

# 目 次

第 31 号 2017 年 12 月

## 研究ノート

- 基質の歪みを利用する酵素の反応触媒機構  
..... 藤橋雅宏... 3
- Single crystal growth and magnetism of the kagomé-lattice Co-shandite  
..... Mohamed A. Kassem ... 9

## 運営状況

- 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 ..... 19
- 環境安全保健機構併任教員 ..... 21

投稿案内..... 22

編集後記..... 23

Table of Contents

**Research Reports**

Catalytic mechanism of an enzyme utilizing substrate distortion .....	Masahiro Fujihashi ... 3
Single crystal growth and magnetism of the kagomé-lattice Co-shandite .....	Mohamed A. Kassem ... 9

**From Organizing Committee**

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus .....	19
Concurrent Staffs of the LTM Center .....	21

<b>Call for Manuscript</b> .....	22
<b>Editor's Note</b> .....	23

### 基質の歪みを利用する酵素の反応触媒機構

#### Catalytic mechanism of an enzyme utilizing substrate distortion

藤橋雅宏

Masahiro Fujihashi

京都大学大学院理学研究科 化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

Life is an assembly of reactions, and such reactions are controlled by various enzymes. Most of the enzymatic reactions are explained by the transition state stabilization. Here, I summarize the mechanism of orotidine-5'-monophosphate decarboxylase (ODCase), which utilizes an alternative catalytic mechanism, substrate distortion, in addition to the transition state stabilization. The contribution of substrate distortion to catalysis is estimated to be 10-15% of the transition state stabilization.

#### 1. はじめに

生命は多数の化学反応の集合で成立している。食物を消化しエネルギーを取り出す反応、病原菌などの外来因子に戦うための反応、自らの遺伝子を子孫に残すための反応、遺伝子に従って細胞を構築するための反応など、生命体内では無数の反応が制御されながら進行している。これらの化学反応のほとんど全ては、酵素に触媒されて進行する。本稿では、これまでに筆者が解析した酵素タンパク質のうち、化学結合の歪みを利用して反応を進行させる酵素であるオロチジンーリン酸脱炭酸酵素の三次元構造と反応触媒機構について述べる。

#### 2. 酵素反応と自由エネルギー

多くの生化学の教科書で、酵素触媒反応の進行に伴う自由エネルギーの変化は、図 1A のように説明されている[1]。この図を見れば、反応を速く進ませるためには遷移状態を安定化させれば良いことがわかる。しかしながらこの図では、酵素の大きな特徴の一つである、特定の基質について選択的に働くという事実の説明が出来ない。実際、酵素が働く細胞内は、無数の化合物が混ざり合って構成されている。この雑多な化合物の混合溶液から、特定の化合物のみを目的の化合物に変換できる触媒がなければ、細胞は活動を維持できない。

酵素の基質選択性を説明するためには、図 1A を図 1B のように書き換える必要がある。図 1B においては、酵素はまず特定の基質と結合して酵素基質複合体を形成し、自由エネルギー的に安定化される。続いてこの酵素基質複合体は遷移状態に移行し、基質が生成物に変換される。酵素反応の速度は、この酵素基質複合体から遷移状態への変化の、山の高さに依存して決まる。

多くの酵素について、遷移状態をより強く安定化することでこの山の高さが低くなり、反応は加速されると説明されている。もう一つの反応加速機構として、酵素基質複合体のエネルギー状態を安定化させすぎないというものがある。しかし、この酵素基質複合体のエネルギー状態を安定化させすぎない（不安定

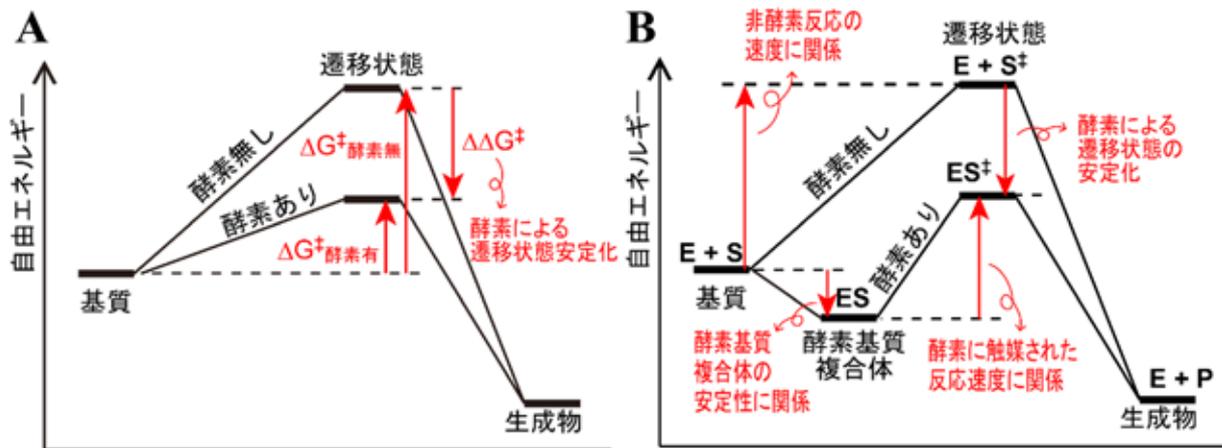


図1 酵素反応の進行に伴う自由エネルギー変化. A: 多くの生化学の教科書で用いられる模式図. B: 酵素基質複合体の形成を考慮した図.

化させる) ことによる触媒反応加速の実体を, 詳細に調べた例はあまりない.

### 3. オロチジナーリン酸脱炭酸酵素 (ODCase) について

オロチジナーリン酸脱炭酸酵素 (ODCase) は, 図 2A に示す反応を触媒する酵素であり, DNA や RNA を構成する物質の一種であるピリミジンの合成に関わる[2]. ピリミジンは生命維持に必須の物質であるが, 我々ヒトは ODCase の関わらないピリミジン合成経路をもつため, ODCase の活性を阻害しても生存が可能である. しかし, 例えばマラリア原虫はピリミジンの合成経路として ODCase の関わる経路しか持っていないため, ODCase の働く仕組みを解き明かし, その活性を止める薬を發明すれば, 現在でも年間 2 億人が感染し 60 万人が亡くなるマラリアの治療薬となる可能性が高い[3]. また図 2A の反応は ODCase の存在下では数十ミリ秒で完了するが, ODCase の非存在下では半減期が概ね数千万年と, 恐竜時代から今に至る時間に等しい膨大な時間が必要であるとわかっている[4]. この大きな反応速度の加速はどのようにして成し遂げられているのか, 大きな興味を持たれている.

著者らはこの酵素の反応阻害剤候補の一つとして合成された 6-cyano-UMP (6-CN-UMP, 図 2B) について, ODCase との複合体の結晶を作成し, 1.45Å 分解能での X 線結晶構造解析を行った[5]. 結晶は 100K 程度の窒素気流中で凍結し, シンクロトロン放射光施設でのデータ取得まで低温センターより供給される液体窒素中に保管している. 解析により得られた 6-CN-UMP の電子密度を図 2C(左)に示す.

X 線結晶構造解析は, 結晶中の電子分布を可視化する技術である. 電子は分子を構成する原子の周辺に局在するので, 分子の構造を決定できる. ここで分解能 1.45Å は, 無機物や有機小分子の X 線結晶構造解析としてはかなり低い分解能であるが, 酵素は分子量が数万程度と非常に大きいものが多いため (ODCase の場合は分子量約 27,000 の単量体が 2 分子集まり, 分子量約 54,000 の二量体を形成する), 酵素の X 線結晶構造の分解能としては比較的良いものである. これぐらいの分解能だと, 水素原子の電子密度の検出は困難だが, 炭素(電子数 6), 窒素(電子数 7), 酸素(電子数 8)を, 電子密度の濃さの違いとして見ることが可能である.

そのような知識を基に改めて図 2C(左)の電子密度を観察すると, CN 基に相当する電子密度が見当たらない(図 2C 赤矢印の部位). CN の代わりに酸素原子をあてはめると, 妥当な電子密度の解釈が出来る(図 2C(右)). そこで ODCase が 6-CN-UMP の CN 基を OH 基に変換する反応を触媒したのではないかと考え質

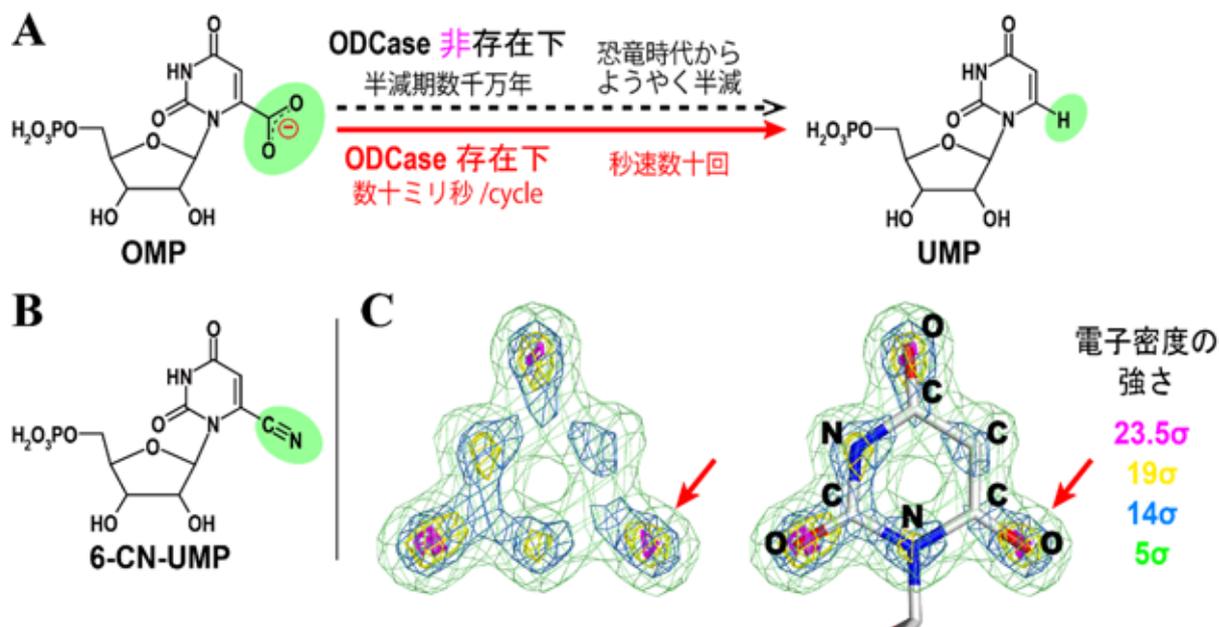


図2 A: ODCaseの触媒する反応. Orotidine-5'-monophosphate (OMP)が Uridine-5'-monophosphate (UMP)に変換される. 実際に変換される部分を緑で強調した. B: 6-CN-UMPの構造. Aで示した化合物と異なる部分を緑で強調. C: ODCaseと6-CN-UMP複合体の, ピリミジン環に相当する電子密度. 赤矢印の部分がCNである6-CN-UMPと複合体を形成させたが, 該当位置に観察された原子は酸素であった.

量分析を行ったところ, CN基からOH基への変換に相当する質量変化を検出できた. さらに分光によっても反応を追跡することに成功し, この変換反応が数時間程度で進行することを示した[5,6].

#### 4. 従来の反応と新しく見いだした反応は正負逆の電荷を持つ中間体を経由する

ここまでで, ODCaseは従来より知られていたカルボキシル基の脱炭酸反応のみではなく, CN基をOH基に変換する反応も触媒する事が明らかになった. これら二つの反応を反応機構とともにまとめた図3は, ODCaseが似たような2種類の反応を触媒する事を示しているだけにも見えるが, 化学の視点で見ると, 強い違和感をもたらす. 図3Aの反応はCO<sub>2</sub>が脱離し, 負電荷を持つ六員環の中間体を経て, H<sup>+</sup>が取り込まれる反応であることが実験的に確かめられている[7]. これに対し図3Bの反応で脱離する置換基は負電荷を持つCNであり, 正電荷を持つ六員環の中間体が形成される. 図3の反応はともに, 酵素上の全く同じ位置で触媒される事がわかっている. 正電荷は負電荷で, 逆に負電荷は正電荷によって安定化されるので, 同じ位置で正負両方の電荷を持つ中間体が安定化される機構はあり得ない.

そこで ODCase に 6-CN-UMP が結合した複合体の結晶構造解析に取り組んだ. 図3Bに示すように6-CN-UMPは6-OH-UMPに変換されてしまうが, この反応は日単位でゆっくり進むので, 低温で素早く結晶を成長させることで構造解析に成功した[8]. 実際の電子密度図を図4Aに示す. 変換を受ける前の6-CN-UMPと変換された後の6-OH-UMPの両方の電子密度が重なって観察できる. この電子密度から, 6-CN-UMPのCN基はピリミジン環の平面から折れ曲がっていることが明確にわかる. ピリミジン環は芳香族性を持っていることから, 環を構成する分子とCN基は同一平面上にあることが予測されていたが, 酵素中ではCN基は平面から歪められていることがわかった. その後の解析で, 同様に歪んだ基質の構造が複数見いだされた[8,9,10].

基質の歪みは, 酵素基質複合体の自由エネルギー状態を不安定化し, 遷移状態までのエネルギー差を減

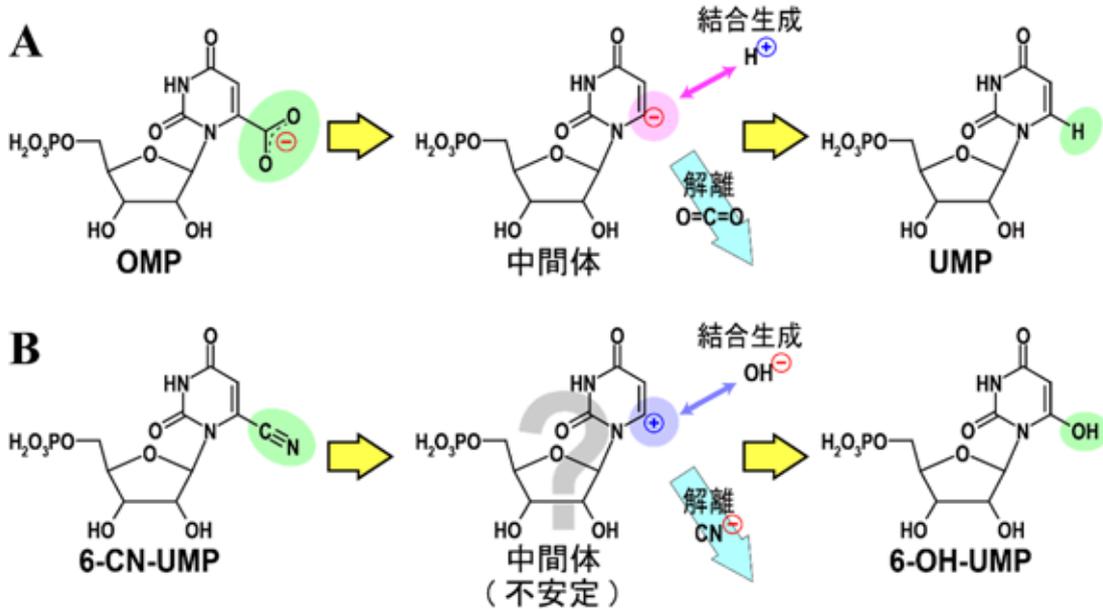


図3 A: ODCaseによる反応とその機構. 変換される部分を緑で強調した. A: 実験的に示されている OMP の UMP への変換反応の反応触媒機構[7]. B: 6-CN-UMP の 6-OH-UMP への変換反応の機構について, A と同様の中間体を考える場合の仮説. B の中間体の陽イオンは化学的に非常に不安定であり, かつ A の中間体の負電荷と, B の中間体の正電荷の両方を中和できるような酵素上の電子分布は考えにくい.

じているのかもしれない. そのように考え, 基質構造の歪みの触媒反応への貢献を明らかにすることを目的とした計算機シミュレーションを行った[9]. 図4Bに示すように, 酵素中で歪んだ基質と, 溶液中での歪んでいない構造を比較すると, 二つの構造には 6.6 kcal/mol のエネルギー差がある (図4B①). 次に遷移状態として, 解離する COO 基がピリミジン環から引き離された構造についても計算した. その結果, 酵素中における歪みを考慮する場合 (図4B②) は, 基底状態から遷移状態までに 25.7 kcal/mol のエネルギー差が

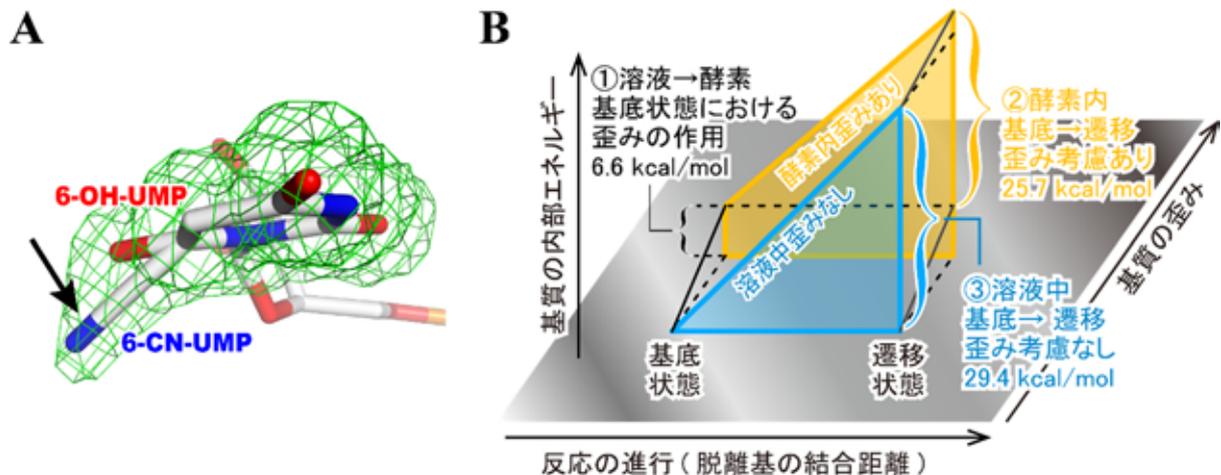


図4 A: ODCase と複合体を形成した 6-CN-UMP の電子密度. ピリミジン環が紙面にほぼ垂直になる方向からの視点で描画した. ODCase により 6-CN-UMP から 6-OH-UMP への変換反応が進むので, 6-CN-UMP と 6-OH-UMP の両方の電子密度が重なって見えている. 6-CN-UMP について, 矢印で示した部分の CN 基 (cyano 基) がピリミジンの六員環構造から折れ曲がっていることがわかる. B: 基質の歪みを考慮したときと考慮しないときの, 基質の内部エネルギーの変化.

あり、歪みの考慮が必要ない溶液中での場合 (図 4B③) は、基底状態から遷移状態までに 29.4 kcal/mol のエネルギー差があることがわかった。②と③の差 3.7 kcal/mol は、歪みの反応触媒への貢献と言える。このエネルギーは、別の実験で求められた ODCase による遷移状態安定化 (29~30 kcal/mol [4]) の 10-15%程度に相当する。

このように、基質の歪みによる酵素基質複合体の不安定化は反応加速に貢献するが、一方で酵素基質複合体の安定性は酵素の基質特異性に直結する。これについて、ODCase は 15 箇所以上で基質と水素結合や静電結合をする事が知られている。これら多くの結合によって基質特異性を高め、結合によって得たエネルギーのうちの一部を基質の歪みに使って、触媒反応を加速しているのだと考えられる。

## 5. おわりに

酵素による反応は、有機合成化学でも扱う反応である場合が多い。ここで酵素反応は有機合成化学と比べて、1. 複数のステップが必要な反応を一段階で進行させる、2. 溶媒は環境に優しい水である、3. 反応ステップ毎の精製の必要性が低い、等の大きな利点を持つ。一方で酵素反応は自由な設計が難しいことから、化合物の合成に広く利用されているとは言いがたい。またその反応触媒機構についても、明らかになっていない部分が多い。本稿で論じたような酵素による基質構造の歪みを正面から論じた例はこれまで少ないが、理論的には全ての酵素反応が程度の差はあれ基質の歪みを利用していると考えられることから、最近では他の酵素を対象にした同様の研究もいくつか行われている。今後、さらなる研究の進展が待たれる。

## 謝辞

本稿で述べた研究は、トロント大学 Emil F. Pai 教授、トロント総合研究所 Lakshmi P. Kotra 教授、産業総合経済研究所 石田豊和氏らのグループとの共同研究です。研究の多くは、京都大学大学院理学研究科 三木邦夫教授のグループで進められました。X線回折データの収集は、茨城県の Photon Factory、兵庫県の SPring-8、アメリカの Advanced Photon Source で行いました。研究を進めるにあたり、科学研究費補助金ならびに上原記念生命科学財団の支援を頂きました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] ストライヤー生化学 (東京化学同人), ヴォート生化学 (東京化学同人) など
- [2] M. Fujihashi *et al.* *J. Genet. Genomics* **42**, 221 (2015)
- [3] L.P. Kotra *et al.* World Patent # WO2007038860 (2006) 他
- [4] A. Radzicka & R. Wolfenden *Science* **267**, 90 (1995)
- [5] M. Fujihashi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15048 (2005)
- [6] E. Poduch *et al.* *J. Med. Chem.* **49**, 4937 (2006)
- [7] T. L. Amyes *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1574 (2008)
- [8] M. Fujihashi *et al.* *J. Mol. Biol.* **387**, 1199 (2009)
- [9] M. Fujihashi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17432 (2013)
- [10] M. Fujihashi *et al.* *J. Biol. Chem.* **288**, 9011 (2013)

## 著者略歴



藤橋 雅宏 (FUJIHASHI Masahiro)

京都大学大学院理学研究科 化学専攻 助教

2001年3月 京都大学大学院理学研究科にて博士(理学)を取得

京都大学大学院理学研究科でのリサーチアソシエート, カナダ・トロントのオンタリオ癌研究所での博士研究員(日本学術振興会 長期在外若手研究員), 大阪大学蛋白質研究所での日本学術振興会特別研究員PDを経て, 2004年10月より京都大学大学院理学研究科 助手. 2007年4月より職名変更で現職.

# Single crystal growth and magnetism of the kagomé-lattice Co-shandite

Mohamed A. Kassem \*

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan.

Co-based shandites  $\text{Co}_3\text{M}_2\text{S}_2$  ( $M = \text{Sn}$  and/or  $\text{In}$ ) are candidates of quasi-two-dimensional (Q2D) magnetism showing exotic properties. The interest is implied by its layered crystal structure that contains 2D-kagomé networks of magnetic Co atoms with antisymmetric Dzyaloshinskii-Moriya (DM) interaction and possibly spin frustration. The magnetism of Co-shandites have been previously investigated mainly using polycrystalline samples to show interesting magnetic properties. However, no experimental study from the above-mentioned viewpoint, Q2D kagomé system, has been carried out. For this purpose, investigations using single crystals are essential. In our study of Co-shandites, we successfully grew single crystals of two series-compounds of Co-based shandites,  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$ , to investigate them as the Q2D kagomé system and we found novel properties using the grown single crystals, such as the highly Q2D itinerant electron magnetism and low-field anomalous phase very close to  $T_C$ .

## 1. Introduction

Due to its layered crystal structure that contains 2D-kagomé networks of magnetic Co atoms, Co-based shandites show novel properties [1-4]. The layered crystal structure implies low dimensional character of its magnetism, as the long-range orders are destabilized at low dimensions, and hence, thermal and quantum fluctuations are strongly enhanced [5-11]. In viewpoint of magnetism, the 2D corner-sharing triangular lattice, i.e. kagomé lattice, of an antiferromagnetically coupled spin system is a representative frustrated lattice. For instance, the geometric spin frustration can exhibit a quantum disordered spin-liquid state [12] and novel magnetically ordered states with nontrivial spin textures [13-16]. Another interesting characteristic of the kagomé magnets is the asymmetric Dzaloshinski–Moriya (DM) interaction, which is acting also as a driving force to nontrivial spin textures [17-20]. For example, both ferro- and antiferromagnetic orders can be destabilized by the DM interaction resulting in spiral or canted spin structures. When the exchange interaction is principally ferromagnetic, further nano-scale objects of topologically-protected vortex-like spin texture, so-called ‘skyrmions’, may be realized by the DM interaction [21]. The search for new layered compounds of 2D-kagomé networks of magnetic atoms is a key to observe exotic phenomena.

The crystal structure of shandite compounds of the general formula  $T_3M_2X_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Rh}$  or  $\text{Pd}$ ;  $M = \text{In}, \text{Sn}, \text{Pb}$  or  $\text{Tl}$ ; and  $X = \text{S}$  or  $\text{Se}$ ) which belongs to the trigonal space group  $R\bar{3}m$  is shown in Fig. 1(a), illustrated by the VESTA software [22]. The  $T$  and  $X$  atoms occupy the unique Wyckoff positions  $9e$  ( $1/2, 0, 0$ ) and  $6c$  ( $0, 0, z$ ), respectively, while the  $M$  atoms are distributed between two positions,  $M1: 3b$  ( $0, 0, 1/2$ ) and  $M2: 3a$  ( $0, 0, 0$ ). The shandite-type crystal structure consists of metallic layers stacked in ABC fashion along  $c$ -

---

\* Present address : Department of Physics, Assiut University, Assiut 71515, Egypt

direction in a hexagonal notation. The layers are arranged in the kagomé sub-lattice of the  $T$  atoms and  $M2$ -triangular sub-lattice, shown in the bottom of Fig. 1(a). The layers are connected through  $M1$  atoms that locate in polyhedra of trigonal antiprisms generated by the  $T$  atoms triangles.

Among shandite,  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  lonely shows a magnetic (ferromagnetic) order with a Curie temperature,  $T_C \sim 172$  K [23,24]. Strong uniaxial anisotropy of magnetization have been recently observed using single crystals grown out of Sn-flux [25] and by a modified Bridgman method [2]. The observed spontaneous magnetic moment,  $\sim 0.3 \mu_B/\text{Co}$  along the easy axis at 2 K, is much smaller than the effective moment at higher temperatures than  $T_C$ ,  $\sim 0.6 \mu_B/\text{Co}$ , indicating weakly itinerant electron ferromagnetism. Co-based shandites, except for the parent compound  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  [2], have been investigated mainly using polycrystalline samples and some interesting properties have been reported such as, the half-metallic ferromagnetism [23,26,27], magnetic instability controlled by chemical substitution [24,26,28] and high thermoelectric properties [29-31]. Detailed investigations of Co-shandites as a Q2D kagomé system, strongly requires single crystals. In this article, we review our success in growing single crystals of two series-compounds of Co-based shandites,  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$ , and results of subsequent investigations for its structure and magnetic properties as Q2D kagomé ferromagnets.

## 2. Experimental Details

Single crystals of two series-compounds of Co-based shandites,  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ) and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  ( $y \leq 0.5$ ) used in the current study were grown out of Sn, In and/or Pb-fluxes as detailed in our previously published articles [32,33]. Furtherly, much larger single crystals of  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  have been synthesized by a modified Bridgman method (not published). The grown crystals were characterized by powder XRD and their structure parameters were refined by the Rietveld method [34]. The chemical compositions and crystals axes were investigated by wave length dispersive X-ray spectroscopy (SEM-WDX) and Laue X-ray photography, respectively. The magnetization and AC susceptibility measurements were performed using a SQUID magnetometer (MPMS, Quantum Design, installed in the LTM Center of Kyoto University) in a temperature range of 2–350 K with magnetic field up to 7 T. Two experimental regimes in the low-field magnetization and AC susceptibility, previously described Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) scans [4,35], have been followed. The spin relaxation processes at selected temperatures were systematically studied by measuring the ZFC AC susceptibility at different magnetic fields and in a frequency range of five orders of magnitude from 0.01 to 1000 Hz. Crystals with different shapes, sizes, and batches were used to check for the results reproducibility.

## 3. Results and Discussions

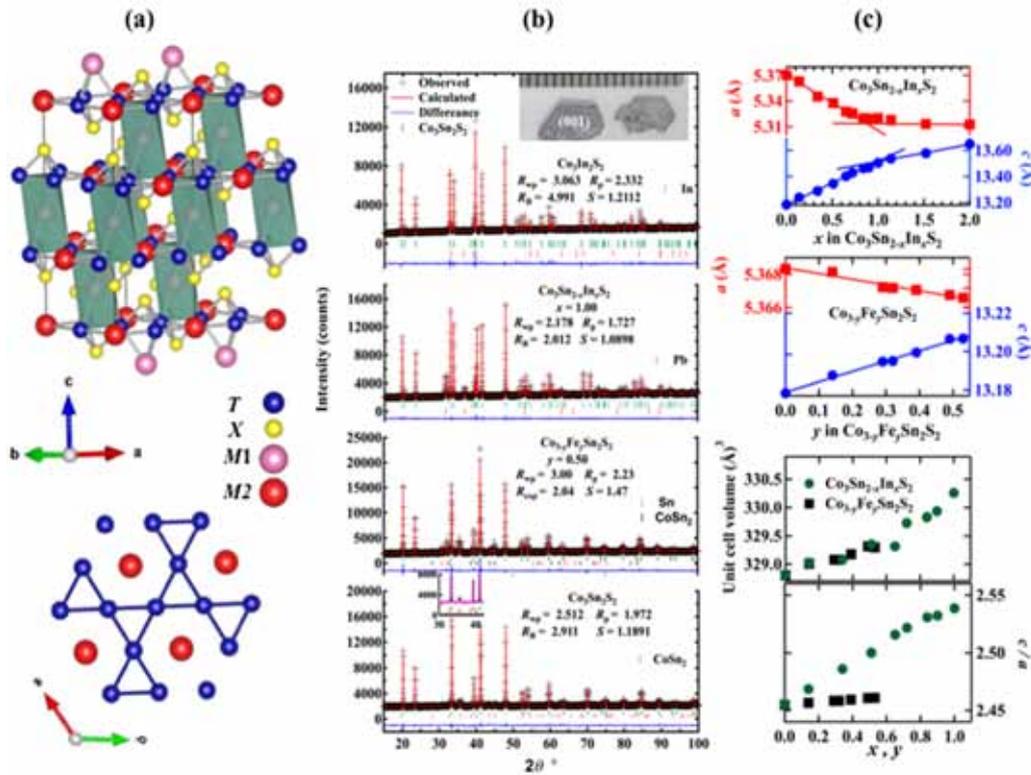
### 3.1 Crystal growth and structure of $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ and $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$

WDX has indicated a successful growth of stoichiometric single crystals of the whole range of  $x$  in  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $y$  up to  $\sim 0.5$  in  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  (due to the limited solubility of Fe and absence of  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  in nature [28]). Laue X-ray spectroscopy indicated high-quality grown crystals with the flat hexagonal plane is the  $ab$  plane [32,33]. Typically grown single crystals were imaged on a mm scale and are shown in the top inset of Fig. 1(b).

Figure 1(b) shows the room-temperature observed and calculated powder XRD patterns, as well as their differences, of representative  $x$  and  $y$  of  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  grown crystals. The main phase of

the obtained crystals is the shandite of the  $R\bar{3}m$  structure symmetry. Very small by-products,  $\text{CoSn}_2$  and/or Sn- or Pb-fluxes, can be easily removed from the surface by polishing, as seen in the bottom inset of Fig. 1(b). The shown low reliability  $R$ -factors and goodness-fit-indicator  $S$  indicate the satisfactory Rietveld refinement.

The refined lattice parameters of In- and Fe-substituted Co-shandite are shown Fig. 1(c). In contrast to  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  of a limited  $y$  ( $y \leq 0.5$ ), the In concentration dependences of  $a$  and  $c$  of  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ) are anisotropic and do not obey the Vegard's law. The lattice parameter  $c$  and the unit cell volume increases monotonically with  $x$ , with small kink in  $c$  at  $x \sim 0.8$ , whereas  $a$  shows a linear decrease until  $x \sim 0.8$  and almost remains constant for higher In concentration region. The unit cell volume shows identical  $x$ - and  $y$ -dependences, however, large enhancement in  $c/a$  is observed for In-substitution. Indeed, a partial ordering of the In-Sn atoms, the prefer of In- substitution to the  $M1$ -site, was found by a recent neutron diffraction experiment [36]. The enhancement of the trigonal distortion in the In-substituted  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  was explained

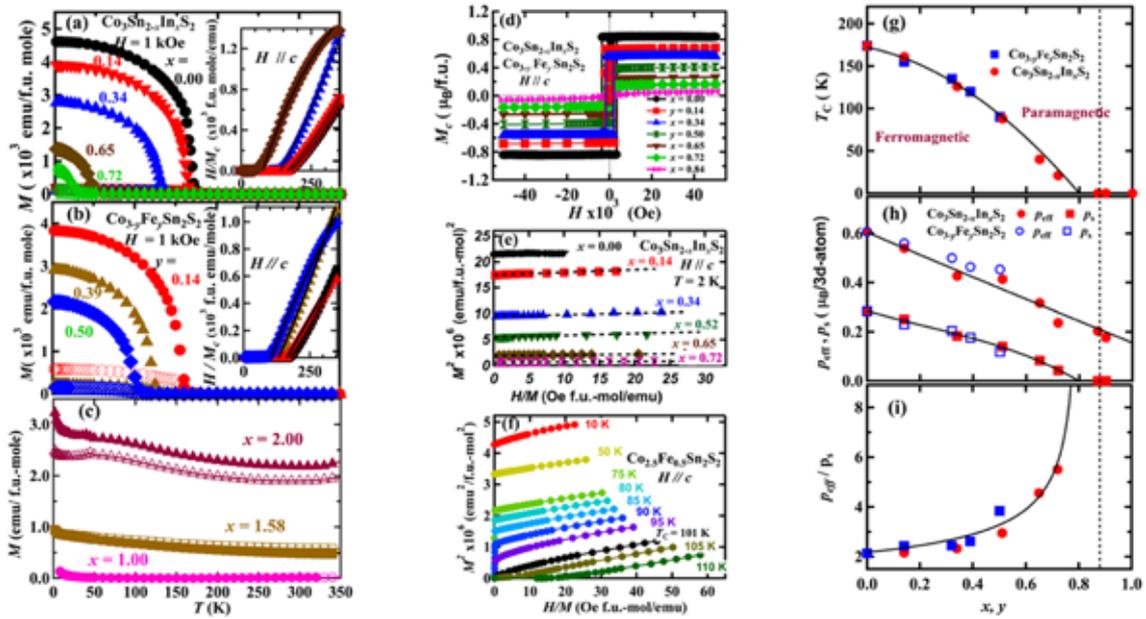


**Figure 1:** (a) The crystal structure of  $T_3M_2X_2$  shandite showing the trigonal antiprismatic polyhedra of the inter-layers  $M1$  atoms generated by 6  $T$  atoms metallic layers of 2D kagomé sub-lattices of  $T$  and triangular sub-lattices of  $M2$  atoms shown at the bottom. These structures were drawn using the VESTA software [22]. (b) Powder XRD diffraction patterns of selected  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  single crystals measured at room temperature. Observed (black crosses), refined patterns using the Rietveld method (red) and differences between them (blue) are shown. Bragg reflection angles are indicated as vertical bars. The reliability  $R$ -factors as well as the goodness-fit-indicator  $S$  are indicated for each pattern. Inset in the lowest panel shows the absence of the highest peak of  $\text{CoSn}_2$  in normalized patterns of well-polished single crystals of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ . The inset of the highest panel show images of grown single crystals on a mm scale of (001)-flat planes. (c) Lattice effects of In- and Fe-substitution indicated by the XRD refinement:  $a$  and  $c$  lattice parameters, unit cell volume and  $c/a$  ratio as functions of compositions [32,33]. Lines are for eye-guidance.

by the anisotropy of the In 5*p*-orbitals in DFT model calculations [1], which can also explain the smallness of the enhancement of trigonal distortion in Co<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

### 3.2 Quasi-two-dimensional magnetism in Co-based shandites

The temperature dependences of the magnetization,  $M$ , of Co<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub> and Co<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> are shown at magnetic field  $H = 1000$  Oe applied along and perpendicular to the  $c$ -axis,  $M_c$  and  $M_{ab}$ , for indicated  $x$  and  $y$  in Figs. 2(a - c). In consistence with literature [2,23-25], a ferromagnetic transition occurs around  $T_C \sim 174$  K for Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, strong axial anisotropy has been observed below  $T_C$ . The ferromagnetic order is suppressed by In- or Fe-substitutions. Our recently reported results [32,33,35] using the grown single crystals demonstrate the observation of ferromagnetic order collapse around  $x_c \sim 0.8$  in Co<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub>, while the collapse of the ferromagnetic order is not found in Co<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> until its solubility limit  $y_{\max} \sim 0.5$ . Nevertheless, similar (virtual) critical concentration ( $y_c \sim 0.8$ ) is expected because of the similarity of the suppression of the ferromagnetism below  $y_{\max}$  to that in Co<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub>. Moreover, the magnetization data shows preservation of the strong magnetic anisotropy in the ferromagnetic regime of Co<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub> and Co<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. The magnetization of Co<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub> with higher  $x$  clearly shows a Pauli paramagnetic behavior, as seen in Fig. 2(c). The insets of Figs. 2(a) and (b) show the inverse susceptibility along the  $c$ -axis of Co<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub> and Co<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, respectively, showing the Curie-Weiss (CW) type paramagnetic behavior above  $T_C$  [35]. The data has been fitted by a modified CW Law,  $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_W)$ , where  $\chi_0$ ,  $C$  and  $\theta_W$  represent a temperature independent Pauli paramagnetic term, the Curie constant and the Weiss temperature, respectively. The observed magnetic susceptibility behaviors above  $T_C$  well fit eq. (1) as shown in the inset figures by solid



**Figure 2:** Static magnetic properties [35]: Temperature dependences of the static magnetization,  $M(T)$ , and inverse susceptibility,  $H/M(T)$ , for (a) and (c) Co<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub> and (b) Co<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> of indicated  $x$  and  $y$ , at magnetic field  $H = 1$  kOe applied along (closed) and perpendicular (open) to the  $c$ -axis. (d) Magnetization hysteresis loops, Arrot plots for (d) Co<sub>3</sub>Sn<sub>1.48</sub>In<sub>0.52</sub>S<sub>2</sub> at 2K and (f) Co<sub>2.5</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> at and around  $T_C$ . Fe- and In-concentration dependencies of the static magnetic parameters; (g)  $T_C$ , (h) the spontaneous moment  $p_s$  and effective moment  $p_{\text{eff}}$  per magnetic atom and (i)  $p_{\text{eff}}/p_s$ . Solid lines are for eye guidance.

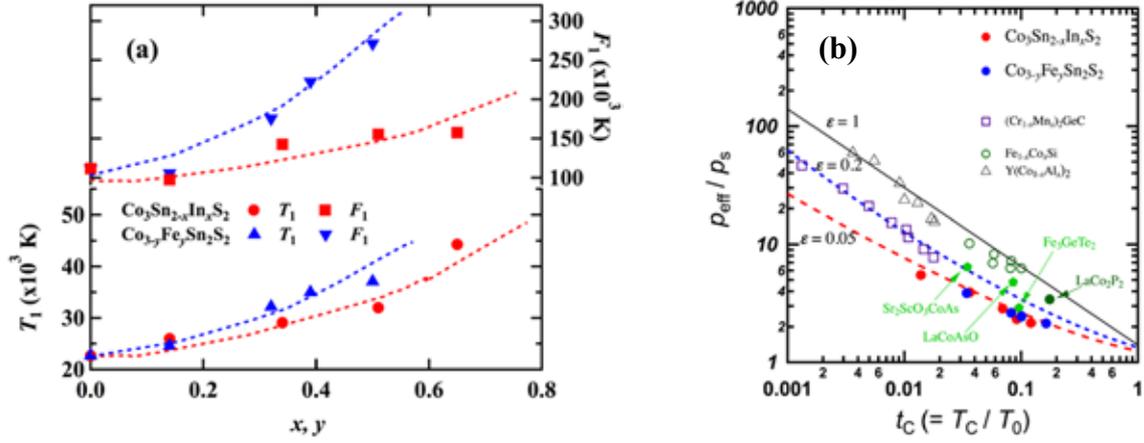
lines. The effective magnetic moment in the paramagnetic state  $p_{\text{eff}}$  was estimated from  $C = N_A \mu_B^2 p_{\text{eff}}^2 / 3k_B$ , where  $N_A$ ,  $\mu_B$  and  $k_B$  are the Avogadro's number, Bohr magneton and Boltzmann constant, respectively<sup>35</sup>.

The magnetic hysteresis loops of  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  have been measured systematically with applying magnetic fields along and perpendicular to the easy  $c$ -axis at 2 K. In contrast to  $M_{ab}(H)$ , square-shaped hysteresis curves were observed in  $M_c(H)$ , presented for representative  $x$  and  $y$  in Fig. 2(d), which confirms according to the Stoner-Wohlfarth (SW) model that the easy axis is  $c$ -axis. The values of  $T_C$  and the spontaneous magnetic moment at 2 K, which can be considered to be that at  $T = 0$  K,  $p_s$ , of each concentration of  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  have been determined by employing the well-known Arrott plots,  $M^2(T, H)$  vs.  $H/M(T, H)$ , at various temperatures and at 2K, respectively. Figures 2(e) and (f) show Arrott plots of the magnetically ordered samples of  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  at 2 K and at various temperatures for  $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_2\text{S}_2$ , respectively.

The In- and Fe-concentration dependences of the magnetic parameters  $T_C$ ,  $p_{\text{eff}}$  and  $p_s$  are shown in Figs. 2(g - i). We have reported that the almost identical behavior against the In- and Fe-concentrations of the magnetic parameters in the In- and Fe-substituted systems indicates that the electron number, rather than crystal structure effects, is the most dominant parameter to control the magnetism in the Co-shandites [32,35]. The divergent behavior of  $p_{\text{eff}}/p_s$  as approaching to  $x_c$  indicate the itinerant electron nature of the magnetism of the Co-based shandites [35]. The significance of electron counts to the magnetism and the contribution of the  $3d$  (Co) and  $5p$  (Sn) atoms to DOS at the Fermi level in shandite compounds are predicted based on reported band structure calculations [1,27,29,37].

We have also reported the highly Q2D itinerant electron magnetism in Co-shandites based on an analysis of the magnetization data using phenomenological Q2D spin fluctuation theory [38]. The zero-temperature magnetization is derived in this theory in the form of the Arrott plot with the assumption of the total spin fluctuation conservation:  $M^2(T, H) = M_0^2(T) + \xi [H/M(T, H)]$ ,  $\xi = N_0^3 (2\mu_B)^4 / F_1 k_B$  and  $F_1 = 4T_1^2 / 15T_0$ , where  $M_0$ ,  $N_0$  and  $g$  are the magnetization at  $H = 0$ , number of the magnetic atoms and  $g$  factor, respectively.  $T_1$  and  $T_0$  are measures of the spin fluctuation spectrum in wave vector and energy spaces and  $F_1$  is the parameter related with the slope of the Arrott plot  $\xi$ . The estimated spin fluctuation parameters,  $T_1$  and  $F_1$ , from the experimental data of  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  by employing these equations are presented in Fig. 3(a).

When  $T_C \ll T_0$  and by introducing a parameter  $\varepsilon = \sqrt{m/m'}$ , where  $m$  and  $m'$  are the in-plane and out-of-plane effective masses of electrons, respectively, the following relations are also derived [38-40]:  $p_S^2 = (20 T_0/T_1) C_{4/3} (t_C)^{4/3}$  and  $\left(\frac{p_{\text{eff}}}{p_S}\right)^2 = \frac{3-\varepsilon^2}{20 t_C S(0, t_C/\varepsilon^3)} \left(\frac{dY}{dt}\right)^{-1}$ . Here  $t_C = T_C/T_0$  is a scaled Curie temperature,  $C_{4/3} = 1.00608\dots$  and  $t$  and  $Y$  are the scaled temperature  $T/T_0$  and scaled inverse susceptibility  $N_0/2k_B T_A \chi$ , respectively.  $S(Y, t_C/\varepsilon^3)$  is related to the amplitude of the thermal spin fluctuation. The scaled temperature dependences of  $Y$  and  $S$  are evaluated from the self-consistent equations [41].  $\varepsilon = 1$  and  $0$  correspond to the ideal 3D and 2D cases of itinerant electron magnetism, respectively. Figure 3(b) shows the numerically calculated results of the  $t_C$ -dependence of  $p_{\text{eff}}/p_s$  with several  $\varepsilon$  as well as the experimental data of typical reported itinerant electron magnets. The experimental data of the Co-based shandites roughly coincide with the result with small value of  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon = 0.05$ , which clearly indicates the highly Q2D nature of the magnetism in Co-shandites.

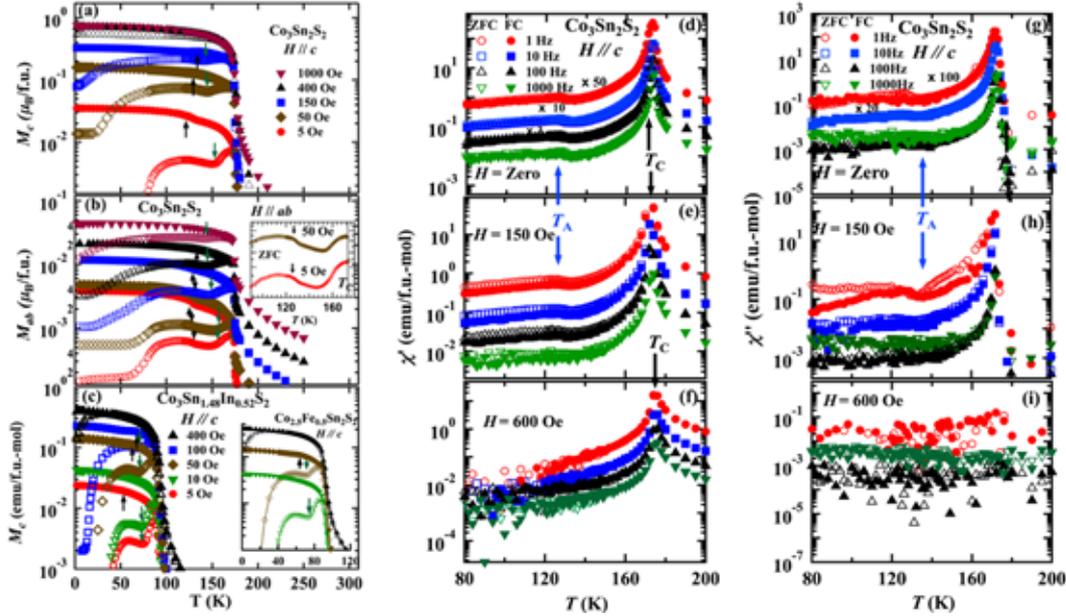


**Figure 3:** Spin fluctuation parameters of shandite ferromagnets [35]: (a) compositional variation of  $T_1$  and  $F_1$  (see text), and (b) the generalized Rhodes–Wohlfarth plot,  $\rho_{\text{eff}}/\rho_s$  versus  $t_c (= T_c/T_0)$ , in a double logarithmic scale (Deguchi-Takahashi plot) of magnetic shandites compared to other itinerant electron ferromagnets [38].

### 3.3 Low-field equilibrium anomalous magnetic phase in the vicinity of $T_C$

Our recently reported precise measurements of the magnetization and the AC susceptibility for  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  has provided an approach to its low-field  $H$ - $T$  phase diagrams. For the first time we have revealed the presence of a zero- and low-field anomalous equilibrium phase just below  $T_C$  [4]. Characteristic magnetic transitions, apart from the transition at  $T_C$ , were found at low fields where the ZFC and FC magnetizations separate from each other. Hump-like anomaly in the FC process at  $T_A$  ( $T_A \approx 126$  K with applying  $H = 5$  Oe) and a dip in the ZFC process in between  $T_A$  and  $T_C$  have been observed in  $M_c(T, H)$  and  $M_{ab}(T, H)$ , shown in Figs. 4(a) and (b), respectively. The ZFC  $M_{ab}(T, H)$  also shows a hump at  $T_A$  at low fields ( $\leq 150$  Oe) as seen in the inset of Fig. 4(b). The anomalies in  $M_c(T, H)$  are observed at fields below the saturation fields of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  [3],  $\sim 400$  Oe, and still observable above 400 Oe in  $M_{ab}(T, H)$ . The anomalous transitions below  $T_C$  are still preserved with the chemical substitution by Fe for Co or In for Sn in  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  and  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  ferromagnets, as shown for  $x = 0.52$ , in Fig. 4(c), and for  $y = 0.5$ , in Fig. 4(c) inset. The hump anomaly in the FC- $M_c(T)$  is hardly observed for  $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_2\text{S}_2$  single crystal.

We have reported the observations of characteristic features in the ZFC and FC real and imaginary parts of the AC susceptibility,  $\chi'(T, H, f)$  and  $\chi''(T, H, f)$ , at under 1 Oe AC field, of a wide frequency range from 0.01 to 1000 Hz, and low DC fields applied along  $c$ -axis [4].  $\chi'(T, f)$  shows a sharp peak at  $T_C$ , a hump at  $T_A$ , and a dip between  $T_A$  and  $T_C$  for all frequencies at zero and low fields, as shown for fields of 0, 150 Oe in Figs. 4(d) and (e), respectively. As well as in DC magnetization, the hump and the broad dip are absent in  $\chi'(T, f)$  at the fields higher than 400 Oe, as clearly observed at 600 Oe in Fig. 4(f). The anomaly at  $T_C$  in  $\chi'(T, f)$  is rather broad at 600 Oe, suggesting different natures at the low and high fields. More pronounced features are pronounced in the imaginary part of the AC susceptibility,  $\chi''$ . Figures 4(g), (h) and (i) show  $\chi''(T, f)$  at  $H = 0, 150$  and 600 Oe, respectively. At low fields,  $\chi''$  that is almost absent above  $T_C$  shows a rapid increase at  $T_C$  and the  $T_A$ -anomalies in the distinct  $\chi''(T, f)$  below  $T_C$  are observed only at 1 Hz. At 600 Oe,  $\chi''$  is almost absent regardless of temperature and frequency. These features indicate that the spin dynamics slow down to the experimental time window of 0.001–1 s only between  $T_A$  and  $T_C$  and at low fields.

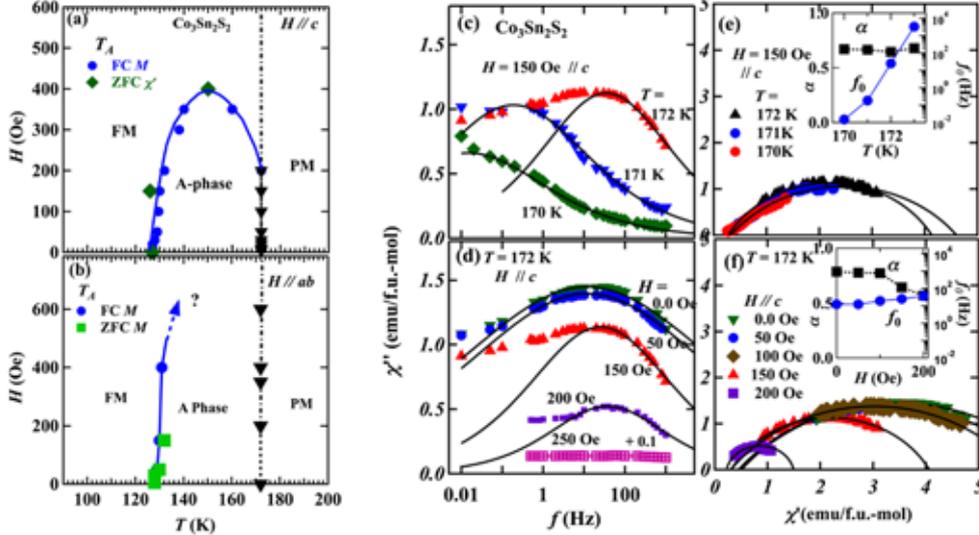


**Figure 4:** Typical temperature dependences of ZFC (open) and FC (closed) magnetizations,  $M(T, H)$ ,  $\chi'$  and  $\chi''$ , measured at different magnetic fields [4]:  $M(T, H)$  (a) along and (b) perpendicular to the  $c$ -axis for  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  and (c) along the  $c$ -axis for  $\text{Co}_3\text{Sn}_{1.48}\text{In}_{0.52}\text{S}_2$ . Inset of (b) shows a magnification of the ZFC  $M_{ab}(T)$  measured at very low fields. Inset of (c) shows data of  $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_2\text{S}_2$ . Vertical arrows indicate the transition temperature,  $T_A$ , and the broad dip (see text). (d - f)  $\chi'$  and (g - i)  $\chi''$  of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  measured at representative frequencies for fields applied along the  $c$ -axis.

Based on the magnetization and AC susceptibility data described above, we have established the  $H$ - $T$  phase diagrams of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  [4], shown here for  $H // c$  and  $H // ab$  in Figs. 5(a) and (b), respectively. The  $H$ - $T$  region surrounded by  $T_A$  and  $T_C$  is denoted as the A phase, which is not closed in Fig. 5(b) because the in-plane magnetization hardly saturates in  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ . Following the established phase diagram, the frequency dependences of the AC susceptibility were carefully measured at different temperatures to study the spin relaxation and see the slow spin dynamics in the A phase. We found that  $\chi'$  are weakly frequency-dependent, and correspondingly,  $\chi''$  are almost absent, below  $T_A$  while both become pronouncedly frequency-dependent with approaching the high-temperature boundary between the A and paramagnetic phases. The magnitudes of both  $\chi'$  and  $\chi''$  are suppressed and becomes almost frequency-independent above the high-field and/ or temperature boundary of the A phase.

To evaluate the spin dynamics in the A phase, we have employed the phenomenological Cole-Cole formalism [42,43]:  $\chi(\omega) = \chi(\infty) + A_0/[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]$ , with  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$  and  $A_0 = \chi(0) - \chi(\infty)$ , where  $\chi(0)$  and  $\chi(\infty)$  are the isothermal and adiabatic susceptibilities,  $\omega = 2\pi f$  is the angular frequency,  $\tau_0$  is the relaxation time, and  $\alpha$  is a measure of the distribution of the relaxation time. The experimental data (symbols) and fitting results using Cole-Cole formalism (solid lines) at different frequencies are displayed in the form of  $\chi''$  vs.  $f$  and  $\chi''$  vs.  $\chi'$  (the Cole-Cole plot) for  $H = 150$  Oe at several temperatures and for several fields at 172 K in Figs. 5(c) and (d) and Figs. 5(e) and (f), respectively. Although, the Cole-Cole formalism is not valid at low frequencies, the fitting results in an estimated  $\alpha$ , little varying at around 0.6 indicating a significant distribution of relaxation times and the characteristic frequency,  $f_0 = 1/\tau_0$ , drastically decreases with decreasing temperature at around  $T_C$ , but almost field-independent, as seen in the insets of Figs. 5(e)

and (f), respectively. An estimated  $f_0$  lower than 0.1 Hz below  $\sim 171$  K markedly indicate slow spin dynamics only in the anomalous phase with characteristic relaxation times longer than 10 s. The slow relaxation inside the A phase indicates a kind of spin-frozen state in the A phase.



**Figure 5:** Anomalous phase of slow spin dynamics below  $T_C$  of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2^4$ : Magnetic  $H$ - $T$  phase diagrams of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  for fields applied (a) along and (b) perpendicular to the  $c$ -axis. Solid curves are for the eye guidance. (c) and (d) the frequency dependences of ZFC- $\chi''$ , and (e) and (f) the Cole-Cole plot,  $\chi'$  versus  $\chi''$ , of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  at 170–172 K (close to  $T_C$ ) for 150 Oe and at  $T_C \approx 172$  K for different fields applied along the  $c$ -axis, respectively. Solid lines in (c)–(f) represent fittings results (see text). Insets of (e) and (f) show the fitting parameters,  $\alpha$  and  $f_0$ , as functions of temperature at  $H = 150$  Oe and as functions of applied field at  $T = 172$  K, respectively.

We have excluded the spin glass-like state, given the absence of disorder and the fast relaxation below  $T_A$ , and a non-equilibrium phenomenon such as domain-wall motions, as described in our recent publication [4], to be the origin of the observed anomalous magnetic transitions. We attributed the anomalous A phase in Co-shandites to possibly noncollinear spin structures, such as the topologically protected skyrmions, stabilized by the DM interaction and/or spin frustration, if antiferromagnetic component of the exchange interaction coexists. Both are inherent to the kagomé lattice as described in Sec. 1. In chiral skyrmion hosts [44–47], the distribution of relaxation times and slow spin dynamics in the experimental time scale of  $\chi_{ac}$  near  $T_C$  have actually been observed. One of the observable multi- $\mathbf{q}$  states in centrosymmetric lattices; stripe domains, soft and hard magnetic bubbles, biskyrmions, etc., can be realized [48] and may explain the nature of the A phase in  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  that extends to Zero fields. We suggest further experiments such as the small-angle neutron scattering (SANS), spin-polarized scan tunneling microscopy (STM) or Lorentz TEM microscopy to shed light on the nature of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  magnetism.

#### 4. Conclusion

Single crystals of two series-compounds of Co-based shandites,  $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ) and  $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_2\text{S}_2$  ( $y \leq 0.5$ ), were successfully grown using a flux method. The structure was investigated by powder x-ray diffraction and the crystal structure parameters were refined by the Rietveld analysis. Furtherly,

the crystals were characterized using wavelength-dispersive x-ray spectroscopy and Laue x-ray spectroscopy. Comprehensive magnetization measurements were performed using the grown single crystals of Co-based shandites. A strongly-uniaxial anisotropic ferromagnetic order of  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  below  $T_C \sim 173$  K is suppressed identically by In- and Fe-substitutions indicating significance of the electron count. The ferromagnetic-nonmagnetic quantum phase transition was found at around  $x_c (y_c) \sim 0.8$ . Analyses of the magnetizations based on the extended Q2D spin fluctuation theory clearly revealed a highly Q2D itinerant electron magnetism of Co-shandites. Low-field-dependent anomalous transitions in the magnetization and AC susceptibility indicating an equilibrium unconventionally-ordered phase (A phase) have been observed below  $T_C$ . The frequency-distributed spin relaxation process with characteristic relaxation times of the order of several seconds has been observed in the A phase. Our results arise a lot of questions that can be answered by further theoretical and experimental investigations of the nature of Co-shandite magnetic states.

### References

- [1] F. Pielnhofner, J. Rothballer, P. Peter, W. Yan, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, and R. Wehrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640**, 286 (2014).
- [2] W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, F.M. Schappacher, R. Pöttgen, F. Pielnhofner, and R. Wehrich, *Phys. Rev. B* **88**, 144404 (2013).
- [3] M. A. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, and H. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 64706 (2016).
- [4] M. A. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, and H. Nakamura, *Phys. Rev. B* **1** (2017).
- [5] H. Ohta, C. Michioka, and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Japan* **79**, 54703 (2010).
- [6] H. Sugawara, K. Ishida, Y. Nakai, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Japan* **78**, 113705 (2009).
- [7] Z. Liu, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura, *Phys. Rev. B* **89**, 54435 (2014).
- [8] H. Ohta, D. Noguchi, K. Nabetani, and H. Aruga Katori, *Phys. Rev. B* **88**, 94441 (2013).
- [9] H. Ohta and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **79**, 184407 (2009).
- [10] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P. Cheng, B. Shen, and H. -H. Wen, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 37001 (2010).
- [11] S. Sachdev, *Science* **288**, 475 (2000).
- [12] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
- [13] H. T. Diep, *Magnetic Systems with Competing Interactions: Frustrated Spin System* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [14] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Science* **291**, 2573 (2001).
- [15] Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama, and T. Sakakibara, *Nature* **463**, 210 (2010).
- [16] D. Grohol, K. Matan, J.-H. Cho, S.-H. Lee, J.W. Lynn, D.G. Nocera, and Y.S. Lee, *Nat. Mater.* **4**, 323 (2005).
- [17] M. Elhajal, B. Canals, and C. Lacroix, *Phys. Rev. B* **66**, 14422 (2002).
- [18] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [19] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [20] K. Matan, B. M. Bartlett, J. S. Helton, V. Sikolenko, S. Mat'áš, K. Prokeš, Y. Chen, J. W. Lynn, D. Grohol, T. J. Sato, M. Tokunaga, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, *Phys. Rev. B* **83**, 214406 (2011).
- [21] U. K. Rößler, A.N. Bogdanov, and C. Pfleiderer, *Nature* **442**, 797 (2006).
- [22] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).
- [23] R. Wehrich, I. Anusca, and M. Zabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1767 (2004).
- [24] A. Umetani, E. Nagoshi, T. Kubodera, and M. Matoba, *Phys. B Condens. Matter* **403**, 1356 (2008).

- [25] X. Lin, S.L. Bud'ko, and P.C. Canfield, *Philos. Mag.* **92**, 2436 (2012).
- [26] R. Weihrich and I. Anusca, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 1531 (2006).
- [27] J. Rothballer, F. Bachhuber, F. Pielnhöfer, F.M. Schappacher, R. Pöttgen, and R. Weihrich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 248 (2013).
- [28] Y. Sakai, R. Tanakadate, M. Matoba, I. Yamada, and N. Nishiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 44705 (2015).
- [29] J. Corps, P. Vaquero, A. Aziz, R. Grau-Crespo, W. Kockelmann, J. -C. Jumas, and A. V. Powell, *Chem. Mater.* **27**, 3946 (2015).
- [30] M. Fujioka, T. Shibuya, J. Nakai, K. Yoshiyasu, Y. Sakai, Y. Takano, Y. Kamihara, and M. Matoba, *Solid State Commun.* **199**, 56 (2014).
- [31] P. Mangelis, P. Vaquero, J. -C. Jumas, I. da Silva, R. I. Smith, and A. V. Powell, *J. Solid State Chem.* **251**, 204 (2017).
- [32] M. A. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, and H. Nakamura, *J. Solid State Chem.* **233**, 8 (2016).
- [33] M. A. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, and H. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **426**, 208 (2015).
- [34] K. Izumi, F. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [35] M. A. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, and H. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan* **85**, 64706 (2016).
- [36] J. Rothballer, F. Bachhuber, S. M. Rommel, T. Söhnle, and R. Weihrich, *RSC Adv.* **4**, 42183 (2014).
- [37] F. Pielnhöfer, A. S. Tragl, J. Rothballer, and R. Weihrich, *Z. Naturforsch.* **69B**, 55 (2014).
- [38] Y. Takahashi, *Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Springer, Berlin, 2013).
- [39] Y. Takahashi, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 3553 (1986).
- [40] Y. Takahashi, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 10359 (1997).
- [41] To distinguish from the symbols used here for Fe concentration and temperature as  $y$  and  $T$ , respectively, we introduce the scaled inverse susceptibility parameter and the parameter related with the amplitude of the thermal spin fluctuation as  $Y$  and  $S$ , respectively, instead of  $y$  and  $T$  used for the same parameters in the spin fluctuation theory presented in Ref. 40.
- [42] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- [43] C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **40**, 11243 (1989).
- [44] A. Bauer and C. Pfleiderer, *Phys. Rev. B* **85**, 214418 (2012).
- [45] F. Qian, H. Wilhelm, A. Aqeel, T. T. M. Palstra, A. J. E. Lefering, E. H. Brück, and C. Pappas, *Phys. Rev. B* **94**, 64418 (2016).
- [46] L. J. Bannenberg, A. J. E. Lefering, K. Kakerai, Y. Onose, Y. Endoh, Y. Tokura, and C. Pappas, *Phys. Rev. B* **94**, 134433 (2016).
- [47] I. Levatić, V. Šurija, H. Berger, and I. Živković, *Phys. Rev. B* **90**, 224412 (2014).
- [48] X. Yu, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Adv. Mater.* **29**, 1603958 (2017).

### Curriculum Vitae



Mohamed Abdelkareem Ali Ahmed Kassem

Lecturer, Department of Physics, Assiut University, Egypt

2004 Bachelor of Science, Department of Physics, Assiut University, Egypt

2011 Master of Science, Department of Physics, Assiut University, Egypt

2017 Doctor of Engineering, Department of Materials Science and Engineering,  
Kyoto University

2017 – present Lecturer, Department of Physics, Assiut University, Egypt

## 運 営 状 況

### 寒剤供給状況

吉田キャンパス

#### 液体ヘリウム供給量

平成29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	1,091	744	631	1,265	824	1,156	5,711
理学研究科・物理学第一	7,761	8,480	7,309	9,186	8,178	7,178	48,092
理学研究科・その他	66	0	0	0	0	53	119
人間・環境学研究科	81	923	497	938	1,782	1,458	5,679
工学研究科	69	207	523	209	0	0	1,008
医学研究科	516	432	420	621	410	429	2,828
農学研究科	30	15	17	30	74	28	194
物質－細胞統合システム拠点	36	23	47	165	0	140	411
事務本部(ELCAS事務局)	0	8	0	6	24	0	38
環境安全保健機構(低温物質管理部門及び物性科学センター)	1,595	1,251	1,637	1,858	1,066	981	8,388
合 計	11,245	12,083	11,081	14,278	12,358	11,423	72,468

#### 液体窒素供給量

平成29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(含窒素ガス利用分)	3,842	5,179	6,150	4,480	4,415	5,362	29,428
理学研究科・物理学第一	2,659	2,494	2,563	3,036	2,838	2,924	16,514
理学研究科・その他	717	739	852	793	814	769	4,684
人間・環境学研究科	515	806	994	760	972	620	4,667
工学研究科	663	542	675	753	493	378	3,504
医学研究科	959	943	1,029	1,076	822	824	5,653
農学研究科	2,164	2,370	2,502	2,444	2,434	2,127	14,041
エネルギー科学研究科	345	409	592	1,081	1,330	678	4,435
生命科学研究科	903	941	941	928	1,228	792	5,733
地球環境学堂	14	9	0	18	19	18	78
ウイルス・再生医科学研究所	1,801	1,619	1,914	2,070	1,640	1,746	10,790
国際高等研究院	64	175	93	30	118	148	628
放射性同位元素総合センター	250	224	287	204	80	119	1,164
物質－細胞統合システム拠点	693	412	744	624	716	742	3,931
事務本部(ELCAS事務局)	0	9	6	0	39	0	54
環境安全保健機構・低温物質管理部門	4	13	10	61	0	0	88
合 計	15,593	16,884	19,352	18,358	17,958	17,247	105,392

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成29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	2,217	1,784	2,264	1,947	2,747	2,557	13,516
エネルギー理工学研究所	140	337	353	363	336	180	1,709
生存圏研究所	53	0	0	0	57	0	110
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	0	0	0	0	0	0	0
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	61	160	72	70	149	117	629
合計	2,471	2,281	2,689	2,380	3,289	2,854	15,964

液体窒素供給量

平成29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	2,147	2,480	2,555	2,752	2,601	2,818	15,353
エネルギー理工学研究所	1,200	1,267	1,595	1,304	1,728	1,299	8,393
生存圏研究所	212	259	399	376	368	419	2,033
農学研究科	525	409	654	544	603	217	2,952
防災研究所	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	44	104	214	168	326	95	951
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携センター	0	30	0	0	0	0	30
合計	4,128	4,549	5,417	5,144	5,626	4,848	29,712

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成29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	288	258	315	129	300	234	1,524
工学研究科・材料化学	116	166	215	116	233	149	995
工学研究科・物質エネルギー化学	438	722	363	606	457	352	2,938
工学研究科・分子工学	148	51	186	59	137	108	689
工学研究科・高分子化学	126	69	44	0	71	58	368
工学研究科・合成・生物化学	154	46	130	239	54	45	668
物質-細胞統合システム拠点	0	0	35	0	0	37	72
合計	1,270	1,312	1,288	1,149	1,252	983	7,254

液体窒素供給量

平成29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	27	35	36	55	20	66	239
工学研究科・機械理工学専攻	17	26	52	50	39	45	229
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	35	66	88	71	59	60	379
工学研究科・原子核工学専攻	135	115	115	48	0	0	413
工学研究科・電気工学	940	1,376	493	758	263	153	3,983
工学研究科・電子工学	8,171	11,727	12,393	11,427	11,411	11,288	66,417
工学研究科・材料化学	1,872	1,937	1,965	1,845	2,075	2,034	11,728
工学研究科・物質エネルギー化学	995	1,103	817	1,106	689	941	5,651
工学研究科・分子工学	308	387	404	471	353	571	2,494
工学研究科・高分子化学	784	1,250	1,326	906	1,056	1,344	6,666
工学研究科・合成・生物化学	1,608	1,526	1,575	1,919	1,450	1,670	9,748
工学研究科・化学工学	78	85	131	115	160	68	637
学際融合教育研究推進センター・先端医工学研究ユニット	40	44	29	13	31	50	207
物質-細胞統合システム拠点	303	74	199	113	46	92	827
合計	15,313	19,751	19,623	18,897	17,652	18,382	109,618

環境安全保健機構 低温物質管理部門/附属物性科学センター 併任教員名簿

平成29年4月1日

氏名	職	部屋番号	所属・連絡先
佐々木 豊	教授	総合研究5号館307	TEL3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	教授	総合研究5号館410	TEL 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	教授	総合研究5号館407	TEL 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	ダークマター実験棟	TEL 3787 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	准教授	総合研究5号館303	TEL 7755 sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	准教授	総合研究5号館403	TEL 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野 義明	助教	総合研究5号館310	TEL 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
北川 俊作	助教	理学部5号館140	TEL 3752 kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

「京都大学物性科学センター誌（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)"

吉村一良<sup>1,2</sup>, 編集委員会<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科, <sup>2</sup>京都大学物性科学センター

K. Yoshimura<sup>1,2</sup> and Editorial Committee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University,

<sup>2</sup>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

「京都大学物性科学センター誌（通称：LTMセンター誌，英文名：Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)）では，環境安全保健機構が提供する寒剤・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<sup>†</sup>宛にお送りください。また，併せて印刷原稿も<sup>†</sup>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。また，pdfファイルも併せてお送りください。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申し上げます。

## 2. 原稿の作成要領

A4用紙（レターサイズではありません）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。1 ページ目は，必ず上から5 cm程度余白を空けて表題を書いてください。本文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・数字には必ず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にしてください。ボールドは避けてください。）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。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。印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください。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，京都大学物性科学センター誌 **30**, 26 (2016).

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

<sup>†</sup> 京都大学物性科学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](mailto:terashim@scl.kyoto-u.ac.jp) (寺嶋孝仁) .

## 編集後記

低温物質科学研究センターからの改組以降も旧専任教員はそれぞれの専攻で教育研究活動を行い、同時に旧センターで負っていた支援業務も継続しています。旧専任教員は以前の LTM セミナーと同様に、学外の研究者が来られた際には出来る限り講演会等を催し、開かれた学術情報の交換が行えるように心がけています。その様な日々の中で、10月にポルトガルの先生の御来訪があり、講演会の後、同国の寒剤事情をお聞きすることが出来ました。同国では大学としてヘリウム液化機を設置・運転しているのは唯一リスボン大学のみとのことで少し驚かされました（この先生は機能性物質の合成と物性評価を専門とされていますが寒剤供給にも関わっておられ、吉田地区の液化棟を丁寧に見学して行かれました）。また、不安定試料の合成と SQUID 等による測定実験の連動が必要な研究を行うため、ヘリウム産出国であるはずのロシアから実験に来られる研究者も居られます。

日本国内でも多くの大学でヘリウム液化機を設置・運転しているとは言い難い状況であり、個人的には科学研究・教育の範囲が狭まってしまうのではないかとの不安も感じています。

本学では、幸いにも皆様の御支援を受け、「物性科学センター 講演会・研究交流会」が例年開催され、寒剤や共同利用機器の利用者が集う機会となっています。本誌発行後、ホームページ等で今年度の集いについての御案内を行うこととなります。自前の寒剤供給システムを持つ大学の強みを感じていただき、また、異分野の研究についても情報を得ていただくため、今回も奮って御参加いただけますよう、御誘い申し上げます。

H. Y.

京都大学 物性科学センター誌 (LTMセンター誌)

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第31号 2017年12月 Volume 31, December 2017

編集委員会：寺嶋 孝仁 (編集委員長), 吉村一良,

矢持 秀起, 石田 憲二, 中村 裕之,

笠原 裕一, 藤原 直樹, 前里 光彦

事務局：〒606-8501京都市左京区吉田本町

京都大学環境安全保健機構 物性科学センター

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

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

印刷：創文堂印刷株式会社