

目 次

第 17 号 2010 年 12 月

研究ノート

保護-脱保護法による配位高分子への官能基の導入.....	山田鉄兵...3
鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ にみる非フェルミ液体的電子輸送現象と 量子臨界点的振る舞い.....	笠原 成...10
ケミカルバイオロジーへの応用を目指した機能性 PI ポリアミドの化学	板東俊和, 杉山 弘...19
アルカリドープフルライド Cs_3C_{60} における圧力誘起超伝導と金属-絶縁体転移	Yoshihiko Ihara, Herni Alloul, Pawel Wzietek, Daniele Pontiroli, Marcello Mazzani, Maruo Riccò...30
金属ヘリカル磁性体 MnP における逆 <i>Dzyaloshinsky-Moriya</i> 効果の可能性	山崎照夫 ...39
センターセミナー報告	47
運営委員会より	
寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス	50
専任教員名簿.....	52
投稿案内	53
編集後記	54

Table of Contents

Research Reports

Protection–Complexation and Deprotection Method for Introducing Functional Groups onto Porous Coordination Polymers..... Teppei Yamada ...3

Non-Fermi Liquid Charge Transport Properties and Quantum Critical Point Behaviors as Seen in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Iron-Pnictide Superconductor Shigeru Kasahara...10

The Chemistry of the Functional PI Polyamides Directed for Applications in Chemical Biology..... Toshikazu Bando and Hiroshi Sugiyama ...19

Pressure induced metal-insulator transition and superconductivity in alkali-dope fulluride Cs_3C_{60} Yoshihiko Ihara, Herni Alloul, Pawel Wzietek, Daniele Pontiroli, Marcello Mazzani, Maruo Riccò ...30

Possibility of the inverse Dzyaloshinsky-Moriya interaction in metallic helimagnet MnP Teruo Yamazaki ...39

LTM Center Seminars.....47

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus50

Research staffs of the LTM center52

Call for Manuscript.....53

Editor's Note.....54

保護-脱保護法による配位高分子への官能基の導入

Protection–Complexation and Deprotection Method for Introducing Functional Groups onto Porous Coordination Polymers

山田鉄兵

京都大学大学院理学研究科

Teppey Yamada

Graduate School of Science, Kyoto University

Novel procedure for synthesizing porous coordination polymer having functional groups has been designed and demonstrated. Hydroxyl groups of 2,5-dihydroxyterephthalic acid were protected by acetyl groups and the ligand was reacted with zinc ion and 4,4'-bipyridine. The crystal structure of obtained compound was determined and hydroxyl groups of the ligand were succeeded to be exposed onto the framework. The protecting groups also prevented interpenetration and the coordination polymer attained a pore with relatively large aperture.

1. はじめに

我々のグループでは、規則性多孔体として近年注目を集めている配位高分子を用いた、新しいプロトン伝導体の構築を目指して研究を行っている。具体的には配位高分子の内空間に、プロトンドナーを導入する手法を開発し[1],[2]、配位高分子のプロトン伝導性の測定を行って高プロトン伝導体を見出している[2-5]。今回は我々がプロトンドナーである酸性基を導入するため新たに開発した、保護-脱保護法について報告する。

2. 配位高分子について

配位高分子は、金属イオンと有機配位子が交互に連結された無限構造を有する材料で、近年急速にその存在に注目が集まっている[6,7]。

配位高分子の特徴として、まず第一にその多様性が挙げられる。配位高分子は以下に示すように 5 種類もの自由度を有する極めて多様性の大きい物質群である。まず構成材料の(i)種々の金属イオンと(ii)多様な有機配位子を選択することで、多様な配位高分子を作成することが出来る。さらにその構成材料の(iii)金属イオンの配位様式や、(iv)超分子的な高次構造によっても構造や性質が異なる配位高分子が得られる。(iii)についての具体例としては、八面体六配位構造を取る金属イオンとシュウ酸 3 つからなる錯体が挙げられる。単核のトリシュウ酸錯体は、光学異性体である Δ 型と Λ 型をもつ (図 1a)。金属イオンの配位様式が Δ , Λ , Δ , $\Lambda \cdots$ と交互に並ぶとき、図 1b に示すような二次元の honey-comb 型のフレームワークを形成する。一方、全ての金属イオンが Δ 型 (もしくはすべて Λ 型) であるとき、図 1c に示すような三次元の立方晶構造をとる。このように組成が同じであっても、配位様式により異なる骨格構造及び細孔をもつ配位高分子がある。

(iv)の多様性は、超分子的な意味での自由度といえる。三次元のジャングルジム様の配位高分子は、ジャングルジム同士が互いに入れ子になった相互貫入構造をとりやすい(図2)。インターペネトレート構造をとるものにとらないもの、3つ以上が入れ子になったものもあり、さらには同じ相互貫入構造でも、二つのジャングルジムの配置により細孔のサイズが異なる。

最後に、(v)細孔内、層間もしくは鎖間に取り込まれたゲスト分子やカウンターイオンが異なる場合も別の配位高分子と考えることが出来る。実際、カウンターイオンのサイズにより、ジャングルジム

内部の空孔の形や大きさを制御し、ガス吸着特性をコントロールしたり、相互貫入構造を制御したりといったことが可能になると報告されている。このように配位高分子は、極めて多種の物質を含んだ物質群である。

多様な化合物群が配位子と金属を混ぜるだけで簡便に得られ、かつ規則的な構造を有することから、様々な物性に興味を持たれている。

3. 配位高分子の物性

配位高分子の中でも、特に三次元構造のネットワークをもつものは、ジャングルジムのように内部に空間を持ち、内部空間は2ナノメートル以下のマイクロ孔である場合が多く、規則性が非常に高いという特徴がある。この特徴から、気体分子の吸着特性、ガス分離特性といった物性に研究が集中している。中でも水素が次世代のエネルギー源として注目される中、低温・高圧の条件ではありながら10wt%の水素吸蔵特性を示す材料が見つかったこともあり、2000年頃から水素吸蔵特性の研究が盛んに行われてきた[8-11]。その後、窒素[9,12]、酸素[13]、CO₂[14,15]、キセノン[16,17]、CO、SO₂[15]、H₂S[18]、メタン、アルコール、アンモニア、ヘキサン、ベンゼン、アセチレン[19]、プロペン[15]、NO[15,20]、NO₂[15]など、多種多様なガスの吸着特性が報告されてきた。

ガス吸着特性における配位高分子の特徴は以下の3点と考える。

- ・細孔サイズが厳密に規定され、また細孔径が数 Å と極めて小さいため、メソ孔材料などと比べてガス分子との相互作用が大きい。
- ・ジャングルジム構造のため比表面積が極めて大きく、大きな吸蔵量が期待できる^[9]。
- ・配位子や金属イオンを選ぶことで、細孔表面の雰囲気を自在に制御できる。

これらの特徴は、特にガス分子の選択的吸着特性に大きく影響を与えられられる。

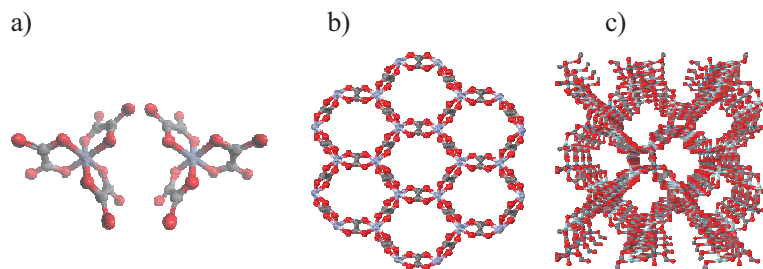


図1 a)シュウ酸錯体の光学異性体, b)honey-comb型シュウ酸金属配位高分子および c)立方晶型シュウ酸金属配位高分子の構造。

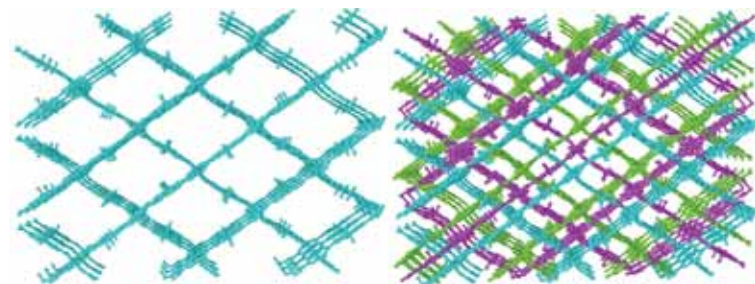


図2 ジャングルジム構造(左)と相互貫入構造(右)。色の違いは結合していないそれぞれのジャングルジムの構造を表す。

4. 配位高分子の骨格の修飾

3章に示したとおり、細孔表面の性質の制御は、ガス吸着特性に大きく影響を与えると考えられ、特に NO_x などを選択的に吸着する、プロトン性官能基を骨格表面に持つ配位高分子には興味を持たれる。しかしながら細孔表面に酸性基を導入するのは、意外に難しい。

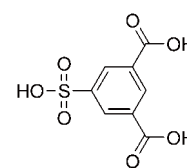


図 3 5-スルホイソフタル

例えば図 3 に示すようなスルホン酸基とカルボン酸基を有する配位子(以下 H₃sip)を用いて配位高分子を作成すると、スルホン酸とカルボン酸が共に金属に配位してしまうことが非常に多い。私が調べたところでは、The Cambridge Crystallographic Data Centre の結晶データベースには sip 配位子を用いた 68 個の結晶が登録されているが、うち 48 個は金属に配位していた。しかも残りの 20 個の全てがプロトンを持たず、プロトンが残ったままでスルホン酸基が配位していないものは皆無であった。

配位高分子ではカルボン酸基が金属に配位して骨格構造を形成するのが一般的であるが、スルホン酸などの酸性基も金属への配位能を有している。そのため、「ある特定の官能基のみ金属に配位させ、別の官能基は金属に配位させずに骨格に残す」ことが必要であるが、そのためには酸性基の塩基性などに注目して繊細な反応条件の制御が必要だった。

5. Post-Synthesis 法

上記のような状況の中で発展してきたのが Post-Synthesis 法(以下 PS 法)である。PS 法は通常 2 段階の反応であり、図 4 上に示すように、まず配位子と金属イオンとを錯形成させ、配位高分子を合成する。次に配位子内の特定の部位(しばしばタグ官能基と呼ばれる)に有機反応により種々の官能基を導入する。

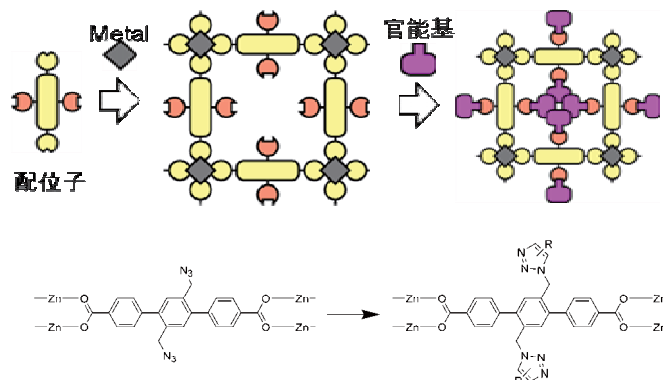


図4 PS法による官能基の修飾の模式図(上)と、PS法による官能基の修飾の例(下)

Cohen らは、2-アミノテレフタル酸を構成要素とする配位高分子に種々の基質を反応させ、様々な官能基の導入に先駆的に成功している[21-26]。佐田らは click chemistry と呼ばれる手法を用いて同様の手法を試みている(図 4 下)。“click chemistry”とは Sharpless らにより提唱された概念で、アジド(N₃)基とエチニル(C≡C)基との選択的な反応の利用を特に呼ぶことが多い。この手法により、配位高分子の側鎖にアミン、カルボン酸、ヒドロキシル基、エステル基および脂肪族アルキル基といった様々な官能基を導入することに成功している[27]。

しかしながら PS 法は、多孔性配位高分子の合成方法としては欠点を抱えている。筆者が佐田氏らと共同で、図 4 下で得られた配位高分子について、窒素吸着測定を行ったところ、この配位高分子は全く窒素吸着特性を示さなかった。図 4 に示すとおり、PS 法を用いた場合、配位高分子の細孔に新たな官能基を導入するため、細孔は反応により埋まってしまい、ガス吸蔵特性を示さなくなることが多い。また、反応途中で細孔が埋まってしまい、反応基質や副生成物が通ることが出来ずに、結晶の中まで反応が進まないこともある。

PS 法はもう一つ問題がある。PS 法においては、後で有機反応を行うための官能基を、配位高分子

の側鎖に事前に入れておかなければならない。しかしこの官能基は錯形成反応の時点で全く反応せず、かつ後反応の試薬との反応性がよいことが必要であり、側鎖としてはアルデヒド、 sp^2 アミン、エチニル基もしくはアジドに限られている。つまり後反応としては sp^2 アミンとカルボニルとのアミド化やカルバモイル化など脱水を伴うイミド化か、もしくは click 反応に限られていた。ちなみに前述した”click chemistry”とは、ある特定の部位に、選択的に反応し、副生物も少なく、反応効率が高い反応を指す言葉で、シートベルトが金具に入るように「カチッ」と反応するという反応として定義され、”click”とは、このカチッという擬音語に対応している。 ”click reaction”の例の第一は異論無くアジドとアセチレンの環化反応を指すが、第二にはアミンとアルデヒドの脱水反応を指す場合もあり、PS法で行われている反応は click 反応と一対一対応すると言えるかも知れない。

6. Protection-Complexation and Deprotection 法

5章で述べたPS法の問題点を改良するため、私は新しい配位高分子の合成スキームである保護-脱保護法(protection-complexation and deprotection method, PCD 法)を考案した。これは図5のスキームに示すとおり、(i)残したい官能基をまず最初に保護しておき、(ii)その保護された官能基を有する配位子を錯形成に用いて配位高分子を合成し、(iii)最後に細孔中で脱保護反応を起こすことで望みの官能基を細孔内に露出させるという、3ステップの反応からなる。この手法を使えば、反応性の高い官能基でも金属イオンと近づくことなく露出させることが出来るし、脱保護反応により細孔が広がるため反応が進行しやすいという特徴がある。

まず、最も単純な例として、図5の左上に示した2,5-ジヒドロキシテフタル酸($H_2dhybdc$)の2つのヒドロキシル基を、アセチル基で保護し、2,5-ジアセトキシテフタル酸($H_2dacobdc$)を合成し、それを用いて錯形成反応を行った。

アセチル化反応は、硫酸触媒下、 $H_2dhybdc$ と無水酢酸を $50^\circ C$ で反応させることで行った。 1H NMRおよび元素分析により、99%以上の反応の進行を確認した。得られた配位子 $H_2dacobdc$ と4,4'-ビピリジン(bpy)、および硝酸亜鉛6水和物を、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で $55^\circ C$ で静置することで、1週間で黄色結晶を得た。

得られた配位高分子の結晶構造を図6に、結晶学的パラメータを表1に示す。結晶構造ファイルはCCDC-727233に登録されている。図6に示すとおり、3次元の細孔を有する配位高分子

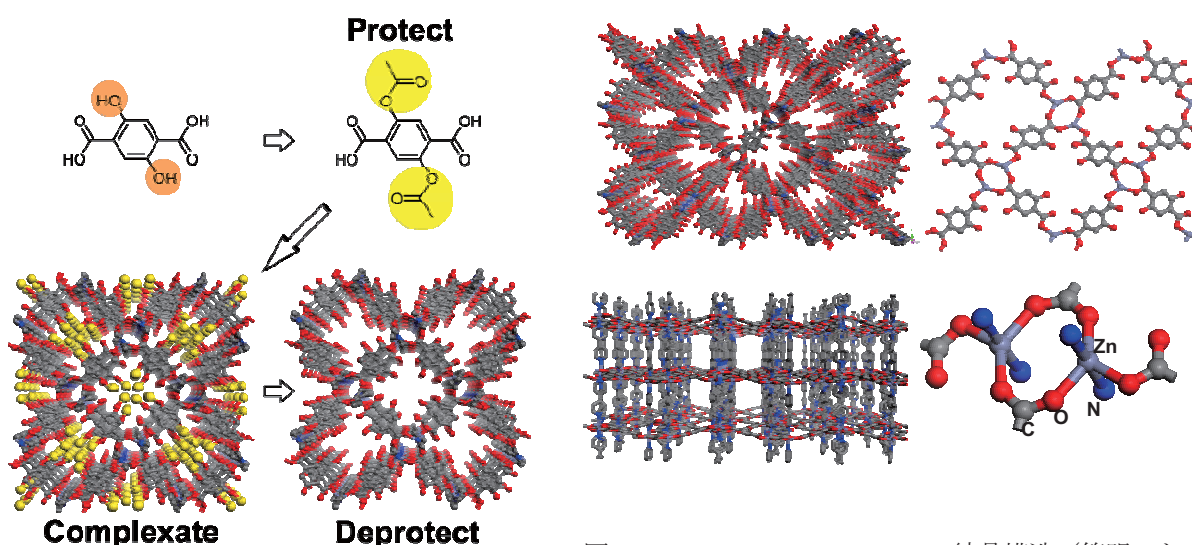


図5 PCD法の合成スキーム

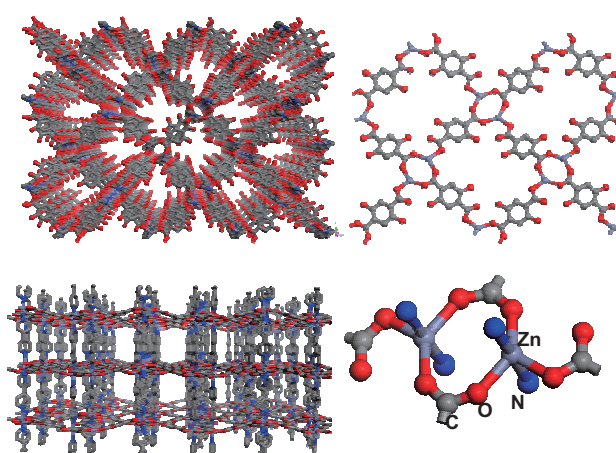


図6 $[Zn(dhybdc)(bpy)] \cdot 4DMF$ の結晶構造 (簡明のためDMF分子は除いてある)

[Zn(dhybdc)(bpy)]·4DMF が得られた。また、この配位高分子の細孔表面にはアセチル基が脱保護され、ヒドロキシル基が露出している。二次元のシート同士は bpy で架橋されている。

以上、保護された配位子 ($H_2dacobdc$) を用いて、錯形成反応を行った結果、錯形成反応と脱保護反応がワンポットで進行し、細孔表面に水酸基を露出させる ($dhybdc$) ことに成功した。そこで、錯形成反応と脱保護反応のどちらの反応が先に進行したのかを以下で確かめた。

図 7 は、NMR 用のサンプル管に重 DMF, bpy および $H_2dacobdc$ を入れ、 $55^\circ C$ で静置し、生じる配位子の割合の変化をプロットしたものである。図に示すように、脱保護反応は亜鉛イオン無しでは非常に遅く、一週間たってもアセチル基の片方が脱保護されたもの ($H_2acohydc$) が 40% 程度しかなく、両方が脱保護されたもの ($H_2dhybdc$) は 1% も存在しなかった。よって脱保護反応は、錯形成反応と同時か、もしくは錯形成反応の後に起こったことがわかった。一方、結晶中では 100% が脱保護されていたことから、脱保護反応は結晶中で加速された可能性があるとして唆された。結晶細孔中では細孔表面との相互作用により、特異的なガス吸着反応が起こったり、吸着されたゲスト分子が細孔から化学圧力 (Chemical Pressure) を感じて歪んだりすることがある。今回の脱保護反応においてもそのような影響により、脱保護反応の反応速度が大きく変化することが唆された。

表 1 [Zn(dhybdc)bpy] の結晶学的パラメータ

Empirical Formula	$ZnC_{30}H_{40}O_{10}N_6$
Crystal system	<i>tetragonal</i>
Space group	<i>P-42₁c</i> (#114)
<i>a</i> , Å	17.476(2)
<i>b</i> , Å	17.476(2)
<i>c</i> , Å	22.687(2)
<i>V</i> , Å ³	6928.8(13)
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ]	0.0546
<i>wR</i> ₂ [all reflections]	0.1538
Goodness of fit	1.030

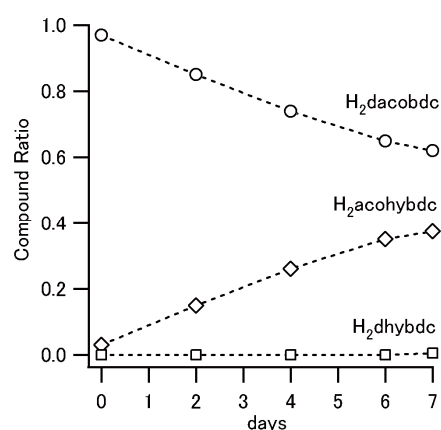


図 7 1H NMR による配位子の割合の変化

7. 終わりに

以上、PCD 法の初めての例である [Zn(dhybdc)(bpy)]·4DMF について合成を中心に記した。酸性の官能基など、金属への配位能がある官能基の導入にはこの PCD 法が適していると考えている。また、もう一つの PCD 法のメリットとして、保護基の立体障害により、錯形成の方向性や細孔のサイズを制御できることが挙げられる。実際、[Zn(dhybdc)(bpy)] の骨格の細孔径は、配位高分子としては比較的大きく、このような配位高分子は、ジャングルジム状の骨格同士が入れ子になった相互貫入構造 (図 2) を取りやすい。この配位高分子が相互貫入しなかったのは、保護基の立体障害によるものと考えられる。さらに大きな保護基を使うことで、大きな細孔を持つ配位高分子の合成が可能になるかもしれない。これは 2 章で示した (iv) の自由度を制御する方法として数少ない報告例である。

2 章で示したとおり、配位高分子は膨大な組み合わせの数の新規物質がありえ、10 年ほど新物質探索の「ブーム」が続いてきたが、それも最近終焉を迎えつつある。今後は実際に実用化に向けた実証研究や (ライブラリの中からの) 物質探索が進むと思われる。一方、分子 1 ~ 数個分の大きさの規則細孔というものは他にはなく、この小さな細孔を利用したサイエンスも今後盛んになるであろう。

最後に、この研究は本学理学研究科化学専攻 北川宏教授との共同研究であり、ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6312-6313 (2009).
- [2] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9906-9907 (2009).
- [3] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3144-3145 (2009).
- [4] S. Morikawa, T. Yamada, H. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **38**, 654-655 (2009).
- [5] T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **in press** (2010).
- [6] O. M. Yaghi, M. O'keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705-714 (2003).
- [7] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334-2375 (2004).
- [8] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **300**, 1127-1129 (2003).
- [9] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1294-1314 (2009).
- [10] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670-4679 (2005).
- [11] A. Dinca, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6766-6779 (2008).
- [12] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040-2042 (2005).
- [13] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science*, **298**, 2358-2361 (2002).
- [14] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998-17999 (2005).
- [15] W. Mori, T. Sato, T. Ohmura, C. Nozaki Kato, T. Takei, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2555-2573 (2005).
- [16] T. Ueda, K. Kurokawa, T. Eguchi, C. Kachi-Terajima, S. Takamizawa, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 1524-1534 (2007).
- [17] B. D. Chandler, G. D. Enright, K. A. Udachin, S. Pawsey, J. A. Ripmeester, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *Nat Mater*, **7**, 229-235 (2008).
- [18] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. R. Férey, G. D. Weireld, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8775-8777 (2009).
- [19] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238-241 (2005).
- [20] B. Xiao, P. S. Wheatley, X. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1203-1209 (2007).
- [21] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12368-12369 (2007).
- [22] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1539 (2008).
- [23] Y.-F. Song, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4635-4637 (2008).
- [24] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimiyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2680-2682 (2008).
- [25] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12626-12627 (2008).
- [26] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1578-1579 (2008).
- [27] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14354-14355 (2008).

著者略歴

山田 鉄兵 (Teppei Yamada)

京都大学大学院理学研究科 助教

1977年 茨城県生まれ

2003年 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了

2003年 三菱化学株式会社

2005年 九州大学大学院理学研究院化学部門特任助手

2006年 九州大学大学院理学研究院化学部門助手

2007年 九州大学大学院理学研究院化学部門助教

2010年 九州大学大学院理学研究院化学部門博士 (理学)

2010年 京都大学大学院理学研究科化学専攻助教 (現職)



鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ にみる非フェルミ液体的電子輸送現象と量子臨界点的振る舞い

Non-Fermi Liquid Charge Transport Properties and Quantum Critical Point Behaviors as Seen in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Iron-Pnictide Superconductor

笠原 成

京都大学低温物質科学研究センター

Shigeru Kasahara

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Non-Fermi liquid like charge transport properties and quantum critical behaviors observed in high-quality single crystals of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ are reviewed. Near the SDW end point, charge transport coefficients, including resistivity, Hall coefficient and magnetoresistance, exhibit striking deviations from the conventional Fermi liquid properties. De Haas-van Alphen effect measurements in a wide range of superconducting dome reveal that the volume of the Fermi surfaces shrink and the effective masses are enhanced as x approaches the critical concentration with highest T_c . It is also shown that antiferromagnetic fluctuations deduced from ^{31}P -NMR measurements are notably enhanced near this optimal composition, where magnetically ordered temperature θ deduced from relaxation rate is found to vanish. It is likely that these trends originate from the many-body interaction which gives rise to high-temperature superconductivity in iron-pnictides.

1. はじめに

銅酸化物や重い電子系化合物など、強相関電子系に位置づけられる物質では、従来のフェルミ液体論から大きく逸脱した輸送現象がしばしば見出されている。特に、このような非フェルミ液体的な輸送現象は、反強磁性や強磁性秩序が消失するいわゆる“量子臨界点”の近傍で多く観測され、強い磁気揺らぎによって準粒子の有効質量や散乱断面積が大きな変調を受けることが議論されている。さらに興味深いことに、このような非フェルミ液体的輸送現象を示す系には超伝導状態を示す物質が多く発見されており、電子系の強い相互作用を反映して、超伝導秩序関数が従来の BCS 超伝導とは異なる非従来型超伝導が出現することが多く見出されている。強相関電子系における非フェルミ液体的な挙動は、量子臨界点や非従来型の超伝導の発現機構と深く関った重要な問題となっている。

本稿で紹介する鉄砒素系化合物における超伝導は、2008年の鉄オキシニクタイトド $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ における超伝導発見を端とする新しい系である [1]。その後、次々に類縁構造物質での超伝導が発見され、超伝導転移温度(T_c)は発見から僅か数ヶ

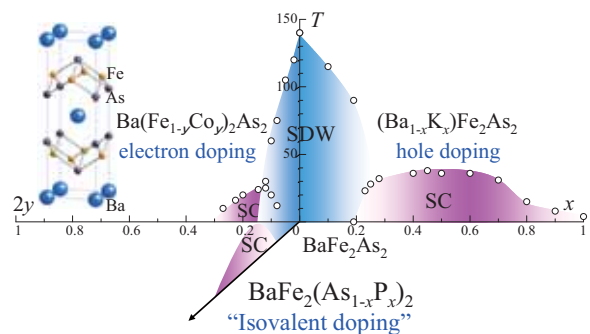


図 1. BaFe_2As_2 系の元素置換相図.

月で 55 K にまで至っている。これは銅酸化物を除いた超伝導体の中で最も高い値であり、鉄ニクタイトが新しい高温超伝導物質体系であることは明らかである。鉄系超伝導体における高い T_c での電子対形成について発現機構を理解し、又、その先に、より高温での超伝導の可能性を探る上でも、物理的に起きている事象を明らかにすることが不可欠となる。特にこの系では、一部の例外を除き、母物質が共通して正方晶から斜方晶への構造相転移と反強磁性的スピン密度波(SDW)への相転移を示し、これに隣接して超伝導が出現する。理論的には、この系に共通して存在するホールと電子からなる非連結フェルミ面間でのネスティングに由来した反強磁性揺らぎを介して、各フェルミ面間で超伝導秩序関数の符号が異なった s_{\pm} 状態と呼ばれる新しい超伝導対状態が発見後まもなく提案されている[2,3]。このような揺らぎと超伝導の相関を調べる上でも、常伝導状態の輸送現象が従来のフェルミ液体的なものか、それともこれらから大きく外れた非フェルミ液体的挙動を示すのかは重要な問題となっている。

様々な類縁構造を舞台に起こる鉄系超伝導の物理を理解する為には、その中から明快なモデル物質となるものを見出し、且つ、物理の本質を侵すことのない純良な単結晶を舞台とした議論が不可避となる。この観点から $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) を母物質とした“122”系鉄ニクタイトは単結晶試料を得やすく、鉄系超伝導を理解する為の重要な系として活発に研究がなされている。図 1 は BaFe_2As_2 を母物質とした代表的元素置換効果の概略図である。Ba サイトを K で置換することによりホールが、Fe サイトを Co 等へ置換することにより電子がキャリアとしてドーピングされ、これに伴って構造相転移と SDW 転移が抑制され超伝導が出現する[4,5]。この他、この系では母物質への圧力印加によっても超伝導が誘起されることが知られており[6]、更に、元素置換においても As サイトを等原子価の P で置き換えることで化学的圧力が系に導入され超伝導が出現する[7]。又、Fe 面内を Ru で置換した場合にも超伝導が出現することが知られている[8]。筆者らはこのうち $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ に着目し、純良単結晶の作製と常伝導状態での輸送現象、超伝導ギャップ構造に関する実験を行ってきた[9-18]。等原子価の元素置換で SDW 相から超伝導相まで基底状態を変化可能なこの系は、他のキャリアドーピング誘起のものとは異なり、 x の値によらず補償金属条件が成り立ち、鉄系超伝導体の輸送現象などを議論する上で重要なモデル物質となる。その最適置換試料での超伝導転移は鉄系超伝導体の中でも極めて急峻であり、更に、超伝導を誘起する為には元素置換が必要な鉄砒素系の超伝導体の中にあって、広い置換範囲で磁気量子振動(dHvA 振動)が観測されるほどの純良さを示す。従って、この系は鉄系超伝導の物理を理解する上で極めて好適な系であると言える。本稿では等原子価元素置換系である $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ をモデル物質として、非フェルミ液体的輸送現象と量子臨界的な振る舞いを紹介したい。

2. $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 単結晶の相図

この系での異常な輸送現象について述べる前に、まずは相図について触れておきたい。図 2(a) 及び(b)は $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の各組成試料における面

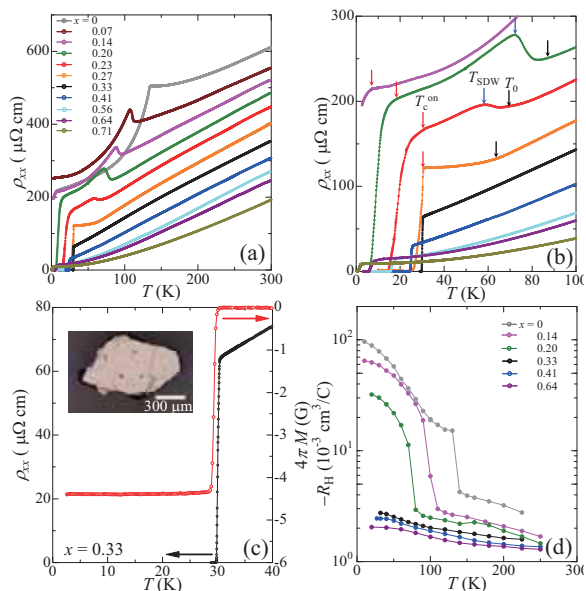


図 2: (a)-(b) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 単結晶の $\rho_{xx}(T)$ 曲線. (b) $x=0.33$ での T_c 近傍の $\rho_{xx}(T)$ 及び $M(T)$ 曲線. (d) 各置換量の試料における $R_H(T)$ [9].

内電気抵抗率の温度依存性 $\rho_{xx}(T)$ である。 $x = 0$ の BaFe_2As_2 では、 $T_0 = T_{\text{SDW}} = 137 \text{ K}$ において構造及び SDW の同時転移に伴う異常が見られる。 As サイトの P 元素への置換により、この構造/磁気相転移は低温側へと抑制され、それぞれ T_0 における $\rho_{xx}(T)$ の増大と、 T_{SDW} におけるピーク構造という形で現れる。 同様の振る舞いは電子ドープ型の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ においても報告されているが、構造/磁気相転移より低温でも $\rho_{xx}(T)$ が減少していく様子は多少異なる[19-21]。 $x \sim 0.2$ 程度において超伝導によるゼロ抵抗が観測され、 $x > 0.3$ で構造/磁気相転移が見られず $T_c \leq T_c^{\text{max}} \approx 31 \text{ K}$ の超伝導転移を示す。 図 2(c)は超伝導転移近傍における $\rho_{xx}(T)$ と、dc 磁化の温度依存性 $M(T)$ である。 超伝導転移は極めて急峻であり、数多くの鉄系超伝導体の中でも最良のものである。 より高濃度の P 置換によって T_c は徐々に低下し、 $x \sim 0.71$ 程度において超伝導相が消失する。 図 2(d)はホール係数の温度依存性 $R_H(T)$ である。 どの組成の試料についても $R_H(T)$ は負の値であり、キャリアを支配しているのは電子である。 P 置換量が少ない試料では、 T_{SDW} において $R_H(T)$ に大きな増大がみられ、これはフェルミ面において SDW ギャップが形成されていることを反映していると考えられる。 ただし、 $R_H(T)$ は非磁性状態においても強い温度依存性を示していることに注目しておきたい。

図 3 は $\rho_{xx}(T)$ により決定した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の T - x 相図である。 $0.14 \leq x \leq 0.71$ の広い置換範囲において超伝導相が存在し、 $0.14 \leq x \leq 0.3$ では SDW と超伝導、両者の相転移がみられる。 $x \sim 0.3$ の近傍において構造/磁気相転移は消失する。

3. 非フェルミ液体的輸送現象

ここで注目をしたいのが構造/磁気相転移の抑制された非磁性常伝導状態における $\rho_{xx}(T)$ の変化である。 T_c が最大値を示す最適置換近傍、即ち、構造/磁気相転移消失の直近では、 $\rho_{xx}(T)$ が温度の一乗に比例する異常な振る舞い($\rho_{xx} \sim T$)が観測される[図 4(a)]。 電気抵抗率の温度変化を

$$\rho_{xx}(T) = \rho_0 + AT^\alpha \quad (1)$$

と表すと $\alpha=1$ であり、これはランダウのフェルミ液体論において電子-電子散乱によって導かれる $\alpha=1$ から大きく逸脱している。

x が大きくなり、 T_c が低くなると、 α の値は 2 へと次第に近づき、フェルミ液体的な振る舞いへと移行する。 図 3 の T - x 相図上に、ベキ α の変化をイメージプロットとして表した。 $x = 0.33$ の最適置換近傍を中心に $\alpha = 1.0 \rightarrow 2.0$ への変化が低温から V 字状に広がっている。 尚、最適置換近傍の試料において $T > 150 \text{ K}$ の高温域で $\rho_{xx} \sim T$ から僅かにずれ始める上凸の振る舞いが現れるが、これはキャリアの散乱極限(Ioffery-Regel 極限)に近づいているためとみることができる。 一般に金属は高温で電気抵抗が散乱によって飽和し、このとき $k_F l_{\text{mf}} \sim 1$ に当たる (k_F はフェルミ波数、 l_{mf} はキャリアの平均自由行程)。

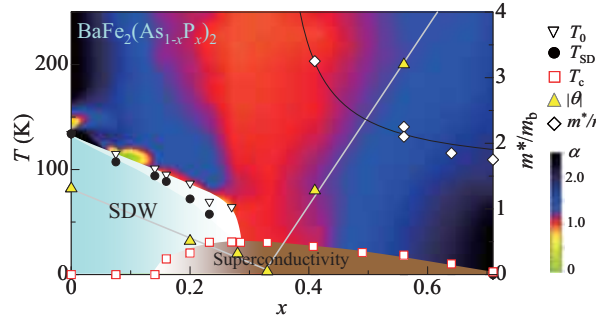


図3: $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の T - x 相図。

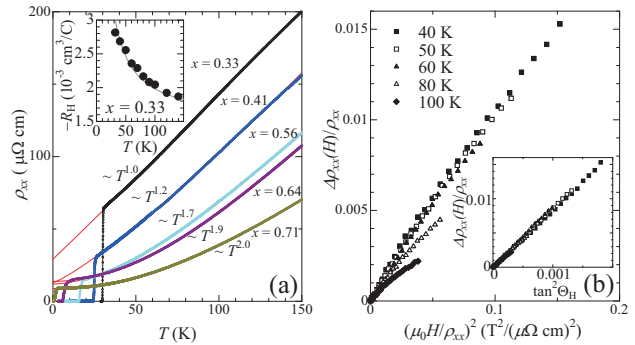


図 4. (a) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 単結晶の非磁性領域($x > 0.3$) における $\rho_{xx}(T)$ 曲線。挿入図は最適置換試料での $R_H(T)$ 。 (b) 最適置換試料での $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}$ [9]。

第0近似として単純な二次元のフェルミ面を考慮すると、この系の5つのフェルミ面による伝導度は $\sigma = 5 \times (e^2/h)k_F l_{\text{mfp}}$ と見積もられ、 $\rho \sim 350 \mu\Omega\text{cm}$ で $k_F l_{\text{mfp}} \sim 1$ となると考えられる[22].

上述のように $\rho_{xx}(T)$ は最適置換近傍で従来のフェルミ液体的輸送現象から逸脱した振る舞いを示す。では、それ以外の輸送係数はどうであろうか。第二の輸送現象の異常として、 $\rho_{xx} \sim T$ が観測される組成域では、非磁性常伝導状態でもホール係数 R_H が低温に向けて、 $|R_H(T)| = C_1/T + C_2$ で近似されるような増大を示すことが挙げられる[図4(a)挿入図]。この温度依存性は x が大きくなるに従い小さくなっていく。このような $\rho_{xx}(T)$ $R_H(T)$ の振る舞いは他の鉄系超伝導体でも報告されているが[19-21,23]、鉄系超伝導体は複数の電子および正孔によるフェルミ面を持つマルチバンド物質であり、このようなマルチバンド系ではホール係数が温度に依存しても良いとの議論がされている。では、上記のような温度に比例した抵抗率の変化やホール係数の増大は、本当に従来の多バンドによる効果か、それとも鉄系超伝導体の特徴を反映した非従来型の輸送現象なのであろうか。

まず簡単なモデルとして電子、及びホールからなる2バンドの系を考える。等原子価置換系である $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の場合、キャリアドーブにより超伝導が誘起されるものとは異なり、どの組成においても系は補償金属条件を保つという強い制約が存在する。この場合、ホール係数は電子(正孔)の電気伝導度 $\sigma_e(\sigma_h)$ を用いて $R_H = 1/ne \times (\sigma_h - \sigma_e) / (\sigma_h + \sigma_e)$ というシンプルな形で記述できる。この式はいかなる状況でも $|R_H| \leq 1/ne$ であることを制約しており、ホール係数の絶対値に関して上限を与えることになる。しかし実験で観測される絶対値はバンド計算から見積られるキャリア濃度で期待されるものよりも数倍大きく、通常多バンドの効果では説明が困難である[7]。又、詳細な議論はしないが、仮にこの系の異常な輸送現象を多バンドの効果で説明しようとするならば、幾つかの異なるバンドがそれぞれ異なる温度依存性を示し、更にそれがキャリアドーブで誘起される鉄系超伝導や、等原子価置換や圧力誘起の系、それ以上に様々な異なる類縁構造物質で成り立たつという不自然な仮定をしなければならなくなってしまう。

更に、鉄系超伝導体の異常な常伝導状態を特徴付ける第三の輸送現象として磁気抵抗率 $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx} = [\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(H=0)]/\rho_{xx}(H=0)$ が挙げられる。従来のフェルミ液体では、 $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}$ はキャリアの軌道の彎曲効果によって生じ、サイクロトロン周波数 ω_c と散乱時間 τ を用いて $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx} = F(\omega_c \tau)$ となるコーラー則が成立する。 $\omega_c \propto H$, $\tau \propto \rho_{xx}^{-1}$ であるから、フェルミ液体状態ではコーラー則によって $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx} = F(\mu_0 H / \rho_{xx}(H=0))$ のように磁気抵抗がスケールされなくていけない。これを用いて $x=0.33$ の最適置換試料における磁気抵抗をプロットしたものが図4(b)である。各温度での $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}$ はスケールされていない。明らかにコーラー則は破れている。実は、このような非フェルミ液体的輸送現象を示す強相関電子系においては、磁気抵抗はホール角 $\Theta_H [\equiv \tan^{-1}(\rho_{xy}/\rho_{xx})]$ を用いてスケールされ、 $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx} \propto \tan^2 \Theta_H$ の形の修正コーラー則が成り立つことが知られている[24, 25]。そこで図4(b)挿入図にホール角に対するプロットを示した。コーラー則に対してはスケールされない $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}$ が同一線上に乗り、この系において修正コーラー則が成り立つことが示される。

ここまで示したように鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ は、 $\rho_{xx}(T)$, $R_H(T)$, 及び $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}$ の全ての輸送現象において、従来のフェルミ液体的振る舞いから逸脱した挙動を示すことが明らかになった。このような非フェルミ液体的輸送現象は、銅酸化物超伝導体や準二次元重い電子系化合物などいわゆる反強磁性近傍にある強相関電子系において共通に観測されている特徴である[26,27]。これが鉄系超伝導体の最適置換近傍においても観測されたことは極めて興味深い。又、類似の系として、圧力下にある CaFe_2As_2 や化学的圧力の導入された系である $\text{CaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ では、collapsed tetragonal (cT)相という結晶対称性は同じでありながら格子が c 軸方向に潰れた構造に低温で相転移を示すが、このcT相では超伝

導が起こらず、上記の全ての輸送現象測定で通常のフェルミ液体的状態が実現していることが最近の研究によって明らかになっている[28]. このことから鉄系超伝導と非フェルミ液体的輸送現象をもたらすような非従来型の散乱機構の間には、強い相関が存在していることが明らかである. 重い電子系や銅酸化物高温超伝導体では、このような非フェルミ液体的輸送現象の起源として、準粒子が特定の波数の反強磁性揺らぎによって強く散乱されることにより、バックフローという緩和時間近似における電流項への補正が生じ、これによって多くが説明可能であるとの議論がなされている[24,27]. これらの系と同じく反強磁性近傍に位置する鉄系超伝導体において、このような効果がどのように取り入れられてくるか、今後の研究が待たれるところであろう.

4. dHvA 振動と量子臨界点的振る舞い

価数操作によるキャリアドープを伴わずに基底状態が変化可能な $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ では、結晶構造の変化と、これに伴うフェルミ面のトポロジーの変化が重要な役割を果たしていると考えられる. 図 5(a)-(b)はエンド物質である BaFe_2As_2 及び BaFe_2P_2 について、LDA バンド計算により得られたフェルミ面の図である. 両エンドはどちらも 2 枚の電子面を持つが、 BaFe_2As_2 は二次元的な 3 枚のホール面を持ち、一方 BaFe_2P_2 はホール面が 2 枚のうち 1 枚が強い三次元性を持つ点が異なる. スピン揺らぎ機構の立場にたって単純な解釈をするならば、P 置換に伴い図 5(c)-(e)のようにホール面に三次元性が現れ、ネスティング条件が悪化することで SDW 相転移が抑制され超伝導が誘起されると考えることができる.

さて、バンド計算から予測される電子状態に対し、実際の系がどのようになっているかを実験的に明らかにし、その差異を調べることで電子の多体効果に関する重要な情報を得ることが出来る. このようなフェルミ面の情報を得る手段の一つに量子振動の観測がある. 筆者らは $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ についてマイクロカンチレバーを用いた高磁場磁気トルク測定を行い、 $x = 0.41 - 1$ という実に広い置換範囲 ($T_c \leq 0.8T_c^{\text{Max}}$) において、ドハース・ファン・アルフェン(dHvA)振動を観測することに成功した[10].

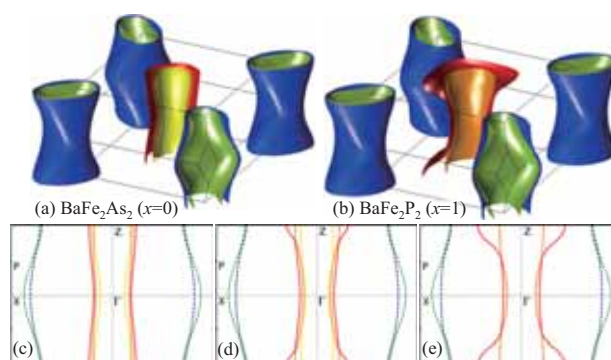


図 5. (a) BaFe_2As_2 , (b) BaFe_2P_2 のフェルミ面と (c) $x=0$, (d) $x=0.3$, (e) $x=1.0$ の(110)方向の断面図[9, 10].

図 6(a)はフーリエ変換された磁気トルクの振動スペクトルである. dHvA 周波数 F は、オンサーガーの関係式 $F = (\hbar/2\pi e)A_k$ によってフェルミ面の極値断面積 A_k を与える. 又、dHvA 振動の振幅からは、リフシツ-コセビッチの式により準粒子の有効質量が算出される[29]. 実験では 2 つの dHvA 周波数が観測された. その磁場方向依存性は、疑二次元フェルミ面に対して期待される $F \sim 1/\cos\theta$ (θ は c 軸から磁場印加角度)に乗り、バンド計算から予測される 2 つの電子面を観測しているとアサインされる. しかしながら、バンド計算では電子面の極値断面積が、 x にほぼ依存しないと予測されるのに対し、実験結果は大きく異なり、 x が小さくなると共に極値断面積が連続的に減少している. 同時に、実験から求められる準粒子の有効質量にもバンド計算との大きな差異が見られる. 各 x の試料について有効質量を見積もると、バンド計算から見積もられる質量 m_0 と観測された有効質量 m^* の比は $x = 1$ において $m^*/m_0 \sim 2$ であったものが、 x の減少とともに連続的に大きくなり、 $x = 0.41$ では $m^*/m_0 \sim 4$ となる(図 3). このようなフェルミ面の縮小と有効質量の増大は、単純な LDA 計算と大きく異なっており、高い T_c を

もつような鉄系超伝導体では、電子系に対する多体効果が重要であることを示唆している。尚、dHvA振動から導かれる電子状態と同じ描像が、最適置換試料に対する角度分解光電子分光測定からも得られている[14]。このような有効質量の増大は、非フェルミ液体的輸送現象を示す準二次元重い電子系の反強磁性量子臨界点近傍においても観測されている[30]。

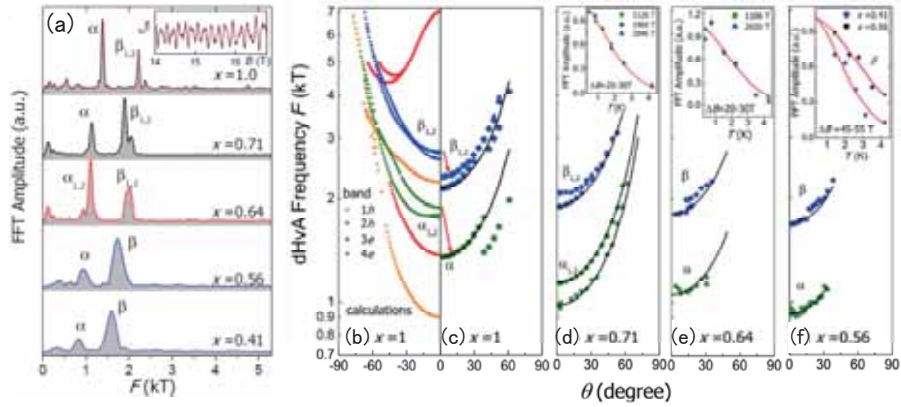


図 6. (a)磁気トルクのフーリエスペクトル. (b)BaFe₂P₂ のバンド計算から予測される dHvA 周波数, 及び (c)-(f)x = 1.0 - 0.41 で観測された dHvA 周波数の磁場方向依存性[8].

最後に、反強磁性揺らぎの大きさの変化について述べたい。これに関しては核磁気共鳴(NMR)測定により、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を通じて動的帯磁率の低エネルギー成分に関する情報を得ることができる。特に、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の場合、組成による状態密度の変化が殆どなく、 $1/T_1T$ から反強磁性揺らぎの大きさについての明快な議論が可能となる。実験結果は $1/T_1T$ が高温で組成によらずほぼ一定値を示し、最適置換近傍では低温に向かって大きな上昇を示す。これに対して x が大きくなり T_c が低くなると $1/T_1T$ の上昇が抑えられる結果が得られている(図 7)。この結果を $1/T_1T = a + b(T + \theta)^{-1}$ という式でフィットすることにより、磁気揺らぎの大きさを特徴付ける温度 (θ : ワイス温度) が求められ、興味深いことに、最適置換近傍で $\theta \approx 0$ となることが示される(図 3)。これは BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ に磁気量子臨界点($\theta \rightarrow 0$)が存在することにコンシステントな描像を与えている[11]。

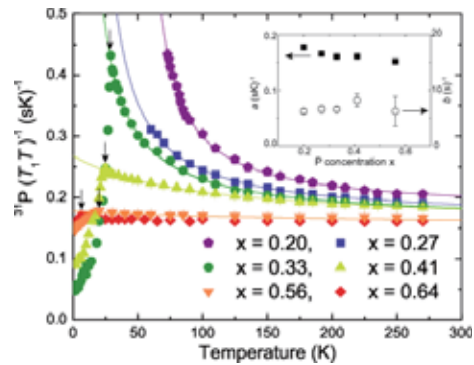


図 7. BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 各組成試料での ³¹P- $1/T_1T$ の温度変化[11].

以上に示したように鉄系超伝導体 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ は構造/磁気相転移消失の直前で、従来のフェルミ液体的輸送現象とは大きく異なる非フェルミ液体的な輸送現象を示す。同時に、このような領域では有効質量の増大とフェルミ面の縮小、反強磁性揺らぎの増大、ワイス温度の消失が観測され、そこで超伝導は最高の T_c を示す。これらは何れも電子系に対する同じ多体効果、即ち反強磁性揺らぎを起源にすると考えられ、構造/磁気相転移の消失点に量子臨界点があると考えられる描像にコンシステントである。この系の超伝導と反強磁性揺らぎの間には強い相関関係が存在し、電子対形成がスピン揺らぎによる機構と矛盾しない。但し、最近、鉄系超伝導の別の理論モデルとして、一方で、弱い shear フォノンが軌道揺らぎの臨界的な増大をもたらす、この軌道揺らぎが符号反転のない s_{++} 波超伝導を実現

しているのではないかと指摘もなされている[31-34]. このような軌道揺らぎによっても非フェルミ液体的輸送現象が現れるとの指摘がなされており, 鉄系超伝導体の電子対形成機構を理解するには, 今後, 超伝導相周辺での軌道ゆらぎの存在を実験的に明らかにし, それがどう超伝導と関連しているかを明確にすることが一つの重要な鍵となるだろう.

5. おわりに

本稿では, 鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ を例にして, 純良単結晶にみる非フェルミ液体的な輸送現象と量子臨界的な振る舞いに焦点を当てて紹介をした. このような振る舞いは銅酸化物超伝導体や, 準二次元重い電子系化合物でも観測されている現象であり, 鉄系超伝導体ではこれらの系との共通な異常が様々みられる. 一方, 本稿では紹介しなかったが, $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ではフェルミ面上に超伝導ギャップ構造が閉じたノード(節)構造を持ち, 鉄系超伝導体は物質によってノーダルとノードレスの 2 種類の超伝導ギャップ構造が実現しているという, これまでの超伝導体系にはない新しい側面が明らかになっている[10,11,35-47]. 筆者らは, 鉄系超伝導を理解するためには超伝導相周辺での異常な常伝導状態の理解と多様なギャップ構造を与える因子の二点を明らかにすることが, 今後の研究の鍵となると考えている.

謝辞

本研究は, 寺嶋孝仁, 松田祐司, 芝内孝禎, 橋本顕一郎, 山下穰, 宍戸寛明, 池田浩章, 中井祐介, 石田憲二 (京都大学), A. Carrington (Bristol Univ.), A. Coldea (Oxford Univ.), 吉田鉄平, 藤森淳, 下志万貴博, 辛殖 (東京大学) の各氏, 及び各研究室の大学院生との共同研究に基づくものです. 又, 前野悦輝, 矢持秀起, 陰山洋(京都大学)の各先生方には実験面での多くのサポートを賜っております. 紺谷浩(名大), 黒木和彦(電通大)の両先生には貴重なご議論を多々して頂きました. 本研究は, 低温物質科学研究センターの共同利用機器であるグローブボックスや X 線回折装置, そして安定かつ多量の寒剤供給の御尽力の上に成り立っております. ここに深く感謝を致します.

参考文献

- [1] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
- [2] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [3] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [4] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [5] A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117004 (2008).
- [6] P.L. Alireza, Y.T. Chris Ko, J. Gillett, C.M. Petrone, J.M. Cole, G.G. Lonzarich and S.E. Sebastian, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 012208 (2009).
- [7] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 382203 (2009).
- [8] S. Sharma, A. Bharathi, S. Chandra, V.R. Reddy, S. Paulraj, A.T. Satya, V.S. Sastry, A. Gupta, and C.S. Sundar, *Phys. Rev. B* **81**, 174512 (2010).
- [9] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
- [10] H. Shishido, A. F. Bangura, A. I. Coldea, S. Tonegawa, K. Hashimoto, S. Kasahara, P. M. C. Rourke, H.

- Ikeda, T. Terashima, R. Settai, Y. Onuki, D. Vignolles, C. Proust, B. Vignolle, A. McCollam, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and A. Carrington, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057008 (2010).
- [11] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 107003 (2010).
- [12] K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 220501(R) (2010).
- [13] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, *Phys. Rev. B* **81**, 020503(R) (2010).
- [14] J. S. Kim, P. J. Hirschfeld, G. R. Stewart, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 214507 (2010).
- [15] C.J. van der Beek, M. Konczykowski, S. Kasahara, T. Terashima, R. Okazaki, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, arXiv:1005.2129 (unpublished).
- [16] T. Yoshida, I. Nishi, S. Ideta, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, H. Ikeda, and R. Arita, arXiv:1008.2080 (unpublished).
- [17] S. K. Goh, Y. Nakai, K. Ishida, L. E. Klintberg, Y. Ihara, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, arXiv:1006.5830 (unpublished).
- [18] L. E. Klintberg, S. K. Goh, S. Kasahara, Y. Nakai, K. Ishida, M. Sutherland, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima: arXiv:1009.2716 (unpublished).
- [19] X.F. Wang, T. Wu, G. Wu, R.H. Liu, H. Chen, Y.L. Xie, and X.H. Chen, *New J. Phys.* **11** (2009) 045003.
- [20] L. Fang, H. Luo, P. Cheng, Z. Wang, Y. Jia, G. Mu, B. Shen, I. I. Mazin, L. Shan, C. Ren, and H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **80**, 140508(R) (2009).
- [21] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, and H. Alloul, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 057001 (2009).
- [22] S. Onari and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177001 (2009).
- [23] N. Doiron-Leyraud, P. Auban-Senzier, S. Rene de Cotret, C. Bourbonnais, D. Jerome, K. Bechgaard, and L. Taillefer, *Phys. Rev. B* **80**, 214531 (2009).
- [24] H. Kontani, K. Kanki, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **59**, 14723 (1999); H. Kontani, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 026501 (2008).
- [25] C. M. Varma and E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4652 (2001); **88**, 139903(E) (2002).
- [26] See, for example, N. P. Ong, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, edited by D. M. Ginsberg, Singapore, 1992).
- [27] Y. Nakajima, H. Shishido, H. Nakai, T. Shibauchi, K. Behnia, K. Izawa, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, R. Settai, Y. Onuki, H. Kontani, and Y. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 024703 (2007).
- [28] S. Kasahara, (unpublished).
- [29] See, for example, D. Schoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals* (Cambridge University Press, London, (1984).
- [30] H. Shishido, R. Settai, H. Harima, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1103 (2005).
- [31] H. Kontani and S. Onari, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157001 (2010).
- [32] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, Y. Ōno, *Phys. Rev. B* **81**, 054518 (2010).
- [33] T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, arXiv:1008.1765 (unpublished).
- [34] S. Onari and H. Kontani, arXiv:1009.3882 (unpublished).
- [35] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H.

- Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **102**, 017002 (2009).
- [36] L. Malone, J.D. Fletcher, A. Serafin, A. Carrington, N. D. Zhigadlo, Z. Bukowski, S. Katrych, and J. Karpinski, Phys. Rev. B **79**, 140501(R) (2009).
- [37] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, EPL **83**, 47001 (2008).
- [38] K. Hashimoto, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Ikada, S. Tonegawa, T. Kato, R. Okazaki, C. J. van der Beek, M. Konczykowski, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **102**, 207001 (2009).
- [39] X. Luo, M. Tanatar, J. Reid, H. Shakeripour, N. Doironleyraud, N. Ni, S. Budko, P. Canfield, H. Luo, Z. Wang, H. Wen, R. Prozorov, and L. Taillefer, Phys. Rev. B **80**, 140503(R) (2009).
- [40] M. Yashima, H. Nishimura, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. Shirage, K. Kiho, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 103702 (2009).
- [41] J. D. Fletcher, A. Serafin, L. Malone, J. G. Analytis, J. H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, and A. Carrington, Phys. Rev. Lett. **102**, 147001 (2009).
- [42] C. Hicks, T. Lippman, M. Huber, J. Analytis, J. Chu, A. Erickson, I. Fisher, and K. Moler, Phys. Rev. Lett. **103**, 127003 (2009).
- [43] M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, S. Tonegawa, K. Ikada, K. Hashimoto, H. Sugawara, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Phys. Rev. B **80**, 220509(R) (2009).
- [44] J. K. Dong, S. Y. Zhou, T. Y. Guan, H. Zhang, Y. F. Dai, X. Qiu, X. F. Wang, Y. He, X. H. Chen, and S. Y. Li, Phys. Rev. Lett. **104**, 087005 (2010).
- [45] K. Hashimoto, A. Serafin, S. Tonegawa, R. Katsumata, R. Okazaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Ikeda, Y. Matsuda, A. Carrington, and T. Shibauchi, Phys. Rev. B **82**, 014526 (2010).
- [46] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, Phys. Rev. B **79** (2009) 224511.
- [47] S. Graser, A. F. Kemper, T. A. Maier, H.-P. Cheng, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **81**, 214503 (2010).

著者略歴



笠原 成 (Shigeru KASAHARA)

京都大学低温物質科学研究センター 研究員(研究機関)

1975年生. 1998年 東邦大学理学部物理学科卒業. 2003年 同大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了, 博士(理学). 同年 東京大学大学院工学系研究科 学術研究支援員. 2004年 東京大学大学院工学系研究科 研究機関研究員, 2005年 独立行政法人物質・材料研究機構 特別研究員. 2008年より京都大学低温物質科学研究センター 研究員(研究機関)(現職). 日本物理学会, 米国物理学会所属.

ケミカルバイオロジーへの応用を目指した機能性PIポリアミドの化学

The Chemistry of the Functional PI Polyamides Directed for Applications in Chemical Biology

板東 俊和, 杉山 弘

京都大学大学院理学研究科

Toshikazu Bando and Hiroshi Sugiyama

Graduate School of Science, Kyoto University

Sixty years after the discovery of the double helical structure of DNA, the complete sequence of the human genome was determined. Many diseases including cancer, hereditary and viral diseases, can be understood at the DNA sequence level. DNA plays an important role in biological processes such as gene expression for transcription. Therefore, DNA sequences and functions are targets of novel agents that would directly switch specific-genes on or off. In this review, we focus on the sequence-specific chemical reactions that occur in binding DNA, and the prospective uses of the chemical biology of DNA will be discussed.

1. はじめに

ワトソンとクリックによってDNAの二重らせん構造が解析されて以来、既に60年が経過している。DNAを生物学的観点から捉えると、昨今の解析技術の急速な進歩によってヒトゲノムプロジェクトが完了し、「生命の設計図」であるヒトのDNA遺伝子配列情報がほぼ解明されている[1]。A（アデニン）、G（グアニン）、C（シトシン）、T（チミン）四種の塩基で構成される30億塩基対の遺伝子配列中に生命活動に必要な情報が保存されている。この配列情報の中に、先天的な異常や後天的な損傷が生じると、遺伝性疾患や細胞の癌化、老化を誘導する原因となる。現在、様々な疾患原因となる異常を遺伝子配列レベルで検出する診断技術が発展している。将来的には、DNAの異常や損傷を特異的に治療する薬剤や技術の開発も期待されている[2]。遺伝子配列レベルでの解析を基盤とした疾病や老化の治療法として、生体内で特定の遺伝子発現、つまり、遺伝子情報に基づくタンパク質等の合成や細胞機能の具現化のon-offを薬剤によって任意に調節する遺伝子レベルでの抜本的な治療が考えられる。

DNAを化学的観点から捉えると、現在、化学合成法がほぼ確立しており、100量体近くまでの正確な自動合成や、機能性修飾塩基の導入ができる。酵素による特異的な切断や連結、DNA合成酵素を巧みに利用したPCR法と呼ばれる手法や大腸菌培養によって大量に増幅、即ち複製することもできる。研究者にとってDNAはバイオ・ナノテクノロジーの化学的マテリアルである。DNAの化学的研究の進展は、複雑な生命現象を解くための新しい生体機能を持った超分子の創出にも繋がるだろう[3]。

我々のグループでは、DNAの塩基配列を任意に認識することができる五員環のN-メチルピロール(P)とN-メチルイミダゾール(I)を構成基本ユニットとするPIポリアミドの生物化学的特性に着目して

いる。元来、PI ポリアミドは *Streptomyces* 族の細菌から単離された抗生物質であるディスタマイシンやネトロプシンによる DNA 塩基配列認識機構を模倣して設計された人工機能分子である (図 1) [4,5].

DNA 二重らせん構造の表面には深浅 2 種類の溝があるが、PI ポリアミドはその浅い方の溝 (マイナーグループ) に入り込み、DNA の各塩基 (A, T, G, C) との間で水素結合を介して認識しながら DNA と可逆

的に結合する機能を有している。優れた細胞・核膜透過性を有する PI ポリアミドの DNA 配列特異的な結合性は X 線結晶構造解析と各種 NMR 測定によって確認されており、一般的な転写因子の親和性に匹敵することが知られている。現在では固相担体を用いる合成技術が確立しており、特定の DNA 塩基配列を特異的に認識して結合する PI ポリアミドを設計・合成することが可能である。

これまで様々な機能を付与した機能性 PI ポリアミドと遺伝子本体である DNA との化学的な相互作用を解析しながら、プローブやツールとして生体応用を目指した研究が続けられている。一般に二つ以上の異なる機能を有する新規機能性分子の設計において、各々の特異的な機能を損なうことなく両立させることが研究の成否の鍵を握っている。本報では、PI ポリアミドの高い塩基配列認識能を活かした新規機能分子の開発研究について、我々の研究成果を中心にトピックを挙げて概説したい。また、PI ポリアミドの化学的特性を活かした新しいタイプの機能分子の生体応用に向けた可能性についても述べる。

2. ヘアピン型 PI ポリアミドの有する DNA 塩基配列特異的な親和性

図 1 に示すように P や I は、アミノ酸の場合と同様に N 末端と C 末端を有しており、DNA との結合様式において、Dervan 則と呼ばれる汎用的な規則性が存在している。一般的に、PI ポリアミドの合成に関しては Boc[6]、あるいは Fmoc[7] と呼ばれる保護基を用いる固相合成法が報告されており、市販のペプチド自動合成機を用いて合成が可能である。代表的な例として、二つの PI テトラアミドを γ -アミノ酪酸(γ)で連結したヘアピン型 PI ポリアミドを挙げる (図 2)。このような PI ポリアミドは DNA マイナーグループ内で γ -アミノ酪酸部分で折れ曲がった (γ -turn)ヘアピン型構造を形成している。N 末端→C 末端が逆平行に配向した状態で形成するヘアピン型構造によって、PI ポリアミドは DNA と水素結合を介する高い結合親和性を発揮する。このようなヘアピン型構造の形成は個々の PI ポリアミドにおいて特定の標的塩基配列を有する DNA マイナーグループ内で主に観察される現象である。PI ポリアミド中の I/P の配置によって G/C 塩基対を正確に識別する一方、P/P の配置によって A/T あるいは T/A 塩基対を認識している[8]。ただし、現在においても、A/T と T/A 塩基対に対する不十分な識別能は解決すべき問題として未だ残されている。通常 I と P に加え、DNA に対する親和性を増すためにポリアミドの C 末端にはジメチルアミノプロピル (Dp) 基が配置されている。また、 γ -turn 部分は A/T あるいは T/A 配列認識能を有しており、特定塩基配列に対して特異的に結合する PI ポリアミドを任意に設計することが可能である。

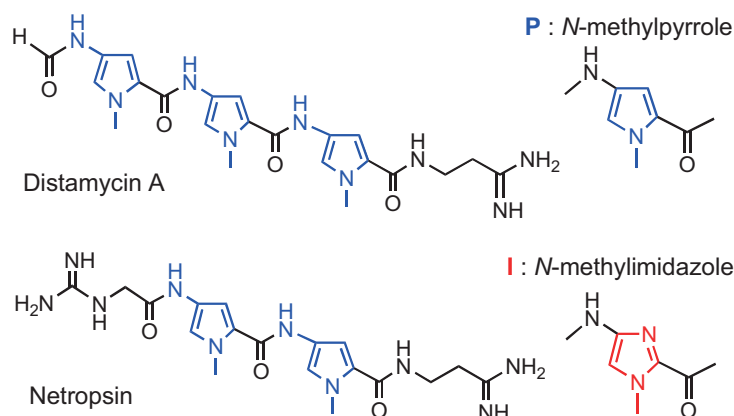


図1 ディスタマイシンA, ネトロプシン, N-メチルピロール, N-メチルイミダゾールの化学構造

より長い塩基対を正確に PI ポリアミドによって認識することは、単純に PI アミド構造を延長して行くだけでは不可能である。同一 DNA 鎖内の塩基間の距離とポリアミドのアミド結合に存在する各水素原子間の距離にはズレがあるため、5 個の PI が連結されたペンタミドになると著しく DNA との結合性が低下することが実験的に示されている。そのため、化学構造的に柔軟性をもつ β -アラニン(β)を PI ポリアミド構造内に導入することで水素結合を介した最適な結合位置を補正している。実際に、 β で延長した PI ポリアミドにおいて、HIV-1 遺伝子配列上の 16 塩基対認識を可能にした例も報告されている (図 3) [9]。

このようなヘアピン型 PI ポリアミドの標的配列に対する結合親和性は、一般的な DNA 結合性タンパクの結合能に匹敵しており、数多くの特定遺伝子の発現制御に関する研究に応用されている。例えば、Dervan らは、タンパク質分子の中で亜鉛イオンとの配位により特異な構造が形成される Zn フィンガーと呼ばれる部分を持つタンパク質、TFIIIA の認識配列中の四番目のフィンガーの結合配列である 5'-AGTACT-3'を標的とするヘアピン型 PI ポリアミドを合成し、TFIIIA の結合を阻害することにより、5S-rRNA 遺伝子の転写を選択的に抑制することに成功している[10]。また、転写因子である TATA-box 結合タンパク質(TBP), Lymphoid-enhancer 結合因子 (LEF-1), Ets-1 の DNA に対する結合に拮抗するヘアピン型 PI ポリアミドを合成し、特定遺伝子の転写や複製を抑制することが可能なことを報告している[11]。

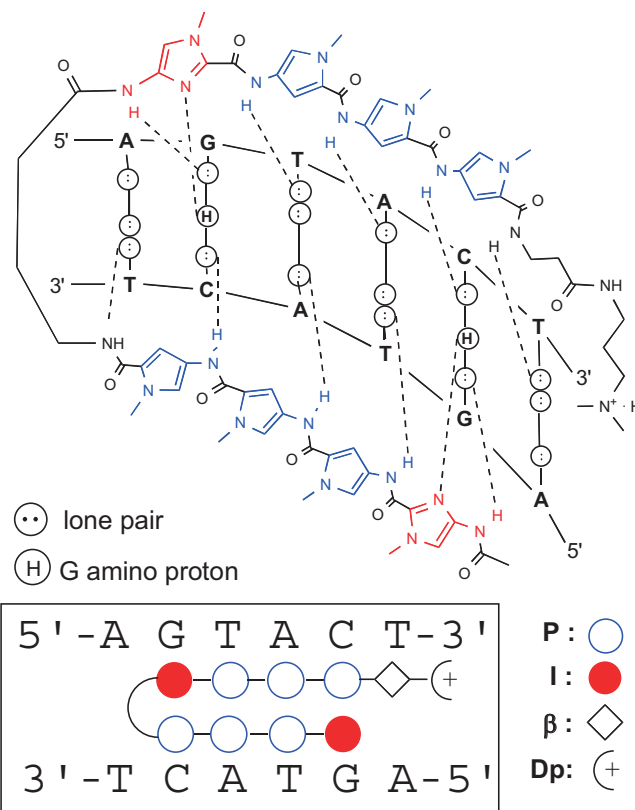


図 2 DNA (5'-AGTACT-3' / 3'-TCAATG-5') とヘアピン型 PI ポリアミドとの可逆的な結合モデル。

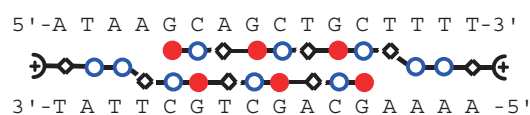


図 3 PI ポリアミドのヘテロダイマー形成による特定16塩基対認識モデル

3. DNA 塩基配列特異的共有結合形成能を有する PI ポリアミド

転写因子等の DNA 結合性タンパクに匹敵する高い配列特異的結合能によって、特定遺伝子発現の制御や機能解析のためのツールとしての PI ポリアミドの生物化学的応用も期待されてきた。実際に、米国 (GeneLab 社, GeneSoft 社) や、英国 (Spirogen 社) において PI ポリアミドの治療への応用を目指したベンチャー企業も設立されている。PI ポリアミドの特定遺伝子発現の制御機能に基づいた臨床応用を目指した研究も多数報告されている。しかしながら、これらの PI ポリアミドの作用機構は、DNA に対して水素結合を介して可逆的に結合することによって転写因子と DNA との結合を競合的に阻害するものがほとんどである。従って、特定遺伝子発現制御を目的とした PI ポリアミドの標的配列は、遺伝子配列 (Coding Sequence) の上流にある制御領域 (Regulatory Sequence) の近傍にある、転写因子の結合領域に限定される。一般に転写因子の結合領域は様々な遺伝子間で共通している場合が多

く、関連する多数の遺伝子群全体に影響を及ぼす可能性が高い。加えて、ヘアピン型 PI ポリアミドの可逆的な結合では、コード領域内で転写している状態の RNA ポリメラーゼを止めることは不可能である[12]。

一般的に特定遺伝子発現を人為的にコントロールする方法として、遺伝子の転写産物である mRNA に対する相補的な核酸誘導体を投与し、mRNA からタンパクへの翻訳を阻害するアンチセンス法が挙げられる。現在までに、サイトメガロウィルス性網膜炎治療薬として vitravene と呼ばれる 21 塩基配列から成る S-oligo がアンチセンス医薬品として存在している。加えて、血管形成に関与する糖タンパク質(VEGF)に特異的に結合する RNA アプタマーとして 2004 年に開発された Macugen も、加齢性黄斑変性症に対する治療薬であり核酸医薬としての貴重な成功例として挙げられるだろう。臨床応用へ核酸医薬の実現に向けた鍵は、分解酵素耐性の獲得にある。一方、配列選択的に特定 mRNA を切断するリボザイムや 2 本鎖 RNA を用いた RNAi, siRNA と呼ばれる特定の mRNA を破壊する方法の研究の多くは、標的として多数のコピーが存在する細胞内 mRNA に対する翻訳の抑制を目指しているため、未だ臨床での実用化には至っていない。また、特定遺伝子発現の転写の段階を抑える別の方法として、標的とする相補的な二本鎖 DNA と直接会合させて強い三重鎖を形成させるアンチジーン法が挙げられる。しかしながら、アンチジーン法は標的となる塩基配列がプリン塩基 (A と G) の連続した部分に限られていることや、またオリゴヌクレオチド誘導体自身の細胞内の核への透過性の低さも指摘されている。

ヒト細胞の遺伝子発現制御技術として、上記のアンチセンスやアンチジーン法は、PI ポリアミドと競合している研究分野かもしれない。一方で、mRNA を標的としているアンチセンス法と PI ポリアミドの間での遺伝子発現制御機構における競合は少なく、相加的、相乗的な制御効果が期待できるだろう。

我々は 90 年代後半より現在に至るまで、機能性 PI ポリアミドの設計と合成、及びそれらの生物化学的機能性評価を一貫して継続してきた[13]。中でも、特定遺伝子発現制御ツールとして、DNA 塩基

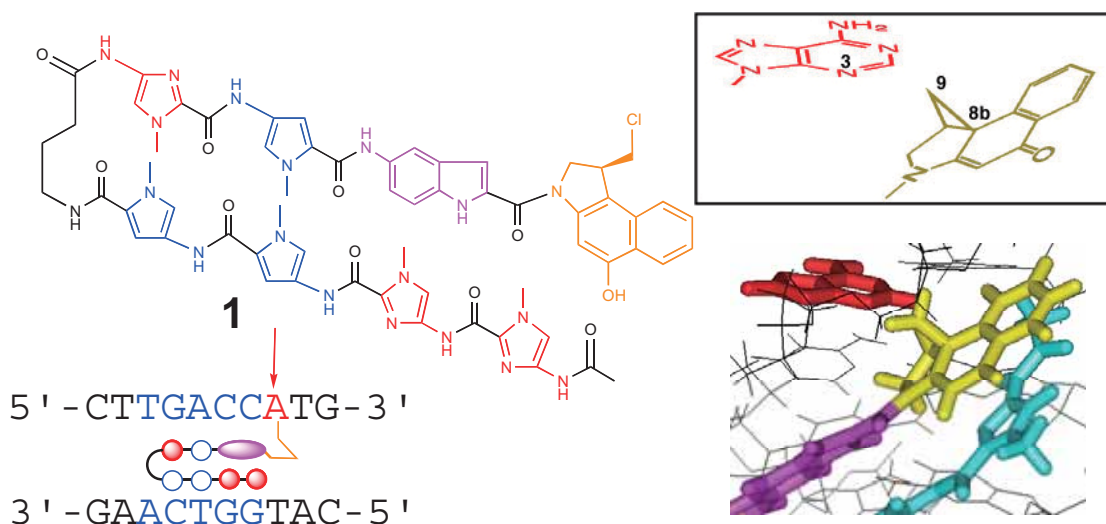


図4 配列特異的にDNA内の特定配列 (5'-TGACCA-3' / 5'-TGGTCA-3') 内のアデニンN3位をアルキル化する機能性ヘアピン型PIポリアミド**1**. 青と赤で示したピロール、イミダゾール環はDNAの塩基配列と特異的な水素結合を形成する。橙色で示したseco-CBI部分がDNA中のA残基と反応して共有結合を形成する。赤紫色で示したindole linkerはseco-CBIがDNA中の反応すべきA残基に対して適切な位置に来るようにPIポリアミドとDNA中の塩基配列の長さのずれを補正している。右側上下段の図には、seco-CBI部分をアデニンへのC-N結合形成する直前の構造で描いてある。左図に描かれた構造からHClが脱離し、3員環を含む構造となっている。

配列を高精度に認識し、さらに DNA 内の特定箇所新たな化学結合（共有結合）を形成する高いレベルでの複合機能を持つ PI ポリアミドについて研究を進めている。数多くの配列特異性を有した機能分子を設計し、実際に合成・機能評価を進めた。その一つとして、アルキル化能を有する *seco*-CBI[14]（図 4 中、橙色で描いた部分）とヘアピン型 PI ポリアミドをインドールリンカー（図 4 中、赤紫色で描いた部分）によって連結させた機能分子 **1** [15]が、配列特異的に DNA 内の特定配列（5'-TGACCA-3'/5'-TGGTCA-3'）内のアデニン N3 位をアルキル化する機能を発揮するように分子設計された。実際に合成したところ、期待通りの特異的な DNA へのアルキル化を起す事が出来た（図 4）。DNA アルキル化反応を分子モデリングによって計算した結果では、インドールリンカーの存在が *seco*-CBI 内のシクロプロパンの橋頭位をアデニン N3 位との反応に最適の位置に調整していることが示唆された。このことは、優れた機能性 PI ポリアミドの設計において、マイナーグループ内で塩基配列を認識する部位と共有結合を生成する機能部位の相対位置が最適化されていることの重要性を示している。

この位置最適化の考え方に基づき、さらに機能性 PI ポリアミド **2** を合成し、約 400 塩基対の二本鎖 DNA 中に埋めこまれた標的配列 5'-ACAAATCCA-3'/5'-TGGATTGT-3'を認識し、図 5 中に太字で示した **A** に対して、高い反応効率で配列特異的にアルキル化する能力があることを確認した[15]。DNA に作用する機能分子設計を進めるためには、細胞内環境下でも化学的な機能を発揮できることが重要である。PI ポリアミドの基本骨格はラット体内で代謝による分解を受けにくいことが報告されており[16]、加えて反応部位の *seco*-CBI も非常に安定性に富む分子であるため、中性水溶性条件下で加水分解をほとんど受けない。

PI ポリアミドを特定遺伝子の発現制御を可能にする生物化学的ツールとして実用化するためには、合成ラインを確立し安定して供給することが重要である。我々の研究室でも 2000 年以降、PI ポリアミドの合成法を従来の液相合成から固相合成へと技術変換を進めていた。研究の進展に伴って、様々な遺伝子の特徴的な塩基配列に対応可能な合成技術確立し、多品種の配列特異的結合能を有する PI ポリアミドを安定して合成供給することが可能になった。我々の研究室で行っている現在の PI ポリアミド骨格の合成は、Fmoc で保護されたアミノ基を持つ P と I のモノマー誘導体を原料とする Fmoc ペプチド固相合成技術を活用し、SHIMADZU PSSM-8 ペプチド合成機により半自動操作で行われている。PI ポリアミドの生成は、ESI-TOF-MASS と ¹H-NMR によって確認している。

Fmoc 固相合成法の技術革新と並行して、様々なヘアピン型 PI ポリアミドを用いて細胞生物学的な機能評価を実施した。生物化学的ツールとして実用化に向けた共同研究において、細胞増殖抑制機能を持つタンパク質 TGF-β の元となる遺伝子を標的とした PI ポリアミドに関する機能評価が進んでいる[17]。著者

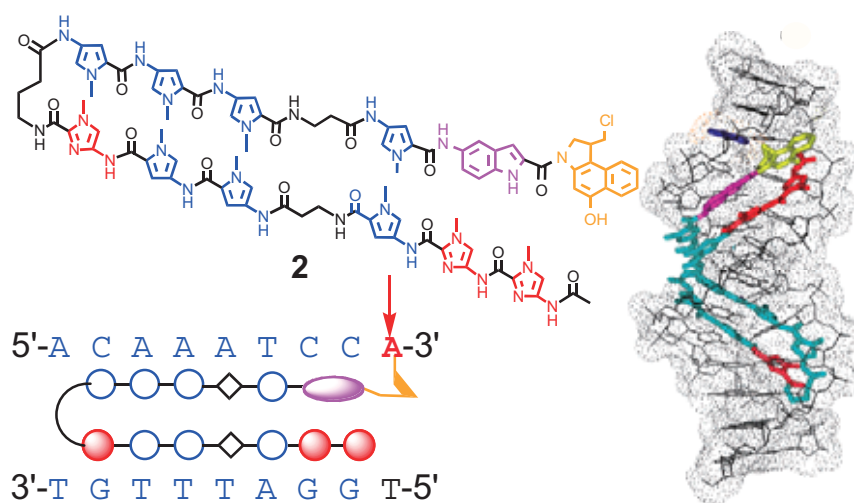


図 5 配列特異的に DNA 内の特定配列（5'-ACAAATCCA-3' / 5'-TGGATTGT-3'）内のアデニン N3 位をアルキル化する機能性ヘアピン型 PI ポリアミド **2**

らも特定遺伝子の発現制御能の評価において、特定塩基配列を標的とする機能性 PI ポリアミドの能力を確認している。ウイルス等を用いずに、緑色蛍光タンパク質(GFP)配列を含む plasmid (細胞内で複製され細胞分裂時にも分裂後の細胞それぞれに受け継がれるが、染色体には含まれない DNA) を細胞内に導入した培養癌細胞内において、配列特異的アルキル化によって選択的に GFP 発現を阻害することに成功した[18]。また、機能性 PI ポリアミドの特異的な共有結合形成が細胞増殖に与える影響を確認するために、39 種類の培養ヒトがん細胞系において包括的な細胞毒性評価も実施しており、その抗癌活性配列特異性との比較解析を含めて詳細を報告している[19]。

さらに機能性PIポリアミドの分子設計を進めると、適切な位置にβを導入することによって、認識配列の長さを拡張することが可能である。9塩基対配列を認識してアルキル化する機能性PIポリアミド2の開発を契機として、βの位置を調節したインドール基とアルキル化部位(*seco*-CBI)を結合した機能分子3[20]、二つのヘアピンを直列につないだ形にして認識を拡張させたタンデムヘアピン型PIポリアミド4[21]、2種類のPIポリアミドを同時に添加し、一方のポリアミドの特定の核酸塩基配列に対する強い配位能により他方のポリアミドをより選択的に特定の塩基配列に配位させるヘテロダイマー認識様式でアルキル化する可能性を示した5[22]、アルキル化部位を白血病治療薬としても用いられているクロラムブシルの構造に変換した6[23]などのような機能分子設計を展開した(図6)。各々の機能分子による二本鎖DNA配列に対する選択的認識能、アルキル化能、およびヒト培養癌細胞に対する増殖阻害能の評価を進め、一連の機能性PIポリアミドの汎用性を確認した。

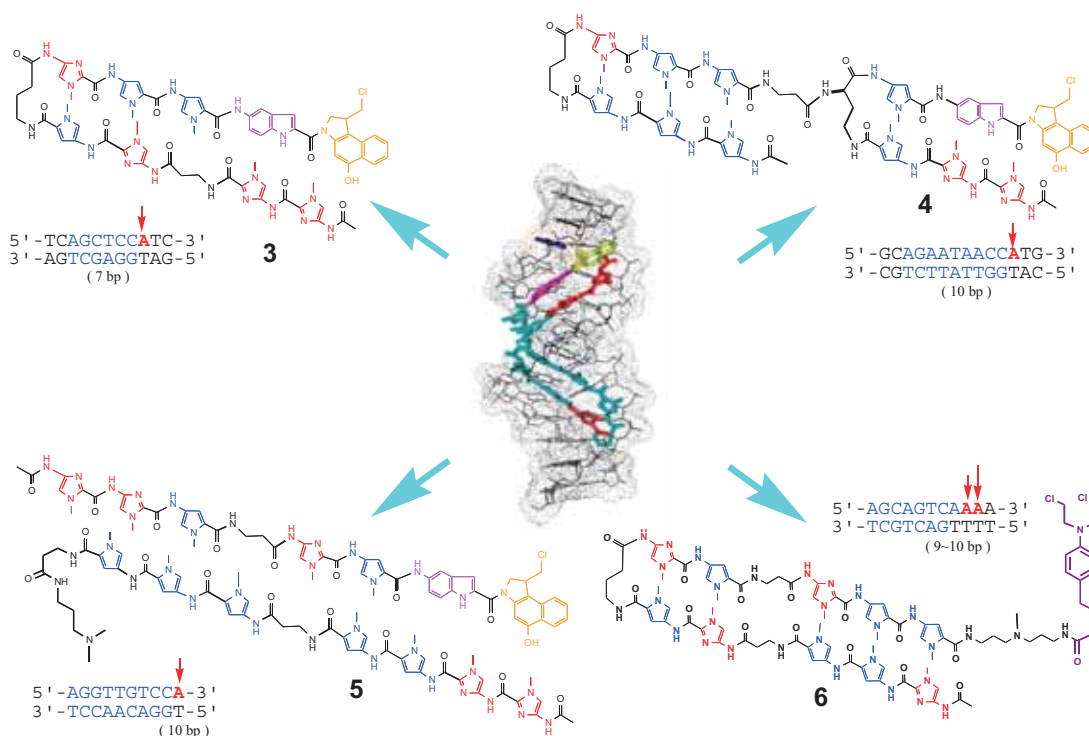


図6 機能分子設計を拡張させた機能性ヘアピン型PIポリアミド3-6. 図中に記したbp数は、認識に用いられ、その末端がアルキル化される塩基対の数を示す。

我々が研究開発を進めた共有結合形成能を有する機能性PIポリアミドは、標的とするDNA塩基配列中のアデニンのN3位に対して共有結合することが可能である。従って、理論的には特定遺伝子をコードしている領域を標的配列に設定することが可能であり、可逆的な結合性を有するPIポリアミドよりも強力な特異性を持つ遺伝子制御が期待される。

4. DNA塩基配列特異的蛍光特性を有するPIポリアミド

既存の多くの遺伝子解析技術の共通の特徴として、遺伝子本体に由来する一本鎖核酸（DNA や RNA）とプローブ DNA との二本鎖形成能（ハイブリダイゼーション）を利用していることが挙げられる。このような方法の一つとして、DNA や RNA の主鎖を構成する糖の代わりにアミノ酸を用いた人工合成分子であるペプチド核酸(Peptide Nucleic Acid, PNA)をプローブ分子として用いている事もある。これらの遺伝子解析手法は特定の生物種の一連の核酸配列の中で一塩基対のみが高い確率で他の個体とは異なる様な部分（一塩基多型）を検出する手法として有効である。ハイブリダイゼーションを利用して遺伝子配列の繰り返し数の増減や遺伝子マッピングを解析することも行なわれている[24]が、その作業過程に 2 本の DNA 鎖を分離する変性処理が必要なため、この方法では生細胞内の二本鎖 DNA を直接対象として適用するのは困難である。

ヘアピン型 PI ポリアミドは二本鎖 DNA に対して特異的に結合する特性を有している。しかしながら、標的 DNA に対する結合—解離状態の間での PI ポリアミド自体の分光学的特性の差異は、光吸収スペクトルでの検出が可能なレベルではない。一方で、蛍光基を連結させた様々な配列特異性を有するポリアミドに塩基配列との結合と解離の状態の間で蛍光を on/off できるような機能を持たせられれば、高感度で二本鎖 DNA 塩基配列を解析する事が可能となる。この時、導入された蛍光基が DNA との結合—解離に伴い明確な状態変化が起こることが重要である。このようなハイブリダイゼーション処理が不要な手法は、生細胞において二本鎖 DNA 中の特定の遺伝子配列の動的構造変化等を簡便に定量化する技術への応用も期待される。

我々の研究室では、特定遺伝子配列を標的とした PI ポリアミドは、疾患遺伝子配列等を含む繰り返し配列数の増減検出に向いていると考えた。そこで、まずハンチントン病の発症要因と報告されている 5'-(CAG)₃-3'/5'-(CTG)₃-3' 繰り返し配列を標的とする蛍光性 PI ポリアミドの合成と機能評価を行った。一般に、このような三塩基対繰り返し配列は、様々な遺伝子性疾患の発症要因として共通して生体内で観察されている。

我々は、提案したコンセプトの実現に向けて、主に二つの研究を推進した。

第一に、2つのピレン基を PI ポリアミドの適切な位置に導入した蛍光性 PI ポリアミドの溶液に対して、CAG 繰り返し配列を含む二本鎖 DNA オリゴマーを加えた結果、DNA 濃度依存的なピレンのエキサイプレックス発光（480 nm）を観察することに成功した（図7）。二本鎖 DNA サンプルに対して配列特異的なピレンのエキサイプレックス発光が観察された例は稀である。現在、蛍光性 PI ポリアミドが DNA のマイナーグループ内に水素結合を介して配列特異的に結合した後、2つのピレン環が立体的に隣接したことに起因する蛍光発現機構を提案し、その妥当性を考察している[25,26].

テロメアと呼ばれるヒト染色体末端部の構造は、数千塩基対の繰り返し配列を含んでいる。第二の課題として、この二本鎖配列(5'-GGGTTA-3'/5'-TAACCC-3')の繰り返し部分を標的とする機能性 PI ポリアミドの開発を精力的に進めた。特定位置をアルキル化す

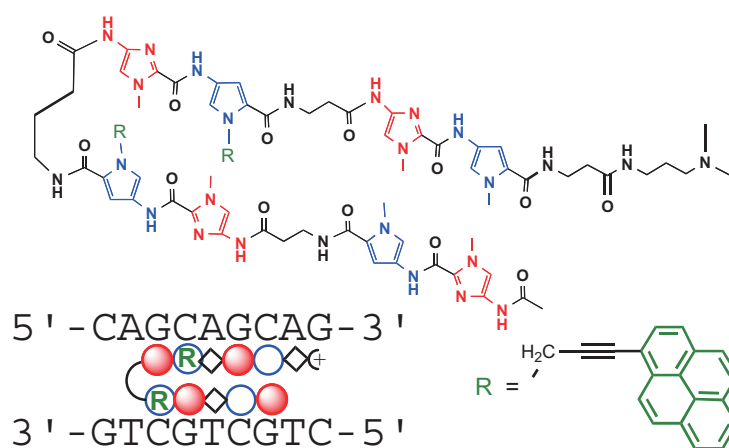


図7 CAG繰り返し配列を標的とする蛍光性PIポリアミドの化学構造

るためインドール基と *seco*-CBI を有する複合体 **7** [27]や前述のクロラムブシル部分を有する複合体 [28]の検討を行い、また、蛍光基としてペリレンを導入した PI ポリアミドの合成・機能評価も進めた。興味深いことに、 α と β で構成されるペリレン誘導体化したポリアミド **8** はパートナー分子と併用した時のみ、313 nm の励起光からペリレンに由来した DNA 濃度依存的な蛍光 (450 nm-550 nm) が観察された[29]。発光機構の詳細は未だ証明できていないが、現在、我々は二本鎖 DNA に特異的に結合した PI ポリアミドからペリレンへの効率的なエネルギー移動による蛍光機構を提唱している (図 8)。

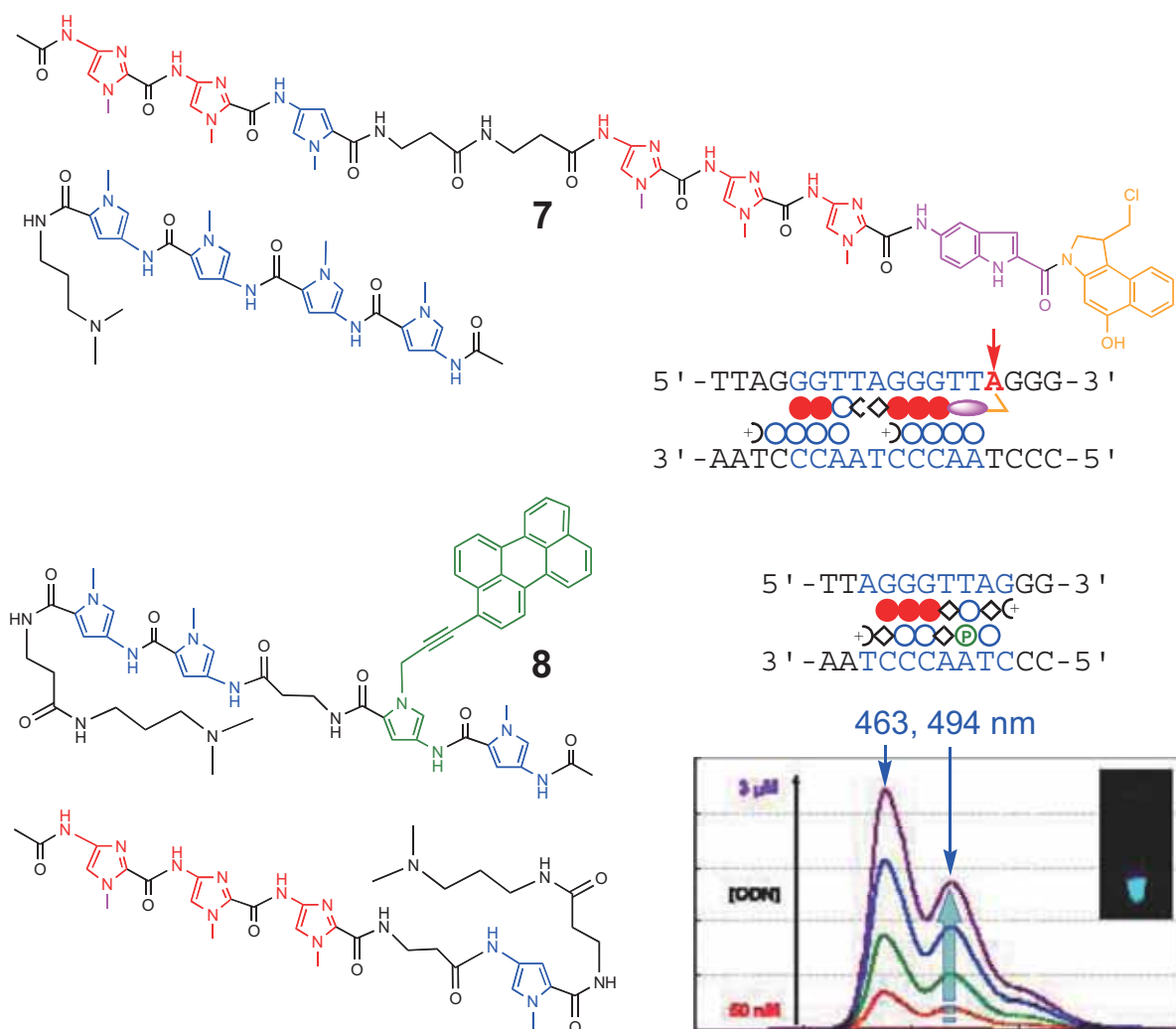


図8 ヒトテロメア繰返配列を標的とするPIポリアミド:配列特異的アルキル化**7**と配列特異的蛍光性**8**。

このように細胞内に常在する繰返し塩基配列において、塩基配列特異的な蛍光能を有する PI ポリアミドを設計・合成し、それらの DNA オリゴマーに対する機能を確認した。これらの結果は、異なる配列特異性を有した蛍光性ポリアミドが、本章の冒頭で紹介した PNA のハイブリダイゼーションを用いる既存のイメージング技術とも併用可能であることを示唆している。我々は、蛍光性 PI ポリアミドの DNA オリゴマーに対する実験結果を基盤として、将来的には生細胞内での局所的な DNA 構造や動的構造変化の追跡を可能にする細胞内 DNA センシング技術への応用を目指している。特に、細胞の増殖に関連しているテロメア塩基配列、神経変性疾患に関連している三つ組み塩基配列、ある

いは、転写活性化に由来する構造変化が起きていると推測される転写開始領域にある GC 残基に富む配列部分等に対して効率的な蛍光発光確認を可能にする蛍光性 PI ポリアミドは生物学的ツールとして開発する価値があると考えられる。

5. 機能性 PI ポリアミドの可能性

既存の細胞内の遺伝子機能解析法として、ライブラリー解析により最適化された特定遺伝子に親和性のあるペプチド小分子を投与して発現の違いをみる手法がある[30]。しかしながら、ペプチド小分子が本当に特定遺伝子と相互作用しているか確認することは困難であり、機構的にも不明な点が多い。また、特定遺伝子発現の制御という観点から考えると遺伝子の一部が改変・無効化された遺伝子組換えマウス、いわゆる、ノックアウトマウスを用いる事も重要な技術である。しかし、その作成には高度な生物学的技術や費用、確立に向けた時間がかかる。複数の遺伝子を同時にノックアウトすることも可能になっているが、胎児の元となる胚発生の段階での困難さは飛躍的に増大することになる。何れにせよ、化学者にとってノックアウトマウスは実施困難な手法である。

一般的な PI ポリアミドは DNA に対して水素結合で結合するのみで反応性はなく、転写因子の結合を競合的に抑えることで遺伝子発現のコントロールを行っている。各種 NMR による測定によって、PI ポリアミド-DNA 複合体の高次構造が解析されている。PI ポリアミドによる特定遺伝子発現の制御は、抑制のみでなく活性化できる可能性も示されている[31]。それに対して、我々の機能性 PI ポリアミドは遺伝子本体である二本鎖 DNA に直接共有結合を形成する事が出来、遺伝子発現の制御について更なる可能性を提案することができる。また、配列特異的蛍光性を有する PI ポリアミドは、様々な遺伝子配列に対応した生細胞内 DNA イメージングのための新しい基盤技術となると期待される。様々な疾病の要因となっている遺伝子配列の簡便・迅速な生体内での追跡を可能にすれば、遺伝子の機能解析に関連するライフサイエンス分野の技術革新に繋がるだろう。

以上より、我々の開発した様々な機能性 PI ポリアミドは、DNA の特定配列を正確に認識して結合させることが可能であり、最新のバイオインフォマティクス技術と組み合わせることで、独創的な遺伝子機能の解析データが得られる可能性があると考えられる。

謝辞

本研究は、科学研究補助金、特定領域研究「DNA 配列に基づくテーラーメイド抗癌剤」、若手研究 (A)「反応性 Py-Im ポリアミドによる遺伝子機能解析法の確立」、基盤研究 C「DNA-タンパク構造を特異的に制御する機能性ポリアミドの開発」、及び、GCOE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」より補助を受けて行われており、感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] 関根光雄, 斎藤烈 編, 「ゲノムケミストリー」講談社(2003)
- [2] 杉本直己 編, 「生命化学のニューセントラルドグマ-テーラーメイド・バイオケミストリーのめざすもの」化学同人(2002)
- [3] 斎藤烈, 杉山弘, 中谷和彦 編, 「ゲノム化学-医学, 分子生物学への応用と展開」化学同人(2007)
- [4] D. E. Wemmer, P. B. Dervan, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **7**, 355 (1997).
- [5] P. B. Dervan, *Bioorg. Med. Chem.*, **9**, 2215 (2001).
- [6] E. E. Baird, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6141 (1996).

- [7] N. R. Wurtz, J. M. Turner, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Org. Lett.*, **3**, 1201 (2001).
- [8] P. B. Dervan, B. S. Edelson, *Curr. Opin. Stru. Biol.*, **13**, 284 (2003).
- [9] J. W. Trauger, E. E. Baird, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3534 (1998).
- [10] J. M. Gottesfeld, L. Neely, J. W. Trauger, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Nature*, **391**, 468 (1998).
- [11] L. A. Dickinson, R. J. Gulizia, J. W. Trauger, E. E. Baird, D. E. Mosier, J. M. Gottesfeld, P. B. Dervan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **95**, 12890 (1998).
- [12] M. S. R. C. Murty, H. Sugiyama, *Biol. Pharm. Bull.*, **27**, 468 (2004).
- [13] T. Bando, H. Sugiyama, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 935 (2006).
- [14] D. L. Boger, T. Ishizaki, P. A. Kitos, O. Suntornwat, *J. Org. Chem.* **55**, 5823 (1990).
- [15] T. Bando, S. Sasaki, M. Minoshima, C. Dohno, K. Shinohara, A. Narita, H. Sugiyama, *Bioconjugate Chem.* **17**, 715 (2006).
- [16] T. Nagashima, T. Aoyama, T. Yokoe, A. Fukasawa, N. Fukuda, T. Ueno, H. Sugiyama, H. Nagase, *Bio. Pharm. Bull.* **32**, 921 (2009).
- [17] E-H.Yao, N. Fukuda, T. Ueno, H. Matsuda, N. Nagase, Y. Matsumoto, H. Sugiyama, K. Matsumoto, *Cardiovascular Research*, **81**, 797 (2009).
- [18] K. Shinohara, A. Narita, T. Oyoshi, T. Bando, H. Teraoka, H. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5113 (2004).
- [19] K. Shinohara, T. Bando, H. Sugiyama, *Anti-Cancer Drug*, **21**, 228 (2010).
- [20] T. Bando, M. Minoshima, G. Kashiwazaki, K. Shinohara, S. Sasaki, J. Fujimoto, A. Ohtsuki, M. Murakami, S. Nakazono, H. Sugiyama, *Bioorg. Med. Chem.* **16**, 2286 (2008).
- [21] S. Sasaki, T. Bando, M. Minoshima, K. Shinohara, H. Sugiyama, *Chem. Eur. J.* **18**, 864 (2008).
- [22] M. Minoshima, T. Bando, S. Sasaki, K. Shinohara, T. Shimizu, J. Fujimoto, H. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5384 (2007).
- [23] M. Minoshima, T. Bando, K. Shinohara, K. Kashiwazaki, S. Nishijima, H. Sugiyama, *Bioorg. Med. Chem.* **18**, 1236 (2010).
- [24] I. Ghosh, C. I. Stains, A. K. Ooi, S. Segal, *J. Mol. Biosyst.* **2**, 551 (2006).
- [25] T. Bando, J. Fujimoto, M. Minoshima, K. Shinohara, S. Sasaki, G. Kashiwazaki, M. Mizumura, H. Sugiyama, *Bioorg. Med. Chem.* **15**, 6937 (2007).
- [26] J. Fujimoto, T. Bando, M. Minoshima, S. Uchida, M. Iwasaki, K. Shinohara, H. Sugiyama, *Bioorg. Med. Chem.* **16**, 5899 (2008).
- [27] G. Kashiwazaki, T. Bando, K. Shinohara, M. Minoshima, S. Nishijima, H. Sugiyama, *Bioorg. Med. Chem.* **17**, 1393 (2009).
- [28] G. Kashiwazaki, T. Bando, K. Shinohara, M. Minoshima, H. Kumamoto, S. Nishijima, H. Sugiyama, *Bioorg. Med. Chem.* **18**, 2887 (2010).
- [29] J. Fujimoto, T. Bando, M. Minoshima, G. Kashiwazaki, S. Nishijima, K. Shinohara, H. Sugiyama, *Bioorg. Med. Chem.* **16**, 9741 (2008).
- [30] J. Tong, C. Hassig, G. Schnitzler, R. Kingston, S. Schreiber, *Nature*, **395**, 917 (1998).
- [31] A. K. Mapp, A. Z. Ansari, M. Ptashne, P. B. Dervan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **97**, 3930 (2000).

著者略歴



板東 俊和 (Toshikazu Bando) 大学院理学研究科 准教授
1998 徳島大学大学院薬学研究科後期博士課程修了
1998 徳島大学 博士 (薬学)
1998 米国Scripps研究所 博士研究員
1999 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 CREST博士研究員
2001 同大学 生体材料工学研究所 研究機関研究員
2002 同大学 生体材料工学研究所 助手
2003 同大学 大学院疾患生命科学部 助手
2004 京都大学大学院理学研究科 助手
2005 大学院理学研究科 助教授 (2007年より現職)



杉山 弘 (Hiroshi Sugiyama) 大学院理学研究科 教授
1982～1984 京都大学大学院工学研究科博士課程
1984～1986 ヴァージニア大学化学科博士研究員
1986～1987 日本学術振興会特別研究員
1988～1993 京都大学工学部合成化学科助手
1993～1996 京都大学工学部合成化学科助教授
1996～2003 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所教授
2003～ 現職

アルカリドーピングフルライドCs₃C₆₀における 圧力誘起超伝導と金属-絶縁体転移

Pressure induced metal-insulator transition and superconductivity in alkali-doped fulleride Cs₃C₆₀

Yoshihiko Ihara¹, Herni Alloul², Pawel Wzietek²,
Daniele Pontiroli³, Marcello Mazzani³, Maruo Riccò³

¹Graduate School of Science, Kyoto University,
²Laboratoire de Physique des Solides Université Paris-Sud,
³Dipartimento di Fisica, Università di Parma

Superconductivity in alkali doped fullerides A_3C_{60} has attracted interests by its rather high superconducting transition temperature, which reaches up to 35 K in Cs_2RbC_{60} . A compound with the most expanded lattice Cs_3C_{60} was found to be non-superconducting at ambient pressure. Superconductivity of Cs_3C_{60} appears only in the hydrostatic pressures. We have performed ^{133}Cs NMR experiments under pressures to reveal the properties of superconductivity in the vicinity of Mott transition.

1. はじめに

固体が示す伝導性、絶縁性や磁性そして超伝導など多岐にわたる物性は、物質中に無数に存在する電子の多体効果により生み出される。電子同士の相関が比較的弱い系では、これらの物性は物質の詳細な特徴に因らない単純化されたモデルにより説明されてきた。ところが、電子相関が強い系ではこの相関効果をより慎重に考慮する必要がある。実際に、強相関物質において新しいタイプの超伝導状態や、磁気秩序と超伝導秩序の競合、また逆に秩序が全く起こらない臨界状態など興味深い現象が次々に観測されており、これらの多様な電子の振る舞いを理解することが、昨今の固体物理学の興味の中心となっている。

純粋に電子相関効果だけを研究する試みは、人工格子中のアルカリガスを対象として行われている[1]。アルカリガスでは、現実の物質で決して実現することの出来なかった電子相関強度の制御が可能であるため、全く新しい視点からの系統的な研究を可能にしている。さらに、格子欠陥や不純物といった物質中で問題となる要因を排除し、最も単純な格子上での物理を調べることが出来るという利点もある。この点から見ると、60個の炭素原子で構成されているフラーレン分子が結晶化し、格子を組むことによって得られるフルライド A_3C_{60} は単位格子中に100個以上の原子があり複雑この上ないため、物性物理の研究に向かないように見える。ところが、分子軌道法により伝導に寄与するバンドは三重に縮退した1つの軌道 (t_{1u} 軌道) から出来ていることが分かっており[2]、この3次元的な伝導バンドが形成するフェルミ面は実は非常に単純に理解できる。さらに、巨大な分子を含んでいるために圧力効果が大きく、圧力により実効的な電子相関強度の制御が出来ることも重要な特徴である。

フルライドはただ単純なフェルミ面を持つだけでなく、そこに格子振動、電子相関効果が加わるこ

とにより多様な性質を示すことが興味深い。特に、 $x=3$ の A_3C_{60} において発見された超伝導は、転移温度 T_c が BCS 理論で説明される典型的超伝導の上限とされる 40 K に迫っており注目を集めた[3]。40 K を超える T_c を持つ超伝導物質群は 1986 年に見つかった銅酸化物超伝導体[4]，2008 年に見つかった鉄系超伝導体だけであり[5]，フルライドはそれに次ぐ。この高い T_c の原因を突き止めるべく 1990 年代には多くの研究が行われたが、一連の物質の中で最も高い T_c が見込まれていた Cs_3C_{60} は構造が不安定で再現性の良い試料を得られなかったため[6]，更なる T_c の高みへの望みを残したままその後の研究はいったん停滞していた。

試料の問題は 2008 年に Ganin らが低温での化学反応を取り入れた新たな試料生成方法を開発したことにより解決された[7]。これにより再びフルライドが注目を集め、研究は息を吹き返した。ところが、BCS 極限を超える T_c を示すことが期待された Cs_3C_{60} は常圧では超伝導を示さないことが明らかになった[7,8]。では Cs_3C_{60} の基底状態はどうなっているのだろうか。本稿では最近の実験結果を基に、電子相関の効いた系における超伝導という観点から Cs_3C_{60} の電子状態を概説する。なお、本稿で紹介する結果の大部分は Ref.[9]に掲載されている。

2. フルライドにおける電子相関効果

電子相関効果は電子間のクーロン相互作用が大きいほど強く現われることは当然であるが、電子の局在性が強いときにも顕著になる。つまり実効的な電子相関の強さはクーロン相互作用 U をバンド幅 W で割った U/W という量により表わされる。一般に固体中ではクーロン相互作用の大きさを変えることが出来ないため、バンド幅を変化させることにより電子相関効果を制御する。フルライドにおいてはフラーレンの分子軌道同士の結合が比較的小さく、バンド幅が狭いことにより強い電子相関効果が現れると考えられる。この強い電子相関効果は K_4C_{60} 、 Na_2C_{60} などの絶縁体相に顕著に見られている[10, 11]。

伝導を担う t_{1u} 軌道はスピンを含めると 6 重に縮退しているため、アルカリイオンドープにより導入された電子が 6 個に達して軌道を全て埋め尽くすまでは、金属的なバンドを構成することが期待され

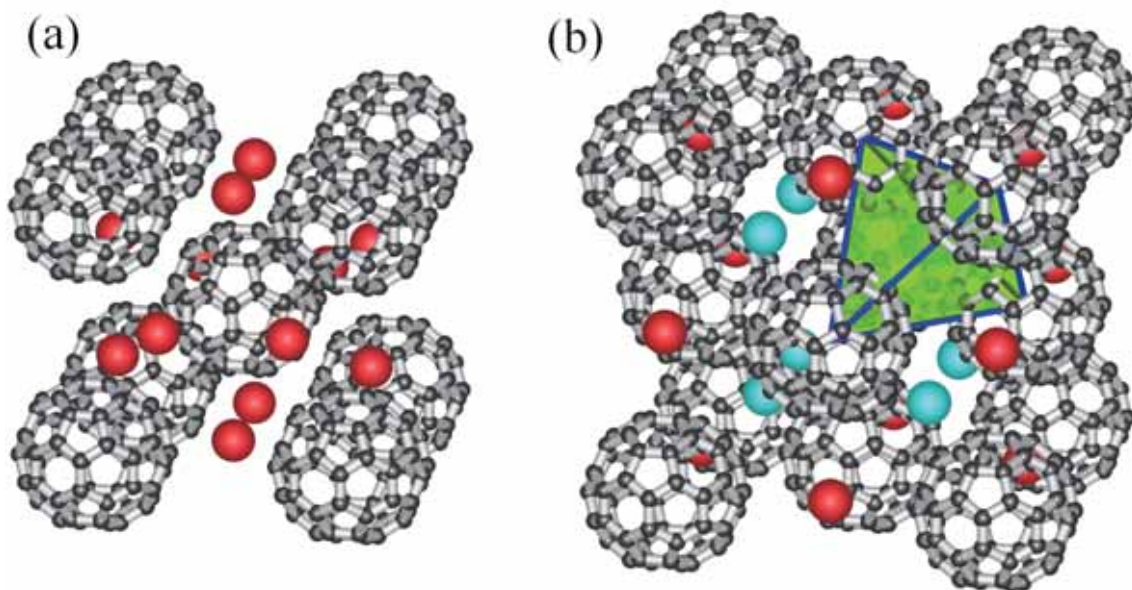


図 1: (a)A15 構造 Cs_3C_{60} と (b)fcc 構造 Cs_3C_{60} の結晶構造。fcc 構造の青丸，赤丸はそれぞれ Cs の T サイト，O サイトを表す。fcc 構造では最近接のフラーレンは正四面体を形成している。

る. $x = 2, 4$ に見られた絶縁体相は電子相関効果により t_{1u} 軌道の縮退が解かれ, 局在状態が安定化した結果であると考えられている. また, この絶縁体相ではギャップの大きさが電子エネルギー損失分光から見積もられたものと, 核スピン-格子緩和率から求められたもので大きく異なる[12,13]. これはフェルミ面近傍のバンドが単一の軌道でなく 3 重に縮退した t_{1u} 軌道から出来ているため, 複雑な低エネルギー状態を取ることが可能であり, 磁気的な第一励起状態と電荷励起による第一励起状態が異なることに起因する.

フルライドの絶縁体相が他の一般的なモット絶縁体と異なるのは, フラーレン分子自体の歪み (ヤーン・テラー歪) によっても伝導バンドの縮退が解放されていることである. ただしこのヤーン・テラー効果は電子がフルラーレン分子に局在していることにより初めて誘起されるため, 歪みを起こすには電子はすでに t_{1u} 軌道に局在していなければならない. つまり, ヤーン・テラー効果はすでに電子相関効果により誘起された絶縁体状態をさらに安定化させるが, それ自体が絶縁体状態を誘起することはない. この電子相関効果を増強させる結晶の歪みはモット・ヤーン・テラー効果と呼ばれる[14]. モット・ヤーン・テラー絶縁体状態のフルライドは電子数が偶数であるため, 局在電子は一重項状態を取り非磁性である.

電子数が奇数となる $x=3$ のとき電子は遍歴しており, 従ってヤーン・テラー効果は小さい. 実際, 純粋な A_3C_{60} では低温まで金属状態が続き, 最終的には T_c 以下で超伝導を示す. ところがこれにアンモニウム分子を導入しフルラーレン分子間距離を強制的に引き延ばした $K_3(NH_3)_x C_{60}$ において, モット転移が誘起されることが Rosseinsky 等によって報告された[15]. このモット絶縁体相では, 電子数が奇数であることを反映して高温ではスピン自由度を残しており, 低温では反強磁性秩序を起こす. このモット絶縁体相の発見により $x=3$ の組成でも電子相関が十分強いことが示された. 一方で, アンモニア分子により平均の格子長を引き延ばすと同時に, 結晶構造に乱れを導入してしまうことが問題となっていた. そこで, 乱れを伴うことなく格子長を最大限引き延ばした Cs_3C_{60} の基底状態が注目される. また, この系は 10 kbar 程度の比較的低い圧力により電子状態を変化させ金属状態を誘起することが出来る[7,8]. 我々は圧力印加により基底状態をモット絶縁体相から金属相に連続的に変化させ, 電子状態を調べた[9].

3. 選択的 ^{133}Cs -NMR 測定

Ganin らにより提唱された新たな生成過程[7]により Cs_3C_{60} を含む試料は得られるようになったが, 依然としてこの組成は結晶構造が不安定であるため, 生成された試料は単相ではなく結晶構造の異なる 2 つの異性体と安定な結晶構造をもつ Cs_4C_{60} の 3 つの相が含まれる. バルク帯磁率測定ではこれらの相の磁気的性質を分離して測定することは非常に困難であるが, NMR 測定の分光学的特徴を活用することにより 3 つの相の性質を選択的に測定することに成功した. この節ではそれぞれの相に見られる特徴を利用し, NMR 信号を分離した選択的な測定手法を紹介する.

まず, Cs_4C_{60} は他の $x=4$ の組成と同様に室温付近からモット・ヤーン・テラー絶縁体となっており, $x=3$ の Cs_3C_{60} とは電子状態が大きく異なる. 特に低温では非磁性状態である Cs_4C_{60} は常磁性もしくは常伝導状態をとる Cs_3C_{60} に比べ核スピン格子緩和時間が一桁以上長くなるので, 一度飽和した核磁化が緩和されず, NMR 信号が観測出来ない. これにより, 緩和時間の違いが顕著になる 100 K 以下の低温では緩和時間の短い Cs_3C_{60} の信号だけを観測することが出来る.

次に, 体心立方構造(body centered cubic)を基本とした A15 構造を取る A15 相 Cs_3C_{60} と, 面心立方構造(face centered cubic)を取る fcc 相 Cs_3C_{60} では Cs サイトの局所的対称性に違いが見られる. 図 1 に示

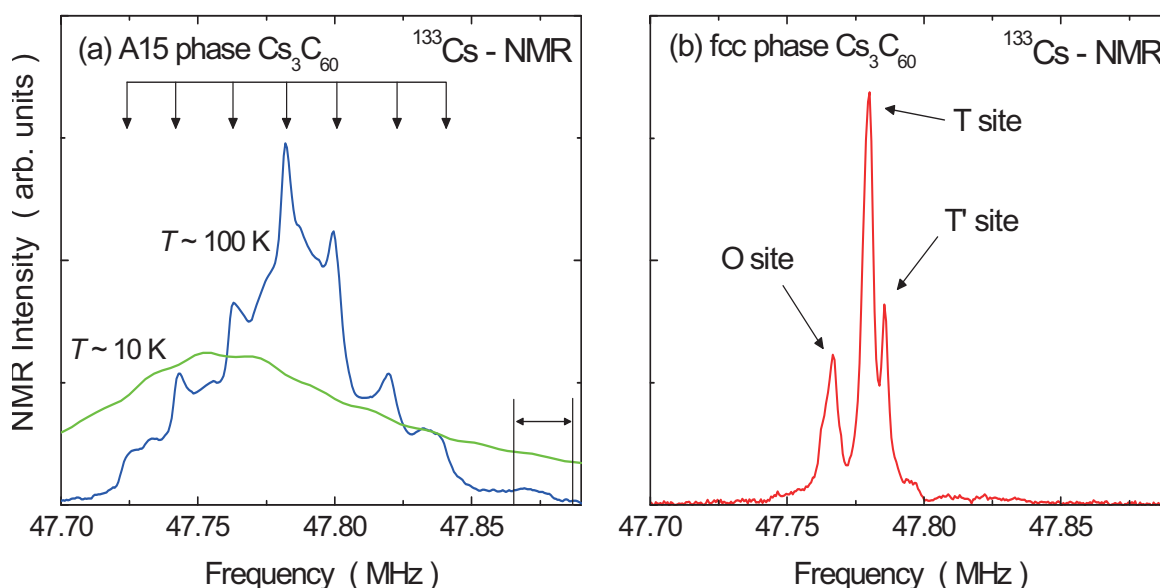


図 2: (a) A15 相, (b) fcc 相の ^{133}Cs -NMR スペクトル. A15 相では Cs 位置に電場勾配があるため、電気四重極相互作用を受けて、矢印で示した 7 本のピークに分裂する. さらに低温では磁気秩序に伴う内部磁場の影響でスペクトルは広がる. fcc 相では電場勾配がないため、鋭いスペクトルになるが、Cs に 2 サイトあるため O サイト T サイトからの信号が分離される. T サイトはフラーレン分子の方向秩序によりさらに T' サイトに分裂する[16].

それぞれの結晶構造を見ていただきたい. A15 相では全ての Cs が等価な単一のサイトを占めている. Cs を取り囲む 4 つのフラーレン分子が作る四面体は一方に潰れており、このため Cs サイトには有限の電場勾配が存在する. 一方, fcc 構造には青と赤で示した 2 種類の異なる Cs サイトがある. これらは周りを取り囲むフラーレン分子が正八面体を作る O サイト (赤) と正四面体を作る T サイト (青) として区別することが出来るが、どちらのサイトでも Cs は対称性のよい位置にあるため電場勾配は完全に打ち消されている. この電場勾配の有無が NMR スペクトル及び共鳴条件に構造依存性をもたらす、選択的測定を可能にする.

核磁気共鳴は外部磁場のゼーマンエネルギーにより分裂した核スピンの状態間で起こる. 対象核のスピンの 1 より大きい場合、核は電気四重極モーメントを持つため、ゼーマン効果に加え電気的な相互作用 (電気四重極相互作用) によりさらに核スピン状態は変更を受け、共鳴周波数がシフトする. このシフトは電場勾配の主軸と外部磁場の角度に依存しているため、今回の実験のように粉末試料を用いた場合、スペクトルは広がり特徴的な形状 (パウダーパターン) を示す. 実際、A15 相では 7 本のピークを持つスペクトルが得られており、この形状は 39 kHz の電気四重極共鳴周波数を持つ時のパウダーパターンとして説明できる. また、図 2(a) に示す A15 相の ^{133}Cs NMR スペクトルは磁氣的シフトに異方性があるため、左右が非対称になっている.

一方で図 2(b) に示す fcc 相の ^{133}Cs NMR スペクトルは電場勾配を持たないためパウダーパターンは描かず、代わりに鋭い 3 本のピークが観測された. 同様のスペクトルは他の fcc 構造を持つ一連の $A_3\text{C}_{60}$ で共通に観測されている[2]. 中心と左側のピークは T サイト, O サイトの Cs 核からの信号と同定できる. 右側に現れる小さなピークはフラーレン分子が部分的に方向秩序を起こすことにより T サイトから派生した信号であると考えられている. イオン径の大きい Cs では方向秩序は室温ですでに起こっているが、イオン径の小さい K を導入した K_3C_{60} ではフラーレン分子の自由度が大きく方向秩序を起こす温度が低い. この組成では T' サイトは方向秩序温度近傍から現れることが知られており、これ

により T サイトの起源が同定されている。Cs₃C₆₀ でも他の fcc 相と同様の 3 本のピークが観測されたことは、確かに fcc 構造を持つことの証明にもなっている。

A15 相と fcc 相で得られる NMR スペクトルが異なることは示されたが、それだけでは両相が共存している試料からの NMR スペクトルは 2 つの足し合わせとなることが予想される。より単相に近いスペクトルを得るためにはもう 1 つ工夫が必要であった。実は、電場勾配の有無により NMR スピンエコーを観測するための最適なパルス系列が異なる。詳細は Ref.[8,9]に譲るが、それぞれの相に最適なパルス系列を選ぶことにより目的の相からの信号を増強させ、その他からの信号を抑えることが出来る。こうして混合相の試料から目的の相の NMR 信号だけを選択的に抜き出し、その物性を測定する準備が整った。

4. 常圧における磁気状態

Cs₃C₆₀ は A15 相も fcc 相も常圧では超伝導を示さない。他の A₃C₆₀ 物質が全て超伝導を示すことを考えると、この組成では異常な状態が実現していることが期待される。我々はまず常圧でそれぞれの相の NMR スペクトルを低温まで測定した。すると A15 相でのみ低温でスペクトルの線幅に広がりが見られることが分かった。NMR スペクトルは核位置における局所磁場に敏感に反応するため、A15 相は常圧では磁気異常を起こし内部磁場が発生していると考えられる[8,9]。ここではスペクトルの二次能率を取ることで線幅を定量化し、その温度依存性を図 3(a)に示した。A15 相では 47 K 以下で明確な線幅の増大が観測され、この温度以下で反強磁性秩序が起こっていることが分かる。同様の振る舞いは類似物質である fcc 相においても期待されたが、実際は A15 相で見られた線幅の増大は見られず、高温から 10 K まで緩やかな増大が続いていることが明らかになった。

では、磁気秩序は A15 構造だけに見られる特別な基底状態なのであろうか。この問題を明らかにするため、それぞれの相の磁気励起を核スピン格子緩和率測定から調べた。核スピン格子緩和率 $1/T_1$ は動的帯磁率に比例した量であるため、この測定から常磁性/常伝導状態での磁気揺らぎの性質を知ることが出来る。得られた結果は図 3(b)に示す。まず、70 K 以上の高温ではどちらの相においてもほぼ同

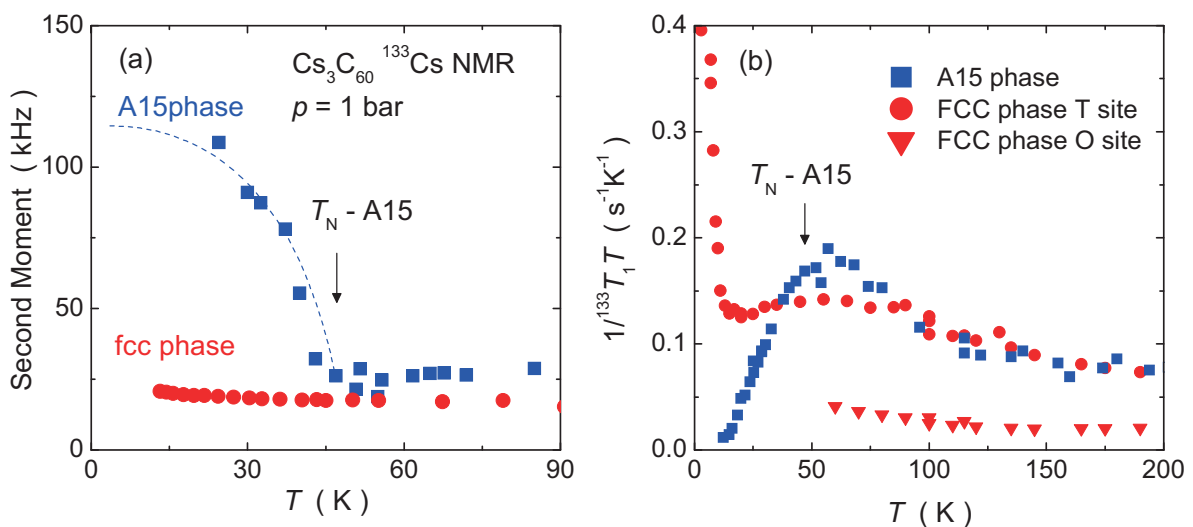


図 3: (a) 二次能率の温度変化. A15 相では $T_N = 47$ K 以下で急激な増大が見られ、磁気秩序が起こったことがわかる。(b)核スピン格子緩和率の温度依存性. fcc 相では O サイトは T サイトの約半分の結合定数を持つため、 $1/T_1T$ の値が小さい。高温では構造に因らずほぼ同じ温度依存性が見られるが低温の振る舞いは大きく異なる。

じ温度依存性が観測された。また、 $1/T_1T$ は低温に向かって増大を続けており、金属状態に見られる $1/T_1T =$ 一定の温度依存性とは異なっている。この温度依存性は局在スピンス系に見られるものであり、これらの結果からどちらの相もモット絶縁体の常磁性状態にあり、またスピンは同程度の磁気相間を持って揺らいでいることが示唆される。従って fcc 相でも局在スピン間の磁気相間により A15 相に見られたものと同様の磁気秩序が起こっても不思議では無い。この事実は A15 相に見られた磁気秩序は特別な状態ではなく、むしろ fcc 相で磁気秩序が見られないことがより異常であることを示している。

次に、磁気秩序温度 T_N 以下の低温を見てみると、A15 相では $1/T_1T$ が指数関数的に減少するギャップ的振る舞いが見られるのと対照的に、fcc 相では磁気揺らぎが低温まで残り、さらに 15 K 以下では異常な増大も観測された。この結果は線幅の急激な増大が見られないことと同様、fcc 相では反強磁性秩序が起こらず低温まで磁気揺らぎが残った異常な状態が実現していることを示す。

この低温でのみ観測される fcc 相の奇妙な磁気状態は、結晶構造に起因する幾何学的フラストレーションの効果により大方説明される。幾何学的フラストレーションとは三角形を基本とする磁気構造を考えたとき、すべてのスピン間に反強磁性的相関を満足することが出来ないために、安定な秩序状態を選ぶことが出来ず、低温まで磁気揺らぎが残存する効果のことである。この効果は 2 次元系では三角格子 (κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ [17]) やカゴメ格子 (ZnCu(OH) $_6$ Cl $_2$ [18]) で見られている。また 3 次元系では、点共有した四面体を持つパイロクロア格子で多くの研究が行われてきた [19]。fcc 相の面心立方構造は稜を共有した四面体から出来ており、3 次元のカゴメ格子と見なせるパイロクロア格子に対して、3 次元の三角格子と見なすことが出来る。fcc 相で見られた異常な磁気状態は、このフラストレーション効果により反強磁性秩序が抑制されたために実現していると考えられる。一方で A15 相の面心立方構造には副格子があるため、反強磁性的磁気構造を容易に構成し、安定化することが出来る。磁気秩序は局在したスピン間の相関により決定されるため、結晶構造の対称性が磁気構造の決定に重要な役割を果たしていたのである。

5. 圧力誘起絶縁体 - 金属転移と超伝導

常圧ではモット絶縁体である fcc 相及び A15 相であるが、これらの試料に静水圧を印加すると、超伝導転移を誘起することが出来る [6,7]。一般に BCS 超伝導は磁氣的相互作用による超伝導対破壊効果が非常に大きいため、磁気秩序とは相容れないはずである。それでもなお銅酸化物、鉄化合物、重い電子系、有機導体などの系では磁気秩序相近傍で超伝導が現れることが報告されている。これらの超伝導は従来の BCS 超伝導とは異なる特徴を持っており、その機構を明らかにするため現在も精力的な研究が行われている。では、これらの系と比較してフルライドで起こる超伝導はどう位置付けられるのだろうか。

我々は、まず超伝導状態の性質を調べるために、十分高い圧力をかけ超伝導を誘起した状態でナイトシフト、 T_1 の測定を行った。超伝導転移温度近傍の結果を図 4 に示している。ナイトシフトは T_c 以下で減少しており、クーパー対のスピンが一重項状態を形成することによりスピン帯磁率を失っていることが分かる。ところが、 $1/T_1T$ はナイトシフトの減少から決定される T_c よりさらに低い温度から超伝導ギャップの影響を受けて減少を始めており、 T_c 直下ではむしろ僅かに増大する振る舞いが見られた。これはコヒーレンスピーク [20] と呼ばれ、s 波超伝導に見られる特徴である。この結果は、フルライドの超伝導が従来の BCS 超伝導で理解できることを示している。重い電子系物質などに見られる磁気秩序との相性が良い超伝導ではなく、従来型の BCS 超伝導が磁気相の近くに出現し、しかも高い T_c を持つことは驚きである。そして、如何にしてこの超伝導が磁気秩序と住み分けることが出来る

のか疑問が残る。

そこで、超伝導相が磁気相と接する領域を詳しく調べるために、圧力を細かく変化させて超伝導分率及び磁気分率を測った。図 5(a), (b)に示した各圧力でのマイスナー効果から、A15 相では臨界圧力 $p_c \sim 6.5$ kbar から、fcc 相では $p_c \sim 4$ kbar から超伝導が現れることが明らかになった。それぞれの圧力における超伝導分率は 15 K のマイスナー信号強度から見積もった。なお、低温の測定点がない圧力では高温から外挿した値を用いた。さらに A15 相では磁気秩序温度 T_N 以下で NMR スペクトルが広がることを利用して磁気分率の圧力変化も見積もることが

出来る。 T_N 以下で広がった部分の NMR 強度は内部磁場の影響を受けた Cs 核の数に比例しているため、図 2(a)に矢印で示した周波数領域のスペクトル強度を磁気分率と見做した。fcc 相では低温でスペクトルの広がりが見られないため、残念ながら磁気分率を見積もることは出来ない。

こうして得られた超伝導/磁気分率の圧力変化を図 5(c)に示す。A15 相に着目すると p_c を中心に、磁気分率の減少に伴って超伝導分率が増加していることが見て取れる。これは超伝導が、試料の中で磁気秩序が抑えられた部分でのみ起こっていることを示唆しており、超伝導相と磁気相は空間的に分離することにより住み分けていると考えられる。このような相分離は超伝導相と磁気相が圧力方向に一次転移で隔てられているときに期待される。重い電子系超伝導などでは二次転移的な磁気臨界点近傍に超伝導が現れている点においてフルライド超伝導とは大きく異なっている。フルライドでは一次転移的相境界があることにより磁気異常の近傍ではあっても臨界揺らぎは抑えられ、磁性に弱いはずの BCS 超伝導が壊れることなく存在出来たと考えられる。

図 5 において臨界圧力が構造によって異なっていることに気付く。これは隣接するフラーレンとの距離、また最近接フラーレンの数がそれぞれの構造で異なっているからである。この違いは、フラーレン分子 1 つあたりの体積 V_{C60} を

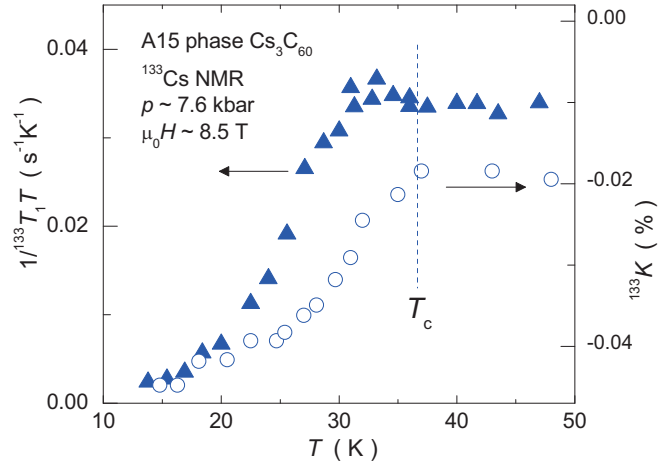


図 4: 超伝導転移近傍の $1/T_1T$ とナイトシフト。ナイトシフトの異常から決定した磁場中の T_c 直下で $1/T_1T$ に小さなピークが観測され、 Cs_3C_{60} の超伝導が s 波超伝導であることを示唆している。

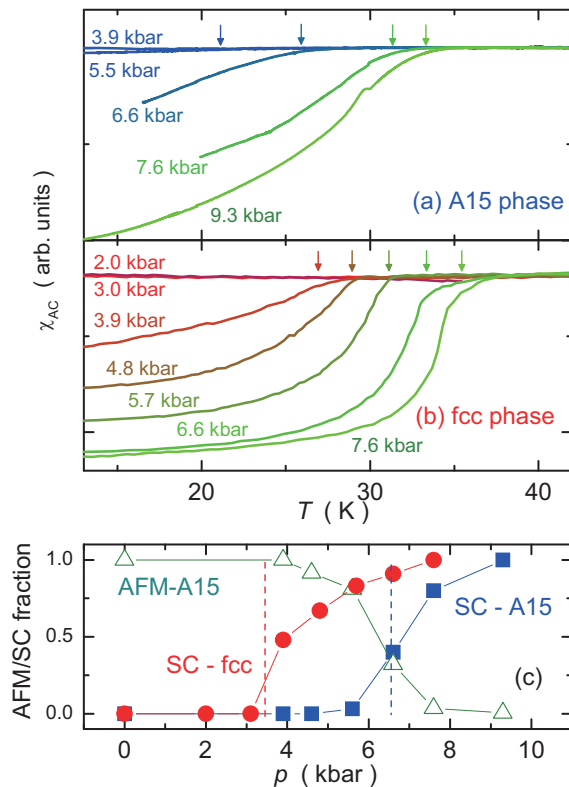


図 5: (a), (b)マイスナー効果の圧力依存性。各圧力における T_c は矢印で示してある。(c)超伝導及び磁気秩序の体積分率。A15 相では磁気秩序が抑えられた部分から超伝導が起こると考えられる。fcc 相は磁気秩序相が不明瞭であるため磁気分率が求められない。

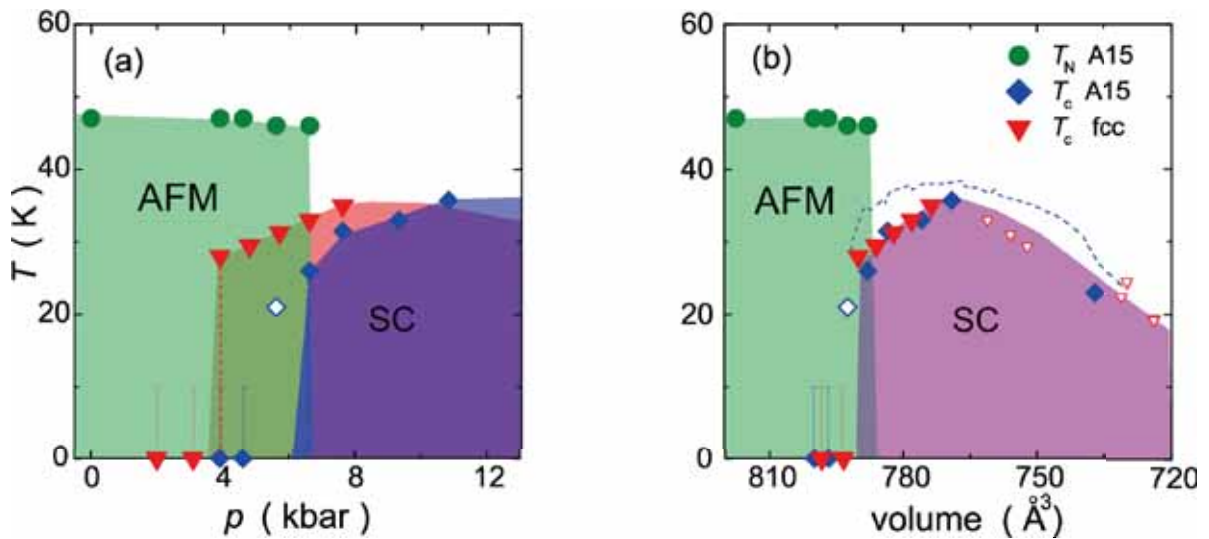


図 6: (a)圧力, (b)フラーレン 1 つあたりの体積 V_{C60} を横軸にとった相図. 臨界圧力は構造により異なるが, V_{C60} をパラメーターに取ることにより超伝導相は構造に因らないことが示された.

パラメーターとすることにより実質的に克服される. より精密なバンド幅の見積りは Ref.[21]に示されているので参照されたい. 図 6(a), (b)に示すように, 圧力を横軸に用いた場合には 2 つの異性体は違う相図を描くように見えるが, V_{C60} をパラメーターに取ることにより 2 つの相図は重なり, 1 つの普遍的な相図となる. 図 6(b)には Cs_3C_{60} 以外の fcc 相 A_3C_{60} の結果[22]も合わせて示されており, 全てのフルライドが共通してこの相図上に表わされることが分かる. 結晶構造により異なる基底状態を示す磁気秩序とは対照的に, 超伝導は構造に因らず普遍的な相図を描く. これは磁気秩序がフラーレン間の磁気相関によって決定されていたのに対し, 超伝導はむしろ 1 つのフラーレン分子内に局在したフォノンが伝導電子と結合することにより引き起こされていることを示唆する.

6. おわりに

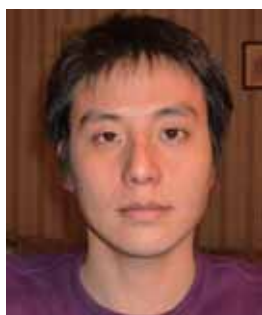
今回の実験からフルライドの超伝導はモット転移近傍に位置する Cs_3C_{60} においても電子-格子相互作用により引き起こされる BCS 超伝導であることが明らかになった. この素性のよく知られた超伝導が, 電子相関効果の非常に強いモット転移近傍に現れるときどのような影響を受けるのかは実はあまりよく分かっていない. フルライドではフラーレンに局在したフォノンと電子の結合と言う特異な電子-格子相互作用が超伝導を誘起することによりモット転移近傍でも超伝導が存在出来るため, BCS 超伝導に対する電子相関の効果調べるための実験的証拠を提供する. 本稿では p_c 近傍の結果はマイスナー効果だけを示したが, 各圧力での T_1 , ナイトシフト測定も進んでおり, さらに詳細な電子状態が明らかになってきている. しかしながら, 単相試料が得られていないことに加え, 臨界圧力近傍では相分離も起こるため本質的な測定が非常に困難になる. 単相に近い次世代試料が登場することによりこの状況が打破されることを期待する.

本研究結果をまとめるにあたって有意義な議論をしていただいた石田憲二教授に感謝いたします. この研究は主に筆者が日本学術振興会海外特別研究員としてパリ南大学に滞在中に行ったものです. また, 京都大学に移籍後は GCOE 「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」の補助を受けることによりさらなる共同研究が進行中です. 最後にこの LTM センター誌という場々に最近の研究結果を紹介する機会を提供していただいた LTM センターの方々に厚く御礼申し上げます.

参考文献

- [1] M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, T. W. Hänsch and I. Bloch, *Nature* **415**, 39 (2002).
- [2] C. H. Pennington and V. A. Stenger, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 855 (1996).
- [3] O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Physik B* **64**, 189 (1986).
- [5] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [6] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming and B. R. Zegarski, *Solid State Commun.* **93**, 327 (1995).
- [7] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky and K. Prassides, *Nature Materials* **7**, 367 (2008).
- [8] Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, P. Jeglič, D. Arčon, T. Takano, Y. Iwasa, Y. Ohishi, M. Takata, N. Takeshita, K. Prassides and M. J. Rosseinsky, *Science* **323**, 1585 (2009).
- [9] Y. Ihara, H. Alloul, P. Wzietek, D. Pontiroli, M. Mazzani and M. Riccò, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 256402 (2010).
- [10] R. Kerkoud, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, S. Brazovskii, I. Luk'Yanchuk, N. Kirova, F. Rachdi, C. Goze, *J. Phys. Chem. Sol.* **57**, 143 (1996).
- [11] V. Brouet, H. Alloul, F. Quere, G. Baumgartner and L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2131 (1991).
- [12] M. Knupfer and J. Fink, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2714 (1997).
- [13] V. Brouet, H. Alloul, S. Garaj and L. Forró, *Phys. Rev. B* **66**, 155122 (2002).
- [14] M. Capone, M. Fabrizio, P. Giannozzi, and E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **62**, 7619 (2000).
- [15] M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, and O. Zhou, *Nature* **364**, 425 (1993).
- [16] P. Matus, H. Alloul, G. Kriza, V. Brouet, P. M. Singer, S. Garaj, and L. Forró, *Phys. Rev. B* **74**, 214509 (2006).
- [17] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
- [18] P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 077204 (2007).
- [19] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, *Nature* **399**, 333 (1999).
- [20] L. C. Hebel, C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **113**, 1504 (1959).
- [21] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, P. Jeglic, D. Arcon, A. Potocnik, P. J. Baker, Y. Ohishi, M. T. McDonald, M. D. Tzirakis, A. McLennan, G. R. Darling, M. Takata, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, *Nature* **446**, 221 (2010).
- [22] Y. Maniwa, T. Saito, A. Ohi, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, I. Ikemoto, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Kosaka, K. Tanigaki, and T. W. Ebbesen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1139 (1994).

著者略歴



井原 慶彦 (Yoshihiko IHARA)

1980年 岡山県生まれ

2003年 京都大学理学部卒業

2005年 京都大学大学院理学研究科修士課程修了

2008年 京都大学大学院理学研究科博士後期過程修了

2008年 パリ南大学ポスドク研究員

2009年 京都大学特定研究員 (GCOE)

2010年 北海道大学大学院理学研究院助教

金属ヘリカル磁性体 MnP における逆 Dzyaloshinsky-Moriya 効果の可能性

Possibility of the inverse Dzyaloshinsky-Moriya interaction in metallic helimagnet MnP

山崎照夫

東京大学物性研究所

Teruo Yamazaki

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

We discovered two novel chiral orders stabilized by the Dzyaloshinsky-Moriya (DM) interaction in the metallic magnet MnP. One is the canted antiferromagnetic order, which is the antiferro-vector-chiral order, in $47 \text{ K} < T < 282 \text{ K}$. The other is the alternate tilted helical order, which is the modulated ferro-vector-chiral order, below 47 K. Moreover, a quite peculiar temperature-hysteresis was observed in the canted antiferromagnetic phase. The temperature-hysteresis can be realized by the lattice-distortion due to the inverse effect of the DM interaction. This is the first observation of the inverse effect of the DM interaction in metallic magnets.

1. はじめに

近年、固体物理における中心的なトピックの一つとして、カイラリティという概念が注目されている。カイラリティとは、鏡映対称操作によってその性質を変え、「右手系」と「左手系」とで区別される量である。化学の分野では、分子の光学異性体(キラリティ)として古くからよく知られている概念である。磁性体においては、ベクトルカイラリティとスカラーカイラリティの二種類のカイラリティ(スピんカイラリティ)が定義されている。図1に示すように、ベクトルカイラリティ χ_{ij} は2つのスピん \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j によって $\chi_{ij} = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ と定義され、スカラーカイラリティ χ_{ijk} は、3つのスピん \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j , \mathbf{S}_k によって、 $\chi_{ijk} = \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$ と定義される。これらのスピんカイラリティは、1990年頃にフラストレート磁性体における秩序状態を記述するための自由度として固体物理に導入された。

最近では、このスピんカイラリティ(以下では、スピんカイラリティを単にカイラリティと書く)が他の物理量と結合して、新規な物理現象を引き起こすものとして注目されている。その例としては、カイラリティ起源異常ホール効果や、ヘリカル磁性体におけるマルチフェロイック現象などが挙げられる。前者は、伝導電子がスピんによって散乱を受ける事による、従来から知られる異常ホール効果

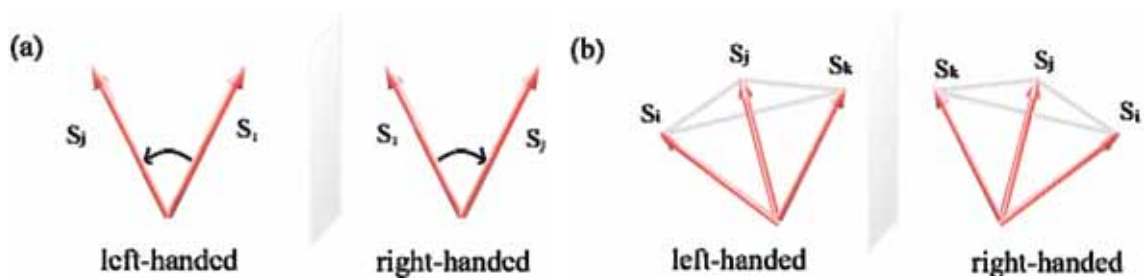


図1. (a) ベクトルカイラリティ, (b) スカラーカイラリティ, の概念図

に加えて、カイラリティによる散乱の寄与がホール効果に現れる、というものであり[1,2]、後者は、カイラル秩序の出現に伴って誘電分極が生じる、というものである[3-6]。中でも、マルチフェロイック物質ではカイラリティと誘電分極が結合することにより、電場による磁化の反転や、その逆の、磁場による電気分極の反転など、通常考える事の出来ない外場に対する応答を生み出すことが出来、応用面も睨んだ精力的な研究がなされている。これらの現象が生じる上で重要な役割を果たしているのが Dzyaloshinsky-Moriya (DM)相互作用である。

DM 相互作用は、 $E_{DM} = -\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ の形で記述される反対称相互作用である。この相互作用は、ベクトルカイラリティ χ_{ij} を用いて $E_{DM} = -\mathbf{D}_{ij} \cdot \chi_{ij}$ と表すこともできるため、DM ベクトル \mathbf{D}_{ij} に平行なベクトルカイラリティ χ_{ij} を誘起する相互作用と看做せる。ただし、DM 相互作用はどのような磁性体においても存在出来るわけではなく、磁性原子(i, j)間の midpoint に反転対称性がない場合にのみ有限の DM ベクトル \mathbf{D}_{ij} が生じる。前述のマルチフェロイック物質においては、これとは逆に、元々は反転対称性がある(もしくは弱く破れた)状態にある物質が、DM 相互作用によるエネルギー $E_{DM} = -\mathbf{D}_{ij} \cdot \chi_{ij}$ を得るために、格子を歪ませて DM ベクトルを発生(もしくは増強)させて、ベクトルカイラリティを誘起する現象(DM 相互作用の逆効果)が観測されている。DM 相互作用の逆効果によって格子が歪むと誘電分極が生じ、結果として強誘電が発生する、それと同時に、ベクトルカイラリティの強秩序であるヘリカル秩序が形成される、というのがマルチフェロイック現象である。

我々は最近、古典的な金属磁性体 MnP において、DM 相互作用起源の新たなカイラル秩序を発見した。またそのカイラル秩序相では極めて特異な温度履歴現象が現れることを見出し、それがカイラリティによって誘起される格子歪み、即ち DM 相互作用の逆効果に起因する可能性がある事を突き止めた。本稿では、その内容について紹介する。これまで、幾つかの磁性体において DM 相互作用の逆効果の観測はなされているものの、それらは全て絶縁体であり、我々の発見は金属における DM 相互作用の逆効果の発現を初めて観測したものである可能性がある。

2. これまでに考えられてきた MnP の磁気秩序

本研究の対象物質である MnP は、古く 1960 年頃からその磁性が詳しく調べられ、磁場中および零磁場中で多様な磁気秩序を示すことが知られる物質である[7]。ゼロ磁場では、 $T_C = 292 \text{ K}$ で磁化容易軸である c 軸方向に秩序モーメントが向いた強磁性相に相転移し、さらに $T_N = 47 \text{ K}$ でヘリカル構造へと逐次転移する[8,9]。ヘリカル相では、スピンの bc 面内にあり、伝搬ベクトルが a 軸に平行な ($\delta = (\delta, 0, 0)$, $\delta = 0.117$) ヘリカル構造をとることが知られている。また、最近、 $T^* = 282 \text{ K}$ で新たな磁気転移が観測されており、 $T_N < T < T^*$ の中間温度域では、磁気秩序モーメントの b 軸成分が存在すること

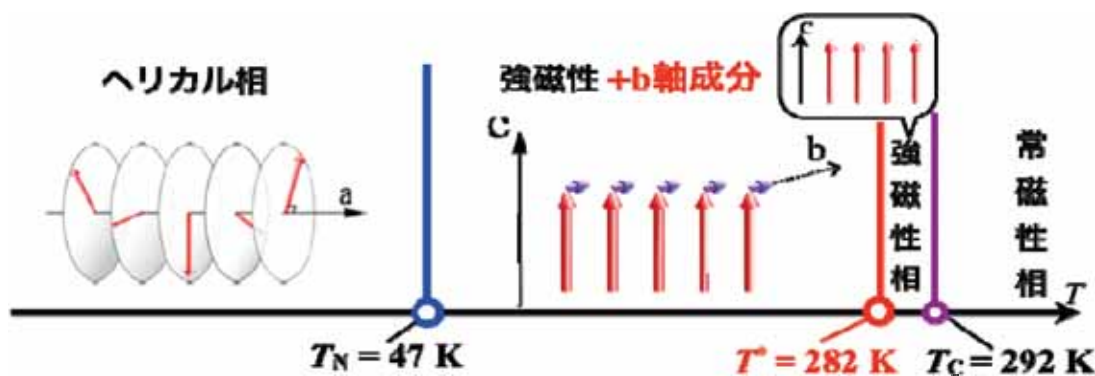


図2. これまでに知られてきた MnP の磁気構造の模式図

が指摘されている[10]. これらの磁気構造の模式図を図2に示す.

MnPの磁性を遍歴磁性として扱うべきか, 局在スピン系として扱うべきなのかについて過去に議論されてきた. 磁気モーメントの大きさ($1.3 m_B$)等, 遍歴的な解釈が必要な物性も存在するが, 一方で, これまでの多くの実験に対する解析が, Mn 3dの局在モーメントを前提としたs-dモデルによってなされている. たとえば磁化の温度変化や中性子散乱実験から観測されたスピン波励起は, RKKYタイプの長距離相互作用を仮定したハイゼンベルグハミルトニアンでよく記述できている[11]. 従って, 本稿では, MnPの磁性について, 基本的に局在スピンモデルによって議論する.

これまで, MnPにおいてゼロ磁場中および磁場中で現れる多様な磁気秩序は全て, 強磁性的および反強磁性的な対称相互作用(スピンの内積の形で書かれる相互作用)の競合によって安定化すると考えられてきた. 例えば低温のヘリカル構造は, 第7次近接までの対称相互作用の競合を考慮することで説明できると考えられている[12]. ところが, MnPの結晶構造を考えると, 最近接Mn間の midpointでは反転対称性はなく, DM相互作用が生じる. また, 結晶の対称性から考えられるDMベクトルは, c軸に平行もしくは反平行な方向に交互に並んだ, 図3のような状態をとるはずである. しかし, MnPにおけるDM相互作用の影響はこれまで見出されてはこなかった.

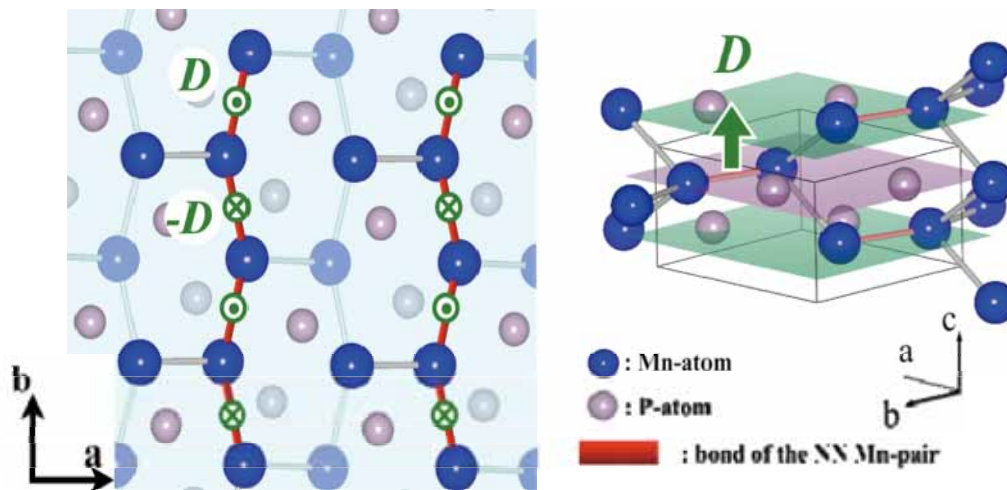


図3. MnPの結晶構造と, 再近接Mn間に作用するDMベクトル.

一般に, 絶縁体に比べ, 金属ではDM相互作用の影響は現れにくい. しかし, 金属磁性体においても, MnSiの様に, DM相互作用が重要な役割を果たし, 長周期ヘリカル構造やスカーミオン格子(スピンの向きがある点を中心に渦を巻き(スカーミオン), その渦が超格子を組んだ状態)などの興味深い現象が観測されている[13]. そこで我々は, 同じ金属磁性体であるMnPにおいてもDM相互作用の効果による新奇な現象が発見できるのではないかと期待して, 極低磁場での詳細な磁化測定, および零磁場での中性子散乱実験を行なった.

3. 中間温度域におけるb軸弱強磁性と特異な温度履歴現象

図4(a)は, b軸方向の磁化の温度依存性である. 図には, 350 Kで極低磁場3 Oeを印可後, 降温過程(プロセス(A)), T_N より高温の55 Kまで冷却した後の昇温過程(プロセス(B)), T_N より低温の5 K, および35 Kまで冷却した後の昇温過程(プロセス(C), (D)), の4つの異なるプロセスで測定した結果を示している. いずれのプロセスにおいても, T^* において, 磁気転移を示す磁化の急激な増加が観測さ

れている。しかし、 $T_N < T < T^*$ の中間温度域では、測定プロセスによって磁化の値が著しく異なっていることが分かる。プロセス(A)と(B)、もしくはプロセス(C)と(D)の磁化の振る舞いを比べると、それぞれほぼ同様の振る舞いを示している。ところが、試料が T_N 以下のヘリカル温度領域を経由せずに測定した前者の(A),(B)のプロセスに比べると、試料を一旦 T_N 以下まで冷却した後に測定した後者の(C),(D)のプロセスの磁化は著しく大きな値を示している。つまり、 $T_N < T < T^*$ の温度域では、試料を一旦 T_N 以下まで冷却したか否かによって全く異なる磁化の値を示す、という極めて特異な温度履歴が現れることが分かった[14]。

次に、 $T = 100 \text{ K}$ で測定した b 軸方向の磁化過程の様子を図 4(b) に示す。磁場範囲は極低磁場の $-30 \text{ Oe} < H < 30 \text{ Oe}$ で測定している。また、図には、試料を 350 K から直接測定温度まで冷却してから測定したもの(プロセス(A')), 試料を一旦 T_N 以下の 5 K まで冷却し、さらに 100 K まで昇温してから測定したもの(プロセス(C')), の2つの結果を載せている。いずれのプロセスにおいても、微小な自発磁化を持つ強磁性的なヒステリシスループが観測されている。このことから、中間温度域における秩序モーメントの b 軸成分は弱強磁性であることが分かった。ただし、ここでも上で見られたのと同様の、試料を一旦 T_N 以下に冷却したか否か、による違いが観測されている。プロセス(A')に比べると、プロセス(C')で測定した場合の自発磁化は5倍程度も増強されている(とはいえ $\sim 10^{-3} \text{ m}_B$ 程度)。すなわち、中間温度域の b 軸弱強磁性には、磁化の小さな状態(SM-state)と、試料を一旦 T_N 以下まで冷却した後に現れる磁化の大きな状態(LM-state)、の二つの状態が現れているわけである。

では、SM-state と LM-state のどちらが真の平衡状態であろうか。それを確認するため、上記の(A')と(C')のそれぞれのプロセスにおいて、 $H = 30 \text{ Oe}$ の磁場を印加した状態で保持し、磁化の時間変化を調べた。その結果は、図 4(c) に示すように、どちらの状態においても磁化の緩和は観測されず、どちらが真の平衡状態なのかを判別できなかった。これは、SM-state と LM-state とが非常に高いエネルギー障壁を有していることを示唆している。

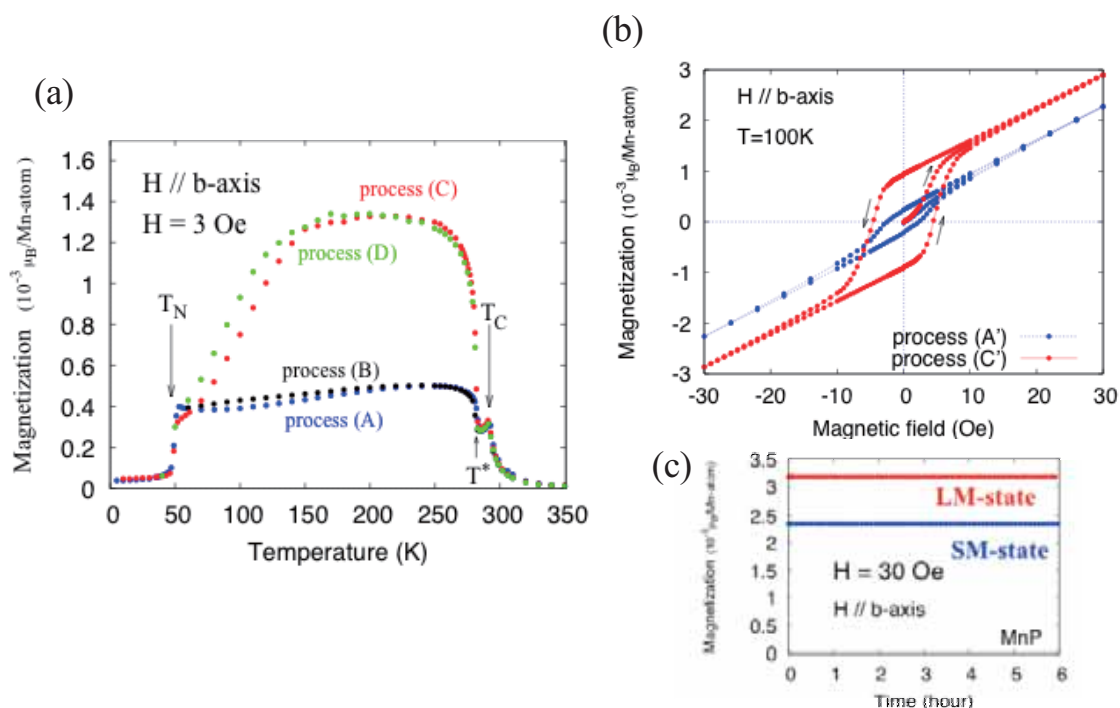


図 4 (a) 様々な測定プロセスで測定した b 軸方向の磁化の温度依存性. (b) 試料を一旦 T_N 以下まで冷却する前(プロセス A')と後(プロセス C')に 100 K で測定した b 軸方向の磁化過程. (c) LM-state と SM-state で測定した b 軸方向の磁化の時間変化.

ギ一障壁で隔てられている事を示している。

4. 中性子核反射強度に見られる温度履歴

さらに我々は、試料を一旦 T_N 以下まで冷却したか否か、による温度履歴が、中性子散乱実験における核反射にも現れることを見出した。図 5 に、単結晶試料を用いて観測した (1,1,0)核反射強度の温度依存性を示す。測定は降温過程と昇温過程の両方で行なっており、図中の矢印は温度変化の方向を示している。中間温度領域における(1,1,0)核反射強度は、降温過程で測定した時に比べると、一旦 T_N 以下まで冷却した後の方が明らかに大きな強度を示していることが分かる。一方、我々は粉末試料においても同様の実験を行なったが、粉末試料では、このような温度履歴は観測されなかった。

以上の結果をどの様に解釈するかについては現在も頭を悩ませているが、今のところ、以下の様な解釈が妥当であると考えている。

中性子散乱実験において単結晶試料を用いたときにのみ現れる効果に、二次消衰効果が挙げられる。純良な単結晶試料を用いて核ブラッグ散乱などの散乱断面積の大きい散乱を観測しようとしたとき、その強い散乱能のために試料内で入射中性子が減衰し、観測される積分散乱強度が試料体積に比例しなくなり、結果として弱い強度を観測してしまう。これを二次消衰効果と呼ぶ。これが、例えば、モザイク幅の広い“悪い”試料を用いたときであれば、二次消衰効果は軽減され、散乱強度は試料体積に比例し、結果として強い散乱強度が得られる。本測定に用いた試料においても、室温での核反射強度の相対比較からこの二次消衰効果が生じている事が分かる。その事実を踏まえると、実験結果を以下のように解釈できる。まず、単結晶試料の純良性から、降温過程のときには二次消衰効果によって、弱い散乱強度が観測される。一方、試料を一旦ヘリカル温度領域まで冷却した後は強い散乱強度が観測されているが、これは、低温のヘリカル相で何らかの格子歪みが生じ、その結果試料の結晶性が悪くなり、二次消衰効果が軽減されているため、と考えることができる。温度をヘリカル温度以上に上げてこの歪みは緩和されないため、強い散乱強度がそのまま観測され、結果としてヒステリシスが観測される。ただし、この格子歪みは非常に微小なものであると考えられ、粉末中性子回折実験では、降温過程と昇温過程の間で各ピークの位置や強度に全く差が見られず、具体的な格子歪みの情報は得られていない。より精度の高い実験、例えば、四軸回折計を使った単結晶中性子回折実験や放射光 X 線回折実験を行う必要がある。

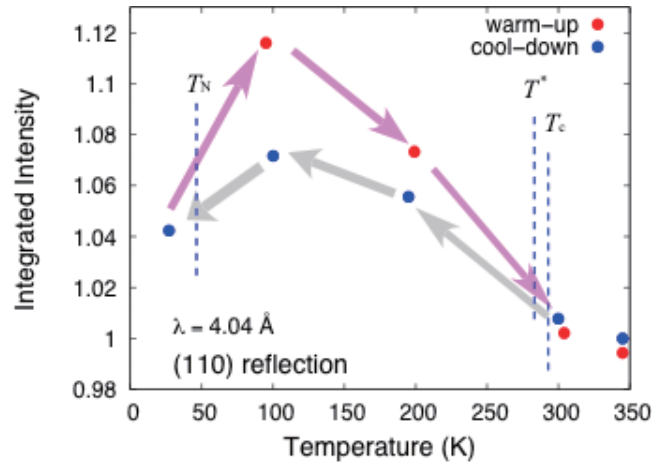


図 5. 単結晶試料を用いた中性子散乱実験における(1,1,0)核反射の温度変化。図中の矢印は、温度変化の方向を表している。

5. 低温相における交替傾斜ヘリカル構造

中性子散乱実験は、中性子が電子スピンによっても散乱されることから、物質の磁気構造を知る上で非常に強力なプローブとなる。例えば、 T_N 以下で伝搬ベクトル $\delta = (\delta, 0, 0)$ のヘリカル構造をとる MnP では、逆格子空間上で逆格子点から $\pm \delta$ だけ離れた位置(例えば、 $(2 \pm \delta, 0, 0)$)に磁気反射が観測される。

通常このような磁気反射は、禁制反射の脇には現れない。しかし、我々は、MnP の結晶構造からは禁制反射となる(0,1,0)の脇に、 T_N 以下で($\delta,1,0$)磁気反射が現れることを発見した。この($\delta,1,0$)磁気反射は、MnP の低温の構造が、従来考えられてきた($\delta,0,0$)で表される)ヘリカル構造に、($\delta,1,0$)の変調を加えた構造であることを示している。いくつかの考察により、その磁気構造は、図 6 (a)のようなものであると結論付けられた。これは、ヘリカル面が bc 面から a 軸方向に q もしくは $-q$ だけ交互に傾いた構造になっている。磁気散乱強度から見積もられるその傾き角 q は、 $q \cong 6^\circ$ である。

6. 考察 -MnP における新奇カイラル秩序と DM 相互作用の逆効果

以下に述べる様に、中間温度域の b 軸弱強磁性状態と、低温相の交替傾斜ヘリカル構造とは共に、MnP の最近接 Mn 間に働く DM 相互作用によって生じた新奇カイラル秩序であると考えられる。

まず、磁気構造がはっきりした低温相について議論する。2.で述べた様に、MnP の最近接 Mn スピン S_i, S_j 間には c 軸に平行な DM ベクトル $D_{ij} = (0,0,D_{ij}^c)$ が作用し、 $E_{DM} = D_{ij}^c (S_i^a S_j^b - S_i^b S_j^a) = D_{ij}^c \chi_{ij}^c$ の形の DM 相互作用エネルギーが働く。それゆえ、bc 面内にあるスピン成分の b 軸成分を a 軸方向に傾けた方が安定となるため、ヘリカル面が bc 面から a 軸方向に傾く。従って、図 3 のように DM ベクトルが c 軸に平行もしくは反平行に交互に並んでいる MnP では、ちょうど図 6(a)のような磁気構造が安定化することが分かる。また、この磁気構造は、DM 相互作用エネルギーのベクトルカイラリティによる表式 $E_{DM} = D_{ij}^c \chi_{ij}^c$ を考えると、反強的に並んだベクトルカイラリティ χ_{ij}^c を誘起した、変調カイラル秩序であると見ることができる。

上記のように、MnP における DM 相互作用の影響が初めて見出されたわけであるが、中間温度域で b 軸方向に見られた弱強磁性も、この DM 相互作用によって生じたものである、と我々は考えている。ここでは詳細は割愛するが、我々の磁化測定の結果、a 軸方向の磁化は、c 軸や b 軸方向とは異なり、 T_c で鋭いカusp異常を示しており、反強磁性的な a 軸成分の存在を示唆している。そこで、Mn スピンの c 軸成分は従来通り強磁性的になっているが、a 軸成分が最近接 Mn 間で反強磁性的に並んだ状態を T_c 以下で仮定すると、a 軸方向の反強磁性的な秩序モーメントが DM 相互作用によって b 軸方向

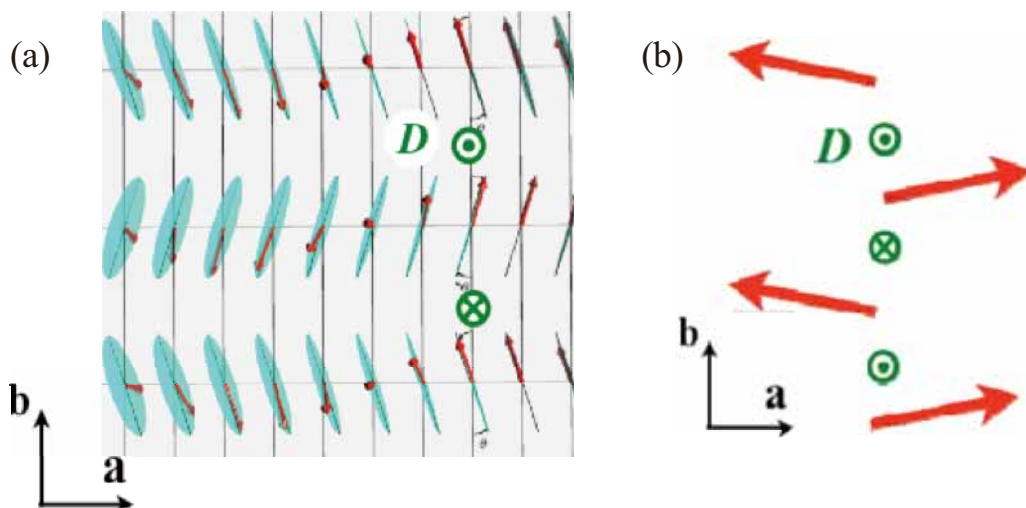


図 6. MnP において、(a) ($\delta,1,0$)磁気反射の存在から考えられる T_N 以下での磁気構造。ヘリカル面が bc 面から a 軸方向に交互に傾いている。(b) $T_N < T < T^*$ で予想される磁気秩序モーメントの ab 面内成分の構造。これらは、図中に示すような DM ベクトルによってスピンの傾けられることによって安定化する。

に傾けられ、**b** 軸方向に弱強磁性が自然に生じる(図 6 (b)). これは、いわゆる傾角反強磁性(寄生強磁性とも言う)状態である. この傾角反強磁性も、やはり図 3 に示すような DM 相互作用によってベクトルカイラリティが誘起された、反強カイラル秩序とみることができる. 一般的に、DM 相互作用によってスピンの傾き角 q は $\tan^{-1}(D/J)$, つまり対称・非対称相互作用の比で決まる. 低温相でのヘリカル面の傾き角は約 6 度であるが、この値から $D/J \simeq 0.1$ と求まり、これは DM 相互作用と対称相互作用の比として妥当な値である.

3. 4. 5. で紹介した実験結果の中で、最も特筆すべきは中間温度域の傾角反強磁性相に見られる、試料を一旦低温のヘリカル相まで冷却したか否かで現れる温度履歴現象である. 中性子散乱実験における核反射強度の温度履歴から、低温相で格子歪みが生じていることについては既に述べた. その事を踏まえた上で、中間温度域の傾角反強磁性や低温の交替傾斜ヘリカル構造が、DM 相互作用によってベクトルカイラリティの **c** 軸成分 χ_{ij}^c が誘起されたカイラル秩序である事に注目すると、MnP の温度履歴現象は、以下のように解釈する事が出来る.

試料を高温から冷却したとき、中間温度域では、MnP の持つ DM 相互作用の **c** 軸成分 D_{ij}^c によって、 0.01 m_B 程度の **a** 軸に平行な反強磁性秩序モーメントが傾けられ、僅かに χ_{ij}^c が誘起された反強カイラル秩序状態となる. さらに T_N 以下まで冷却したとき、やはり DM 相互作用によってヘリカル面が傾けられた磁気構造が発現する. このとき、DM 相互作用によって傾けられるスピン(の **b** 軸)成分は約 1.3 m_B であり、誘起されるベクトルカイラリティの **c** 成分 χ_{ij}^c は、中間温度域のそれに比べると桁違いに大きい. それゆえ、DM 相互作用エネルギーの利得分も非常に大きくなる. この利得分がもし格子を歪ませる弾性エネルギーの損失分よりも大きければ、DM ベクトルを増強するように格子が歪む. つまり、試料を T_N 以下に冷却したときに現れる格子歪みは、DM 相互作用の逆効果によって起こったと考えることができるわけである. 再度、中間温度域まで昇温したとき、中性子散乱実験からは格子歪みが残っていることが示唆されているので、このときも DM ベクトルが増強された状態にあると考えられる. この昇温過程では、DM ベクトルが増強されているため、誘起される χ_{ij}^c は降温過程に較べ大きく、結果として大きな反強カイラル秩序モーメント、即ち大きな磁化状態(LM-state)が実現する. さらに試料を常磁性温度域まで昇温すると、格子歪みは緩和して元の状態へと戻る.

以上のように、低温で DM 相互作用の逆効果によって格子歪みが生じ、その格子歪みが高温まで残留すると考える事で、磁化測定および中性子散乱実験で観測された温度履歴現象を矛盾無く説明する事が出来る.

7. おわりに

本稿では、古くからよく知られていた金属磁性体 MnP において筆者らが新たに発見した、(i) $T_N < T < T^*$ の中間温度域の反強カイラル秩序、(ii) T_N 以下の変調カイラル秩序という、DM 相互作用によって誘起された 2 つのカイラル秩序の存在、さらに、(iii) 中間温度の反強カイラル秩序相に見られる、試料を一旦 T_N 以下まで冷却したか否かで磁化や核反射強度が全く異なるという、極めて特異な温度履歴現象について紹介した. この温度履歴現象は、試料を低温の変調カイラル秩序相に冷却したときに、DM 相互作用の逆効果によって格子が歪み、その格子歪みが高温まで残留することによって生じていると解釈し得る. これまでにも DM 相互作用の逆効果は様々なマルチフェロイック物質で観測されているが、それらは全て絶縁体であり、本稿で紹介した温度履歴現象は、DM 相互作用の逆効果が金属において観測された初めての例である可能性がある. 今後の課題としては、格子の変化を直接観測することである.

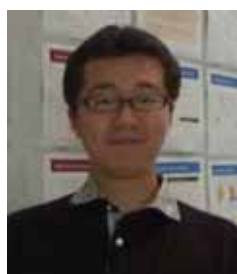
8. 謝辞

以上の研究は、著者が京都大学工学研究科材料工学専攻に博士後期課程在籍時の成果である。指導教官であった、中村裕之教授、田畑吉計准教授、和氣剛助教に感謝致します。この成果は、極低磁場領域における極めて微小な磁化を精密に測定することによって初めて見出す事が出来たものであり、LTM センターに設置されている高感度 SQUID 磁化測定装置 MPMS なくしては成し得ませんでした。特に、通称 1T 機と呼ばれる機種では、磁場クエンチを行なっただけでも安定して残留磁場 ~ 0.2 Oe 程度を実現できており、極低磁場実験には最適でした。日頃の寒剤供給にご尽力頂いている LTM センターの方々、MPMS の装置管理をして下さっている LTM センターの大家晃弘助教と金相学研究室の道岡千城助教と太田寛人氏にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。また本研究は、文部科学省・科学研究補助金特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」とグローバル COE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の補助を受けています。

参考文献

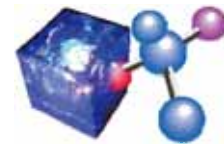
- [1] Y. Taguchi *et al.*, *Science*, **291** (2001) 2573.
- [2] T. Taniguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 246605.
- [3] Y. Yamasaki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 147204.
- [4] N. Abe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 227206.
- [5] K. Kimura *et al.*, *Nature*, **426** (2003) 55.
- [6] Y. Yamasaki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 207204.
- [7] E. Huber *et al.*, *Phys. Rev.*, **135** (1964) 1033.
- [8] J. B. Felcher, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 1056.
- [9] G. P. Forsyth *et al.*, *Proc. Phys. Soc.*, **88** (1966) 333.
- [10] C. C. Becerra, *J. Phys.: Cond. Matt.* **12** (2000) 5889.
- [11] 例えば, A. Takase *et al.*, *J. Phys. Soc. Jap.* **47** (1979) 491.
- [12] L. Dobrzynski *et al.*, *J. Mag. Mag. Mat.* **82** (1989) 67.
- [13] S. Mühlbauer *et al.*, *Science* **323**. (2009) 915.
- [14] T. Yamazaki *et al.*, *J. Phys. : Conf. Ser.* **201**. (2010) 032079.

著者略歴



山崎 照夫 (Teruo Yamazaki)
東京大学物性研究所 特任研究員

2004年 3月 大阪大学理学部卒業
2006年 4月 ローム株式会社研究開発本部
2006年 10月 同社ディスクリート・モジュール製造部
2010年 9月 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了 工学博士
2010年 10月 現職



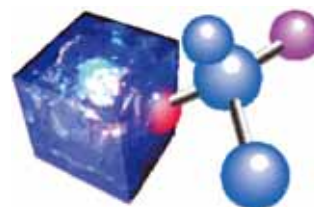
ダブルドープした高 In 組成 InGaAs/InAlAs ヘテロ構造の電子輸送特性 (Electronic Transport Property of Double Doped InGaAs/InAlAs Hetero-structure)

北陸先端科学技術大学院大学の山田省二教授を招き、スピン軌道相互作用の増強や新物性、さらには新スピndeバイス素材としての可能性をもつがこれまで殆ど報告のない、強い Rashba 効果を示す2次元電子ガス2層系試料の作製と基本的な電子輸送特性の測定結果を紹介していただいた。



(文責 低温物質科学研究センター 澤田安樹)

低温物質科学研究センター セミナー報告書
2010年度第2回 (2010年7月20日)



Molecular Nanomaterials: Thin Films, Composites and Nanoparticles

フランス Toulouse の CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination から Lydie Valade を講師として招き、上記表題での講演と議論を行った。

講演は、先ず、講演者らが開拓した、スピנקロスオーバー錯体を組込んだ分子性導体やフォトクロミズム物質を組込んだ強磁性体等、複合機能物質の結晶構造を含む基本的な性質の説明から始まった。

次に、これらを含む機能性物質の薄膜作製方法が紹介された。化学気相成長法を用いた強磁性体 $V(\text{TCNE})_2$ の炭素基板上への薄膜作製や、(TTF)(TCNQ)等の分子性導体のシリコンウェハー上への電析の手法が説明された。電析法については作用電極として用いるドーブされていないシリコン基板の表面処理方法についても説明があった。表面をリン脂質で覆い、この被服膜内に残る細孔状の空隙部分でのみ分子性導体を異方的な形状に成長させる方法が紹介された。また、用いる試薬を選ぶ事によってシリコン基板の表面を異方的、或いは、等方的にエッチングする、或いは、溶媒中で超音波をあてる事により元々空気を抱え込んで溶媒と接触していなかった微細な窪み部分にも溶媒を満たす事により、その表面に成長させた分子性超伝導体、(TTF)[(Ni(dmit)₂)₂]の形態が変わることが紹介された。この錯体は、薄膜状態でもバルクの結晶と同様に高压下で超伝導転移を起こすことが確認された。

続いて、分子性導体のナノ粒子作製方法について紹介された。(TTF)(TCNQ)は擬1次元的な電子状態を持つ分子性導体であり、通常は針状の結晶となる。ところがブチルメチルイミダゾリウムの4フッ化ホウ素等、イオン液体を用いて錯体を作成すると2~5 nmの粒径を持つナノ粒子が作製できるとの報告がなされた。この方法を用いて得たコロイド溶液を元にナノ粒子からなる導電性薄膜を得る方法も紹介された。また、フォトクロミズム物質を分散させた有機高分膜やキセロゲルについても紹介された。

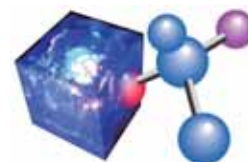
質疑応答は、Valade 先生が丁寧に返答される和やかな雰囲気の中で進んだ。



セミナー後のひとコマ(左から7人目が Valade 先生[撮影; LTM 平松])

(文: 低温物質科学研究センター 矢持 秀起)

追記: 講演の中で、2011年が国際化学年であることがコメントされた(参照 URL; <http://www.chemistry2011.org/>)。



Collective Phenomena in Organics, Metal-Organics, and Synthetic Minerals

フランス国立科学研究センターリサーチフェローの Mohamedally Kurmoo(モハメダリ・クルモ)教授を講師としてお招きし、表題のご講演をしていただいた後、議論を行った。

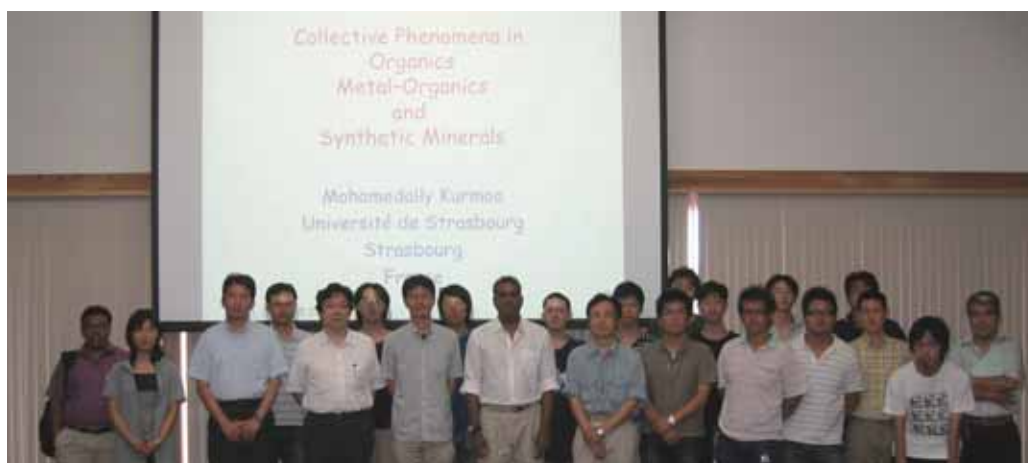
まず初めに,MMX 混合原子価錯体(Mは金属イオン, Xはハロゲン)における様々な基底状態について概説された。次いで, BEDT-TTF と呼ばれる有機分子を用いてオキサト鉄錯体との電荷移動錯体を合成し,混合原子価状態を実現した例を示された。混合原子価状態となっている有機層が導電性を担い,対成分の無機層は電荷の補償の役割しているのと同時に,局在スピンを有し,磁性を担っている。このような物質において超伝導と磁性の共存を示された。



講演中の Kurmoo 先生。

また,金属イオンと有機配位子からなる多孔性の磁石の話題に触れ,結晶の空隙にゲスト分子として溶媒分子を取り込んだり,放出することにより,反強磁性と強磁性を変換できることや配位子を通した金属イオンの配列様式の違いにより,磁氣的相互作用が異なることなどを示された。最後に,近年研究を開始された合成鉱物の研究についても紹介され,水熱合成法により構造解析が可能な単結晶試料が作製できることや,それが非常に大きな保磁力を有することを示された。

講演内容は,これまでに Kurmoo 先生が開拓を行ってきた様々な金属錯体に関するもので,聴衆は幅広い研究内容に感銘を受けたようである。また講演後も,紹介された物質の物性や物質合成の指針等について活発に議論がなされた。



講演会後の集合写真。前列中央が講演者の Kurmoo 先生。

(文責:低温物質科学研究センター 中野 義明)

運営委員会より

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成22年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学	1631	1342	1398	1239	1551	2651	9812
理学研究科・物理学第一	6124	4546	5900	6581	5862	5560	34573
理学研究科・その他	379	252	101	159	202	284	1377
人間・環境学研究所	1633	2755	2404	2468	2724	2054	14038
工学研究科	637	238	481	445	447	497	2745
農学研究科	16	34	37	67	72	17	243
エネルギー科学研究科	0	0	0	1084	0	0	1084
医学研究科	615	452	481	461	491	818	3318
物質－細胞統合システム拠点	0	0	46	23	63	32	164
産官学連携センター	0	0	0	207	91	0	298
低温物質科学研究センター・研究部門	5850	4031	3931	4285	2326	1977	22400
同センター・共同利用装置	1470	1260	1028	1000	1049	990	6797
合計	18355	14910	15807	18019	14878	14880	96849

液体窒素供給量

平成22年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学	2958	3353	4039	3649	3960	*41470	59429
理学研究科・物理学第一	1368	1190	1201	1088	1199	1052	7098
理学研究科・その他	2477	1760	1791	1614	1620	2058	11320
人間・環境学研究所	1266	1483	1499	1256	1233	1580	8317
工学研究科	926	1095	1540	1150	1231	997	6939
農学研究科	2534	2208	2929	2223	2806	2632	15332
エネルギー科学研究科	90	95	150	833	135	241	1544
医学研究科	575	647	660	674	662	583	3801
保健管理センター	0	10	11	0	9	11	41
生命科学研究所	774	959	1004	829	891	907	5364
情報学研究所	10	0	10	30	10	20	80
ウイルス研究所	1582	1580	1091	1285	1480	1262	8280
再生医科学研究所	238	162	206	183	215	97	1101
放射性同位元素総合センター	155	196	124	80	82	87	724
フィールド科学教育研究センター	0	15	0	0	0	10	25
物質－細胞統合システム拠点	415	115	700	531	672	469	2902
産官学連携センター	0	0	333	300	218	224	1075
低温物質科学研究センター・研究部門	1089	695	981	718	536	565	4584
同センター・共同利用装置	356	459	351	511	389	393	2459
合計	16813	16022	18620	16954	17348	54658	140415

*液体窒素の理学研究科・化学の9月分には、14ヶ月間の窒素ガス利用分が合算されている。

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成22年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	2113	2136	2976	2808	3235	2697	15965
エネルギー理工学研究所	283	114	0	59	106	121	683
生存圏研究所	114	0	0	0	63	0	177
その他	325	52	37	58	58	98	628
合計	2835	2302	3013	2925	3462	2916	17453

液体窒素供給量

平22成年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	3567	3419	4693	4477	4046	4177	24379
エネルギー理工学研究所	1476	993	799	682	820	1220	5990
生存圏研究所	298	318	204	263	229	232	1544
農学研究科	204	151	219	223	185	230	1212
工学研究科	95	114	425	712	616	373	2335
エネルギー科学研究科	351	228	407	448	359	369	2162
その他	0	0	17	8	0	8	33
合計	5991	5223	6764	6813	6255	6609	37655

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成22年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・電子工学	246	465	711	642	405	503	2972
工学研究科・材料化学	158	71	275	73	153	190	920
工学研究科・物質エネルギー化学	46	57	217	163	361	221	1065
工学研究科・高分子化学	61	48	0	63	44	0	216
工学研究科・合成・生物化学	145	115	294	141	150	191	1036
工学研究科・化学工学	40	0	0	37	0	0	77
工学研究科・分子工学	71	0	0	54	0	0	125
合計	767	756	1497	1173	1113	1105	6411

液体窒素供給量

平成22年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・都市環境工学	66	18	36	62	24	36	242
工学研究科・都市社会工学	0	10	0	0	0	0	10
工学研究科・電気工学	944	365	331	959	22	1019	3640
工学研究科・電子工学	5443	5047	6955	6158	4576	3627	31806
工学研究科・材料化学	1745	1793	2387	2313	2416	2251	12905
工学研究科・物質エネルギー化学	462	779	826	792	675	884	4418
工学研究科・分子工学	432	499	714	459	486	923	3513
工学研究科・高分子化学	1958	1382	1315	1223	1521	1580	8979
工学研究科・合成・生物化学	2421	2077	2569	2678	2156	2144	14045
工学研究科・化学工学	130	166	223	159	176	270	1124
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	62	53	86	75	77	62	415
学際融合教育研究推進センター・先端医学研究ユニット	105	86	84	16	74	74	439
物質－細胞統合システム拠点	25	25	50	23	0	54	177
産官学連携本部	18	17	17	35	27	18	132
合計	13811	12317	15593	14952	12230	12942	81845

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成22年4月1日

氏名	職	連絡先
前川 覚	センター長	T E L 6787 maegawa.satoru.3w@kyoto-u.ac.jp
澤田 安樹	教授	T E L 9520 sawada@ltn.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	教授	T E L 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	教授	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	准教授	T E L 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	T E L 3755 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	准教授	T E L 7755 sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
新井 敏一	助教	T E L 4055 toshikaz@scphys.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	助教	T E L 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野 義明	助教	T E L 4062 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
春日井 昇	助手	T E L 4068 kasugain@scphys.kyoto-u.ac.jp

「京都大学低温物質科学研究センター誌 (LTMセンター誌)」への投稿の
お誘い並びに原稿の作成要領

Call for Manuscripts for
"Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

前川 覚^{1,2}, 編集委員会²

¹京都大学大学院人間・環境学研究科, ²京都大学低温物質科学研究センター
S. Maegawa^{1,2} and Editorial Committee²

¹ Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,

² Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行、英文で書いてください。

1. はじめに

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

2. 原稿の作成要領

A4用紙の上下左右に25 mmずつマージンをとって, 和文表題, 英文表題, 和文著者・所属, 英文著者・所属, アブストラクト (英文), 本文, 参考文献, 著者写真 (35mm (幅) ×40mm (高さ)), 著者略歴の順に記述してください。本文は1行あたり全角45文字, 1 ページあたり40行を基準にしてください。漢字・かな・カナにはMS明朝, 英字・数字にはTimes New Roman, 本文中の見出しにはMSゴシック (またはこれらに準じる書体) を使用してください。表題は14 point, 著者・所属は12 point, 本文は10.5 point, 図・表のキャプションは10 point の文字を用いてください。表題の前に空行を3行入れてください。本文中, 物理記号を表す記号は斜体 (イタリック), 単位記号は立体 (ローマン) で表記し, 物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを1個入れてください。また, 章の間にもスペースを1行設けてください。句読点は「.,」に統一してください。

図は高解像度のものを本文中に貼り付けてください。カラー印刷が可能ですので, できるだけカラーの図を使用してください。その他の細部については, 本稿ならびに下記Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください。

参 考 文 献

[引用番号] 著者名, 雑誌名, 巻数, 最初のページ番号, 年の順でお願いします。

例)

[1] 寺嶋孝仁, 京都大学低温物質科学研究センター誌 **8**, 26 (2005).

[2] K. Mibu, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, 13 (2003).

† 京都大学低温物質科学研究センター誌編集委員会, 〒606-8501京都市左京区吉田本町,

Tel:075-753-9521 Fax: 075-753-9521 E-mail:terashim@scl.kyoto-u.ac.jp(寺嶋孝仁)

私の研究には液体ヘリウムは不可欠で、想像がつくように研究費の中に占める寒剤費用の割合は高い。このような研究者にとっては、大学の寒剤供給を担っている低温センターは研究をする上で不可欠な存在である。また研究室の学生にしてみれば、web からいつでも注文でき配送までしてくれる寒剤は、水道や電気のような大学が持つ当たり前のインフラの一種と見なしているかもしれない。(学生諸君には「ヘリウム一滴」まで実験する気持ちは持ち続けてもらいたい!!) 事実、現在の京大の寒剤供給システムは世界の研究機関の中でもトップレベルであることは間違いない。現在のシステム構築に御尽力いただいた方々に感謝の念にたえない。

しかし、現在では新たな問題点が気になりになっている。液体ヘリウム離れと、研究予算の縮小、ヘリウム価格の高騰である。最近では Cryo-free (寒剤を使わない) 超電導磁石や希釈冷凍機なども普及しつつあり将来の寒剤使用量の推移が気になっている。また大学への運営交付金の減額に伴い研究予算が減り、お金のかかる低温研究を敬遠する風潮にならないかも心配である。液体ヘリウムの問題に限らず、つい 10 年前まで心配していなかったような新たな問題が社会の多くの面で生じているように感じる今日この頃である。

K. I.

京都大学 低温物質科学研究センター誌

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第17号 2010 年 12 月 Volume 17, December 2010

編集委員会：寺嶋 孝仁 (編集委員長), 前川 覚,
矢持 秀起, 石田 憲二, 中村裕之,
芝内 孝禎, 藤原 直樹, 前里 光彦

事務局：〒606-8501京都市左京区吉田本町
京都大学 低温物質科学研究センター

Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp (寺嶋孝仁)

印刷：創文堂印刷