

超伝導体のヒッグスモードと光の共鳴現象

島野 亮 (低温センター 教授, 物理学専攻兼務), 松永 隆佑 (物理学専攻 助教)

素粒子物理学で発見されたヒッグス粒子の理論の誕生の背景には、超伝導の理論があった。両者を結ぶ普遍的な概念が「対称性の自発的な破れ」というものだ。ヒッグス粒子の発見は、素粒子の世界でこの「対称性の自発的な破れ」が生じていることを示すひとつの証拠だ。超伝導体でも同様の「振動」(量子論の世界では粒子に相当)があることは約50年前に理論的に予言されていた。ヒッグスモードとよばれるこの「粒子」が、1兆分の1秒の周期で振動するテラヘルツ波という特殊な光(電磁波)を超伝導体に強く照射することによってついに見つかった。

水から氷への変化のように、物質は温度や圧力などを変えることで相転移を示す。この相転移現象を記述する概念として、「対称性の自発的な破れ」というものがある。たとえば液体が冷却されて固化して原子が結晶を組むと、原子位置をずらしても状況は不変という対称性が自発的に破れる。磁石の場合、高温でランダムな方向を向いていたスピンの、キュリー温度以下では(本来どっちの向きに揃っても構わないのに)あるひとつの向きに「自発的に」揃う。これは回転対称性の自発的な破れだ。電気抵抗ゼロ、完全反磁性という特異な性質を示す超伝導の場合は、複素量である波動関数の位相に関連する「ゲージ対称性」という特殊な対称性が破れる。「ゲージ対称性の破れ」は素粒子物理学でも重要な概念で、南部陽一郎博士は、超伝導の理論を契機としてこれを素粒子の理論に発展させ、現代素粒子物理学の根幹を築いた。

さて、相転移によって秩序が生じるとき、その秩序の大きさを示す量を秩序パラメータとよぶ。超伝導では秩序パラメータが複素量なので、この関数として自由エネルギーを表すと図1のようになる。高温では原点を底とするお椀型だったものが、低温でワイン瓶の底のような形になると、絶対値がゼロでないところ(原点から離れた円周上)に極小が現れる。この極小の周りでの振動の自由度には、瓶の底を駆け上がるものと瓶の底を周回するものがあることがわかる。前者(秩序パラメータの振幅方向の振動; 図1の赤矢印)の励起は、素粒子のヒッグス粒子と類似していることから、近年では「ヒッグスモード」とよばれている。超伝導体でヒッグスモードが存在することは半世紀前に理論予測されていたが、明瞭な観測が長年実現していなかった。

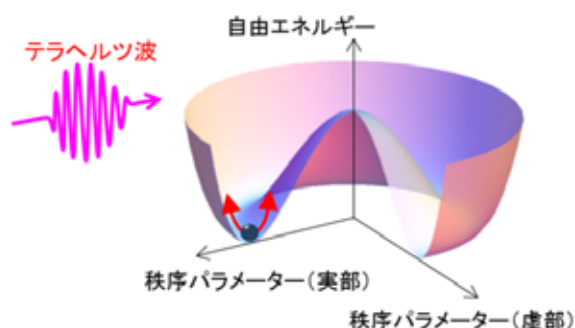


図1: 複素秩序パラメータの関数として描いた自由エネルギー曲線。赤矢印はヒッグスモードを示す。

その理由は、ヒッグスモードが電気分極、磁気分極を伴わず、光(電磁波)との相互作用が小さいためである。しかし、筆者らは、超伝導体を光で制御する研究を進める過程で、テラヘルツ波パルスという特殊な光を瞬時に照射するとヒッグスモードが励起される可能性があることに気がつき、実際に従来型の典型的な超伝導体NbTiNでその観測に成功した(R. Matsunaga et al., *Physical Review Letters* 111, 057002 (2013))。

さらに、テラヘルツ光を連続的にある特定の周波数

で超伝導体に照射すると、秩序パラメータがその2倍の周波数で大きく振動する現象を偶然発見した。さらにこのとき、入射した光の3倍の周波数の光が高効率に発生することを見出した。青木秀夫教授、辻直人助教は、理論的にこの現象が、超伝導を担う電子の対を或る種のスピン(擬スピン)とみなし、擬スピンの集団的な歳差運動がヒッグスモードと共鳴している効果であること、その結果として巨大な非線形応答が現れていることを示した(図2)。このように、実験と理論の緊密なコラボレーションから光とヒッグスモードの共鳴現象を発見した本研究は、超伝導というマクロな量子状態を光によって超高速に制御する新たな道筋を示すものである。超伝導体がテラヘルツ波の高効率な周波数変換素子となるため、新たな応用も期待される。本研究成果は、R. Matsunaga et al., *Science* 345, 1145-1149 (2014) に掲載された。

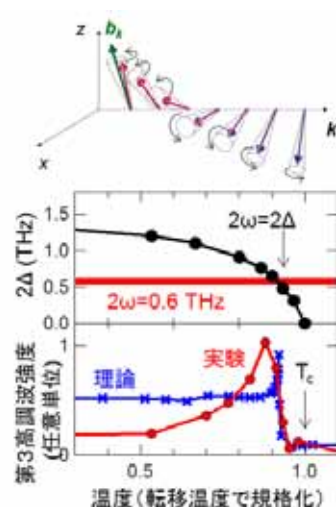


図2: 第3高調波発生に現れる光とヒッグスモードの共鳴現象。超伝導ギャップ(2Δ)が光の周波数の2倍(2ω)と一致すると(上側パネル)、光とヒッグスモードが共鳴し、第3高調波の強度が増大する。この現象をミクロに説明する超伝導擬スピンの集団歳差運動の概念図を上を示す。

(2014年7月11日プレスリリース)

連続スナップ撮影で結晶内分子吸着が見えた！

窪田 亮（京都大学 博士研究員）^{*}，田代 省平（化学専攻 助教），塩谷 光彦（化学専攻 教授）

◇ 運動会やスポーツにおいては、被写体の動きを正確にとらえるために動画撮影や連続写真撮影が多用される。今回の研究では、連続写真撮影を分子の世界に応用することで、ナノメートルサイズの細孔をもつ多孔性結晶内部におけるゲスト分子の動きの精密観測に成功した。ゲスト分子が結晶壁面に吸着する「分子吸着」の連続スナップ撮影を行うことにより、この動的現象が段階的なプロセスを経て最終的な吸着状態に達することを初めて明らかにした。本手法は、多孔性結晶を用いた分離や触媒合成プロセスの分子レベルの理解と、分離や反応の効率化や選択性向上に役立つと期待される。

多孔性結晶とは、内部空間にナノメートルサイズ（10億分の1メートル）の細孔をもつ物質群の総称である。これら多孔性結晶は細孔内に分子を吸着させることにより、分子の貯蔵や分離、触媒能などの機能を示す。身近な例であれば、冷蔵庫の脱臭剤として使われる活性炭や石油コンビナートで分離剤や固体触媒として用いられるゼオライトが挙げられる。こうした多孔性結晶が示す性質の基礎になっているのが、結晶内部に包接された分子が結晶壁面に吸着する「分子吸着現象」である。分子吸着は学術的・工業的に非常に重要な現象であるが、それがどのようなプロセスを経て進行するのかについては未解明であった。

今回われわれは、独自に開発した多孔性結晶（metal-macrocyclic framework: MMF）内で進行する分子吸着の連続スナップ撮影を単結晶 X 線構造解析により行った。その結果、分子吸着という動的プロセスを原子レベルの精密さで観測することに成功した。さらに、分子吸着過程において、最終的な状態（熱力学的平衡状態）とは異なる過渡的な状態が存在することを初めて明らかにした。

単結晶 X 線構造解析では、結晶の熱振動を抑制するため低温窒素気流下にて測定を行う。そこでわれわれは、結晶内の分子吸着現象を低温下でゆっくりと進行させることにより、この動的現象の時間発展プロセスの可視化に挑戦した。X 線構造解析は、分子吸着が凍結する -180°C で経時的に 4 回行った。また各 X 線構造解析の間窒素気流の温度を一時的に -40°C に上げ、分子吸着を徐々に進行させることにより、分子吸着の経時変化を合計 4 枚の連続スナップ写真として観測した。

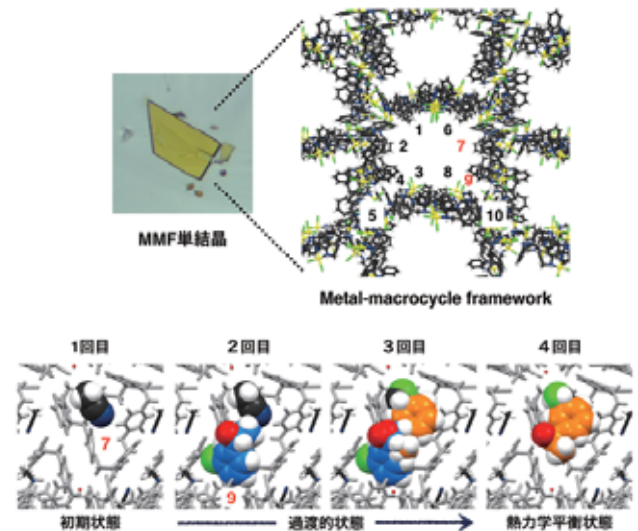
得られた 4 枚の連続スナップ写真から、分子吸着が MMF 細孔内にて段階的に進行していることがわかる。途中の 2 回目と 3 回目の結晶構造において、ゲスト分子はサイト 9 に吸着しているが、4 枚目に示す熱力学的平衡状態にある結晶構造では、ゲスト分子はサイト 9 ではなくサイト 7 に吸着していることが明らかとなった。すなわち、分子吸着の過渡的な状態の観測に成功

した。この結果から、MMF における分子吸着は、初期状態から過渡的な状態、熱力学的平衡状態へと段階的に進行する現象であることが明らかとなった。本手法は多孔性結晶内で進行する分離や触媒プロセスへ応用可能で、その分子吸着メカニズムを解明することで、これらのプロセスの最適化や効率化につながることを期待される。

本研究成果は、株式会社リガクの城始勇博士との共同研究で得られたものであり、R. Kubota, *et al.*, *Nature Chem.* 6, 913–918 (2014) に掲載された。

(2014 年 9 月 1 日プレスリリース)

^{*} 2012 年度 化学専攻博士課程修了



上段：本研究で用いた多孔性結晶 MMF の単結晶の写真と結晶構造。数字はゲスト分子が吸着することができる吸着サイトを表す。
下段：今回得られた 4 枚の連続スナップ写真。青色・橙色がゲスト分子を示す。溶媒であるアセトニトリル（黒）がゲスト分子（橙）へ置き換わることにより分子吸着が進行した。吸着サイト 9 に吸着したゲスト分子（青）は、4 回目の結晶構造では観測されず、過渡的に吸着したゲスト分子であることが明らかとなった。

糞化石から見た大量絶滅直後の海の生態系

中島 保寿（ボン大学 博士研究員）^{*}，泉 賢太郎（地球惑星科学専攻 博士課程3年）

約2億5200万年前に起きた大量絶滅により、海の生物の9割以上が絶滅し、海の生態系は崩壊してしまった。この大絶滅の後、現在に至るまでに生態系はどのようにして復活していったのだろうか。手がかりとなる化石が少ない中、私たちは大量絶滅から500万年後の生物が排泄した糞の化石に注目した。糞化石の分析により、骨や貝殻の化石だけでは知ることのできなかった大量絶滅後の食物連鎖の構造が見えてきた。

過去数億年間の化石記録を見ると、海の世界の頂点の座は、魚類から爬虫類、哺乳類へとさまざまな生物に置き換わっている。とくに大きな転換点となったのが、古生代と中生代の境界、約2億5200万年前に起きた大量絶滅である。この時期に海の全生物種の96%が絶滅したとも言われ、それが魚類の時代から爬虫類の時代へと移行するきっかけとなった。この後、生態系がいかに回復して現在に至ったのかという疑問は、多くの研究者を惹きつける研究テーマとなっている。

しかし、大量絶滅の直後の海の生態系の姿はほとんど明らかになっていない。そもそもこの時代の化石が見つかる地層自体、世界的にも珍しい。それでも多くの古生物学者たちは、断片的な証拠をかき集め、「大量絶滅後に海の生態系が完全に回復するには500年以上の長い時間を要した」と結論づけていた。

そこに疑問をもった私たちは、日本の中生代初期（約2億4700万年前）の海の地層である大沢層に注目した。大沢層からは、アンモナイト・二枚貝などの無脊椎動物や、「ウツツ魚竜」とよばれる海生爬虫類などが発見されているが、化石の多様性は著しく低い。したがってこれらの化石から想像される海の生態系は、大型の脊椎動物が小型の無脊椎動物を捕食するという単純なものである。しかし私たちの調査の結果、新たに動物の糞の化石が大量に発見された。糞化石には、以下の4つの特徴があった。まず、糞化石の形は楕円形もしくは紡錘形で脊椎動物の糞によく似ており、無脊椎動物のひも状の糞とは区別できた。また、大きさは数mmから7cmほどと大小様々で、いろいろな大きさの動物によって排泄されたことが伺えた。さらに、これらの糞化石はおもにリン酸塩鉱物からなり、地層の泥に多く含まれる珪酸塩鉱物はほとんど含まないことがわかった。このことは、海底の泥ごと食物を摂取する底生生物ではなく、遊泳しながら餌を捕食する生物の糞であることを示している。最後に、一部の糞化石には微小な骨が含まれていることがわかった。

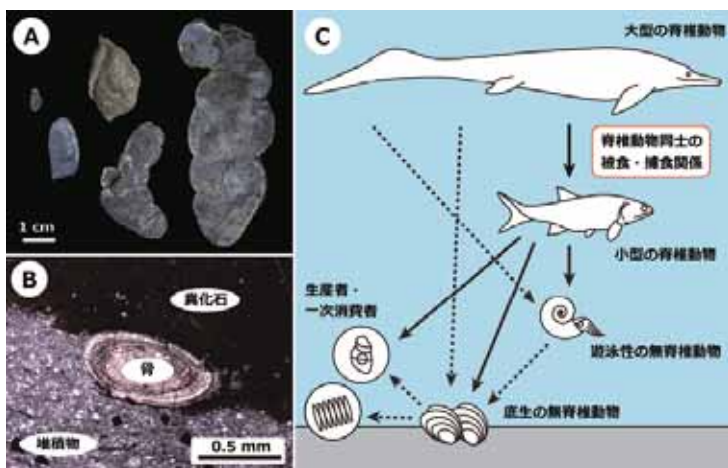
これらのことを総合すると、大沢層の堆積した大量

絶滅の500万年後の海には、現在の海と同様、さまざまな大きさの遊泳性の脊椎動物が共存しており、一部の脊椎動物は、無脊椎動物だけでなく、小型の脊椎動物を捕食していたといえるのだ。このような複雑な生態系の姿は、糞以外の化石だけでは伺い知ることではできなかった。

この研究の結果から、私たちは、大量絶滅の後に起こった生物の進化と生態系の回復が、これまで思われていたよりも速やかに進んでいたと考えるようになった。同時に、地層や化石は、生物の進化のあくまで断片的な記録であり、「見つからない」ことは「存在しなかった」ことの証明にはならないことを痛感した。古生物学者の地道な発掘調査は、この不完全な記録を少しでも完全に近づけようという努力にほかならないのだ。本研究は、Y. Nakajima and K. Izumi, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 414, 225-232. (2014) に掲載された。

(2014年10月15日プレスリリース)

^{*} 2012年度生物科学専攻 博士課程修了



(A) 中生代初期（約2億4700万年前）の海の地層（大沢層）から発見された、さまざまな大きさの糞化石。(B) 糞化石の偏光顕微鏡写真。糞化石の表面に脊椎動物の骨が含まれている。(C) この研究により復元された中生代初期の海の食物連鎖の構造。骨や貝殻の化石に基づく復元（点線矢印）ではわからなかった、小型の脊椎動物の存在と、他の生物との関係性（実線矢印）が糞化石の分析により明らかになった。