

目 次

第 19 号 2011 年 12 月

研究ノート

- 新規鉄酸化物(Sr,Ba)FeO₂の合成とその構造, 物性..... 山本隆文, 陰山 洋...3
- サイト分解 EELS 法による局所状態解析..... 倉田博基...12
- 真空紫外超短パルスの発生と光電子分光への応用..... 足立俊輔...18

技術ノート

- 宇治キャンパスにおけるヘリウム液化・回収システムの更新
.....楠田敏之, 寺嶋孝仁...23

センターセミナー報告.....28

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30
- 専任教員名簿.....32

投稿案内.....33

編集後記.....34

Table of Contents

Research Reports

- Synthesis, Structure and physical properties of (Sr,Ba)FeO₂
..... Takafumi Yamamoto and Hiroshi Kageyama ...3
- Local state analysis by site-resolved EELS Hiroki Kurata ...12
- Generation of vacuum-UV ultrashort pulse and its application to photoelectron spectroscopy
.....Syunsuke Adachi...18

Technical Note

- Renewal of helium liquefaction and recovery system in Uji campus
.....Toshiyuki Kusuda, Takahito Terashima...23

LTM Center Seminars.....28

From Organizing Committee

- Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus ...30
- Research staffs of the LTM center32

Call for Manuscript.....33

Editor's Note.....34

新規鉄酸化物(Sr,Ba)FeO₂の合成とその構造, 物性

Synthesis, Structure and physical properties of (Sr,Ba)FeO₂

山本隆文¹, 陰山 洋^{1,2}

¹京都大学大学院工学研究科, ²京都大学物質-細胞統合システム拠点

T. Yamamoto¹ and H. Kageyama^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Kyoto University,

²Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University

We successfully obtained the series of (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ (0 ≤ x ≤ 1) by low temperature metal hydride reduction. Although, an infinite layer (IL) structure SrFeO₂ can tolerate up to 30% of the substitution by Ba, further substitution causes a structural transition to a new structure. The structure is analogous to the LaNiO_{2.5} structure in that one-dimensional octahedral chains are linked by square plane, but (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ contains a large number of oxygen deficiencies.

1. はじめに

無機酸化物の合成は主に、炭酸塩, 硝酸塩, 酸化物の混合物を約 1000 °C以上の高温で焼成する高温固相反応によって行われる. これに対し, アプリケーションの面からは合成時のエネルギー消費を抑えるために, また基礎研究の面からは高温固相反応では得られない準安定物質を得るために, インターカレーションやゾル-ゲル法, 液相析出法, 電気化学的手法などが低温合成法として使われてきた. これら低温合成法では溶液中の反応が多く用いられてきたが, 一部は固相中でも起こる. その一つに固相中でのイオン交換反応や[1], 英国の Rosseinsky らによる CaH₂ や NaH などの金属水素化物による低温での還元反応が挙げられる[2,3].

2007年, SrFeO_{3-δ} (δ~0.125) に上記の CaH₂ を低温で反応させると, SrFeO₃ を構成するペロブスカイトの頂点酸素がすべて抜け, 従来の限界組成 (δ=0.5) を超えて還元された SrFeO₂ (δ=1.0: 図 1a, 1b) という組成の物質が得られることがわかった[4]. この物質の特徴の一つはそのミクロな配位構造である. すなわち鉄イオンの周りの酸素が平面四配位をとり, 隣り合う平面四配位が層状に並び,

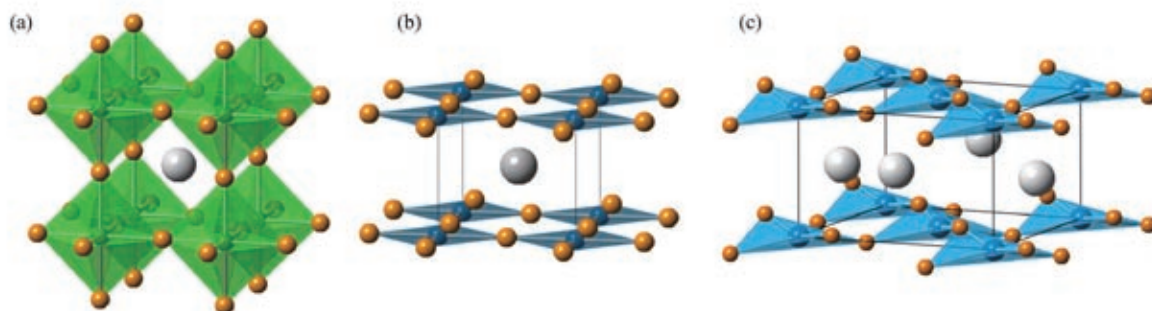


図 1 (a)SrFeO₃, (b) SrFeO₂, (c) CaFeO₂

SrCuO₂ や LaNiO₂ と同じ無限層構造を形成する[5,2]. ただし, SrFeO₂ の Fe²⁺ は SrCuO₂ や LaNiO₂ の Cu²⁺ や Ni⁺ (*d*⁹) と異なり *d*⁶ であり, ヤーンテラーイオンではないにもかかわらず平面四配位構造をとっている. また, この物質は SrFeO_{3-δ} の酸素欠損量が従来の 2 倍になったことを意味している. この様に SrFeO₂ は通常の還元方法では得られない異常な配位状態や酸素欠損量をとっているが, これは CaH₂ が低温でも強力に作用する還元剤であるためと考えられる. こうして得られた SrFeO₂ は銅酸化物超電導体の母体と同じ(π, π, π)型の反強磁性秩序 (隣合うスピンのすべて反対向き) をしており, 反強磁性転移温度 (*T*_N) は 473 K と非常に高く, この磁気相互作用の大きさは強力なフェライト磁石の合成などの応用面から考えても非常に重要であるといえる.

以上の理由から, SrFeO₂ によって実現した鉄の平面四配位, あるいは無限層構造の安定性を調べることは非常に重要であると考えられ, SrFeO₂ の Ca 元素置換効果が調べられた. その結果, (Sr_{1-x}Ca_x)FeO₂ (0 ≤ *x* ≤ 1) の合成に成功し, 鉄の無限層構造の驚くべき安定性を証明した[6]. しかし, この (Sr_{1-x}Ca_x)FeO₂ の構造を粉末放射光 X 線回折や粉末中性子回折によって詳しく調べてみると, *x* ≤ 0.8 では SrFeO₂ と同様の理想的な無限層構造を保持している一方で, CaFeO₂ (*x* = 1.0) では鉄の平面四配位を構成する酸素が上下に移動した無限層から歪んだ構造になっており, 鉄が平面四配位から四面体型に歪んだ配位をとっていることが明らかとなった (図 1c) [7].

では, SrFeO₂ に Sr よりイオン半径の大きな Ba を置換するとどのようなことが起こるだろうか. 本稿では, Ba 置換に対する無限層構造の安定性, Ba 置換による構造や物性への影響に注目し, (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ (0 ≤ *x* ≤ 1) の合成と構造, 物性について紹介する.

2. 合成と構造相転移

すでに報告されていた SrFeO₂ の合成は母体である SrFeO₃ と CaH₂ をモル比で 1 対 2 となるように混ぜ, それをペレットにし, 真空中に封入したものを 280 °C で一日反応させることで得られる[8]. 今回の目的物質である (Sr,Ba)FeO₂ も同様にして, 母体である (Sr,Ba)FeO_{3-δ} (0 ≤ *δ* ≤ 0.5) を金属水素化物で還元することで合成を行った. 合成は (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ の組成において, *x* = 0.1, 0.2, 0.3 ... 1.0 を合成した.

まず母体の (Sr_{1-x}Ba_x)FeO_{3-δ} は, 原材料である SrCO₃, BaCO₃, Fe₂O₃ を用いて, 高温固相反応で合成した. *x* ≤ 0.8 は空气中で 1200 °C で 2 回焼成することで立方晶のペロブスカイトが得られるが, *x* = 0.9, 1.0 は空气中で焼成すると FeO₆ が面共有している六方晶ペロブスカイト構造ができてしまう. これは FeO₆ が頂点共有しているペロブスカイト構造とは基本骨格が異なるため, 目的物質の母体として適切はない. そこで, 1 atm の窒素雰囲気中で 1100 °C で焼成することによってペロブスカイト構造と基本骨格が類似した単斜晶の (Sr_{1-x}Ba_x)FeO_{2.5} (*x* = 0.9, 1.0) を得た.

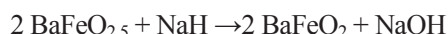
そうして得られた単相の母体と CaH₂ を, モル比が母体 1 に対し 2 となるように混ぜ, ペレットに成型した. パイレックスチューブに真空封入したサンプルを, 3 日~2 週間, 280 °C ~ 320 °C の炉に入れ反応させた. 目的とした反応は次のように表される.



焼成後, この反応の副生成物である CaO と未反応で残っている CaH₂ は NH₄Cl を溶かしたメタノールで洗浄することで取り除いた. 洗浄後のサンプルの粉末 X 線回折を測定した結果, *x* ≤ 0.9 では SrFeO₂ の X 線回折パターンと類似のパターンを持つ (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ が得られた. しかし *x* = 1.0 では, 長時間の反応やより高温の反応を試してみても目的の物質が得られなかった.

そこで *x* = 1.0 では, CaH₂ の代わりに NaH を還元剤として用いて合成を試みた. NaH は CaH₂ に比べより低温での還元に適している. NaH を, モル比が母体 1 に対し 4 となるように混ぜ, CaH₂ の時と

同様の方法で還元を行った。そうしたところ、140 °Cという上記の CaH₂ の還元比べより低温で3日間還元することで、目的の物質が得られた。この反応は次のように表される。



この反応の副生成物である NaOH と未反応で残っている NaH はメタノールで洗浄することで取り除いた。このように、適切な還元剤を使用することで、(Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ を 0 ≤ x ≤ 1 のすべての範囲で合成できた。ここで還元後の物質の組成が(Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ であることは熱重量分析(TG)測定によって確かめられた。

(Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ の粉末X線回折の結果を図 2a に示す。Ba の固容量が増えるにつれて徐々に低角側にピークがシフトしており、特に x = 0.3 - 0.4 の間でピークが大きく低角側にシフトしていることが確認できる。Sr イオンよりも大きな Ba を置換しているの、ピークが低角側にシフトすることは妥当な結果である。すべてパターンは SrFeO₂ 同様の正方晶で指数付けでき、不純物に由来するピークは見られなかった。しかしながら、x ≥ 0.4 で無限層構造の単位格子の a 軸の 2 倍の長さに対応する(1/2, 0, 0)等の超格子反射を確認した。指数付けを元に格子定数を計算した結果、規格化した a 軸、c 軸長ともに x = 0.3 - 0.4 にて正の飛びが現れることを見出した(図 2b)。これは、この組成で構造相転移が起っていることを示唆している。また各相の格子定数は線形に変化しており、それぞれの相で Sr と Ba が良く固溶していることを示唆している。

以下に 3 節で構造相転移前の x ≤ 0.3 について、4 節で構造相転移後の x ≥ 0.4 について構造と磁気特性について議論する。

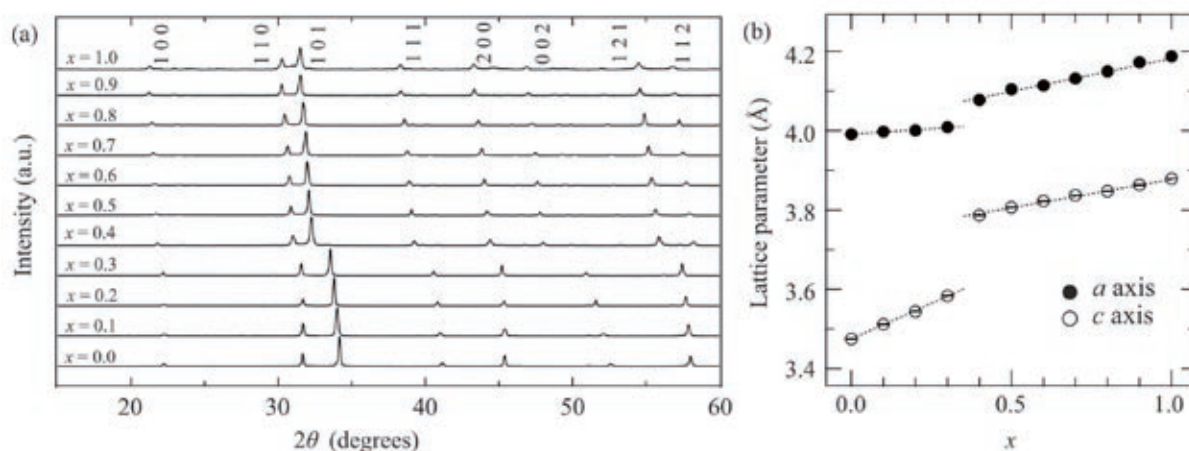


図 2 (a) (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ の X 線回折パターン, (b) 組成に対する格子定数

3. x ≤ 0.3 の構造と物性

(Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ (x = 0.1, 0.2, 0.3) の室温の粉末放射光 X 線回折の結果は、図 2a に示した粉末 X 線回折の結果と良く対応しており、超格子や不純物に由来するピークは見つからなかった。ピークの分裂や幅の広がりがないことは、サンプルの結晶性が良く、無限層構造が保たれていることを示唆している。これらのデータを使って理想的な無限層構造を仮定してリートベルト構造解析を行ったところ、すべての組成で信頼度因子は十分収束し、x ≤ 0.3 の範囲で理想的な無限層構造を保っていることを支持する結果となった。ここで、A サイトでは Sr と Ba が統計的にランダムに存在していると仮定した。x = 0.2 のリートベルト構造解析の結果を図 3a に示す。次に、(Sr_{0.8}Ba_{0.2})FeO₂ (x = 0.2) について室温の粉末中性子回折を行った。中性子回折測定の中性子線は原子核によって散乱されるため、電子に散乱され

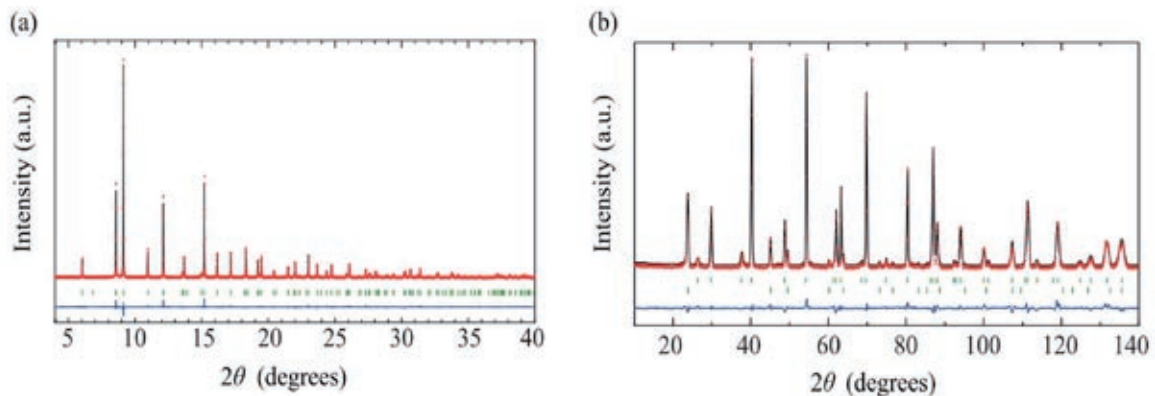


図3 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ の(a)放射光 X 線回折, (b)中性子回折の Rietveld 構造解析. 実測値(赤点), 計算値(黒実線), 残差(青実線). 緑印はピーク位置を示す(b)では上段が核による反射, 下段が磁気反射).

る X 線を用いる X 線回折測定に対して相補的な結果を得ることができる. 本物質のような重元素を含む酸化物の場合, 化合物中の酸素の位置を決定するのに威力を発揮する. 粉末中性子回折のデータを用いてリートベルト構造解析を行ったところ, やはり理想的な無限層構造を保っていることを支持する結果となった. 粉末中性子回折のリートベルト構造解析の結果を図 3b に示す. 以上の結果から SrFeO_2 の Ba 固溶体は Ba 固溶率 30% までの範囲で理想的な無限層構造を保っていると結論できる.

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ ($x=0.2$) の室温のメスバウアー分光測定の結果を図 4 に示す. スペクトルの形状は $x \leq 0.3$ ですべて類似しており, 磁氣的に 6 本に分裂したスペクトルと 2 本に分裂した小さな常磁性スペクトルの合成で表現できる. 小さな常磁性スペクトルは, 水素化物で還元した際に見られる三価の鉄を含むアモルファス不純物である. 同様の常磁性アモルファス不純物が $(\text{Sr,Ca})\text{FeO}_2$ の合成の際も見られ, アモルファスであるため粉末 X 線回折測定では観測できない[7]. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ のアイソマーシフト(IS)と四極子分裂(QS)の値が SrFeO_2 と比べて一定であることや, 半値幅が十分小さい値をとっていることは, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ が $x \leq 0.3$ の範囲で理想的な無限層構造を保っているという構造解析の結果を支持する. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{FeO}_2$ の場合も, 理想的な無限層構造を保持する $x \leq 0.8$ で, IS , QS の値にほとんど変化はなく, 同様の振る舞いを見せている[7]. ここで IS の値は原子核の化学状態に依存するパラメータであり, QS の値は原子核の周りの電場勾配による四極子分裂で決まる値である. この IS や QS の値を調べることで, 対象の化学種の配位環境, 価数, スピン状態などを議論することが可能である. また磁気分裂の大きさを示す超微細磁場(HF)の値が Ba の割合が増えるにつれてやや減少傾向にあるものの, 室温で依然として高い値を示していることは, 鉄が高スピン状態にあり, 反強磁性転移温度(T_N)が Ba の増加につれてやや減少傾向にあることを示唆している. IS の値が一定の値であることは, 鉄と酸素が SrFeO_2 同様強い共有結合性を持っていることを示唆している[4].

また磁気秩序に関する情報は粉末中性子回折測定からも同様に読み取れる. SrFeO_2 の中性子回折測定データには $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 3/2)$ などの磁気ピークが現れ, 解析により隣り合うスピンのすべ

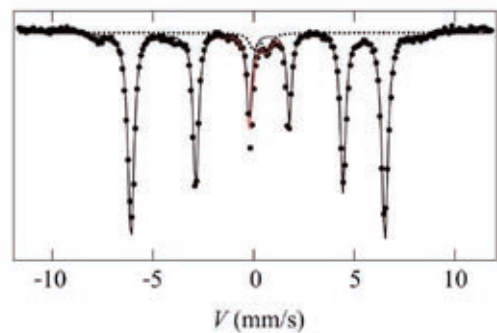


図4 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトル. 実測値(黒点), $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ (黒実線), 不純物(黒点線), 重ね合わせたスペクトル(赤実線)

て反対向きの(π, π, π)型のスピン秩序を示すことがわかっている。(Sr_{0.8}Ba_{0.2})FeO₂ ($x = 0.2$)でも同様のピークが現れており、室温で (π, π, π)型のスピン構造をもつ反強磁性体となっていることがわかった。リートベルト構造解析によれば、鉄一つあたりの磁気モーメントは $3.3 \mu_B$ で、モーメントの向きが ab 面に平行であると仮定したとき、最もフィッティングの結果が良くなった。これは、Fe²⁺ (d^6)が高スピン状態にあることを示唆しており、メスバウアーの結果ともよく一致する。

以上のように $x \leq 0.3$ の範囲では Ba を置換してもほとんど磁気特性に変化が見られず、鉄と酸素の強い共有結合性や高い T_N といった SrFeO₂ の特徴を保存していた。この点からも、 $x \leq 0.3$ の範囲では理想的な無限層構造を保っていると結論できる。

4. $x \geq 0.4$ の構造と物性

相転移後の構造を詳しく調べるために(Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂ ($x = 0.8$)の室温の粉末放射光 X 線回折測定を行った (図 2a)。その結果、粉末 X 線回折の結果と良く対応しており、 a 軸 2 倍に対応する(1/2, 0, 0)等の超格子反射を確認した。これは相転移後の構造が無限層構造に対して $2a_p \times 2a_p \times c_p$ の超格子を持っていることを示している (a_p, c_p は無限層構造の単位格子の a, c 軸)。またピークを細かく指数付けしていくと、この構造が属する空間群が $P4/mmm, P-42m, P4-m2, P4mm, P422, P4/m, P-4, P4$ の八つに絞られることが分かった。

続いて、粉末放射光 X 線回折のリートベルト構造解析によって構造パラメーターの精密化を行った。初期の構造モデルとして無限層構造をベースとした構造を用いた。具体的には、空間群は $P4/mmm$, $A=(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}), \text{Fe}(1), \text{Fe}(2), \text{Fe}(3), \text{O}(1), \text{O}(2)$ がそれぞれ $4k(x, x, 1/2), 1a(0, 0, 0), 2f(1/2, 0, 0), 1c(1/2, 1/2, 0), 4l(x, 0, 0), 4n(x, 1/2, 0)$ に位置する構造を仮定した ($x \approx 0.25$)。ここで A サイトでは Sr と Ba が統計的にランダムに存在していると仮定した。その結果、信頼度因子は十分収束しなかった ($\chi^2 = 16.48$)。上述した空間群の中で最も対称性の良い $P4/mmm$ から順次対称性を落としていき、上述した $P4/mmm$ 以外の七つの空間群についてもリートベルト構造解析を行ったが、信頼度因子は十分収束しなかった。従って、上記の解析では構造モデルに不備があると考えられる。構造モデルを再考するため、最大エントロピー法(MEM)による電子密度分布計算を行った。その結果、無限層構造の FeO₂ の層間に当る位置に電子密度が存在することが分かった。これは層間に酸素が存在していることを示唆している。図 2b の格子定数の変化からわかるように構造相転移に伴って c 軸が大きく伸びていることは、相転移後の構造で層間に酸素が存在していることと良く対応している。そこで層間の酸素が存在している構造モデルを仮定して再びリートベルト構造解析を行った。新しい構造モデルは、上述の無限層のモデルに二つの酸素サイト O(3), O(4)(それぞれの原子位置は $1a(0, 0, 1/2), 1b(1/2, 1/2, 1/2)$) を加えたものである。酸素の占有率を含む構造パラメーターの精密化を行ったところ、先ほどの解析に比べ劇的に信頼度因子が収束した。酸素の占有率は O(1)と O(3) サイトではほぼ 1 と等しくなり、欠損がないとわかった。O(2)と O(4) サイトでは占有率それぞれ 0.6 と 0.5 程度となり、欠損が存在することがわかった。最も対称性の良い $P4/mmm$ から対称性を落としていき、八つすべての空間群についてリートベルト構造解析を行った結果、 $P4mm$ がもっともらしい空間群であることがわかった。この時 $P4mm$ での解析の信頼度因子は $\chi^2 = 7.95$ となった。

しかしこの時点では、依然として信頼度因子の値は十分小さくなく、加えて Fe(2), Fe(3), O(4)で原子変位パラメーターが大きな値をとっていた。この問題は Fe(2)と O(4)をサイトディスオーダーさせることによって解決できた。鉄サイトのディスオーダーは酸素欠損サイトによる不均一な配位環境が原因であると考えられる。Fe(3)においては周りの酸素欠損が複雑であるため正確な位置を決めること

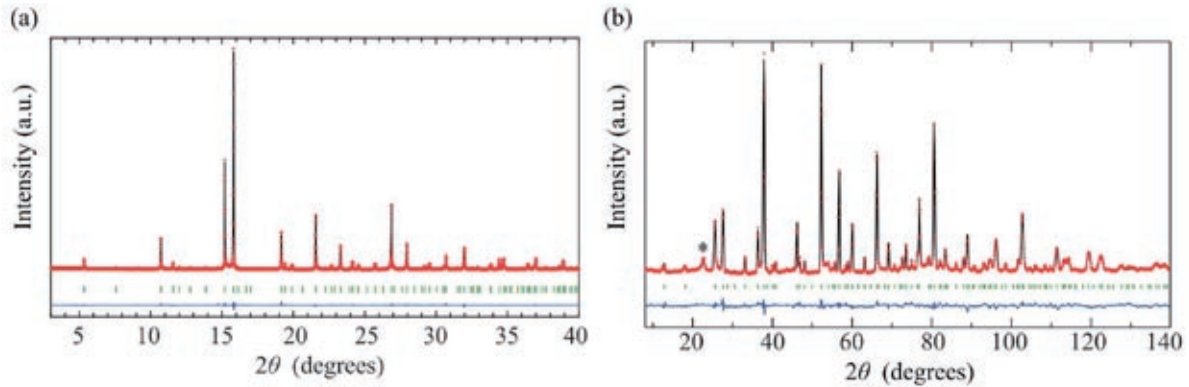


図5 (Sr_{0.8}Ba_{0.2})FeO₂の(a)放射光 X 線回折, (b)中性子回折の Rietveld 構造解析. *印は短距離秩序による磁気反射

ができなかった. 上記のようなサイトディスオーダーを含めた解析を行うと, 信頼度因子は非常によく収束した.

次に構造パラメーターをより精密に解析するために, 粉末中性子回折のリートベルト構造解析を平行して行った. 粉末中性子回折の解析では A サイトと Fe サイトの値を固定して, 酸素サイトの値を精密化した. 次に粉末放射光 X 線回折の解析に戻り, 今度は A サイトと Fe サイトの値を精密化した. このプロセスを何度か繰り返した後の組成は, (Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO_{2.03(2)}となった. さらに組成を熱重量分析によって得られた(Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂に固定して, 何度か上記の解析を繰り返した. その結果, 信頼度因子は粉末放射光 X 線回折で $\chi^2 = 3.97$ 粉末中性子回折 $\chi^2 = 2.97$ と十分収束した. また, *P4mm* 以外の空間群でも解析を行ったところ, *P4mm* が最適な空間群と結論できた. リートベルト構造解析の結果を図5に示す. また相転移後のすべての組成の X 線回折パターンの類似性と格子定数が Vegard 則 (固溶体において格子定数が組成に対して線形に変化する法則) に従っていることから, $x \geq 0.4$ のどの組成も $x = 0.8$ の解析で得られた構造と類似の構造をとっていると考えられる.

リートベルト構造解析で得られた(Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂の構造を図6に示す. この構造は複数の頂点共有の多面体から構成されており, 三次元的にネットワークを作っている. 酸素欠損無しの Fe(1)O₆ 八面体と酸素欠損有りの Fe(3)O_{3.56} 八面体が *c* 軸方向に鎖状につながっており, それらを菱形配位の Fe(2)O_{3.22} が繋いだ構造となっている. ここで強調すべきは, この構造が無限層構造や CaFeO₂ の構造と全く異なる構造である点である. 立方晶ペロブスカイト構造に関係した ABO₂ 構造 (A, B は任意の金属) に関して SrCuO₂, LaNiO₂, SrFeO₂ など無限層構造を持つ物質はいくらか報告があるものの, 筆者の知る限りは無限層構造以外の報告はなかった. その点において今回の報告は新しい. 類似の構造を持つ物質として LaNiO_{2.5} が挙げられる[8,9]. LaNiO_{2.5} の構造は, NiO₆ の八面体が *c* 軸方向に頂点共有で鎖状につながっており, 平面四配位の NiO₄ がその鎖同士をつないでいる構造である. これはちょうど (Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂ の Fe(3)の多面体を欠損のない八面体に置換したような構造である. (Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂ と LaNiO_{2.5} の組成中の酸素量の違いは, 酸素欠損サイトの有無からくる.

それぞれの鉄の配位環境を図6cにまとめた. Fe(1) は O(1), O(3)と八面体型に配位しており, O(1), O(3)に欠損は無い. Fe(1)の価数を原子間距離から Bond Valence Sum (BVS)計算 [10]によって求めると, +2.02 となった. Fe(2) は O(1), O(2)と菱形に配位しており, O(2)にやや欠損が有る. これは Fe(2)の約 75%が四配位し, 25%が三配位となる欠損量と対応している. BVS 計算によって価数を計算すると Fe(2)は三配位の時+2.17, 四配位の時+2.29 となる. 同様の配位状態は CaH₂ を用いた還元反応で得ら

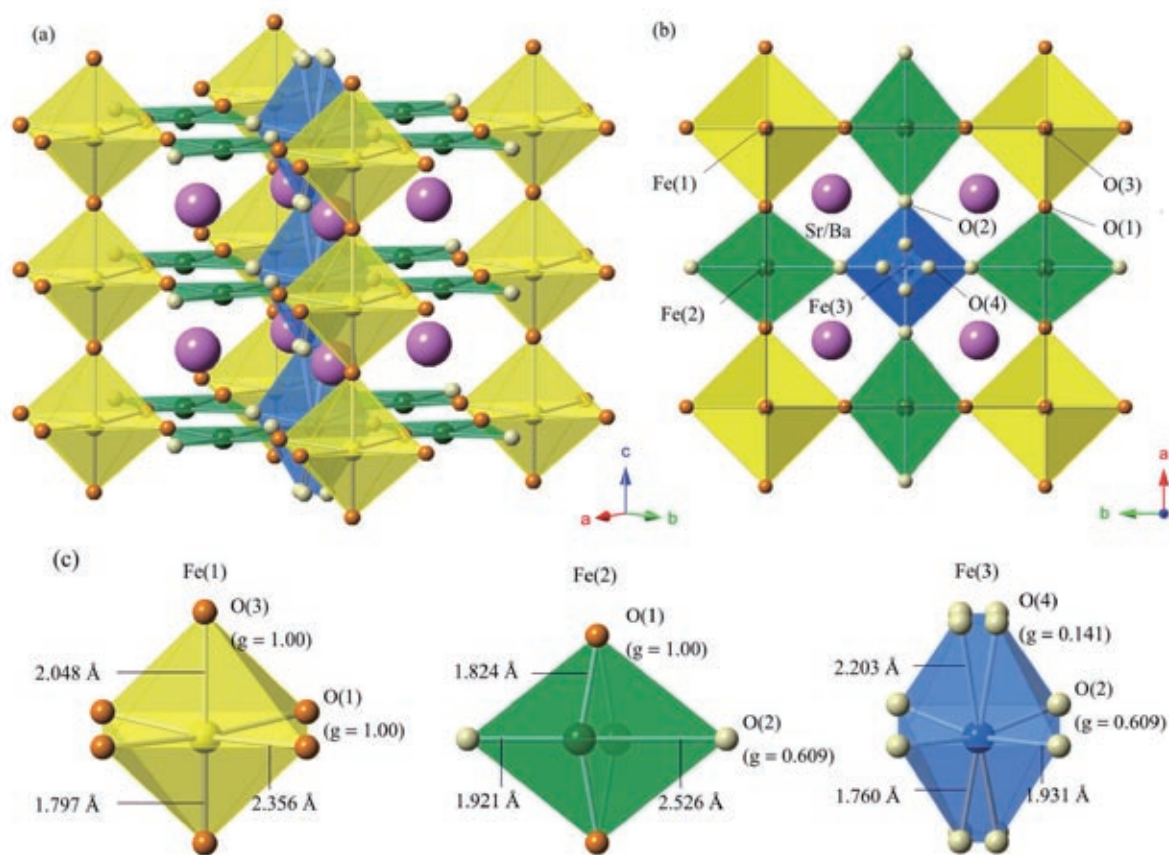


図 6 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ の構造. 紫, 黄色, 緑, 青, 橙, 白色の球はそれぞれ Ba/Sr, Fe(1), Fe(2), Fe(3), O(欠損なし), O(欠損あり)を示す. (a) c 軸 2 倍の単位格子, (b) c 軸方向から眺めた単位格子, (c) 鉄の配位環境. g は占有率.

れる $\text{Sr}_3\text{LaFe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{7.5}$ でも見られ, Fe/Co(1) (二価) サイトは 68%の三配位と 32%の四配位で構成されている[11]. Fe(3)は O(2)とディスオーダーした O(4)に八面体型に配位しており, O(2), O(4)のどちらにも欠損がある. Fe(3)の平均の配位数は 3.56 であり, 平均の価数は+2.11 となる. 従って, Fe(2)と同様に大部分が三配位と四配位をとる二価の鉄であると考えられる. 以上のようにすべての鉄が二価であることは, リートベルト構造解析や TG 測定から得られた組成と矛盾のない結果である.

$(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{FeO}_2$ の室温のメスバウアー分光測定の結果を図 7a に示す. $x \leq 0.3$ のメスバウアースペクトル (図 4) とは対照的にダブルレットから構成されており, これは室温でこの物質が磁気秩序していないことを示している. また, 四つのサブスペクトルの合成でフィッティングが可能で, それぞれ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ 中の 3 種類の鉄サイト Fe(1), Fe(2), Fe(3)と不純物に対応する. 不純物は $x \leq 0.3$ でも見られた, 三価の鉄を含むアモルファスであり, 粉末 X 線回折測定では確認できなかった. それぞれのサブスペクトルのパラメーターを見ると, 構造と対応していることがわかる. Fe(1)のサブスペクトルは最も半値幅が小さく, これは Fe(1)の周りの酸素に欠損がないことと対応している. Fe(2) のサブスペクトルは面積強度比が他の 2 倍あり, これは実際の構造と対応している. Fe(3) のサブスペクトルは三つの中で最も半値幅が大きく, これは Fe(3)の周りの酸素欠損により配位環境が一様でないことと対応している.

図 7b に固溶率 x に対して室温の IS と HF のプロットしたものを示す. 相転移に伴って HF がゼロとなり, すなわち長距離秩序が無くなり, IS は三成分に分かれた. IS の値は, 八面体型の配位を持つ Fe(1)

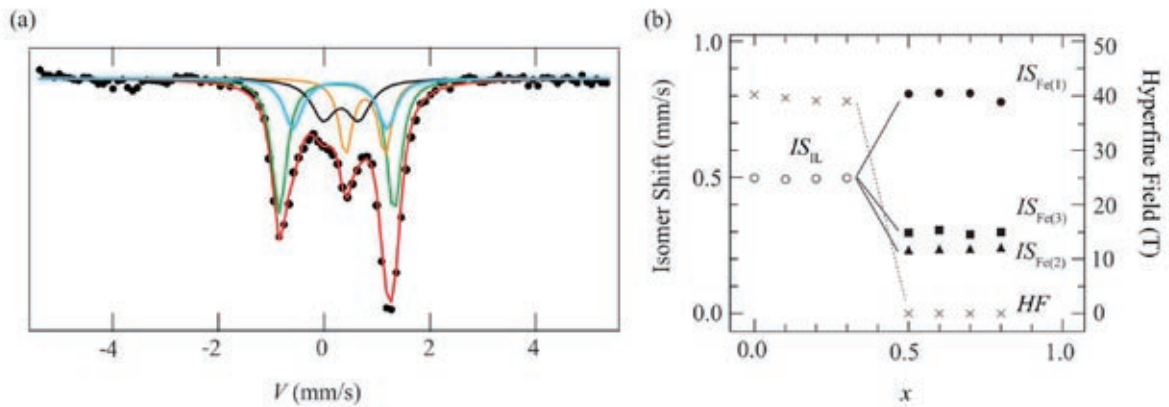


図7 (a)($\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_2$)のメスバウアスペクトル. 黒点が実験値, 赤線が計算値を示す. 黄色, 緑, 青, 黒色のサブスペクトルがそれぞれ Fe(1), Fe(2), Fe(3), 不純物に対応する. (b) ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_{0.2x}\text{FeO}_2$)の IS と HF の組成依存性.

では, 通常の二価の高スピンの鉄の値 (0.7 ~ 1.5 程度) の範囲でとなったが, Fe(2)と Fe(3)において, 無限層の IS よりもさらに低い値となった. 文献[4]によれば, SrFeO_2 の鉄の IS は二価の鉄としては異常に低い値 (~0.5) をとっており, これは平面四配位の鉄と酸素の非常に強い共有結合性を有していることに由来している. Fe(2)と Fe(3)では, 無限層の値よりもさらに低い値をとっており, さらに強い鉄と酸素の共有結合が形成されている可能性がある. そしてこの強い結合が特異な構造を安定化し, 鉄の異常な配位を実現していると考えられる.

5. おわりに

SrFeO_2 に対し Sr をイオン半径が 1 割ほど大きな Ba に置換すると, 30%以内で理想的な無限層構造を保ち, 40%以上で無限層構造から構造相転移することが分かった. Ca 系の結果と合わせて考えると, Ca80%固溶から Ba30%固溶までの広い範囲で理想的な無限層構造が保たれている. これは高压下で合成が可能である無限層銅酸化物($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) CuO_2 , ($\text{Sr}_{1-x'}\text{Ba}_{0.2x'}$) CuO_2 の固溶域が $0 \leq x' \leq 0.9$, $0 \leq x' \leq 0.33$ であることとほぼ同様である[5]. 相転移後の構造は二次元的な SrFeO_2 や CaFeO_2 の構造とは大きく異なり, 三次元的なネットワークを持つ構造となった. この構造は立方晶ペロブスカイト構造に関する ABO_2 構造としては, 無限層構造以外の初めての例である. また構造相転移によって磁気転移温度が室温以下に下がることが分かった.

相転移後の構造は多くの酸素欠陥を持っていることも大きな特徴であり, それにもかかわらず組成は ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) FeO_2 のままであった. 二価の鉄酸化物である SrFeO_2 は酸化すると直接三価の鉄酸化物の $\text{SrFeO}_{2.5}$ になってしまい, $\text{SrFeO}_{2+\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) の組成となる物質は得ることができてない. 構造相転移後の ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) FeO_2 に酸素圧やフッ素圧をかけることにより, 酸素欠陥に酸素やフッ素をドーピングすることで, ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) $\text{FeO}_{2+\delta}$ や ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) $\text{FeO}_2\text{F}_\delta$ ($0 < \delta < 0.5$) を合成できる可能性がある. さらに, このドーピングによって絶縁体である本系に伝導性を持たせることができる可能性があり, さらなる研究が必要と考えられる. また A サイトに二価だけでなく三価や一価のカチオン (たとえば La^{3+} や Na^+) を固溶させることも, 物性, 特に伝導性を変化させるうえで興味深い. 今回得られた新しい構造は酸素欠損を持っているため, 欠陥を埋めることでカチオンの価数にも対応しやすいと考えられる.

今後, この物質をもとにした発展研究はもちろん, 様々な低温合成法を用いることによって, 機能性を持った面白い物質を生み出していきたいと考えている.

謝辞

本研究を進めるにあたり、林直顕助教からメスバウアー分光のデータを提供して頂きました。吉村一良教授、小林洋治助教、Cédric Tassel 博士、齊藤高志助教、島川祐一教授、高野幹夫教授からは研究に関する多大なるアドバイスを頂きました。また、大山研司准教授には粉末中性子回折実験の補助をして頂きました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。この研究は最先端研究開発支援(FIRST)プログラム、特定研究「フラストレーションが創る新しい物性」、基盤研究 A(No.22245009)、21 世紀 COE プログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」からの支援を受けています。また、筆者の 1 人(山本)は日本学術振興会特別研究員制度の支援を受けています。

参考文献

- [1] J. B. Wiley and R. B. Kaner: *Science* **255**, 1093 (1992).
- [2] M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky and J. Sloan: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8843 (1999).
- [3] M. A. Hayward, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. Bieringer and M. J. Rosseinsky: *Science* **295**, 1882 (2002).
- [4] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter and W. Paulus: *Nature* **450**, 1062 (2007).
- [5] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusaka: *Physica C* **159**, 375 (1989).
- [6] C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, N. Hayashi, M. Takano and K. Yoshimura: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3764 (2008).
- [7] C. Tassel, J. M. Prunda, N. Hayashi, T. Watanabe, A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Nishi, K. Oyama, M. Mizumaki, N. Kawamura, J. Íñiguez and E. Canadell: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 221 (2008).
- [8] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. García-Munoz and M.T. Fernández: *Physica B* **234-236**, 18 (1997).
- [9] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. García-Munoz and M.T. Fernández: *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 6417-6426 (1997).
- [10] I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Cryst.* **B41**, 244-247 (1985).
- [11] A. Bowman, M. Allix, D. Pelloquin and M. J. Rosseinsky: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12606 (2006).

著者略歴



山本隆文 (Takafumi YAMAMOTO)
京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 博士課程 2年
略歴 2008年 京都大学理学部卒
2010年 京都大学大学院理学研究科修士課程修了
2010年 日本学術振興会 特別研究員



陰山 洋 (Hiroshi KAGEYAMA)
京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 教授
略歴 1993年 京都大学理学部卒
1998年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
1998年 東京大学物性研究所助手
2003年 京都大学大学院理学研究科助教授 (2007年より准教授)
2010年より現職

サイト分解 EELS 法による局所状態解析

Local state analysis by site-resolved EELS

倉田博基

京都大学化学研究所

Hiroki Kurata

Institute for Chemical Research, Kyoto University

We report the site-resolved energy-loss near-edge structure (ELNES) of oxygen *K*-edge measured from a double perovskite $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (LCSO) and brownmillerite $\text{Ca}(\text{Sr})\text{FeO}_{2.5}$ crystals using scanning transmission electron microscopy (STEM) combined with electron energy-loss spectroscopy (EELS). The site-resolved oxygen *K*-edge ELNES of LCSO showed different features reflecting local chemical bonding around the Sn and Cu ions. The local electronic structure in the distorted CuO_6 octahedron caused by the Jahn-Teller effect can be detected directly by the site-resolved ELNES. For brownmillerite $\text{Ca}(\text{Sr})\text{FeO}_{2.5}$, we found the difference of chemical bond between FeO_6 octahedrons and FeO_4 tetrahedrons.

1. はじめに

透過電子顕微鏡において入射電子線を極微細に集束し、試料上を走査しながら散乱電子強度を各点から検出する装置を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と呼ぶ。集束電子プローブのサイズは、照射レンズ系の性能に左右されるが、近年、このレンズ系の球面収差補正が実現されたため、0.1 nm 以下の電子プローブを得ることが可能になり、STEM 像の空間分解能が飛躍的に向上した[1]。また、STEM に電子エネルギー損失スペクトル (EELS) 法を組み合わせることにより、局所領域の化学組成や結合状態解析を行うことができ、最近では、原子分解能レベルの元素マッピングも実現されている[2-4]。これは、EELS で測定される内殻電子励起スペクトルの積分強度を電子プローブの走査点ごとにマッピングするものである。一方、内殻電子励起スペクトルの吸収端には、励起原子近傍の電子構造を反映した微細構造が現れることが知られている。このような微細構造を原子分解能レベルで測定し、局所状態解析に適用した例は限られているのが現状である[5,6]。本稿では、遷移金属酸化物の単位胞内における特定原子サイトに極微細電子プローブを入射させることにより、高い空間分解能で内殻電子励起スペクトルを測定する、サイト分解 EELS 法による局所状態解析の研究例について紹介する[7,8]。

2. サイト分解EELS法

結晶単位胞内の特定原子サイトの内殻電子を励起する方法として、これまで電子の動力的回折効果を利用した測定法が用いられてきた。これは、通常の透過電子顕微鏡 (TEM) を用い、結晶内での入射電子の波動関数が特定原子面上で大きな振幅を有するチャネリング条件でスペクトルを測定するもので[9]、EELS に限らずエネルギー分散型 X 線スペクトル (EDX) においてもアルケミ (Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis; ALCHEMI) 法として古くから知られている。この方法でも原子サイトに依存したスペクトルは測定できるが、任意のサイトを選択することは難しく、また回折現象

を利用しているため、非周期の構造には適用できない。さらに、このような条件で EELS を測定するためには、透過波から外れた微小な角度領域の非弾性散乱波を選択する必要があるため、検出感度の面からも非常に不利である。

一方、我々は図 1 に示す STEM-EELS 法によるサイト分解 EELS の計測を行っている。球面収差補正された STEM を用い、まず、高角度散乱電子を円環状検出器で測定する暗視野 (HAADF) 像を観察する。この HAADF 像は非干渉像で、その像強度は試料を構成する元素の原子番号に依存する (Z-コントラスト) ため、原子分解能の HAADF 像を観察している場合、個々の原子サイトは直感的に識別することができる。図 1 の HAADF 像は

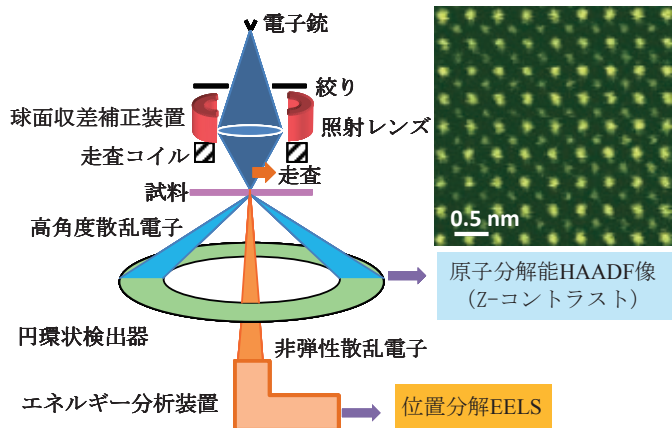


図1 STEM-EELS法の原理

SrTiO₃ を<001>方位から観察したもので、もっとも明るい点が Sr サイト、それらの点の中心に位置するのが Ti-O サイトであり、酸素原子のみからなるサイトは軽元素であるため可視化されていない。このような原子分解能 HAADF 像を観察しながら、特定原子サイトに電子プローブを入射させ、小角散乱された透過波近傍の非弾性散乱電子をエネルギー分析することによりサイト分解 EELS を測定する。この方法の利点は、原子分解能の HAADF 像により局所構造 (界面や欠陥のような非周期領域でも可能) を確認できるうえ、Z-コントラストによる原子コラムの同定を利用したサイト選択が自由に行える点にある。入射電子プローブサイズは 0.1 nm 以下であるため、十分な空間分解能が保持できると期待されるが、内殻電子励起のような非弾性散乱過程を利用する場合には、スペクトル情報の空間的局在性について検討を要する。

一般に STEM-EELS 法によるスペクトル計測を行う場合、励起の空間的な局在性は主に入射電子のチャネリング現象と非弾性散乱の非局在性によって支配される。サイト分解 EELS スペクトルを計測する場合、結晶の低次の晶帯軸に沿って電子プローブを入射させるため、原子コラムに沿ったチャネリングが生じている。したがって、適当な厚さの試料の場合、原子コラム上に入射した電子はコラム近傍を伝播し、他の原子サイトへデチャネリングする確率は小さいと期待される。本研究では、図 2 に示された層状ダブルペロブスカイト構造の La₂CuSnO₆ (LCSO) 結晶に対してサイト分解 EELS 法を適用した。この結晶の b 軸に沿って 200 kV の電子を入射させた場合、結晶内での入射電子の波動関数の空間的広がりをマルチスライス法により計算した結果を図 3 に示す。計算は B サイトカチオンである Sn と Cu コラム上に電子を入射させた場合と、それぞれの原子の中間位置に入射させた場合について行われた。原子コラム上に入射させた場合は、ほぼ原子コラムに沿って電子は伝播しており、原子間位置に入射させた場合も主には最近接の酸素サイトに沿って伝播していることが分

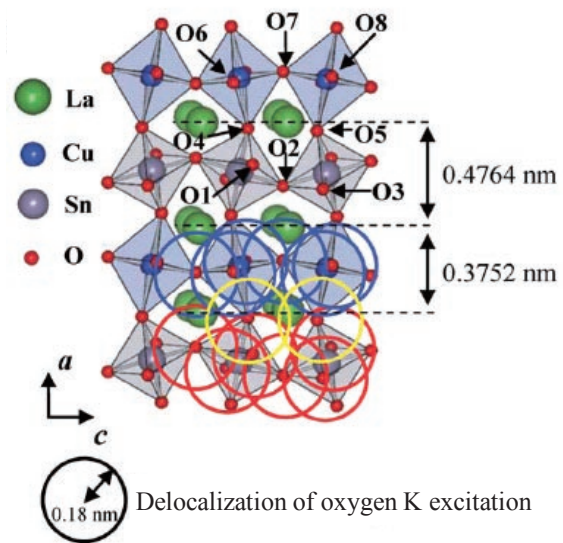


図2 La₂CuSnO₆の結晶構造と酸素K殻電子励起の非局在性因子

かる。したがって、B サイトカチオン上にそれぞれ電子を入射させて酸素の K 殻電子励起スペクトルを測定すれば、 SnO_6 と CuO_6 八面体内の化学結合に起因する微細構造が独立に得られると期待される。

しかし、酸素 K 殻電子励起は内殻電子と入射電子とのクーロン相互作用によって生じるため、励起の非局在性が重要になる。非弾性散乱の非局在性については、散乱の角度分布から生じる波動光学的な分解能の式

$$d_E = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{2E_0}{E} \right)^{3/4}$$

を用いて評価されている[10]。ここで、 λ は電子の波長、 E はエネルギー

損失量、 E_0 は入射電子のエネルギーである。この式に酸素 K 殻励起エネルギー $E=530$ eV および $E_0=200$ keV、 $\lambda=0.0025$ nm を代入すると、非局在性因子は 0.18 nm と見積もられる。図 2 には、この長さを半径とする円が各酸素サイトに描かれている。この図からもわかるように、非局在性因子の観点からしても SnO_6 八面体に属する酸素サイトと CuO_6 八面体のそれとは分離して励起することが可能であることが分かる。ただし、両八面体をリンクしている酸素サイト O4、O5 に関しては、Sn サイトと Cu サイトから測定されたスペクトルに含まれることが予想される。

実験には球面収差補正された STEM (JEM-9980TKP1) を用いた。入射電子プローブは 23 mrad の収束角で形成され、そのサイズは半値半幅で 0.1 nm 以下である。HAADF 像の取り込み角度は 70 から 170 mrad とし、スペクトルはオメガ型フィルターを用い、 10 mrad の取り込み角度で測定された。エネルギー分解能は 0.5 eV である。試料は、 SrTiO_3 単結晶基板上にパルスレーザー堆積法により作製された $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (LCSO) 薄膜[11]および $\text{Ca}(\text{Sr})\text{FeO}_{2.5}$ 薄膜の断面試料である。

3. $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (LCSO) の局所電子構造

図 4(a)には LCSO 結晶の b 軸入射で撮影された原子分解能 HAADF 像を示す。図 2 の構造モデルで示されたように SnO_6 層と CuO_6 層が La 層を介して交互に配列した層状構造を有している。コントラストから Sn コラムと Cu コラムは明瞭に識別することができる。このような画像を観察しながら、それぞれの B サイトカチオンサイトに電子プローブを入射させ測定された酸素 K 殻電子励起スペクトルを図 4(b)に示す。比較のためにサイト分解されていない、広い領域を電子走査しながら測定したスペクトルも示されている。各原子サイトから測定されたスペクトルには明らかに異なる微細構造が現れており、それらは広い領域からのスペクトルとも異なっていることが分かる。すなわち、従来の方法ではそれぞれのサイトからの寄与がすべて重畳した微細構造になっているため、その帰属やサイトに特徴的な電子構造を議論することは困難であった。しかし、サイト分解することでそれぞれの八面体

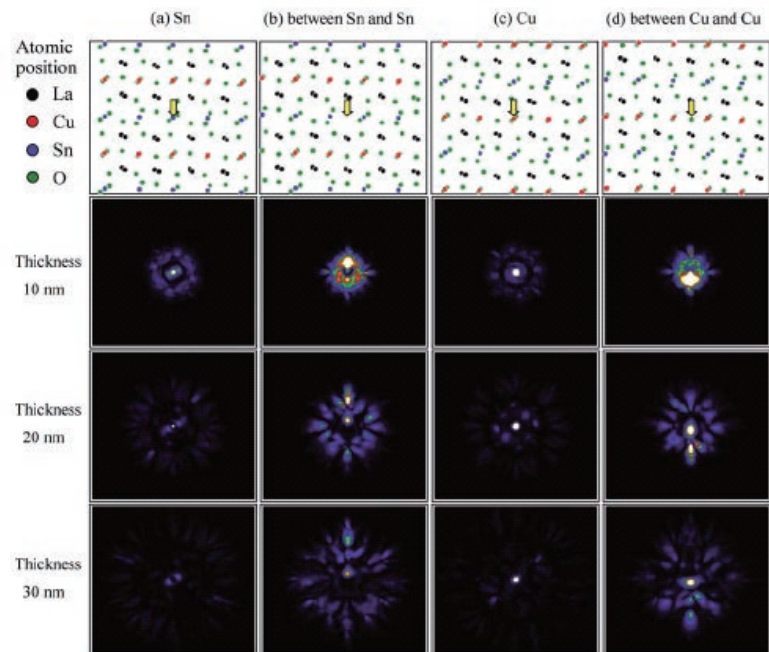


図 3 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ 結晶の b 軸に沿って 200 keV の電子を入射させた場合、結晶内での入射電子の波動関数の空間的広がりをマルチスライス法により計算した結果

内の化学結合状態を調べることが可能になった[7].

各サイトからのスペクトルの微細構造の違いで顕著な点は、Cu サイトから測定されたスペクトルにはプレピーク (矢印) が観察されている点があげられる. Wien2K コードを用いた第一原理バンド計算によるスペクトルシミュレーションから、このプレピークはCuの非占有3dバンドと混成した

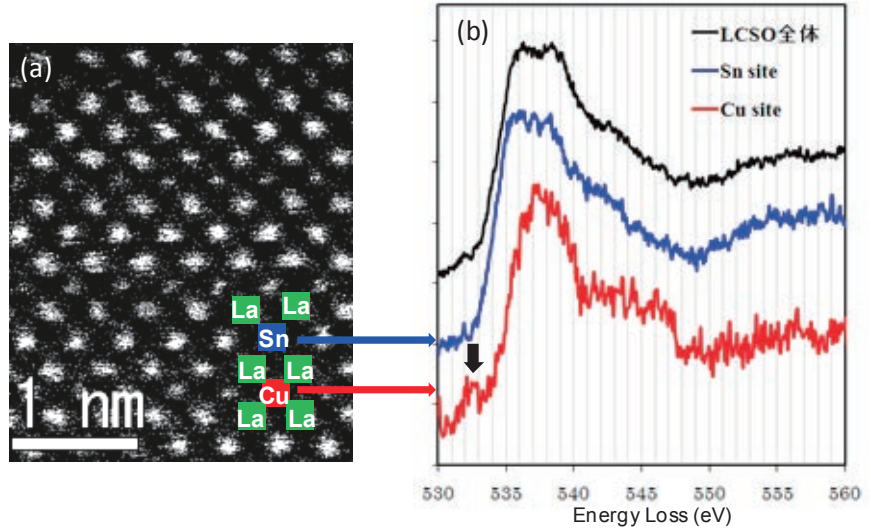


図4 La₂CuSnO₆の(a)HAADF像と(b)酸素K殻サイト分解EELS

酸素の非占有2pバンドへの遷移と帰属することができる. Cuとの結合に由来するプレピークがSnサイトからのスペクトルに現れないのは極めて自然な結果であると思われるが、上述したように、SnO₆とCuO₆八面体をリンクしている酸素サイトO4, O5はどちらのスペクトルにも寄与しているため、この実験結果はO4, O5の酸素サイトに指向したCuの空いた3d状態が存在していないことを示唆している. CuO₆八面体内のCuは2価のイオンで、Jahn-Teller効果を示す典型的なイオンである. したがって、CuO₆は正八面体ではなく歪んだ構造になることが知られている. その場合、結晶場によるCuの3d軌道の分裂はt_{2g}およびe_g軌道からさらに縮退がとけ、4つの軌道から形成されることになる. Cuイオンには9個のd電子が存在するため、最もエネルギーの高い準位にホールが存在している. サイト分解EELSの結果から、Cuの3dホールはO4, O5サイトに指向した軌道には存在せず、面内に指向した軌道にホールが存在することが結論される. 図5には、SnO₆とCuO₆八面体の局所構造と、Cuの3d準位を示す. 上述した結果より、Cuの3d電子構造は(e_g)⁴(b_{2g})²(a_{1g})²(b_{1g})¹となっていることが明らかになった. この電子構造の場合、z方向に指向したa_{1g}軌道の電子数は、面内に指向したb_{1g}軌道の電子数よりも多くなっているため、Cuと酸素間の静電反発エネルギーはz方向に強くなっていると考えられる. そのため、Cuの3d電子構造から示唆されるJahn-Teller効果によって歪んだ構造は、z方向のCu-Oの結合距離が伸びた構造であると結論付けられるが、実際、X線構造解析の結果もそれを支持する結果になっている. 以上より、サイト分解EELSにより原子分解能レベルでJahn-Teller歪みが検出されたとと言える.

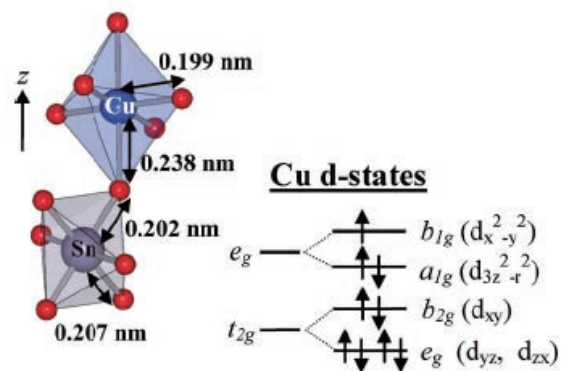


図5 La₂CuSnO₆の局所構造とCuイオンの電子状態

4. Ca(Sr)FeO_{2.5}の局所電子構造

図6にCaFeO_{2.5} (CFO) およびSrFeO_{2.5} (SFO)の<101>軸入射で撮影された原子分解能HAADF像を示す. これらの結晶はbrownmillerite構造を有し、b軸方向にAサイトカチオン(CaもしくはSr)を介して八面体FeO₆と四面体FeO₄が交互に積層した構造となっている. HAADF像のZ-コントラスト

トから、SFO では Sr サイトが明るいコントラストを呈するのに対し、CFO では六配位の Fe サイトが最も明るいコントラストを与えている。四配位の Fe サイトは投影方向に Fe 原子が直線状のコラム構造になっておらず、わずかにジグザグ構造になっているため、電子チャネリング効果が弱く HAADF 強度が本来の Z-コントラストから低下しているものと解釈される。いずれの結晶においても、六配位と四配位の Fe サイトは HAADF 像で明瞭に識別できるため、LCSO の実験と同様のサイト分解 EELS 測定が可能である。

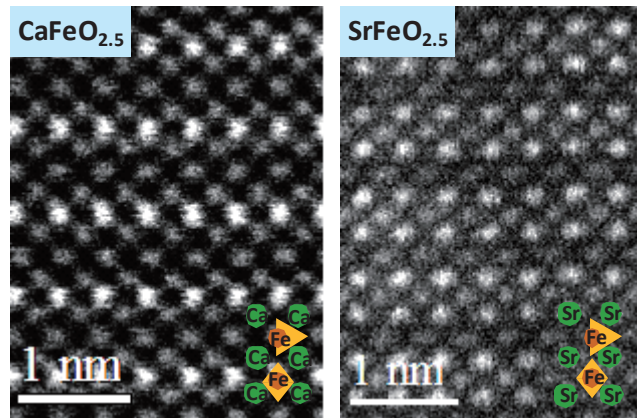


図6 CaFeO_{2.5}とSrFeO_{2.5}のHAADF像

図7にはCFOおよびSFOのサイト分解された酸素K殻電子励起スペクトルの微細構造を示す[8]。FeO₆とFeO₄から測定されたスペクトルでは明らかに異なる微細構造が観察されており、特に、吸収端直上のプレピークの強度に顕著な違いがみられる。このピークはFeの非占有3dバンドと混成した酸素の非占有2pバンドへの遷移で、FeO₆とFeO₄近傍の結合状態の違いを反映している。プレピーク強度は酸素サイトのホール量に比例するため、鉄-酸素間の共有結合性を表すと考えられる。図7には第一原理バンド計算によって得られた部分状態密度をもとにシミュレートしたサイト分解スペクトルも示しているが、実験スペクトルをよく再現している。計算においては、図8に示す単位胞内の独立な3つの酸素におけるK殻電子励起スペクトルをそれぞれ計算し、六配位と四配位サイトに寄与するスペクトルを構築した。計算結果の詳細な解析の結果、図8の局所構造におけるO2サイトのスペクトルにおいて、六配位のFe1との結合を示すプレピーク強度は弱く、四配位のFe2との結合を示すプレピーク強度が強いことが明らかになった。すなわち、Fe2-O2の共有結合性がより強いことが示唆され、そのためFe2-O2の結合は短くなっているものと解釈された。一方、Fe1-O2の共有結合性は弱く、FeO₆八面体中のFe1-O2の結合は他の結合に比べて長くなった結果、八面体は歪んだものと解釈することができる。前節のLCSO中のCuO₆八面体の歪みの原因はJahn-Teller効果によるものであったが、CFOやSFOにおけるFeO₆八面体の歪みは局所的な共有結合性の違いに起因していると考えられる。その傾向はCFOに比べてSFOにおいて顕著であることも、サイト分解EELSによって明らかにされた。

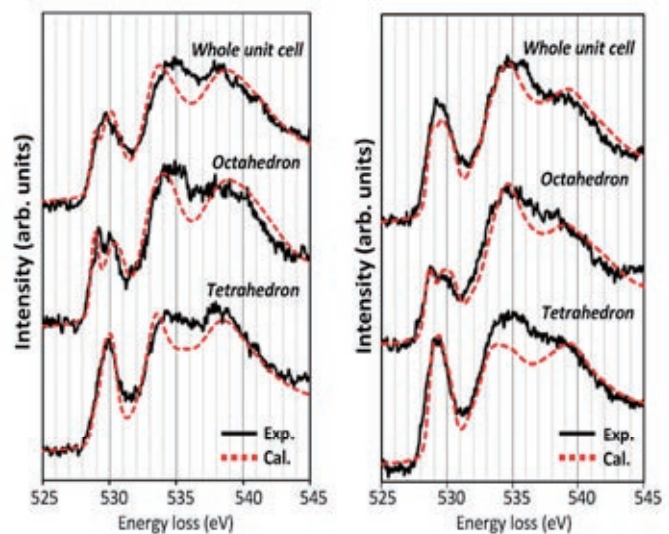


図7 CaFeO_{2.5}とSrFeO_{2.5}の酸素K殻サイト分解EELS

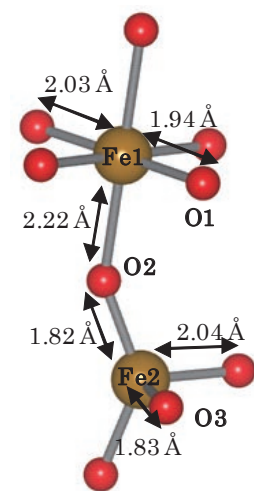


図8 SrFeO_{2.5}の局所構造

5. おわりに

本稿で紹介したサイト分解 EELS 法は、従来の動力学的回折効果を利用した方法に比べより直接的で、非周期系の界面や構造不整領域にも適用可能な有効な方法である。その高い空間分解能を利用して、結晶単位胞内の局所的な結合状態を解明できる点は、空間的に平均化された情報のみが得られる他の分光法に比べても大きな特徴を有していると言える。今後は、局所構造変化に伴う電子状態の変化を捉える有効な手法としてその応用が期待される。

本稿で紹介した研究は治田充貴氏（現在、物質・材料研究機構）および磯田正二京都大学名誉教授との共同研究によるもので、深く感謝いたします。また、酸化物試料をご提供いただいた京都大学化学研究所の島川祐一教授と同グループの皆様にも深く感謝いたします。

参考文献

- [1] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, “*Scanning Transmission Electron Microscopy*” (Springer, 2011).
- [2] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka, *Nature*, **450**, 702 (2007).
- [3] M. Bosman, V. J. Keast, J. L. Garcia-Munoz, A. J. D’Alfonso, S.D. Findlay, and L. J. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 086102 (2007).
- [4] D. A. Muller, L. F. Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, and O. L. Krivanek, *Science* **319**, 1073 (2008).
- [5] T. Mizoguchi, M. Varela, J. P. Buban, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Phys. Rev. B* **77**, 024504 (2008).
- [6] G. Yang, Q. Ramasse, and R. F. Klie, *Phys. Rev. B* **78**, 153109 (2008).
- [7] M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, and S. Isoda, *Phys. Rev. B* **80** 165123 (2009).
- [8] M. Haruta, H. Kurata, K. Matsumoto, S. Inoue, Y. Shimakawa, and S. Isoda, *J. Appl. Phys.* **110**, 033708 (2011).
- [9] J. Taftø and O. L. Krivanek, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 560 (1982).
- [10] R. F. Egerton, “*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*” 2nd ed. (Plenum, 1996).
- [11] A. Masuno, M. Haruta, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, and Y. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211913 (2006).

著者略歴



倉田博基 (Hiroki KURATA)
京都大学化学研究所 准教授

1986年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程単位取得退学
1987年 京都大学化学研究所 助手
1996年 日本原子力研究所 副主任, 主任研究員
2002年 京都大学化学研究所 助教授

真空紫外超短パルスの発生と光電子分光への応用

Generation of vacuum-UV ultrashort pulse and its application to photoelectron spectroscopy

足立俊輔

京都大学大学院理学研究科, JST さきがけ

S. Adachi

Graduate School of Science, Kyoto University, JST PRESTO

Intense deep-UV (270 nm) laser pulse is loosely focused onto a krypton-filled gas cell, and its third-harmonic pulse in a vacuum-UV region (90 nm), which is an ideal light source for photoelectron spectroscopy, is generated through a high-harmonic generation process.

1. はじめに

フェムト秒の時間領域で起こる化学結合の生成, 解離及び組み替えを, 時々刻々とリアルタイムで追跡することができれば, まさに化学反応の核心部分に迫ることが可能となる[1]. 中でも, 「反応途上における電子状態・電子構造の変化」を追跡することが, その核心部分を明らかにするうえで本質的に重要となる. なぜならば, 化学結合を担っているのは電子であり, 結合の生成や解離といった核の運動は, それよりも圧倒的に高速な電子運動の変化により引き起こされるためである. この, 反応途上における電子状態変化の追跡には, 光電子分光が有力な手段の1つである. 分子の価電子領域からの一光子イオン化では, 一電子過程が支配的であり, 放出される光電子の運動エネルギー分布 (光電子スペクトル) は分子の電子配置 (分子軌道) を反映したものとなる. 従って, 時間分解光電子分光における光電子スペクトルは, ポンプ光により反応が開始され, 任意の遅延時間後照射されるプローブによって撮影される, 光電子配置のスナップショットと見なすことができる.

光電子分光を行うためには, プローブ光による試料分子のイオン化が原理的に必要であるが, 分子種によっては, 特に, より安定な中間状態へと分子が緩和してしまった場合, 光電子分光に通常用いられる近紫外もしくは深紫外 (200 - 400 nm) 光源ではイオン化できない (イオン化に必要なエネルギーを光子エネルギーが下回ってしまう) という事態にしばしば直面し, その結果, それ以降の緩和ダイナミクスが観測できなくなることが問題になっている. 理想的には, 更に短波長である真空紫外域 (< 200 nm) の超短パルスをプローブ光として用いるのが望ましいが, 現在の所, 真空紫外域の超短パルス発生は, 技術的な困難性により最も進展が遅れている分野の1つである. この真空紫外超短パルスを, 高次高調波発生と呼ばれる現象を用いて発生させるのが, 本研究の目的である.

高次高調波発生とは, 高強度のフェムト秒レーザーパルスを希ガス等のターゲットに集光することにより, 元のレーザーパルス (基本波と呼ばれる) の奇数倍の周波数のパルスが発生するという, 非線形光学過程の一種である. この高調波発生過程そのものについては, 国内外において幅広く研究されており, 目下, 技術的にチャレンジングな方向として, ①発生する高調波の短波長化 (=高エネルギー

ギー化) ② (同じく発生する高調波の) 超短パルス化の2つが挙げられる。①については、近赤外 (波長 $2\mu\text{m}$) の基本波を用いた水の窓領域 (2~4 nm) 高調波の発生, ②については、最も短いもので80アト秒 (アト秒 = 10^{-18} 秒) の超短パルス発生[2]が報告されている。ところが一方, ③高調波発生過程が非常に高次の非線形過程であるため, 高調波の発生効率が一般に非常に低いこと (典型的には 10^{-6} 程度), ④高調波が多数のピークからなる楯状のスペクトル構造をしており (図1), 単一次数の高調波を選び出して用いるのが困難なこと, などが高調波の応用上の欠点として挙げられる。④については, 高次高調波の多数のピークから回折格子対を用いて単一次数の高調波を選び出し, 光電子分光のプローブ光に用いたという報告[4]もあるが, ただでさえ低い高調波の強度が, 回折格子対により更に大きく低下する (10^{-2} ないし 10^{-3}) ことを考えると, 実用的とは言い難い。時間分解光電子分光のプローブ光に用いる等, 各種の分光応用を行う上で, ③④の問題は是非とも解決する必要がある。そのための手段が, 本研究で行う「短波長光源を用いた」高調波発生である。

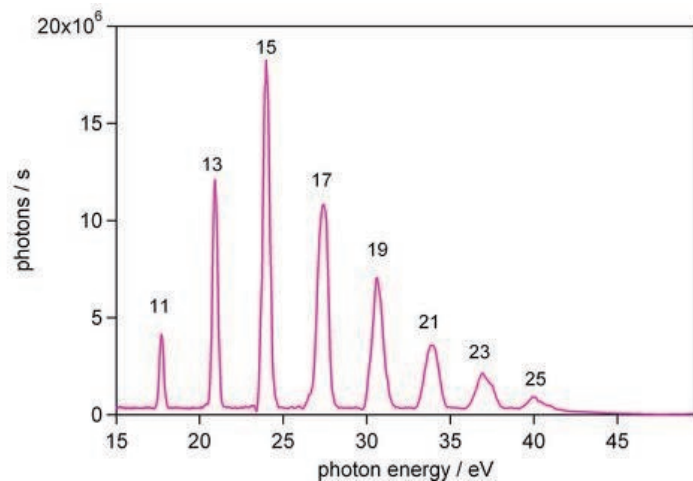


図1 典型的な高調波スペクトル[3]. 数字は高調波の次数.

図2に, 真空紫外超短パルスの発生システムを示す。図上部は, 高出力のレーザーパルスを得るためのチタンサファイア増幅システムである。チタンサファイア共振器 (Ti:Sa oscillator) から発生する超短パルスを, 回折格子対により 100 ps 程度にまで時間的に引き伸ばし (grating stretcher), その上で同じくチタンサファイアを用いた増幅器を何段も通過させる。その後, 再び回折格子対により時間的に圧縮する (grating compressor) ことで, 最終的に波長 810 nm, パルスエネルギー12 mJ, パルス幅 35 fs の出力を, 1 kHz の繰り返し周波数で得ている。更に, 非線形光学結晶(β -BBO)・二波長石英波長

2. 真空紫外パルスの発生

図2に, 真空紫外超短パルスの発生システムを示す。図上部は, 高出力のレーザーパルスを得るためのチタンサファイア増幅システムである。チタンサファイア共振器 (Ti:Sa oscillator) から発生する超短パルスを, 回折格子対により 100 ps 程度にまで時間的に引き伸ばし (grating stretcher), その上で同じくチタンサファイアを用いた増幅器を何段も通過させる。その後, 再び回折格子対により時間的に圧縮する (grating compressor) ことで, 最終的に波長 810 nm, パルスエネルギー12 mJ, パルス幅 35 fs の出力を, 1 kHz の繰り返し周波数で得ている。更に, 非線形光学結晶(β -BBO)・二波長石英波長

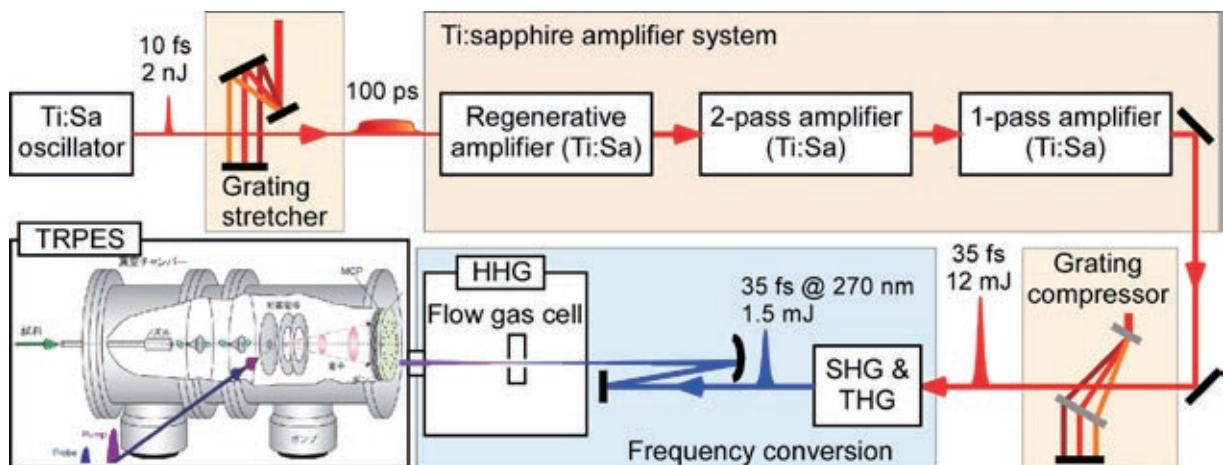


図2 真空紫外超短パルス発生システム

板・遅延制御板 (α -BBO) から構成される高効率三倍波発生系 (THG) に導入することで、波長 270 nm, パルスエネルギー 1.5 mJ, パルス幅 35 fs の高強度深紫外パルスを発生させ、これを基本波として高調波発生 (HHG) を行った。高調波発生のターゲットガスには、非線形感受率の大きさや位相整合条件等を考慮してクリプトンを用いた。発生させた高調波は基本波と分離する必要があるが、基本波に対してブリュースター角入射になるように SiC 基板を配置する (入射角=71.7°) ことで、高調波のみを反射させて取り出すことがで

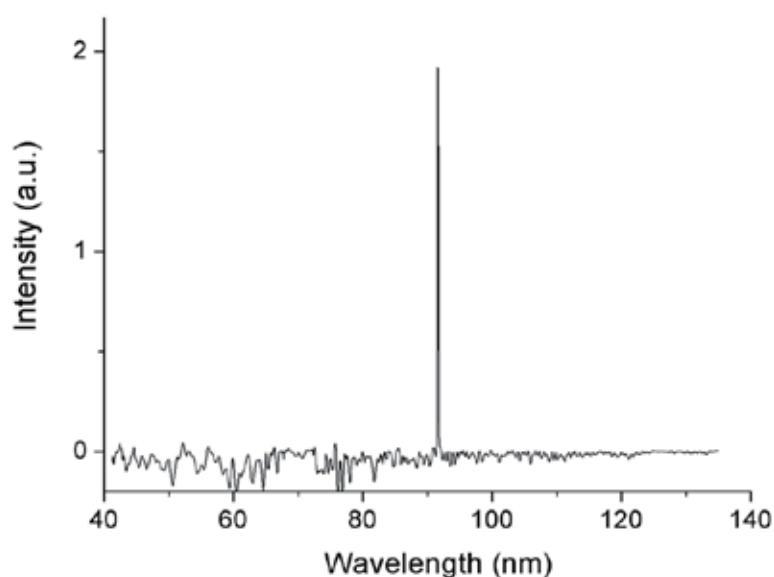


図3 今回発生させた真空紫外光のスペクトル

きる。(基本波 (270 nm), 三次高調波 (90 nm) に対する反射率はそれぞれ < 0.1%, ~40%) これにより、三次高調波のみを取り出すことができた (図3)。図1と比較すると、その違いが際立つであろう。ここで強調したいのは、基本波が短波長 (270nm) であることが本質的に重要ということである。最も広く行われている、チタンサファイアレーザー (基本波 800 nm) を用いた高次高調波発生では、各次数に対応したピークの間隔が密であるため、同様の手法により特定の次数の高調波を取り出すことは不可能である。高調波の各次数の間隔は基本波の周波数の2倍に相当することから、短波長のレーザーを用いて高調波発生を行うことで、各次数の間隔を大きくでき、結果として単一次数の高調波を取り出せるわけである。また、分離後の三次高調波のパルスエネルギーは、約 50 nJ (平均出力で 50 μ W) であった。これは、時間分解光電子分光 (TRPES) 実験を行うのに十分な出力である。また、SiC 基板での三次高調波の反射率が約 40%であることを考慮すると、高調波発生の時点では約 300 nJ が得られていると考えられるが、これは基本波からの変換効率に直すと 10^{-3} ないし 10^{-4} という非常に高い値に相当する。三次高調波のパルス幅については、基本波のパルス幅 (35 fs) と同等か、それよりやや短いことが予想される。チタンサファイアレーザーの二倍波 (405 nm) と共にアルゴンに集光することで(1+1') 二色イオン化が起こるので、これを利用して相互相関測定を行い、三次高調波のパルス幅を決定する予定である。

3. 光電子分光測定

次に、光電子分光測定について説明する。実験はステンレス製の真空容器 (チャンバー) を用いて、無衝突条件下 (真空度は約 10^{-8} Torr) で行われる。図4に示す通り、チャンバーは主に3つの部分 (左よりソース, バッファ, メイン) から構成され、それぞれターボ分子ポンプにより差動排気されている。ソースチャンバーにはピンホールノズルが設置されており、そのノズルを通して希ガスに希釈した試料を真空中に噴出することで、連続的な超音速分子線を発生させる。更にその下流にスキマーと呼ばれる円錐状の部品を2個設置することで、並進方向の分布の揃った極低温の分子線がメインチャンバーに導入される。フェムト秒パルスは分子線に対し直行する方向から入射され、まずポンプ光により反応を開始させた後、遅延時間が制御されたプローブ光により、反応途上で分子から電子を放出

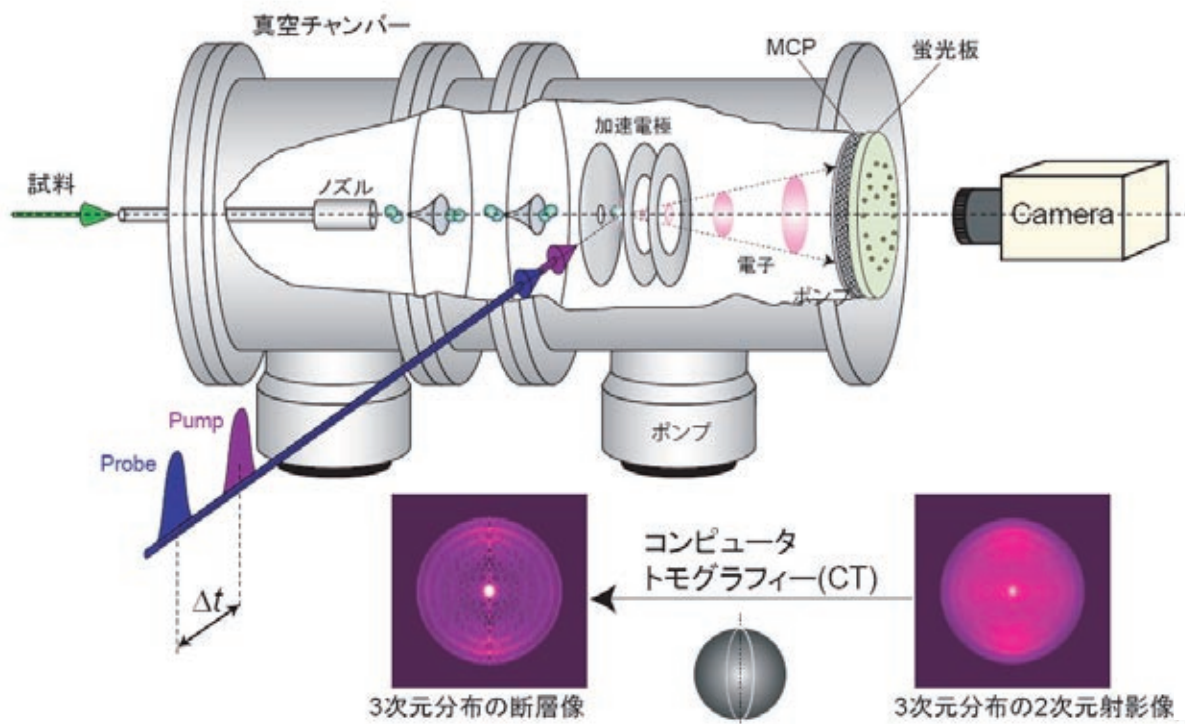


図4 光電子分光測地の概略図

させる。本研究で発生させた真空紫外域（90 nm，約 14 eV に相当する）の高調波パルスであれば，緩和途上分子のどんな中間状態からでもイオン化が可能である。実際，ごく一部の非常に単純な分子（H₂等）を除けば，「どんな分子でも」「基底状態から」「一光子で」イオン化することができる。放出された全ての光電子は静電場により加速され，マイクロチャンネルプレート（MCP）と蛍光板から成る二次元位置敏感型検出器に投影される。蛍光板上の輝点（光電子が到達した位置）を CCD カメラなどにより撮像及び積算する。ここで加速電場として二次元位置収束効果を持つ静電場を採用することにより，同じ速度ベクトルを持った光電子を，その発生位置に依らず二次元検出器上において同一の位置に収束させることができる（速度マッピング法[5]）。この方法により，分子線とレーザーパルスとが交差するイオン化領域の空間的なサイズ（長さ 1 ないし 2 mm，直径 100 μm の円柱）が二次元検出器上における「にじみ」として反映されることがなくなり，典型的な速度分解能として 2%程度が達成される。また，メインチャンバーの内壁は高透磁率材 PC パーマロイ（厚さ 1 mm）で覆われており，光電子加速領域及び飛行領域は地磁気の影響から遮断されている。

4. まとめと展望

深紫外（270 nm）高強度レーザーパルスを用いた高次高調波発生を行うことで，真空紫外（90 nm）超短パルスを発生させることに成功した。この新光源を用いて今後，光電子分光測定を行う予定である。近年，大型放射光施設（例えば理研の SCSS 等）において，高強度真空紫外パルスの発生が可能になり，光電子分光等への応用も徐々に行われている。このような大規模光源との比較をすることはおこがましいことと思われるが，敢えて本研究の方式の利点を挙げるとすると，パルス毎の強度安定性・パルス幅安定性，高い繰り返し周波数，そして何より，小回りのきくテーブルトップのシステムである点になる。それに加えて，「真空紫外フェムト秒パルス」という，これまでになかった新奇な光

源であることから、以下のような応用も想定される。

〔微細加工への応用〕 従来、可視光領域で透明な誘電体（石英ガラス等）材料の表面加工を行うには、①短波長レーザー（深紫外もしくは真空紫外のナノ秒エキシマーレーザー）を用いる方法、②短パルスレーザー（近赤外フェムト秒レーザー）の多光子過程を用いる方法、の2通りがある。本研究で発生させる真空紫外フェムト秒レーザーは上記①②の特徴を併せ持っている新光源であり、これまで以上に精密微細な表面加工の実現が期待できる。

〔質量分析への応用〕 対流圏に存在する大気汚染物質等、混合物質の分析を行う方法として、レーザーを用いた光イオン化飛行時間型質量分析がある。この方法では、試料分子のフラグメンテーションを抑えた、いわゆるソフトイオン化が求められるが、それには①短波長レーザーによる直接（＝一光子）イオン化、②短パルスレーザーによる多光子イオン化、のどちらかの方法を採用。本研究で発生させる真空紫外フェムト秒レーザーは上記①②の特徴を併せ持っていることから、よりフラグメントイオンの発生を抑えた質量分析が可能になることが期待される。

参 考 文 献

- [1] A. Zewail, J. Phys. Chem. A 104, 5660 (2000).
- [2] Goulielmakis et al., Science 320, 1614 (2008).
- [3] <http://www.mbi-berlin.de/de/research/projects/4-1/subprojects/UP3/main.htm>
- [4] Wernet *et al.*, Phys Rev. Lett. **103**, 013001 (2009)
- [5] A. Eppink and D. Parker, Rev. Sci. Instrum. 68, 3477 (1997).

著者略歴



足立 俊輔 (Shunsuke ADACHI)

京都大学大学院理学研究科化学専攻 准教授

2000年 東京大学理学部物理学科 卒業

2005年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻(博士課程)修了
博士(理学)

2005年 日本学術振興会特別研究員(PD)

2006年 東京大学物性研究所 助手(2007年より助教)

2009年～ JST さきがけ研究者(兼任)

2010年～ 京都大学大学院理学研究科 准教授(現職)

宇治キャンパスにおけるヘリウム液化・回収システムの更新 Renewal of the helium liquefaction and recovery system in Uji campus

楠田敏之^{1,2}, 寺嶋孝仁²

¹京都大学化学研究所, ²低温物質科学研究センター

Toshiyuki Kusuda^{1,2}, Takahito Terashima²

¹Institute for Chemical Research, Kyoto University,

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

1. はじめに

京都大学宇治キャンパスにおける寒剤供給は、1970年に化学研究所に極低温物性化学実験室が設置され、液体ヘリウム、液体窒素の供給が開始されたことに始まり、2002年の全学共同利用センターである低温物質科学研究センター寒剤供給部宇治地区への改組を経て、現在の体制のもと実施されている。この間、ヘリウム液化・回収システムは1983、1997年度の2回に亘り更新され、増大、複雑化する需要に対応してきた。近年液体ヘリウムを使用する装置が増え、例えばNMRについては、化学研究所の800 MHzの大型装置をはじめ宇治地区全体で23台が稼働している。さらに希釈冷凍機、SQUID(MPMS)、PPMSなど極低温下での物性測定を目的とした装置が多数導入されるなど、液体ヘリウムの需要は年々増加している。これに対応するため2010年度に従来の約2倍の液化能力を持つヘリウムの液化・回収システムへの更新が行われた。ここでは今回更新された新しい液化・回収システムについて紹介する。

2. 宇治キャンパスのヘリウム液化・回収システムの変遷

1970年にコリンズタイプの三菱UL-80型のヘリウム液化機が導入され、宇治地区における液体ヘリウムの製造が開始された。翌1971年には8リットル毎時の能力を持つPhilips社製PLHe210型と200リットルの液体ヘリウム貯槽が導入され、液体ヘリウムの供給体制が整備された。この液化機はスターリングサイクルを採用し、内部精製器を持ち、液体窒素の予冷を必要としない特徴があった。当時は、極低温の実験装置はガラスデュワーによるものが中心で、容量も1~5リットルと小規模であった。その後、超伝導マグネットを使用する装置の登場によりクライオスタットが大型化し、液体ヘリウムの需要は大幅に増加した。これに対応するため1983年度に40リットル毎時（純ガス運転、液体窒素使用時）の能力を持つSulzer社



製 TCF-20 型と 1,000 リットルの液体ヘリウム貯槽に更新された。同時に液体窒素貯槽も 2,600 リットルから 8,800 リットルに更新された。

その後、液体ヘリウムを利用する実験装置の大型化に伴い、液体ヘリウムをクライオスタットに直接供給する方法から 50 リットルあるいは 100 リットルの小口供給用液体ヘリウム容器に一旦移し、そこから各装置へ供給する方法に移行した。さらに 1 日で 500 リットル以上に及ぶ大口の供給が行われるようになると液化能力が不足することとなり、1997 年度に 60 リットル毎時（純ガス運転、液体窒素使用時）の性能を持つ LINDE 社製 TCF-20 型と 2,000 リットルの液体ヘリウム貯槽に更新された。従来、このレベルの能力を持つ液化機には 1,000 リットル程度の貯槽を使うのが慣例であったが、液化能力に対して大きな貯槽を採用することで、供給の効率化を実現した。

宇治キャンパスでは近年大型の実験装置の導入が続き、前述のように 800 MHz ほか 23 台の NMR, SQUID (MPMS), PPMS, 希釈冷凍機が常時稼働している。今後、さらに液体ヘリウムを利用する装置の増加が見込まれることと、1997 年度に更新された装置の老朽化に対応するため、2010 年度に約 2 倍の性能を持つ 120 リットル毎時（純ガス運転、液体窒素使用時）の液化能力を持つ Air Liquide 社製 ML 型ヘリウム液化装置に更新された。また、併せて貯槽も 4,000 リットルの容量を持つものに更新された。

液体ヘリウムの供給量の推移を図 2 に示す。液化機の更新に伴い、液体ヘリウムの供給量が増加し



図 2 液体ヘリウム供給量の推移

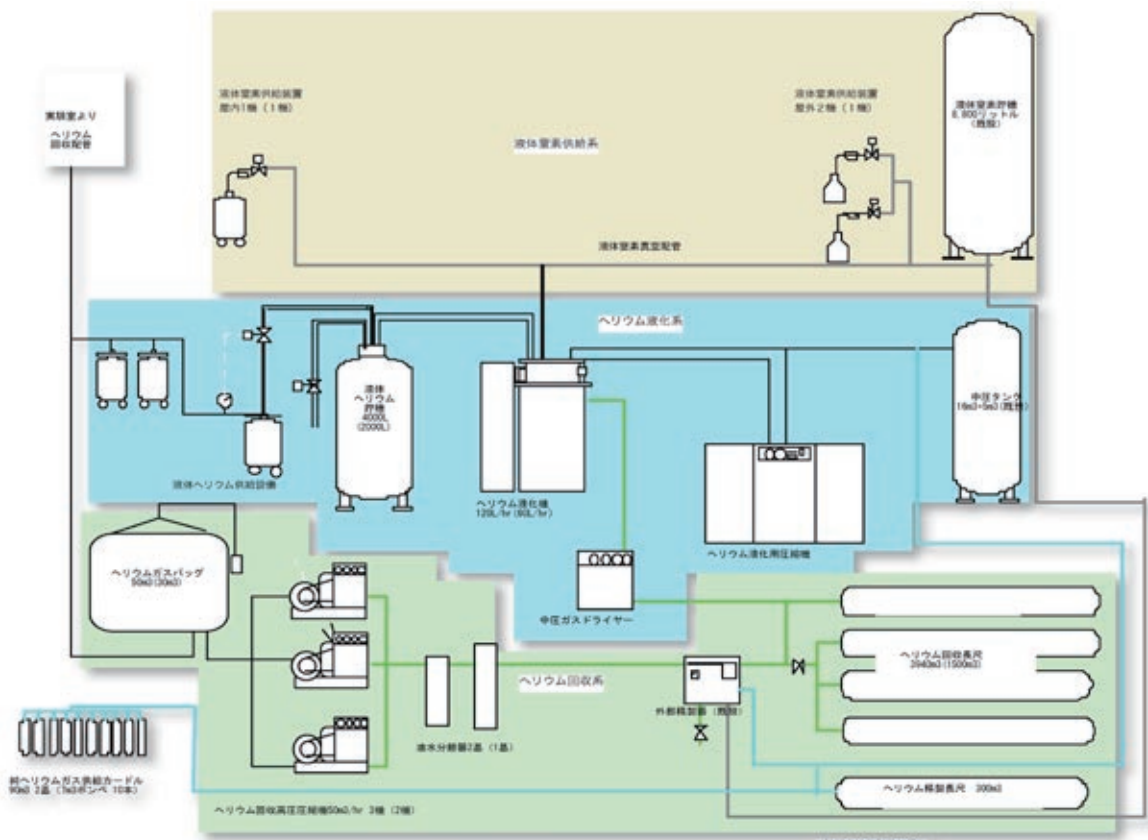


図3 ヘリウム液化回収システム

ており、高い液化能力を持つ装置の導入は液体ヘリウムおよび極低温を利用する研究の活性化に大きく寄与していることが分かる。

3. ヘリウム液化・回収システムの機器構成

ヘリウム液化・回収システムの機器構成を図3に示す。

システムは青色で示すヘリウム液化系、緑色で示すヘリウム回収系、茶色で示す液化窒素供給系の3系統から構成される。

ヘリウム液化系（青色部分）は、ヘリウム液化機、液体ヘリウム貯槽、液化用圧縮機、除油器バルブユニット、中圧タンク、中圧ガスドライヤー、液体ヘリウム供給装置から構成される。

ヘリウムガス回収系（緑色部分）は、ガスバッグ、回収用高圧圧縮機3機、ヘリウム回収長尺、ヘリウム精製長尺、外部精製器（既設）、油水分離器、ヘリウム回収配管（既設）から構成される。

液体窒素供給系（茶色部分）は、液体窒素貯槽（既設）、液体窒素自動供給設備3基、液体窒素真空配管から構成される。



図4 ヘリウム液化機と4,000リットル液体ヘリウム貯槽

3-1. ヘリウム液化系

ヘリウム液化機はフランス Air Liquide 社製 ML 型である（図4）。この液化機は、2段の横置静圧式のタービンとジュール・トムソン弁により、毎時120リットル（純ガス運転、液体窒素使用時）の液化能力を有し、液体ヘリウム貯槽は4,000リットルと液化能力、貯蔵能力とも更新前の2倍に強化された。ヘリウムガスは水分、空気などの不純物を含むため、中圧ガスドライヤーで水分を除去した後にヘリウム液化機に送られ、内部精製器で空気などの不純物を1ppm以下まで除去した後に液化される。

このヘリウム液化機は単位時間あたりの液化量は更新前の装置の2倍に増強されたが、タービンの高効率化などの技術により、単位時間あたりの消費電力の増加は約16%に抑えられているため、大幅な省電力化が実現されている。

製造された液体ヘリウムは貯槽に貯められ、液体ヘリウム供給設備（図5）を使用して小口供給用液体ヘリウム容器（図6）に小分けして実験室に運び、実験装置に供給される。液体ヘリウムの供給量は重量で計算し、パソコンで管理を行っている。

液体ヘリウム供給設備は、自動停止機能付きとし、2系統設置しており、同時に2台の供給を行うことが出来る。また、長年取り組んできた液体ヘリウム移送速度の改善（文献1,2）をさらに進め、文献2で課題であった供給時の蒸発ガスの流量を確保するために、回収配管の大径化、蒸発ガスを室温に暖めるための加温器の大型化、蒸発ガスを測定するためのガスメーター



図5 液体ヘリウム供給設備



図6 小口供給用液体ヘリウム容器

ターの大型化などの回収系の強化を行うことにより回収系の背圧を減らした。その結果、液体ヘリウム移送のさらなる高速化を実現することができた。現在、液体ヘリウムトランスファーチューブは内径φ7とφ12を用いており、φ7では10分以内、φ12では4分以内で100リットル容器を充填することが出来るようになっている。

3-2. ヘリウム回収系

ユーザーに供給され、宇治キャンパスにある各建物の実験室で使用されて蒸発したヘリウムガスは、自然蒸発で生じる数ミリ水柱の圧力でヘリウム回収配管を通り、液化回収システムのある極低温物性化学実験室に戻ってくる。回収されたヘリウムガスは、いったん50m³の容積のガスバッグ（図7）に貯められる。ガスバッグにはリミットスイッチが設置されており、レベルに応じて回収用高圧圧縮機（図8）が連動し、最大14.7MPaまで圧縮されてヘリウム回収長尺に貯蔵される。回収用高圧圧縮機は3機設置されており、通常は1機が動作する。回収量が多い場合や液体ヘリウム容器に供給する場合には、順次同時運転を行う。回収用高圧圧縮機は1機で50m³毎時の能力があり、3機同時運転時には150m³毎時の能力がある。



図10 8,800リットル液体窒素貯槽

回収されたヘリウムガスは、圧縮された後、ヘリウム回収長尺（図9）に貯蔵される。回収長尺の容積は更新前の1,820m³から3,940m³へ大幅に拡張され、今後増大する利用に対応できるようになった。

また、既設の外部精製器で精製したヘリウムガスを貯蔵するための300m³の容積を持つ精製ヘリウム長尺がもう一系統設置されている（既設）。

ヘリウムの回収量は各実験機器に取り付けたガスメーターで管理を行い、貴重な資源であり高価なヘリウムを効率良くリサイクルして利用している。

3-3. 液体窒素供給系（屋外2基、室内1基）

液体窒素は8,800リットルの液体窒素貯槽（図10）から液体窒素供給装置を用いてユーザーが汲み出しを行う。液体窒素供給装置は更新前、屋外は1基であったが、時間帯により汲み出しの順番待ちが生じることもあり、今回の更新では自動供給設備を屋外2基、室内1基として効率化を図った。

ユーザーはLTMセンター主催の寒剤利用者講習会に出席して定期的に安全教育を受けた後にユーザー登録を行い利用する。液体窒素の供給管理は、ユーザーIDと容器IDで行う。ユーザーIDは磁気



図7 50m³ガスバッグ



図8 液化用圧縮機（奥）と回収用高圧圧縮機（手前）



図9 ヘリウム回収長尺

記録で、容器は研究室、充填量等を登録したバーコードで、自動供給及び供給量の管理を行っている。

4. まとめ

現在、宇治地区では9部局、64グループで寒剤が利用されており、年間に液体ヘリウムは約4万リットル、液体窒素は約8万リットルが供給されている。液体ヘリウムの供給量は1970年代から比べると現在では10倍を超え、幅広い用途で日常的に利用されている。今回の更新により装置の能力をガスの回収系を含め約2倍に増強することができた。また、併せて液体ヘリウムの移送の高速化を実現し、液体ヘリウムの供給の作業効率を向上することができた。これにより今後の液体ヘリウムを利用する装置の増加、大型化による需要の増大に十分対応出来る体制が整えられた。

参考文献

- [1] 楠田敏之, 液体ヘリウムの移送速度に与える要素の解析, 大阪大学総合技術研究会予稿集, p.37 (2005).
- [2] 楠田敏之, 液体ヘリウム移送速度の改善, 京都大学低温物質科学研究センター誌, p.29 (2007).

著者略歴



楠田 敏之 (Toshiyuki KUSUDA)
京都大学化学研究所 技術専門員
京都大学低温物質科学研究センター兼務

学歴

1975年 京都工芸繊維大学工業短期大学部機械工学科卒

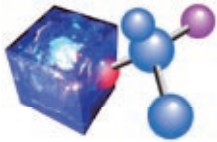
職歴

1971年 (財)生産開発科学研究所 研修員
1973年 京都大学化学研究所 非常勤職員
1974年 京都大学化学研究所 文部技官
1998年 京都大学化学研究所 技術専門職員
2004年 京都大学化学研究所 技術専門員
2006年 京都大学低温物質科学研究センター兼務



寺嶋 孝仁 (Takahito TERASHIMA)
京都大学低温物質科学研究センター 教授

1986年 京都大学大学院理学研究科 化学専攻博士課程単位取得退学
1986年 (財)生産開発科学研究所 研究員
1993年 京都大学化学研究所 助手
1998年 京都大学化学研究所 助教授
2005年 京都大学低温物質科学研究センター 教授

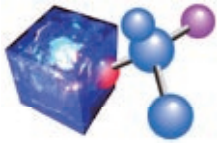


低温物質科学研究センターセミナー(方 明虎 教授)報告書 (平成23年度第1 回)

平成 23 年度 第 1 回 低温物質科学研究センターセミナーを 8 月 3 日に、講師に浙江大学物理学教室の方 明虎 教授を迎え、**Fe-vacancy super-lattice, AFM order and Superconductivity in (Tl, K, Rb)Fe_xSe₂ system** というタイトルで開催した。方明虎博士は固体物理学における凝縮系、特に超伝導体において物質開発と物性研究の第一人者であり、今回は博士が発見した鉄カルコゲナイド磁性体にアルカリ金属を挿入した超伝導体の詳細と、最近の発展について講演された。聴衆は、主に理学研究科化学教室、物理学教室、人間環境学研究科、LTM センターの大学院生の他、教授、准教授、助教の教員も多数参加した。

その内容は化学にとっては物質、物性発見の経緯の報告とアルゴリズムを解き明かす有益なものであり、物理としては超伝導体の基礎的な物性をおさえたうえで、物質の特性に迫る、研究者のみならず学生にとっても非常に参考になるものであった。特に、今回の超伝導体が絶縁体近傍の物質であり、それが鉄の空孔で制御されることは、今後の発展にも非常に興味を持たれる。方博士の解説が非常に分かりやすく情熱にあふれていたため、多数の質問、意見が取り交わされ予定時間を超えて講演会が行われた。講師、聴衆両者にとって今後の研究に有用な情報、インスピレーションが得られる非常に有意義な会であった。(世話役：理学研究化学学教室 吉村一良)





低温物質科学研究センター セミナー
(平成23年度 第2 回)

**Magnetic field-induced freezing of a quantum spin-liquid
on the kagome lattice**
Dr. Minki Jeong
(Laboratoire de Physique des Solides, Universite Paris-Sud XI, Orsay, France.)

日時：2011 年 8 月 25 日 (木曜) 13:30-

場所：理学研究科 5 号館 413 号室

要旨：Quantum spin-liquids are exotic states of matter where interacting spins continue to fluctuate down to absolute zero due to strong quantum fluctuations. Especially, two dimensional spin-liquids have been long sought after and only recently a few candidate materials have emerged. Herbertsmithite, $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, is a unique representative of the quantum ($S=1/2$) kagome antiferromagnet, which displays a gapless spin-liquid behaviors. In this talk, I will present our recent NMR results which uncover an instability of the spin-liquid phase of Herbertsmithite toward a spin-solid phase induced by an applied magnetic field. We find the zero-temperature phase transition appears at a finite magnetic field much smaller than the exchange energy scale. I will discuss the implication of this quantum critical point in light of the recent theoretical proposals for the spin-liquid ground state of the quantum kagome antiferromagnet.

世話人 佐々木豊 (内線3755)

パリ第11大学(オルセー)より訪日中の Jeong 博士を招いて、上記要旨のセミナーを開催しました。低温物質科学研究センター、理学研究科物理学・宇宙物理学専攻、人間・環境学研究科所属の教員や大学院生 20 名以上の参加者を得て、カゴメ格子中のスピン液体状態について活発な議論が行われました。



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23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	1565	1603	1360	732	973	1135	7368
理学研究科・物理学第一	6802	6287	5840	6157	6180	4742	36008
理学研究科・その他	337	221	262	321	250	171	1562
人間・環境学研究科	1234	1948	2725	3756	3508	2248	15419
工学研究科	336	331	231	69	0	0	967
農学研究科	19	33	73	0	32	59	216
エネルギー科学研究科	0	88	0	0	0	0	88
医学研究科	571	440	464	461	739	459	3134
物質－細胞統合システム拠点	377	251	316	206	314	242	1706
産官学連携センター	90	89	0	0	0	0	179
低温物質科学研究センター・研究部門	3637	2655	2190	2319	1036	2038	13875
同センター・共同利用装置	887	942	957	983	923	863	5555
合計	15855	14888	14418	15004	13955	11957	86077

液体窒素供給量

平成23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	3862	4166	4954	4442	4092	4268	25784
理学研究科・物理学第一	1411	1113	1067	989	1078	937	6595
理学研究科・その他	2217	1625	2477	2031	2188	1181	11719
人間・環境学研究科	1128	1553	1574	1783	1237	1278	8553
工学研究科	1477	1320	1560	1351	1130	1355	8193
農学研究科	2086	2146	2483	2322	2486	2139	13662
エネルギー科学研究科	674	291	242	240	220	200	1867
医学研究科	768	541	1008	977	946	645	4885
保健管理センター	0	10	11	8	10	0	39
生命科学研究科	707	826	1063	896	1002	794	5288
情報学研究科	0	10	10	0	0	0	20
ウイルス研究所	1393	1239	1294	1439	1370	1372	8107
再生医科学研究所	119	244	115	237	238	166	1119
放射性同位元素総合センター	216	173	203	159	211	174	1136
物質－細胞統合システム拠点	734	772	1173	808	817	850	5154
高等教育研究開発推進機構	0	0	0	48	0	0	48
低温物質科学研究センター・研究部門	629	426	835	745	757	723	4115
同センター・共同利用装置	358	372	490	386	418	507	2531
合計	17779	16827	20559	18861	18200	16589	108815

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成23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	2594	1797	3403	3373	2931	2841	16939
エネルギー理工学研究所	210	155	100	340	0	291	1096
生存圏研究所	80	0	35	64	36	0	215
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	102	0	51	71	70	115	409
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	0	0	0	0	116	74	190
合計	2986	1952	3589	3848	3153	3321	18849

液体窒素供給量

平成23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	3489	4327	4507	3958	4333	4323	24937
エネルギー理工学研究所	1055	1256	1071	1177	1364	1436	7359
生存圏研究所	245	319	537	483	509	510	2603
農学研究科	151	239	333	272	199	338	1532
工学研究科	313	265	293	197	223	317	1608
エネルギー科学研究科	267	353	265	208	258	187	1538
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携センター	0	36	18	218	31	9	312
合計	5520	6795	7024	6513	6917	7120	39889

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成23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	171	353	495	327	281	403	2030
工学研究科・材料化学	123	200	129	108	112	164	836
工学研究科・物質エネルギー化学	416	459	239	414	399	327	2254
工学研究科・分子工学	44	85	0	0	58	99	286
工学研究科・高分子化学	0	0	107	0	47	60	214
工学研究科・合成・生物化学	156	166	188	191	192	107	1000
工学研究科・化学工学	38	0	0	37	0	0	75
合計	948	1263	1158	1077	1089	1160	6695

液体窒素供給量

平成23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	57	95	159	203	149	181	844
工学研究科・電気工学	1421	622	960	2188	2078	1853	9122
工学研究科・電子工学	4003	1761	2118	1353	3989	2852	16076
工学研究科・材料化学	1446	4060	4881	4994	4775	4185	24341
工学研究科・物質エネルギー化学	693	922	1060	680	811	596	4762
工学研究科・分子工学	345	546	825	457	519	660	3352
工学研究科・高分子化学	1191	932	1446	1633	1179	1611	7992
工学研究科・合成・生物化学	2306	2220	2504	2160	2011	2636	13837
工学研究科・化学工学	226	164	196	123	235	145	1089
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	102	66	138	134	124	190	754
学際融合教育研究推進センター・先端理工学教育研究ユニット	103	17	90	58	102	110	480
物質-細胞統合システム拠点	50	0	0	0	0	0	50
産官学連携本部	34	3	0	0	0	0	37
合計	11977	11408	14377	13983	15972	15019	82736

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成23年4月1日

氏名	職	連絡先
澤田安樹	教授	T E L 9520 sawada@scphys.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

¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,
²Research 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)

このセンター誌は 2002 年度に低温物質科学研究センターが設立したのを契機に、それまで 79 号に亘り刊行されてきた「極低温研究室月報」をリニューアルして生まれたものです。年 2 回、6 月と 12 月に発行し、センターおよび関連部局の教職員の方々に広い範囲に亘る低温科学、物質科学について最新の研究成果、技術を紹介していただき、教職員の情報交換、交流に重要な役割を果たしてきております。現在、大学を取り巻く環境の大きな変化により、本センターも変革が避けられない状況に至っておりますが、このセンター誌につきましては今後も継続して情報発信の役割を担っていきたいと考えております。皆様のご協力をお願いいたします。

T. T.

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19号 2011 年 12 月 Volume 19, December 2011

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