

NEWS LETTER

Laboratory for Materials & Structures

CONTENTS

フロンティア研・ナウ：

- マクロな物質中での量子コヒーレンス
- フェムト秒時間領域の量子経路干渉計測 - 2

研究の展望：

- 医療機器のためのニッケルフリー超弾性チタン合金の研究開発 3

研究の周辺：

- 可視 - 近赤外光に反応する高量子収率の新規光触媒を開発 4
ガスメーターを用いた建物の健康診断（ヘルスマニタリング）..... 5

学術賞：

- 高信頼性材料の実現を目指す放射光 X 線 CT3 次元マルチスケール解析..... 6
耐震性・施工性・断熱性に優れた木質制振壁の開発 6

トピックス、受賞、国際会議・セミナー等、人事異動 7

共同利用・共同研究拠点
先端無機材料共同研究拠点

東京工業大学 科学技術創成研究院

フロンティア材料研究所

東京工業大学と東京医科歯科大学が統合し、2024 年 10 月に東京科学大学が誕生します。

No. 18
September 2024

マクロな物質中での量子コヒーレンス

- フェムト秒時間領域の量子経路干渉計測 -

准教授 中村 一隆

すべての物質は原子でできているにもかかわらず、マクロな物質では「重ね合わせ状態」のような量子力学特有の性質が観測されることはほとんどない。では「マクロな物質内で、いつどうやって、量子状態は古典的状态になるのだろうか?」これが、われわれの研究的問いである。量子から古典への転移は、量子力学基礎として興味深いだけでなく、「重ね合わせ状態」を利用する量子情報技術としても重要な課題である。

「重ね合わせ状態」に起因するコヒーレンス(可干渉性)は、系が量子状態にあるのかどうかを判別するための指標のひとつであり、干渉実験を用いて調べることができる。われわれは、半導体 n 型 GaAs 単結晶をモデル物質として選び、フェムト秒時間領域での量子経路干渉実験を用いて、光で励起される電子フォノン複合系での量子コヒーレンスの保持時間の測定を行なっている。

実験では、300 as (アト秒) の時間ステップで遅延時間を制御した 2 つのフェムト秒(fs) パルスで GaAs を励起し、それぞれのパルスで励起された量子状態(フォノン状態および電子状態)の干渉を計測する。光励起されるコヒーレント縦型光学フォノン強度は、励起パルス間の遅延時間の関数として、干渉縞を生じる。この干渉縞は、振動周期が約 2.7 fs の速い振動と、約 116 fs の遅い振動で構成されており、それぞれエキシトニックな電子状態の干渉とフォノン状態の干渉である。電子干渉は、励起しているパルスの干渉が終わっても継続し、電子の量子状態が

GaAs 中に保持されていることを示す。また、電子干渉は見かけ上の崩壊と復活の振る舞いを示す。

電子状態のコヒーレンス保持時間を定量的に評価するために、電子 2 準位系と調和振動子近似したフォノン系で構成される量子モデルを用いて、量子マスター方程式を解くことで、生成するコヒーレントフォノン振幅強度の干渉の様子を計算できる。電子基底状態に生成するフォノン分極から計算される、コヒーレントフォノン強度は実験結果を良く再現する。実験結果と理論計算の比較から、試料温度 10K でコヒーレント保持時間は約 28 fs であり、室温でも約 13fs である。(Phys. Rev. B 107 (2023) 184305) エキシトニックな電子コヒーレンス保持時間は、光励起された電子が群速度を持って周りの電子と衝突する平均時間に対応し、その温度変化はバンドギャップおよび熱励起電子密度の温度変化を用いて定量的に説明できる。また、このエキシトニックな電子コヒーレンス保持時間は、電子フォノン散乱や電子不純物散乱のような運動量緩和時間よりも短い。

以上のことから、「光励起で生成した量子状態は、励起電子が周りの電子との散乱するまで量子性を保ち(約 20 fs 程度)、電子・電子散乱によってコヒーレンスを失い古典的な振る舞いになる」ということが分かった。今後は、電子電子散乱による位相消失過程のミクروسコピックなダイナミクスを調べていく予定である。

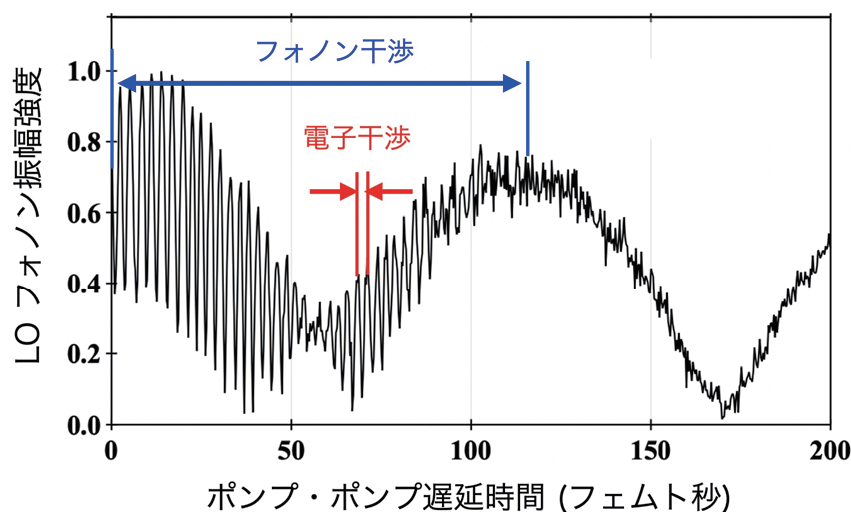


図 1 試料温度 10K での n 型 GaAs 単結晶のコヒーレント縦波光学フォノン強度の励起パルス遅延時間依存性。

医療機器のためのニッケルフリー超弾性チタン合金の研究開発

教授 細田 秀樹

准教授 田原 正樹

助教 野平 直希

形状記憶・超弾性合金は歯科用矯正ワイヤなどの他、ステントなどの血管や食道などの体内管への治療機器にも広く使われ、医療用として必須の材料になっています。ステントだけでも日本での市場は年間 8,000 億円になっています。これらに使用される現状の材料は、重量で 55% 程度のニッケルを含むニッケルチタン合金のみです。ニッケルは典型的な生体アレルギー元素であり、また、体内留置機器では取り出しが容易ではないことから、ニッケルなどの金属アレルギー元素を含まず、生体に安全な形状記憶・超弾性材料が望まれています。我々はこのような材料として、生体適合性のよいチタン (Ti) に着目し、ニッケルなどを含まないチタン合金で形状記憶・超弾性合金の開発をしています。特に、除荷のみで形状が回復し、かつ、保持力が変形量に依存せずほぼ一定となる超弾性がステントに必要な性質であり、超弾性合金の開発を研究しています。

この超弾性の可逆ひずみと保持応力は、ニッケルチタン合金では 4% 以上・400MPa 以上となりますが、代表的な超弾性チタン合金であるチタンニオブ合金では 2%・150MPa 程度と小さく、双方の増加が必要となっています。超弾性を得るため、および変形応力を増加させるためには、無拡散相変態であるマルテンサイト変態温度をできるだけ低下させ、かつ、母相とマルテンサイト相の結晶構造の差である格子変形ひずみを増加させる必要がありますが、この両者の間には本質的にトレードオフの関係があり、その両立は極めて困難です。この理由は下記のように説明されます。チタン合金の形状記憶・超弾性効果は、チタンの高温相である体心立方格子 bcc 相 (β 相) と、そのマルテンサイト相である斜方晶相 (α' 相) 間の無拡散変態と、それに伴う格子の変形に起因します。室温や体温で超弾性が発現するためには、この相変態温度を室温以下にする必要があります。これは β 安定化元素を十

分添加することで達成できます。しかし、この際に同時に、 β 安定化元素が十分添加されたために、マルテンサイト相の結晶構造も β 相のそれに近づくため、格子変形ひずみは減少してしまいます。そこで、チタンの室温での最大となる超弾性可逆変形を得るために、共析系 β 安定化元素の少量添加と α 安定化元素の多量添加で β 相を安定化する手法を見出し、これによりチタン合金における巨大室温超弾性ひずみの発現に取り組んでいます。

このような合金系として、特に Ti-Cr (クロム)-Sn (スズ) 系について研究を進めています。例えば、Ti-4.0Cr-6.5Sn 合金では 6.5% の大きな超弾性歪と 641MPa の高いすべり臨界応力、420MPa の超弾性変形応力が達成できることを報告しています。これは、本合金が 6.3% もの大きな格子変形歪を有することと、かつ、良好な冷間加工性から集合組織の発達と制御が可能であることによります。さらに、本合金の物性解明のために光学式浮遊帯域法や集束イオンビーム法による単結晶を利用した研究、機械学習、3 次元積層造形法 (Additive Manufacturing) の適用などについても研究を進めています。



図2 集束イオンビーム加工観察装置

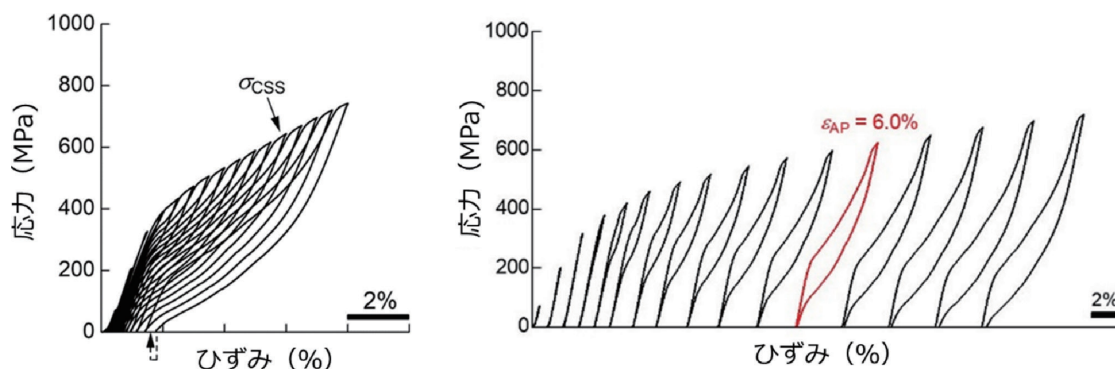


図1 Ti-2.5Cr-8.5Sn 合金の繰り返し負荷除荷応力歪み曲線と各サイクルでの超弾性挙動。

可視-近赤外光に反応する高量子収率の新規光触媒を開発

准教授 陳 君怡

半導体光触媒を用いたソーラー水素生産は持続可能なエネルギー開発の中核的コンセプトとして注目されている。なかでも太陽光のエネルギー分布の50%超を占める近赤外線は未利用のエネルギー源として重要であり、近赤外光照射に反応できる光触媒の開発が求められてきた。本研究で開発したヨーク-シェル構造を有する $\text{Au@Cu}_7\text{S}_4$ は可視光および近赤外線励起下で長寿命での電荷分離状態を維持した。さらにヨーク-シェルナノ構造の利点を生かし、 $\text{Au@Cu}_7\text{S}_4$ は励起波長500 nmで9.4%、2,200 nmで7.3%という記録的な量子収率(AQY)を達成し、共触媒を必要としない水素生産において優れた性能を発揮した(Nature Communications (2024) 15:413)。今回の研究成果では、自己ドープされた非化学量論半導体ナノクリスタルの局所表面プラズモン共鳴(LSPR)特性を利用して、広範なスペクトル駆動可能な光触媒反応の実現

可能性が示された。この可視光および近赤外線応答型の持続可能 $\text{Au@Cu}_7\text{S}_4$ 光触媒システムの開発により、太陽エネルギーのより効率的な活用や、水素などの再生可能なエネルギー源の生成が期待される(Adv. Funct. Mater. (2024) 2402392、Front Cover に選ばれた)。これにより、持続可能なエネルギーの生産が促進され、環境への負荷が軽減される可能性がある。また、この研究は光触媒応用の新たな可能性を示唆し、将来的にはさらなるエネルギー革命や環境保護にも貢献できる。また、フロンティア材料研究所に設置した住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点(拠点長: 曾根正人教授、副拠点長: 岡本敏特任教授)と台湾国立陽明交通大学工学院材料系の徐雍鑒教授(兼フロンティア材料研究所 特任教授)を中心とする国際連携の研究チームにより、上記の成果に基づいて日本で特許を出願した。

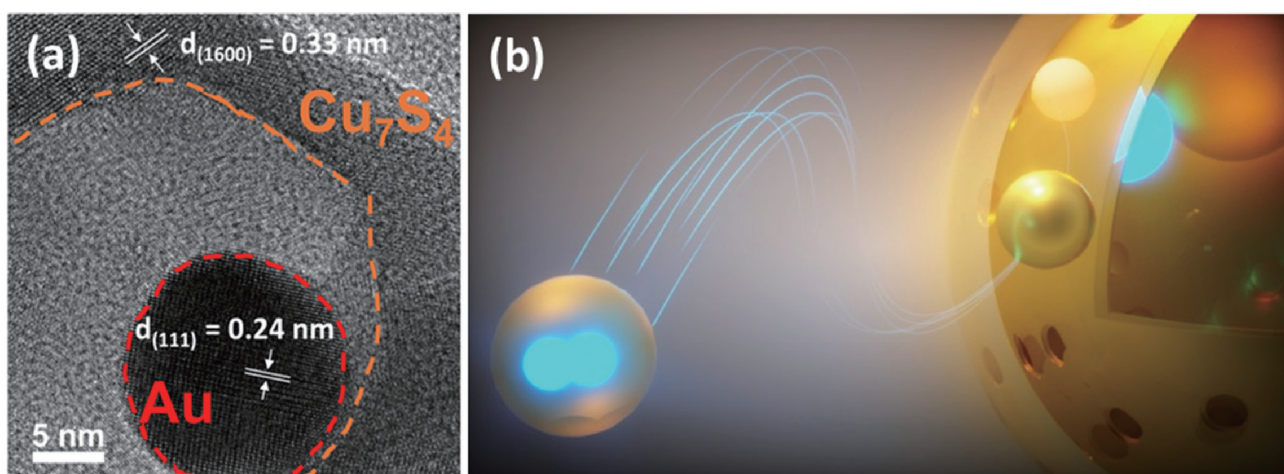


図 (a) $\text{Au@Cu}_7\text{S}_4$ ヨーク-シェルの TEM 画像と微細構造的特徴 (b) 長寿命の電荷分離状態により、ソーラー水素製造が実現される。

ガスメーターを用いた建物の健康診断(ヘルスマonitoring)

准教授 佐藤 大樹

近年、高い確率で南海トラフ地震の発生が予測されており、大都市圏の建物に大きな損傷が発生することが想定される。大地震が発生した場合、多くの人命を犠牲にするだけでなく、都市全体としての機能が麻痺する。大震災時において都市のレジリエンスを高めるためには、“地震直後に建物の損傷を迅速に評価できるシステム(仕組み)を多くの建物に導入・普及させるか”が重要となる。損傷を評価する方法として被災建築物応急危険度判定がある。これは専門知識を有する応急危険度判定士により人力で行われるものであり、膨大な時間と労力を要する。一方、建物内に専用の機械(加速度計)を設置し、建物の振動を常時計測することにより、地震前後での建物の特性(例えば、固有振動数や減衰定数、固有モードなど)を比較することで建物の被害を迅速に評価できる、“建物の健康診断(構造ヘルスマonitoring)”という手法がある。しかし、高価な専用の機械を建物に設置するための初期費用やそれを維持するための費用が高いこと、さらに建物の使用期間内に発生しない可能性が高いことから、一部の高層建物で取り入れられているものの普及率は低いという課題がある。

そこで、本研究室では上記の問題を解決するために、多くの建物に既に設置されているガスメーターを用いて

建物の損傷評価を行う手法の開発中である(下図)。ガスメーターは揺れを感知してガスを遮断するための装置であり、都市部における普及率は高く、一般的なRCマンションでは各層に高密度に設置され、かつガス会社によって点検・メンテナンスされている。近年では、無線機能付きのマイコンメーターへと取り替えられており遠隔作業も可能となってきた。さらに、近い将来には、MEMS加速度計を用いた、より高度で高精度な振動検知が行える方式へと変換され、かつインターネット通信によりIoT化が進められようとしている。このようにガスメーターを用いることで従来の構造ヘルスマonitoringで課題であった、初期費用や維持管理費用といった問題が解決できる。しかし、ガスメーターはガスを遮断することに特化して設計・製作されたものであり、これまでの構造ヘルスマonitoringで用いられているような専用の高価な機材と同じような感度で加速度を計測できない。また、記憶容量も小さく、かつ個々のガスメーター間で同期(時間の一致)が取れないといった特長から、そのまま構造ヘルスマonitoringに適用できない。本研究室では、これらの問題の解決方法を見だし、マンションの住人または管理者が迅速に建物の被災度を評価できる手法へと発展させることで、本手法の社会実装を目指している。

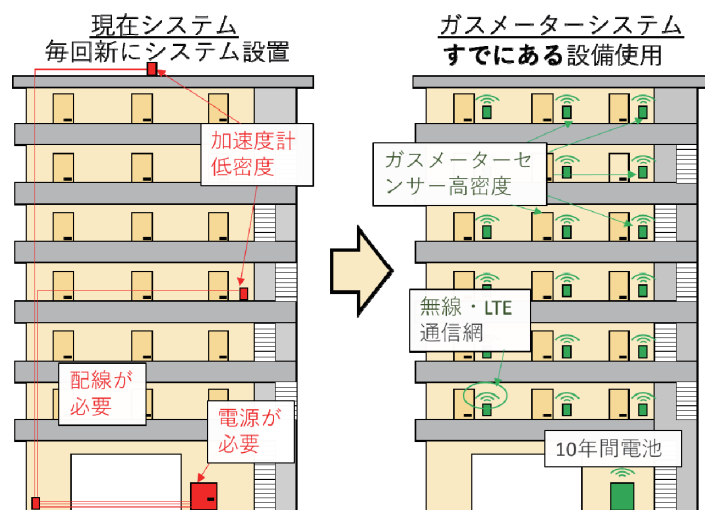


図 ガスメーターを用いたモニタリングの概要

研究奨励部門：

高信頼性材料の実現を目指す放射光X線CT3次元マルチスケール解析

物質・材料研究機構 主任研究員 大熊 学

最先端のX線CT(X-ray computed tomography)技術を駆使してセラミックス内部の欠陥形状、寸法、分布を3次元可視化し、粉体成形と焼結プロセスにおける欠陥形成機構の解明を試みてきた。X線CTは、材料内部の非破壊3次元観察を可能にする上で強力なツールである。

本研究では、SPring-8の放射光X線CT技術が、粉体成形で生じる内部欠陥を制御し、セラミックス部材の信頼性を高めるプロセス技術の開発に役立つことを示した。つぎに、放射光X線CTを用いた電子デバイスの3次元構造解析が性能や耐久性の向上、高信頼性設計に役立つ事例として、積層セラミックスコンデンサー(MLCC)の電極形成プロセスを観察し、焼結温度上昇に伴う電極不連続部面積の増加は構造の粗大化と関連することを見出した。最後に、ガラスセラミックスを例に取り上げて、強度以外の損傷許容性、耐摩耗性、耐衝撃性などを兼ね備えた靱性強化機構の解明にもX線CT

が有用であることを示した。今後も、放射光X線CTが、様々な高信頼性セラミックスの製造プロセス開発やデバイスの信頼性評価に活用されると期待される。

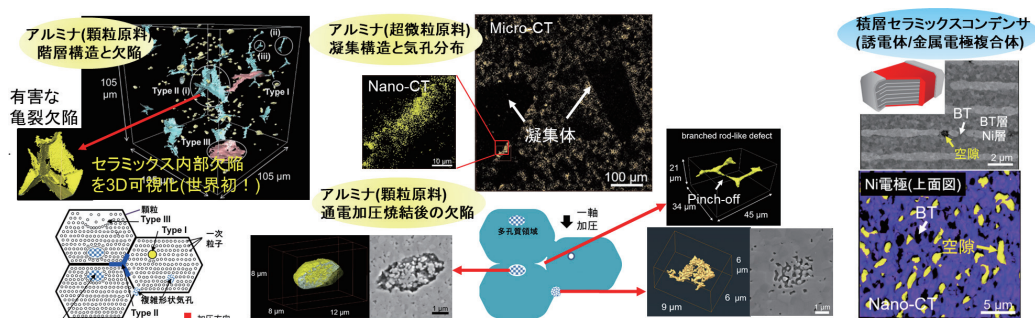


図 高信頼性セラミック部材実現に向けた放射光X線CTの活用例

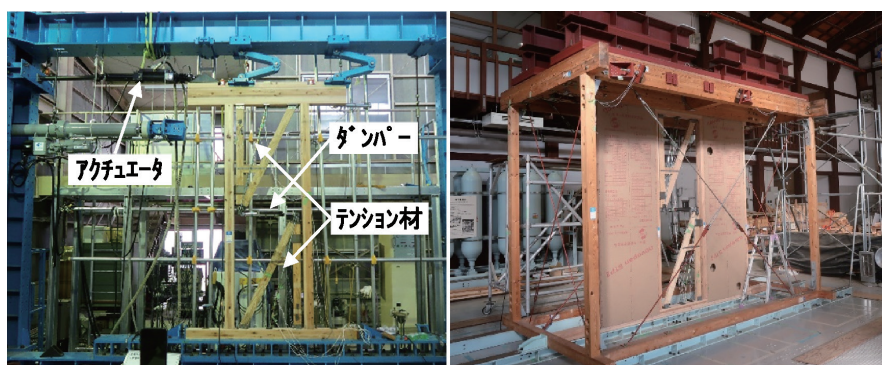
研究奨励部門：

耐震性・施工性・断熱性に優れた木質制振壁の開発

名城大学 理工学部 建築学科 准教授 松田 和浩

戸建木造住宅の耐震性を効率的に向上させるために、制振技術を適用するための開発研究が盛んに行われており、大学や民間企業により多くの木質制振壁が商品化されている。制振壁の性能(耐震性、施工性、平面配置の自由度など)とコストの両方で優れた商品を作ることは難しく、商品開発は複雑化している。

本研究では、①エネルギー吸収能力に特化した制振壁、②施工性に特化した制振壁、③低コスト化に特化した制振壁という、3種類の特徴的な木質制振壁の開発をした。民間企業との共同研究でもあり、それぞれで特許が出願され、実用化に向けた検討も行われている。例として上記①の特徴について述べると、木質架構とダンパー(エネルギー吸収デバイス)を接続する支持材が、テンション材の効果により極めて高い剛性を有している。それにより、変形クライテリア時(層間変形角 $\leq 1/75$ rad.時)において、架構の変形に対するダンパー変形の割合(実効変形比)を8割以上とすることに成功している。提案した制振壁は、制振壁単体の強制変形実験(図左)や、制振壁を組み込んだ木質架構の振動台実験(図右)を通して、その動的挙動を確認しており、繰り返し地震に対する有効性を確認している。



提案した制振壁の強制変形実験(左)と、それを組み込んだ木質架構の振動台実験(右)

トピックス、受賞、国際会議・セミナー等、人事異動

トピックス

「2024 年度フロンティア材料研究所学術賞受賞記念講演会 および 先端無機材料共同研究拠点成果報告会」

2024 年 7 月 17 日、「フロンティア材料研究所学術賞」受賞者 2 名の受賞式及び記念講演会を開催しました。続いて行われた「先端無機材料共同研究拠点成果報告会」では 4 名の研究者により共同利用研究における成果が発表されました。



先端無機材料共同研究拠点成果報告会

「コンクリート充填角形鋼管柱の小振幅下での繰返し載荷実験」	石田 孝徳（横浜国立大学 准教授）
「大地震を経験した建築構造用鋼材の高温時力学特性」	焦 瑜（東京都市大学 准教授）
「局所 C-V マッピング法と圧電応答顕微鏡の統合計測による強誘電体薄膜のナノスケールドメインダイナミクス解析手法の確立に向けて」	平永 良臣（東北大学 准教授）
「強誘電体の電気分極形成について ―薄膜を用いた電子物性からの理解―」	狩野 旬（岡山大学 准教授）

受賞

受賞者	受賞	受賞内容	受賞日
細田 秀樹 教授	日本金属学会 「谷川・ハリス賞」	構造材料分野又は高温プロセスに関連する金属及びその関連分野の学術又は工業技術の発展に貢献した。	2024 年 3 月 13 日
黒澤 未来 助教	日本建築学会構造委員会 第 70 回構造工学シンポジウム「若手優秀発表賞」	規模の異なる実験による金属パネル外壁の変形追従性能の検討	2024 年 4 月 15 日
田原 正樹 准教授	令和 6 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 「若手科学者賞」	チタン系形状記憶合金のマルテンサイト変態に関する研究	2024 年 4 月 17 日

国際会議・セミナー等

開催日	開催名	開催場所	主催・共催
2024 年 5 月 21 日-23 日	粉体粉末冶金協会 2024 年度春季大会	すずかけ台キャンパス	主催：一般社団法人 粉体粉末冶金協会 共催：東京工業大学 フロンティア材料研究所
2024 年 6 月 1 日	第 155 回工学地震学・地震工学談話会	すずかけ台キャンパス	主催：東京工業大学 地震工学研究グループ 共催：東京工業大学 フロンティア材料研究所
2024 年 6 月 6 日-7 日	The 8th Joint Workshop on Building / Civil Engineering between Tongji and Tokyo Tech	同済大学（上海）	同済大学 東京工業大学
2024 年 7 月 27 日	第 13 回次世代天然ガス利用を考える若手勉強会	すずかけ台キャンパス	主催：次世代天然ガス利用を考える若手勉強会 石油学会ジュニアソサイアティ（JPIJS） 共催：触媒学会「天然ガス転換触媒研究会」 東京工業大学 フロンティア材料研究所
2024 年 8 月 8 日	東工大 物質・情報卓越教育院「第 5 回最先端研究セミナー」物質と情報で切り拓く持続可能な未来	オンライン開催	主催：東京工業大学 物質・情報卓越教育院 共催：フロンティア材料研究所 元素戦略 MDX 研究センター

人事異動（2024 年 4 月～）

異動日	氏名	異動内容	新所属	旧所属
2024 年 9 月 1 日	可児 龍之介	採用	融合機能応用領域 助教	

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.18

発行日 令和 6 年 9 月 20 日

編集・発行 東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所
共同利用・研究支援室

お問い合わせ 〒226-8501 横浜市緑区長津田町4259 R3-27
TEL.045-924-5968 FAX.045-924-5978
電子メール kenkyushien@msl.titech.ac.jp
ホームページ <https://www.msl.titech.ac.jp>