 (2016)
24. Design and Fabrication of Polymer Interfaces and Evaluation of Their Molecular Aggregation Structure  
Tomoyasu Hirai  
*Kobunshi Ronbunshu*, 73(5), 428-441 (2016)
25. Fully Liquid-Crystalline ABA Triblock Copolymer of Fluorinated Side-Chain Liquid-Crystalline A Block and Main-Chain Liquid-Crystalline B Block: Higher Order Structure in Bulk and Thin Film States  
Ryohei Ishige, Noboru Ohta, Hiroki Ogawa, Masatoshi Tokita, Atsushi Takahara  
*Macromolecules*, 49, 6061-6074 (2016)
26. Design and characterization of hybrid hydrogels composed of imogolite fibrous nanotubular clay and hyaluronic acid  
Kyung-Lynne Park, Wei Ma, Yuji Higaki, Atsushi Takahara  
*Polymer*, 100, 238-243 (2016)
27. Observation of constraint surface dynamics of polystyrene thin films by functionalization of a



- silsesquioxane cage  
Taiki Hoshino, Shiki Nojima, Masanao Sato, Tomoyasu Hirai, Yuji Higaki, So Fujinami, Daiki Murakami, Shigesaburo Ogawa, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara, Masaki Takata  
Polymer, 105, 487-499 (2016)
28. Direct surface modification of poly(VDF-co-TrFE) films by surface-initiated ATRP without pretreatment  
Motoyasu Kobayashi, Yuji Higaki, Taichi Kimura, Frederic Borschet, Atsushi Takahara, Bruno Ameduri  
RSC Advances, 6(89), 86373-86384 (2016)
29. Crystallization-induced structure fluctuation of crystallized microdomain structure composed of strongly segregated crystalline-crystalline diblock copolymers  
Shiki Nojima, Yuji Higaki, Ryohei Ishige, Hirofumi Kabayama, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga, Tomoyasu Hirai, Ken Kojio, Atsushi Takahara  
Polymer, 102, 256-265 (2016)
30. Long-Range Hydrophilic Attraction between Water and Polyelectrolyte Surfaces in Oil  
Chen Shi, Bin Yan, Lei Xie, Ling Zhang, Jingyi Wang, Atsushi Takahara, Hongbo Zeng  
Angew. Chem. Int. Ed., 55, 15917-15021 (2016)
31. Solvent free oxidative coupling polymerization of 3-hexylthiophene (3HT) in the presence of FeCl<sub>3</sub> particles  
T. Hirai, Y. Nagae, K. L. White, K. Kamitani, M. Kido, T. Uchiyama, M. Nishibori, Y. Konishi, K. Yokomachi, R. Sugimoto, K. Saigo, T. Ohishi, Y. Higaki, K. Kojio, A. Takahara  
RSC Advances, 6(113), 11993-11996 (2016)
32. Tribute to Toyoki Kunitake  
Francoise Winnik, Marie-Paule Pileni, Kazue Kurihara, Atsushi Takahara  
Langmuir, 32, 12231-12241 (2016)
33. Study on Surface Fracture Behavior of Acrylic Hard Coatings under Scratch Loading  
九州大学大学院工学府、物質創造工学専攻、博士課程  
Patcharida Chouwatat (2016)

先導物質科学研究所 物質基盤化学部門

佐藤研究室

1. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties  
Osamu Sato

- Nature Chem.*, 8, 7, 644-656 (2016)
2. Heterometallic Fe(III) /K Coordination Polymer with a Wide Thermal Hysteretic Spin Transition at Room Temperature  
Soonchul Kang, Yoshihito Shiota, Akira Kariyazaki, Shinji Kanegawa, Kazunari Yoshizawa, Osamu Sato  
*Chem. Eur. J.*, 22, 532-538 (2016)
  3. Redox Modulation of Spin Crossover within a Cobalt Metallogrid  
Fuxing Shen, Wei Huang, Dayu Wu, Zhe Zheng, Xing-Cai Huang, Osamu Sato  
*Inorg. Chem.*, 55, 902-908 (2016)
  4. Direct Observation of Ordered [4HS-2LS] and [2HS-4LS] Intermediate States of an Iron (III) Three-Step Spin-Crossover Complex  
Zhao-Yang Li, Hiroyoshi Ohtsu, Tatsuhiro Kojima, Jing-Wei Dai, Takefumi Yoshida, Brian K. Breedlove, Wei-Xiong Zhang, Hiroaki Iguchi, Osamu Sato, Masaki Kawano, Masahiro Yamashita  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 5184-5189 (2016)
  5. Charge-Transfer Phase Transition of a Cyanide-Bridged Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> Coordination Polymer  
Kuirun Zhang, Soonchul Kang, Zi-shuo Yao, Kazusa Nakamura, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Nobuaki Azuma, Yuji Miyazaki, Motohiro Nakano, Shinji Kanegawa, Osamu Sato  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 6047-6050 (2016)
  6. Metallogrid Single-Molecule Magnet: Solvent-Induced Nuclearity Transformation and Magnetic Hysteresis at 16 K  
Wei Huang, Fu-Xing Shen, Shu-Qi Wu, Li Liu, Dayu Wu, Zhe Zheng, Jun Xu, Ming Zhang, Xing-Cai Huang, Jun Jiang, Feifei Pan, Yao Li, Kun Zhu, Osamu Sato  
*Inorg. Chem.*, 55, 5476-84 (2016)
  7. Superior thermoelasticity and shape-memory nanopores in a porous supramolecular organic framework  
You-Gui Huang, Yoshihito Shiota, Ming-Yan Wu, Sheng-Qun Su, Zi-Shuo Yao, Soonchul Kang, Shinji Kanegawa, Guo-Ling Li, Shu-Qi Wu, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Katsuhiko Ariga, Mao-Chun Hong, Osamu Sato  
*Nature Commun.*, 7, 11564 (2016)
  8. Above Room Temperature Organic Ferroelectrics: Diprotonated 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Shifts Between Two 2-Chlorobenzoates,  
Zi-Shuo Yao, Kaoru Yamamoto, Hong-Ling Cai, Kazuyuki Takahashi, Osamu Sato  
*J. Am. Chem. Soc.*, 138, 12005-12008 (2016)

9. Influence of Intermolecular Interactions on Valence Tautomeric Behaviors in Two Polymorphic Dinuclear Cobalt Complexes  
Guo-Ling Li, Shinji Kanegawa, Zi-Shuo Yao, Sheng-Qun Su, Shu-Qi Wu, You-Gui Huang, Soonchul Kang, Osamu Sato  
*Chem. Eur. J.*, 22, 17130-17135 (2016)
10. Thermally Induced Intra-Carboxyl Proton Shuttle in a Molecular Rack-and-Pinion Cascade Achieving Macroscopic Crystal Deformation  
You-Gui Huang, Yoshihito Shiota, Sheng-Qun Su, Shu-Qi Wu, Zi-Shuo Yao, Guo-Ling Li, Shinji Kanegawa, Soonchul Kang, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Katsuhiko Ariga, Osamu Sato  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 14628–14632 (2016)
11. Directional Electron Transfer in Crystals of [CrCo] Dinuclear Complexes Achieved by Chirality-Assisted Preparative Method  
Shinji Kanegawa, Yoshihito Shiota, Soonchul Kang, Kazuyuki Takahashi, Hajime Okajima, Akira Sakamoto, Tatsuya Iwata, Hideki Kandori, Kazunari Yoshizawa, Osamu Sato  
*J. Am. Chem. Soc.*, 138, 14170–14173 (2016)
12. Water-dependent charge-transfer-induced spin transition of Prussian blue analogues  
Hitomi Ohmagari, Ryo Ohtani, Manabu Nakaya, Masaaki Ohba, Masaaki Nakamura, Leonard F. Lindoy, Osamu Sato, Shinya Hayami  
*Dalton Trans.*, 45, 16784-16788 (2016)
13. Room-temperature switching of magnetic hysteresis by reversible single-crystal-to-single-crystal solvent exchange in imidazole-inspired Fe(II) complexes  
Wei Huang, Fuxing Shen, Ming Zhang, Dayu Wu, Feifei Pana, Osamu Sato  
*Dalton Trans.*, 45, 14911-14918 (2016)
14. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of New Spin Crossover Fe(II) Complexes Forming Short Hydrogen Bonds with Substituted Dicarboxylic Acids  
Takumi Nakanishi, Osamu Sato  
*Crystals*. 6, 131 (2016)

システム情報科学研究院 電気システム工学部門

木須研究室

1. Comparison between Bi-2223 tape and RE-123 coated conductor from the view point of current transport properties influencing thermal stability  
T. Kiss, M. Inoue, K. Higashikawa, T. Suzuki, L. Lyu, K. Takasaki, K. Imamura, Y. Onodera, D. Uetsuhara, A. Ibi, T. Izumi, H. Kitaguchi  
Cryogenics, 80, 221-228 (2016)
2. Multi-filamentary REBCO tapes fabricated by scratching a buffer layer along the tape longitudinal direction  
C. Kurihara, S. Fujita, N. Nakamura, M. Igarashi, Y. Iijima, K. Higashikawa, D. Uetsuhara, T. Kiss, M. Iwakuma  
Physica C, 530, 68-71 (2016)
3. Hardware-in-the-Loop Simulation of Superconducting Devices for DC Electric Railway Systems Based on a Real-Time Digital Simulator  
K. Higashikawa, S. Urasaki, M. Inoue, M. Tomita, T. Kiss  
IEEE Trans. Appl. Supercond., 26, 5402104 (2016)
4. Magnetic Microscopy for Nondestructive Characterization of Local Critical Current Distribution in MgB<sub>2</sub> Wires with Magnetic Sheath Materials  
K. Higashikawa, H. Tatara, M. Inoue, S. Ye, A. Matsumoto, H. Kumakura, T. Kiss  
IEEE Trans. Appl. Supercond., 26, 6200804 (2016)
5. Three-Dimensional Analysis of MgB<sub>2</sub> Wire by use of X-ray Micro-Tomography  
M. Inoue, H. Tatara, K. Harada, K. Higashikawa, S.J. Ye, A. Matsumoto, H. Kumakura, T. Kiss  
IEEE Trans. Appl. Supercond., 26, 6201004 (2016)
6. 木須隆暢, 「発見から30年を迎えた銅酸化物高温超伝導体—線材開発とパワー応用の進展— (総合報告)」, 応用物理, 第85巻 第5号, 377-388, 2016年

#### 岩熊研究室

1. Relaxation of Shielding Current in Test Coils for MRI with REBCO Superconducting Scribed Tapes  
M. Iwakuma, Y. Tsukigi, K. Nabekura, T. Ueno, R. Shindo, F. Kawahara, S. Honda, K. Tamura, K. Yun, S. Sato, K. Yoshida, A. Tomioka, M. Konno, T. Izumi, T. Machi and A. Ibi  
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, No. 3, Article No. 4401505
2. Study on the Optimum Arrangement of the Field Winding for a 20kW Fully Superconducting Motor  
K. Tamura, M. Iwakuma, T. Ueno, K. Yun, S. Sato, K. Yoshida, A. Tomioka, M. Konno and T. Izumi  
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, No. 4, Article No. 5206905
3. Design Study of 15MW Fully Superconducting Generators for Offshore Wind Turbine

M. Saruwatari, K. Yun, M. Iwakuma, K. Tamura, Y. Hase, Y. Sasamori and T. Izumi  
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, No. 4, Article No. 5206805

4. New Method for Quick Decay of Shielding Current in REBCO Superconducting Coils  
M. Iwakuma, Y. Tsukigi, K. Nabekura, T. Ueno, R. Shindo, F. Kawahara, S. Honda, K. Tamura, K. Yun, S. Sato, K. Yoshida, A. Tomioka, M. Konno, T. Izumi, T. Machi and A. Ibi  
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, No. 4, Article No. 4403209
5. Decay of shielding current in stacked REBCO superconducting tapes  
M. Iwakuma, T. Ueno, K. Yun, T. Izumi, Y. Shiohara, A. Ibi  
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, No. 4, Article No. 4403304

基幹教育院 自然科学実験系部門

内田研究室

1. Iron-Catalyzed Asymmetric Aerobic Oxidation Dearomatizing Spirocyclization of Methylenebis(arenol)s  
Chungsik Kim, Takuya Oguma, Chisaki Fujitomo, Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki  
Chemistry Letters, 45(11), 1262-1264, (2016)

理学研究院 物理学部門

和田研究室

1. Magnetocaloric properties of  $(\text{MnFe})_2\text{PGe}$  and  $(\text{MnFe})_2\text{PSi}$  compounds fabricated by a melting method  
Masahiro Hirashima, and Hirofumi Wada  
AIP Conf. Proc. Vol.1763, p.020004 (2016)
2. High-field transport properties of itinerant electron metamagnetic  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$   
Hirofumi Wada, Yoshiro Maekawa, and Daichi Kawasaki  
J. Sci. Adv. Mater. Dev. Vol.1, p.179 (2016)
3. Large Magnetoresistance and Volume Expansion Associated with Valence Transition in  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$   
Akihiro Mitsuda, Takumi Fujimoto, Eigo Kishaba, Suguru Hamano, Akihiro Kondo, Koichi Kindo, and Hirofumi Wada  
J. Phys. Soc. Jpn. Vol.85, p.124703 (2016)

木村研究室

1. Geometrical dependence of spin current absorption into a ferromagnetic nanodot  
T. Nomura, K. Ohnishi, and T. Kimura  
J. Appl. Phys. 120, 142121 (2016)
2. Large spin current injection in nano-pillar-based lateral spin valve



T. Nomura, K. Ohnishi, and T. Kimura  
AIP Conf. Proc. 1763, 020011 (2016)

3. First- and second-harmonic detection of spin accumulation in a multiterminal lateral spin valve under high-bias ac current  
S. Hu, T. Nomura, G. Uematsu, N. Asam, and T. Kimura  
AIP Conf. Proc. 1763, 020011 (2016)
4. Laterally configured resistive switching device based on transition-metal nano-gap electrode on Gd oxide  
M. Kawakita, K. Okabe, and T. Kimura  
Appl. Phys. Lett. 108, 023101 (2016)
5. Directional dependence of vortex core resonance in a square-shaped ferromagnetic dot  
X. Cui, S. Yakata, and T. Kimura  
Physica E 75, 28-32 (2016)

#### 理学研究院 化学部門

##### 寺崎研究室

1. Reaction sites of CO on size-selected silicon oxide cluster anions: A model study of chemistry in the interstellar environment  
M. Arakawa, R. Yamane, and A. Terasaki  
*J. Phys. Chem. A* 120, 139–144 (2016)
2. X-ray absorption spectroscopy of  $\text{Ce}_2\text{O}_3^+$  and  $\text{Ce}_2\text{O}_5^+$  near Ce M-edge  
T. Hayakawa, K. Egashira, M. Arakawa, T. Ito, S. Sarugaku, K. Ando, and A. Terasaki  
*J. Phys. Chem. A* 120, 139–144 (2016)
3. Evaporation processes of a liquid droplet of ethylene glycol in a vacuum  
K. Ando, M. Arakawa, and A. Terasaki  
*Chem. Lett.* 95, 961–963. (2016)

##### 徳永研究室

1. Allylic C–H acetoxylation of terminal alkenes over TiO<sub>2</sub> supported palladium nanoparticles using molecular oxygen as the oxidant  
Zhang, Z.; Wu, Q.; Hashiguchi, T.; Ishida, T.; Murayama, H.; Tokunaga, M.  
*Catal. Commun.*, 87, 18–22 (2016)
2. Efficient Decarbonylation of Furfural to Furan Catalyzed by Zirconia Supported Palladium Clusters of Low Atomicity

- Ishida, T.; Kume, K.; Kinjo, K.; Honma, T.; Nakada, K.; Ohashi, H.; Yokoyama, T.; Hamasaki, H.; Murayama, M.; Izawa, Y.; Utsunomiya, M.; Tokunaga, M.  
ChemSusChem., 9, 3441-3447 (2016)
3. Structure of a gold (III) hydroxide and determination of its solubility  
Kawamoto, D.; Ando, H.; Ohashi, H.; Kobayashi, Y.; Honma, T.; Ishida, T.; Tokunaga, M.; Okaue, Y.; Utsunomiya, S.; Yokoyama, T.  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 89, 1385-1390 (2016)
  4. Sorption behavior of the Pt(II) complex anion on manganese dioxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>): A model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust  
Yamashita, M. M.; Ohashi, H.; Yonezu, K.; Miyazaki, A.; Okaue, Y. Watanabe K.; Ishida, T. Tokunaga, M.; Yokoyama T.  
Mineralium Deposita, 51, 211-218 (2016)
  5. 金ナノ粒子の新しい含浸担持法の開発と日本酒からの吸着脱硫への応用  
村山美乃、徳永 信、磯谷敦子、藤井 力  
ケミカルエンジニアリング, 61, 37-41 (2016)
  6. 担持金触媒前駆体の金とニッケルのキャラクタリゼーション  
安東宏晃、川本大祐、大橋弘範、小林康浩、石田玉青、岡上吉弘、徳永信、横山拓史  
X線分析の進歩, 47, 111-118 (2016)
  7. 担持パラジウムおよび金触媒によるC-H官能基化反応  
石田玉青、徳永 信  
触媒技術の動向と展望 2016年版, [3-4]有機化学分野, 37-45 (2016)
  8. 金ナノ粒子の新しい含浸担持法の開発と日本酒からの吸着脱硫への応用  
村山美乃、徳永 信、磯谷敦子、藤井 力  
Organometallic News, 40-43 (2016)

#### 大場研究室

1. Synthesis and Characterization of a Di- $\mu$ -oxalato Tetracopper(II) Complex with Tetranucleating Macrocyclic Ligand  
Yuji Miyazato, Eiji Asato, Masaaki Ohba, Tohru Wada  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 89, 430-436 (2016)
2. Synthesis and Characterization of an Ru<sub>2</sub>(III, IV) Complex Containing Pyrophosphate Bridge  
Yuji Miyazato, Tohru Wada, Masaaki Ohba, Nobuyuki Matsushita  
Chem. Lett., 45, 1388-1390 (2016)

3. Studies on Guest-Responsive Magnetic Properties and Conductivity of Hofmann-Type Porous Coordination Polymers  
理学府化学専攻  
三島章雄 (2016)

#### 桑野研究室

1. Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Isoxazolium Triflates with a Chiral Iridium Catalyst Ryuhei Ikeda, Ryoichi Kuwano  
*Chemistry -A European Journal*,22,8610–8618,(2016)
2. Asymmetric Hydrogenation of Azaindoles: Chemo- and Enantioselective Reduction of Fused Aromatic Ring Systems Consisting of Two Heteroarenes  
Yusuke Makida, Masahiro Saita, Takahito Kuramoto, Kentaro Ishizuka, Ryoichi Kuwano  
*Angewandte Chemie International Edition*,55,11859–11862,(2016)
3. Studies on Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Heteroarenes and Arenes: Isoxazoles and Salicylic Acid Derivatives  
理学府、化学専攻、博士後期課程  
Ryuhei Ikeda (2016)

#### 大石研究室

1. The Structure of the Bimolecular Complex between Amphotericin B and Ergosterol in Membranes Is Stabilized by Face-to-Face van der Waals Interaction with Their Rigid Cyclic Cores.  
Yasuo Nakagawa, Yuichi Umegawa, Naohiro Matsushita, Tomoya Yamamoto, Hiroshi Tsuchikawa, Shinya Hanashima, Tohru Oishi, Nobuaki Matsumori, and Michio Murata  
*Biochemistry* 55, 3392–3402 (2016)

#### 原田研究室

1. “Millimeter-wave spectroscopy of the SiCl<sup>+</sup> ion.”  
Kazuki Takeda, Satoshi Masuda, Kensuke Harada, and Keiichi Tanaka,  
*Chem. Phys. Lett.*, 651, 168-171(2016).
2. “ミリ波多重反射光学系の製作” ,  
原田賢介, 分光研究, 65-4, 210-213 (2016)
3. “Ar-DCN 分子錯体の  $j=2-1$  内部回転バンドのミリ波ジェット分光”,  
理学部 化学科 卒業論文,  
渡部 玲於, 2016年3月

#### 宇都宮研究室

1. Radioactive Cs in the estuary sediments near Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

S. Yamasaki, J. Imoto, A. Ochiai, G. Furuki, T. Ohnuki, K. Sueki, K. Nanba,  
R. C. Ewing, S. Utsunomiya  
Sci. Total Environ. 551-552, 155-162(2016)

農学研究院 生命機能科学部門

伴野研究室

1. *In vitro* culture and low temperature incubation tolerance of staged embryos of the silkworm, *Bombyx mori*  
Fukumori H, Fujii T, Banno Y.  
Journal of Insect Biotechnology and Sericology Vol. 85 No. 2 p.49-53 (2016)
2. Molybdenum cofactor deficiency causes translucent integument, male-biased lethality, and flaccid paralysis in the silkworm *Bombyx mori*  
Fujii T, Yamamoto K, Banno Y.  
Insect Biochemistry and Molecular Biology Vol. 73, p.20–26 (2016)

医学研究院 実験動物学分野

小野研究室

1. MRG15 is required for pre-mRNA splicing and spermatogenesis  
Iwamori N, Tominaga K, Sato T, Riehle K, Iwamori T, Ohkawa Y, Coarfa C, Ono E, Matzuk MM  
Proc Natl Acad Sci USA, 113(37): E5408-E5415, 2016
2. A soluble form of Siglec-9 provides a resistance against Group B Streptococcus (GBS) infection in transgenic mice  
Saito M, Yamamoto S, Ozaki K, Tomioka Y, Suyama H, Morimatsu M, Nishijima KI, Yoshida SI, Ono E  
Microb Pathog, 99: 106-110, 2016
3. Cross-protective potential of anti-nucleoprotein human monoclonal antibodies against lethal influenza A virus infection  
Fujimoto Y, Tomioka Y, Takakuwa H, Uechi GI, Yabuta T, Ozaki K, Suyama H, Yamamoto S, Morimatsu M, Mai LQ, Yamashiro T, Ito T, Otsuki K, Ono E  
J Gen Virol, 97 (9): 2104-2116, 2016
4. A soluble form of human nectin-2 impairs exocrine secretion of pancreas and formation of zymogen granules in transgenic mice  
Tomioka Y, Fujimoto Y, Nakai K, Ozaki K, Yamamoto S, Suyama H, Morimatsu M, Ito T, Ono E  
Biochem Biophys Rep, 5: 196-202, 2016

生体防御医学研究所

藤木研究室

1. Assembly of peroxisomal membrane proteins via the direct Pex19p-Pex3p pathway.  
Liu, Y., Yagita, Y., and Fujiki, Y.  
*Traffic* 17: 433-455 (2016)
2. Peroxisome homeostasis: mechanisms of division and selective degradation of peroxisomes in mammals.  
Honsho, M., Yamashita, S., and Fujiki, Y.  
*Biochim. Biophys. Acta-Mol. Cell Res.*, 1863: 984-991 (2016)
3. Peroxisome biogenesis and human peroxisome-deficiency disorders.  
Fujiki, Y.  
*Proc. Jpn. Acad., Ser. B* 92: 463-477 (2016)
4. Deficiency of a retinal dystrophy protein, acyl-CoA binding domain-containing 5 (ACBD5), impairs peroxisomal  $\beta$ -oxidation of very-long-chain fatty acids.  
Yagita, Y., Shinohara, K., Abe, Y., Nakagawa, K., Al-Owain, M., Alkuraya, F.S., and Fujiki, Y.  
*J. Biol. Chem.*, 292: 691-705 (2017)
5. Peroxisome biogenesis: a novel inducible *PEX19* splicing variant is involved in early stages of peroxisome proliferation.  
Kinoshita, N., Matsuura, A., and Fujiki, Y.  
*J. Biochem.*, in press (2017)
6. The VDAC2-Bak axis regulates peroxisomal membrane permeability.  
Hosoi, K., Miyata, N., Furuki, S., Cheng, E., and Fujiki, Y.  
*J. Cell Biol.*, in press (2017)
7. Defining dynamin-based ring organizing center on the isolated peroxisome-dividing machinery.  
Imoto, Y., Abe, Y., Okumoto, K., Honsho, M., Kuroiwa, H., Kuroiwa, T., and Fujiki, Y.  
*J. Cell Sci.*, in press (2017)
8. Study on mammalian peroxisome biogenesis: Peroxisomal membrane proteins are assembled via the direct Pex19p-Pex3p pathway  
システム生命科学府 システム生命科学専攻  
Liu Yuqiong (2016)



久木田研究室

1. Extremely high expression of antisense RNA for Wilms' Tumor 1 in active osteoclasts: Suppression of Wilms' Tumor 1 protein expression during osteoclastogenesis  
Li YJ, Kukita A, Kyumoto-Nakamura Y, Kukita T  
Am.J.Pathol 186(9):2317-2325, (2016)
2. Interferon-gamma improves impaired dentinogenic and immunosuppressive functions of irreversible pulpitis-derived human dental pulp stem cells.  
Sonoda S, Yamaza H, Ma L, Tanaka Y, Tomoda E, Aijima R, Nonaka K, Kukita T, Shi S, Nishimura F, Yamaza T.  
*Sci Rep.* 6:19286, (2016)
3. The transcriptional modulator Ifrd1 regulates osteoclast differentiation through enhancing NF- $\kappa$ B/NFATc1 pathway.  
Iezaki T, Fukasawa K, Park G, Horie T, Kanayama T, Ozaki K, Onishi Y, Takahata Y, Nakamura Y, Takarada T, Yoneda Y, Nakamura T, Vacher J, Hinoi E.  
Mol Cell Biol.(2016) [Epub ahead of print]
4. The Transcriptional Modulator Interferon-Related Developmental Regulator 1 in Osteoblasts Suppresses Bone Formation and Promotes Bone Resorption.  
Iezaki T, Onishi Y, Ozaki K, Fukasawa K, Takahata Y, Nakamura Y, Fujikawa K, Takarada T, Yoneda Y, Yamashita Y, Shioi G, Hinoi E.  
J. Bone Miner. Res. 31(3):573-584. (2016)
5. Therapeutic interactions between mesenchymal stem cells for healing medication-related osteonecrosis of the jaw.  
Matsuura Y, Atsuta I, Ayukawa Y, Yamaza T, Kondo R, Takahashi A, Ueda N, Oshiro W, Tsukiyama Y, Koyano K.  
Stem Cell Res Ther. 7(1):119. (2016)



九州大学 低温センターだより No.11

2017年3月発行

発行者：九州大学 低温センター  
Tel/Fax (092)802-3940 (伊都地区)  
Tel (092)642-2199 (箱崎地区)  
Fax (092)642-2701 (箱崎地区)

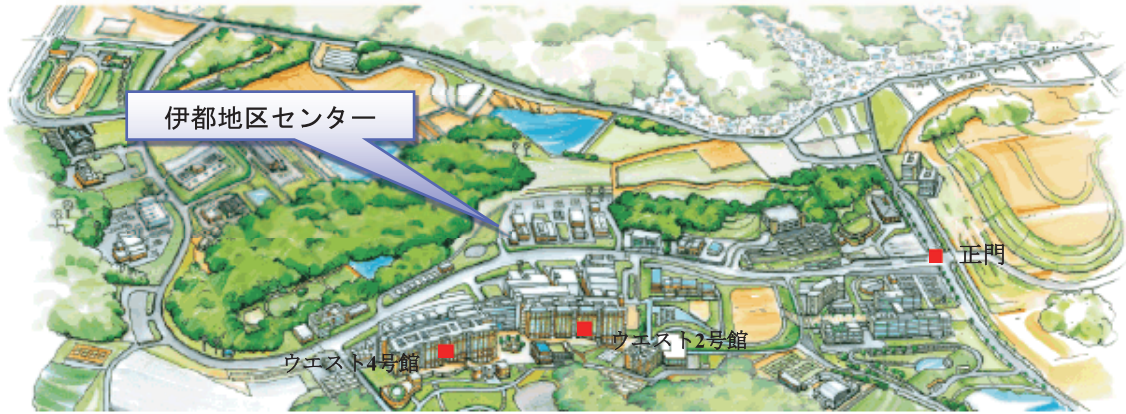
発行責任者：木須 隆暢

編集責任者：木村 崇

編集者：上田 雄也

印刷：(株)よしみ工産

## 伊都キャンパス



低温センター伊都地区センター  
〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744  
TEL (FAX) 092-802-3940  
<http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/>



## 箱崎キャンパス



低温センター箱崎地区センター  
〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1  
TEL 092-642-2199  
FAX 092-642-2701  
<http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/>

