

# 目 次

第9号 2006年12月

## 研究ノート

- SUMO化によるたんぱく質の機能調節の構造学的基盤  
.....白川昌宏...3
- In/Cu(001)表面における電荷密度波相転移.....八田 振一郎...8
- 三角格子コバルト酸化物超伝導体  $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  における  
超伝導と磁気励起.....井原慶彦, 竹谷英朗, 石田憲二...15
- 遷移金属酸化物  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  における金属絶縁体転移  
.....渡辺雅之, 上野若菜...24

## 特集

- 量子液体・固体に関する国際シンポジウム QFS2006 の報告.....松原 明...32

## センターセミナー報告 .....37

## センター紹介

- 桂キャンパスヘリウム液化・供給施設  
.....中村武恒, 菅野未知央, 鈴木実...40
- ダークマター研究棟  
.....澤田安樹...43

## 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.....45

## 投稿案内.....47

## 編集後記.....48

## Table of Contents

### Research Reports

Structural basis for functional regulation of a protein by SUMO modification .....	Masahiro Shirakawa...3
Charge-density-wave phase transition on In/Cu(001). ....	Shinichiro Hatta...8
Superconductivity and Magnetism in Triangular Lattice Cobaltate Superconductor $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .....	Yoshihiko Ihara, Hideo Takeya and Kenji Ishida...15
Metal-insulator Transitions in Transition Metal Oxide $\text{Ti}_4\text{O}_7$ .....	Masayuki Watanabe and Wakana Ueno...24

### Featuring Article

Report on International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2006) .....	Akira Matsubara...32
---	----------------------

### LTM Center Seminars .....37

### From the LTM Center

Helium Liquefaction Facility at Katsura Campus .....	Minoru Suzuki, Taketsune Nakamura, Michinaka Sugano...40
New Building for Dark Matter Search .....	Anju Sawada...43

### From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus and Uji Campus .....	45
---	----

### Call for Manuscript .....47

### Editor's Note .....48

# SUMO 化によるたんぱく質の機能調節の構造学的基盤

## Structural basis for functional regulation of a protein by SUMO modification

白川昌宏

京都大学大学院工学研究科

Masahiro Shirakawa

Graduate School of Engineering

Kyoto University

### 1. はじめに

生体反応の主要役である蛋白質は様々な化学修飾を受けることで、その機能や局在が調節されている。こういった翻訳後修飾 (Post-translational modification) は、リン酸基、アセチル基、メチル基といった低分子量官能基のみならず、ユビキチンや SUMO (small ubiquitin-like modifier) といった分子量 8000 以上の蛋白質の付加によっても起こる。これらのユビキチン様修飾因子 (ubiquitin-like modifier) は既に数種類見つかっているが、最もよく研究されているのはユビキチンである[1-3]。

ユビキチンは1分子として、またはポリユビキチン鎖として、細胞内たんぱく質のリジン残基の側鎖ε-アミノ基にイソペプチド結合を介して付加する。ポリユビキチン鎖はひとつのユビキチンの末端のカルボキシル基がもう一つのユビキチン分子のリジン残基側鎖と結合することで形成されるが、そのリジン残基の違いによって、Lys 48 リンク、Lys 63 リンク、Lys 29 リンクといった異なる結合様式のポリユビキチン鎖が存在する[2]。これらのポリユビキチン鎖はそれぞれ異なる細胞内現象に関与する。Lys 48 リンクのポリユビキチン鎖が付加した細胞内たんぱく質はプロテアソームによる分解を受ける。一方、Lys 63 リンクのポリユビキチン鎖はプロテアソームによる分解に依存せずに、DNA 修復や細胞のストレス応答、リボソーム機能調節に関与する。

ユビキチン様修飾因子の一つである SUMO は、遺伝子転写、DNA 修飾や染色体構造、細胞質-核間の蛋白質輸送といった主に核を舞台とする細胞現象の制御に関与することが明らかになっている[4-7]。しかし最近になって細胞膜のイオンチャンネルの活性制御にも関わることが見つかっている[8]。SUMO はユビキチン同様、標的たんぱく質のリジン側鎖にイソペプチド結合を介して付加し、一般的に標的たんぱく質のたんぱく質-たんぱく質相互作用、たんぱく質-DNA 相互作用を変化させると考えられている。

ユビキチンが判っている限りの生物種で一種類ずつしか存在しないのに対して、哺乳動物には SUMO-1 から 4 の4つの SUMO アイソフォームが存在することがわかっている[9,10]。このうち SUMO-1 から 3 がたんぱく質修飾因子として機能すると考えられているが、SUMO-2 と SUMO-3 の配列は極めて似通っており、同一のサブグループを形成していると考えられている。しかし SUMO-1 と SUMO-2/3 の機能上の違いはまだあまり明らかになっていない。

## 2. SUMO 化によるチミン DNA グリコシラーゼの活性制御

SUMO 化の標的たんぱく質は核内、核膜孔局在因子を中心に数多く見つかっている。DNA 修復因子と考えられているチミン DNA グリコシラーゼ (thymine DNA glycosylase, 以下 TDG) もその一つである。TDG はチミン-グアニン, ウラシル-グアニンといったミスマッチ塩基対を持つ DNA からチミン塩基, ウラシル塩基を除去する酵素活性を有する[11]。これによりこれらのミスマッチ部位の塩基除去修復を開始する可能性が考えられている。TDG が酵素として興味深いのは生成物阻害を受ける点である。TDG はミスマッチ塩基除去によって生成する脱塩基部位を持つ DNA に強く結合する。この生成物阻害により TDG は試験管内では酵素回転を示さない。これは細胞内では TDG が脱塩基部位に結合することによって、これが露出することで生じる DNA 上での好ましからぬ反応を防ぐためであると考えられている。それでは細胞内では TDG はどのように酵素回転を行っているのだろうか。

Hardeland らは TDG が SUMO 化を受けること, SUMO 化を受けた TDG は脱塩基部位を持つ DNA に結合しないことを報告した[12]。このことから DNA 上の脱塩基部位に結合した TDG は SUMO 化によって DNA から解離する機構が提案された。また解離した SUMO 化 TDG は細胞内の SUMO プロテアーゼの消化によって SUMO から解離し, DNA 結合活性を再獲得することで, 酵素回転を示すという可能性が指摘された。我々は SUMO 化による TDG の DNA 結合活性の調節機構に興味を持ち, SUMO 化を受けた TDG の立体構造解析に取り組んだ。

## 3. SUMO-1 化 TDG の立体構造

ヒト TDG は DNA グリコシラーゼである MUG との間でよく保存された触媒コアドメイン

(catalytic core domain; 残基 123-300) とあまり保存されていないアミノ末端, カルボキシ末端領域を持つ全長 410 残基のたんぱく質である(図 1)。我々は SUMO-1 化を受けた TDG の残基 112-339 の領域(以降、中央領域と呼ぶ)の結晶中での立体構造を解析した[13]。この中央領域は触媒コアドメインと SUMO 化部位であるリジン 330 を含む。

解析を進める上で重要な点の一つは SUMO-1 化を受けた TDG 中央領域(以下、SUMO1-TDG と呼ぶ)の調製である。これには斉藤らの開発した大腸菌内 SUMO 化システムを利用した[14]。これは組み換え DNA 技術を使って大腸菌で SUMO 化に必要な酵素である SUMO 活性化酵素, SUMO 結合酵素を, SUMO 及び標的たんぱく質と共に発現させ, 大腸菌の細胞内で SUMO 化反応を行うことで, SUMO 化たんぱく質を産生させる系である。これにより構造解析に必要な量の SUMO-1 化または SUMO-3 化された TDG 中央領域を得ることができた。

図 2 に SUMO1-TDG の結晶構造の模式図を示す[13]。図の右側に TDG の触媒コアドメインが, 左側に SUMO-1 が位置し, TDG の残基 301-330 の領域

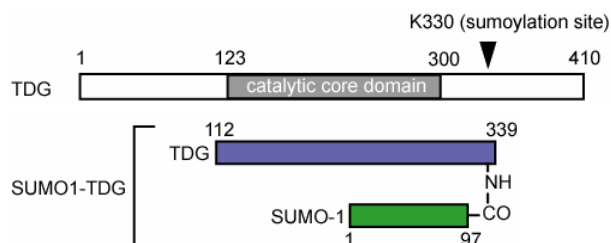


図 1 チミン DNA グリコシラーゼ (TDG) と SUMO-1 された TDG 中央領域の構成

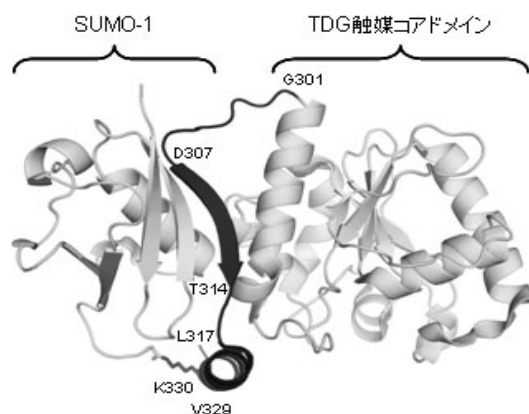


図 2 SUMO-1 された TDG 中央領域の立体構造

(以下、C末端領域と呼ぶ、図中で黒で表示)がSUMO-1に巻きついた構造を持ちその末端に位置するリジン330の側鎖がSUMO-1のカルボキシル末端と共有結合を介して繋がっている。このC末端領域がTDGにおけるSUMO-1との主な相互作用面を形成している。特にTDGの残基307-314はSUMO-1と $\beta$ シートを形成することで密接な相互作用を行っている。

既知の構造との比較から、SUMO-1の付加に伴いTDGの触媒コアドメインとSUMO-1に立体構造変化は起こっているか否かを考察した。SUMO1-TDG中のTDG触媒コアドメインは、Pearlらによって報告された大腸菌G:T/Uミスマッチ特異的DNAグリコシラーゼ(G:T/U mismatch-specific DNA glycosylase: MUG)の結晶構造(PDB 1MUG) [15]と良く似ている。同様にSUMO1-TDG中のSUMO-1の立体構造は、報告されているSUMO-1単独の溶液中での構造(PDB 1TDZ) [16]と似ている。これらからTDG触媒コアドメインとSUMO-1はSUMO化に伴って大きな立体構造変化が起こさないことが示唆される。

一方、SUMO1-TDG中のTDGのC末端領域はSUMO-1に巻きつくように伸びきった構造をとっている。この領域はSUMO-1と残基307-314で非共有結合的相互作用を、残基330で共有結合を取ることで、SUMO-1と強く相互作用をしている。C末端領域がSUMO1-TDGで見られる立体構造を取るには、これらのSUMO-1との相互作用が必要であると推察される。従ってTDGのC末端領域はSUMO化により何らかの構造変化を起こしている可能性が考えられる。このTDGのC末端領域のSUMO-1との2箇所の相互作用領域に挟まれた領域(残基317-329)は分子表面から突出した $\alpha$ ヘリックスを形成している。この突出ヘリックスはTDGの触媒コアドメインの触媒ポケットと思われる部分の近傍に位置する。

前述のようにSUMO1-TDG中のTDG触媒コアドメインとMUGの立体構造が似通っていることから、既報のMUG-DNA複合体の立体構造[17] (PDB 1MWI)を基に、SUMO1-TDGと脱塩基部位を持つDNAとの複合体の立体構造の推定モデルを作成した(図3) [13]。モデルではTDGのC末端領域の持つ突出ヘリックス部分がDNAのリン酸骨格部分と立体衝突を起しうる位置にある。

SUMO-1とTDG間の非共有結合性の相互作用がSUMO化によるTDGの脱塩基部位を持つDNAとの結合活性喪失に必要なかを調べるために、我々はTDGの変異体解析を行った[13]。野生型の配列を持つTDGの残基112-339の部分はSUMO-1と結合するが、Arg 281→Ala, Glu310→Gln, Phe315→Alaといった点変異を持つとSUMO-1と結合しない。興味深いことにこれらの変異体はSUMO-1化を受けても脱塩基部位を持つDNAとの結合活性を失わない。これはSUMO-1とTDG間の非共有結合性の相互作用がSUMO化によるTDGの脱塩基部位を持つDNAとの結合活性喪失に必須であることを示唆する。

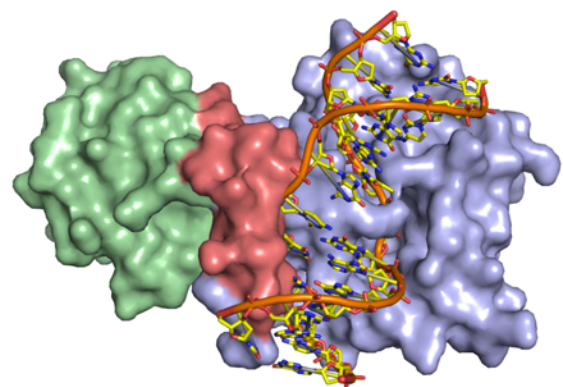


図3 SUMO1-TDGと脱塩基部位を含むDNAとの結合モデル

#### 4. おわりに

ここで紹介したSUMO1-TDGの結晶構造解析は、SUMO化に伴うTDGとの非共有結合的相互作用によってTDGのC末端領域に立体構造変化が誘起される可能性を示す。その実証には今後の研究が待

たれる。また SUMO 化による TDG の N 末端側の構造変化を示す報告もある[18].

SUMO 化を受けたたんぱく質の立体構造解析としては、SUMO-1 化 E2-25K[19], SUMO-1 化 RanGAP1-Ubc9-RanBP2 三者複合体[20]の報告がある。これらの報告では SUMO 化による標的たんぱく質の大きな立体構造変化は議論されていない。また最近我々は SUMO-3 化された TDG 中央領域の立体構造を報告した[21]。これは SUMO1-TDG と極めて似通った構造であった。

#### 謝辞

SUMO1-TDG の立体構造解析における共同研究者の皆様に感謝します。特に大学院生だった馬場大地博士(現 第一三共製薬), 熊本大学 斉藤寿人教授, 理化学研究所 菅澤薫博士に謝意を表します。また図を提供してくださった馬場大地博士, 関山直孝氏に感謝します。

#### 参考文献

- [1]Pickart, C. M. Ubiquitin in chains. *Trends Biochem Sci* **25**, 544-548 (2000).
- [2]Weissman, A. M. Themes and variations on ubiquitylation. *Nat Rev Mol Cell Biol* **2**, 169-178 (2001).
- [3]Marx, J. Cell biology. Ubiquitin lives up to its name. *Science* **297**, 1792-1794 (2002).
- [4]Johnson, E. S. Protein modification by SUMO. *Annu Rev Biochem* **73**, 355-82 (2004).
- [5]Gill, G. SUMO and ubiquitin in the nucleus: different functions, similar mechanisms? *Genes & Development* **8**, 20046-2059 (2004).
- [6]Seeler, J. S. & Dejean, A. SUMO: of branched proteins and nuclear bodies. *Oncogene* **20**, 7243-9 (2001).
- [7]Panse, V. G., Hardeland, U., Werner, T., Kuster, B. & Hurt, E. A proteome-wide approach identifies sumoylated substrate proteins in yeast. *J Biol Chem* **279**, 41346-51 (2004).
- [8]Rajan, S., Plant, L. D., Rabin, M. L., Butler, M. H. & Goldstein, S. A. Sumoylation silences the plasma membrane leak K<sup>+</sup> channel K2P1. *Cell* **121**, 37-47 (2005).
- [9]Kim, K. I., Baek, S. H. & Chung, C. H. Versatile protein tag, SUMO: its enzymology and biological function. *J Cell Physiol* **191**, 257-68 (2002).
- [10]Vertegaal, A. C. et al. A proteomic study of SUMO-2 target proteins. *J Biol Chem* **279**, 33791-8 (2004).
- [11]Hardeland, U. et al. Thymine DNA glycosylase. *Prog Nucleic Acid Res Mol Biol* **68**, 235-53 (2001).
- [12]Hardeland, U., Steinacher, R., Jiricny, J. & Schar, P. Modification of the human thymine-DNA glycosylase by ubiquitin-like proteins facilitates enzymatic turnover. *Embo J* **21**, 1456-64 (2002).
- [13]Baba, D. et al. Crystal structure of thymine DNA glycosylase conjugated to SUMO-1. *Nature* **435**, 979-82 (2005).
- [14]Uchimura, Y., Nakamura, M., Sugasawa, K., Nakao, M. & Saitoh, H. Overproduction of eukaryotic SUMO-1- and SUMO-2-conjugated proteins in Escherichia coli. *Anal Biochem* **331**, 204-6 (2004).
- [15]Pearl, L. H. Structure and function in the uracil-DNA glycosylase superfamily. *Mutat Res* **460**, 165-81 (2000).
- [16]Bayer, P. et al. Structure determination of the small ubiquitin-related modifier SUMO-1. *J Mol Biol* **280**, 275-86 (1998).
- [17]Barrett, T. E. et al. Crystal structure of a G:T/U mismatch-specific DNA glycosylase: mismatch recognition by complementary-strand interactions. *Cell* **92**, 117-29 (1998).
- [18]Steinacher, R. & Schar, P. Functionality of human thymine DNA glycosylase requires SUMO-regulated changes in protein conformation. *Curr Biol* **15**, 616-23 (2005).

- [19]Pichler, A. et al. SUMO modification of the ubiquitin-conjugating enzyme E2-25K. *Nat Struct Mol Biol* **12**, 264-9 (2005).
- [20]Reverter, D. & Lima, C. D. Insights into E3 ligase activity revealed by a SUMO-RanGAP1-Ubc9-Nup358 complex. *Nature* **435**, 687-92 (2005).
- [21]Baba, D. et al. Crystal structure of SUMO-3-modified thymine-DNA glycosylase. *J Mol Biol* **359**, 137-47 (2006).

# In/Cu(001)表面における電荷密度波相転移

## Charge-density-wave phase transition on In/Cu(001)

八田 振一郎

京都大学大学院理学研究科化学専攻

S. Hatta

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

### 1. はじめに

十分に制御された固体結晶表面を作成することができるようになって以来、結晶表面は低次元系としてその電子物性に興味を持たれてきた。さらに、種々の基板(組成, 面指数 etc)と吸着元素の組み合わせにより表面でのみ形成される“表面物質”は新しい低次元物質系として物質探索とその物性の評価が盛んに行われている。このような表面物質について、バルク低次元物質において注目されてきた電荷密度波 (Charge-Density Wave, CDW) 状態とそれにとまなう金属-絶縁体転移が現れるのかということには、応用への展開の可能性も含めて興味を持たれてきた。しかし現在までに表面 CDW として報告された系はようやく十数例に達した程度であり、十分理解されているとは言い難い状況にある。その中で Cu(001)表面に金属(In, Sn, Tl)を吸着させた複数の系で CDW が報告されていることは注目される[1-3]。ここでは我々のグループで行った In/Cu(001)表面の CDW と相転移に関する最近までの研究成果と、それにより明らかになった金属表面の CDW の特色について紹介する。

### 2. 低次元系の応答関数と CDW 状態

CDW 状態を特徴付ける要素は、(1) 周期的な格子歪み(Periodic Lattice Distortion, PLD), (2) エネルギーギャップ, そして (3) CDW である[4]。簡単な説明では、PLD による格子系のエネルギー損をエネルギーギャップの形成によるエネルギー利得が上回るときに CDW 状態が金属状態に代わる基底状態として選択される, となる。これをもう少し具体的に個々の要素の成り立ちが分かるように説明する。

フォノンの励起により正の電荷を帯びたイオン核が動けば、系全体の静電的なエネルギーを下げるために、電子系はイオン核の周辺に誘起電荷を生じさせる。誘起電荷による遮蔽の強さは応答関数  $\chi(\mathbf{q})$  ( $\mathbf{q}$ , 波数ベクトル) に比例する。 $\chi(\mathbf{q})$  は相対するフェルミ面 (の一部分) 同士を平行移動により重ねることができる特定の波数ベクトル (ネスティングベクトル,  $\mathbf{q}_n$ ) において大きな値をとる。一次元自由電子の例はこの条件が完全な場合である。一般に高次になるほどフェルミ面のネスティングは起こりにくくなるが、図 1 中に示した二次元フェルミ

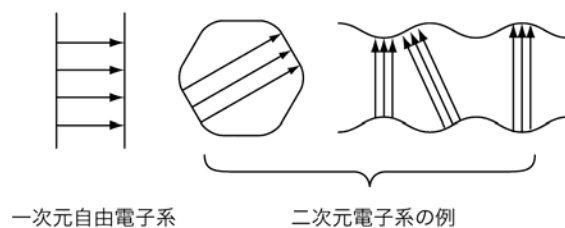


図 1 フェルミ面とネスティングベクトルの例。

面の場合にも  $\chi(\mathbf{q})$  はいくつかの  $\mathbf{q}_n$  においてピークをもつ。そのネスティングベクトル  $\mathbf{q}_n$  と等しい波数を持つフォノンの振動（エネルギー）は遮蔽効果により強くソフト化される。結果として、フォノンの分散曲線にディップが生じる。これは「巨大コーン異常 (Giant Kohn anomaly)」として知られている。

遮蔽効果が非常に強い、すなわち  $\chi(\mathbf{q})$  が十分大きい場合には、フォノンの振動が固定され ( $\omega \rightarrow 0$ )、イオン核は金属状態の平衡位置からずれた位置に固定される。再配置された電子系は CDW を形成する。PLD と CDW が協同的に形成するポテンシャルは新たなブリルアンゾーン境界を作り、そこにエネルギーギャップが生じる。half-filled の一次元金属の例を図 2 に示す。

ギャップの大きさ  $2\Delta$  は電子-格子相互作用  $\lambda$  によって決まる。  $\lambda$  は一般に波数ベクトルに依存する。波数空間における  $\lambda$  の構造は CDW 状態の安定性を決定する重要な要素である。単純にフェルミ波数で決まる周期をもたない格子整合 CDW 相は電子-格子相互作用が強い系の特徴の一つと考えられる。

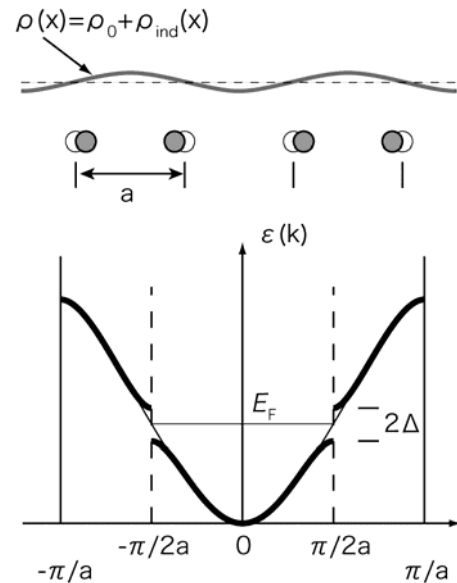


図 2 PLD と CDW, エネルギーギャップ  $2\Delta$  が形成された状態の模式図。

### 3. 電子格子相互作用と相転移

応答関数  $\chi(\mathbf{q})$  のピーク値は温度が上昇すると電子系のエントロピーの増大により小さくなる。その結果、遮蔽効果が弱まり、エネルギーギャップの大きさ  $\Delta$  が小さくなる。平均場理論によると、一次元電子系における  $\chi$  は超伝導に対する BCS 理論のギャップ方程式から導かれるものと同じ温度依存性を  $\Delta$  に与える。このとき  $\Delta$  は CDW 状態の秩序パラメーターであり、 $\Delta=0$  となる温度を電子系の転移温度  $T_{ce}$  と呼ぶ。フェルミ準位においてギャップが開いた電子系のエントロピーが 300 K 程度の温度において十分作用する条件は、100 meV 程度までのエネルギーギャップである。このような振る舞いを示す CDW を弱結合型 CDW (Weak-coupling CDW, WCDW) と呼ぶ。

一方、電子-格子相互作用が強い場合には、自由エネルギーに対する格子エントロピー寄与が無視できなくなる[5,6]。格子エントロピーの増大は、CDW の位相のゆらぎ（無秩序化）を引き起こす。格子の効果による転移であること示すため、この転移温度を  $T_{cl}$  と表す。CDW の相関長  $\xi_{CDW}$  を導入すると、これは CDW の位相がそろったドメインの平均スケールを表す。このような CDW 状態では、 $\Delta$  はローカルな秩序パラメーターとなる。 $\Delta=0$  となるのは、 $T_{cl}$  より高温、絶対零度でのギャップサイズで決まる  $T_{ce}$  に達したときと考えられるが、 $\xi_{CDW}$  が小さくなったときに電子系がどのような影響を受けるのかということについてははっきりとした予想は難しい。格子

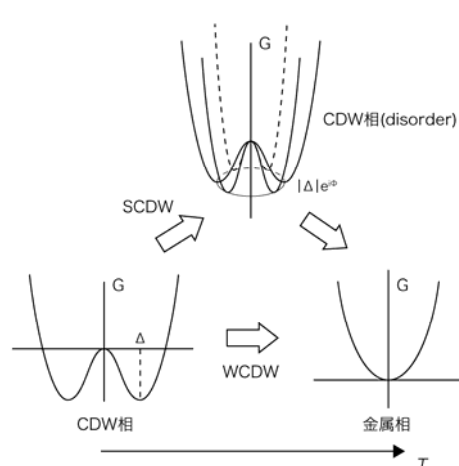


図 3 電子格子相互作用の強さによる予想される相転移のシナリオの違い。

エントロピーの効果を無視できないタイプの CDW を強結合型 CDW (Strong-coupling CDW, SCDW) と呼ぶ。

WCDW と SCDW が示す相転移と各相での自由エネルギーを模式的に図 3 に示す。1996 年以降において精力的な研究が行われてきた代表的な表面 CDW 系である Sn(Pb)/Ge(111) 表面の相転移は、X 線光電子分光法や第一原理計算など様々な手法による研究から、格子の秩序-無秩序転移であるとされている。また、これまでに単結晶表面および金属吸着表面において報告された表面の CDW 系は、基板結晶面に対して整合な格子を持つものばかりであった。これらの結果は SCDW の特徴の一部を示しているが、電子系および格子それぞれの相転移についての詳細な実験は行われてこなかった。

#### 4. In/Cu(001) 表面における $c(4 \times 4) \leftrightarrow p(2 \times 2)$ 相転移

In/Cu(001) 表面系では、In の被覆率によって室温で 3 つの異なる秩序相が形成される[7]。それぞれ温度による可逆的な相転移を示し、フェルミ面の測定などから低温相は CDW 状態であることが示されている。この中で、良好な結晶性をもつ試料が安定して作成できる、In の被覆率が 0.63 の  $c(4 \times 4)$  表面の相転移に注目した。図 4 に  $c(4 \times 4)$  表面の原子構造を示す[8,9]。In 原子は二種類の吸着配置にあり、一つは 4 配位サイト、他の四つは 4 配位サイトから少しずれた位置にある。

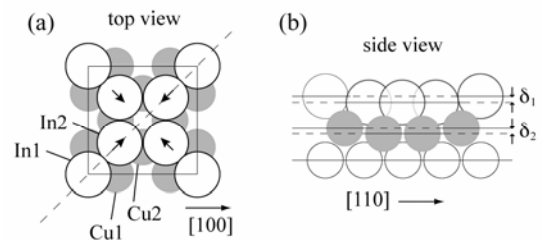


図 4 In/Cu(001)- $c(4 \times 4)$  表面の原子構造。(a) 上からの視点。実線の四角は単位格子、矢印は 4 配位サイトからのずれを表す。(b) 側面からの視点。

図 5(a) に角度分解光電子分光法 (Angle-resolved photoelectron spectroscopy, ARPES) によって測定された二次元フェルミ面を示す。濃く太い線は、バルクの  $sp$ -バンドによるフェルミ面であり、その周囲に細い円が表面状態のフェルミ面である。円上のフェルミ面は、表面状態が二次元自由電子系に近いことを示唆している。第一ブリルアンゾーン内に逆格子ベクトルにしたがってずらしたフェルミ面とネスティングベクトルが描かれている。ゾーン境界とフェルミ面が重なる限られた領域でのみ、 $c(4 \times 4)$  相において大きなエネルギーギャップが開いている[10]。

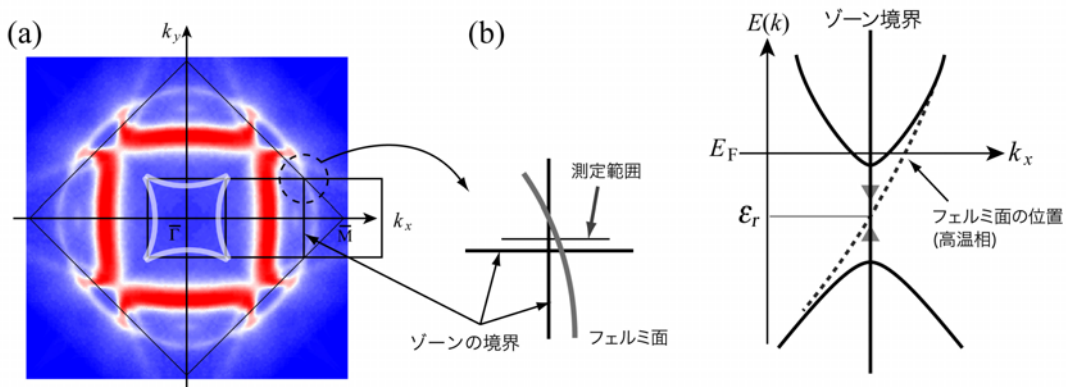


図 5 (a) フェルミ面の測定結果。 $\bar{M}$  点周りにおいて  $c(4 \times 4)$  のブリルアンゾーン境界をなぞるように表面状態フェルミ面の円弧が見える (b) 表面状態のバンドの測定範囲とフェルミ準位に対するバンドの位置の予想

## 5. 電子状態の相転移の ARPES による実験の結果

CDW ギャップ  $\Delta$  の温度依存性と転移温度  $T_{ce}$  を正確に測定するには、 $\Delta$  に関してしばしば適用される仮定を外さなければならない。その仮定とは、ギャップを定義する下（低エネルギー側）および上（高エネルギー側）のバンドの上端と下端はフェルミ準位から対称に  $\Delta$  だけ離れており、結果として全ギャップサイズを  $2\Delta$  とするものである。実際には CDW 相のゾーン境界にあたる波数ベクトルにおける金属相のバンドのエネルギーを基準として、その上下にギャップサイズを独立に取ることができる。基準とするエネルギーを  $\delta E$ 、そこから下側のバンドの上端までを  $\Delta_l$ 、上側については  $\Delta_u$  と呼ぶことにする。我々が用いた ARPES は占有電子状態についてバンド構造を決定する測定法である。そこで、 $\delta E$  がフェルミ準位  $E_F$  よりも低くなる場所で表面状態のバンドの温度変化を測定した。図 5(b) において、この実験条件を模式的に表した。

図 6(a) にバンドの温度変化がよく分かる 3 つ温度 (305, 374, 460 K) での表面バンドの分散測定の結果を示す[11]。明るい帯が表面状態のバンドを表している。305, 374 K では、表面バンドは  $c(4 \times 4)$  相のゾーン境界 ( $k_x = 1.30 \text{ \AA}^{-1}$ ) において折り返している。(注; 374 K の図ではバンド折り返しが見えづらいが、エネルギー軸にそってスペクトルを切り出し、ピークをトレースするとバンドの折り返しが確認できる) 一方 460 K では、 $E_F$  を横切る金属的なバンドとなっている。(b) には、ゾーン境界でのスペクトルが並べられている。占有側に低温から見えている表面状態は、温度上昇とともにフェルミ準位側にシフトしている。365 K 以上においては、フェルミ準位近傍に新たにピークが現れ、405 K 以上では単独ピークとなったため、電子系の転移温度を  $T_{ce} = 405 \text{ K}$  と決定した。

図 6(c) に上下のバンドのゾーン境界におけるエネルギーを温度について並べた結果を示す。下側のバンドの温度変化では、120 K から 350 K 付近までは緩やかながら単調に高エネルギー側へシフト

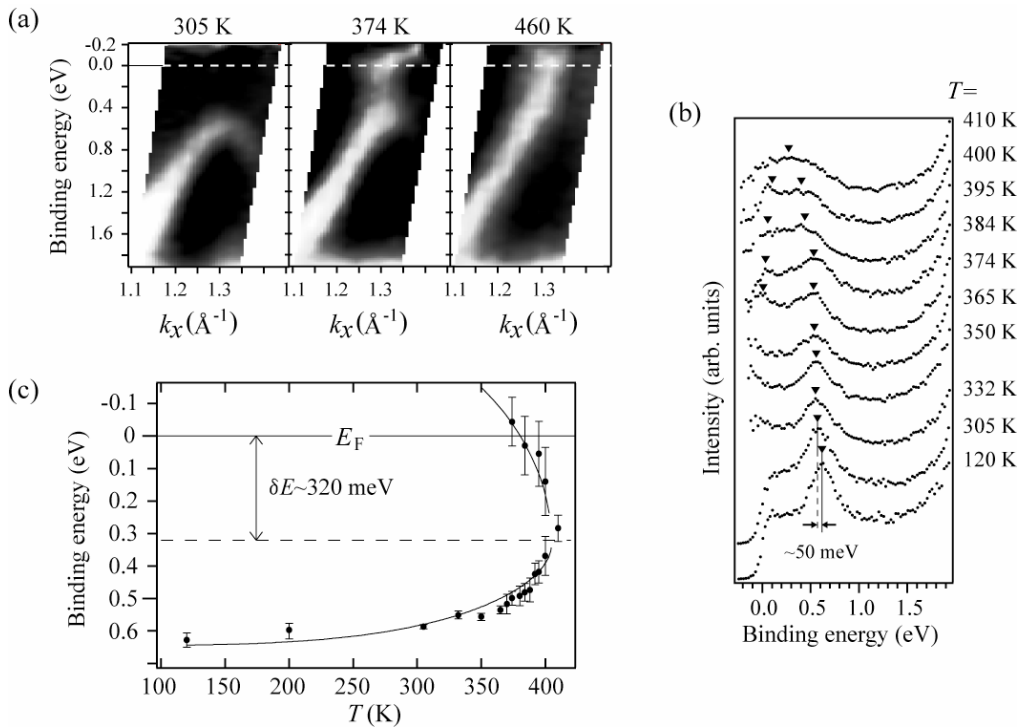


図 6 (a)表面バンドの温度変化の測定結果.半導体的なバンドから金属的なバンドへの遷移が分かる. (b)ゾーン境界でのスペクトル. 二つのピークが接近していく様子が分かる. (c)エネルギーギャップの温度依存性. データに重ねた曲線は BCS カーブによるフィッティングの結果.

トしていることが分かる. 試験的に BCS 曲線をフィッティングした結果を実線で示した. 低温側から転移点までよい一致が見られたが, 転移点から 50 K 程度の領域で実験値の方がやや急な変化を示している. この解析の結果, 0 K における  $\Delta_l$  は 310 meV,  $\Delta_u$  は 550 meV, そして  $\delta E$  は 320 meV と見積ることができた.  $\delta E$  の値は 460 K でのバンドからの予測と一致した.  $2\Delta$  に対応するギャップサイズは  $860 \pm 180$  meV という結果を得た.

## 6. 構造相転移の表面 X 線回折による実験の結果

$c(4 \times 4)$  から  $p(2 \times 2)$  への転移では,  $c(4 \times 4)$  表面の  $(m/4)\mathbf{a} + (n/4)\mathbf{b}$  ( $m, n$  は奇数の整数,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  は Cu(001) 表面の 2 次元単位格子の基本ベクトル) のスポットだけが消える. このスポットのプロファイルの温度変化から相転移のユニバーサリティクラスと相転移温度を決定する. 相転移点近傍での熱力学量の温度変化に見られる臨界現象から臨界指数を決定することにより, 相転移のクラスを決定することができる. 回折スポットの形状は, 長距離秩序 (LRO) パラメーター  $I_{\text{long}}$  と短距離秩序 (SRO) に関わる感受率  $\chi$  と相関長  $\xi$  によって決まる. SRO からの散乱は「臨界散乱」と呼ばれ, その回折プロファイルはローレンツ型となり, その強度と広がりそれぞれ  $\chi$  と  $\xi$  (の逆数) に対応する.

ところで, 表面の回折パターンの観察には低速電子回折法がよく用いられるが, 低速電子の散乱では多重散乱の寄与が大きくなるため, 運動学的回折理論では都合が悪い. そこで我々は微小角入射条件を用いた表面 X 線回折法 (Surface X-ray Diffraction, SXRD) を用いた. この実験は SPring-8 のビームライン BL13XU に設置された, 超高真空装置と一体化された (2+2)-型回折計を用いて行った.

図 7(a) に  $c(4 \times 4)$  構造に由来する回折スポットのプロファイルの温度変化を示す [12]. プロファイルの形状が 345 K 付近から急激に減衰およびブロード化していることが分かる. ここでは省略したが,  $p(2 \times 2)$  およびバルクのスポットは, デバイワラー因子の温度変化による減衰のみを示し, 形状の変化は見られなかった. 図 7(b) に臨界散乱理論に基づく解析から得られた  $c(4 \times 4)$  相の LRO パラメ

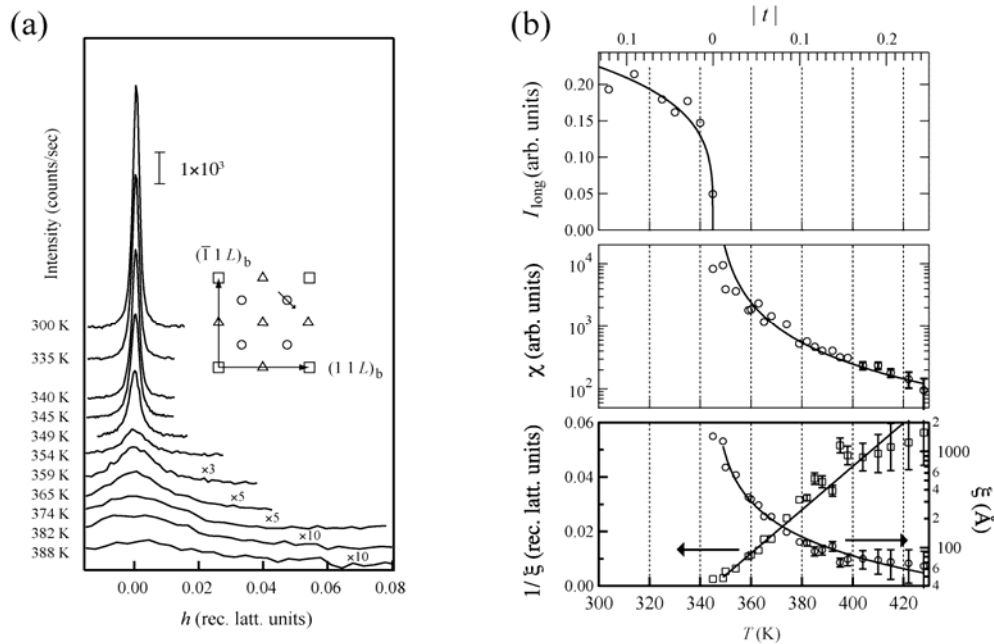


図 7 (a) 挿入図の小さい矢印で示した方向に  $c(4 \times 4)$  スポットの強度プロファイルを測定. (b) 秩序パラメーターの温度変化. 実線は二次元イジング型の臨界指数を用いたフィッティングの結果.

ーター $I_{\text{long}}$ とSROの感受率 $\chi$ と相関長 $\xi$ （と逆数）の温度変化を示す。フィッティングの結果得られた臨界指数はそれぞれ $\beta=0.15\pm 0.19$ ,  $\gamma=1.36\pm 0.62$ ,  $\nu=1.14\pm 0.27$ であった。これらは二次元イジング型相転移の指数（ $\beta=1/8$ ,  $\gamma=7/4$ ,  $\nu=1$ ）とよい一致を示す。特に $(1/\xi)$ に見られた直線的な振る舞いはこの相転移が二次元イジング型の秩序-無秩序転移であることを強く主張している。転移温度は $T_{\text{cl}}=345\text{ K}$ と決定した。

相関長 $\xi$ は約380 K付近で100 Åを切っている。c(4×4)格子のサイズは一辺が約7.2 Åであるので、10格子程度のサイズまで平均のドメインサイズが小さくなっていることが分かる。この温度で表面状態のギャップサイズは急激に変化していた。ゾーン境界においてギャップの形成に関わる表面状態のコヒーレンスは、ギャップが開いている波数空間の範囲から見積もることができ、およそ60 Åであった。したがって、380 K付近で格子の相関長 $\xi$ がこれと同程度になることは、電子系の転移に格子の無秩序化が一定の寄与を持っていることを示唆しているのかもしれない。

## 7. まとめ

以上の結果から、我々は格子の秩序-無秩序転移が電子系のギャップが残っている温度において起こっていることを確かめることができた。この点についてSCDWの転移シナリオによく一致する。しかし、二つの転移温度の差がわずかに60 Kであったことは、SCDWのシナリオや見積もられたギャップサイズ（約860 meV）からは意外な結果にみえた。また、ギャップサイズの温度依存性については、低温からWCDWに対する理論でかなりよく再現されたことも注目すべき結果であった。

WCDW型の相転移はギャップが小さくなることによる電子エネルギーの増加とエントロピー項( $TS$ )による系の自由エネルギーの減少がバランスをとりながら進行する。電子系のエントロピー項の自由エネルギーに対する寄与の大きさは電子の占有分布によって決まる。一次元CDWのモデルでは、フェルミ準位近傍にはCDW状態に関わるバンドだけが存在するので、ギャップサイズにのみ依存する。これに対して、In/Cu(001)表面において表面状態のバンドギャップが開いている領域ではCuの金属的な状態が共存している。したがって、表面とバルクを含めた電子系のエントロピーには、表面バンドのギャップサイズだけではなく、バルク状態-表面状態間の熱励起による電子の占有分布も寄与する。この状況を模式的に表したのが図8であり、フェルミ準位と非占有側の表面バンドの下端とのエネルギー差 $\delta$ がエントロピーの寄与を測る量に相当することが分かる。ARPESによるギャップの温度依存性の実験結果から、この $\delta$ は $230\pm 150\text{ meV}$ と見積もられている。系が二次元系であることも考慮すると、400 K程度の転移温度は許容できる範囲にある。

最近Sn/Cu(001)表面においても同じような相転移が報告された[2]。興味深いことに、この表面では表面第一層内においてSnとCuは表面合金化しており、In/Cu(001)-c(4×4)の構造とはかなり異なるにも関わらず、電子構造から電子系および格子の相転移温度までIn/Cu(001)表面とよく似ている。このことはCu(001)基板、特にその電子状態がCDW状態の形成および相転移に深く関係していることを示唆している。このことが他の金属表面CDWにも共通する性質であるのか興味深いところであり、研究を進めていきたいと考えている。

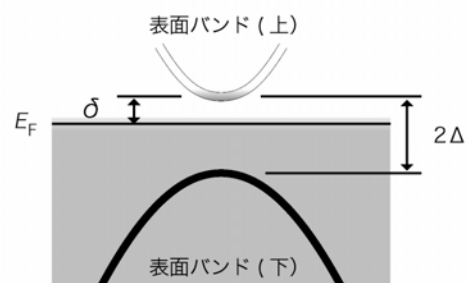


図8 ギャップを作る二つの表面バンドと表面に射影したバルク状態の模式図。熱によってバルク状態から表面バンドに電子が励起される。

## 8. おわりに

この研究は表面化学研究室の有賀哲也教授のご指導, ご協力のもと行われてきました. In/Cu(001) 表面の研究は現分子科学研究所の中川剛志博士より引き継いだものであり, 多くの資料, 記録のお世話になりました. また, SPring-8 の BL13XU での実験は, JASRI の坂田修身博士の協力のもとに行われました. ここに感謝の意を表します.

### 参考文献

- [1] T. Nakagawa et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 854 (2001).
- [2] J. Martinez-Blanco, et al., Phys. Rev. B **72**, 041401 (2005).
- [3] C. Binns and C. Norris, J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 5425 (1991).
- [4] G. Grüner, “*Density Waves in Solids*” (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994).
- [5] T. Aruga, J. Phys. Condens. Matter **35**, 8393 (2002).
- [6] T. Aruga, Surf. Sci. Rep. **61**, 283 (2006).
- [7] T. Nakagawa, S. Mitsushima, H. Okuyama, M. Nishijima and T. Aruga, Phys. Rev. B **66**, 085402 (2002).
- [8] K. Pussi et al., Surf. Sci. **526**, 141 (2003).
- [9] S. Hatta, C. J. Walker, O. Sakata, H. Okuyama, T. Aruga, Surf. Sci. **565**, 144 (2004).
- [10] T. Nakagawa et al., Phys. Rev. B **67**, 241401(R) (2003).
- [11] S. Hatta, H. Okuyama, M. Nishijima and T. Aruga, Phys. Rev. B **71**, 041401(R) (2005).
- [12] S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga and O. Sakata, Phys. Rev. B **72**, 081406 (R) (2005).

# 三角格子コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ における

## 超伝導と磁気励起

### Superconductivity and Magnetism in Triangular Lattice Cobaltate Superconductor $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$

井原慶彦, 竹谷英朗, 石田憲二

京都大学大学院理学研究科,

Yoshihiko Ihara, Hideo Takeya and Kenji Ishida

Graduate School of Science, Kyoto University

#### 1. はじめに

1911年に Kamerlingh Onnes によって水銀の超伝導が発見されて以来[1], 数多くの物質において超伝導が見られることが明らかになった. ところが, 金属間化合物の転移温度は高くても数十 K であり, 超伝導を実用的な用途のために使用するには低温装置が必要となる. しかし, 1986年に銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来[2], 転移温度は 150 K ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ) にも達するようになり, 未だに常温までは到達していないが, 温度の点において実用へと大きく前進した. 一方で同じく遷移金属酸化物であるルテニウム酸化物では転移温度は 1.5 K と低いが, スピン 3 重項超伝導という新しいタイプの超伝導が発見され注目されている[3]. 遷移金属酸化物は実用と基礎研究の両方の側面を持っており, 一般的に実用には程遠いと考えられがちな基礎研究が一気に実用へと繋がる可能性を秘めていると言える.

現在我々はコバルト酸化物に水を導入することにより発現する新奇な超伝導に興味を持ち, 研究を行っている. コバルト酸化物の水和物で超伝導が発見されたのは 2003 年のことであるが[4], コバルト酸化物はすでに実用材料として我々の身近に使われている. 最も有名なものは  $\text{LiCoO}_2$  であろう. この物質は, 現代の必需品である携帯電話やノートパソコンに使われているリチウムイオン二次電池の正極材料として広く使われている[5]. また, 我々が研究している超伝導体の母物質である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  も常温で高い熱伝特性を持っており, 超伝導の発見以前から機能性材料として盛んに研究されていた[6]. ここに挙げた  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  はどちらも 2 次元 3 角格子を形成する  $\text{CoO}_2$  面とその間に位置する Na/Li 面で構成されている. また, Na, Li 原子が高い移動度を持っており, 常温でサイト間を動き回ることも共通の重要な性質である. 二次電池や熱伝材料に利用される特性は,  $\text{CoO}_2$  面間に位置するアルカリ原子の性質が重要な役割を果たしている. 一方で, 超伝導は Na 層が水分子で遮蔽され, 2 次元的な単独の  $\text{CoO}_2$  面が実現しているときに起こっており, 同様の物質で起こる現象でありながら, これまで注目されていた実用的特性とは対照的であることは興味深い.

本稿ではコバルト酸化物超伝導体の特徴や, 我々が行っている核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR), 核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance: NQR) 測定について概説した後, 得ら

れた実験結果から考えられる超伝導の発現機構やその問題点, 今後の展望について紹介していきたい.

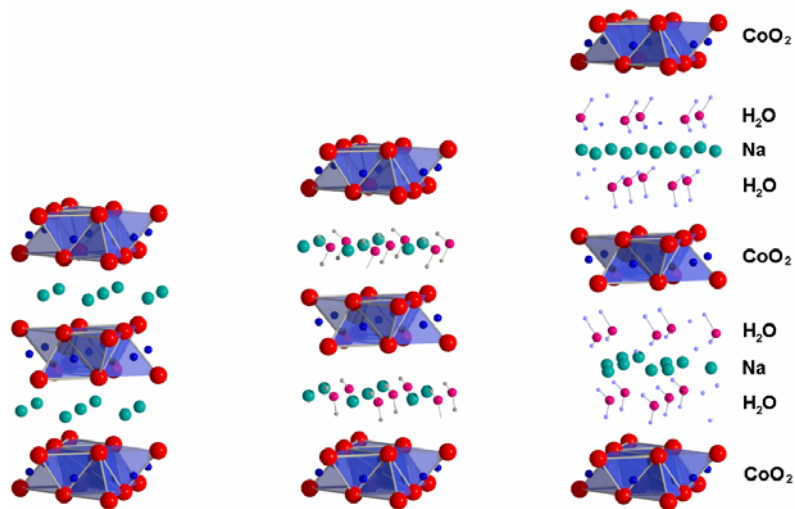


図1  $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CoO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造. 左から順に無水和物, MLH, BLH となっている.

## 2. 水を必要とする超伝導

図1に示すようにコバルト酸化物は  $\text{CoO}_2$  面間に2層の水を導入することにより超伝導が現れる[4]. BLH (BiLayered Hydrate)と呼ばれるこの構造のみが超伝導を示し, 水分子が減少して1層 (MonoLayered Hydrate: MLH) になってしまうと超伝導は起こらない[7]. 通常, 多くの超伝導体にとって湿気は超伝導性を悪くする, 避けるべきものであるが, この物質に関しては状況が全く逆なのである.

結晶中に水分子を含む超伝導体はコバルト酸化物が初めてではない. よく似た構造を持つ  $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$  も約4 K で超伝導になる[8]. しかし, この超伝導体は水を含まない  $\text{Na}_x\text{TaS}_2$  の組成ですでに超伝導が起こっているという点でコバルト酸化物とは異なる. コバルト酸化物では BLH しか超伝導を示さず, 水を導入することが超伝導発現のための必要条件となっている. 層間に導入される水が  $\text{CoO}_2$  面にどう影響を与えるのかを解明することは, この超伝導を理解する上で重要なヒントとなるはずである. 水層が  $\text{CoO}_2$  面に与える影響の候補として,

- 1)  $\text{CoO}_2$  面間の相互作用が分断され, 2次元性が強まる.
- 2) Na のランダムなポテンシャルを遮蔽することにより, 均一な電子状態を作り出す.
- 3)  $\text{CoO}_2$  面を歪ませ, 電子状態を変化させる.

などが予想される. 1) の効果は中性散乱実験などを用いて面間の相互作用を調べる必要があるが, Co サイトの電子状態を調べることにより, 2), 3) の効果は明らかにすることが出来る. Co-NQR, NMR 実験は Co サイトの電子状態に関する情報を得るための良い実験手法であり, 水層が  $\text{CoO}_2$  面に及ぼす影響を明らかにする目的に適している.

## 3. Co-NQR, NMR を用いた微視的測定

ここで, 核磁気共鳴法について簡単に触れておきたい[9]. 核スピン  $I=7/2$  を持つ Co 核のエネルギー準位は磁場をかけると8つに分裂する (ゼーマン分裂). それぞれの分裂幅に等しいエネルギーを持つ電磁波を当てることにより起こる共鳴現象が核磁気共鳴 (NMR) である. また Co 核は電気四重極能率を持っているので, Co サイトにおける電場勾配によってもエネルギー準位は分裂する. この電気

四重極相互作用のために外部磁場がゼロのときでも共鳴現象を観測することが出来る．これが電気四重極共鳴(NQR)である．NQRの共鳴周波数はCoサイトの電場勾配を反映しており，Co核の周りの電子状態に関する情報を含んでいるので，様々な試料の共鳴周波数を測定することにより層間に導入された水がCoO<sub>2</sub>面へ及ぼす影響を微視的観点から調べることが出来る．

核磁気共鳴法により得られるもう1つの重要な物理量が核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  である． $T_1$ は電磁波で励起された核スピンの周りの熱溜へとエネルギーを受け渡して元の状態へと緩和する過程の特徴的時間である．金属ではフェルミ面上の電子が熱溜として働くので  $1/T_1$  を測定することでフェルミ面上の電子の動的な性質を知ることが出来る． $1/T_1$ は一般に次のような式で表される．

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''(q, \omega_0)}{\omega_0}$$

ここで  $\gamma_e$ ,  $\gamma_n$ ,  $A$  はそれぞれ電子，核の核磁気回転比と結合定数， $\chi''(q, \omega_0)$  は動的帯磁率の虚部である． $1/T_1$  を温度で割った  $1/T_1 T$  は動的帯磁率の  $\omega_0 \rightarrow 0$  極限を  $q$  空間で積分した量に比例しており，磁気揺らぎの増大と共に大きくなる物理量である．また，核スピンはフェルミ面上の電子と結合しているので，フェルミ面上に開く超伝導ギャップの影響を敏感に検出する．従って超伝導状態での  $1/T_1$  の温度依存性を調べることで超伝導ギャップの内部構造を知ることが出来る．実際，銅酸化物高温超伝導体やルテニウム酸化物超伝導体，その他多くの異方的超伝導体の発現機構を議論する上で  $1/T_1$  は非常に重要な役割を果たしている[10]．

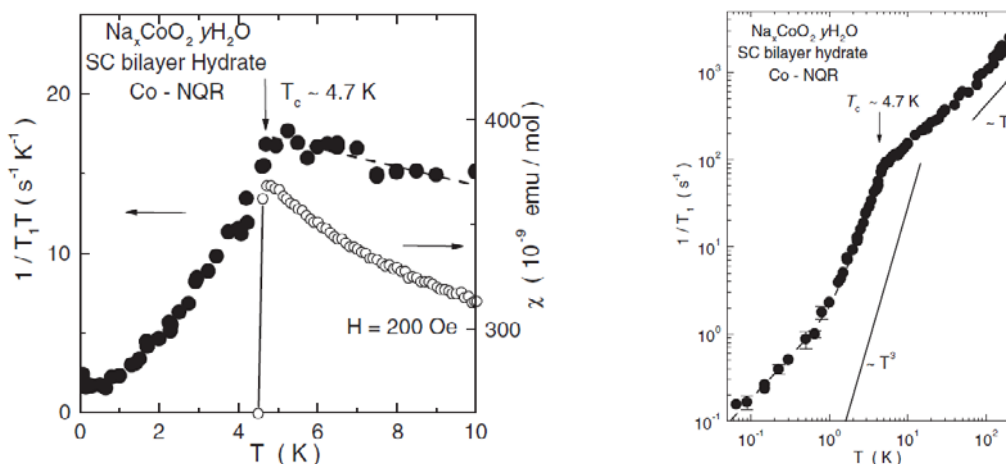


図2 (a)  $T_c$  近傍の  $1/T_1 T$  とバルク帯磁率． $1/T_1 T$  は  $T_c$  直下から減少し始める．(b)  $1/T_1$  の温度依存性． $T_c$  以下では  $1/T_1$  は温度のべき乗に比例して減少する[11]．

では，コバルト酸化物の超伝導ではどうだろうか． $T_c \sim 4.7$  K の純良な粉末試料を用いて Co-NQR 測定を行い， $1/T_1$  を低温まで測定した[11]．図 2(a) は  $T_c$  付近の  $1/T_1 T$  とバルク帯磁率の温度依存性を示している．バルク帯磁率はマイスナー効果により  $T_c$  以下で急激に減少するが，ちょうど同じ温度から  $1/T_1 T$  も減少し始めている．BCS 型の s 波超伝導体では  $T_c$  直下に Hebel-Slichter ピークと呼ばれるピークが現れるが，この物質では観測されない．また，図 2(b) に示すように  $T_c$  以下では  $1/T_1$  は  $T^3$  に比例する温度依存性を示す．そして最低温付近では  $1/T_1$  が  $T$  に比例する．これらの特徴は超伝導ギャップがある波数ではゼロになっていること (node の存在) に起因しており，ギャップに符号反転が存在することを示唆する．超伝導状態の  $1/T_1$  の振舞いは銅酸化物高温超伝導体と同様，超伝導ギャップに線状の node が存在すると考えることで理解できる．従ってコバルト酸化物超伝導体も異方的超伝導体の 1 つに分類することができる．

#### 4. NQR 周波数とスピン揺らぎ

この物質の問題点の1つに、水の不安定性に起因する試料依存性が大きいことが挙げられる。そこで、我々は12種類のBLHの試料と1つのMLHの試料においてCo-NQR測定を行った[4,11,12]。 $T_c$ 、 $c$ 軸長など、各パラメーターに試料依存性が報告されているが、NQR実験で得られる物理量にはどのような試料依存が観測されたのだろうか。

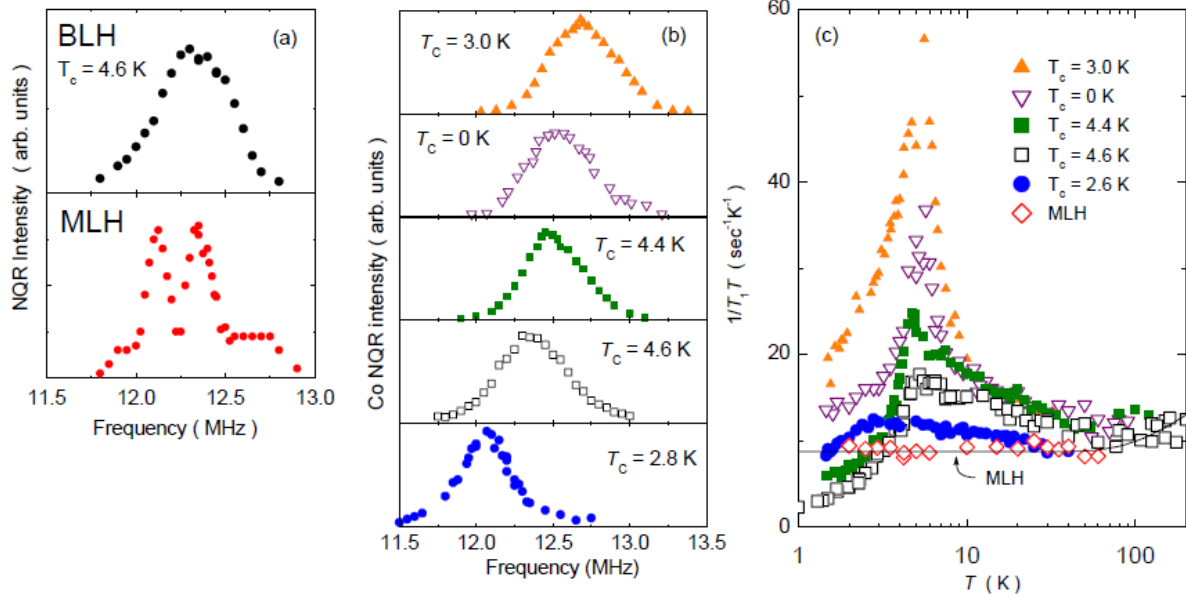


図3 (a) BLHとMLHのNQRスペクトル。明確な違いが見られる。(b) 色々なBLHのNQRスペクトル。ピーク位置に試料依存性がある。(c) NQRスペクトルを示したそれぞれの試料の $1/T_1T$ の温度依存性。ポイントの形はNQRスペクトルと共通である。

まず、超伝導を示さないMLHと超伝導を示すBLHの間に明確な違いが見られた。図3(a)に示すようにBLHのNQRスペクトルは1本のブロードなスペクトルであるのに対し、MLHでは2つの分裂したピークとその周りに広がる信号が観測された。これは2層の水層により、その間に位置する不均一なNa層のポテンシャルが遮蔽され、Coサイトにおける電場勾配が均一になったためであると考えられる。これにより第2節に挙げた2)の効果があることが示された。

さらに興味深いことに、BLH同士でもピーク周波数は試料によって異なっている。それぞれの試料において $1/T_1$ を測定すると、 $1/T_1$ の温度変化にも試料依存が見られた。高温ではどの試料も同一の温度依存性を示すが、70 K以下では試料による違いが顕著である。図3(c)に実線で示したようにMLHでは高温から単調に減少し、低温で一定値に達するのに対し、BLHでは低温で $1/T_1T$ の値が増大している。BLHにだけ見られるこの増大がBLHの物性と関連していると考えられる。図3(b),(c)の2つのグラフを見比べるとNQR周波数 $\nu_Q$ が高い試料ほど、 $T_c$ 直上( $\sim 6$  K)での $1/T_1T$ の値が大きいことに気付く。第3節で述べた通り、 $1/T_1T$ は磁気揺らぎの大きさに比例しているため、 $\nu_Q$ が高い試料ほど $T_c$ 直上では磁気揺らぎが増強されていることが明らかになった。 $1/T_1T$ と $\nu_Q$ が関係していることは $\nu_Q$ がCoサイトにおける何らかの電子状態の変化を検出していることを示す。何を検出しているかについては、第7節で詳しく議論する。

#### 5. 磁気秩序相の発見

図3(c)に示したようにNo. 5とNo. 8の試料には6 Kあたりで $1/T_1T$ の発散が見られる。さらにこれ

らの試料では 6 K 以下の NQR スペクトルに内部磁場による線幅の広がり観測された[12]. これらの実験結果が示すことは BLH の組成でも低温で磁気秩序を起こす試料が存在する, ということである. これまでに水を含まない母物質  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  において 25 K に反強磁性的な磁気秩序が存在することは報告されていたが[13], 超伝導を示す組成と同じ BLH 構造を持つ試料において磁気転移を観測したのは我々の Co-NQR 実験が初めてであった. 超伝導相のごく近傍で磁気相が発見されたことは超伝導と磁気揺らぎの密接な関係を示唆しており, 重要な意味を持つ. この磁気秩序は  $1/T_1T$  や NQR スペクトルには明確な異常が現れるが, バルク磁化率には 6 K においてわずかな異常しか見られない. 磁性相の発見が超伝導相より遅れたのはこのためである. 幸運にも今回のような弱い磁気秩序を観測するには微視的測定手段である NQR 測定が最適だったのである.

磁気秩序相の性質を少し詳しく見ていく. 図 4 に示すように NQR スペクトルは内部磁場の影響を受けて広がるが, 広がり方に特徴がある.  $m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  の遷移に起因する共鳴線 (~8 MHz) が最も大きな影響を受けており,  $m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  の共鳴線 (~12 MHz) はあまり影響を受けていない. この特徴は核スピンのエネルギー準位を考えることで理解できる. 核スピン系のハミルトニアンは次式のように電気四重極相互作用の項とゼーマン相互作用の項の和で表される.

$$\mathcal{H} = A \left( (3I_z^2 - I^2) - \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right) - \gamma (I_x H_{\perp} + I_z H_{\parallel})$$

この系には電場勾配の面内異方性  $\eta$  の項があるので単純ではないが, 内部磁場が  $H_{\parallel}$  のみの場合  $I_z$  の固有値  $m$  が大きい 12 MHz の共鳴線に大きな影響が現れる. 一方,  $H_{\perp}$  のみの場合のエネルギー準位を計算してみると 8 MHz の共鳴線に最も大きな影響が見られることが明らかになった. 従って, 内部磁場は  $\text{CoO}_2$  面内を向いていると考えられる. NQR スペクトルのもう一つの特徴は, 共鳴線が 2 本に分裂するのではなく, 線幅が広がっていることである. これは内部磁場が分布していることを示している. これらの考察から図 4 の内挿図に示すような面内方向内部磁場の分布を仮定し NQR スペクトルを計算した. 内部磁場に大きな分布があることはこの磁気秩序が遍歴電子系によく見られるスピン密度波的な秩序であることを示している.

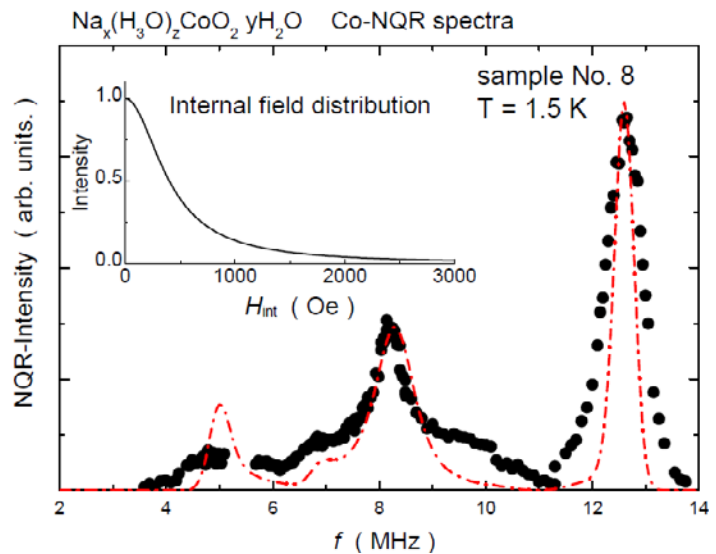


図 4 磁気秩序状態の NQR スペクトル. 挿入図は仮定した内部磁場の分布である. 破線は挿入図に示す内部磁場を用いて数値計算した NQR スペクトル.

## 6. 量子臨界点近傍の磁気揺らぎと超伝導

第 4.5 節で磁性相が超伝導相の近傍に存在しており, この系では超伝導と磁性が密接に関連している可能性を指摘した. この節では  $1/T_1T$  の解析から BLH に見られる磁気揺らぎの性質について考察する. 第 4 節で述べたように,  $1/T_1T$  には MLH に見られる低温で  $1/T_1T = \text{Const.}$  となる寄与と, それに加えて BLH だけに現れる 70 K 以下で増大し始める寄与の 2 種類が存在する. そこで, 2 種類の寄与を

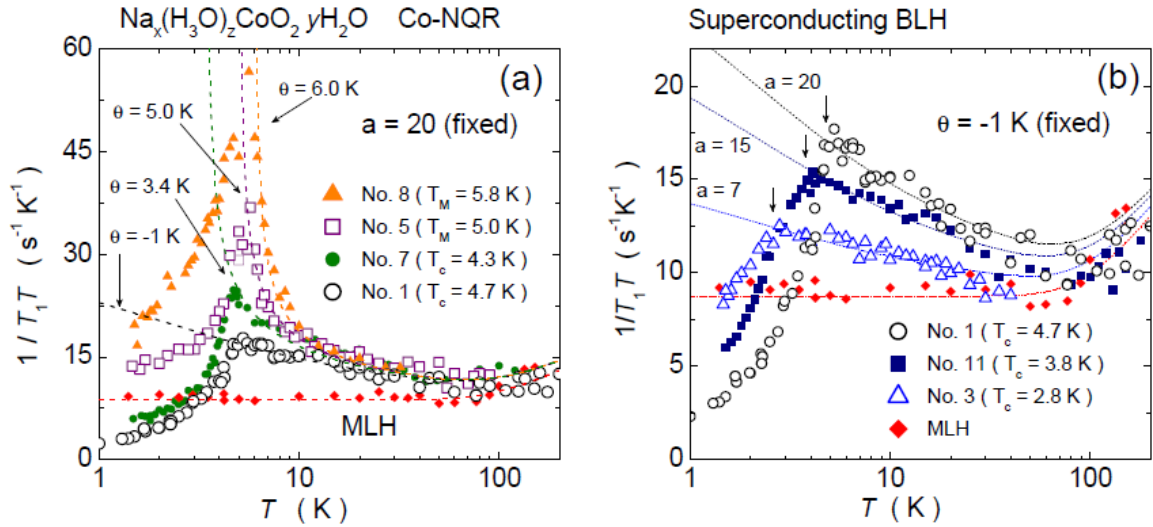


図5 (a) 低温の  $1/T_1T$  の温度依存性とフィットの結果.  $a$  の値を 20 に固定して  $\theta$  を変えることでどの試料もフィットすることが出来る. (b) 超伝導を示す試料だけをプロットした同様のグラフ. 今度は  $\theta = -1$  K に固定し,  $a$  の値を変化させることでデータをフィットしている.

次式の第1項, 第2項のように表し, BLH における  $1/T_1T$  の温度変化を解析した.

$$\left(\frac{1}{T_1T}\right)_{\text{obs}} = \left(8.75 + 15 \exp\left(-\frac{250}{T}\right)\right) + \frac{a}{\sqrt{T-\theta}}.$$

第1項目は高温で擬ギャップ的な振舞いをし, 低温で一定値を取る寄与である. 高温の擬ギャップ的な温度変化は BLH だけでなく超伝導を示さない MLH や母物質の  $\text{Na}_0.3\text{CoO}_2$  にも共通に見られており, 超伝導とは直接関係がなさそうである. この寄与に加えて BLH の組成を持つ試料では第2項で表される温度変化が現れる. 遍歴電子系の磁性を記述する SCR 理論によると第2項に示した式は3次元反強磁性近傍の金属において観測される表式である[14]. 図5(a)に示すように  $T_M$  で磁気秩序を示す試料から最も高い  $T_c$  を持つ試料までは  $a = 20$  に固定し,  $\theta$  のみを変化させることで実験結果を良く再現できる.  $\theta$  は磁気転移温度であり, 基底状態が磁気秩序状態である試料については  $\theta = T_M$  とすることが出来る. 一方, 超伝導を示す試料では  $\theta = -1$  K となっている. 負の  $\theta$  は低温まで磁気秩序が起こらず, 常磁性状態が基底状態であることを示す. 超伝導転移は磁気転移温度が 0 K に近づくにつれて起こっており, 超伝導が量子臨界点を覆うようにして現れているように見える. また, 量子臨界点の近傍で  $T_c$  が最も高くなることは量子臨界点近傍の磁気揺らぎが超伝導の発現と深く関わっていることを示す.  $T_c$  の最も高い試料では  $a = 20$ ,  $\theta = -1$  K であったが,  $T_c$  が低い試料では, 今度は  $\theta$  を一定にしたまま  $a$  を小さくすることで  $1/T_1T$  の温度変化を説明出来る. BLH では低温で  $1/T_1T = \text{Const.}$  となるフェルミ液体的な揺らぎに加えて, 第2項目で表される新たな磁気揺らぎが成長し始めている. 新たに出現する磁気揺らぎの成長と共に  $T_c$  が上昇することからも超伝導と磁気揺らぎの密接な関係が伺える. さらに, 図5(b)に見られるように磁気揺らぎが大きい試料のほうが  $T_c$  以下での  $1/T_1T$  の減少が急激である点に注目したい.  $T_c$  以下の急激な変化は  $2\Delta/k_B T_c$  の値が大きいことを示す ( $\Delta$  は超伝導ギャップエネルギー). この値が大きいと, 電子間に引力が働き, 超伝導になり易いので, この点からも超伝導が発現するためには発達した磁気揺らぎの存在が必要であると考えられる.

上の考察では常伝導状態の  $1/T_1T$  の温度依存性から量子臨界揺らぎが存在していることを予想したが, 実際には約 5 K で超伝導転移が起こるためゼロ磁場で行う NQR 測定では  $T_c$  までしか量子臨界点に近づくことはできない. そこで, 磁場をかけて超伝導を壊し,  $T_c$  を下げることにより低温の磁気励

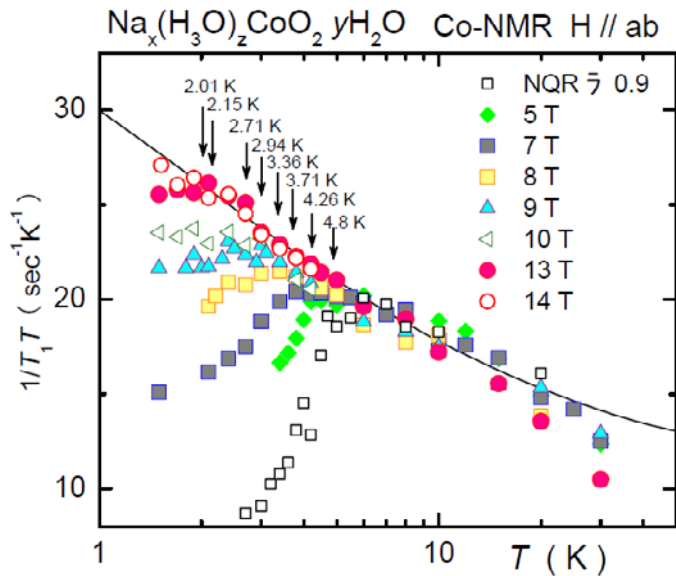


図6 磁場を印加し、 $T_c$ を抑えたときの  $1/T_1T$  の温度依存性。超伝導転移を抑えると  $1/T_1T$  の値は低温まで増大し続け、量子臨界的な振舞いを見せる。実線はNQR測定と同じ表式を用いた理論曲線である。

ため、最低温まで磁気秩序は観測されなかったが、超伝導相と磁気相の境界にある試料では超伝導を壊した後に磁気秩序を起こす可能性がある。磁場誘起の磁気秩序が観測されれば磁性と超伝導が密接に関連していることの強力な証拠となり得るので、今後研究を進めていく予定である。この節ではBLHに2種類の揺らぎが存在し、一方の磁気揺らぎは量子臨界的な性質を持っており、超伝導と関係していることを示した。それぞれの揺らぎの起源についての考察は次章に委ねる。

## 7. $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の相図

ここまでに第4節でNQR周波数 $\nu_Q$ と磁気揺らぎの関係を述べ、第6節で磁気揺らぎと $T_c$ 、 $T_M$ との関係を明らかにしてきた。それでは $\nu_Q$ と $T_c$ 、 $T_M$ の関係はどうだろうか。この節では $\nu_Q$ と $T_c$ 、 $T_M$ の関係を1つの相図にまとめ、NQR周波数の物理的意味を考えることで、この物質における超伝導の発現機構を提案したい。

NQR周波数と $T_c$ 、 $T_M$ の関係をまとめたのが図7である。右に行くほど $\nu_Q$ は高く、磁気揺らぎは強くなり、ついには磁気秩序相へと突入する。逆に左側は磁気相関が弱くMLHや無水 $\text{Na}_0.3\text{CoO}_2$ に見られるようなフェルミ液体状態が実現している。この相図は $\text{CeRhIn}_5$ を初めとする重い電子系超伝導体の圧力を横軸に取った相図と類似している[16]。  $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  において我々は $\nu_Q$ をパラメーターとして採用した。一般に $\nu_Q$ が変化するのは電荷の変化や格子の変化など様々であるが、この系では主に水分

起の性質を調べた[15]。14 Tまでのさまざまな磁場中でCo-NMR測定を行い、 $1/T_1$ を測定した。図6に示すように常伝導状態の $1/T_1T$ の温度依存性は磁場中の結果もゼロ磁場の時と同じ関数を用いることで再現された。超伝導状態になると超伝導ギャップの影響を受けて $1/T_1T$ は常伝導状態の温度依存性から外れ始める。 $T_c$ は磁場に依存し、14 Tの外部磁場を印加すると $\sim 2$  Kまで抑えられる。超伝導を壊した後の $1/T_1T$ の値は一定値になるのではなく最低温まで増大し続けている。この結果は低励起の磁気揺らぎが低温まで生き残る量子臨界点がごく近傍に存在していることを示しており、NQR測定から得られた結果を支持する。今回用いた試料は最も $T_c$ の高い試料だった

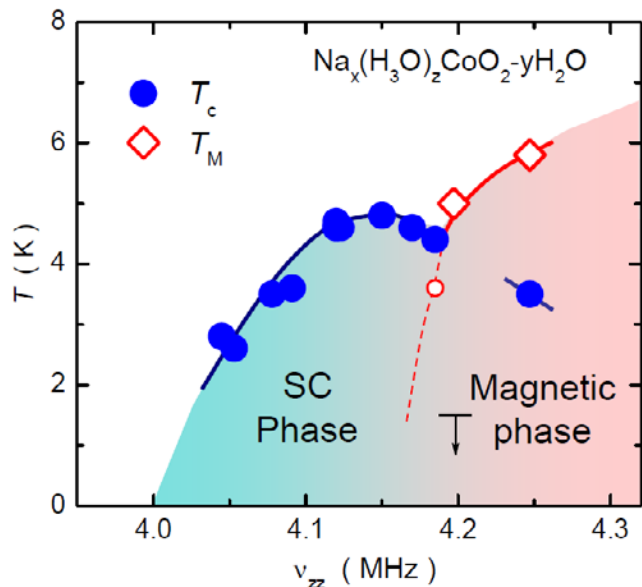


図7  $\nu_Q$ をパラメーターに用いた相図。 $T_c$ は $T_M$ が0 Kに向かう所で最大になっており、超伝導が量子臨界点近傍で起こっていることを示す。

子が導入されたことに起因する  $\text{CoO}_2$  面の歪みによって  $v_Q$  が変化すると考えられる。では、 $\text{CoO}_2$  面の歪みによって電子状態はどう変更を受けるのだろうか。Co は O の 8 面体に囲まれているので、 $3d$  軌道が  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道に分裂している。Co の価数は  $3.4\sim 3.5$  価であり、低スピン状態なので  $3d$  電子は  $t_{2g}$  軌道に  $5.5\sim 5.6$  個入っている。言い換えると  $0.4\sim 0.5$  個のホールが  $t_{2g}$  軌道にあることになる。 $\text{CoO}_2$  面が圧縮されると、結晶場により  $t_{2g}$  軌道はさらに  $e_g'$  軌道と  $a_{1g}$  軌道に分裂する。バンド計算によると  $a_{1g}$  バンドは  $\Gamma$  点周りの大きなフェルミ面 ( $a_{1g}$ -FS) を、 $e_g'$  バンドは K 点の近くに 6 つのフェルミ面 ( $e_g'$ -FS) をそれぞれ形成するが、結晶場分裂が大きくなると  $e_g'$ -FS の面積が大きくなる[17]。このモデルに立てば  $v_Q$  は  $e_g'$ -FS のホール数と読み替えることが出来る。さらに、このシナリオを採用すると  $1/T_1T$  の振舞いも理解できる。第 6 節で分離した 2 種類の揺らぎはそれぞれ  $a_{1g}$ -FS と  $e_g'$ -FS に起因する。BLH では結晶場により  $e_g'$  バンドがフェルミ面に到達し、 $a_{1g}$ -FS のフェルミ液体的な揺らぎに加えて  $e_g'$ -FS に由来する量子臨界的な揺らぎが現れると考えれば、我々の実験結果を容易に理解することが出来る。

ただし、このシナリオにはフェルミ面を直接観測する角度分解光電子分光 (ARPES) 実験でこれまでに  $e_g'$ -FS が観測されていないという問題点がある。しかし、水を含まない組成に比べると、水を導入した試料では  $e_g'$  バンドがフェルミ面に近づいている傾向は観測され始めているようである。ARPES 実験では試料の清浄表面を得るために真空中に試料を置かなければならないので、試料依存性に特に注意が必要である。今後の超伝導を示す BLH での詳細な実験に期待したい。

## 8. おわりに

実験を初めた当初は測定結果の試料変化、また同じ試料でも経時変化があり本質がつかめず暗中模索だったが、その後、数多くの試料における Co-NQR 実験により得られた結果を整理し、全体を見渡すことにより非常に興味深い物性が見えてきた。コバルト酸化物超伝導体に見られるように磁性と超伝導が密接に関わりあっている状況においては、NQR や NMR といった微視的な実験手法は有用な情報を与える良い実験手法である。さらに NMR 測定は低温、高磁場、高圧の実験にも適しているので、今後の展開にも期待が高まる。

コバルト酸化物超伝導体は重い電子系超伝導体や銅酸化物高温超伝導体と同様に磁性と超伝導の関係の研究するよい舞台であり、特に相境界近傍でどのような状態が実現しているのか、また磁場や圧力で制御可能かどうかなど興味は尽きない。

本研究は、金相学研究室の吉村一良教授、道岡千城氏らとの共同研究です。また、本研究において最も重要であった大量の試料を迅速に提供してくださいました、共同研究者である物質・材料研究機構の桜井裕也氏、高田和典氏、佐々木高義氏、室町英治氏に深く感謝いたします。主として低温物性を対象としている我々の研究には、寒剤が必要不可欠です。寒剤供給においてご尽力いただいた LTM センターの方々はこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

本研究は 21COE 「物理学の多様性と普遍性の探求拠点」の補助を受けて行っております。また、筆者は特別研究員として日本学術振興会からの支援も受けています。

## 参考文献

- [1] H. K. Onnes, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113 818 (1911).
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Zeitschrift fur Physik B **64**, 189 (1986).
- [3] Y. Maeno, H. Hashimoto, Y. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature **372**,

532 (1994).

- [4] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- [5] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [6] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, 12685 (1997).
- [7] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2069 (2004).
- [8] D. C. Johnston and S. D. Frysinger, *Phys. Rev. B* **30**, 980 (1984).
- [9] C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Springer (1990).
- [10] K. Ishida, Y. Kitaoka, N. Ogata, T. Kamino, K. Asayama, J. R. Cooper, and N. Athanassopoulou, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2803 (1993), K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5387 (2000).
- [11] K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3041 (2003).
- [12] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 867 (2005).
- [13] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 064406 (2003).
- [14] T. Moriya, *J. Magn. Magn. Mat.* **100**, 261 (1991)
- [15] Y. Ihara, to be published.
- [16] S. Kawasaki, T. Mito, G-q. Zheng, C. Thessieu, Y. Kawasaki, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muramatsu, T. C. Kobayashi, D. Aoki, S. Araki, Y. Haga, R. Settai, and Y. Onuki, *Phys. Rev. B* **65**, 020504 (2002).
- [17] D. J. Singh, *Physical Review B* **61**, 13397 (2000), M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1670 (2005).

## 遷移金属酸化物 $Ti_4O_7$ における金属絶縁体転移

### Metal-insulator Transitions in Transition Metal Oxide $Ti_4O_7$

渡辺雅之, 上野若菜

京都大学大学院 人間・環境学研究科

Masayuki Watanabe and Wakana Ueno

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

#### 1. はじめに

物質の電子状態や構造は、物質の構成要素である原子や電子間の相互作用の競合の下に成り立っている。その均衡が温度や外部からの摂動によって崩されるとき、物質は新しい状態へと移行することがある。金属絶縁体転移はその一例である。金属絶縁体転移には、電子間の相互作用が引き金となるもの、電子格子相互作用が介在するもの等様々なタイプがあるが、それらの相転移の機構を探り、電子状態の変化を調べることは、物質の成り立ちと各種相互作用の関係を明らかにする上で興味深い。本研究で取り上げる $Ti_4O_7$ も金属絶縁体転移を引き起こす物質の一つである。

$Ti_4O_7$ は、化学式  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n \geq 4$ ) で表される一連のチタン酸化物の一つである。これらの化合物群はその発見者に因んでMagnéli相と呼ばれており、低温において電気抵抗値や磁化率が不連続な変化を示すことが知られている。こうした物性には、化学式から推測できるようにチタンの価数が非整数値を取ることが重要な役割を果たしている。図1は、 $Ti_4O_7$ の電気抵抗値と磁化率の温度依存性を表した

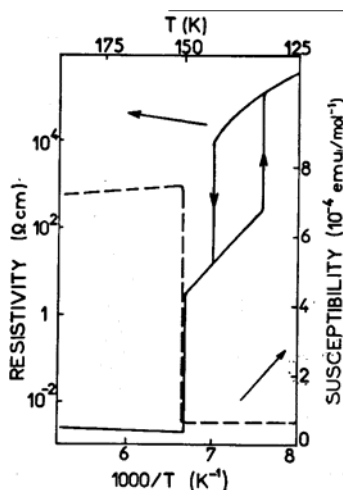


図1  $Ti_4O_7$ の電気抵抗値と磁化率の温度依存性 [1].

ものである[1]. 室温から温度を下げていくと抵抗値は緩やかに減少し、約150Kで突然数桁増加する。さらに冷却すると抵抗値は増大し、約130 Kで再度不連続な変化を示す。この温度変化の様子から150 Kと130 Kの転移はそれぞれ金属相から半導体相への転移、半導体相から別の半導体相への転移であるとされている。いずれも一次の相転移である。また、磁化率は金属-半導体転移においてのみ跳びを示し

ている。Lakkisらは、X線構造解析やESR測定などの結果をもとに、二つの相転移の機構を明らかにした[2]。それについて述べる前に、まずMagnéli相の結晶構造について簡単に説明しておきたい。Magnéli相の構造はルチル型二酸化チタンの結晶構造（図2）を基本としている。ルチルは、図に示すようにチタン原子を6個の酸素原子が囲んだ八面体がネットワークを組むことによって構成されている。一方、Magnéli相ではこのネットワークが $n$ 個ごとに剪断面によって仕切られている。例えば図3は $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の結晶構造を、八面体の中心に位置しているチタンイオンの配列のみを取り出して示したものであるが、図3(a)に示したように八面体の配列は4つごとに剪断面によって区切られている。Lakkisらに

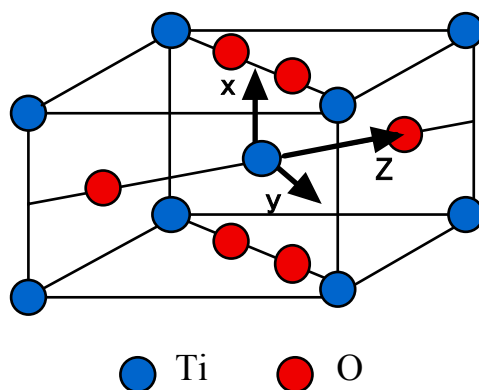


図2 ルチル型二酸化チタンの結晶構造。

よると、150 K以上の金属相（以下、高温相と呼ぶ）では、図3(a)に示すようにすべてのチタンイオンが価数+3.5を取る。チタン原子は4個の価電子を持つので高温相ではチタンイオン一個あたり0.5個の3d電子を持つことになる。これが自由電子として電気伝導に寄与している。一方130 K以下の半導体相（低温相）では図3(c)に示すようにチタンイオンの半数が3価に、残り半数が4価になる。3価のチタンイオンは格子変位を起こして2個で対を作る。これはチタンイオンが通常の二原子分子のように共有結合した状態であるが、ポーラロン（電子が格子変位を伴って局在した状態）が二個結合したバイポーラロンと見なすことができる。バイポーラロンは、電子格子相互作用が電子間のクーロン斥力に打ち勝つときに出現する状態である。低温相ではこのバイポーラロンが秩序を持って整列している。図1を見ると低温相の磁化率は金属相に比べて値が低い。このことからバイポーラロンの電子は互いにスピンの向きが一重項状態にあると考えられる。130 K以上150 K以下の半導体相（中間相）については他の相ほど詳しいことは分かっていない。磁化率の値が半導体-半導体転移において変化しないことから中間相においてもバイポーラロンが存在すると予想されるが、一方でX線回折では低温相のように電荷が局在している証拠が得られていない。これらの実験結果からLakkisらは、中間相では図3(b)のようにバイポーラロンが長距離秩序を失った分布をしているというモデルを提案した。このモデルによれば半導体-半導体転移はバイポーラロンの秩序-無秩序転移と見なすことができる。さらに彼らは、この無秩序状態は静的なものではなく、時間とともに変化しているとした。従って低温相をバイポーラロンの固体、中間相をバイポーラロンの液体状態に例えることもある。この相転移においてはバイポーラロン間の相互作用が重要である。

このように $\text{Ti}_4\text{O}_7$ は、機構の全く異なる二つの相転移が相次いで起こる興味深い系である。しかし、相転移の性質についてはこれまで広範な研究が行われているにもかかわらず、相転移に伴うこの物質の電子状態の変化に関する研究はあまり進んでいない。光学スペクトルは物質の電子状態を調べる有力な手法の一つであるが、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ に関しては室温（高温相）における反射スペクトルの報告[3]がある

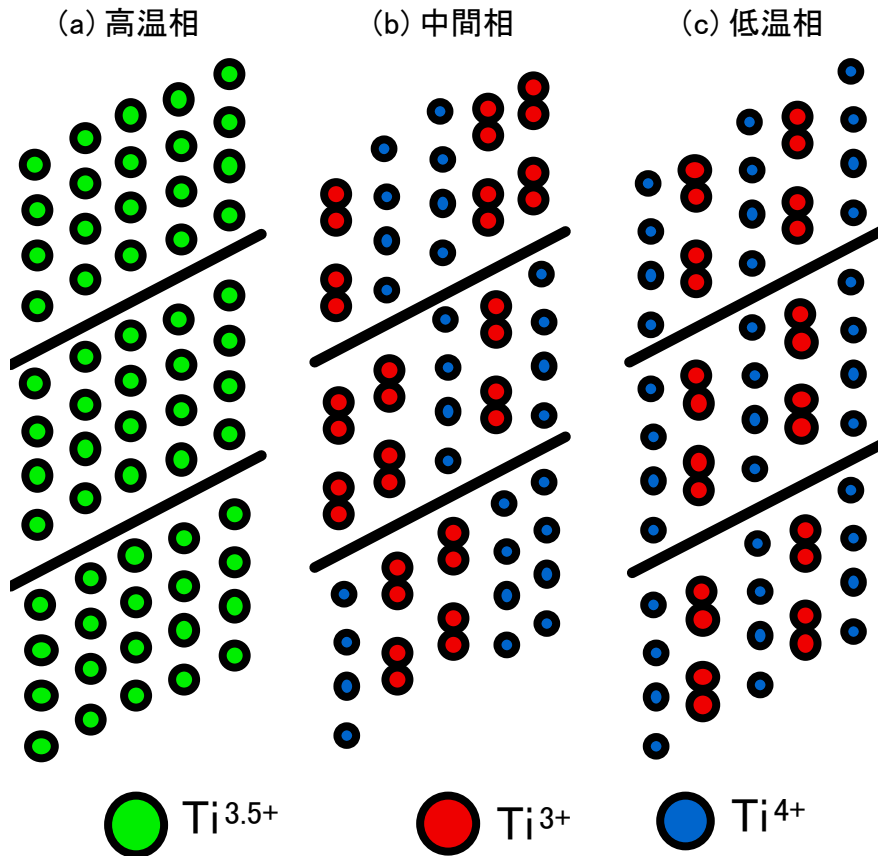


図3  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の各相における結晶構造の模式図. 斜線は剪断面を表す.

のみで、相転移による変化については明らかになっていない. そこで、我々は $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の反射スペクトルを赤外から紫外域にわたる広範囲で測定し、その温度依存性を詳細に調べた.

## 2. $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の光学反射スペクトル

図4の実線は各相で測定した反射スペクトルである. 160 Kのスペクトルは高温相のスペクトルであるが、反射率は1 eV以下の領域で高く、1.9 eVで極小となる. また、約4.5 eVにピークがある. これらの特徴は、Degiorgiらが室温で測定したスペクトルとよく一致している[3]. 赤外領域で反射率が高いのはDrude型の反射によるものであり、高温相が金属的であることを反映している. また、1.9 eVの極小はプラズマ端に対応していると考えられる. 4.5 eVのピークは紫外領域に何らかの電子遷移が存在することを示している. 中間相 (140 K) になると反射強度が赤外領域で大きく減少し、極小の領域では増大している. これは試料が金属から半導体に転移したことを表している. 2 eV以上の領域ではスペクトルに相転移による変化はそれほど見られない. さらに温度を下げても低温相 (120 K) に移ると、赤外領域の強度はさらに減少し、極小の場所では増大する. その結果、スペクトルは全般にかなりフラットな形状になる.

上記の結果から反射スペクトルが各相において異なることは確認できたが、その温度変化がどのように起こるかは図4からは分からない. そこで反射強度の温度依存性を詳細に測定した結果を図5に示す. 上・下図はそれぞれ1.9 eV・0.8 eVで観測した結果である. 1.9 eVは高温相において反射が極小となる位置であるが、高温相から温度を下げていくと約150 Kで突然強度が増加する. さらに温度を下げると約128Kで再度増加する. 昇温時には低温側の相転移で約6 K, 高温側の相転移で約1 Kのヒステ

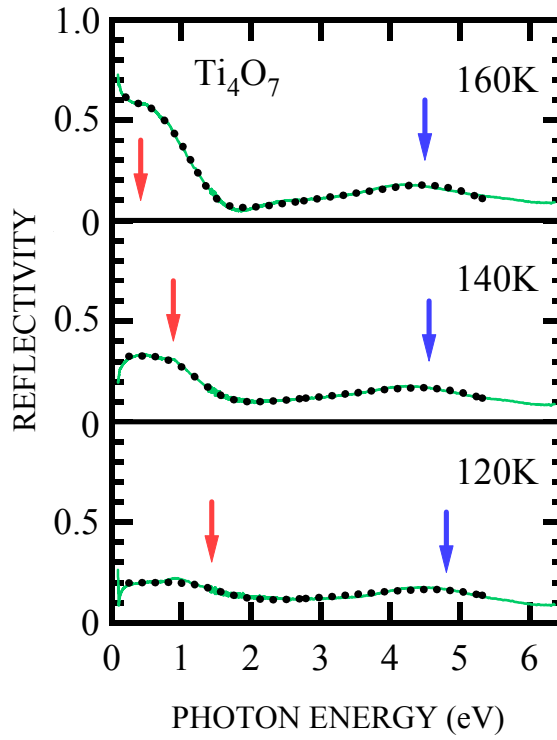


図4 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の各相の光学反射スペクトル.

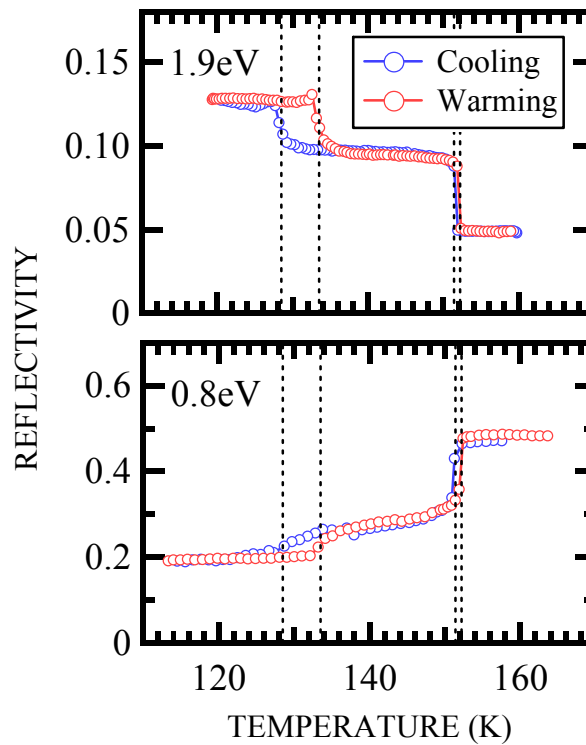


図5 反射強度の温度依存性.

リシスが見られる。反射強度に変化の生じる温度（点線で示す）は熱測定から得られたこの試料の相転移温度によく対応している。下図は高温相におけるDrude型反射の領域であるが、この場合も移転点

において強度が変化している。このことから反射スペクトルの変化は移転点で突然起こることが確認できた。

### 3. 光学反射スペクトルの解析

反射スペクトルの構造はその物質の電子構造に関する情報を含んでいる。そこで相転移による電子構造の変化について調べるために反射スペクトルの解析を行った[4]。中間相と低温相のスペクトルを見ると、1.5 eV以下の赤外域にも反射強度の極大があることから、紫外に加えてこの領域にも電子遷移が存在することが分かる。そこでモデルとしては古典的誘電関数

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^2 \frac{s_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\Gamma_i \omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma \omega}$$

を用いた。ここで第一項は背景誘電率、第二項は赤外領域と紫外領域の遷移 ( $s_i$ : 遷移の強さ,  $\omega_i$ : 遷移振動数,  $\Gamma_i$ : 減衰定数) を表している。第三項はDrude型の自由電子による寄与 ( $\omega_p$ : プラズマ振動数,  $\Gamma$ : 減衰定数) を表し、高温相のときのみ取り入れる。Degiorgiらも室温の反射スペクトルを解析した際に同じモデルを用いている[3]。上式を用いて反射スペクトルを計算し実験結果と合うように諸パラメータの値を定めた。計算結果を図4に点線で示す。ただし背景誘電率は相転移の影響をあまり受けないと考えられるので、解析においてはすべての相において2.5に固定した。また、5.5 eVより高エネルギー領域は、よりエネルギーの高い電子遷移の影響が無視できないので解析には含めていない。極めて簡単なモデルであるが、実験結果をよく再現している。解析で得られたパラメータのうち最も興味のある赤外と紫外領域の電子遷移エネルギーの位置を図4に下向き矢印で示す。高温相における値は赤外遷移が0.42 eV、紫外遷移が4.50 eVである。これはDegiorgiらの得た値 (0.357 eV, 4.57 eV) とほぼ一致している。高温相のスペクトルにおいて赤外領域の遷移の存在は必ずしも自明ではないが、Degiorgiらも指摘しているように、1.9 eV以下のスペクトル形状を再現するためにはこの遷移を取り入れることが必要である。また高温相におけるプラズマエネルギー  $\hbar \omega_p$  として2.53 eVという値が得られるが、この値と、結晶構造から評価した伝導電子密度  $n = 1.72 \times 10^{22}$  個/cm<sup>3</sup> から、式

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}}$$

を用いて伝導電子の有効質量  $m^*$  を見積もると、自由電子の静止質量の約3.7倍となる。d電子は一般にバンド幅が狭く有効質量が大きくなるため、この値は妥当なものといえる。

次に相転移に伴う電子遷移エネルギーの変化に着目すると、赤外領域の遷移エネルギーは高温相から低温相へと移るにしたがって次第に高エネルギーにシフトしていることが分かる。一方、紫外領域の遷移エネルギーは赤外の場合に比べてあまり変化を示さない。

### 4. Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の相転移と電子構造

Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の電子構造については、光電子分光及びX線吸収の実験[5]と電子構造の理論計算[6]をもとにすると、図5に示すようになっていいると考えられる。この図はTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の電子構造を分子軌道の概念に基づいて描いたものである。図2に示したようにTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>のチタンは6個の酸素に取り囲まれている、その結果チタンの5重縮退した3d軌道は酸素の作る立方対称の結晶場のために、2重縮退したe<sub>g</sub>軌道と3

重縮退した $t_{2g}$ 軌道に分裂する ( $Ti_4O_7$ の場合, 八面体は完全な正八面体ではないので結晶場の対称性はより低くなり, 厳密には3d軌道はさらに分裂しているが, 簡単のためにこの記法を用いる).  $e_g$ 軌道の波動関数は酸素の方向を向いているため, 酸素の2p軌道と $\sigma$ 結合し, 結合軌道 $\sigma$ と反結合軌道 $\sigma^*$ に分裂する. また $t_{2g}$ 軌道の3つの波動関数のうち $d_{xz}$ と $d_{yz}$  (基底の座標軸の取り方は図2参照) は酸素の2p軌道と $\pi$ 結合し, 結合軌道 $\pi$ と反結合軌道 $\pi^*$ に分裂する. 残る軌道 $d_{x^2-y^2}$ は隣接する八面体の中心に位置するチタンイオンの方向を向いており, チタンイオン同士で $\sigma$ 結合する. この混成軌道を図6ではdと $d^*$ として表している.  $\sigma$ と $\pi$ 軌道は主に酸素の2p状態からなっており, d,  $d^*$ , 及び $\pi^*$ 軌道は主にチタンの $e_g$ 軌道,  $\sigma^*$ 軌道は主に $t_{2g}$ 軌道からなっている[6]. 光電子分光及びX線吸収の実験によれば,  $2p-t_{2g}$ バンド間のエネルギー差は約4 eVであり,  $t_{2g}-e_g$ バンド間の結晶場分裂は約2.4 eVである[4]. これらの値は相転移によって大きく変化しない. 高温相においてはチタンイオン間の $\sigma$ 結合は弱く, dと $d^*$ 及び $\pi^*$ 軌道によるバンドは重なっている. これらのバンドは部分的に占有されており, その3d電子が電気伝導に寄与する. 一方, 中間相や低温相では, 図3に示したようにチタンイオンが互いに接近して $\sigma$ 結合することによりバイポーラロンが形成される. このためdと $d^*$ 軌道が分裂する. その結果, 電子の詰まったd軌道と他の軌道の間エネルギーギャップが生じ, 半導体となる. このギャップの値は確定していないが, 光吸収の実験により中間相で0.2 eV以下, 低温相で0.25 eV付近にあると報告されている[7].

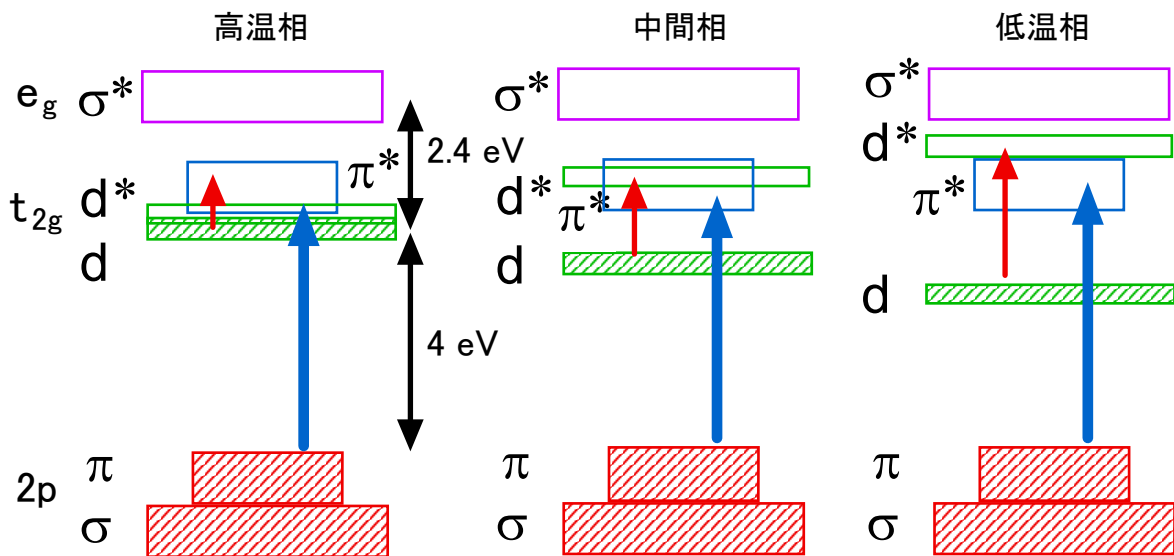


図6  $Ti_4O_7$ の各相における電子構造の模式図. 相転移によるエネルギー準位の変化は誇張して描いてある. 斜線の部分は電子に占有された準位である.

以上の描像をもとに反射スペクトルの解析から得た赤外領域と紫外領域の2つの電子遷移の起源について議論する. まず高温相について考察する. Degiorgiらは, 高温相における約0.4 eVの赤外遷移と約4.5 eVの紫外遷移をそれぞれ $t_{2g}$ バンド内,  $t_{2g}-e_g$ バンド間の遷移であるとしている[3]. しかし, 各バンド間のエネルギー差を考えると, 約4.5 eVの遷移は,  $2p-t_{2g}$ バンド間の遷移であると考えの方が妥当である. 従って, 赤外遷移と紫外遷移はそれぞれ図中の細い矢印と太い矢印で示した電子遷移に対応していると考えられる. 次に中間相であるが, 図4に示すように赤外遷移エネルギーは高温相に比べて増大している. これは, バイポーラロンの形成でdバンドと他のバンドの間にギャップが生じたことによると考えられる. 中間相の赤外遷移エネルギーは約0.9 eVでギャップ値よりはかなり大

きいことから、この遷移はd- d\*バンド間の遷移によると考えている。低温相では赤外遷移のエネルギーはさらに増大している。低温相ではバイポーラロンのチタンイオン間の距離が中間相より縮む[8]ことから、d- d\*バンド間の距離はさらに広がるはずで、遷移のエネルギーの変化はその反映と考えられる。また、紫外遷移のエネルギーが赤外遷移に比べて相転移による変化が小さい。これは遷移の始状態と終状態が、赤外遷移とは異なり相転移の影響をそれほど受けない $\pi$ と $\pi^*$ バンドであるためと考えられる。

## 5. おわりに

本稿ではTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の電子構造と相転移の関係について、光学反射スペクトルの測定結果をもとに議論してきた。その結果、電子構造は三つの相で明らかに異なることを確認した。これは、X線吸収スペクトルでは中間相と低温相の間に違いが見られなかったという報告[5]と対照的である。バイポーラロンの秩序-無秩序転移は電子状態に大きな影響を与えていると言える。三つの相の中で最も興味深いのはやはりバイポーラロンの液体状態に例えられる中間相である。Lakkisらは中間相においてバイポーラロンはそのままの形で(つまりポーラロンに分離することなく)結晶中を移動していると考えており、一つのサイトにとどまっている時間は100ps以下であると見積もっている[2]。しかし現在でもバイポーラロンの運動についてそれ以上のことは分かっていない。今回調べたような光学スペクトルも電子準位に関する情報は与えてくれるが、バイポーラロンのダイナミクスに関してはあまり有用な情報を与えてくれない。最近、我々はラマン散乱スペクトルの測定から、中間相のバイポーラロンが一つのサイトにとどまっている時間が数ps程度であるという結果を得ている[9]。また、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>のバイポーラロンは圧力印加などの摂動に対してきわめて敏感に振舞うことが報告されている[10,11]。今後は、中間相のバイポーラロンのダイナミクスを明らかにするとともに、外部から摂動を加えることによってバイポーラロンの運動を制御する可能性についても調べてみたいと思っている。

## 謝辞

本研究のうち、遠赤外域の反射測定では和歌山大学システム工学部の伊東千尋助教授にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] C. Schlenker and M. Marezio : *Phil. Mag. B* **42**, 453 (1980).
- [2] S. Lakkis, C. Schlenker, B. K. Chakraverty, R. Buder, M. Marezio : *Phys. Rev. B* **14**, 1429 (1976).
- [3] L. Degiorgi, P. Wachter, C. Schlenker : *Physica B* **161**, 341 (1989).
- [4] M. Watanabe, W. Ueno, T. Hayashi : *J. Lumin.* **122-123**, 393 (2007).
- [5] M. Abbate, P. Potze, G. A. Sawatzky, C. Schlenker, H. J. Lin, L. H. Tjeng, C. T. Chen, D. Teehan, T. S. Turner : *Phys. Rev. B* **51**, 10150 (1995).
- [6] V. Eyert, U. Schwingenschlögl, U. Eckern : *Chem. Phys. Lett.* **390**, 151 (2004).
- [7] D. Kaplan, C. Schlenker, J. J. Since : *Phil. Mag.* **36**, 1275 (1977).
- [8] M. Marezio, D. B. McWhan, P. D. Dernier, J. P. Remeika : *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1390 (1972).
- [9] M. Watanabe, W. Ueno : *Phys. Status Solidi (c)* **3**, 3456 (2006).
- [10] H. Ueda, K. Kitazawa, H. Takagi, T. Matsumoto : *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1506 (2002).

[11] C. Acha, M. Monteverde, M. Núñez-Reguerio, A. Kuhn, M. A. Alario Franco : Eur. Phys. J. B **34**, 421 (2003).

量子液体固体に関する国際シンポジウム QFS2006 の報告  
Report on International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2006)

松原 明  
低温物質科学研究センター  
A.Matsubara

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

2006年8月1日から8月6日までの6日間、低温物質科学研究センターの共催のもと、京都大学において「量子液体固体に関する国際シンポジウム (QFS2006)」が開催された。ここにそのシンポジウムに関する報告を行う。

量子液体・固体に関する国際シンポジウム (QFS) は低温物理学分野において中核となる国際研究集会である。QFS は 1975 年にアメリカ合衆国フロリダ州サニベルで開催されて以来、3年ごとに開催される低温物理学国際会議 (LT) の開催される年をのぞいて毎年開催されている。近年では 2004 年にトレント (イタリア)、2003 年にはアルバカーキ (アメリカ合衆国ニューメキシコ州)、2001 年にコンスタンツ (ドイツ) で開催された。これまで QFS は日本を含むアジアで開催されたことがなく、アメリカとヨーロッパでの交互の開催であった。今回アジアで初めての QFS が京都大学で開催された。

会議の組織委員会は前低温物質科学研究センター長である水崎隆雄・京都大学名誉教授を組織委員長とし、以下のメンバーで構成された。

組織委員長： 水崎隆雄・京都大学名誉教授

副委員長： 松原明・京都大学低温物質科学研究センター助教授



図 1 QFS2006 の参加者

- Home
  - Login / Create Account
  - General Information
  - Deadlines - Important Dates -
  - Committees
  - Speakers
  - Program**
  - Participants List
  - Accommodations
  - Social Program
  - Sponsors
  - Site Location - Access and Town -
  - Contact
  - Links
- last update:  
Nov. 17th, 2006

## Program

[QFS2006 program](#) : pdf file (80 kB) revised on July 18

### QFS2006 Time Table

Time Date	7/31 (Mon)	8/1 (Tue)	8/2 (Wed)	8/3 (Thu)	8/4 (Fri)	8/5 (Sat)	8/6 (Sun)
9:00-10:30		Vortices and Turbulence	Cold Atom I	Quantum Crystals I	Low Dimensions and Restricted Geometries	Superfluid 4He I	Superfluid 3He II
10:30-11:00		Break	Break	Break	Break	Break	Break
11:00-12:30		Vortices and Turbulence II	Cold Atom II	Quantum Crystals II	Superfluid 3He I	Superfluid 4He II	Quantum Phase Transitions in Nanoporous Media
12:30-13:30		Lunch	Lunch	Lunch	Lunch (1 hour)	Lunch	
13:30-14:00					Excursion		
14:00-15:30		Informal Meeting 1	Informal Meeting 2	Informal Meeting 3		Informal Meeting 4	
15:30-16:00		Break	Break	Break		Break	
16:00-17:30	Registration Welcome Party	Poster Preview 1	Banquet 16:00 Board bus 16:30 Garden 17:00 Welcome Drinks 17:30 Dinner	Poster Preview 2		Poster Preview 3	
17:30-18:30	Kyoto University's Centennial Memorial Hall (Clock Tower)	Poster Session 1		Poster Session 2		Poster Session 3	
18:30-19:30			(Heian Shrine)				

**Oral Sessions:** see PDF file for detail  
**Lunch:** 12:30 - 14:00 (1 h 30 min.), Lunch boxes will be provided  
**Informal Meeting (4):** 14:00 - 15:30 (1 h 30 min.), 8/1, 8/2, 8/3, 8/5 (4 days)

Copyright 2005 © All rights reserved. QFS2006

図2 QFS2006 のプログラム (QFS2006 web site より転載)  
(URL <http://qfs.scphys.kyoto-u.ac.jp/qfs2006/>)

プログラム委員：奥田雄一・東京工業大学大学院理工学研究科教授  
 永井克彦・広島大学総合科学部教授  
 福山寛・東京大学大学院理学系研究科教授

会議録編集委員：石川修六・大阪市立大学大学院理学研究科助教授

実行委員：澤田安樹・京都大学低温物質科学研究センター教授

福田耕治・京都大学医学部教授

佐々木豊・京都大学低温物質科学研究センター助教授

坪田誠・大阪市立大学大学院理学研究科教授

新井敏一・京都大学低温物質科学研究センター助手

上野智弘・京都大学医学部助手

福田昭・京都大学低温物質科学研究センター講師 (研究機関研究員)

開催場所として京都大学・百周年時計台記念館の百周年記念ホールをメイン会場とし、同記念館2階にある国際交流ホールおよび会議室をポスターセッション会場および informal meeting 会場として用いた。

QFS2006へはこの分野の第一線の研究者や国内外の多くの学生が参加し、国内の研究者 132 名を筆頭にアメリカ合衆国 40 名、イギリス 22 名、ロシア 12 名、フランス 11 名、ウクライナ 9 名、フィンランド 5 名、イタリア 5 名、ドイツ 4 名、スペイン 3 名、カナダ 2 名、クロアチア 2 名、イスラエル 2 名、韓国 2 名、オーストリア 1 名、ベルギー 1 名、チェコ 1 名、スイス 1 名の計 18 カ国、合計 255 名であった。

水崎隆雄・QFS2006 組織委員長の開会の辞に引き続き、京都大学尾池総長、国際純粋応用物理連合 (IUPAP) の日本代表・河野公俊理化学研究所主任研究員などの方々より祝辞をいただいた。



図 3 尾池京都大学総長による挨拶

発表の主な内容は、液体や超流動状態のヘリウム 3 とヘリウム 4、量子性の強い固体や固体中における超流動現象 (supersolid)、量子渦や量子乱流などの量子流体力学、アルカリ原子等の冷却原子気体、量子ホール効果などに関する最新の研究成果や、それらの実験を行うための技術など量子液体固体物理学分野の多岐に渡った。

それぞれの分野の発表は、超流動ヘリウム 3 に関しては、表面の素励起のモードの研究や超流動体中の横波の研究、エアロジェル中の超流動相の同定や texture の研究などの発表が行われた。低次元量子液体固体に関して、2 次元膜の量子相転移や 1 次元ナノポーラス中の液体の研究、グラファイト上の 2 次元ヘリウム 3 固体などの発表が行われた。量子渦・量子乱流に関しては、乱流の可視化、渦状態のシミュレーション、超低温に於ける量子渦の観測、量子乱流の減衰機構の研究などの発表が行われた。冷却原子気体に関しては、光学格子を用いた相互作用や次元性の制御、フェルミ粒子系の超流動からボース粒子系の超流動へのクロスオーバー、弱く結合した系の干渉、スピンを持った冷却原子気体系の研究などの発表が行われた。supersolid に関しては当初観測された振れ振子法以外の方法による検証実験や、回転冷凍機による実験、粒界やアニールの影響の研究、臨界速度に関する研究、不純物として含まれるヘリウム 3 の影響などに関して活発な議論や発表が行われた。また、高精度のジャイロスコープや超低温における量子固体ヘリウム 3 の可視化などの話題に関する発表も行われた。

これらの発表は 31 件の口頭による招待講演と 245 件のポスター発表として行われた。プログラム概略を図 2 に載せておく。特に今回の会議においては、口頭



図 4 ポスタープレビューの様子

による講演は専門外の研究者にも分かりやすいように 1 件当たり 30 分程度と長めの発表に限定し、他は全てポスター発表とした。口頭発表は件数が少ないため、できるだけシニア研究者にお願いすることにした。ポスター発表は単にポスターを掲示するだけでなく、効率よく議論を行えるように、ポスターセッション前に 1 件につき 1 分の内容紹介を行ってもらい（ポスタープレビュー）、ポスターの内容を全員に宣伝する時間を用意した。また、近年盛



図 5 ポスターセッションの様子

んに研究が行われている supersolid, エアロジェル中の超流動ヘリウム 3, ナノ細孔中やグラファイト上の量子液体, 量子乱流, 微小重力下の物理, のテーマに関しては, 発表・質疑応答という通常の発表形式にこだわらず, 発表途中でも議論してもよいという自由な形式のセッション (informal meeting) を設けて議論を行った。今回テーマにした研究はまだ始まったばかりや, あるいはまだまだ不明な点が多いテーマであり, 発表時間を短くして議論することを中心としたセッションにし, 多くの研究者が参加し通常の口頭発表よりも活発な議論が行われた。この試みは参加者に大変好評であり, 多くの有意義な発表や活発な議論が行われた。

これらの研究発表の大半は Journal of Low Temperature Physics (JLTP)の特集号として出版される予定である。JLTP は量子液体固体分野の基幹雑誌であり, 厳格な査読を旨としているため, 会議に参加した研究者を中心に多くの方に各論文の審査をお願いし, 現在査読の段階にある。出版は 2007 年はじめになる予定である。

これらの研究に関するプログラム以外に, 会議前日の 7/31 に welcome party と称して, 軽食と飲み物を用意し, 参加登録や参加者同士の憩いの場を提供した。また, 8/2 の夕方に平安神宮に隣接する平安会館にて Conference Dinner を開催し, 琴の生演奏をしていただき, 外国の研究者に日本の文化の一端に触れていただいた。

その他にも 8/4 の午後に Excursion を行い, 京都市内や奈良の大仏殿, あるいは神護寺から清滝, 嵯峨野の散策などのコースを設定して, しばしのくつろぎの時間を提供した。

この国際シンポジウムの開催は, 京都大学だけでなくわが国のこの分野の研究者, 特に若手の研究者に対して, 世界の多くの著名な科学者と直接交流する機会を与えるとともに, 最新の研究成果を発表するまたとない機



図 6 Conference Dinner の様子

会を与え, わが国の低温物理学に関する研究を一層発展させる契機となったと思われる。

今回の開催にあたっては以下の団体の方々から多くの支援をいただいた。この紙面を借りて感謝いたします。

京都大学低温物質科学研究センター

京都大学 21 世紀 COE 「物理学の多様性と普遍性の探求拠点」(代表 小山勝二)

財団法人 京都大学教育研究振興財団

文部科学省科学研究科学研究費補助金・特定領域研究

「スーパークリーン物質で実現する新しい量子凝縮相の物理」(代表 福山寛)

理化学研究所

日本物理学会

ICAM (Institute for Complex Adaptive Matter, USA)

I2CAM (International Institute for Complex Adaptive Matter, USA)

National Science Foundation (USA)

International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP)

## 低温物質科学研究センターセミナー報告

日時：2006年10月30日（月）14：00～

場所：理学部6号館303号室（理学部6号館南棟）

講師：Dominique de Caro 博士

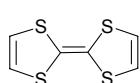
所属：Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,  
Assistant Professor in Paul Sabatier University Toulouse, France

題目：Thin Films and Nano-wires of Molecular Materials:

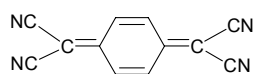
### Preparation and Characterization

要旨： Chemical vapour deposition (CVD), adsorption in solution (ADS) and electrodeposition (ED) were applied to grow thin films and/or nano-wires of molecule-based conductors and/or magnets[1]. Various types of substrates were considered: KBr substrates are useful to further run infrared studies of the deposits, specific substrates as stainless steel conversion coatings, silicon conversion coatings and nano-rough silicon surfaces were also used, as they offer high adsorption properties which favour the growth of nano-wires or increase the adherence of the films. In this presentation, we only focus on the use of silicon substrates whose interest in the electronic field is obvious[2].

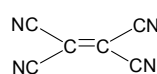
We illustrate the use of CVD to grow thin films of the conducting charge-transfer complexes [TTF][TCNQ][3] and [TTF(OH)-TEMPO][TCNQ] [4], and of the magnetic phases  $M(\text{TCNE})_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}$ ) [5,6]. We also present the use of ADS and ED to prepare thin films and nano-objects of dithiolene-based molecular conductors. We focus on the growth of charge-transfer metal-complexes  $D_x[M(\text{dithiolene})_2]_y$  where  $D$  is an organic donor (*eg.* TTF or TMTSF),  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Au}$ , and the dithiolene ligand =  $\text{dmit}^{2-}$  or  $\text{dcbdt}^{2-}$ [7-9]. The resulting deposits are characterized by scanning electron microscopy, infrared and Raman spectroscopies, X-ray photoelectron spectroscopy, and transport measurements.



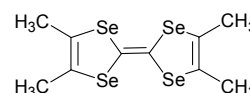
TTF



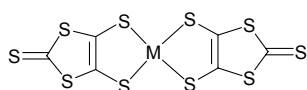
TCNQ



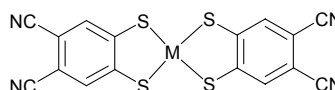
TCNE



TMTSF



$M(\text{dmit})_2$



$M(\text{dcbdt})_2$

(The references are listed in the web; <http://www.oss.c.kuchem.kyoto-u.ac.jp/lm/index.html>)

世話人 矢持 秀起(内 4036) Contact : Hideki Yamochi (ext. 4036)

References:

- [1] Valade, L.; de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Malfant, I.; Faulmann, C.; Garreau-de Bonneval, B.; Legros, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1986 (2005).
- [2] de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Casellas, H.; Elgaddari, M.; Savy, J.-P.; Lamère, J.-F.; Bachelier, A.; Faulmann C.; Malfant, I.; Etienne, M.; Valade, L. *C. R. Chimie* **8**, 1156 (2005).
- [3] de Caro, D.; Sakah, J.; Basso-Bert, M.; Faulmann, Ch.; Legros, J.-P.; Ondarçuhu, T.; Joachim, Ch.; Ariès, L.; Valade, L.; Cassoux, P. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC* **3**, 675 (2000).
- [4] Casellas, H.; de Caro, D.; Valade, L.; Fraxedas, J. *New J. Chem.* **26**, 915 (2002).
- [5] de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Sakah, J.; Casellas, H.; Legros, J.-P.; Valade, L.; Cassoux P. *Chem. Mater.* **12**, 587 (2000).
- [6] Casellas, H.; de Caro, D.; Valade, L.; Cassoux, P. *Chem. Vap. Dep.* **8**, 145 (2002).
- [7] Valade, L.; Casellas, H.; Roques, S.; Faulmann, Ch.; de Caro, D.; Zwick, A.; Ariès, L. *J. Solid State Chem.* **168**, 438 (2002).
- [8] de Caro, D.; Fraxedas, J.; Faulmann, C.; Malfant, I.; Milon, J.; Lamère, J.-F.; Collière, V.; Valade, L. *Adv. Mater.* **16**, 835 (2004).
- [9] de Caro, D.; Alves, H.; Almeida, M.; Caillieux, S.; Elgaddari, M.; Faulmann, C.; Malfant, I.; Senocq, F.; Fraxedas, J.; Zwick, A.; Valade, L. *J. Mater. Chem.* **14**, 2801 (2004).

日時：2006年10月30（月）14：00からの第1回セミナーに引き続き開催

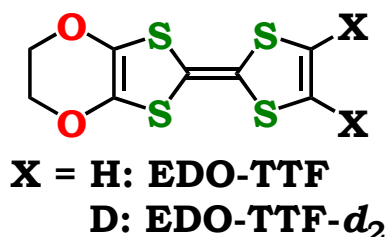
場所：理学部6号館303号室（理学部6号館南棟）

講師：中野義明 博士

所属：京都大学 LTM センター

題目：EDO-TTF の陽イオンラジカル塩における同位体効果

要旨：(EDO-TTF)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>)は、分子変形を伴った特異な金属-絶縁体転移を示す。一方、PF<sub>6</sub>塩では超高速・高効率の光誘起相転移が報告されており、この転移に対する強い電子-格子(振電)相互作用の影響が指摘されている。そこで我々は、分子振動と転移との関係を明らかにするため、ジチオール環上の水素を重水素置換した EDO-TTF-d<sub>2</sub> を合成し、重水素化した陽イオンラジカル塩の検討を行ってきた。本セミナーでは、重水素化に伴う EDO-TTF 分子の赤外吸収スペクトルの変化を議論し、重水素化率 99%の塩が、元の塩よりも約 3 K 高い温度で転移を起こした事を報告する。



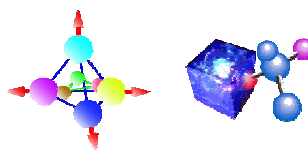
## 21世紀 COE 京都大学化学連携拠点・低温物質科学研究センター 共催講演会 報告書

集会名: 鈴木 順三 教授 講演会

場 所: 理学部6号館204講義室

日 程: 2006年11月20日 (14時)

主な参加者: 本学大学院生, 博士研究員, 及び, 教員総参加者概数: 20名



### 議論内容:

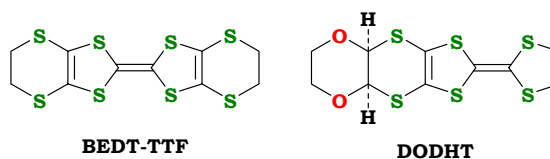
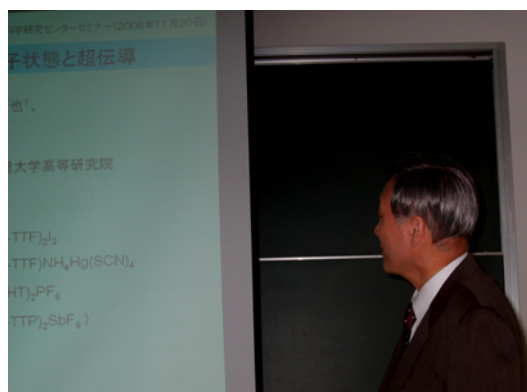
鈴木教授は, 名古屋大学大学院理学研究科において, 凝縮系の理論研究を行われている研究者である. 分子性固体の成分分子間の移動積分, オンサイトクーロン, 隣接サイト間クーロンエネルギー等をパラメーターとして, 有機超伝導体等の電子状態の理解と新規物質設計に向けた指針導出を行われている.

今回は, 報告者らとの研究打ち合わせのために御来訪いただき, これを機会に, 先生の最近の御研究について, 解説していただいた.

"有機導体における多様な電子状態と超伝導"と題された御講演では, 実在する有機超伝導体の電荷秩序相と超伝導相の関係について, そのバンド構造に基づく理論展開が紹介された. 高静水圧下零ギャップ半導体となる  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  の, a-軸歪み中圧状態についての理論的解釈が示された. 後者の状態では, 金属状態から超伝導相に転移することが実験的に知られているが, この金属相は電荷秩序状態を持つものであり, 秩序化した電荷に付随するスピンの揺らぎが超伝導を引き起こしているとの理論的解析を御紹介いただいた.

$\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ (SCN) $_4$ については, c-軸歪み下で高い臨界温度を持つ超伝導体となるが, この超伝導相も電荷揺らぎに起因するものである. 超伝導状態より低温側に"隠された"電荷秩序状態が理論的に予測されていることが紹介された. この隠されて状態を顕わに発現させる方法について, 質疑応答の形で議論がなされた. また, 加圧下, 冷却に伴い, 金属状態から超伝導状態に転移する直前に, わずかに半導体的挙動を示す温度領域を持つ  $\beta$ '-(DODHT) $_2$ PF $_6$ については, この半導体的挙動が電荷秩序を持つ金属相の出現に伴うものであるとの理論的説明がなされた.

参加者が実験系の研究者ばかりであることを御配慮下さり, 各物質について報告されている実験結果と理論的解釈を対応させて御解説いただいた.



報告書作成: 低温物質科学研究センター 矢持 秀起

# 桂キャンパスヘリウム液化・供給施設 Helium Liquefaction Facility at Katsura Campus

中村武恒，菅野未知央，鈴木実  
京都大学大学院工学研究科

Taketsune Nakamura, Michinaka Sugano, Minoru Suzuki,  
Graduate School of Engineering, Kyoto University

## 1. はじめに

桂キャンパスの寒剤供給は，工学研究科の電気系・化学系専攻が移転した平成15年度から開始された．当時は，A1棟西側に設置されている貯槽(CE13型，貯蔵量：11,043リットル)から液化窒素のみの供給を行っていた．さらに，本年3月には，低温物質科学研究センターの協力のもと，インテックセンターに新たにヘリウム液化・供給施設ならびにA1棟と同型の液化窒素貯槽が設置され，液化ヘリウムの供給についても本格的な供給が開始される予定である（平成18年9月より）．

図1には，極低温関連施設の位置を示す．ヘリウム液化・供給設備は，インテックセンター棟内の極低温施設に設置されている．Aクラスター（電気系・化学系専攻）とインテックセンターは，A1棟4階からプロムナードでつながれており，市道を横切ることなくアクセスできる．消費したヘリウムガスは，合計6箇所（A1～A4各1箇所，ローム記念館1箇所，Bクラスター1箇所）に設置されているヘリウムガス回収サブステーション内のガスバックに一旦集められ，その後回収配管によって極低温施設の回収バック（30 m<sup>3</sup>）に集められる．その際，ヘリウムガス純度をモニターし，所定の純度以上のガスのみ回収され，液化に再利用される．各回収サブステーション内の様子は，極低温施設内の運転制御管理室からWEBカメラを通して監視されており，遠隔で回収の制御を行える体制にある．

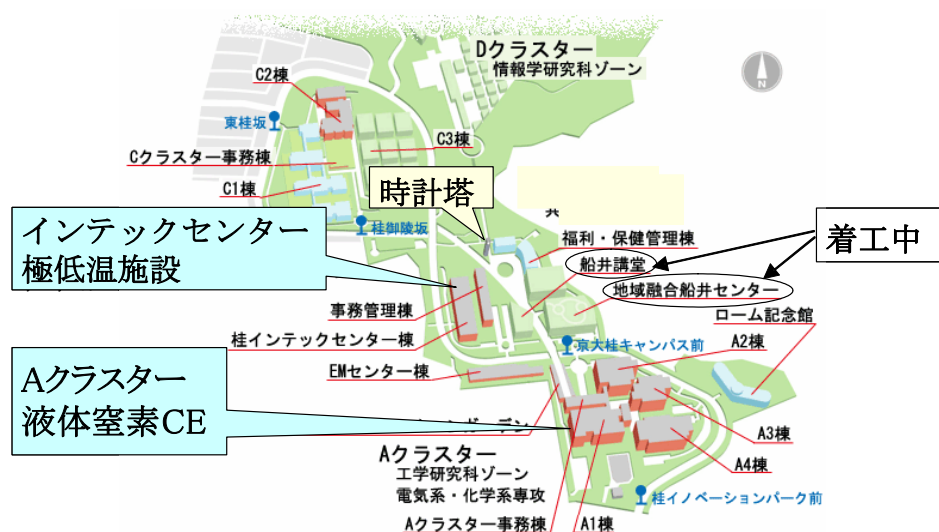


図1 桂キャンパスにおける極低温供給関連施設



図2 極低温施設内機械室のヘリウムガス回収バック (30 m<sup>3</sup>)。回収サブステーションから送られてきた純度90%以上のヘリウムガスがこのガスバックに蓄えられる。



図3 極低温施設内機械室のヘリウムガス回収圧縮機。同一仕様の圧縮機が2台設置されており、デフォルトで交互運転が行われる。



図4 極低温施設内機械室のヘリウムガス乾燥機の写真

## 2. 機械室

図2には、極低温施設内機械室に設置されているヘリウム回収ガスバック (30 m<sup>3</sup>) の外観写真を示す。回収サブステーションから送られてきたヘリウムガスは、純度計によって90 %以上の純度を確認後、このバックに一旦集められる。その後、回収圧縮機および乾燥機を経て、長尺カードルに充填・保存される。尚、もし回収ヘリウムガスの純度が悪い場合は、大気放出される仕組みとなっている。

図3, 4には、それぞれヘリウムガス回収圧縮機および乾燥機を示す。回収圧縮機は、同一仕様のものが2機設置されており、デフォルトでは回収毎に交互運転する設定となっている。また、ヘリウム回収が一台の圧縮機のみで追いつかない場合には、2台を同時に運転できる設定となっている。

機械室には、この他に液化用圧縮機や計装空気発生装置、バッファータンク、ヘリウムガスバルブユニットなどが設置されており、ヘリウムガスの回収から液化までの監視・制御を直接行える配置となっている。

## 3. ヘリウムガスカードルと液化窒素貯槽

圧縮・乾燥されたヘリウムガスは、液化に使用されるまで、サービスヤードに設置されている長尺カードルに保存される。カードル一本の充填容量は75.8 m<sup>3</sup> (内容積0.505 m<sup>3</sup>) であり、それぞれ12本、8本、4本の3種類のカードルの組に充填できる。各カードル組間のガスの移送は、機械室のバルブ操作によって容易に行え、効率的な液化運転が可能である。

図5には、インテックセンター西側からサービスヤード内を臨んだ様子を示す。右手の建物内が極低温施設である。右手奥に見えるのが長尺カードル (架台上に設置してある) であり、同手前には純ガスカードルが見える。



図5 インテックセンター西側から極低温施設内を臨んだ様子

基本的には、回収ヘリウムガスが充填されている長尺カードルのみの運転を行っているが、回収率の低下等によってガス量が不足した場合には純ガスカードルを併用した液化運転を行う。各カードルの圧力は、運転管理室のパソコンでモニタできる。なお、奥に見えるのは液化窒素貯槽(CE13型)であり、ヘリウム液化に使用するとともに、自動供給システムによる汲み出しも行える。

#### 4. ヘリウム液化・汲み出し室

図6には、ヘリウム液化・汲み出し室に設置されているヘリウム液化機ならびに液化ヘリウム貯槽の外観写真を示す。ヘリウム液化機はLINDE社製のL140型機であり、液化率は、補助寒剤として液化窒素を使用した場合に100リットル/時を超えている。

液化したヘリウムは、3重管式デリバリーチューブによって液化ヘリウム貯槽（貯蔵量：2,000リットル）に移送され、さらに2系統のトランスファー管からベッセルに供給される。汲み出しは、基本的にバーコードリーダーにより行われ、職員証、学生証あるいは図書館利用者証による認証後、パソコン画面に従って操作することにより、自動供給される。図7には、ヘリウム液化・汲み出し室から機械室を臨んだ様子を示す。左手には、気化ヘリウム回収用配管が見える。さらに、左手壁を隔てて運転管理室があり、ヘリウム液化システムの運転・制御や回収サブステーションの集中管理を行える体制にある。

液化ヘリウムの利用者数は、化学系専攻や電子工学専攻を中心とし、工学研究科他専攻の桂キャンパスへの移転が進む中、供給開始によって需要が増えるものと予測される。今後とも、桂キャンパスの寒剤供給体制を充実するように努め、低温科学・工学の発展を支えていきたい。



図6 ヘリウム液化機（奥）と液化ヘリウム貯槽（手前）



図7 ヘリウム液化・汲み出し室から機械室を臨んだ様子

## ダークマター研究棟

### New Building for Dark Matter Search

澤田安樹

京都大学低温物質科学研究センター

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

一昨年の春、水崎前センター長から、ダークマターの実験に熱心に誘われた。ダークマターとは、銀河の運動などから質量を持つ未知の物質が宇宙には23%あると推察される、その未知の物質のことである。因みに宇宙は23%のダークマター以外に73%程度のダークエネルギーから成り、既知のバリオンと原子で全体の4%に過ぎない。京大着任直前の頃、「この実験はダークマターの発見の他、光子量子コンピュータ、金属の表面超伝導の発見で3つのノーベル賞をもらえる可能性がある。」などと言う言葉に騙されたわけではないが、センター長の強引さに免疫のなかった私は、ホイホイと誘いに乗ってしまった。以後は、そんな計画に乗ってなどと忠告される方もおられたが、乗りかかった舟で、関係者の皆さんと頑張った結果、映画のセットのようなプレハブながら、目出度く今年の3月31日、尾池総長とともに落成を祝うことができた。完成してみると、ここで世紀の大発見、いや世紀を超えた大発見、ダークマター・アクシオンを発見したいと言う気持ちになってくる。

化学研究所の松木征史元教授は、特別推進研究などの大型予算を獲得して、ダークマターの有力候補と考えられるアクシオンの検出装置を建設した。アクシオンとは、素粒子の強い相互作用において、電荷やパリティに対する対称性が成り立っていることを説明するために理論的に考えられた粒子である。したがってビックバ

ン後の粒子の変遷過程で生成された多量のアクシオンが現在も宇宙空間にはあって、今の宇宙の質量欠陥をダークマターのアクシオンが担っていると推察できる。このアクシオンは、物質との相互作用が極めて小さく、直接検出することが困難であると考えられている。しかし強い磁場中にある空洞共振器を通過するとき、アクシオンは高い確率でマイクロ波に変換する。松木教授は、このマイクロ波をリドベルグ原子と呼ばれるイオン化直前まで励起された原子に吸収させ、その原子をイオン化して検出することを原理とするアクシオン検出器を考案し、建設した。しかし、アクシオンが発見されぬまま松木教授が定年退官となり、後継者も化研にいなかったため、化研ではプロジェクトの継続を断念せざるをえなくなったのである。多額の予算と多くの労力をつぎ込んだ装置がスクラップになり、プロジェクトが消滅することを惜しんだ関係者が、極低温・強



図1 ダークマター実験棟。物理棟側から撮影。正面に見えるのは、電源設備で、実験棟の裏はLTMセンターである。

磁場の環境を必要とするこの検出器の後継組織として、LTMセンターに白羽の矢を立てた。アクシオンからマイクロ波への変換効率が磁場強度の2乗に比例するため、強磁場は必須であり、また黒体放射によるマイクロ波の中にアクシオンによるマイクロ波を埋もれさせないためには、空洞共振器を極低温に冷却することも必須である。

我々も京都大学の研究カラーである未知の大きな難問題に挑戦する基礎研究を、学内共同利用センターであるLTMセンターでぜひ継続・発展させたいと考えたが、専任教員の我々も研究スペースに窮している状況で、新たにアクシオン探索装置を納める場所は全く無かった。途方に暮れていたところ、当時の放射性同位元素総合センター（RI）長であった五十棲教授が、センター隣接地にある農学部のお荷物になりつつあったコバルト60照射施設を廃止して、跡地に実験棟を建設する名案を授けてくださった。問題は、2,400キュリーという恐ろしく強力な放射線源を持つ、コバルト60照射施設を廃止するための2,100万円を、いかにして捻出するかであった。幸い、危険な負の遺産となりつつある照射施設を廃止して、将来の希望ある研究施設を作る、一石二鳥の提案が功を奏して2,600万円の総長裁量経費が採択された。2005年3月にRIセンター、農学部関係者の方々の協力を得て、無事照射施設を廃止したが、総長裁量経費が500万円しか残らず、肝心のダークマター研究棟を建設することが出来なくなってしまった。

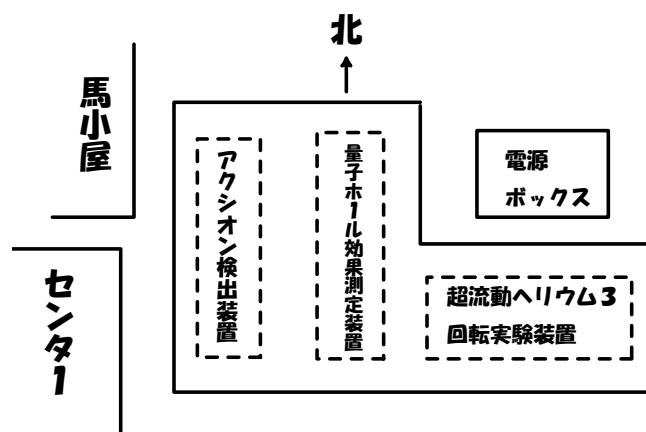


図2 棟内の装置配置図

しかし、関係者の皆さんの資金2,600万円を寄せ集めて、プレハブながら図1にある研究棟を建設することができた。

この研究棟は床面積138m<sup>2</sup>、コバルト60照射施設の地下室をピットとして利用した構造になっている。このように私の拙宅よりも安い面積単価で実験棟ができたのは、いろいろ無理を聞いてくださった理学部事務の方々のお陰である。この実験棟には、図2にあるようにアクシオン探索装置の他、アクシオン探索装置開発と技術的に密接に関係した量子ホール効果測定装置と超流動ヘリウム3回転実験装置を設置してLTMセンターの共同研究プロジェクトとして推進する。量子ホール効果測定装置は、6mKまで下がる希釈冷凍機に19テスラの超伝導マグネットで磁場をかけ、試料を2軸回転して量子ホール効果測定を行うことができる。また超流動ヘリウム3回転実験装置は、核断熱消磁により液体ヘリウム3を冷却して超流動状態の渦や量子流体力学の研究を行う。

本年4月より装置の設置を始めたが、さすがに最低予算で建設した実験棟の問題が出て来た。真夏になると室内は50度近くになり、秋になると壁のすき間からススキが顔を出し、あちこちでコオロギも鳴き出した。冬になると何が起きるか、今から楽しみであった。しかし幸い齋藤センター長から、断熱工事の補助金が得られたので、今後は外部環境の影響がかなり少なくなると期待される。世紀を超えた大発見をするためには、目を輝かせて装置の組立を行っている若い人の研究意欲が萎まないよう、最低限の環境を何とか確保しなければならない。この冬はストーブをかき集めて何とか寒さを凌ぐことにしようと思っているが、来年の夏までには空調を何とかしたいと考える毎日である。

吉田キャンパス

平成18年

液体ヘリウム供給量

単位：リットル

	3月	4月	5月	6月	7月	8月	
理学研究科・化学	1544	1040	809	1812	1562	1613	8380
理学研究科・物理学第一	5698	6121	8668	8270	8199	8381	45337
理学研究科・生物科学	406	521	462	370	532	446	2737
理学研究科・地球惑星科学				110			110
人間・環境学研究科	813	755	1015	711	1214	1015	5523
工学研究科・材料工学	231	261	221	388	205	71	1377
工学研究科・材料化学	57	91	101	107	108	102	566
農学研究科	34	27	619	103	184	35	1002
低温物質科学研究センター	1867	1310	1832	1944	1841	1996	10790
合 計	10650	10126	13727	13815	13845	13659	75822

平成18年

液体窒素供給量

単位：リットル

	3月	4月	5月	6月	7月	8月	合 計
理学研究科・化学	11919.2	3873	4777	5081	4430	4613	34693.2
理学研究科・物理学第一	2086.0	2402	2869	3251	2762	2080	15450.0
理学研究科・物理学第二			175	81	43		299.0
理学研究科・その他	2567.3	2845	2455	2380	2381	2807	15435.3
人間・環境学研究科	395.0	750	605	965	700	797	4212.0
工学研究科	875.0	710	955	925	765	610	4840.0
農学研究科	1591.2	1773	2421	2830	2582	2518	13715.2
エネルギー科学研究科	95.0	135	230	190	185	180	1015.0
総合博物館	10.0	10				10	30.0
医学研究科	94.3	80	160	117	166	484	1101.3
医学部附属病院	597.3	350	514	630	486	499	3076.3
保健診療所	10.0	10	10	20	20	20	90.0
生命科学研究所	632.4	652	658	693	638	696	3969.4
情報学研究科		10		10		10	30.0
高等教育推進機構 物理学実験		70	120	120	60		370.0
各種センター合計	356.6	366	689	337	339	645	2732.6
各種研究所合計	1392.3	1146	1841	1413	1368	2018	9178.3
合 計	22621.6	15182	18479	19043	16925	17987	110237.6

## 宇治キャンパス

平成18年

単位:リットル

液体ヘリウム供給量	3月	4月	5月	6月	7月	8月	合計
化学研究所	1684.0	1326.6	1520.3	2429.0	1953.3	1512.7	10425.9
エネルギー理工学研究所	57.3	70.8		112.4		55.1	295.6
生存圏研究所					87.9		87.9
農学研究科							
理学研究科							
工学研究科		59.6	44.1				103.7
エネルギー科学研究科			631.7	266.9		250.0	1148.6
低温物質科学研究センター	57.2	41.9	47.0	50.7	47.8	38.5	283.1
その他							
合計	1798.5	1498.9	2243.1	2859.0	2089.0	1856.3	12344.8

平成18年

単位:リットル

液体窒素供給量	3月	4月	5月	6月	7月	8月	合計
化学研究所	4008.6	3907.5	4133.2	4604.1	5075.9	4608.2	26337.5
エネルギー理工学研究所	680.9	510.8	643.2	526.8	731.9	784.9	3878.5
生存圏研究所	580.7	675.9	859.3	1064.0	832.2	747.3	4759.4
農学研究科	126.4	226.9	162.5	238.5	200.5	212.6	1167.4
防災研究所	33.6	31.8	24.4	41.9	32.2	32.2	196.1
理学研究科							
工学研究科	269.7	252.6	228.6	245.0	184.9	378.7	1559.5
エネルギー科学研究科	290.4	143.0	662.9	110.2	336.7	758.6	2301.8
低温物質科学研究センター							
その他							
合計	5990.3	5748.5	6714.1	6830.5	7394.3	7522.5	40200.2

## 桂キャンパス

平成18年

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	合計
工学研究科・電子工学			88	121	161	370
工学研究科・合成・生物化学					63	63
工学研究科・化学工学				37		37
合計			88	158	224	470

平成18年

単位:リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	合計
都市環境工学	15.0			14.8		29.8
電気工学	45.0	89.6	114.4	83.0		332.0
電子工学	8302.8	7615.2	7651.4	6832.6	7447.3	37849.3
材料化学	1173.1	1237.8	1293.1	1135.9	1240.4	6080.4
物質エネルギー化学	876.7	986.6	1319.2	1054.7	1009.7	5246.9
分子工学	286.7	414.4	436.3	383.9	366.9	1888.3
高分子化学	560.1	814.2	944.3	1056.4	766.3	4141.3
合成・生物化学	1805.9	2259.8	2453.1	2592.1	2300.9	11411.8
化学工学	458.0	353	561	555.3	502	2429.6
イオン工学実験施設	21.5	87.7	79.2	14.9	15.1	218.4
合計	13544.8	13858.6	14852.1	13723.8	13648.4	69627.7

「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)"

齋藤軍治<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> 京都大学低温物質科学研究センター

G. Saito<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 Materials Sciences, Kyoto University

## 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, 印刷原稿に電子ファイルを添えて, 下記†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 章を御参考のうえ可能なかぎり MS-Word を用いてカメラレディ的に作成してください。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, 本文, 参考文献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。参考文献の引用スタイルは各分野の慣習に従っていただいで結構です。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。ソフトウェアの互換性の問題で, 原図が忠実には再現できない場合もありますがご了承ください。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

[1] 水崎隆雄, 京都大学低温物質科学研究センター誌 **1**, 5 (2003).

[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編集委員会, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町,  
TEL&FAX: 075-753-4057, E-mail: [kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp](mailto:kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp) (北所健悟) .

水崎隆雄先生の御定年によりセンター長が齋藤軍治先生に代わられたことを始め、LTMセンターは設立から4年半が経過し、大きく様変わりしました。LTMセンター誌も今号からカラー化し、それに合わせて表紙もリニューアルしました。表紙にも入れましたが、LTMセンターではこの度ロゴマークを制定しました。このロゴマークは左側のキュービックが低温科学をシンボリックにイメージ化し、右側の分子模型が物質科学を表したデザインになっています。全国の低温関係のセンターでロゴマークがあるところはまだ少数です。今後ともこのロゴマークともどもLTMセンター誌の御支援をたまわりたく、よろしくお願いたします。

寺嶋孝仁

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9号 2006年12月 Volume 9, December 2006

編集委員会：寺嶋 孝仁 (編集委員長), 齋藤 軍治,  
石田 憲二, 芝内 孝禎, 藤原 直樹,  
松本 要, 前里 光彦, 北所 健悟

事務局：〒606-8502 京都市左京区北白川追分町  
京都大学 低温物質科学研究センター

TEL&FAX: 075-753-4057

E-mail: kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp (北所健悟)

印刷：創文堂印刷