

目 次

第 14 号 2009 年 6 月

研究ノート

- 二次元三角格子スピン液体における熱伝導率測定…………… 山下 穰… 3
単結晶を用いた強相関電子物質における角度回転核磁気共鳴
…………… 和氣 剛, 瀧川 仁…12
MnO₂ ナノシートの室温一段階合成
…………… 甲斐一也, 吉田幸大, 陰山 洋, 齋藤軍治, 石垣哲男, 川俣 純…19
1 次元ボースガス —弱結合から強相関量子気体へ—
…………… 木下俊哉…28
水クラスターにおける水素結合交換の実空間観測
…………… 熊谷 崇, 梅津政久, 奥山 弘…36

受 章

- 齋藤軍治先生の紫綬褒章受章 ……………矢持秀起…43

追 悼

- 中村陽二先生を偲んで…………… 吉村一良…44

特 集

- 第 7 回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会開催報告 ……澤田安樹…49
— 発表要旨集より ………………51

センターセミナー報告……………74

運営委員会より

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス ……………76
寒剤供給関係業務担当者, ヘリウムガス回収中継所責任者……………78
専任教員, 協議員, 運営委員……………79

投稿案内……………81

編集後記……………82

Table of Contents

Research Reports

- Thermal transport measurement of spin liquid on a 2D triangular lattice
..... Minoru Yamashita ...3
- Angular Resolved Nuclear Magnetic Resonance on Strongly Correlated Electron Systems
.....Tsuoyoshi Waki and Masashi Takigawa...12
- Room-Temperature Single-Step Synthesis of MnO₂ Nanosheets
.....Kazuya Kai, Yukihiro Yoshida, Hiroshi Kageyama,
Gunji Saito, Tetsuo Ishigaki, Jun Kawamata...19
- A One-Dimensional Bose Gas - from the weakly interacting gas to the strongly correlated gas -
..... Toshiya Kinoshita...28
- Real-Space Observation of Hydrogen-Bond Exchange in Water Clusters
.....Takashi Kumagai, Masahisa Kaizu, Hiroshi Okuyama...36

Award

- Medal with Purple Ribbon awarded to Professor Gunzi Saito.....Hideki Yamochi ...43

Memorial

- In remembrance of Prof. Yoji Nakamura..... Kazuyoshi Yoshimura...44

Featuring Article

- Report on LTM Center Exchange Meeting 2008..... Anju Sawada...49

LTM Center Seminars.....74

From Organizing Committee

- Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus...76
- Staffs contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations...78
- Research staffs of the LTM center, Member of the Committees : Steering Committee and
organizing Committee.....79

Call for Manuscript.....81

Editor's Note.....82

二次元三角格子スピン液体における熱伝導率測定

Thermal transport measurement of spin liquid on a 2D triangular lattice

山下穰

京都大学大学院・理学研究科

M. Yamashita

Graduate School of Science, Kyoto University,

Unveiling the nature of quantum-spin-liquids (QSL) states, quantum fluctuation-driven disordered ground states, has been a central challenge in condensed matter physics. Especially the nature of the low-lying spin excitations and the presence/absence of the ‘spin gap’ have been of great interest. Recently, NMR measurements have shown that a QSL state is realized in κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ with a nearly isotropic 2D triangular lattice structure. Here we report on our thermal-transport measurements in this compound down to 80~mK. We find that the QSL state has a full gap of ~0.5 K (~J/500) and the gap is hardly affected by magnetic fields up to 10 T, which sharply contradict recent reports of heat capacity measurements reporting a finite γ -term. We will discuss some possibilities to explain the tiny spin gap in this triangular system.

1. 研究の背景

反強磁性的に相互作用する大きさ 1/2 のスピンの二次元三角格子状に配置されたときの基底状態と最低エネルギー励起はどうか？この問題は非常に単純でありながら、三角格子という幾何学的なフラストレーション(下図 1 参照)の為、いまだ理論的解決を見ない物性物理における大問題のひとつである。

幾何学的フラストレーションというのは反強磁性相互作用を持つ三角格子上的イジングスピン系を考えると一番わかりやすい。この場合は隣り合う二つのスピンを反対にしてエネルギーを下げようとしても必ず隣と平行になってしまうスピンの存在(図 1(b))。この結果、イジングスピンにおいては絶対零度でもエントロピーが残ってしまう[1]。このような幾何学フラストレーション

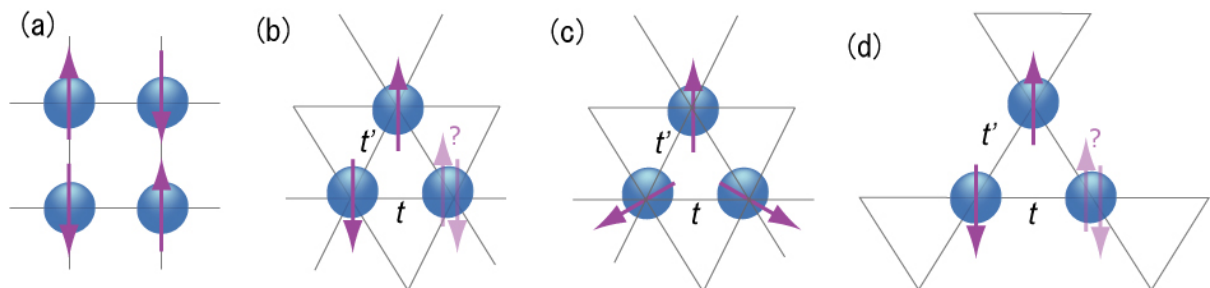


図1 二次元スピン格子とフラストレーション。(a)四角格子。幾何学的フラストレーションは無く、反強磁性秩序が安定化できる。(b)三角格子。両隣のスピんと反対にできないスピンの存在する。(c)三角格子における 120° 構造の模式図。(d)カゴメ格子。

が存在する系において①絶対零度における長距離秩序は存在するのか？②最低エネルギー励起はボソンなのかフェルミオンなのか，エネルギーギャップはあるのか？の二点が中心的テーマとして盛んに研究されている。

二次元三角格子においてスピンの長距離秩序をもたないスピン液体状態に絶対零度でも留まる可能性を最初に示したのはPhilip Andersonであった[2]。彼は後にこのアイデアをResonating Valence Bond理論として高温超伝導体に適応[3]，最低励起にギャップのないギャップレススピン液体が高温超伝導体の引力の機構となっている可能性を指摘した。その後，本当にそのような状態が存在するのか，またスピン液体状態における最低励起はギャップレスなのか，ギャップがあるのかが物性物理における一大テーマとなって発展していくのである。

AndersonのRVB理論の発表後まもなく，最近接相互作用だけを取り入れたハイゼンベルグ模型を変分法[4]で計算すると， 120° 構造と呼ばれるスピン配置図1(c))が最低エネルギーをもつことが示された。量子モンテカルロ計算[5]でもそのような長距離秩序をもつ状態が最低エネルギーをもつことが示され，等方的な最近接相互作用だけのハイゼンベルグ模型で記述される二次元三角格子系にはスピン液体状態は存在しないと考えられている。

しかし，多体交換相互作用を取り入れたモデル[6]ではスピン交換相互作用 J のオーダーのギャップをもつスピン液体状態が基底状態として存在しうることが示され，またハバードモデルにおける計算においてもオンサイト斥力が移動積分に対して弱い領域においてはスピン液体状態の存在が示唆された[7]。他にも相互作用を異方的にして次元性を入れるとスピン液体状態が安定化する理論[8]など，モデルの採り方によってはスピン液体状態の実現の可能性が示されている。

一方，スピン液体状態における励起については当初Andersonはギャップレス状態を主張したが，上述の多体交換相互作用のモデルにおいてはギャップのあるスピン液体状態が示されRVB状態においてもギャップのある状態を提唱する理論[9][11]など，ここには紹介しきれないほどの理論計算があり，まさに百家争鳴状態であるといえる。ただ，その中でも最近特に注目されているのは $S=1/2$ のスピン励起があたかも独立の粒子スピノンとして，フェルミ統計に従い，電子のようにフェルミ面を持つという理論である[12]。この理論によるとこうしたスピノンがギャップレスに留まった場合に比熱が金属中の電子と同様に γT の温度に比例する振る舞いをし，熱伝導率 κ は平均自由行程の温度依存性も加わって κ/T が温度の $-2/3$ 乗に比例して低温で上昇するという非常に興味深い理論計算を示している。このようなスピノンのフェルミ面などというのが本当にあるのか，それが最低温までギャップレスにとどまるのか，熱伝導率は果たしてこの理論のような異常な温度依存性を示すのか，我々はそのような問題意識のもとにスピン液体状態の熱伝導率測定を行うことを目指した。

2. 二次元三角格子を持つ物質

このように理論研究が先行して始まったフラストレーション系の物理であるが，実際に二次元三角格子を持つモデル物質がなかなか見つからず，その実験研究の発展は比較的最近であるといえる。

金属では Cs_2CuCl_4 [13]， NiGa_2S_4 [14]， NaCrO_2 [15]といった物質が二次元三角格子のスピン構造を持ち，中性子散乱実験などでそのスピン構造が詳細に調べられている。これらはしかし，相互作用の異方性や面間の相互作用による三次元性などの効果により低温ではスピンは反強磁性や 120° 構造などに秩序化してしまう。

金属のほかに，グラファイト表面上に吸着された ^3He 原子は一層目の固体層の上に $4/7$ 層と呼ばれる三角格子状に並んだ状態を作る[16]。 ^3He の核スピンは $1/2$ で，強い量子揺らぎのために三角格子上

をヘリウム原子が動き回るためにスピン液体状態が実現しているのではないかと期待されている。実際、帯磁率測定においては $J/300$ に相当する $10 \mu\text{K}$ の極低温まで常磁性的に振舞い[17], 比熱にも有限の γ 項がゼロ温度極限で残っているように見える[18]. しかし, この系のスピン相互作用 J は高々 3 mK と非常に小さく, この系のより詳細な研究を非常に困難にしている。

今回我々が研究対象としたのは有機 Mott 絶縁体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ である。次の説で詳しく述べるようにこの物質は, 比較的大きく純良な単結晶が作製可能であり, NMR の測定からスピン交換相互作用の J の約一万分の一という低温までスピン液体状態に留まっていることが示された物質である。三角格子によるフラストレーションの効果を調べるために最適な物質であるといえる。この有機物のほかにも $\text{EtMe}_3\text{Sn}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ という有機物も極低温までスピン液体状態に留まっていることが最近発見され[20], この物質の研究も現在進行中である。二次元カゴメ格子を持つ物質[21]は人工の物はまだパウダー状の試料しか見つかっていないが, 天然には単結晶が存在することが知られている。また, 幾何学的フラストレーションの効果はスピン系以外にも並行平板中のコロイド粒子[22]や, 超伝導リング格子[23], ジョセフソン π 接合格子[24]など多様な系においても研究されている。このように長年理論研究の対象でしかなかったフラストレーションスピンの研究に実験家も加わるようになり, これからますます研究が盛んになっていく分野であるように思われる。

3. $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

この物質の特徴とスピン液体状態の解説については[19]に詳細な報告があるのでここでは簡単な説明に留めさせていただく。BEDT-TTF というのは bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene の略で図2にあるような構造をしている。この $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ という有機物群は有機物超伝導体の中で非常に高い超伝導転移温度を持つ $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ (常圧で $T_c = 11.6 \text{ K}$) をはじめとしてアニオン X を変えることで様々な特性を示すことで知られている。結晶構造は図(b)のような形をしており絶縁層であるアニオン層が伝導層のBEDT-TTFのある層をサンドイッチしているためBEDT-TTF分子による二次元系が形成されている。実際, 電気抵抗率の異方性が 4 K 付近で $4000 \sim 5000$ と良い二次元性を示すことが知られている。

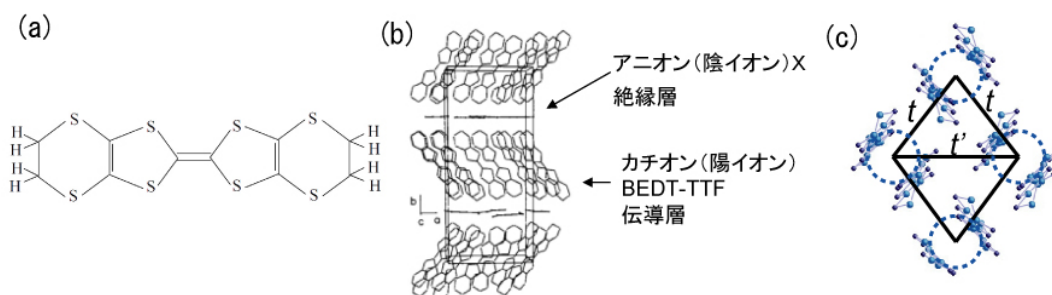


図2 (a) BEDT-TTF分子の化学式. (b) $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ を横から見た断面図. (c)伝導面を上から見た図. 二量体化したBEDT-TTF分子が三角格子構造を作る。

この物質を b 軸方向 (伝導面に垂直方向) から見たのが図(c)である。 κ 型の結晶構造においては向かい合う向きの異なるBEDT-TTF分子の対が並んでいる構造をしており, バンド計算から向かい合うBEDT-TTF分子間の移動積分が他の分子間よりも十分強いため二量化が起こる。二量体になることでBEDT-TTF分子あたり電荷が $+1/2$ だったのが $+1$ になり, 二量体あたりホールがひとつの half-fillingで, バンド幅 W がオンサイトエネルギー U に比べて $U/W > 1$ のとき Mott 絶縁体になる。 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$

の物質群の中で $X=\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ は常圧で Mott 絶縁体で、隣合う二量体間の移動積分の比 t が 1.06 と非常に 1 に近い。このため等方的な二次元三角格子を調べる理想的な物質であると考えられている。

図 3 に帯磁率と NMR の測定結果[25]を示す。帯磁率は室温から低温に向かって非常に緩やかに増大し、50 K 付近でピークを示した後減少する。この温度依存性は Heisenberg 模型の高温展開[26]からフィットされており、ここからスピン交換相互作用 J として $J=250$ K が見積もられている。また、交換相互作用が等方的であった場合に、 $T=J$ から低温に向かっての上昇が緩やかになることが異方性を取り入れたハイゼンベルグ模型の理論計算[27]から示されており、この帯磁率の温度依存性はスピン相互作用がバンド計算から期待される通りに等方的になっていることも示している。また、帯磁率が 2 K の低温まで相転移的な異常を示さず、また有限の値に留まるように見えることからスピン液体の実現がすでに示唆されている。

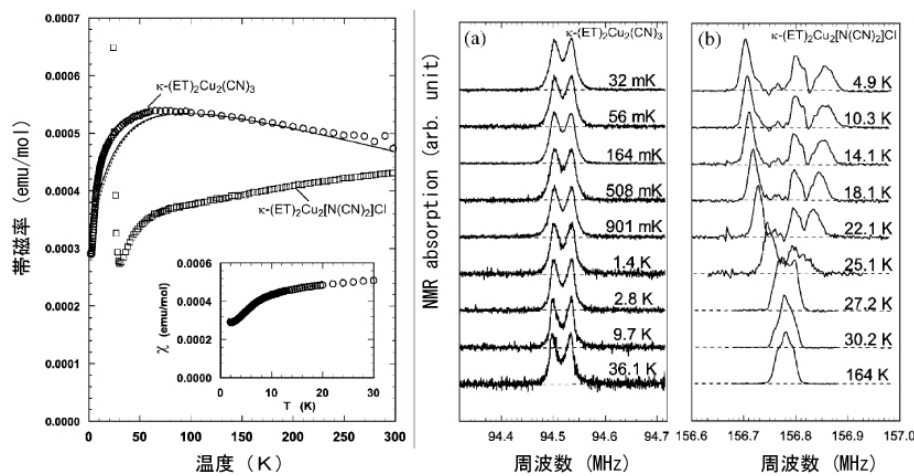


図 3 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X ($X = \text{Cu}_2(\text{CN})_3, [\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$)の帯磁率(左側)と NMR(右側)の測定結果[25].

スピン液体状態になっていることを決定的に示したのが図の NMR の測定結果である。低温で反強磁性秩序を示す $X=[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の内部磁場が明瞭に観測されているのに比較して、 $X=\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ においては驚くべきことに 32 mK ($\sim J/7800!!$) の極低温までまったく NMR スペクトラムが温度依存性を示していない。これは内部磁場が極低温まで存在しないことを意味しており、このことは 20 mK までの μSR 測定[29]からも確認されている。このように κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ は J と比べた温度において最も低温までスピン液体状態に留まっていることが観測された物質である。

スピン液体状態に極低温でも留まっていることがわかったので次の問題は、どういう種類のスピン液体状態であるか? である。すなわち、最低励起にギャップのあるものなのか、ギャップレスに留まっているのかが、このスピン液体状態を特徴付ける最も大事な情報である。励起スペクトラムに関する情報を得るために行われたのが NMR による縦磁気緩和率 T_1 測定、比熱測定、そして我々の熱伝導率測定である。

まず、図 4 に水素サイトにおける NMR[25]と、カーボンサイトを ^{13}C に置換して行われた ^{13}C による NMR[28]の T_1 測定の結果を示す。縦磁気緩和の逆数 $1/T_1$ はスピン揺らぎの大きさを反映した量となるので、その温度依存性から磁気励起の温度依存性がわかる。水素とカーボンサイトの両方とも低温においてスピンギャップが現れた場合に特徴的な指数関数的な現象は観測されず、温度のべき乗で変化する振る舞い(水素サイトでは T に比例する $1/T_1$ と T^2 に比例するものの二成分、カーボンサイトでは $T^{3/2}$ の温度依存性)が観測されている。この結果からギャップレススピン液体であることが示唆

されたが、水素サイトにおける NMR では低温で T_1 が二成分に分離しており、カーボンサイトでは縦磁気の緩和が $\exp(-T/T_1^\alpha)$ となっていて、この α も低温で 1 から外れて温度変化している。このため、なんらかの磁性不純物の効果に本来のスピ液体の励起が隠されてしまっている可能性があり、この結果から本当にギャップレススピ液体であるかどうか結論付けるのは難しい。

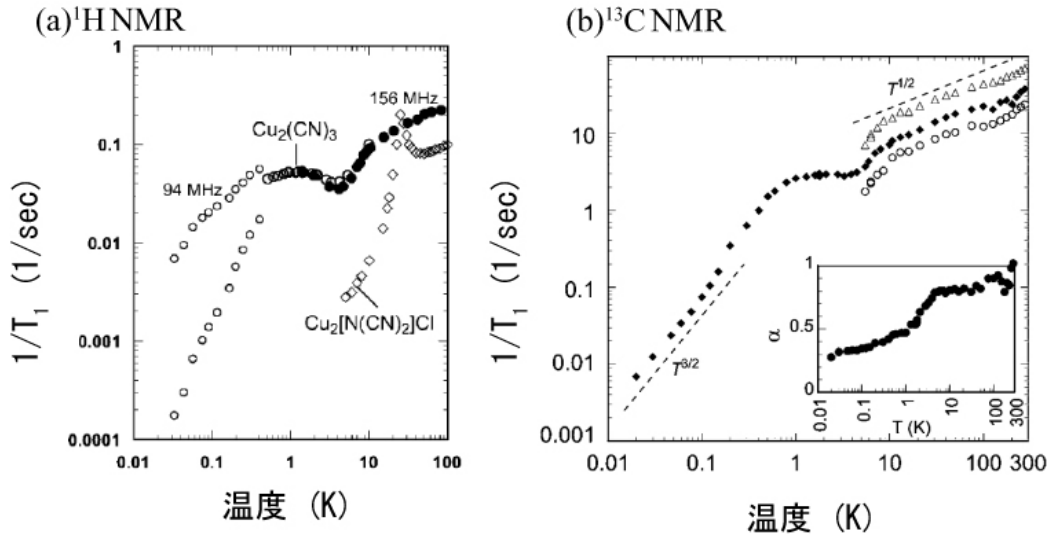


図4 (a) ^1H サイトにおける NMR と (b) ^{13}C サイトにおける NMR の $1/T_1$ の測定結果。

次に比熱測定の結果[30]を図5に示す。前述のPatrick Leeたちの理論にあるように、スピノンのフェルミ面がギャップレスのまま留まるのなら電子比熱と同様に温度に比例する γT の温度依存性を持つはずである。0.5K以上の温度領域における測定結果(図5(a))は、格子比熱の T^3 を図のように仮定して絶対零度に外挿すると、おおよそ $20 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ の γ が存在することが示唆された。しかし、希釈冷凍機を用いたより低温での測定(図5(b))では核比熱によるものと思われるショットキー的な比熱が観測され、比熱測定から絶対零度外挿による γ 項の存在を示すことは非常に困難なものであることが判明した。

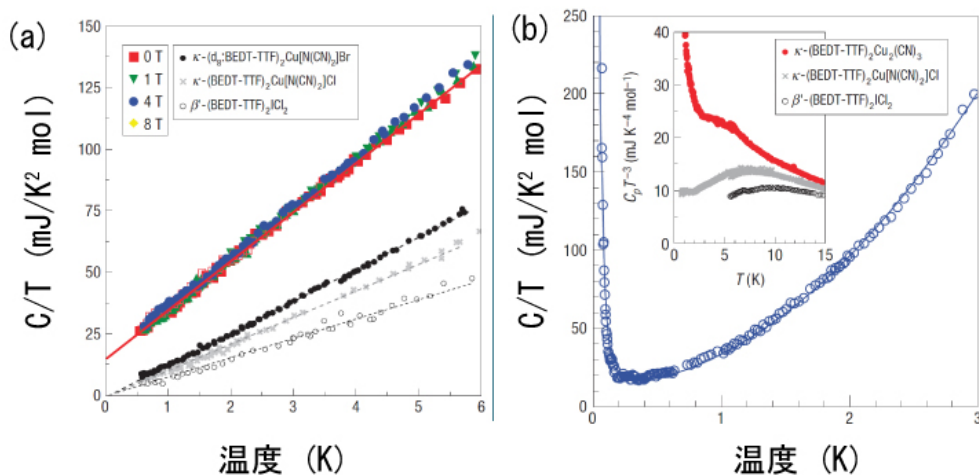


図5 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の比熱測定[30]。ヘリウム3温度までの測定結果(a)は低温で有限の γ 項の存在を示唆するが、より低温(b)ではショットキー的な発散が観測された。

以上のことから、NMRにおいては磁性不純物、比熱においては核比熱によるショットキー比熱によって最低励起がギャップレスであるか、ギャップがあるかを定めるのが困難になっていることがわか

った。これらはいわば局在した不純物による効果であり、この影響を受けない熱伝導率測定が非常に有効な方法であると我々は考えた。すなわち、熱伝導率測定においては熱を運ぶ励起のみを観測できるため、局在した核比熱の効果などの影響は受けず、極低温まで最低温度励起を調べる非常に有効な測定手段である。実際、重い電子系と呼ばれるCeやUを含む化合物において熱伝導率測定が超伝導体状態の素励起を調べる最も有効な手段となっている。

4. 熱伝導率測定[31]

まず、10K までの比較的高温における熱伝導率測定の結果を図(a)に示す。この温度領域では4K から6K 付近に渡ってブロードなピークが観測された。比熱の結果などからこの温度領域で格子の構造変化のような異常は観測されておらず、なんらかの磁氣的励起による相転移を観測している可能性がある。実際、前述のNMR の T_1 測定において2~3 K 付近に特徴的なディップ構造があり、比熱測定においても格子部分を超伝導体になる似た結晶構造の物質から差し引いた磁気比熱にこの温度領域にブロードなピークが観測されている。

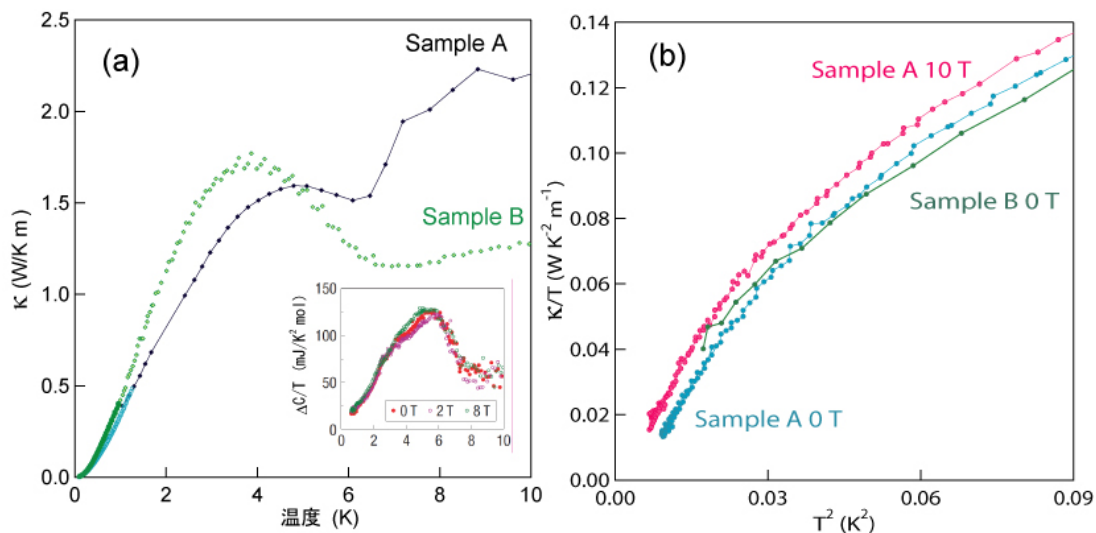


図6 二つの異なる試料(A, B)における熱伝導率測定結果[31]. (a) 4 K 付近にブロードなピークが観測された。挿入図は同じ温度領域における磁気比熱の結果[30]. (b) 80 mK までの希釈冷凍機温度における κ/T の T^2 依存性.

次に 100 mK 近辺までの低温における熱伝導率測定の結果を図(b)に示す。温度に比例する γ 項に注目するため縦軸を κ/T 、格子比熱 T^3 をわかりやすくするために横軸を T^2 にしてプロットしてある。まず、この 300 mK 以下の温度領域で上凸の温度依存性を示しており、フォノンによる T^3 の依存性が見えていないことがわかる。通常このような低温ではフォノンの平均自由行程が試料サイズ程度まで伸びることにより、格子比熱の T^3 の温度依存性が熱伝導率測定においても観測される。図7(a)の挿入図に示すように温度の冪はむしろ3を超えて大きくなっているように見えるから、これからフォノンによる熱伝導は支配的ではなく、スピン励起による熱伝導率測定 κ_{spin} が支配的になっていると考えられる。そして、この κ_{spin} がゼロ磁場でも10 Tの磁場を伝導面に垂直にかけたときも絶対零度外挿で負の κ/T に向かうように見える。これは、低温で κ/T が下凸の温度依存性を持ってゼロに向かっていること、すなわち有限の γ 項が存在しないことを意味する。この結果からこの物質におけるスピン液体

はギャップレスではなく、ギャップのあるスピン液体であることが結論できる。

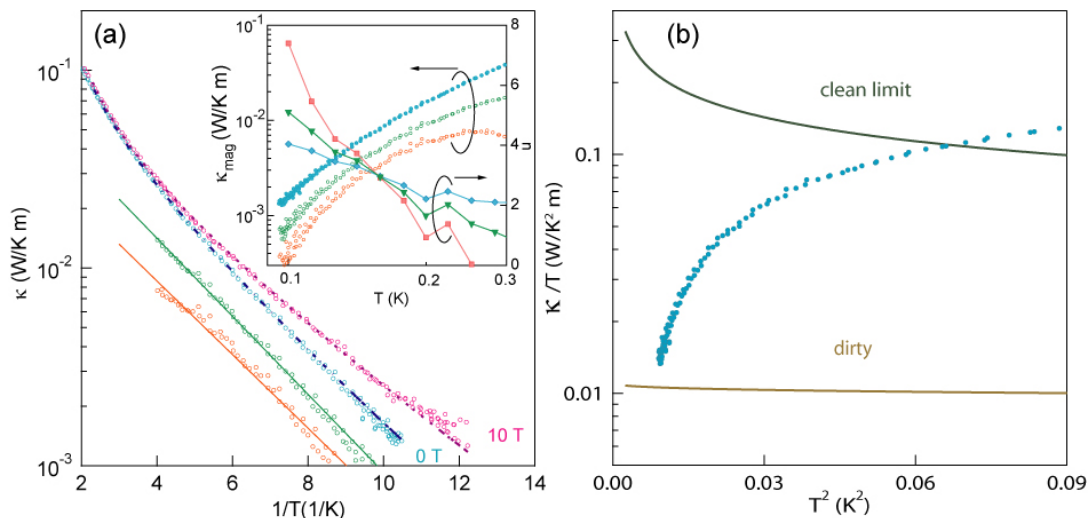


図 7 (a) 熱伝導率の Arrhenius plot. 低温で指数関数的に減少する様子が見える. 緑とオレンジの線はそれぞれ格子の寄与を 100 mK でそれぞれ 1/2, 3/4 だとして差し引いたもの. 挿入図は log-log plot で, 右側の軸に冪乗でフィットした時の指数をプロットしてある. (b) ギャップレススピン液体の理論計算[12]との比較. 茶色の線は不純物の平均自由行程が格子の 10 倍程度とした時の計算結果.

我々の熱伝導率測定の結果を C. Nave と Patrick Lee によるギャップレススピン液体における熱伝導率の理論計算の結果[12]と比較したのが図 7(b) である. Clean limit における計算結果は大きさもその温度依存性も実験結果と大きく外れている. 低温での値をこのギャップレススピン液体の理論と矛盾しないようにするにはスピン励起の平均自由行程が格子間隔の 10 倍程度という非常に高い密度の磁性不純物を仮定しなければならず, 高純度の単結晶試料でそのようなことがあるとは到底考えられない.

ギャップレスのスピン液体で無いということは当然, ギャップのあるスピン液体であるということである. その大きさを見積もるために Arrhenius plot したのが図 7(a) で, 低温で指数関数的に減少している様子がわかる. ギャップの大きさはゼロ磁場では 0.46 K と 250 K ある J のほぼ 1/500 と非常に小さく, 10 T 下でも 0.38 K でほとんど磁場によって変化していないことがわかる.

磁場変化について同じ温度における熱伝導率の磁場変化を示したのが図 8 である. この図からほぼ 4 T 付近から磁場による熱伝導率の上昇が現れ始め, その影響は低温ほど顕著であることがわかる. 一般に磁場下ではマグノンなどによってフォノンの平均自由行程が短くなり, フォノンの熱伝導率は減少することが知られている. このことからこの熱伝導率の上昇は何らかの磁気的励起によるものであると思われるがその起源はまだ不明である. また, この測定結果は今回の測定において接触抵抗に

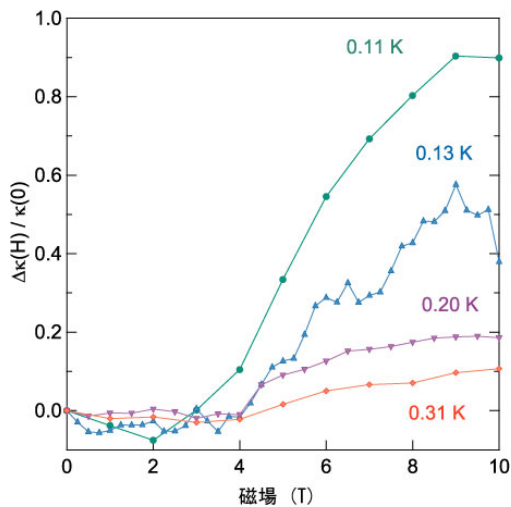


図 8 温度を一定に保った時の熱伝導率の磁場依存性. 縦軸は磁場による変化量を磁場をかける前の値で規格化して表示してある.

よるスピン系とフォノン間の熱平衡が破れていないことも示している。超伝導体においては低温で熱接触が良くないときに磁場で超伝導を壊しても電子の熱伝導への寄与が現れないことが知られている[32]が、今回はむしろ低温で磁気励起が顕著に見えているのでその心配はないといえる。

5. まとめ

このように熱伝導率測定によって有限の γ 項が存在しないこと、そして ~ 0.5 K というスピン交換相互作用の $1/500$ という非常に小さなギャップがこの系にあることが示された。この温度領域での比熱測定ではショットキーによる増大がすでに現れてしまっているから比熱ではこのスピンギャップを見逃してしまっているものと思われる。NMR の $1/T_1$ も低温で単純な緩和曲線にならないことから磁気不純物などによって指数関数的な振る舞いが見づらくなってしまっているのではないだろうか。我々の Arrhenius plot は指数関数的に減少することが確認された温度範囲が狭く何桁にもわたって減少する様子が観測することはできなかった。そのため、スピンギャップの大きさについてはあいまいさが残る結果となったが、図6(b)から有限の γ 項の存在があるようには見えず、ギャップレススピン液体に絶対零度極限まで留まることは無いといえる。すなわち、比較的高温の比熱測定から示唆されたように1 K より上の温度ではスピノンはフェルミ面を持ってギャップレスの励起を持つのかかもしれないが、より低温ではそのフェルミ面は不安定化してギャップを形成するのではないかと考えられる。

ギャップのあるスピン液体状態を示す理論研究においてはそのギャップの大きさはスピン交換相互作用程度であることが多く、なぜこのような小さなスピンギャップが形成されたかには謎が残る。これに関連して、熱伝導率には5 K 付近にピークが観測されており、またその温度とエネルギー的に近い4 T 付近の磁場から熱伝導率の上昇が見られることから、 J よりもこれらのエネルギースケールのほうがスピンギャップと関連しているように思われるが現段階では推測の域を出ない。

金属中の電子のスピン状態などは中性子散乱などによって直接的な測定が可能であるが、有機物においては水素原子などが多く含まれるため不可能である。そのため、熱力学測定などの間接的な測定に頼らざるを得ないが、今回の我々の測定によって熱伝導率測定がスピン系においても最低エネルギー励起の状態を調べる非常に良い方法となっていることがわかった。有機物には興味深いスピン構造を持つ物質が多数あるが熱伝導率測定が行われた例は少ない。このため、熱伝導率測定を他の二次元三角格子の物質や、二次元カゴメ格子、ハイパーカゴメ格子[33]など異なる幾何学的フラストレーションを持つ物質に応用することで更なる研究の進展が可能になるものと思われる。

謝辞

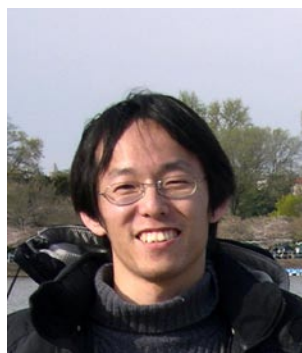
本研究を進めるにあたり共同研究者の中田宣人、笠原裕一、佐々木孝彦、米山直樹、小林典男、藤本聡、芝内孝禎、松田祐司の各氏に感謝いたします。LTMセンターの皆様には大量かつ安定した寒剤の供給をしていただきました。ここに厚く御礼申し上げます。本研究は科学研究費補助金基盤S(課題番号: 20224008) および若手スタートアップ(課題番号 20840026)の補助を受けて行われました。

参考文献

- [1] G. H. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950).
- [2] P. W. Anderson, Mat. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [3] P. W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).

- [4] D. Huse and V. Elser, Phys. Rev. Lett. **60**, 2531 (1988).
- [5] L. Capriotti, A. E. Trumper and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **82**, 3899 (1999).
- [6] G. Misguich, C. Lhuillier, B. Bernu and C. Waldtmann, Phys. Rev. B **60**, 1064 (1999).
- [7] H. Morita, S. Watanabe and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2109 (2002).
- [8] S. Yunoki and S. Sorella, Phys. Rev. B **74**, 014408 (2006).
- [9] Y. Hayashi and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 053705 (2007).
- [10] V. Kalmeyer and R. B. Laughlin, Phys. Rev. Lett. **59**, 2095 (1987).
- [11] R. Moessner and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **86**, 1881 (2001).
- [12] C. P. Nave and Patrick A. Lee, Phys. Rev. B **76**, 235124 (2007).
- [13] R. Coldea, D. A. Tennant and Z. Tylczynski, Phys. Rev. B **68**, 134424 (2003).
- [14] S. Nakatsuji, et al., Science **309**, 1697 (2005).
- [15] A. Olariu, et al. Phys. Rev. Lett. **97**, 167203 (2006).
- [16] D. Greywall, Phys. Rev. B **41**, 1842 (1990).
- [17] R. Masutomi, Y. Karaki and H. Ishimoto, Phys. Rev. Lett. **92**, 025301 (2004).
- [18] K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **86**, 2447 (2001).
- [19] 清水康弘, 宮川和也, 鹿野田一司, 前里光彦, 齋藤軍治, 固体物理 **39**, 545 (2004).
- [20] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura and R. Kato, Phys. Rev. B **77**, 104413 (2008).
- [21] M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett and D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. **127**, 13462 (2005).
- [22] Y. Han, *et al.*, Nature **456**, 898 (2008).
- [23] D. Davidović, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 815 (1996).
- [24] H. Hilgenkamp, *et al.*, Nature **422**, 50 (2003).
- [25] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [26] N. Elstner, R. R. P. Singh and A. P. Young, Phys. Rev. Lett. **71**, 1628 (1993).
- [27] W. Zheng, R. R. P. Singh, R. H. McKenzie and R. Coldea, Phys. Rev. B **71**, 134422 (2005).
- [28] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. B **73**, 140407(R) (2006).
- [29] S. Ohira, Y. Shimizu, K. Kanoda, and G. Saito, J. Low Temp. Phys. **142**, 153 (2006).
- [30] S. Yamashita, *et al.*, Nature Physics **4**, 459 (2008).
- [31] M. Yamashita, *et al.*, Nature Physics **5**, 44 (2009).
- [32] M. F. Smith, J. Paglione, M. B. Walker and L. Taillefer, Phys. Rev. B **71**, 014506 (2005).
- [33] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **99**, 137207 (2007)

著者略歴



山下 穰 (MINORU YAMASHITA)

京都大学大学院理学研究科物理第一教室 固体電子物性講座 助教

略歴	2000年	京都大学理学部卒
	2002年	京都大学大学院理学研究科 修士課程終了
	2005年	京都大学大学院理学研究科 博士課程終了, 理学博士
	2005年	学振特別研究員 (東京大学物性研究所)
	2007年	Postdoctoral Associate, LASSP, Cornell University
	2007年	京都大学大学院理学研究科助教 (現職)

単結晶を用いた強相関電子物質における角度回転核磁気共鳴

Angular Resolved Nuclear Magnetic Resonance on Strongly Correlated Electron Systems

和氣剛¹, 瀧川仁²

¹京都大学大学院工学研究科, ²東京大学物性研究所

T. Waki¹ and M. Takigawa²

¹Graduate School of Engineering, Kyoto University,

²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

Angular resolved NMR on a single crystal gives valuable information about strongly correlated electron systems. As an example of its application, we introduce an angular resolved NMR study on $\beta\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ at ambient and high pressures.

1. はじめに

核磁気共鳴法は超微細結合及び核四重極相互作用を通じて、結晶中の観測核周辺の電子状態を敏感にプローブすることが出来、強相関電子物質の物性解明において重要な役割を果たしてきた。強相関電子系では特に電荷及びスピ密度分布の知見が重要である。結晶の構造解析には周期性をもとにした X 線回折や中性子回折が用いられるが、散乱因子の似通ったイオン（価数がわずかに異なるサイト）を区別することは通常の X 線回折では困難である。一方 NMR は局所的なスピ密度、電場勾配に敏感で、回折実験と相補的な情報が得られる。特にサイト選択的に電子状態の知見が得られることが重要な長所である。スペクトルの各サイトへの帰属は、その信号が有する空間的な対称性から行うが、電荷分布が僅かにしか違わないサイトを区別する際には、単結晶試料を磁場中で回転させ、NMR スペクトルの角度依存性を精密に測定することがしばしば必要になる。また、そのようなことを行うことで、これまで区別できなかったわずかな電子状態の違いや、相転移に伴う局所対称性の変化を敏感に検知することが出来る。本稿では、精密角度回転 NMR を擬一次元導体 $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の圧力誘起相に適用した例について報告する。



図1 角度回転機構付き NMR プローブの先端部分。デファレンシャルギアを改良し、試料を磁場に対して任意の角度に向けることが出来る。写真のように圧力セルをマウントすることも出来る。

2. 単結晶を用いた精密角度回転 NMR

核スピ I を有する原子核を磁場中におくと、核スピのエネルギー準位はゼーマン効果により $2I+1$ つに等間隔に分裂する。それらのエネルギー差に相当する電磁波を照射するとエネルギーの共鳴

吸収が起こる。電子スピンの系内に存在すると、磁場によりそれらが分極され、核位置に付加的な磁場つまり超微細磁場 $H_{\text{hf}} = gA\langle S \rangle$ (g : 因子, A : 超微細磁場結合定数) をつくる。超微細磁場を考慮した核スピンのハミルトニアンは、外部磁場を H_0 とすると $H_z = -\gamma\hbar I(H_0 + H_{\text{hf}})$ (γ : 核磁気回転比) と書くことができ、真空中の核スピンの共鳴周波数 $\nu_0 = \gamma H_0$ からのずれの割合をシフト $K = (\nu - \nu_0) / \nu_0$ として定義する。このシフトから、観測核周辺のスピン密度に関する情報が得られる。また、 $I > 1/2$ のときには原子核の電荷分布が球対称でなくなり、核四重極モーメントと電場勾配との相互作用による項が生じる。そのハミルトニアンは

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left\{ \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right\} \dots (1),$$

と書ける。ここで eQ : 電気四重極モーメント, V_{ij} : 電場勾配テンソルである。 $H_z \gg H_Q$ の際には $2I$ 本の等間隔に分裂したスペクトルが観測され、それらの分裂間隔 ν_Q が磁場をかけた方向の電場勾配と

$$\nu_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} V_{\alpha\beta} \dots (2),$$

のように結びついており、電荷の分布に関する情報が得られる。

超微細磁場結合定数も、実際はテンソル量なので、単結晶試料を用いて K , ν_Q それぞれの角度依存性から超微細磁場結合テンソル、電場勾配テンソルを明らかにすることができる。これらのテンソルは観測核におけるスピン密度や電荷分布、また観測核位置の対称性を反映しており、対称性からサイトの同定を行うことができる。サイト個別の磁氣的、電氣的情報を得られることが、単結晶を用いた角度分解核磁気共鳴法の強みである。

単結晶の方位を正確にコントロールする為に、NMR プローブの先端にデファレンシャルギアを改造した二軸試料回転機構を備えており、0.5 度程度の誤差で結晶方位を合わせることが出来る。図には、ピストン型圧力セルをマウントしたプローブを示す。試料は NiCrAl 合金のピストン型セル内に入れ、 n -ペンタンとイソアミルの混合溶液を圧力媒体と CuO の ^{63}Cu -NQR の共鳴周波数から圧力を校正した。

3. $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の圧力誘起秩序相

$\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) は図 2 に示すように、酸素 5 配位もしくは 6 配位の VO 多面体が点共有、稜共有により b 軸方向に V1, V3 ジグザグ鎖や V2 二本脚梯子を形成している擬一次元導体である。その殆どは温度誘起金属絶縁体転移を示し、絶縁体相の基底状態が A カチオンの価数により、反強磁性秩序状態 (1 価) およびスピンギャップ状態 (2 価) であることが知られている[1]。近年では圧力により電荷秩序を抑制することで発現する超伝導 ($A = \text{Na}^+, \text{Ag}^+$) [2] や、電荷秩序の周期が圧力により敏感に変化する「悪魔の華」と呼ばれる相変化 ($A = \text{Sr}^{2+}$) [3] が観測され注目されている。本研究では特に後者の $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ に注目し、常圧金属相及び 2.0 GPa 下での角度回転 NMR

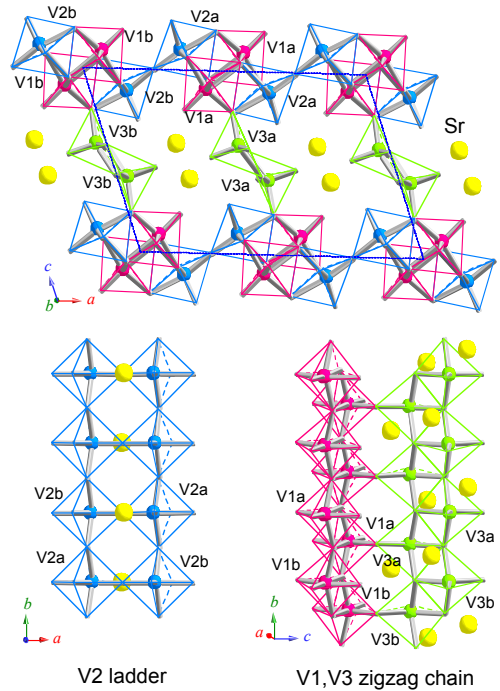


図 2: $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造

の結果について報告する. 図3 に本系における圧力温度相図を示す. 常圧下室温では本系は金属的で, 温度を下げて行くと $T_{MIT}=170$ K で急激な電気抵抗率の上昇が見られ, CDO (電荷無秩序) 相から CO (電荷秩序) 相への金属絶縁体転移が観測される. 金属相の磁化率は温度に対してほぼ一定値をとる Pauli 常磁性を示し, 絶縁体相では $T=50$ K でブロードなピークをとり $T=0$ K で0に向かうスピンギャップ的な振る舞いを示す. 本系に圧力をかけて行くと, 電気抵抗率, 帯磁率の温度依存性に見られる転移温度が低下して行き, さらにはCO への転移とは異なる異常が観測される. 高压下での X線回折から結晶構造の対称性の変化が観測され, CDO から CO への転移では b 軸方向への3 倍の長周期構造が観測された. またさらに圧力をかけると, CO_a, CO_b (5 倍周期), CDO(AF?)などの相が観測された. 最近の研究では CDO, CO, CO_a, CDO(AF?)の境界が集まる付近(120 K, 0.8 GPa 周辺)に, わずかな温度, 圧力の違いによって奇数倍の長周期構造が異なる相が出現する領域があることが知られてい[4].

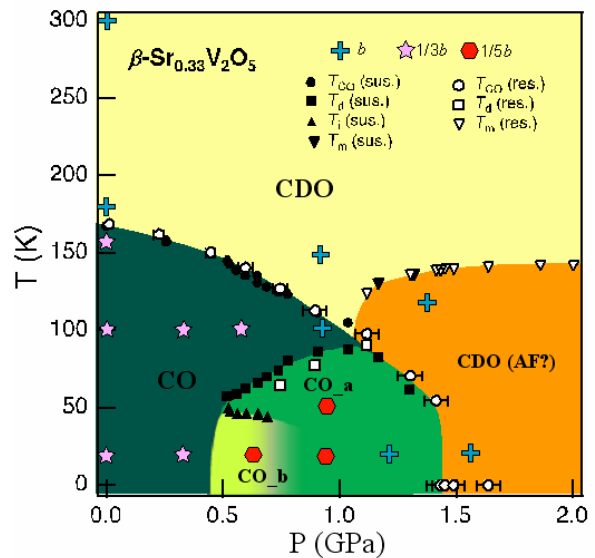


図3 $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の温度圧力相図. 黒, 白抜き
の記号は帯磁率及び電気抵抗率の温度変化に
見られる異常から決められた転移温度. 十字,
星形, 六角形の記号は構造解析により明らかと
なった, 室温の構造に対する b 軸方向の長周期
を表している.

4. 常圧相[5]

図4 に $T=190$ K, $H=10.509$ T, $H \perp b$ で測定した NMR スペクトルを示す. 複数の鋭いピークが連なり複雑な形状をしているが, 角度回転に対しスペクトルが連続的に変化していることが分かる. このスペクトルの解釈には群論的な知識が有用である. NMR では, 結晶学的には等価であっても磁場中で非等価になり, 共鳴線が分裂する場合がある. $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の空間群は $P2_1/a$ で, あるバナジウムサイト1 つにつき, 単位格子中に結晶学的に等価なサイトが4 つある. これらのうち反転操作で結びついている2 つずつについては磁場中でも等価であるが, それ以外の対称操作で結びついているサイトは, 一般的な方向に磁場をかけると非等価になり, 本系では1 つのバナジウムサイトからは2 組の信号が観測される. 図のスペクトルは磁場を ac 面内にかけているが, 2 回らせん軸が b 軸と平行に存在するため, この対称操作で結びついているサイトは b 軸に垂直つまり ac 面内に磁場をかけた場合は等価になり, この場合は, 結晶学的に独立なサイトからは1 組の信

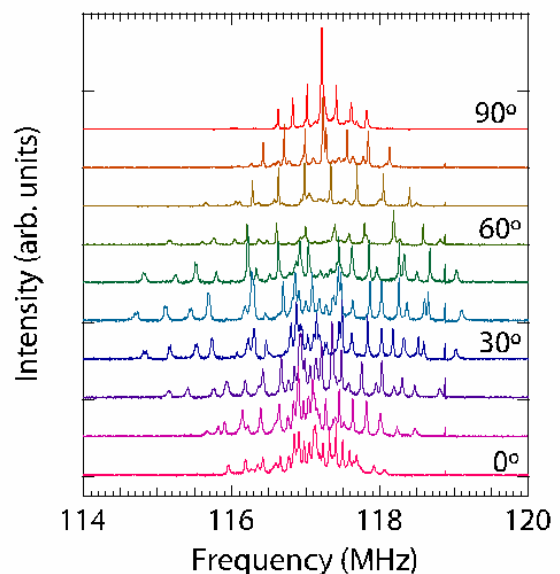


図4 190 K, 10.509 T において磁場を ac 面内
にかけて測定した ^{51}V 周波数スペクトル. 119
MHz 付近に見えるものは RF コイルに使って
いる ^{63}Cu からの信号. 右側に a 軸からの角度
を示している.

号が観測される. 本系では6組のバナジウムサイト (V1a, V1b, V2a, V2b, V3a, V3b) があり, ^{51}V 核は核スピン $I=7/2$ であるため, $6 \times 7 = 42$ 本のスペクトルが期待される. スペクトルが重なり合っている等の理由により, すべてのスペクトルは分離, 観測されていないが, K 及び ν_Q はそれぞれ

$$K = K_1 + K_2 \cos^2(\theta - \phi_K) \dots (1),$$

$$\nu_Q = \nu_1 + \nu_2 \cos^2(\theta - \phi_Q) \dots (2),$$

という角度依存性を示すことを考慮して, スペクトルを A-F の6 サイトからの信号に分離・同定することが出来る. 図には同定した各サイトの K 及び ν_Q の角度依存性を示している. 特に K に注目すると ((A, B), (C, D), (E, F)) 各組で極値を取る角度がそれぞれ共通していることがわかる. K はスピン (K_{spin}) と軌道 (K_{orb}) からの寄与があるが, 一般に $K_{\text{orb}} > 0$ なので, 角度変化の大部分は K_{spin} によるものと考えられる. またスピン部分は

$$K_{\text{spin}}(\theta) = (A_{\text{cp}} + A_{\text{dip}}(\theta)) \chi_{\text{spin}} \dots (3),$$

と表され角度依存性を示す. ここで A_{cp} : 内殻分極及び, $A_{\text{dip}}(\theta)$: 磁気双極子による超微細磁場結合定数である. χ_{spin} の異方性は小さいため, K_{spin} の角度依存性は d 軌道にあるスピンが作る双極子磁場によるものである. 本系の場合 $d^{0-1}(t_{2g})$ であり, d 軌道は VO 多面体の中のバナジル結合 $\text{V}=\text{O}$ (多面体中で一番短い結合性軌道) に垂直な平面に広がっているため, それに垂直 (つまりバナジル結合に平行) に磁場をかけた場合に K が極小値を取るものと期待される. 極小を取る角度と, 結晶構造から決まる $\text{V}=\text{O}$ の方向に良い一致がみられ, これを元に信号を V1(A, B), V2(C, D), V3(E, F) に対応づけることができる. $|K|$ の極大値は大まかにスピン密度 (電荷密度) に比例しているため, 各サイトの電荷密度が金属状態において既に大きく異なっていることがサイト同定を行うことにより明らかとなった. 特に本系では似通った Vna, Vnb サイト間で電荷密度の差が見られることが特徴的である. 関連物質の $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ではこのような差は見られず [6], $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 系の金属絶縁体転移を考える上で重要な情報である.

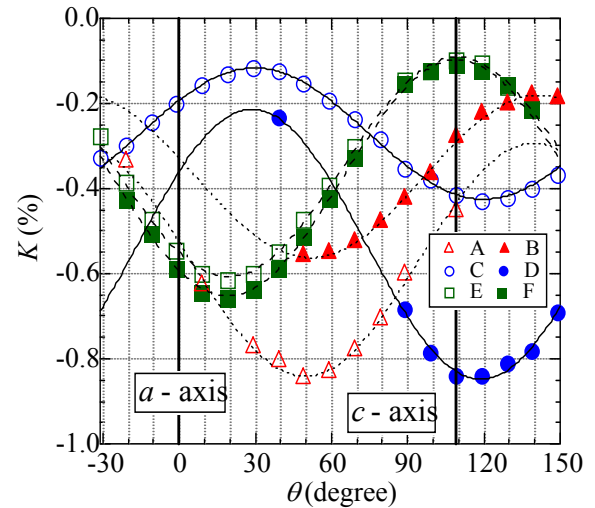


図5 ac 面内 190 K におけるシフトの角度依存性. 振幅は異なるが, (A, B), (C, D), (E, F) の各組はそれぞれ同じ角度で極値を取る.

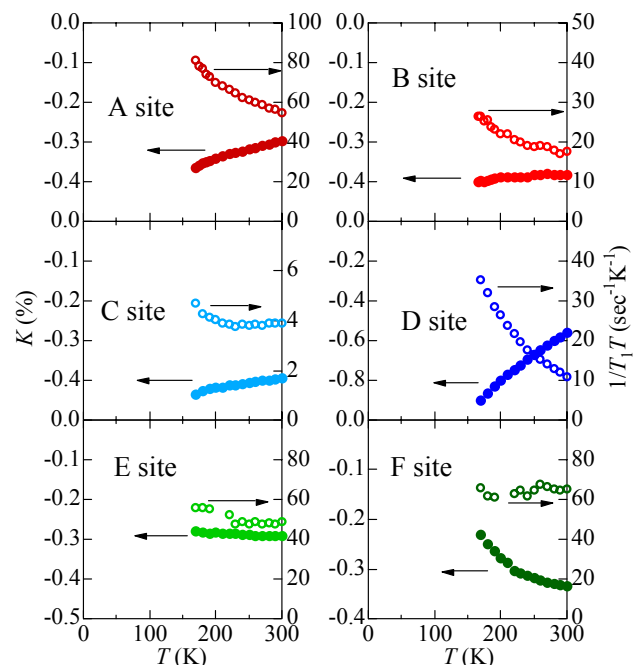


図6 各サイトにおける K (左軸) 及び $1/T_1T$ (右軸) の温度変化 (常圧). 特に D, F サイトの K が他のものに比べて変化率が大きい.

図6に各サイトのマジックアングル(MA, $\nu_0=0$ を取る角度, 7本に分裂しているスペクトルが重なるため実験上有利, また共鳴パルス条件も一般の角度と異なる為判別が容易である)で測定した K 及び $1/T_1T$ を示す. これらについてもサイト依存性が見られサイト間で電子状態が大きく異なることが分かる. 特にV2a, bサイトでは, 類似したサイトであるにもかかわらず, 一方はKorringa的(C)($1/T_1T$ が一定値をとる振る舞い, 一般に金属状態で期待される), もう一方が低温に向かって発散的(D)であるという極めて対照的な振る舞いが観測された. 金属状態における $1/T_1T$ の温度依存性は, 通常スピンの揺らぎによると考えるが, Dサイトの $1/T_1T$ の増加のベキは異常で, 標準的な1D-Luttinger液体モデルやSCR理論から予想されるベキを大きく超えている. シフトについては, 特にD, Fで顕著な温度依存性が見られる. Dサイトでは $|K|$ が増加し, 転移温度直上で室温の値の1.5倍程度になっている. また, 超微細磁場結合定数は $3d$ 遷移金属では負であり, 帯磁率はわずかに増加しているためサイトの $|K|$ が減少する振る舞いは一見異常である. これらの振る舞いは, 磁気揺らぎの温度変化だけでは解釈することはできず, Dサイトの $K(\sim\chi(q=0))$ 及び $1/T_1T(\sim\sum\chi(q))$ の増強はスピン密度そのものが増加しているためと考えるのが妥当で, その増加分はFサイトの電荷密度の低下で補われているとすると矛盾なく説明することができる. 我々が通常お目にかかる物質では, 室温程度では相転移がおこらない限り電荷分布は温度変化しない. 一方本系では, 温度の低下に伴いV2-V2二本脚梯子にV1-V3二本脚梯子から徐々に電荷が流れ込んでおり, サイト間の電荷分布が相転移を伴わず連続的に変化するという状態が実現していることが明らかとなった.

5. 高圧相 ($P=2.0$ GPa)

図3に示すように β - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は圧力により多様な相が出現する. 我々は今回, CDO(AF?)相の電子状態について研究を行った. CDO(AF?)は1.0 GPa以上, 150 K以下の領域で出現する. この転移は帯磁率及び電気抵抗率の異常から見出され, 転移温度以下で電気抵抗率の急激な上昇は見られなかったため, 金属反強磁性転移と考えられている[3].

図7に本系で観測される典型的なスペクトルの温度依存性を示す. 室温付近では高圧下においても ac 面内に常圧と近い角度にMAが確認された. 転移温度は抑制されており140 K程度まで一本のピークが観測される. その角度を保ちつつ温度を下げて行くと, MAでのパルス条件では共鳴がおこらなくなり, 相転移がおこっていることがわかる.

転移温度以下においては, ac 面内において, 転移温度以上でのMAから2,3度ずれたところにMAが2カ所観測された. 近い角度にあることから, 等価であった信号が2つに分裂したことを示している. 常温常圧の単位格子中には結晶学的に等価なそれぞれのVサイトは4つあり, この相転移ではそれらが2組ずつに分裂するものと考えられる. ac 面内にMAが残っていることから, b 軸方向の螺旋軸は残っており, a グライドが消失したものと考えられる. これは, これまでに提案されているCDO(AF?)相の空間群と矛盾しない. このことから, 転移温度以下では等価であった隣接するラダーが非等価になったことを示している. また, 転移温度以下でのスペクトルは, 分裂したそれぞれにつ

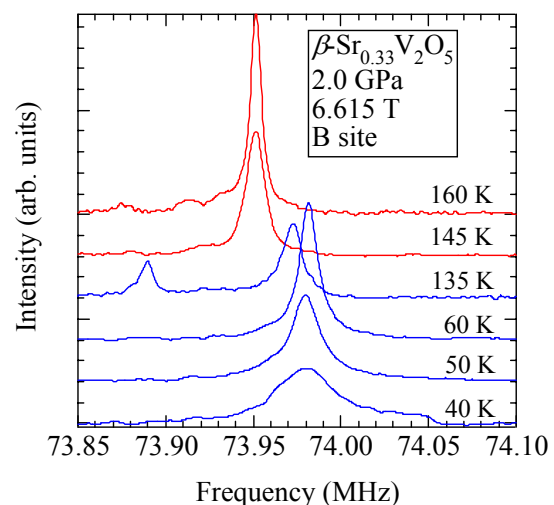


図7 マジックアングルで観測したスペクトルの温度変化 (Bサイト).

いてはMAにおいて1本の信号しか観測されておらず、この相転移は金属反強磁性転移ではなく、磁気秩序を伴わない構造相転移であることが分かる。図7には140 K付近の相転移において分裂した一方のMAの転移温度以下のスペクトルの温度依存性も示している。転移温度以下では単調な温度依存性を示しているが、40 K付近より線幅が増大する。これは内部磁場の発生が考えられ、何らかの磁気秩序状態になっていると考えられる。この相転移はNMRで始めて明らかになったものである。

図8にはMAで測定した各サイトにおける K 及び $1/T_1T$ の温度依存性を示している。140 K以下の温度では一部のサイトについて温度依存性を測定している。Fサイトのシフトの絶対値の減少が観測されたが、それ以外のサイトのシフトの温度依存性は常圧のものに比べ大きく抑えられている。転移温度以下では、極端にシフトの絶対値が減少するサイトがある一方で、シフトが増大するサイト、またスペクトルが観測されないサイトが存在する。これはつまりこの温度で構造相転移に伴い、電荷の再分配が起こっていると考えられる。

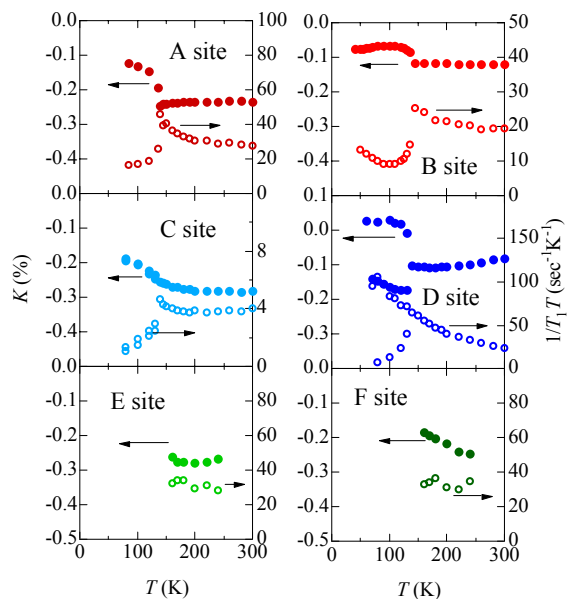


図8 各サイトにおける K (左軸) 及び $1/T_1T$ (右軸) の温度変化 ($P=2.0$ GPa).

6. まとめ

本系において常圧相及び高圧相を通じて金属相は一見単純な Pauli 常磁性金属であるが、金属相において既にサイト間に電荷の不均在存在し、かつそれらが異なる温度依存性を示すことが明らかになった。電荷密度が激しく温度変化圧力変化しており、格子のポテンシャルに電子系が敏感であり、狭い圧力範囲で「悪魔の華」のような多彩な相が出現するものと考えられる。

このようなことは、サイト選択的に電荷揺らぎや磁気揺らぎを観測することによりはじめて明らかになったことであり、精密角度回転核磁気共鳴法の有用性を認識して頂けたら幸いである。

謝辞

最後に、良質な β - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の単結晶試料を提供して頂いた東京大学物性研究所の山内徹氏、植田浩明助教、上田寛教授、結晶方位をXRDにて同定して頂いた山浦淳一助教、角度回転型高圧セルの開発をして頂いた新井浩一博士(現日立メディコ)に感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Ueda, *et al.*, *J. Alloys Compd.* **317-318** (2001) 109.
- [2] T. Yamauchi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 057002.
- [3] T. Yamauchi, *et al.*, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 014437.
- [4] T. Yamauchi, private communication.
- [5] T. Waki, *et al.*, *J. Phys. Chem Solid* **68** (2007) 2143.
- [6] T. Suzuki, *et al.*, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 224421.

著者略歴



和氣 剛

2001年 京都大学理学部卒業

2006年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了，博士
(理学) 取得

2006年～2008年 東京大学物性研究所 博士研究員

2008年～ 京都大学大学院工学研究科 助教

瀧川 仁

1978年 東京大学理学部物理学科卒業

1983年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，理学博士

1983年～1997年 東京大学物性研究所，ロスアラモス国立研究所(USA)，IBM T. J. Watson Research
Center 研究員

1997年～ 東京大学物性研究所 教授

MnO₂ナノシートの室温一段階合成

Room-Temperature Single-Step Synthesis of MnO₂ Nanosheets

甲斐一也¹, 吉田幸大^{1,2}, 陰山洋¹, 齋藤軍治^{1,2}, 石垣哲男³, 川俣純³
¹京都大学大学院理学研究科, ²名城大学総合研究所, ³山口大学理学部

K. Kai¹, Y. Yoshida^{1,2}, H. Kageyama¹, G. Saito^{1,2}, T. Ishigaki³, J. Kawamata³

¹ Graduate School of Science, Kyoto University,

² Research Institute, Meijo University,

³ Faculty of Science, Yamaguchi University

Preparation of single-layer manganese oxide nanosheets (monosheets) comprised of edge-shared MnO₆ octahedra has relied on multistep and time-consuming processing involving a high-temperature solid-state synthesis of bulk templates, and succeeding ion-exchange and exfoliation reactions in solutions, causing high cost and long processing time. Here we demonstrate the first single-step approach to directly access the MnO₂ monosheets, by the chemical oxidation of Mn(II) ion in the presence of tetramethylammonium cation in an aqueous solution. Of importance is that this template-free reaction readily proceeds within a day at room temperature. Self-assembling ability of the MnO₂ monosheets allows to aggregate to form layered structures with cationic tetrathiafulvalene (TTF) derivatives as intercalants.

1. はじめに

層状ペロブスカイトや層状チタン酸化物などの層状無機化合物は、層間イオンを嵩高い有機イオンに置き換えることにより、各無機層が剥離し、単層膜となった「ナノシート」と呼ばれる物質を与える(図1)。ナノシートは厚みが数nmという極薄の二次元シート状物質であり、層状化合物のビルディングブロックとして扱えるため、ナノスケール量子現象の場として、また、機能性材料開発の面で注目を浴びている。これらは負電荷(または正電荷)を帯びて溶媒中にコロイドとして分散するため、基板をナノシート懸濁液に浸漬するなどの溶液プロセスにより、薄膜化やシートの積層による超格子の構築、および機能性有機イオンとの複合化を容易にできるという利点を持つ^[1,2]。またナノシートの大きな比表面積は、電気化学反応や触媒反応などの固体表面が関わる反応に有効活用できるため、大きな電荷蓄積量を持つキャパシタ^[3]や反応効率の良い固体酸触媒^[4]など、応用面でも注目を集めている。

これまで、ナノシートは母体となる層状無機物質を合成後、複数のイオン交換反応を必要とする剥離過程を経て得られてきた。例えばCa₂Nb₃O₁₀などの層状ペロブスカイトのナノシートの場合、母体

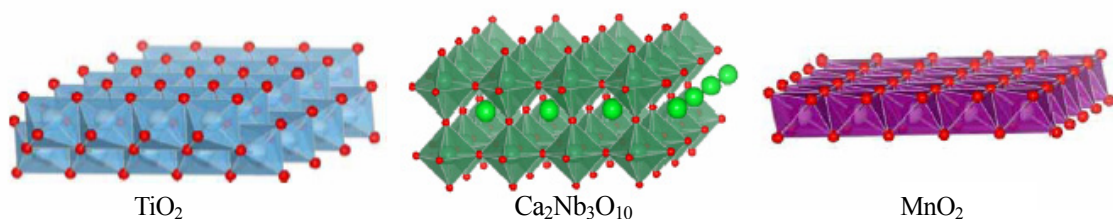


図1 代表的なナノシートの構造

を焼成により得たのち、その母体を酸性水溶液中で一週間ほど攪拌することで層間のアルカリ金属をプロトンに置換する。そしてプロトン置換された無機物（プロトン体）をテトラブチルアンモニウム（TBA）などの四級アンモニウム水酸化物の水溶液中で一週間ほど攪拌することで、ナノシートの懸濁液を得る（図2）。このような多段階でのナノシート合成は、母体を合成するための高温処理を必要とし、特に剥離過程が溶液中でのイオン交換反応を含むために長い反応時間を要するものであった。さらに、得られた懸濁液には未剥離の母体も多く含まれるために収率が低く、遠心分離などの精製過程を必要とするという問題もある。

我々は、溶液合成によってダイレクトに MnO_2 ナノシートを得る方法（室温一段階合成法）を見出した。本方法では、母体の合成やイオン交換反応を要としないため、高温処理と手間、時間を大幅に短縮できる。また剥離過程を必要としないため、ナノシート（モノシート）を高収率で得られるという特徴がある。 MnO_2 ナノシートは CdI_2 型の層構造であり、層内ではMn 原子が正三角格子を形成し $3+/4+$ の混合原子価状態にある。このためスピンプラストラーションに起因した興味深い物性に期待が持てる。さらに高効率リチウム電池や電気二重層キャパシタなどの電極材料への応用^[6,7]が検討されているため、合成プロセスの簡略・高速化は応用面でも非常に重要である。本稿では、 MnO_2 ナノシートの新規合成法ならびに得られたナノシートの同定と構造、ナノシート凝集体の構造と性質、さらに分子性導電体を与える電子ドナー分子とナノシートとの層状複合体の構造と性質について紹介^[8]する

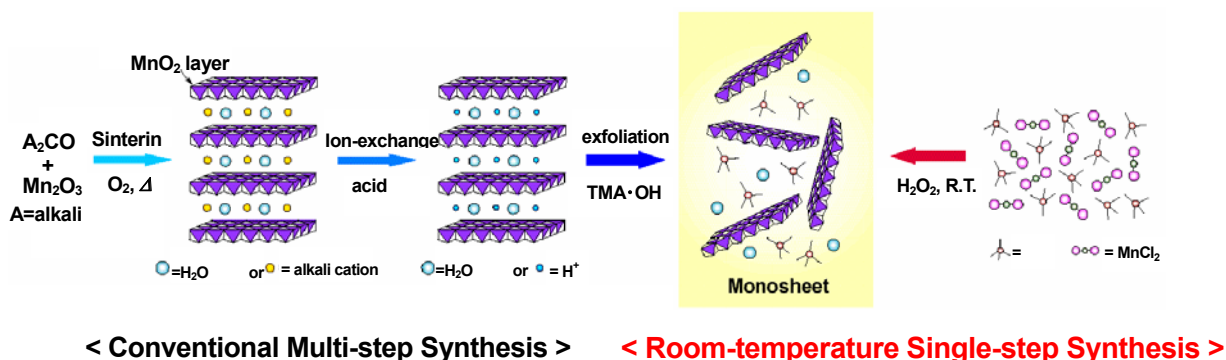


図2 従来の多段階合成と室温一段階合成のスキーム図

2. 室温一段階合成へのアプローチ

一般に、金属酸化物を得るには $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 近い温度での焼成が必要となるが、チタン酸化物^[9]やバナジウム酸化物^[10]など、一部の金属酸化物にはそれよりもずっと低い温度（ $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下）での溶液合成で得られるものがある。層状マンガン酸化物もその一つで、柳沢らは $Mn(II)$ を含む水溶液にアルカリ金属水酸化物と酸化剤（ H_2O_2 ）の混合水溶液を添加することで、層状の $A_xMnO_2 \cdot yH_2O$ （A:アルカリ金属）を得ている^[11]。層間に含まれるアルカリ金属は、用いる水酸化物の種類によって自由に変えることが可能である。 $Mn(II)$ 水溶液から層状マンガン酸化物が得られるまでの反応過程は、アルカリ環境下で生成する層状の $Mn(II)(OH)_2$ が、 H_2O_2 による酸化を受けて生じる $Mn(III)OOH$ を経た後、 $A_xMn(III,IV)O_2$ となる逐次的な酸化反応であることが、Luoらによって確認されている^[12]。ここで注目すべき点は、 $Mn(II)(OH)_2$ 、 $Mn(III)OOH$ 、 $A_xMn(III,IV)O_2$ がそれぞれ共通のMn-Oネットワークを持った層状化合物であるという点である。Mn-O から成る層構造は、Mn の価数増加に起因するMn-O間の結合距離の短縮を除き、ほとんど変化しない。

層状 $Mn(OH)_2$ の形成は、 $MnCl_2$ がアルカリ条件下で OH^- との配位子交換により $Mn(OH)_2$ 層を生成し

た後, van der Waals 力によって層同士が凝集することで進行するに従って, 柳沢らのようにOH⁻とH₂O₂を同時に添加した場合, Mn(OH)₂層の生成と共に, Mnの酸化が同時に起こるため, Mn(OH)₂層の積層する過程と, Mn(III)OOHやMn(III,IV)O₂の層の形成過程が競合している可能性がある. 筆者らはMnO₂層が生じる際に, それらの凝集を抑制するような物質が周囲にあれば, MnO₂ナノシートが得られるはずだと考えた.

ナノシートの分野では, 無機層を剥離させる有機物として四級アンモニウムイオンがよく知られている. この有機カチオンは窒素原子上に局在する正電荷がアルキル基によって無機層と隔てられているためCoulomb相互作用が弱められ, 積層構造を不安定化させると考えられている. また積層した場合でもこの有機カチオンにより再び剥離させることができ, ナノシートは溶液中で安定化される.

これら有機カチオンの水酸化物をアルカリ金属水酸化物の代わりに用いれば, 柳沢らの合成方法を応用できるため, 室温で直接, MnO₂ナノシートを合成できると考え, MnO₂ナノシートの室温一段階合成に取り組んだ.

3. ナノシート懸濁液の合成, 光物性, 構造

我々の開発したMnO₂ナノシートの合成方法は, 0.3 M MnCl₂水溶液10 mLにテトラメチルアンモニウム水酸化物(TMA・OH)とH₂O₂の混合水溶液(それぞれ0.6 M, 0.9 M)20 mLを添加した後, 室温・大気中で1日攪拌するのみである. 混合と同時に, 淡桃色であったMnCl₂水溶液は急速に酸化され赤褐色の懸濁液(1)となる(図3). この赤褐色懸濁液はチンダル効果を示すことからコロイド溶液であることが確認でき, 数日間放置していても沈殿などは生じない.

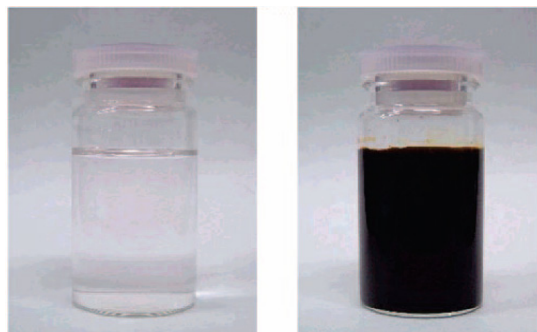


図3 (左) MnCl₂水溶液. (右) TMA・OH/H₂O₂水溶液を添加した後の懸濁液1.

この懸濁液1のUV-Vis吸収スペクトルを図4に示す. 380 nm付近に現れる吸収バンドはMnO₂ナノシート中のMnイオンのd-d遷移に由来するものであり, 多段階合成法によって得られるMnO₂ナノシートと同様の吸収波長である^[13]. 吸光度と濃度には比例関係(図4, 挿入図)が成立し, 濃度を変化させても吸収波長が変わらないことから, これらの濃度域ではナノシートの会合は起こっていない.

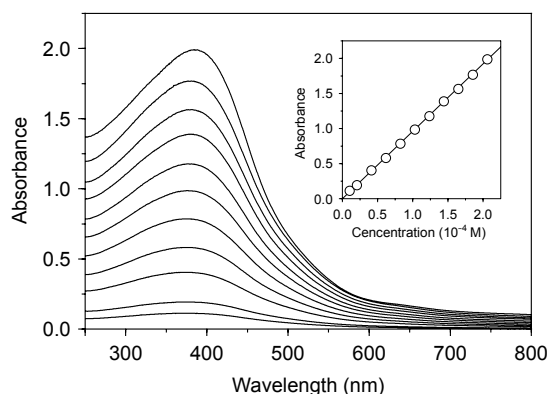


図4 懸濁液1のUV-Vis吸収スペクトル. (挿入図) 380 nmにおける吸光度の濃度依存性.

懸濁液1を凍結乾燥して得られる綿状の粉末(2)を走査電子顕微鏡(SEM)により観察すると, 横サイズが数十~数百マイクロメートルのシート状物質であることが確認できる(図5). またこれらシート状物質は, 裏側にある物質が透けて見える程に薄い. 凍結乾燥法はナノシートの凝集を抑えつつ溶媒を揮発させ, 試料を回収できるため, このようなシート状の構造を観察するのに適している.

シート状物質の厚さを見積もるために, 原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った. 懸濁液1をスピコート法によってマイカ基板上に吸着し, タッピングモードにて測定した結果を図6に示す. 基板上に確認できる形状が, いずれも一定の厚みを持ったシート状物質であることが判断でき, 高さプロフ

アイルからシートの厚さは約0.9 nmと見積もられた。このシート厚さは、 MnO_2 層の結晶学的な厚さ(0.52 nm)に比べて大きな値である。これは佐々木らの報告にあるように、 MnO_2 ナノシートの両面に水分子(0.2 nm)が吸着しているためだと考えられる¹⁴⁾。また、基板上的シート状物質の厚さ分布(図7)から、ナノシートの存在比は約80%(面積比)と非常に高いことが分かった。これらのことから、 MnO_2 層は高い割合でナノシートとして分散していると考えられる。従来の多段階合成法で作成したナノシートの懸濁液は、遠心分離などによって未剥離のものを除去する精製過程を必要とするが、そのような精製過程を経ることなく高い単層率を達成できるのは驚くべきことである。これは、無機層の剥離過程を経ないという本方法の特徴を反映していると思われる。

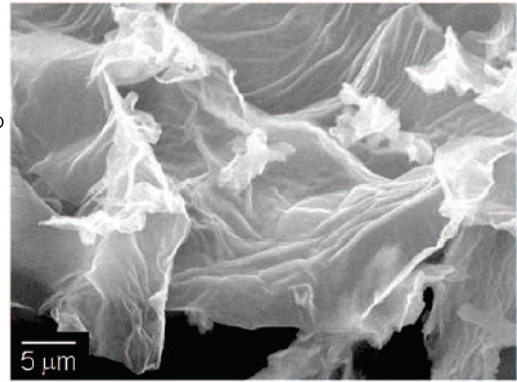


図5 凍結乾燥試料2のSEM像.

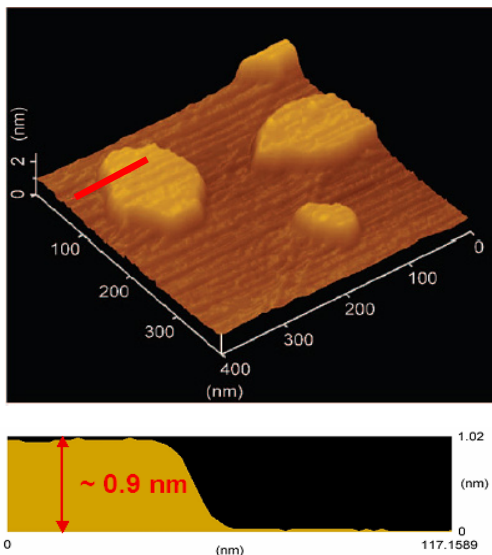


図6 (上)マイカ基板上に吸着した MnO_2 ナノシートの三次元AFM像。(下)赤線部の高さプロファイル。

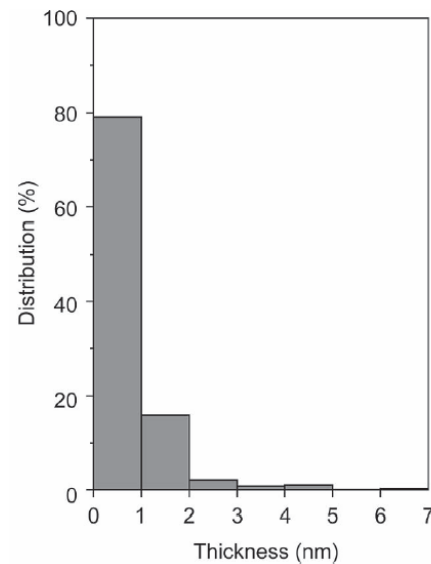


図7 MnO_2 ナノシートの厚さ分布(面積比).

4. 乾燥凝集体の構造と磁性

ナノシート懸濁液をメンブランフィルターを用いて回収し、常温常圧で乾燥した凝集体(3)は、XRDパターンにおいて(001)~(003)の底面反射に対応するピークを示すことから層状化合物であると考えられる(図8)。 MnO_2 の層間距離は0.95 nmとなり、多段階合成法で作成した $(\text{TMA})_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の層間距離(~0.96 nm)とよく一致する¹⁵⁾。また、 MnO_2 層の面内反射に対応する非対称なピークが37°、65°付近に観測され、 MnO_2 層がランダムに積層していることを示唆している⁶⁾。元素分析では、この凝集体3の組成が $(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ となり、

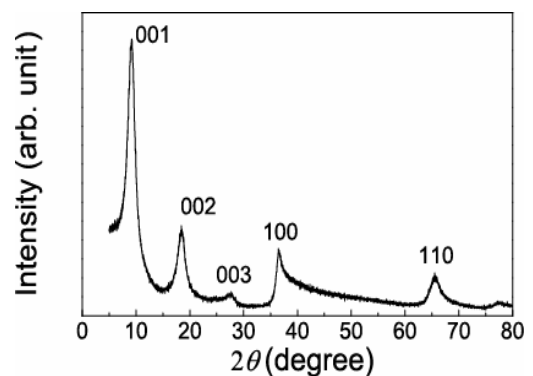


図8 乾燥粉末 $(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ の粉末XRDパターン.

Mn が+3.8 の混合原子価状態であることを示した。懸濁液中には、 MnO_2 ナノシートの他に TMA や H_2O が含まれるため、常温常圧で乾燥・凝集した場合は TMA や H_2O 分子を層間に含む層状化合物となる。

凝集体 3 ($(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$) の静磁化率の温度変化を図 9 に示す。20 K 以上の温度域では Curie 定数 (C) = $1.44 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、Weiss 温度 (θ) = -36.4 K で Curie-Weiss 則 ($\chi = C(T - \theta)^{-1}$) に従う。低温側では、磁場冷却 (FC) とゼロ磁場冷却 (ZFC) とで磁化率に明確な違いが見られ、ZFC において 10 K 付近にカusp が現れる。Weiss 温度から予想される反強磁性転移温度よりも低い温度にカusp が現れており、この系に磁気的なフラストレーションが存在することを示している。このようなカusp は交流磁化率においても観測され、交流周波数 (ν) が上昇するに伴ってカusp の温度も上昇する (図 10)。この現象はスピングラスや超常磁性に特徴的なものであり、両者は転移温度 T_c ($\nu = 0$ におけるピーク温度と定義) によって規格化した直線の傾き $T_c / T_c \log(\Delta\nu)$ 、すなわち磁場の振動に対するスピンの動きやすさによって実験的に区別することができ⁶⁾。ここで ΔT_c は、周波数変化 $\Delta\nu$ に対するピーク温度の変化量である。本系における $\Delta T_c / T_c \log(\Delta\nu)$ は 0.035 となり、この値はスピングラスの場合に適合する (超常磁性の場合は 0.1 以上となる¹⁶⁾) ことから、これらの物質の低温相はスピングラス相だと結論した。

本系では、 MnO_2 層に含まれる Mn イオン間が反強磁性相互作用を持ち、正三角格子に由来する幾何学的なフラストレーションを持っていることと Mn イオンが 3+/4+ の混合原子価状態にあり、価数分布にランダムネスがあることでスピングラス相を形成していると考えられる。

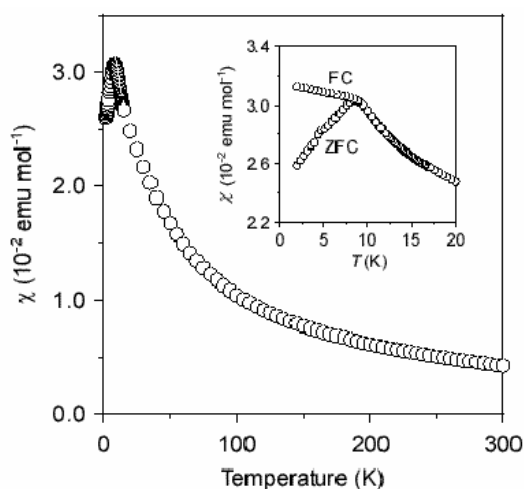


図 9 凝集体 3 ($(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$) の静磁化率温度変化. 挿入図は低温域での FC-ZFC 履歴を示す。

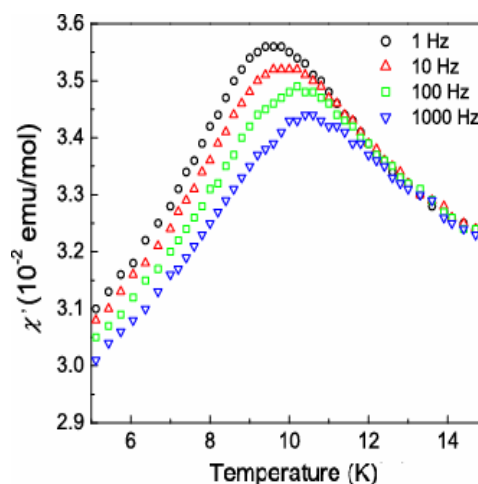


図 10 凝集体 3 ($(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$) の交流磁化率の周波数依存性

5. 電子ドナー分子との複合化

イオン交換法によって層状の有機/無機複合体を得るには、一般に層間距離を広げるためのエネルギーが必要なため、プロトン体との中和反応によって長鎖アルキルアミンなどを挿入した後に、目的の有機分子とのイオン交換反応を行う必要がある (ゲスト交換法)¹⁷⁾。一方、ナノシートから層状複合体を作成する場合には、層間距離が無限大に広がった状態から層状化合物が形成されるので、通常のイオン交換反応では得られないような大きな有機分子との複合体が得られるという特徴がある¹⁸⁾。 MnO_2 ナノシート (懸濁液 1) の場合、Mn 原子 1 個あたり -0.2 程度の負電荷を持っているため、カチ

オンとのCoulomb相互作用により容易に積層体を与える。このことを利用すれば、任意の機能性有機カチオンを層間に含む層状複合体を作成することが可能である。

Tetrathiafulvalene(以下, TTF)や Bis(ethylenedioxy)-TTF(以下, BEDO-TTF) といった電子ドナー分子 (図1)

は、分子の積層による π 電子雲の重なりが伝導パスを生じ、部分電荷移動状態をとることによるキャリアの生成が可能であるため、金属的な導電性を持つ電荷移動錯体を形成することで知られている^[19]。例えば (BEDO-TTF)₂(BF₄)^[20]などの電荷移動錯体

の場合では、BEDO-TTF分子が積層構造を形成し、BEDO-TTFは+0.5の部分電荷移動状態にあるため、高い電子伝導性を有している。また、これらは水に可溶であるため、ナノシート懸濁液との混合により、層状の有機/無機複合体を与えることが期待できる。今回、懸濁液1に(TTF)₃(BF₄)₂や(BEDO-TTF)₂(BF₄)の粉末試料を添加することによって、複合体の作成に成功した。溶解性のよい(TTF)₃(BF₄)₂では、添加して数十秒で積層体とみられる黒色の沈殿が生じたが、溶解性の低い(BEDO-TTF)₂(BF₄)の場合では、黒色沈殿を生ずるまでに5時間程度を要した。

複合体のXRDパターンを図12に示す。いずれの複合体においても層状物質の形成を示(001)の底面反射が現れており、(001)面の面間距離はTTF, BEDO-TTFの場合でそれぞれ14.5 Å, 18.4 Åとなり、凝集体3 ((TMA)_{0.20}MnO₂·0.2H₂O)と比べて大きな層間距離の拡張がある。TTF, BEDO-TTFの分子長軸長がそれぞれ9 Å, 13 Å程度であることを考慮

すると、分子はその長軸をMnO₂面に対してほぼ垂直に向けて層間に挿入していることになる。エネルギー分散型X線分析(EDS)によりS/Mn比を見積もり、熱重量分析(TGA)によって層間のH₂O含量を見積もったところ、複合体の組成はそれぞれ(TTF)_{0.15}MnO₂·1.0H₂O, (BEDO-TTF)_{0.21}MnO₂·1.6H₂Oとなった。これらの複合体は、KBrペレットを用いたUV-Vis吸収スペクトルの低エネルギー領域(~5000 cm⁻¹)にTTF系分子間の電荷移動に由来する吸収バンドを持っており層間のTTF系分子間には π 電子雲の重なりがあり、かつ部分電荷移動状態に

あることを示した。しかしながら、伝導度測定では半導体的な温度変化を示したため、層間の分子はドメインを形成するなど不均一に分布していると考えられる。また、今回の組成比では、TTF系分子は無機層間の空間を20%程度しか占めておらず、 π 電子雲の重なりを介したキャリアの連続的なトランスファーが困難であることも、半導体である原因の一つと考えられる。金属的な伝導性を得るにはより結晶性の高い試料が必要であるとともに、層間の分子の含量を増やすような工夫が必要である。

6. おわりに

Mn(II)の水溶液を出発物質とし、室温一段階合成によってMnO₂ナノシートを合成することに成功した。本方法は従来の多段階合成法に比べ、合成に必要な高温処理や時間を大幅に省くことができるだけでなく、より高い収率でナノシートを得られるという特徴を持つ。溶液合成では、金属イオンや酸化剤の濃度、合成温度などの反応条件の調整が可能であるため、多段階合成法では困難なナノシー

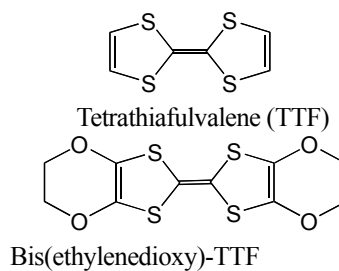


図11 TTF および BEDO-TTF の分子構造

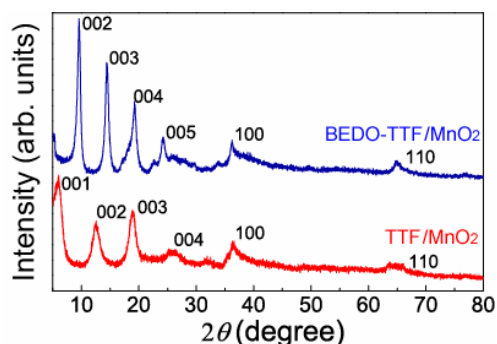


図12 TTF/MnO₂およびBEDO-TTF/MnO₂の粉末XRDパターン

トのサイズ制御や金属イオンの価数制御が可能になると思われ、特に、ナノシートのサイズ制御は、量子サイズ効果に起因する物性（光触媒能や光電流特性など）の制御につながり、基礎、応用の面で重要になると考えられる。

MnO₂ ナノシートの生成過程は、溶液合成における層状マンガ氧化物の生成過程との類推から、水酸化物の逐次的な酸化反応から成ると考えられる。このことから、我々は①層状の水酸化物（またはオキシ水酸化物）が存在し、②酸化物までの酸化が可能であり、③アルカリ環境下で酸化物が安定である、という3つの条件を満たす金属元素であれば、室温一段階合成によりナノシートを得られると考えている。このような金属元素にはFe, Co, Niなどが挙げられるが、これらの酸化物ナノシートは未だ得られていない。室温一段階合成では剥離過程を経由しないため、多段階合成法では得られないこれらのナノシートを作成できる可能性があり、室温一段階合成がMnO₂ ナノシート以外の系にどこまで適用できるのか、現在研究を進めているところである。

謝辞

本研究を進めるにあたり、有機物性化学研究室、および金相学研究室の方々に多大なるアドバイスを戴きました。交流磁化率測定にはLTMセンター共同利用のSQUID磁束計を用いており、LTMセンターの方々には日々寒剤供給にご尽力頂いております。またSEM-EDX測定では、LTMセンターの共同利用装置を使わせていただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。本研究は21世紀COEプログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」の援助を受けて行われており、筆者の1人（甲斐）は京都大学グローバルCOEプログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の支援を受けています。

参考文献

- [1] M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki : *Adv. Mater.* **18**, 1235 (2006)
- [2] H. Junxiang, H. Sato, Y. Umemura, A. Yamagishi : *J. Phys. Chem. B* **109**, 4679 (2005)
- [3] W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu : *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4092 (2003)
- [4] A. Takagi, M. Sugisawa, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi : *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5479 (2003)
- [5] R. E. Schaak, T. E. Mallouk : *Chem. Mater.* **14**, 1455 (2002)
- [6] L. Wang, K. Takada, A. Kajiyama, A. Onoda, M. Y. Michiue, L. Zhang, M. Watanabe, T. Sasaki : *Chem. Mater.* **15**, 4508 (2003)
- [7] H. Y. Lee, J. B. Goodenough : *J. Solid State Chem.* **144**, 220 (1999)
- [8] K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa, J. Kawamata : *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15938 (2008)
- [9] A. Chemseddine, T. Moritz : *Eur. J. Inorg. Chem.* **2**, 235 (1999)
- [10] P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi, J. Livage : *Mat. Res. Bull.* **16**, 669 (1981)
- [11] Q. Feng, E.-H. Sun, K. Yanagisawa, Y. Nakamichi : *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105**, 564 (1997)
- [12] J. Luo, Q. Zhang, S. L. Suib : *Inorg. Chem.* **39**, 741 (2000)
- [13] L. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki : *Chem. Mater.* **15**, 2873 (2003)
- [14] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa : *J. Phys. Chem. B* **105**, 6116 (2001)

- [15] X. Yang, Y. Makita, Z.-h. Liu, K. Sakane, K. Ooi : **16**, 5581 (2004); S. L. Brock, M. Sanabria, S. Suib, V. Urban, P. Thiyagarajan, D. I. Potter : *J. Phys. Chem. B* **103**, 7416 (1999)
- [16] J. A. Mydosh, “Spin Glass”, Taylor & Francis (1993)
- [17] Z. Tong, S. Takagi, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue : *Chem. Lett.* **34**, 1406 (2005)
- [18] Y. Kanzaki, M. Abe : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 2292 (1991)
- [19] G. Saito, Y. Yoshida : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1 (2007)
- [20] H. Yamochi, T. Nakamura, G. Saito, T. Sugano, F. Wudl : *Synth. Met.* **42**, 1741 (1991)

著者略歴



甲斐一也 (Kazuya KAI)

京都大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程 2年

略歴 2006年 北九州市立大学国際環境工学部卒

2008年 京都大学大学院理学研究科修士課程修了

吉田幸大 (Yukihiro YOSHIDA)

名城大学総合研究所 研究員

略歴 1996年 岡山大学理学部化学科卒

2001年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了

陰山洋 (Hiroshi KAGEYAMA)

京都大学大学院理学研究科化学専攻 准教授

略歴 1993年 京都大学理学部卒

1998年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了

1998年 東京大学物性研究所助手

2003年 京都大学大学院理学研究科助教授 (2007年より准教授)

齋藤軍治 (Gunzi SAITO)

名城大学総合研究所 教授 (京都大学 名誉教授)

略歴 1967年 北海道大学理学部卒

1972年 北海道大学理学研究科博士後期課程修了

1979年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手

1984年 東京大学物性研究所 助教授

1989年 京都大学理学部化学科 教授

1995年 京都大学大学院理学研究科 教授

2008年より現職

石垣哲男 (Tetsuo ISHIGAKI)

山口大学理学部 化学・地球化学科4年生

川俣純 (Jun KAWAMATA)

山口大学大学院医学系研究科(理学系) 准教授

略歴 1988年 北海道大学理学部卒業

1990年 北海道大学大学院理学研究科中退

1990年 北海道大学応用電気研究所 教務職員

1994年 北海道大学電子科学研究所 助手

2003年 山口大学理学部 助教授 (2007年より准教授)

1次元ボースガス –弱結合から強相関量子気体へ–

A One-Dimensional Bose Gas

– from the weakly interacting gas to the strongly correlated gas –

木下俊哉

京都大学大学院 人間・環境学研究科 相関環境学専攻 物質相関論分野

Toshiya Kinoshita

Graduate School of Human and Environmental Studies,

Course of Studies on Material Science, Kyoto University

A set of experiments was performed on a one-dimensional Bose gas system. A 3D Bose-Einstein condensate of ^{87}Rb atoms formed in an all-optical trap was loaded into a 2D optical lattice that consists of an array of parallel 1D tubes. By measuring the total energy, cloud size, and local pair correlation function of the atoms, the properties of the 1D Bose gas from the weak coupling to strong coupling (Tonks-Girardeau) limit were elucidated for the first time. The characteristic property of fermionization of the wave functions was observed in the TG limit.

1. はじめに

1995年に達成されたアルカリ原子気体のボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) は、80年代から長足の進歩を遂げてきたレーザー冷却・トラッピング (捕獲) 技術の一つの集大成であった。原子気体は希薄なため原子間相互作用は2体近似がよく成り立ち、しかも相互作用は極めて弱い。さらに、原子気体は操作性に優れ、量子現象を直接可視化できる利点を併せもっており、グロス・ピタエフスキー (GP) 理論との詳しい比較、素励起の観測、量子渦の生成と観測など、粒子間の相互作用が強い液体ヘリウムでは確認しにくかった多くの概念や性質が明らかにされた。

BEC 自体に関する基礎的な研究が一区切りした後、量子気体 (量子統計性の効果が顕著に現れる気体で、BEC やその後に実現したフェルミ縮退した原子気体などがその例) を新たな出発点とした研究が進められている。その中の一つの研究テーマとして、強相関系の生成とその物性の理解を目指すものがある。確かに、弱く相互作用しあっていること量子気体の本質的な特徴であり、それこそが冷却原子を利用して物理現象の本質を明快に導き出せる所以でもあったが、強く相互作用しあう系、いわゆる強相関系には、いまだ解明されていない物理学の難題があるのも事実である。そこで、操作性にすぐれた量子気体で強相関系を生成できれば、こうした難問題に対して明確な解答が得られるのではないかと期待したくなるのも当然であろう。では、どうやって量子気体を強相関系にできるのであろうか。

本解説は、この問いに対する一つの解答を与えるものであり、筆者がアメリカ滞在時に行っていた強相関量子気体である1次元ボース気体の実験的研究に関するものである[1,2]。次節から、1次元系ボゾンの理論を簡単に概観した後、1次元ボース気体の生成法と、初めて実験で確認された1次元系特有の結果を紹介する。

2. 1次元ボースガス –フェルミオン化したボソン (Tonks-Girardeau ガス) –

1次元ボースガスの理論研究の歴史は長く、1936年1次元上に並んだハードコアからなる気体の統計的性質を“古典的”に研究した Tonks に端を発する[3]。1960年 Girardeau は、古典的な剛体球を“お互い透過しあえない”ボソンに置き換え、1次元の N 体ボソンの波動関数が、 N 体のスピンのないとしたフェルミオンの波動関数(スレーター行列式)の絶対値で与えられることを厳密に導き出し[4]。スレーター行列式を含むことは、同一空間点を共有できないフェルミオンの性質をもちうる行列式の絶対値をとることはボソン特有の粒子の交換に対する波動関数の対称性を保障する。この N 体の波動関数によって表されている状態は、お互いのボソンがあたかもパウリ排他律に従うかのごとく互いに避けあっている場合(アンチバンチング)に相当し、「フェルミオン化したボソン」と呼ばれている。このような状態が実現している1次元気体が Tonks-Girardeau ガスである。

1963年、Lieb と Liniger は、2体間の相互作用が任意の強さの点接触型斥力で与えられる N 体ボソンのハミルトニアンを考え、ベータ仮説に基づいて厳密解を導出し[5]。その解は、仮に2粒子が完全に重なり合った場合に生じる相互作用エネルギーと仮に各粒子の波動関数が重なることなく局在した場合に生じる量子力学的な運動エネルギーとの比、 γ によって一意的に決まる(後者が分母)。相互作用が弱い場合 ($\gamma \ll 1$)、系は局在による運動エネルギーを減少させるべく、滑らかに大きく広がった互いに重なり合う波動関数を持ち、平均場近似が可能な擬凝縮 (quasi-BEC) した1次元ガスとなる。一方、相互作用が強い極限では ($\gamma \gg 1$)、系は波動関数の重なりを最小にすることを最優先し、粒子間に非常に強い相関が生じる。相関距離は原子間距離程度となり、透過しあえない剛体球が並んでいる状態に近い平均場近似が全く適さないこの強相関の極限状況がまさに Tonks-Girardeau ガスである。

3. 弱く相互作用する原子気体から強相関係へ

原子間相互作用は基本的には非常に弱いものの、冷却された原子では運動エネルギーも極めて小さい。そこで、系の基底状態やダイナミクスの決定に、運動エネルギーよりも相互作用エネルギーの方がより大きな影響を及ぼすような状況を創れば、原子気体を強相関係にすることができる。冷却原子の場合、原子間相互作用の大きさと符号(引力か斥力か)は、2体の散乱長の大きさと符号で決まる。同種の冷却ボソンなら s 波散乱長、フェルミオンなら p 波散乱長が相互作用の性質を決定づける。原子の場合、外部磁場の微調整によって散乱長を自在に制御できる、フェッシュバック共鳴と呼ばれている現象がある。これにより、散乱長を大きくでき、上記の2つのエネルギーの相対的なバランス、つまり γ を変えることができる。3次元系で γ を大きくするには、相互作用を強く (s 波散乱長が大きく)かつ高密度にする必要があるが、高密度の下でフェッシュバック共鳴を行うと、非弾性散乱による原子数のロスが凄まじく気体は短時間で崩壊してしまう。ところが、 γ の要素となっている平均場エネルギーと局在に伴って増加する運動エネルギーのうち、後者は次元と3次元で異なる密度依存性をもつ。1次元の場合、前者の相互作用エネルギーは3次元の場合と同じく原子数密度 n に比例するが、後者の局在による運動エネルギーの上昇は、(原子間距離) $^{-2}$ つまり n の2乗に比例するので、結局 γ は n に反比例する。従って、1次元では3次元とは反対に密度が小さい方が γ は大きく強相関係になる。低密度のもとで生成できるので、非弾性散乱による原子数のロスは回避できる。

以上から、1次元系のボース気体は、厳密解の存在と安定な強相関係の生成という、理論・実験の両面で利点をもつ。操作性に富んだ原子気体による1次元ボースガスの生成は、数理論理的に重要な理論の検証に役立ち、実験と理論との詳しい比較が可能であるため、どのような物理量をいかにし

て測定すればよいのか、今後より複雑な強相関係の研究に必要となる観測技術を確立するための「たたき台」としても大変貴重である。しかし、厳格に1次元性を満たし、欠陥や不純物の無いクリーンな環境に閉じ込め、しかも強く相互作用しあう系にするという技術的困難さのため、その実現は長年阻まれてきた。

4. 光格子による1次元ボースガスの生成

1998年、Olshaniiは超低温の原子気体をWaveguide内に送り込んで2次元方向に非常に強く閉じ込め、Waveguideの軸方向にのみ原子が自由に運動できる1次元ガスの生成法を提案した[6]。このとき γ は、3次元での原子のs波散乱長 a 、2次元方向の波動関数の幅(振動子長さ) a_{\perp} 、1次元の原子数密度 n など、実験で制御できる現実的な物理量により次式で近似的に表され[6]。

$$\gamma \sim 2a/n a_{\perp}^2 \quad (1)$$

ここで、2次元方向の閉じ込めは2次元調和振動子ポテンシャルで与えられ、 a_{\perp} はその基底状態の波動関数の幅で、トラップ内で振動する原子の角周波数と質量 m を用いると $a_{\perp} = (\hbar/m\omega)^{1/2}$ で表される。系が十分に1次元であると認められるには、系の化学ポテンシャル μ や原子に関連するあらゆるエネルギーが、ともに2次元調和ポテンシャルのエネルギー間隔 $\hbar\omega$ よりも十分に小さいという条件が満たされる必要がある。このエネルギーの制限は、原子同士の衝突などが起こっても原子が励起されないこと、つまり2次元方向の運動は完全に基底状態に凍結されていることを要求し、原子が横方向に“ずれない”ことを保障する。言うまでも無く、水平方向のトンネリングなども起こってはならない。

1次元性の条件を満たしたうえで、 γ を大きくしてさらに強相関領域に入るには、(1)式より、希薄な(n 小)原子気体を非常にタイトに閉じ込め(a_{\perp} 小)、散乱長 a を大きくすることが要求される。そこでまず、散乱長 a を大きくするよりも、残り2つのパラメーターで強相関領域に到達できるようにする。Waveguideとしては、我々は2次元光格子で形成される1次元チューブを利用した。光格子とは、レーザー光の定在波の節または腹に、量子縮退した超冷却原子集団を空間的に規則配列させた物質である。1本の定在波(1D Lattice)では原子の運動は各ディスク上の2次元上に、2本(2D Lattice)ではチューブ状の交線内部の1次元に限定され、低次元系を創ることができ[7]。

実験では、磁気光学トラップ(MOT)と偏光勾配冷却の後、光双極子トラップ内に原子集団を移す。光双極子トラップ用のYAGレーザー(波長 $1.06\ \mu\text{m}$)は2本にわけられ、その交差領域で蒸発冷却を行ってBECを生成する[8]。その際、ズームレンズシステムを導入することにより、交差領域でのビーム径は自在に変更できる。約2秒間の蒸発冷却により、 $|F m_F\rangle = |1 1\rangle$ 状態にあるおよそ300000個の ^{87}Rb 原子のほとんど総てがボース凝縮する。この後、図に示すように、2本の直交する光格子ビームをBECの中心に重なるように入射する。光格子ビームの半径は約 $600\ \mu\text{m}$ で、トーマス・フェルミ近

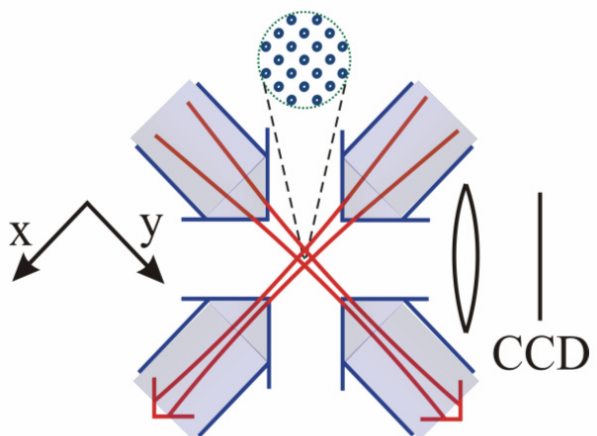


図1 模式的な実験配置図。赤い矢印がYAGレーザー、青い大きな矢印が光格子ビームを表す。交差領域には、鉛直方向(Z軸)を軸とする1次元チューブの束が形成されている。

似て与えられるBECの半径(下記に示した方法で10 μm から 25 μm まで可変)よりも遥かに大きい。水平面上を進む2本のLatticeビームは、水平面内に約400 nmの格子間隔で多数配列した1次元チューブ束をBEC付近に作る。チューブの1次元軸は鉛直方向であり、軸方向にはBECを生成する際に使用した光トラップをそのまま残すことで、原子は水平方向には光格子により極めて強く、軸方向には緩やかな調和ポテンシャルにより閉じ込められる。一本のチューブだけを見ると、アスペクト比は最大で800程度にまでおよぶ。凝縮原子集団はこれらチューブに再分配されることになり、同じ閉じ込めの強さをもつ多数の独立な1次元ボソン系が生成される。

(1) 式より、 a_{\perp} と n を変えれば γ を制御できる。 $a_{\perp} = (\hbar/m\omega)^{1/2}$ で、 ω は光格子のビーム強度の平方根に比例するから、光強度を増大させるほど水平方向の閉じ込めは強くなり、 γ は上昇する。一方、1次元原子数密度 n も以下の二通りの方法で、 a_{\perp} とほぼ独立に変化させた。まず、2D Latticeを印加する前に、BEC生成用の光双極子トラップのビームサイズあるいはそのパワーを増減してBECの半径を変える。この後、2D光格子を印加すれば、BEC内の原子密度に依存して各チューブに誘導される原子数が決まる。チューブ内に誘導した後、再び光双極子トラップの強度を変えれば、軸方向の閉じ込めの強さが変わり、チューブ内の原子数密度を制御できる。我々のシステムでは、光格子と双極子トラップという2つの光トラップの閉じ込めの強さを独立に調整でき a_{\perp} と n を互いに影響することなく広範囲に渡って制御できる。その結果、弱く相互作用しあう領域から強相関領域に至るまで、1次元系の性質を大きく変えることができ、 γ の値に対して極めて大きなダイナミックレンジが得られる。

実際の実験では、BEC内の原子分布がトーマス・フェルミ(TF)分布と呼ばれるパラボラ型に従うため、各チューブで原子数密度が異なり、よって γ の値も場所により異なる(密度が高い中心部は周囲より γ が小さくなる)また、光の回折限界のため特定のチューブのみを分離しては観測できず、含まれている原子数が異なるすべてのチューブを同時に観測することになる。次節以下で説明する結果の解析やモデル計算では、1次元チューブに導入する前の原子分布としてTF分布を仮定し、全チューブにわたる“平均”を取ることで、実際に測定する物理量と対応させている。原子を含むチューブの総数はBECのサイズによって変わるが、およそ1000~8000本で、チューブ内の平均原子数は40~300個である。

5. 1次元ボースガスの実験結果

強相関特有の振る舞いや相関の強さが移り変わり行く様子を見るには、どのような物理量をいかに測定すればよいであろうか。まずは、図2のように仮に1次元チューブ1本を抜き出し、BEC生成後、2D Latticeの光強度をゆっくり増加していくに伴って、波動関数がどのように変化していくかを考えてみる。光強度が弱いときは($\gamma \ll 1$)、3次元のBECの振る舞いと本質的には違いはない。コヒーレンス長に対応する波動関数の幅は大きく広がっており、各波動関数の重なりも大きいので、平均場近似がよく成り立つ領域(Mean-Field Regime: MF領域)にある。光の強度を上げて閉じ込めを強くすると($\gamma \sim 1$)、水平方向に絞られた

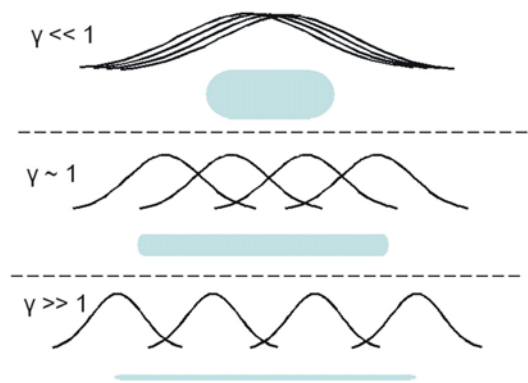


図2 閉じ込めによる波動関数の変化

ガスは軸方向に膨張し、単一原子の波動関数は互いの重なりを避け始めようとする（フェルミオン化の始まり）。さらに閉じ込めを強くすると、原子は完全に互いに避けあうよう振る舞い、強相関領域に入る。波動関数の重なりはほとんどないので、系の全エネルギーのうち局在に伴う運動エネルギーが支配的になる。ここからさらに閉じ込めを強くし、 $\gamma \gg 1$ の Tonks-Girardeau (TG) 極限に近づいたとしても、すでに波動関数の避けあいは完了しているの、軸方向の気体の長さや系の全エネルギーには、これ以上ほとんど何も変化は起こらない。弱相関から強相関領域への変化に伴って、これら物理量に“飽和”現象が見えれば、強相関効果の1つの証拠といえる。

2D Lattice はそのままにして軸方向の光トラップのみを切り原子をチューブ内で解放させる。解放されるエネルギーは、運動エネルギーと相互作用エネルギーの和となり、飛行時間計測法 (Time of Flight) により、1次元ガスの全エネルギーが測定できる。原子数密度を小さくした場合 ((a)) と大きくした場合 ((b)) の各々に対して、光強度を上げることで閉じ込めの強さを変えながら、全エネルギーを測定した結果を図3に示す。図では、全チューブに渡る平均操作を加味した γ_{ave} と理論計算

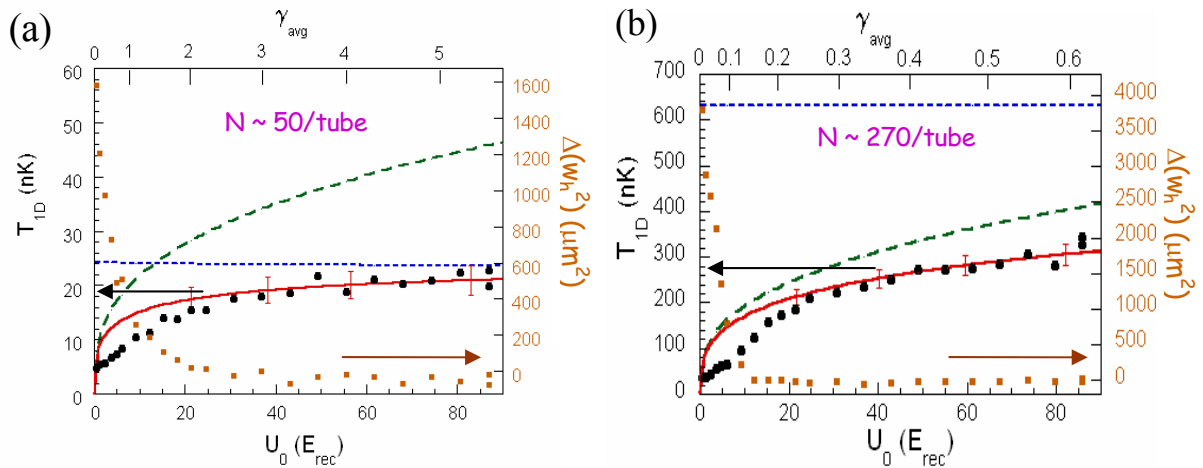


図3 1次元ボソンの1原子当たりの全エネルギー (1次元温度, T_{1D} に換算). 黒丸は全エネルギーの測定結果を表す. チューブ内の原子数密度が低い場合 ((a), 平均原子数=50) と高い場合 ((b), 平均原子数=270) の各々に対して、閉じ込めの強さを変化させて測定した. 光格子ビームの最大パワーは 700 mW で、この時、原子のトラッピング周波数 $\omega/2\pi = 70$ kHz, $a_{\perp} = 42$ nm, 2D 光格子ポテンシャルの深さは $16\mu\text{K}$ である. 冷却原子の実験では、ポテンシャルの深さなどをフォトン (今の場合は光格子ビームの光) の放出に伴う反跳エネルギー E_{rec} を単位にする場合が多く、 $16\mu\text{K}$ は $85 E_{\text{rec}}$ に相当する. 緑の線は平均場近似による計算, 青い線は TG 極限, 赤い線は厳密解に基づく計算結果を示す (図4も同様). 茶色の四角は、飛行時間中の横方向への広がり $\Delta(W h^2)$ を表す. 論文[1]より抜粋.

の結果も描かれている.(a) では、 γ_{ave} が 4 以上になるとエネルギーが飽和し、与えられた原子数密度に対応する Tonks-Girardeau (TG) 極限の理論値にほぼ等しくなっており、平均場理論では記述できない強相関領域に入っていることがわかる。一方、(b) では、閉じ込めの強さの変化は (a) と全く同じでも、原子数密度が高いため γ_{ave} は最大でも 0.6 程度に留まっている。(a) に比べると (b) は、 γ_{ave} が狭い領域にあるにもかかわらず、全エネルギーの上昇する割合が大きい (つまり飽和していない)。平均場近似がよく成り立っており、弱相関領域に対応している。

(a), (b) とともに、光格子の閉じ込めポテンシャルの深さが十分深くなると、フリーパラメータを使わずとも理論計算と見事な一致が見られる。一方、深さが浅い場合は隣のチューブへのトンネリング

が起こり、もはや純粋な1次元系でなくなる。本来もっていたはずのエネルギーの一部が、軸方向に飛行している最中に横方向へのトンネリングにも費やされてしまうため、図のように理論予測値からずれてしまう。チューブ間を横方向へ横断していくトンネリングの様子は、原子気体雲の半値全幅の2乗 Wh^2 が飛行時間中にどれだけ増加するかを見ればよく、例としてトラップ解放後の7 ms と17 ms の Wh^2 の差、 $\Delta(Wh^2)$ も図3に示した。閉じ込めが不十分でポテンシャルが浅いとき、原子気体は水平方向にも広がり始めることが分かる。

図4はトラップを切らずに、1次元軸方向の原子気体の長さをその場観察した測定結果である1次元気体の原子密度分布は、弱く相互作用する領域ではパラボラ型のトーマス・フェルミ (TF) 分布、強相関 TG 極限では TF 分布の平方根の型の関数形をもち、重ならない剛体球を反映して TF 分布よりも平坦に近くなることが理論的に予想されている[9]。実験で使用したイメージング系は、この形状の違いを識別できるほどの空間分解能はなかったが、相関が強くなるにしたがって、ゆっくりではあるがTG極限で与えられる大きさに近づく様子が観測できた。

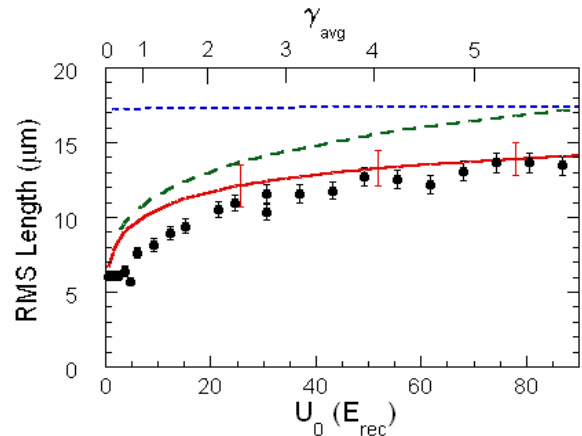


図4 閉じ込めによる1次元気体の長さ (2乗平均, RMS) の変化. トンネリングが無視できる領域では、厳密解ともよく一致している。論文[1]より抜粋。

6. 2体の局所相関関数の測定

フェルミオン化の最も決定的な証拠でもあり、相互作用の強さによる系の振る舞いの変化を直接観測する方法は、2原子の局所相関 $g^{(2)}$ を検出することである[2]。 $g^{(2)}$ は同一点で2つの原子を同時に見出す確率に比例し、波動関数が空間的にどの程度重なりあうのか、その割合を表す。 $g^{(2)}$ の値は、凝縮していないボソンでは2 (BECでは1)、フェルミオンではゼロとなる。 $g^{(2)}$ の検出に我々は光会合法を利用した。基底状態にある2つの ^{87}Rb 原子が互いに近づき、特定の波長の光を吸収すると、片方の ^{87}Rb が励起された $^{87}\text{Rb}(P_{3/2}) - ^{87}\text{Rb}(S_{1/2})$ という一種の束縛状態として、2原子分子が生成される。その後、自然放出により基底状態に戻ると分子の多くは束縛が解け、大きな運動エネルギーを伴ってトラップから抜け出し、その結果 ^{87}Rb 原子の数は減少する。選んだ波長では、光会合は2原子間の核間距離が極めて近い1.8 nm のときに、最も効率的に起こる。この距離は典型的な原子のド・ブロイ波長 ($\sim 0.3 \mu\text{m}$) に比べて非常に小さく、まさに“局所”相関とみなしてよいぐらいの距離である。この光会合の効率、つまり原子数の減少する割合が $g^{(2)}$ を知ることができる。図5は、 γ を極めて広く変えたときの $g^{(2)}$ の振る舞いを示している。1に近い $g^{(2)}$ をもつ擬凝縮した状態から、強相関領域に入るにつれて0に向かって減少していく様子が、理論との優れた一致とともによくわかるであろう。 γ_{ave} の増大に伴い、フェルミオン化したボソンへの緩やかなクロスオーバーの様

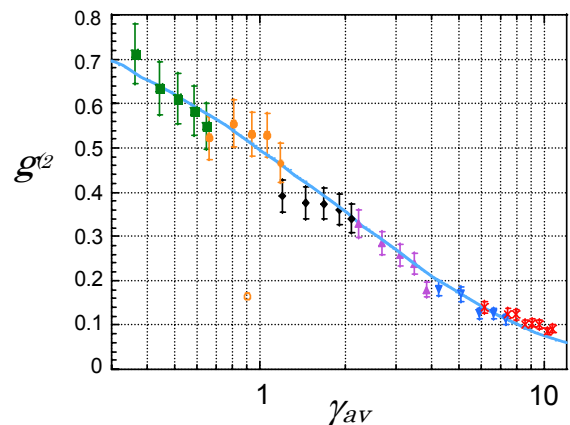


図5 2体の局所相関関数 $g^{(2)}$ の γ 依存性. 青い線は厳密解に基づく計算結果を示す。論文[2]より抜粋。

子が捉えられている.このように原子同士の相関を直接測定できるのは,原子気体を利用した研究の強みの一つであり,現在では原子の非局所な相関関数をも測定できる方法がいくつか開発されている.

3体の局所相関関数 $g^{(3)}$ は,3体衝突が起こる頻度を与える. $g^{(3)}$ と $g^{(2)}$ は $g^{(3)}=(g^{(2)})^3$ の関係があるので, $g^{(2)}$ が0に近い強相関領域では3体衝突による原子のロスも劇的に小さくなる.従って,強相関領域ではフェシュバック共鳴を使って相互作用をさらに大きくしても,あるいは引力相互作用するようにしても,加熱やロスの問題は生じない.近い将来1次元引力系ボソンの研究もできるであろう.一方,実験では, γ が小さくなるにつれて $g^{(2)}=1$ に近づいていく傾向が見られる.理論上は,揺らぎのため均一な1次元系では有限温度でBECは起こらないが,トラップのある不均一な原子系では長波長揺らぎにリミットがあり,有限温度で真の1次元BECが起こると予想されている[10].そのためには非常に高密度が要求されるが3体の非弾性衝突によるロスや加熱が極めて大きくなり我々の実験では現時点では到達できていない.

7. おわりに

上記の結果は,筆者がペンシルバニア州立大学の物理学科に滞在中D. S. Weiss教授と大学院生のT. Wengerらと行った共同研究によるものである.フェルミオン化したボソンでは,波動関数の絶対値または2乗に起因する物理量がフェルミオンと同じ性質をもつ.我々は原子の全エネルギー,系のサイズや2体の局所相関関数の測定を通して,これら次元強相関ボソンの性質を実験で初めて明らかにし,相関の強さが異なる広い領域にわたり,理論的に知られていた厳密解との優れた一致を確認した.勿論すべてを明らかにしたわけではなく,素励起の観測や絶対値ではなく波動関数そのものが関与するため,フェルミオンとは異なる性質をもつ1体の非局所相関関数(あるいはそれをフーリエ変換して得られる運動量分布)の測定は,いまだ行われていない.相関に関する実験研究の後,我々の研究は1次元系がもつ可積分性に着目した研究へとシフトし[11].可積分性を有する量子気体は,非平衡や量子カオスの研究を可能にする新しい実験系になりうる.筆者は現在,帰国して自らの研究グループを立ち上げているが,1次元あるいは2次元の低次元量子気体で,非平衡性が本質的に関与する物理現象の解明を目指した研究を行いたいと考えている.

参考文献

- [1] T. Kinoshita, T. Wenger, D. S. Weiss, *Science* **305**, 1125 (2004).
- [2] T. Kinoshita, T. Wenger, D. S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 190406 (2005).
- [3] L. Tonks, *Phys Rev.* **50**, 955 (1936).
- [4] M. Girardeau, *J. Math. Phys.* **1**, 516 (1960).
- [5] E. H. Lieb and W. Liniger, *Phys Rev.* **130**, 1605 (1963).
- [6] M. Olshanii, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 938 (1998).
- [7] For Review of Optical Lattices, I. Bloch, *Nature Physics*, **Vol. 1**, 23 (2005).
- [8] T. Kinoshita, T. Wenger, D. S. Weiss, *Phys. Rev. A.* **71**, 011602(R) (2005).
- [9] M. Olshanii, V. Dunjko, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 090401 (2003).
- [10] W. Ketterle and N. J. Druten, *Phys. Rev. A.* **54**, 656 (1996).
- [11] T. Kinoshita, T. Wenger, D. S. Weiss, *Nature* **440**, 900 (2006).

著者略歴



木下 俊哉 (Toshiya Kinoshita)

京都大学大学院 人間・環境学研究科 相関環境学専攻 物質相関論分野 准教授
1996年 京都大学大学院 理学研究科 物理学第一専攻 博士課程修了 (理学博士)
1996年 パリ高等師範学校 カスラー・ブロッセル研究所 ポスドク研究員
1998年 ドイツ マックスプランク量子光学研究所 ポスドク研究員
2001年 東京大学工学部 附属総合試験所 教務補佐員
2001年 ペンシルバニア州立大学 物理学科 ポスドク研究員
2007年 京都大学大学院 人間・環境学研究科 准教授 (現職)
科学技術振興機構 (IST) さきがけ研究員 (兼任)

水クラスターにおける水素結合交換の実空間観測 Real-Space Observation of Hydrogen-Bond Exchange in Water Clusters

熊谷 崇, 海津 政久, 奥山 弘
京都大学大学院理学研究科化学専攻

T. Kumagai, M. Kaizu, H. Okuyama

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

Structure and dynamics of individual water clusters adsorbed on Cu(110) were studied by using a scanning tunneling microscope (STM) at 6 K. The dimer consists of hydrogen-bond donor and acceptor molecules, and dynamically rearranges the hydrogen bond, resulting in the interchange of their roles. The large isotope effect (~ 60) was observed in the interchange rate between $(\text{H}_2\text{O})_2$ and $(\text{D}_2\text{O})_2$, suggesting that the process involves quantum tunneling. The interchange motion was enhanced upon the excitation of a specific vibration mode that correlates with the reaction coordinate.

1. はじめに

水分子は水素結合によって互いに結び付きネットワークを形成する。液体の水では水素結合の生成・切断を繰り返しながら、そのネットワークは時間とともに組み換わっており、水素結合のダイナミクスは水溶液中の化学反応や生体反応などにおいて重要な役割を担っている。気相の水分子ダイマーやトライマーなどの少数クラスターは水素結合を含む簡単な系で、そのダイナミクスを理解するためのプロトタイプとして分光学的手法や理論計算によって頻りに調べられてきた[1,2]。気相の水ダイマーは水素結合のドナーおよびアクセプター分子から構成されており、水素結合の組み換えによる等価な配置が8つ存在する。それらの中には量子論的な重なりが生じており、振動 - 回転スペクトルのエネルギー準位に分裂線を与える。2種ある組み換え過程のうち、ドナーとアクセプター分子がそれぞれの役割を入れ替える過程（ドナー - アクセプター交換）については、分裂幅から対応する交換頻度は 10^9 s^{-1} と見積もられている。さらに特定の振動モードと交換運動の結合も見出されている[3]。

一方、金属表面における水分子の振舞いはコロイド化学、電極反応、不均一触媒などと関連し、学術的にも重要なテーマである超高真空中の金属表面における水分子の研究は既に40年以上の歴史があり、これらの研究成果は数報のレビューにまとめられている[4,5]。水 - 金属表面系では水素結合による水分子間の引力相互作用が水分子 - 基板金属間の相互作用の大きさに近いこと、両者の相対的な強さによって多彩な吸着構造が形成される。過去の分光・回折法を用いた研究では100 K程度で水分子が金属表面に形成する1分子レイヤー構造に焦点が当てられ、その超構造や成長様式に関する研究が活発に行われてきた。一方、薄膜の形成過程を理解する上で、まず金属表面に孤立した水分子や少数クラスターの構造やダイナミクスを知ることは重要である。表面における少数クラスターの構造、拡散、そして水素結合の組み換えを含む水分子のダイナミクスを理解することは、複雑な固体表面の「濡れ」のメカニズムを原子レベルで理解するための第一歩であると考えられる。

我々は最近、Cu(110)表面に吸着した水ダイマーにおいて、ドナー - アクセプター交換運動を走査

トンネル顕微鏡 (STM) によって直接観測し, この交換過程に水素原子のトンネル効果が含まれることを提案した[6]. 測定はすべて 6 K で行っている. 本稿ではダイマーに加えてトライマーの構造と水素結合の組み換え運動について紹介する.

2. 方法

実験は STM (超高真空中, 6 K) を用いて行い, 探針には電解研磨した W 線を用いた. Cu(110) 単結晶基板は Ar^+ スパッタと電子衝撃によるアニールを繰り返すことで清浄化を行った H_2O および D_2O を基板温度 12-30 K で熱シールド内に導入した. 吸着温度を制御することにより, モノマー, ダイマー, トライマーなどを作り分けることができる. すなわち 20 K 以上では水分子が十分熱拡散する結果, トライマーなどのクラスターが多く表面に生成する. また STM を含むチャンバー内には実験後も水分子が残留するため, 同位体を切り替えて実験を行う前にはチャンバー全体のベーキングを行った.

水分子クラスターの構造最適化と吸着エネルギーの計算, および STM シミュレーションは DFT に基づく第一原理分子動力学プログラム STATE を用いて行った[7]. 交換相関エネルギーおよびポテンシャルには Perdew, Burke, Ernzerhof による一般化密度勾配近似[8]を適用した. 原子核ポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャル[9]を用いて表現した. 波動関数と補強電荷密度は平面波基底で展開し, カットオフエネルギーはそれぞれ 25 および 225 Ry とした. Cu(110) 表面のモデリングは 5 層スラブを用いて行い, ダイマー (トライマー) の構造計算には (2×3) ((2×4)) 表面ユニットセルを採用し, ブリルアン域積分には 16 (64) k 点を用いた. ダイマーに対する STM シミュレーションは (3×4) ユニットセル, 64k 点を用い, Tersoff と Hamann[10]の方法により行った.

3. 水分子モノマー

基板温度 20 K 以下で水分子に露出すると, 表面上には水単分子が主に観測される (図 1a). モノマーは丸く明るい構造として観察され, DFT 計算によると基板 Cu 原子のほぼ真上に, 分子面を横にして吸着している (図 1b,c). 図 1a の挿入図は一酸化炭素 (暗い) と並べて測定した像である. 一酸化炭素は Cu 原子の真上に吸着することが既に知られており, 相対位置から水分子は確かに Cu 原子の上にあることがわかる. また図 1a 右上の水分子は途中で切れているように見えるがこれは測定中に水分子が表面に沿って ($[\bar{1}10]$ 方向に) 隣の Cu 原子の上に移動した (Cu 原子間距離 a_0) ことによる. 定量的な解析により, 水分子の移動頻度は 6 K において約 7 秒に 1 回であることがわかった[11].

4. 水分子ダイマー

ダイマーはモノマー同士を意図的に衝突させることによって簡単に生成することができる. 図 2 は水ダイマーの生成を捉えた STM の連続像で, 図 2a の丸い輝点は

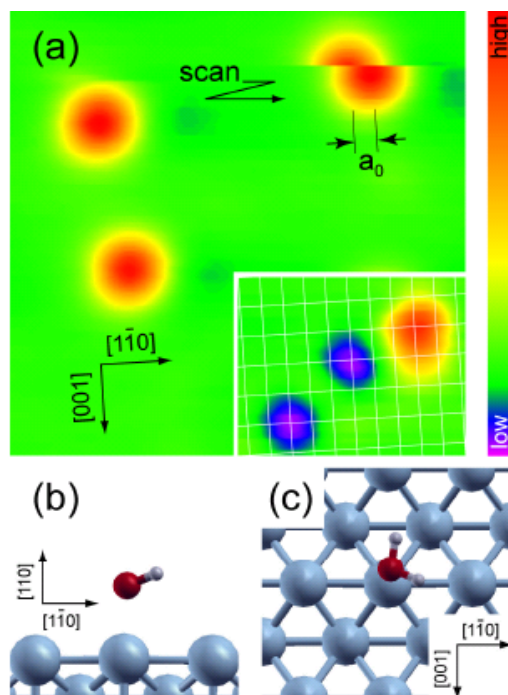


図 1 (a) 水モノマーの STM 像. 挿入図は CO 分子 (暗い構造) との共吸着像. メッシュは Cu 基板を示す. (b), (c) DFT 計算によるモノマーの吸着構造.

すべてモノマーである。バイアス電圧 $V_s > 43$ mV においてモノマーの原子列に沿った移動が STM により誘起されるので [11], これによりモノマー同士を衝突させた (図 2b)。高バイアス電圧で分子にトンネル電子を注入することにより、特定の分子振動が励起され、分子内の非調和結合により並進運動が誘起される。これは分子振動励起を利用した STM による分子操作の一種である。図 2c に見られるように生成したダイマーはノイズのような揺らぎを示す像として観測された。STM 像は図中に示した方向にラスタ走査して取得しているため、像がこのような切れて見えるのは分子が $[1\bar{1}0]$ 方向に断続的に動いていることを示している。つまり、ダイマーは原子列方向に沿って 2 状態間を絶え間なく運動しているように見える。

ダイマーの STM 像は重水素置換した水では劇的に変化する。図 3a は $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ を同時に捉えた STM 像で、 $(\text{D}_2\text{O})_2$ では $(\text{H}_2\text{O})_2$ で見られる運動の速度が著しく遅くなるため、静止した状態を観測することが可能になる。ダイマーは $[1\bar{1}0]$ 方向に軸をもつ卵型の構造として観測される。この卵型は $(\text{H}_2\text{O})_2$ の 2 状態それぞれの包括線においても観測されることから、両者は動的な性質のみが異なっていることがわかる。図 3c はスキャン中に $(\text{D}_2\text{O})_2$ の運動を捉えた STM 像であり、ダイマーは 2 配位の short-bridge サイトを反転中心として (b) と (d) の等価な状態間を行き来している。

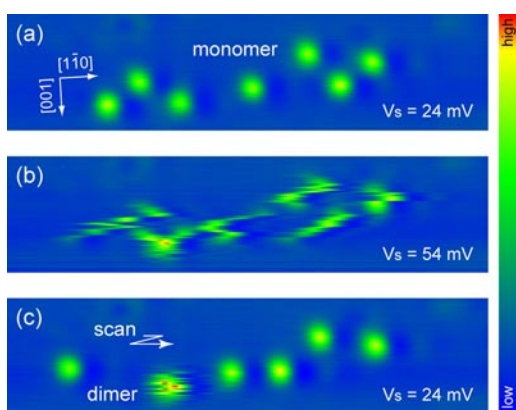


図 2 モノマーからダイマーの人工的作成。
(a) 通常の測定はサンプルバイアス電圧 24 mV で行い、(b) 54 mV でモノマーの移動が誘起される。(c) 形成したダイマーは 2 状態間を行き来しているように見える。走査領域は $4 \times 16 \text{ nm}^2$ 。

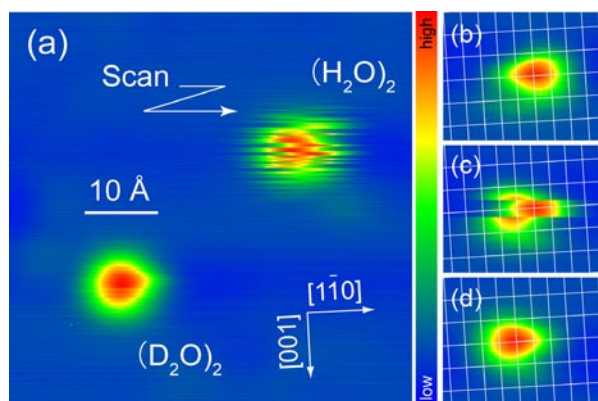


図 3 (a) $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ の STM 像の比較 ($5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$)。 (b)-(d) $(\text{D}_2\text{O})_2$ の STM 像 ($2.4 \times 2.0 \text{ nm}^2$)。メッシュは Cu 原子の格子を表す。ダイマーは (b) と (d) の等価な 2 状態間を行き来する。

図 4 は DFT によって得られたダイマーの安定構造および STM シミュレーションである。ダイマーは基板原子列に沿って水素結合を形成しており、ドナー分子 (下) とアクセプター分子 (上) は高さが 0.067 nm 異なっている。また吸着エネルギーは 56 kJ/mol である (気相のダイマーに対して)。同様の構造が Ag の最密面で既に見出されている [12]。この構造に対して計算された STM 像は大小 2 つの輝点で特徴づけられており、実験で得られた卵型の像を定性的に再現している。高い位置にあるアクセプター分子がより明るい。従って実験で得られた STM 像に対して、明るい側の on-top 位置にアクセプター分子、もう片方の on-top 位置にドナー分子が吸着していると決定した。さらにこのときダイマーの運動は、ドナーとアクセプターが役割を入れ替える運動、すなわちドナー - アクセプター交換に対応していることが明らかとなった (図)。

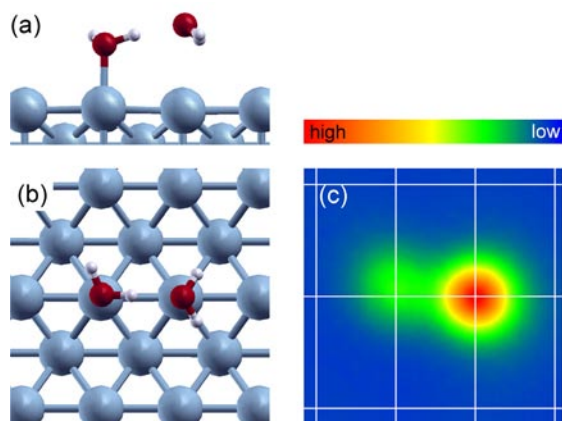


図4 (a),(b) DFT 計算により得られたダイマーの吸着構造. (c) この構造に対する STM シミュレーション. 水素結合のアクセプター分(右側)がより高い位置にあり、従って明るく観測される。

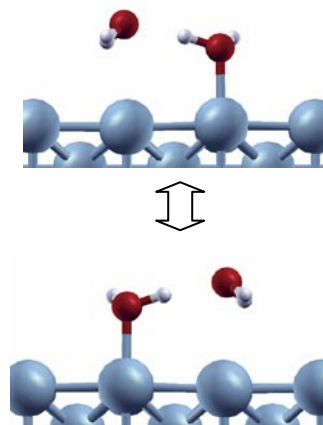


図5 ドナー - アクセプター交換反応. 水素結合を組み替えることにより、それぞれの分子がドナーとアクセプターとしての役割を交換する。

交換運動のメカニズムを調べるため、交換頻度 R の定量的な解析を行った。STM 探針をダイマー上に固定し、フィードバック回路を切断した状態でトンネル電流の時間変化を測定した(図 6a)。電流値が階段状に変化する瞬間が交換反応に対応しており、反応間の時間から統計的に交換頻度を算出した。具体的には反応間に要する時間をヒストグラムとして、これを指数関数 $= N_0 \exp(-Rt)$ でフィッティングすることで交換頻度 R を得た。図 6b に示すヒストグラムでは縦軸が対数表示になっており交換頻度は直線の傾きから与えられる。最大でおよそ 10 倍電流値を変化させて(0.06~0.7 nA)測定を行ったが、それぞれの電流値で頻度はほとんど変化せず、 $(6.0 \pm 0.6) \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ を得た。すなわち、 $V_s = 24 \text{ mV}$ の条件下では交換頻度は電流量(注入される電子の数および探針 - 分子間の距離)に依存せず、観測された運動はダイマー固有の(探針誘起ではない)ものであることがわかる。一方 $(\text{D}_2\text{O})_2$ では $V_s = 24 \text{ mV}$ においてその頻度は $1.0 \pm 0.1 \text{ s}^{-1}$ と求められ、交換頻度における同位体比が 60 となった。この大きな同位体効果は交換過程に水素のトンネル効果が含まれていることを示唆している。ダイマーのドナー - アクセプター交換は図 6f に示すような二重極小のポテンシャルにおける運動であるそこで理論計算によって交換運動の遷移状態を求めその障壁を算出した。計算結果から遷移状態として図 6f に示す C_{2v} に属する構造が得られた。求められた障壁は 23 kJ/mol であり、 6 K では熱的に越えることはほとんどできない。このことは交換反応にトンネル効果が含まれることを支持している。ところで、気相の $(\text{H}_2\text{O})_2$ に対して測定された交換頻度は 10^9 s^{-1} であり、今回の場合($\sim 60 \text{ s}^{-1}$)と 10^7 もの違いが見られる。これはダイマーが金属表面に吸着するために交換の障壁が増加することが理由の一つとして考えられる(気相の交換障壁は 2.48 kJ/mol [2])。さらに表面上では、交換の過程で酸素原子が互いに同じ高さまで移動する必要があるため、水素だけでなく酸素原子の運動が比較的大きくその過程に含まれる。今回の交換運動を定量的に理解するためには、酸素の座標も含めた多次元のポテンシャルを構築し、その上での量子論的な考察が必要である[3]。

次に、交換頻度の電圧依存性を示す。図 6c は $I_t = 0.5 \text{ nA}$ で一定として測定した交換頻度を V_s に対してプロットしたグラフで $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ の頻度をそれぞれ \circ および \triangle で示している。交換頻度は 40 mV 付近から V_s に依存性を示し、ある閾値で増加する。すなわちこの電圧域で STM により交換反応が誘起されている。閾値は $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ とでそれぞれ $45, 41 \text{ mV}$ であり、同位体効果(~ 1.1)が見

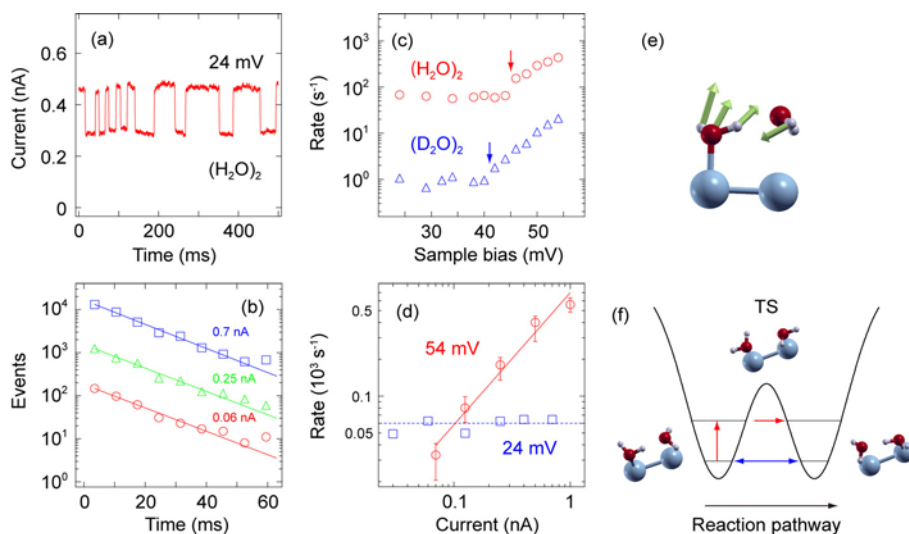


図6 (a) 交換反応の実時間計測. 反応の瞬間, トンネル電流が不連続に変化する. (b) バイアス 24 mV において測定した交換時間のヒストグラム. 電流に依らず交換頻度 (傾き) は一定となる. すなわち 24 mV 下では交換運動はダイマー本来の運動である. (c) 交換頻度の電圧依存性. ある閾値以上で頻度の増加が観測される. すなわち交換運動が STM により誘起される. (d) 閾電圧前後における交換頻度の電流依存性. 後者については誘起による運動を評価するため, 自然な運動による頻度を引いてある. 誘起された運動は電流に対して 1 次の依存性を示す. (e) DFT により得られた交換を誘起する振動モード. (f) 交換の反応座標. 赤は振動励起を介した交換反応. 反応障壁は 23 kJ/mol.

られた. さらに図6dは $(\text{H}_2\text{O})_2$ に対する $V_s = 54 \text{ mV}$ における電流依存性(○)を示している. ここでは比較のために $V_s = 24 \text{ mV}$ における電流依存性を□で示しているが, 先にも述べたようにこちらは電流量に依存せず一定である. 分子の運動がトンネル電子によって誘起される場合, その頻度は $R \propto I_t^N$ と記述され, 次数 N は運動に必要なとされる電子数となる. $V_s = 54 \text{ mV}$ では R が電流量に対して1次の依存性を示すことから, 交換反応の誘起は電子過程で進行していることがわかる. また, 閾値の同位体比(~ 1.1)から並進振動モードの励起を介していると予想される. そこで理論計算によってダイマーの振動解析を行い, 対応する振動モードとして図6eに示すドナー-基板間の伸縮アクセプターの回転を含む振動を決定した (計算による振動エネルギーは36 meV). このモードはドナーとアクセプターの高さの差を減少させる振動であり, 交換の反応座標に直接関連している. 従ってSTMによる交換運動の誘起は, 図6fに赤線で示す振動誘起トンネリングの機構で説明できる. すなわち振動励起を経由することで, ポテンシャルの幅が狭くなりトンネル確率が大幅に増加する.

5. 水分子トライマー

水のモノマーやダイマーは6 KのCu(110)表面上をゆっくり移動するが, トライマーでは移動は観測されない. 図7はトライマーのSTM像とDFT計算によって得られた安定構造を示している. トライマーは非対称な三角形の輝点として観測され, これには3つの等価な配向が存在する(図7a-7d). STM像に重ねた白い線はCu(110)の格子点を示しており, (a)の黒丸は分子の吸着位置を示している. トライマーは安定で1つの配向でほとんど静止している. 一方, これも状態間の転移が, バイアス電圧 $\sim 200 \text{ mV}$ 以上の印加により誘起される. (b)のアスタリスクは, その転移において対称中心となる

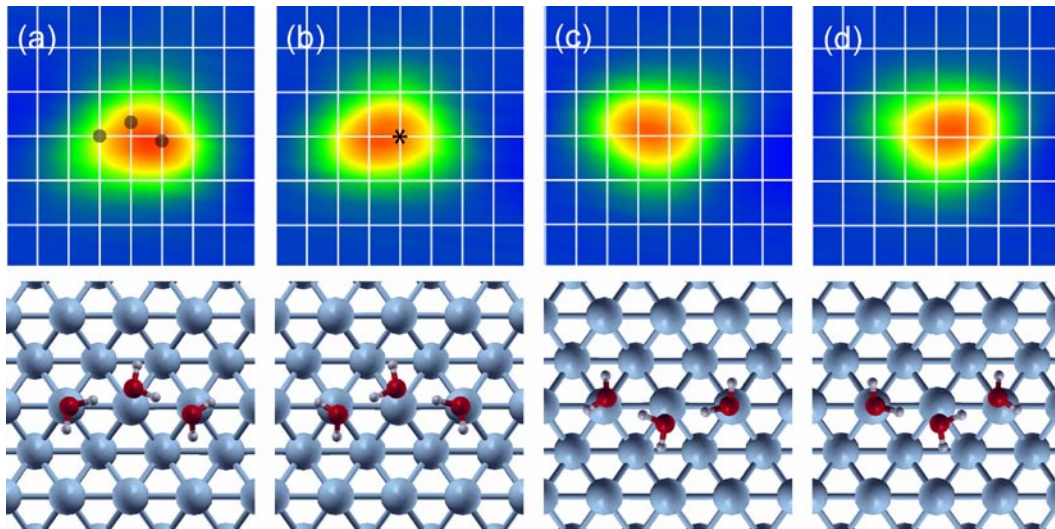


図7 トライマーのSTM像(上, $2.3 \times 2.3 \text{ nm}^2$)とDFTにより得られた吸着構造(下). トライマーは4つの等価な配置を持っており、水素結合の組み替えにより互いに移行する. STM像は同じ場所である. (a)の黒点は水分子の位置を表わしており、(b)のアスタリスクは変換の中心にあるCu原子を示している. 6 Kにおいて相互の変換はほとんど観測されないが、バイアス電圧を増加することにより、ダイマーと同様に組み替え反応を誘起することが可能である.

格子点である. それぞれのSTM像の下隣にはDFT計算によって得られた対応するトライマーの構造を示している. トライマーは3つの分子が原子列に沿って鎖上につながれているSTMによって水素結合の組み替えが誘起され、その結果4つの構造間を移行することがわかった. 他の表面におけるトライマーの構造として、Ag(111)では、ドナー分子1つに対してアクセプター分子を2つ有する二等辺三角構造[12], またPt(111)では3つの分子がそれぞれ水素結合で環状に結ばれた構造[4]が理論計算によって提唱されている. このように、水分子がクラスターを形成していくにつれて、その構造は表面の原子種や指数面に依存していく. 初めに述べた、水分子の多彩な表面次元(または1次元)ネットワーク形成とそのダイナミクスを理解する上で、このような少数クラスターの研究は基礎的知見を与えると考えられる.

6. まとめ

Cu(110)表面で水分子のダイマーおよびトライマーの構造とダイナミクスをSTMとDFT計算により1分子レベルで研究を行った. クラスター内の水素結合組み換え反応を直接観測した. 特にダイマーにおいて交換反応を定量的に評価し、その頻度に~60倍という大きな同位体効果を発見した. さらにDFT計算で反応障壁を見積もり、交換過程に水素原子のトンネル効果が含まれていることを提案した. また、特定の振動励起によって交換頻度が増加する現象を見出し、振動誘起トンネリングの機構を提唱した. トライマーについては4つの等価な構造を有することをSTMにより確認し、DFTにより鎖状構造を提案した.

表面における水素原子(プロトン)のトンネル効果がSTMにより「見える」ようになってきた. 水素原子は表面上の様々な化学反応において中心的存在であり、トンネル効果がどのような役割を果たすのか興味深い. 可視化による新しい現象の発見が、今後大いに期待される.

謝辞

DFT 計算は大阪大学産業科学研究所の濱田幾太郎博士研究員、森川良忠准教授の協力を受け、東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンターで行いました。

参考文献

- [1] T. R. Dyke, K. M. Mack, and J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* 66, 498 (1977).
- [2] R. S. Fellers, C. Leforestier, L. B. Braly, M. G. Brown, and R. J. Saykally, *Science* 284, 945 (1999).
- [3] N. Pugliano, J. D. Cruzan, J. G. Loeser, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* 98, 6600 (1993).
- [4] P. A. Thiel and T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7, 211 (1987).
- [5] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46, 1 (2002).
- [6] T. Kumagai, M. Kaizu, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, I. Hamada, and Y. Morikawa, *Phys. Rev. Lett.* 100, 166101 (2008).
- [7] Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* 51, 14802 (1995).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [10] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998 (1983).
- [11] T. Kumagai et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 6, 296 (2008).
- [12] A. Michaelides and K. Morgenstern, *Nat. Mater.* 6, 597 (2007).
- [13] R. L. Redington, *J. Chem. Phys.* 113, 2319 (2000).
- [14] S. Meng, E. G. Wang, and S. Gao, *Phys. Rev. B* 69, 195404 (2004).

著者略歴

熊谷 崇

2008 京都大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了
現在 同博士課程 2 年, 学術振興会特別研究員



海津 政久

京都大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了
同年 (株) 日立製作所入社



奥山 弘

1998 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了
1998 理化学研究所博士研究員
1999 京都大学大学院理学研究科助手
2005 京都大学大学院理学研究科助教授 (2007 より准教授)



齋藤 軍治 先生の紫綬褒章受章



Medal with Purple Ribbon awarded to Professor Gunzi Saito

京都大学低温物質科学研究センター 矢持 秀起

2009(平成 21)年 4 月 29 日、齋藤 軍治 先生への紫綬褒章が発令されました。本学の名誉教授である齋藤先生には、2006(平成 18)年 4 月から 2 年間にわたり、低温物質科学研究センターのセンター長をお努めいただきました。ここに記念記事を掲載し、祝意を表し、また、センター長としての御在任中のみならず、永きにわたって本センターを御支援下さった事への謝意を示したいと思います。

齋藤先生は、北海道大学で理学博士の学位を取得された後、米国およびカナダで博士研究員として御研鑽を積まれました。帰国後は、分子科学研究所助手、東京大学物性研究所助教授を経て、本学理学研究科化学専攻の教授となりました。有機導電体・超伝導体を中心とする機能物質化学を御専門とされ、物質開拓に抜群の成果を挙げて来られました。開拓された物質群は多岐に渡り、700 報を超える論文を著され、被引用回数が 400 回を超える論文も複数出版しておられます。これらの業績の中でも、BEDT-TTF もしくは ET と略称される化合物の有用性を世界に先駆けて見出された功績は、際立って高い評価を得ております。齋藤先生ご自身も多数の、また、高い臨界温度を持つ ET 超伝導体を開拓されていますが、現在、全世界で開拓されたこの系の超伝導体は 60 種類を超えています。齋藤先生が開拓された機能性物質は、輸送現象、磁性、光物性、理論科学に渡る広範囲の物性科学における研究対象となっています。

齋藤先生は物質化学の研究を推進されただけでなく、文部科学省の複数の部局での科学官や本学での 21 世紀 COE 拠点リーダー等、学内外での要職を務めて来られました御多忙な毎日を過ごされている中、センター長として本センター内外の調整を行い、また、センターを御指導下さいました(上の御写真は、当時の本センターホームページのセンター長挨拶の部分から転載しました)。センター内の研究活動の促進は元より、センターの運営を円滑にするために副センター長を置き、教授会を設立されました。寒剤利用者の便宜促進のため管理運営委員会を設置され、また、外部資金による寒剤代金支払を可能とする制度を整えられました更に、吉田地区ヘリウム回収配管の医学研究科への延伸や、共同利用実験室用の面積を含む本センター研究棟の面積確保に御尽力下さいました。

齋藤先生は、現在も名城大学で精力的に研究活動を続けておられます。御研究の益々の御発展を願っております。

追 悼

中村陽二先生を偲んで

京都大学大学院理学研究科 吉村一良



私の恩師である中村陽二先生が、昨年（2008年）12月15日午後10時過ぎ、病氣療養中のところ、肺炎のためお亡くなりになりました。享年85歳でした。亡くなる前の週末から、家原力太郎さん（ずっと中村研、志賀研で技官を務められ、2005年3月に定年になってから、ベンチャーラボと私のところの理学研究科化学教室に非常勤で勤めておられます）と、中村・志賀研を引き継いでいる工学研究科材料工学専攻（旧・金属系）教授の中村裕之さん（私の後輩。中村先生と同姓なのでややこしいですが、親戚関係はないとのこと）より中村先生がどうも良くないらしいとの連絡が入り、14日には志賀正幸先生（京大名誉教授）がご様子を見に行かれたとの連絡が入っていたので覚悟はしていましたが、16日に志賀先生から正式なご連絡を頂いたときはやはりショックであると同時に、とうとう来てしまったという気持ちでした。お通夜が12月16日午後6時より、告別式が12月17日午前11時より、いほりホール（京都市上京区千本上立売上ル作庵町518）にて、しめやかに執り行われました。喪主はご長男の中村聡（そう）さんでした。ちょうど11年前のやはり12月に奥様の松子婦人が亡くなられ（1997年12月5日ご逝去）、それ以来、先生はすっかり弱ってしまわれていました。奥様の生前、私たちが先生のお宅にお邪魔したときには、先生と奥様の掛け合い漫才のようなやりとりを、傍目にはひやひやししながら、よく見守っていたものでした。

先生にとってはそれが生きていく上で必要であり、生き甲斐のようなものだったのだなあと心から回想する次第であります。

告別式で見た先生は、とても80歳を超えているとは思えないほど綺麗な顔で横たわっておられました。先生のお顔の隣には松子婦人のお写真が添えられていて、大変印象的でした。ニューヨーク在住の先生の愛娘のりかさんが、旦那様の脇田さんと息子さんと一緒に駆けつけられ、聡さんのご家族や、親戚の皆様方、志賀先生ご夫妻、河原崎修三先生（阪大名誉教授）、隅山兼治先生（名工大教授）、広沢哲さん（日立金属）、和田裕文さん（九大教授）、中村裕之さんはじめ先生の高弟の方々、目片守先生（福井大学名誉教授、私が福井大助手時代の師匠です）、新庄輝也先生（京大名誉教授）、三宅千枝先生（阪大名誉教授）はじめ京大理学部化学の関係の方々、家原さん、大高理さん（阪大教授）はじめ工学部金属の関係の皆様方、井上和子先生や龍谷大学関係者の方々など多くの皆様方に見守られながら、松子婦人の待つ天国へと旅立たれました。

中村陽二先生は、大正13年8月10日、愛知県岡崎でお生まれになり、昭和21年9月東北帝国大学理学部を卒業されました。東北帝国大学助手、京都大学理学部副手、京都大学理学部講師、同助教授を歴任され、昭和38年4月、京都大学工学部教授に就任。昭和63年3月に定年退官され京都大学名誉教授となりました。

中村先生は彼の高名なる本多光太郎先生の最後の頃の直弟子であり、それを誇りにしておられました。私が中村先生の研究室所属の大学院生だった頃でしたが、名著「強磁性体の物理（上）、（下）（裳華房）」などで高名な近角聡信先生が東大物性研の教授でいらっしゃり、中村先生の招きで京大工学部にご講演に来られたことがありました。ご講演の冒頭、中村先生が近角先生をご紹介された際に、「ぼくにとって近角さんは甥っ子に当たるんだよ。ぼくはおじさんだ（近角先生の方がわずかに年上です）。」と得意そうに紹介されていたのを今でもよく覚えています。つまり、近角先生は東大の理学部物理で（故）茅誠司先生（1957年から1963年まで東大総長、茅先生にちなんだ茅コンファレンスは今も有名）のお弟子さんであり、茅先生は本多光太郎先生のお弟子さんなので、近角先生は本田先生の孫弟子に当たります。それに対して、中村先生は本田先生の直弟子なので、そういうことになるというのが中村先生の言い分なのでした。また、中村先生は英語がご堪能で、外国の先生がいらっしゃると嬉々として流暢な英語で対応されていたのを思い出します。今でこそ若い人達でも（若い方ほどでしょうか）上手に英語を操って講演を行ったり、外国の研究者と堂々と英語で渡り合っている姿をよく見かけるようになりましたが、当時は教授といえどもうまく英会話ができる方はそれほど多くはなかったように思います。そんな中で、中村先生は英語が非常にお得意で、英語での会話や講演がお上手なのはもちろん、「ネイティブの人の論文の英文だってなおしちゃうよ！」とおっしゃっておられたお姿が今も目に浮かびます。先生が話して下さった思い出で、私が非常に勇気づけられたのは、先生がIBMに招聘されアメリカ暮らしを始められた頃、まだ先生も奥様も英会話にあまり自信がなく、アパートに電話がかかってくるとその時一緒に連れていかれていた、まだほんの子供であった、りかさんを電話に出させていたというエピソードです。その後、私も教員になってから、アメリカのイリノイ大学の核磁気共鳴で非常に高名なチャールズ・P・スリクター教授の研究室に滞在した折、電話での英会話の難しさを嫌と言うほど思い知らされることになるわけですが... 中村先生が日頃お話しして下さる昔話やエピソード、時事ネタのお話などはみなどれも大変おもしろく刺激的で、かつ示唆に富んでいました。毎日のお茶の時間には当時助教授であった志賀先生のお部屋に集まってコーヒーを頂くのですが、そこで中村先生のお話にみなで聞き入っていたことを思い出します。

中村先生のお話には、志賀先生や当時中村研の助手をされていた隅山先生、村岡芳俊先生（故人）はすばやく反応され、会話の花がぱっと咲き、時には機関銃のように飛び交うことになるのですが、私のような学生は、ただただ驚き聞き入るばかりで、意見を求められると大変困ってしまったものです。「これがサロンというものかな... こういう雰囲気そのものが学問をするということなのか...」などと思い、「自分もその中にいるのだなあ」などと感慨深く思ったりもしたのです。このように中村先生は私や研究室の皆にとって非常に刺激的で魅力的な先生でした。

京大の現役教授でいらっしゃった頃の中村先生は、学生から見ると非常に威厳があり、厳しい先生という印象でした。4回生の頃はまだ優しい先生という印象なのですが、大学院の修士課程、博士課程と進むにつれ、だんだんと厳しくなり、どんどん厳しさが増すといった調子です。私は、現在、九州大学大学院理学研究院で教授をされている和田裕文さんと東北大学工学部助教授の頃に惜しくも若くして亡くなってしまった潟岡教行君の間の学年でして、課程博士を取らせていただいた最後の学生になります。毎週、土曜に中村先生の教授室で我々博士課程の院生3人の研究相談が行われるのですが、それまでの1週間に成果がある程度出ていると意気揚々と教授室に向かうことができるのですが、成果が何も無かったりすると針の筵に座る気分になったのを今でも昨日の様に覚えております。しかし、今にして思えば、それは中村先生の愛の鞭だったのであり、そのお陰で今の私があるのだと思います。自分が当時の中村先生と同様の立場になった今、はたして自分は中村先生のようにちゃんと学生さん達を教育・指導し育てることができているのだろうかと思ってしまう。そしてあんなに威厳があり立派な教育者であった先生にはとても自分は及ばないと、当然のことながら気づき嘆息する始末であります。

京都大学退官後、先生は直ちに日新製鋼（株）顧問を務めるとともに、平成元年4月より龍谷大学理工学部教授に就任、平成7年3月同大学を退職されました。平成14年11月には勲三等旭日賞を授与されました。中村先生の研究のご業績に関しましては、私は本当に不肖の弟子でして、特に工学部に来られる以前の研究に関しては、実はあまり知りません。直接、研究指導を頂いた志賀先生のご業績は存じ上げているつもりなのですが...。そこで、ここでは、中村裕之さんが中村先生のご逝去直後に、先生の叙勲のために書かれた、中村先生のご業績に関する文章がありますので、それをご披露し、ご紹介に代えさせていただきたいと思っております（以下、少し小さなフォントの部分は中村裕之さんの文書です）。

中村陽二先生は、永年にわたって京大ならびに龍谷大の大学内においては学生の教育と研究者の指導にあたり、多くの人材を育成し、大学内の研究施設の充実に尽力した。大学外においては、日本金属学会、日本応用磁気学会の役員をつとめ、金属物理学、磁性物理学の分野の発展に貢献した。又いくつかの国際会議の国際委員を務め、特に昭和62年4月『金属間化合物の磁性国際シンポジウム』、昭和63年3月『金属および合金の非平衡相に関する国際シンポジウム』、および平成4年8月に開催された『メスバウアー効果の工業への応用国際シンポジウム』においては組織委員長として会議を主宰した。更に、米国、ドイツ、フランス等の諸外国の大学・研究機関の客員教授等として共同研究、研究指導を行い、更には *Physica Status Solidi* 誌の国際編集顧問を務めるなど学術の国際交流に貢献した。

中村陽二先生はこれまで金属物理学、磁性物理学に関して多くの業績を挙げているが、その主なも

のは次のとおりである。

1. 格子欠陥と磁性の研究

強磁性金属中の微細な下部組織と磁性の関連を明らかにし、急冷により生じる過剰な原子空孔の消滅に伴う転移の上昇運動による微小な磁化変化を初めて見いだした。また、加工による磁歪定数の変化を測定するなど、格子欠陥と磁性の関係を詳細に研究した。その結果、当時問題であった磁壁の運動と格子欠陥との関係の解明に貢献した。

2. インバー合金および金属間化合物の磁気体積効果

インバー合金の低熱膨張率の物理的起因を明らかにするため、Fe-Ni, Fe-Ni-Mn, Fe-Pt 等の鉄合金について、その磁氣的・熱的・電氣的性質、メスバウアー効果、中性子回折などの微視的性質を組織的に研究した。この研究の一つの成果として、インバー合金の大きな磁気体積効果は、体積膨張により磁化発生に伴う電子系の運動エネルギーの損が軽減されることによって生じることを初めて明らかにした。この機構が希土類遷移金属金属間化合物やアクチニド化合物にも適用されることを示し、 $ZrNbFe_2$, RCo_2 (R : 希土類), YMn_2 などの金属間化合物がインバー型の熱膨張異常を示すことを見いだした。

3. メスバウアー効果と核磁気共鳴法による金属合金の研究

金属・合金の微視的構造を明らかにするため、メスバウアー効果を初期の段階において金属学の研究に適用し、Cu 中に析出した Fe-Co 合金の結晶構造・磁性の解明、永久磁石材料であるアルニコ合金のスピンナダル分解過程の解明などの先駆的研究を行った。さらに、メスバウアー効果が鉄合金薄膜の相の同定、磁氣的性質の解明にきわめて有効であることを示し次項にのべる気相急冷非平衡合金の研究に応用し多くの成果を得ている。また、核磁気共鳴法を世界に先駆け金属合金や金属間化合物の研究に用い、遷移金属金属間化合物磁性体の軌道磁気モーメントを定量的に求めるなど多くの成果をあげている。

4. 気相急冷非平衡合金の研究

スパッター法による気相急冷非平衡合金の磁性の研究を組織的に行い、1次固溶体相領域の拡大、アモルファス相の出現、非平衡金属間化合物の形成など興味ある現象を見いだすとともにその出現の条件を系統的に調べた。さらにその延長として、今まで存在しなかった Fe-Ag 固溶体等の多くの人工合金を作成しその構造・熱的安定性・磁性などの諸性質の解明に努力し、金属・合金の結合機構の本質に迫る金属学の新分野を開拓した。

以上のように中村先生は永年わたり、金属・合金の磁性の基礎的研究に従事し、特に、いわゆるインバー問題解明に関して先駆的研究を行った。また金属学と物理学の境界領域の研究に力を注ぎ、特に微視的測定手段の金属学への応用、気相急冷非平衡合金の研究に関して指導的役割を果たした。その成果は約 330 編余におよぶ研究論文としてまとめられているほか、専門書、ハンドブックの執筆にも力を注いでいる。これらは、国の内外で高く評価されておりこの分野の発展に尽くした功績は、まことに顕著である。

私は、中村先生のご業績についてこれまで見てきて、先生の研究の伝統を理学部・大学院理学研究科で守り続けているに過ぎないとつくづく痛感致しております。私が、福井大から京大理学部化学教室金相学研究室の助手として戻ってきた時に、中村先生は、ご自身がかつて所属してい

た「京大・理・化に吉村君が戻ってくれた」と大変喜んで下さったことを今でも印象的に覚えています。理学部化学では高木研究室（金属物性学研究室で、現・光物理化学分科）の助教授をされていた中村先生は、理学部化学教室の先生方とは元同僚だったわけですから当然かもしれませんが、工学部に移られた後も良いご関係を保っておられました。極低温研究室の創始者（その意味では低温物質科学研究（LTM）センターの元を作った方と言って良いでしょう）である分光化学研究室（現・有機物性化学分科）の辻川郁二先生（故人）や無機化学研究室（現・表面化学分科）の恩地勝先生（京大名誉教授）、金相学研究室の可知祐次先生（故人）は中村先生の親友で、中村研にもご講演に来られたこともあります。極低温研究室（現・低温物質科学研究（LTM）センター）とも当然のことながら縁浅からずであったわけで、事実、当時から中村研は工学部では中心的なヘリウムユーザーでした。中村研の伝統を、私は理学研究科化学教室の金相学研究室において、中村裕之さんは工学研究科材料工学専攻（旧金属系）において、これからも守っていかないといけないわけですが、そのことの重さを身にしみて感じながら、中村陽二先生のご冥福を心よりお祈り申し上げます。

第7回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会開催報告

Report on LTM Center Workshop 7

澤田安樹

京都大学低温物質科学研究センター

Anju Sawada

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Annual meeting of the researchers and students who were affiliated with LTM center was held on March 13, 2009 at Kyoto University Clock Tower Centennial Hall.

当センター開設記念シンポジウムとして平成14年に始まった低温物質科学研究センター講演会・研究交流会は、回を重ね、今回で第7回となりました。今回は、本学百周年時計台記念館国際交流ホールに於いて平成21年3月13日(金)に開催いたしました。本会は、低温物質科学研究センター関係者が一同に会して、招待講演を聴き、日頃の研究成果をポスター発表の形で披露し、今後の研究計画や新たな共同研究について議論をし、研究交流の輪を広げ、深める場として毎年開催しております。また本年度も昨年度に引き続き、研究交流会に併設する会場で懇親会を同時に行いながら関係者68名の親交を深めつつ研究談義に花を咲かせることができました。今年度の講演会のテーマは「物質開発最前線」と題して、有機物質、遷移金属酸化物、酸化物超伝導体の開発研究の第一線で活躍されている研究者の方々に、最先端の話題を分かりやすくお話していただきました。

京都大学低温物質科学研究センター
第7回講演会・研究交流会
講演テーマ 物質開発最前線
2009年3月13日(金)
於: 京都大学百周年時計台記念館
国際交流ホール
プログラム
14:30-16:30 講演会
「有機導電体における分子自由度」
矢持 秀起 京都大学低温物質科学研究センター 教授
「ソフト化学による酸化物材料の開発」
隋山 洋 京都大学理学部研究科化学専攻 准教授
「スピン・トリプレットの超伝導」
前野 悦輝 京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻 教授
17:00-19:00 ポスターセッション
(懇親会を兼ねて)
問い合わせ先: 低温物質科学研究センター (075)753-4057



講演会に先だって前川センター長より挨拶があり、当センターの活動について話され、特に次年度平成21年度より始まる寒剤配送システムについての紹介がありました。

招待講演をお願いしました当センターの矢持秀起氏には、トップバッターとして有機伝導物質の開発の話をしていただきました。先ず1940年代から始まり有機超伝導体の発見に至る分子性導体の研究発展が説明されたのち、擬一次元的な電子状態を持つ有機物質

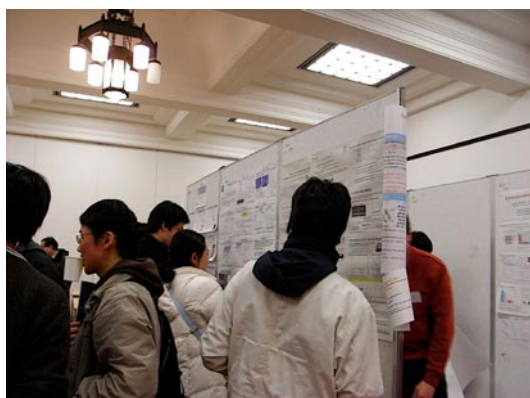
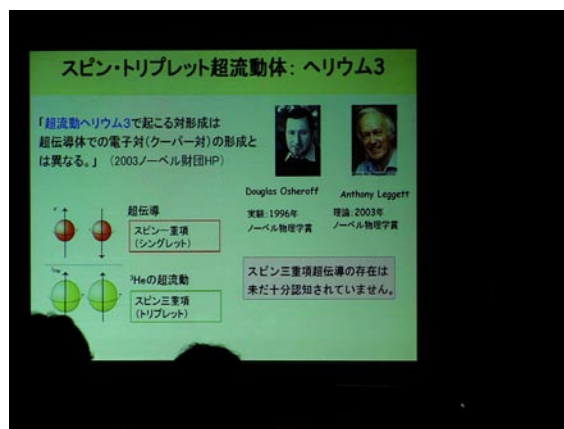
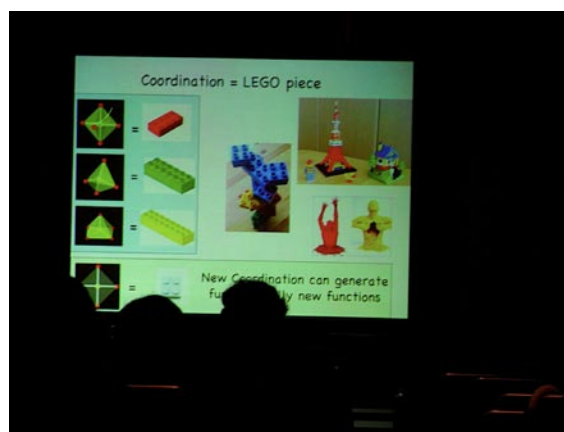
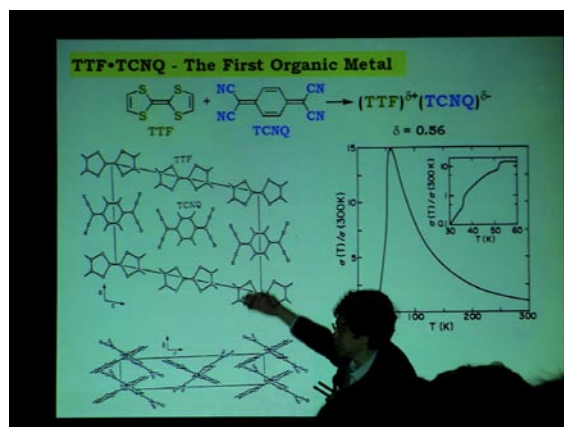
(EDO-TTF)₂PF₆において3種類の金属-絶縁体転移の機構が同時に共同して引き起こされること、PF₆錯体が超高速・高効率な光誘起相転移を示すことなど、興味深い現象が紹介されました。

二番目に登壇した理学研究科化学専攻の陰山洋氏は、500°C以下の低温化学反応によって新しい物性や機能をもつ遷移金属酸化物を作る手法を説明し、低温還元反応によって得られたSrFeO₂の興味深い物性、低温イオン交換反応によって得られた(CuBr)Sr₂Nb₃O₁₀が二次元正方格子磁性体と見なすことができることなど話されました。今後この手法によってどのような低温測定が必要な新しい試料が開発されるか興味が持たれます。

最後に登壇した理学研究科物理学・宇宙物理学専攻の前野悦輝氏は、ペアリングした電子のスピンの平行になっているスピン・トリプレット超伝導体の説明を行い、スピン・シングレットの超伝導体である鉛とSr₂RuO₄の接合を当センターのクリーンルームで製作して実験を行った結果より、Sr₂RuO₄がスピン・トリプレット超伝導体と確定できることが紹介されました。クリーンルームの重要性を示す研究例としても注目すべき話しでありました。

3名の講演の終了後、ポスター発表40件の研究交流会を行いました。各ポスターの前でのセンターに関わる様々な分野の研究者の入り交じった会は、研究室と同じ分野の研究者間に閉じられがちな研究交流の幅を広げ、参加した大学院生への教育効果という面でも大きな意義があったと考えております。また会の途中より隣室との間のパーティションを撤去し、用意されていた飲食物を楽しみながらさらに交流を深めることができました。この会が今後の新たな学際研究へとつながり、低温物質科学研究の更なる発展になることを期待しております。

なおポスターおよび概要集に関しては寺嶋孝仁氏、会場設営・懇親会に関しては佐々木豊氏に仕事を分担していただきました。



有機導電体における分子自由度

矢持 秀起

京都大学 低温物質科学研究センター

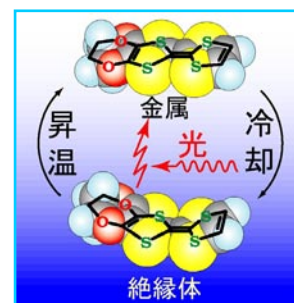
E-mail : yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp



本発表では、分子性導体の歴史をごく簡単に振り返った後、その金属状態に多重不安定性を持つ(EDO-TTF)₂PF₆と関連物質について紹介する。

1940年代から有機分子を導電経路とする物質を得ようとする試みが成されていた。1954年、我国で有機半導体と呼ばれる高導電性物質が開拓された事を契機として、日欧米旧ソ連での研究は一気に加速された。これら分子性導体とも呼ばれる物質は、一般には広い意味での電荷移動錯体に属している。1973年には金属的な挙動を示す分子性結晶が、1980年には有機超伝導体を得られた。これらの研究においては、導電性成分分子の形状や大きさを制御する事により、分子性導体の電子状態の次元性を増加させ、金属-絶縁体(MI)転移を抑制する事が試みられて来た。同時に、MI転移の機構が検討され、一般には、ひとつのMI転移はひとつの機構によって説明されて来た。

発表者らは、擬1次元的な電子状態を持つ(EDO-TTF)₂PF₆が、室温直下の280 Kで際立った分子変形(屈曲)を伴うMI転移を起こす事を見出した(右挿絵参照)。このMI転移は、従来のものとは異なり、結晶中での分子の形状自由度が相転移時に発揮された例であると考えられる。また、この転移は、3種の機構が共同して引き起こされていると解釈されている。言い換えれば、本物質の金属的電子状態は多重不安定性を持っている。EDO-TTFを部分重水素化すると、転移温度は約3 K上昇した。また、同形構造を持つ、よりサイズの大きな陰イオン(AsF₆, SbF₆)との錯体は、PF₆錯体よりも低い転移温度と大きな温度ヒステリシスを示した。



PF₆錯体の低温相にレーザーパルス光を照射すると、パルスの時間幅(約0.12 ps)の内に光反射率が急変し、その後、コヒーレントピークと呼ばれる反射率の周期的変化を伴いながら準安定状態に緩和する。この時、光子1個に対して、50 - 500分子が応答しており、本錯体は超高速・高効率な光誘起相転移物質である。この観点からも本物質は興味を持たれ、検討が行われている。光照射直後(約0.1 ps)の電子状態については、低高温相、何れとも異なり、かつ、時間的に格子が揺らいでいる電荷秩序状態であると推定されている。

分子の構造の自由度を活かした物質開拓として、EDO-TTFにメチル基を導入したMeEDO-TTFを検討した。この分子の場合、錯体中に形成されるカラム内での分子の配向様式に依存して、擬1次元的、或いは、2次元的な電子状態を取る事が判った。

未だ(EDO-TTF)₂PF₆と上記の同形錯体以外に、類似化合物からは多重不安定性を持つ物質は得られておらず、発表者らは、今後も比較的小さな導電性成分分子を用いて(EDO-TTF)₂PF₆と同様な性質を示す分子性導体を探索しようとしている。

なお、本発表で紹介する研究成果は、学内外の共同研究者の努力の賜物であります。また、上記内容に対応する、東工大 腰原 教授と共著の総説が、Science and Technology of Advanced Materials 誌 (<http://e-materials.net/stam/>)に掲載される予定です。

ソフト化学による酸化物材料の開発

陰山 洋

京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : kage@kuchem.kyoto-u.ac.jp



遷移金属酸化物は、チタン酸化物における強誘電性、銅酸化物における高温超伝導、マンガン酸化物における巨大磁気抵抗に代表されるように機能の宝庫として知られており、これまで様々な分野にわたって基礎学術研究、応用研究の基盤としての確固たる地位を築いている。しかし、ボトムアップ型の合成をする有機化学や錯体化学と比較すると、単に高温炉にいれるだけの遷移金属酸化物の合成は設計性に欠けるといえる。本講演では、テンプレート（前駆体）を使った室温～500℃での低温反応（ソフト化学）によって、新しい物性や機能をもつ遷移金属酸化物を設計する試みをいくつか紹介する。

「低温還元反応」ペロブスカイト構造 SrFeO_3 と水素化カルシウム（還元剤）を混合し、300℃で反応させたところ、1/3の酸素が離脱した二次元物質 SrFeO_2 を得ることに成功した [1, 2]。一般に鉄の酸化物において、鉄は FeO_6 八面体、 FeO_5 ピラミッド、 FeO_4 四面体のように立体的な配位構造をとることが知られているが、新しくえられた物質では FeO_4 平面四配位をとる。次いで、同じ還元法を層状ペロブスカイト構造 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ に適用したところやはり鉄が平面四配位をとる一次元物質 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の合成にも成功した [3]。この新しい鉄酸化物は、構造の特異性だけでなく、磁性、酸素イオン伝導、電導性などで興味深い性質をもつことがわかってきた。

「低温イオン交換反応」非磁性体である層状ペロブスカイト酸化物 $\text{RbSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を二臭化銅と混合し、350℃で反応させたところ、RbがCuBrで交換された $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を得ることに成功した。 $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は二次元正方格子磁性体とみなすことができる。磁化曲線を測ったところ、非自明な1/3プラトーを観測することに成功した [4]。

参考文献

- [1] Y. Tsujimoto et al., Nature 450, 1062 (2008).
- [2] C. Tassel et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 3764 (2008).
- [3] H. Kageyama et al., Angew. Chem. Int. Ed. 47, 5740 (2008).
- [4] Y. Tsujimoto et al., Phys. Rev. B 78, 214410 (2008).

スピン・トリプレットの超伝導

前野 悦輝^a, 中村壮智^a, 中川竜司^a, 寺嶋孝仁^b

^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : maeno@scphys.kyoto-u.ac.jp



これまで知られている超伝導体のほとんど全てはスピン・シングレット（一重項）超伝導体であり、電子のもつ重要な性質であるスピンは、超伝導状態では電子対形成によって消失してしまっている。この点では銅酸化物の高温超伝導体や最近発見された鉄ニクタイトの高温超伝導体も例外ではない。これに対して、電子スピンのまま超伝導をになうスピン・トリプレット（三重項）超伝導体は、1984年に超伝導が発見された重い電子系 UPt_3 や 1994年に我々が超伝導を発見したルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 をはじめ、いくつかのほぼ確かな候補があるものの、超流動 ^3He のヘリウム原子対のレベルでスピン・トリプレットの量子凝縮状態が完全に証明されたわけではない[1]。

本講演ではまず、スピン・トリプレット超伝導の魅力と最近の研究動向について述べる。後半では、低温物質科学研究センター（LTM センター）のクリーンルームで微細加工作成した素子による、最近の研究成果を紹介する。 Sr_2RuO_4 を用いた超伝導近接接合において、スピン・トリプレット状態に特有の奇パリティ超伝導状態を決定付ける実験結果が得られた。具体的には Sr_2RuO_4 -Ru 共晶結晶上に従来型超伝導体の Pb ($T_c=7.2\text{ K}$) を蒸着し、集束イオンビーム（FIB）微細加工によって、 $\text{Pb}/(\text{Ru})\text{Sr}_2\text{RuO}_4(\text{Ru})/\text{Pb}$ 接合を作成した（図1）。Ru の存在が両超伝導体の接合に必要となるため、ミクロン・スケールの Ru の幾何的な配置が重要である。そして微分抵抗のバイアス電流依存性を調べた結果、図2のように Sr_2RuO_4 の転移温度 $T_c = 1.5\text{ K}$ 以下で臨界電流 I_c が一旦、急激に抑制されることを確認した[2]。これは近接効果によって Sr_2RuO_4 に侵入した Pb の偶パリティのスピン・シングレット超伝導が、 Sr_2RuO_4 の超伝導と干渉・競合した結果で説明でき[3]、 Sr_2RuO_4 の超伝導波動関数が奇パリティであることの強い証拠となる。

[1] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003). [2] R. Jin *et al.*, Phys. Rev. B. **59**, 4433 (1999). [3] C. Honerkamp and M. Sigrist, Prog. Theor. Phys. **100**, 53 (1998).

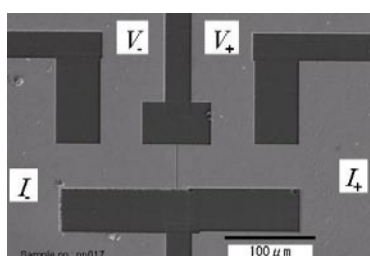


図1 作成した $\text{Pb}/\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Pb}$ の SEM 写真。明るい領域が上層の Pb で、暗い領域が下層の Sr_2RuO_4 。画像中央部のラインが幅 $0.5\mu\text{m}$ の接合チャンネル。

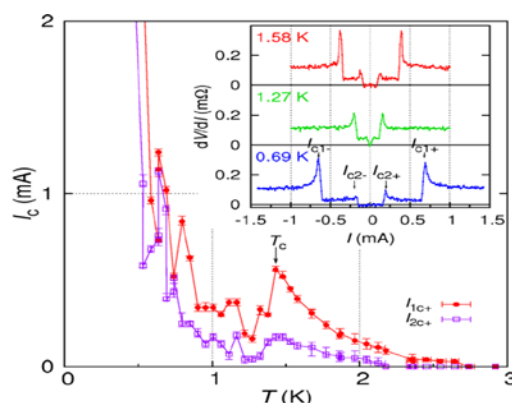


図2 臨界電流の温度依存性。 Sr_2RuO_4 の T_c において臨界電流が抑制されている。内挿図は dV/dI のバイアス電流 I 依存性。

P1 MRI 顕微鏡の開発

有村 恭平^a, 蜂矢 真弘^a, 上野 智弘^b, 松原 明^c

^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 医学研究科 人間健康科学系専攻

^c 京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : arimura@scphys.kyoto-u.ac.jp



高磁場・低温という極限環境を駆使することで、高解像度 MRI ”MRI 顕微鏡” の開発を行い、光学顕微鏡に匹敵する解像度 ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) の達成を目指している。この MRI 顕微鏡を用いて低温における量子液体・量子固体に存在する磁気空間構造について研究を行っている。高磁場・低温における液体 ^3He には分子場によってスピン流がトルクを受けるという Leggett-Rice 効果が強く現れるので、核スピンの運動が非線形となる。このため、核スピンのコヒーレントに運動するスピン波という現象や多重エコー(MSE)が生じる。また、高磁場では比較的高温でも大きな反磁場により MSE が生じる。こうした非線形現象と MRI 顕微鏡の解像度の競合について現在研究を行っている。高温における MSE は NMR 領域において、均一な反磁場による 90° - 180° パルス系列を用いることで防ぐことができる。本発表では、低温・高磁場における非線形効果の MRI への影響を議論する。また、MRI 顕微鏡を応用して、超流動 ^3He の量子渦格子の可視化を考えているので、あわせて議論する。

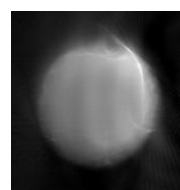


図1 $\phi 200\mu\text{m}$ チューブ内の液体 ^3He の画像 (1K, $3.6\mu\text{m}/\text{pixel}$)

P2 Simultaneous Measurement of T0 and NMR of Very Dilute ^3He in ^4He Crystal

戸田亮^{ab}, Patryk Gumann^b, 高坂圭^a, 金本真知^a, 佐々木豊^{ab}

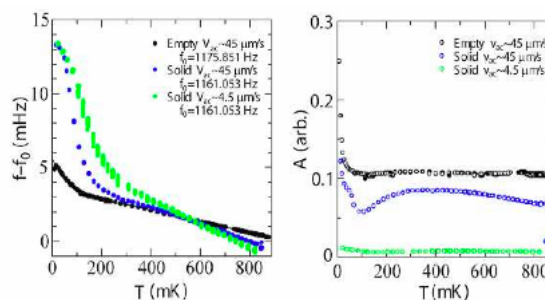
^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

^b 京都大学 低温物質科学研究センター 低温物理学研究室

E-mail: sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp



The role of ^3He in the "so-called supersolid" ^4He was investigated by the simultaneous measurement of torsional oscillator (TO) response and NMR with almost plastic torsional oscillator. ^4He crystal with less than one ppm of ^3He was made and TO properties showed "so-called supersolid" response. Then, ^4He crystal with a few 100ppm of ^3He was made and TO and NMR properties was investigated. TO properties showed no "supersolid response" as reported earlier with this concentration. However NMR properties was investigated as a first trial. Below the phase separation temperature, droplet of ^3He appeared as reported by other NMR experiment with much more amount of ^3He . Interesting thing is that there are two kinds of ^3He droplet, which showed different T_1 , T_2 and spin diffusion. One of them seems more stable than the other against temperature sweep even above the phase separation temperature. The less stable droplet showed similar properties as previous observation by other group and thus could be considered as droplet of ^3He in homogeneous matrix of ^4He crystal. The more stable droplet could be held by inhomogeneous (disordered) part of a crystal of ^4He , which attract ^3He impurity even above the phase separation temperature. If this disordered part is related to the "supersolid response", very strong effect of ^3He impurity on the "supersolid response" of ^4He crystal can be understood.



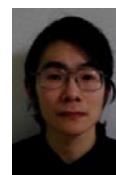
P3 Quest for Superfluid States of ^3He in Nanoscale Structure

戸田 亮^{a,b}, 佐々木 豊^{a,b}

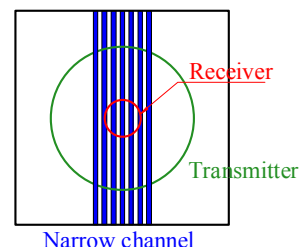
^a 京都大学 低温物質科学研究センター

^b 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : rftoda@scphys.kyoto-u.ac.jp



^3He の超流動秩序変数は様々な対称性 (相) を持ちうる. バルク体では A 相, B 相のみが実現されるが, コヒーレンス長($\xi=10\text{--}100\text{ nm}$)程度のスケールで壁面が存在する狭い空間では, 空間構造が相決定に対して重要な役割を果たすようになり, 異なる対称性を持った超流動相が現れる可能性がある. たとえば ξ の数倍程度の直径を持つ細い円筒内では, Polar 状態が好まれると考えられ, ABM-Polar 混合状態や, 純 Polar 状態の出現が理論的に予測されている[Y.H.Li and T.L.Ho, PRB **38**, 2362 (1988), A.L.Fetter, S. Ullah, JLTP **70**, 515]. 狭い空間を用いた実験は, これまでにもエアロジェルなどを用いて行われてきたが, 新奇超流動状態の出現を明確にした実験は現在までない. これは, 実験に用いる空間構造のランダム性, 作成可能な規則的空間構造が小さいため測定感度が落ちること, 信号を補うため多数を積層した場合に起こるバルク体の混入などが原因であると考えられる. そこで我々は, 規則的な微細空間構造中の ^3He を感度よく測定するために, 近年発展してきたナノ加工技術を用い, 図のように NMR コイルを微細空間構造の周りに一体化したものを作成し, 新奇超流動相を探索する計画をたてている. ポスターでは新奇超流動相が期待できる空間構造およびその作成方法, 観測方法について議論を行う.



P4 BTM-TTP および BSM-TTP 陽イオンラジカル塩の振動スペクトル

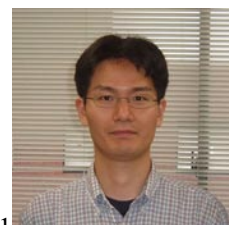
中野 義明^{a,b}, 矢持 秀起^b, 御崎 洋二^c

^a 京都大学 物質-細胞統合システム拠点

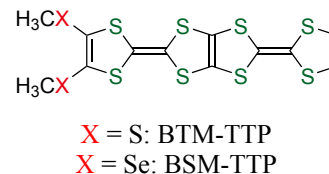
^b 京都大学 低温物質科学研究センター

^c 愛媛大学大学院 理工学研究科

E-mail : nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp



θ -(BTM-TTP) $_2$ SbF $_6$ [1], θ -(BSM-TTP) $_2$ PF $_6$ 中では, ドナー分子は 1 分子のみが結晶学的に独立であり, θ 型と呼ばれる 2 次元的な分子配列をとっている. また, 強結合近似バンド計算は 2 次元的なフェルミ面を与える. すなわち, これらの結果からは, これらの塩が金属的な電気伝導挙動を示すものと予想される. しかしながら, これらの塩は室温から半導体的挙動を示し, θ -(BTM-TTP) $_2$ SbF $_6$ の室温での磁化率は $8.3 \times 10^{-4}\text{ emu mol}^{-1}$ と大きな値を示している. したがって, 電子相関による電荷の局在化が示唆される.



これらの塩の半導体的挙動の原因を明らかにするために, 振動分光法により検討を行った. C=C 伸縮振動モードを追跡したところ, これらの塩では室温ですでに電荷の不均化が起こっており, 温度低下に伴って徐々に電荷分離が発達していくことが分かった. 当日は, 得られた結果の詳細について議論する.

[1] M. Noda, M. Yasuda, Y. Nakano, A. Ito, *et al.*, *Chem. Lett.*, **37**, 396 (2008).

P5 混晶錯体 $(\text{Me}_x\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の構造と物性

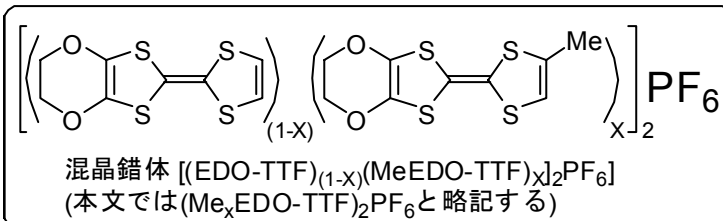
村田 剛志^{a,b}, 邵 向峰^{a,c}, 矢持 秀起^{a,c}, 齋藤 軍治^d, 田中 耕一郎^e

^a 京都大学 低温物質科学研究センター, ^b 京都大学 物質-細胞統合システム拠点, ^c ERATO JST, ^d 名城大学 総合研究所, ^e 京都大学 理学研究科 物理学専攻

E-mail : tmurata@kuchem.kyoto-u.ac.jp



$(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ は約 280 K で多重不安定性に基づく金属-絶縁体転移を起こし [1], さらに超高速・高効率の光誘起相転移を示す [2]. EDO-TTF のメチル置換体の塩,



$(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$ は 303 K で大きな導電性の変化を伴う半導体-半導体転移を起こす [3]. これら 2 つの塩のドナーである EDO-TTF と MeEDO-TTF を 1 : 1 の比で混合した溶液を PF_6 イオンの存在下, 電解酸化法で錯体化すると, 両方のドナーをほぼ等量ずつ含む混晶錯体 $(\text{Me}_x\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ ($x \sim 0.5$) が得られた. この塩は $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ と同形の結晶構造を有しながら, それよりも 40–70K 低い温度で金属-絶縁体転移を起こした.

[1] A. Ota *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2600 (2002). [2] M. Chollet *et al.*, *Science*, **307**, 86 (2005).

[3] S.-F. Shao *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2131 (2008).

P6 フラーレンアニオンラジカルの二量化と磁性

大塚 晃弘^a, Dmitry V. Konarev^b, Salavat S. Khasanov^c, Rimma N. Lyubovskaya^b, 矢持 秀起^a, 齋藤 軍治^{d,e}

^a 京都大学 低温物質科学研究センター, ^b ロシア科学アカデミー 化学物理研究所, ^c ロシア科学アカデミー 固体物理研究所, ^d 京都大学 理学研究科 化学専攻, ^e 現所属 名城大学 総合研究所

E-mail: otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp



C_{60} , C_{70} などのフラーレンには電子受容性があり, 電子供与体との間に電荷移動錯体を形成する. メタロセンなど適切な強さの電子供与体を作用させたり, 一電子還元剤によりフラーレンアニオンラジカルを発生させ, 陽イオン存在下で結晶成長させたりすることにより, フラーレンのモノアニオンラジカルが取り込まれた結晶を作製できる. それらのアニオンラジカルが結晶内で旨く配列して導電経路を形成することはむしろ稀で, とともに凝集する溶媒分子や中性分子を含む対成分のサイズ, 形状などにより, フラーレン同士が共有結合を生じる二量化や, 金属ポルフィリンの中心金属に配位結合する例を多数見いだしてきた. これらスピンを持つ化学種間の結合が温度変化により結晶中で生成・切断する場合があります, 磁気特性の変化として観測することができる例を紹介する.

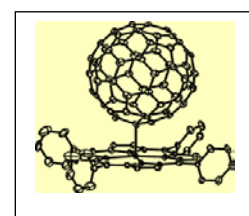
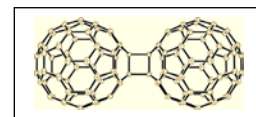
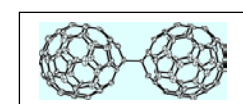


図 1 二量化などの例

P7 2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態におけるソリトン格子相の熱励起

福田昭^a, 寺澤大樹^b, 森野正行^b, 古住信介^b, 岩田一樹^c, 小笠原良晃^d, 新井敏一^e, 澤田安樹^e

^a兵庫医科大学物理学教室, ^b東北大学理学研究科, ^c東北福祉大学

^d京都大学理学研究科, ^e京都大学低温物質科学研究センター

E-mail : fuku@hyo-med.ac.jp



2層系ランダウ準位占有率 $\nu=1$ 量子ホール状態は、層間位相に巨視的なコヒーレンスを持つと考えられる極めて興味深い系である。我々は、2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態に面内磁場を加えることによって、整合相から非整合相への擬スピン秩序転移に伴う異方的電気伝導を観測した¹。このことは、面内磁場によって、層間位相が変調され、擬スピン・ソリトンと呼ばれるストライプ状のドメイン構造が2つの相間に存在することを示すものである。本研究では、ソリトン格子相の熱励起状態を明らかにすべく、詳細な活性化エネルギー測定を行った(図1)ので、交流会にて議論したい。

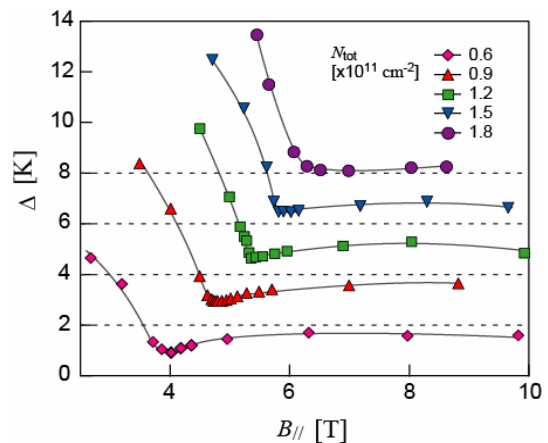


図1 さまざまな総電子密度 N_{tot} における2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態のソリトン格子相近傍における活性化エネルギー Δ の、面内磁場 $B_{||}$ 依存性。

1. A. Fukuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 016801 (2008).

P8 電子密度差のある2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態における活性化エネルギーの測定

小笠原良晃^a, 福田昭^b, 岩田一樹^c, 関川貴史^a, 新井敏一^d, 澤田安樹^d

^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b兵庫医科大学, ^c東北福祉大学, ^d京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : yo-ogasawara@scphys.kyoto-u.ac.jp



2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態は、層間に巨視的なコヒーレンスが生じる興味深い系である。この系では総電子密度 n_T が大きくなると量子ホール状態が2層独立な非量子ホール状態に相転移を起こす。また面内磁場のあるときは層間位相差が面内磁場方向に整合する整合相と、関係なく一定になる非整合相との相転移を起こす。これまで電子密度差 $\sigma=(n_f-n_b)/n_T$ (n_f, n_b は各層の電子密度)が有限での実験はほとんどされなかったが、 σ はクーロン力とトンネルエネルギー Δ_{SAS} に影響するので大変重要である。

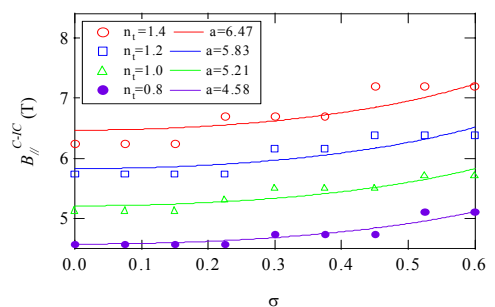


図1 整合-非整合相転移点における面内磁場の電子密度差 σ 依存性。

我々は $\Delta_{\text{SAS}}=11\text{K}$ のGaAs/AlGaAs二重量子井戸試料において面内磁場を印加し、様々な n_T と σ の値において磁気抵抗 R_{xx} の温度依存性を測定し、活性化エネルギー Δ を測定した。図1は整合-非整合相転移点における面内磁場の σ 依存性を様々な n_T で測定したものある。今回の発表ではこの実験結果と理論との比較検討を行いたい。

P9 ヘリウム液面電子におけるエッジマグネトプラズモン共鳴線幅の異常なふるまい

新井敏一^a, 山中修司^b, 磯山総一郎^a, 西中川良平^c, 矢山英樹^b, 福田昭^d, 澤田安樹^a



^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b九州大学 理学研究院, ^c京都大学 理学研究科, ^d兵庫医科大学 物理学教室

E-mail : toshikaz@scphys.kyoto-u.ac.jp

エッジマグネトプラズモン(EMP)は、垂直に磁場がかかった2次元電子系の端を伝わる電荷の密度波である。EMPは端の電子状態に敏感に反応する。私たちはヘリウム液面2次元電子系の端近傍の密度分布を電場で制御しながらEMP共鳴線幅を測定した。電場による閉じこめが強い状態から徐々に弱くしていくと(図1左から右),最初は予想通り線幅が鋭くなっていった。ところが閉じこめが非常に弱い場合,予想に反して再び線幅が広がる結果を得た。研究交流会では,さまざまな電子密度分布で測定した結果を見ながら,弱い閉じこめで観測された線幅の広がりを引き起こす理由を考える。

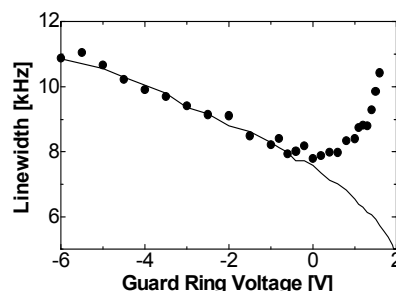


図1 エッジマグネトプラズモン共鳴線幅の閉じこめ電圧依存性。点は測定データ,実線は理論のモデルを仮定した計算結果。

P10 グラフェンナノリボンの試料作成

西中川良平^a, 新井敏一^b, 寺嶋孝仁^b, 福田昭^c, 澤田安樹^b

^a京都大学大学院 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 低温物質科学研究センター, ^c兵庫医科大学 物理学教室



E-mail : nishinakgawa@scphys.kyoto-u.ac.jp

グラフェンとは炭素原子が蜂の巣格子を組んだ2次元結晶である。グラフェン上の電子は質量0のディラック粒子として振る舞うことから通常の2次元電子系では起こり得ない特異な性質を示す。さらに幅数 nm のリボン状のグラフェンの試料(グラフェンナノリボン)はシート状のものと電気的性質,磁氣的性質が大きく異なると予想されている。

我々はグラフェンナノリボンの試料を X.Li らの方法[1]により作成した。図1は我々が作成したグラフェンナノリボンの原子間力顕微鏡(AFM)像である。端がかなり真っ直ぐでおそらく1層と思われるほど薄い試料ができたが,目的である幅数 nm のグラフェンナノリボンを作成することはできなかった。交流会では試料作成方法の詳細と今後の研究計画について発表したい。

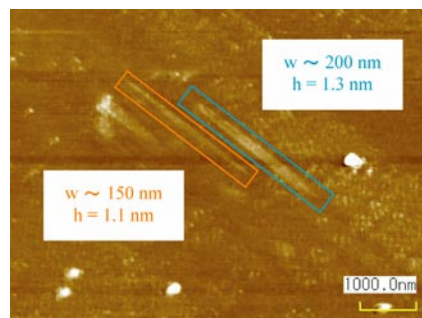


図1 グラフェンナノリボンの AFM 像

[1]: X. Li *et al.*, Science **319**, 1229 (2008).

P11 2層系量子ホール状態におけるマイクロ波応答

津田是文^a, 小笠原良晃^a, 福田昭^b, 新井敏一^c, 澤田安樹^c

^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b兵庫医科大学 物理学教室, ^c京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : shibun@scphys.kyoto-u.ac.jp



2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態では, 層間にコヒーレントな状態が実現しており, 超伝導における DC ジョセフソン効果に類似した現象が起きることが報告されている. また, この状態では2層間の電子密度が揺らぐことによりプラズマ振動のようなジョセフソン類似効果が起こることが期待されている. 我々はこのジョセフソン・プラズマ振動の検出を目的に, 試料にマイクロ波を導入できる希釈冷凍機を製作し, GaAs/AlAs の二重量子井戸半導体試料を用いて実験を行った. 希釈冷凍機中で試料を数十mK まで冷却し, マイクロ波を 10 GHz から 50 GHz の範囲で導入した. 様々なマイクロ波の周波数において磁場掃引を行い, 磁気抵抗 R_{xx} 及びそのマイクロ波応答 ΔR_{xx} について, ダブルロックイン法¹を用いて同時測定を行った. 今回はその結果について報告する.

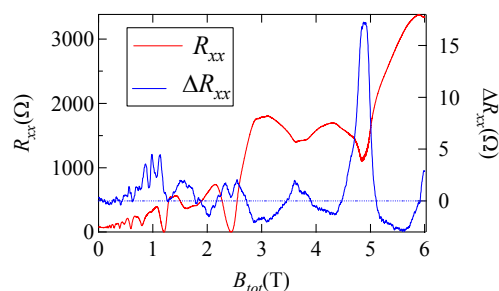


図1 R_{xx} および ΔR_{xx} の磁場依存性

[1] E. Olshanetsky *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 165325 (2003).

P12 鉄系高温超伝導体の単結晶および薄膜成長と物性

笠原 成^{a,b}, 竹屋 浩幸^b, 平田 和人^b, 芝内 孝禎^c, 松田 祐二^c, 寺嶋 孝仁^a,

^a京都大学 低温物質科学研究センター

^b物質・材料研究機構 超伝導材料センター

^c京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : kasa@scphys.kyoto-u.ac.jp



鉄系ニクタイトにおける新しい高温超伝導物質群の発見は多くの研究者の関心を寄せ, そのブレークスルーは現在も続いている. 鉄ニクタイトの中でも ThCr_2Si_2 型構造をとる $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) では, 反強磁性的スピン密度波(SDW)状態への相転移を示す母物質に対して, A サイトを K 等のアルカリ金属に置換することによって正孔が, Fe サイトを Co, Ni 等に置換することにより電子がキャリアとして導入され, これに伴って反強磁性的状態が抑制されることで超伝導が実現する. 一方, この系のもう一つの特徴として圧力誘起超伝導が挙げられる. 化学的なキャリアの導入を施さずとも, $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ では母物質に圧力を印加することで反強磁性的状態が抑制され, キャリア導入と同じように超伝導が実現する. しかしながら, キャリアの導入や圧力印加が, 何故, 同様に反強磁性秩序を抑制し, 超伝導が実現されるのか, その機構は明らかではなく, 鉄ニクタイトにおける超伝導には解明すべき点が数多く残されている.

ごく最近になって, 反強磁性的 SDW 状態を示す母物質 BaFe_2As_2 について, As サイトを同属元素である P に置換した等価ドーブでも超伝導状態が実現されることが報告された. 興味深いことに, この系では化学的な価数の変化, 即ちキャリアの導入を行わなくとも超伝導が出現しており, これは結晶格子の収縮による化学的圧力効果によるものと考えられる. 我々は, この等価ドーブ系である $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ に注目し, 純良単結晶の育成と, これを用いた輸送現象測定を中心とした実験を行った. 本発表では, $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ における超伝導について, 超伝導相図とホール係数測定によるキャリア状態の変化を中心に議論を行う. 又, 我々は位相敏感測定などを目的とした鉄ニクタイト超伝導体のエピタキシャル薄膜作成も行っている. 発表ではこの研究に関する紹介も行う.

P13 Low-temperature specific heat of boron-doped silicon carbide

M. Kriener,¹ T. Muranaka,² J. Kato,² Z.A. Ren,² J. Akimitsu,² and Y. Maeno¹

¹Department of Physics, Grad. School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

²Dep. of Physics and Mathematics, Aoyama-Gakuin University, Kanagawa 229-8558, Japan

E-mail : mkriener@scphys.kyoto.u.ac.jp



The discovery of type-II superconductivity in heavily boron-doped diamond (C:B) [1] and cubic silicon (Si:B) [2] led to an increasing interest in the superconducting phases of wide-gap semiconductors. Recently, we found superconductivity in heavily boron-doped silicon carbide (SiC:B) [3]. Surprisingly, the latter system turned out to be a type-I superconductor and exhibits a quadratic temperature-dependence of the electronic specific heat at least down to ~ 350 mK [4].

Here we will present and discuss specific-heat data on an extended temperature scale down to ~ 70 mK. The power law behavior of c_{el} holds to ~ 300 mK. Below that temperature, we observe a residual density of states supporting a description of the superconductivity in this system in a BCS framework. The new data allows us to estimate the superconducting parameters more precisely which we will discuss in detail.

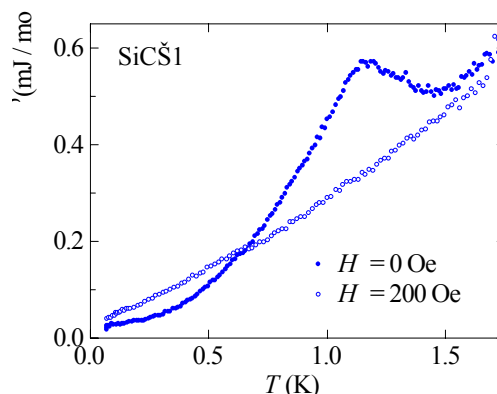


FIG.1: Specific heat of heavily boron-doped silicon carbide.

[1] E.A. Ekimov *et al.*, Nature **428**, 542 (2004).

[2] E. Bustarret *et al.*, Nature **444**, 465 (2006).

[3] Z.A. Ren *et al.*, J. Phys. Soc. Jap. **76**, 103710 (2007)

[4] M. Kriener *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 024517 (2008).

P14 NMR からみた鉄系高温超伝導体 LaFeAs(O_{1-x}F_x) の超伝導と磁気励起

中井祐介^{a,b}, 北川俊作^{a,b}, 石田 憲二^{a,b}, 神原陽一^b, 平野正浩^{c,d}, 細野秀雄^{c,d,e}

^a京都大学 理学研究科 物理学第一分野, ^bJST-TRIP, ^cERATO-SORST,

^d東工大フロンティアリサーチセンター, ^e東工大応用セラミック研究所

E-mail : nakai@scphys.kyoto-u.ac.jp



昨年発見された鉄を含む層状超伝導体 LaFeAs(O_{1-x}F_x)は、磁性元素である鉄を含むにも関わらず非常に高い超伝導転移温度 ($T_c=26$ K)を示すことから、現在世界的に盛んに研究が行われている[1]. 母物質である LaFeAsO は、超伝導を示さず、約 160K と 140K で構造相転移および反強磁性転移を起こすことが知られており、右図のように反強磁性相と超伝導相が隣接していることから、超伝導のメカニズムと反強磁性との関係について興味を持たれている。我々は低エネルギー(\sim mK)の磁気励起を測定できる核磁気共鳴法(NMR)を用いて、超伝導ギャップ構造や磁気励起と超伝導の関係について調べてきた[2]. 講演では、実験結果の詳細について発表する予定である。

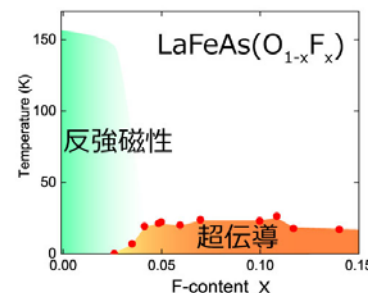


図: 高温超伝導体 LaFeAs(O_{1-x}F_x)の相図

[1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.

[2] Y. Nakai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **77** (2008) 073701. Y. Nakai *et al.*, arXiv:0810.3569.

P15 導電性三角格子磁性体 PdCrO₂ の磁場中輸送現象

高津 浩^a, 米澤 進吾^a, 前野悦輝^a

^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : takatsu@scphys.kyoto-u.ac.jp



幾何学的フラストレーションを持つ磁性導電体では、ローレンツ力や磁化を起源とする従来の Hall 効果に加え、「スピンの幾何学性」を起源とした Hall 効果が生じる可能性が議論され、近年、注目を集めている。我々はこのような効果を実験的に明らかにするため幾何学的にフラストレートした三角格子磁性体の中でも珍しく導電性を持つ PdCrO₂ に着目して研究を進めている[1].

最近、我々は、この系で初めて単結晶の育成に成功した。そして、単結晶を用いた Hall 抵抗や磁化の測定を行った結果、 $T^* \sim 20$ K 以下で従来の異常ホール効果では説明できない特異な振る舞いが現れることを見出した(図 1)。発表では詳細な実験や解析の結果を報告する。[1] H. Takatsu *et al.*, accepted in PRB; J. Phys.: Conf. Ser. **145**, 012046 (2009).

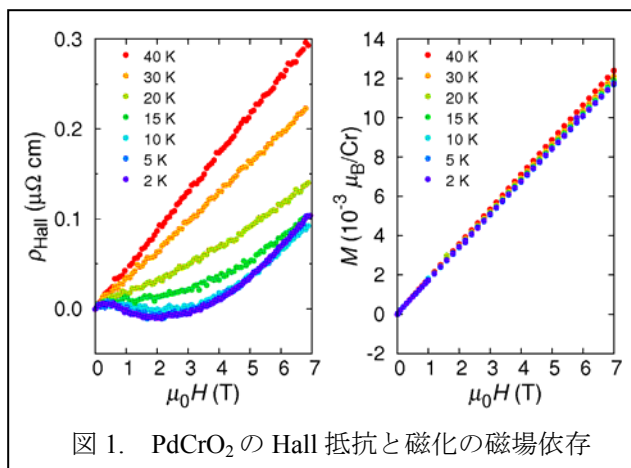


図 1. PdCrO₂ の Hall 抵抗と磁化の磁場依存

P16 スピン三重項超伝導体 Sr₂RuO₄ における上部臨界磁場の角度依存性

橋高 俊一郎, 中村 壮智, 青野 有造, 米澤 進吾, 石田 憲二, 前野 悦輝

京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : kittaka@scphys.kyoto-u.ac.jp



Sr₂RuO₄ はクーパー対がスピン三重項状態であると確実視されている数少ない超伝導体の 1 つである。一方で、Sr₂RuO₄ の超伝導特性に関して、いくつかの未解決問題も残されている。その 1 つに伝導面に平行に磁場を印加したときに上部臨界磁場 H_{c2} (超伝導状態が壊れる磁場) が低温で制限されているかのように見える点が挙げられる。この H_{c2} の制限はスピン三重項超伝導体で観測されるパウリリミットにも似ており、スピン三重項超伝導体であることを決定するためにも解決しなければならない問題である。この現象の起源解明に向けて、我々はベクトルマグネットを用いて磁場方向・強度を精密に制御し、 H_{c2} の角度依存性を調べた。その結果、右図のように H_{c2} の制限は伝導面から 2 度以内の範囲で顕著であることが分かった。

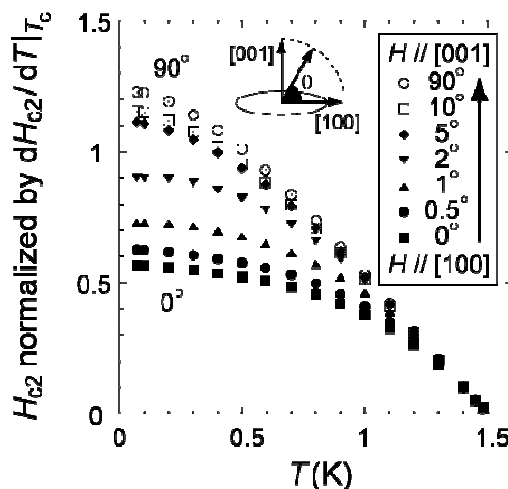
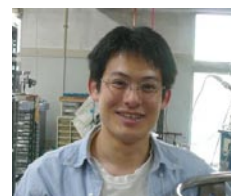


図: 磁場を伝導面から c 軸方向に傾けたときの Sr₂RuO₄ の温度磁場相図の変化。 H_{c2} の大きさは T_c 近傍の傾きで規格化した。

P17 The superconducting properties of Pb/Sr₂RuO₄/Pb junction

中村 壮智^a, 中川 竜司^a, 米澤 進吾^a, 寺嶋 孝仁^b, 前野 悦輝^a
^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野
^b京都大学 低温物質科学研究センター

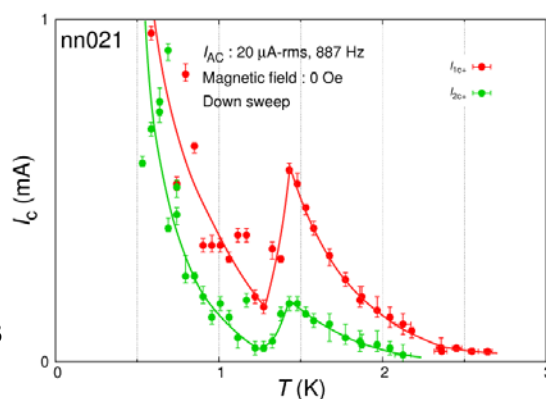


E-mail : taketomo@scphys.kyoto-u.ac.jp

現在見つかった超伝導体の多くは超伝導波動関数が空間反転に対して対称な偶パリティ超伝導体であり、空間反転に対して反対称な波動関数を持つ奇パリティ超伝導体は未だ確立されていない。我々が研究を行っている Sr₂RuO₄ は、奇パリティ超伝導体の最有力候補の一つであるが、そのパリティについて完全なコンセンサスが得られてはいない。

そこで我々は超伝導近接接合を用いてパリティの検証を試みた。異なるパリティの超伝導体で接合を作ると、2種のパリティの競合により超伝導接合の臨界電流に異常な温度依存性が生じることが実験・理論両面で指摘されている[1,2]。我々は Sr₂RuO₄-Ru 共晶と鉛の接合を、集束イオンビームを用いて作成し、その臨界電流の温度依存性を調べた。そして Sr₂RuO₄ の T_c=1.5 K において、臨界電流が急激に抑制されることを確認した。これは Pb の偶パリティ超伝導と Sr₂RuO₄ の超伝導が競合した結果であると考えられ、Sr₂RuO₄ が奇パリティ超伝導体であることを示すことが出来たと考えられる。

- [1] R. Jin, Yu. Zadorozhny, Y. Liu, D.G. Schlom, Y. Mori, and Y. Maeno: Phys. Rev. B 59 (1998) 4433
 [2] C. Honerkamp and M. Sigrist: Prog. Theo. Phys. 100 (1998) 53.



P18 Fabrication of Pb/Sr₂RuO₄/Pb Junction Devices for Ascertaining Superconducting Parity by the Proximity Effect

中川 竜司^a, 中村壮智^a, 寺嶋孝仁^b, 米澤進吾^a, 前野悦輝^a
^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野
^b京都大学 低温物質科学研究センター



E-mail : nakagawa@scphys.kyoto-u.ac.jp

Sr₂RuO₄ ではスピン 3 重項超伝導の実現が有力視されており、この特異な超伝導性のさらなる検証が期待されている[1]。スピン 3 重項超伝導体の波動関数は奇パリティであり、1 重項での偶パリティ超伝導には無い効果の観測が期待できる[2-3]。我々はこの超伝導パリティの検証の為に Pb/Sr₂RuO₄/Pb 接合における近接効果を調べた。接合素子の作成には Sr₂RuO₄ の単結晶表面に Pb 厚膜を真空熱蒸着し、次に FIB を用いた微細加工によって近接接合の領域を形成した。本発表ではこの素子の作成方法について、その技術的な詳細を報告する。

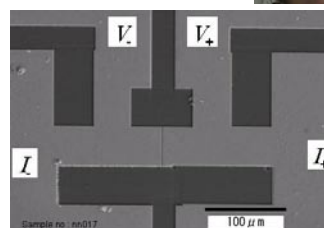


図 1: 作成した Pb/Sr₂RuO₄/Pb の SEM 写真。明るい領域が Pb で、暗い領域が Sr₂RuO₄。画像中央部のラインが幅 0.5μm の接合チャンネル。

- [1] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, Rev. Mod. Phys. 75 (2003) 657.
 [2] R. Jin, Yu. Zadorozhny, et al., Phys. Rev. B. 59 (1999) 4433.
 [3] C. Honerkamp and M. Sigrist, Prog. Theor. Phys. 100 (1998) 53.

P19 ^{75}As -NMR を用いた鉄系層状超伝導体 $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ における異方的磁気励起の研究

北川俊作^{a,b}, 中井祐介^{a,b}, 石田憲二^{a,b}, 神原陽一^b, 平野正浩^{c,d}, 細野秀雄^{c,d,e}

^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b JST-TRIP, ^c ERATO-SORST

^d 東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター

^e 東京工業大学 応用セラミックス研究所

E-mail : shunsaku@scphys.kyoto-u.ac.jp

Fe をベースにした超伝導体 $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ の発見は、その高い超伝導転移温度 ($T_c=26$ K, $x=0.11$) と、銅酸化物高温超伝導体との類似性から広い注目を集めている。 $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ は図のように LaO 層と FeAs 層が積み重なった結晶構造をしており、バンド計算などの結果から 2 次元性の高い Fe の 3d 電子が超伝導に大きく寄与していることがわかっている。我々は磁場で配向した試料での核磁気共鳴(NMR)によって常伝導状態の磁気励起の異方性や超伝導と磁性の関係について微視的に調べている。発表ではこれまでに得られた結果の詳細を報告する予定である。

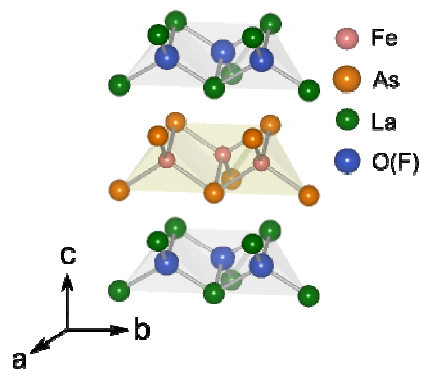


図: $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ の結晶構造

P20 MBE 法による重い電子系人工超格子の作製

宍戸寛明^a, 加藤智成^a, 安一樹^a, 寺嶋孝仁^b, 芝内孝禎^a, 松田祐司^a

^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : shishido@scphys.kyoto-u.ac.jp

f 電子を持つ Ce 化合物は強相関電子系の典型物質の一つであり、低温で電子の有効質量が自由電子の 1000 倍程度にも達する「重い電子系」を形成する。我々は分子線エピタキシー(MBE)法をもちいて重い電子系反強磁性体 CeIn_3 と f 電子を持たない参照物質である LaIn_3 が交互に積層した人工超格子薄膜のエピタキシャル成長に成功した。図 1 に $\text{CeIn}_3(2)/\text{LaIn}_3(4)$ の TEM 像を示す。 CeIn_3 層と LaIn_3 層が交互に積層している様子が分かる。人工超格子では CeIn_3 層の厚みの制御により系の次元性の変化が期待される。 $\text{CeIn}_3(m)/\text{LaIn}_3(4)$ ($m = 8 - 1$) について、電気抵抗率、Hall 効果測定を行ったところ、 m が減少すると共に T_N も減少し、 $m = 2$ において $T_N \sim 0$ K となり、重い電子状態の形成が観測された。このことは次元性制御によって電子状態の制御に成功したことを示している。

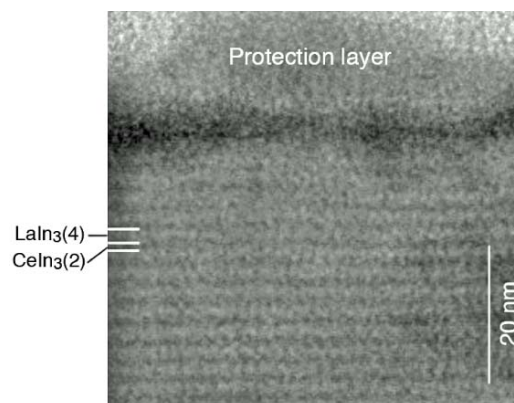


図 1 $\text{CeIn}_3(2)/\text{LaIn}_3(4)$ の TEM 像

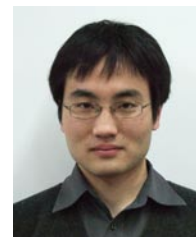
P21 鉄砒素系超伝導体 PrFeAsO_{1-y} の下部臨界磁場と異方性

岡崎 竜二^a, Marcin Konczykowski^b, C. J. van der Beek^b, 加藤 智成^a,
橋本 顕一郎^a, 宍戸 寛明^a, 山下 穰^a, 石角 元志^c, 鬼頭 聖^{d,e},
伊豫 彰^{d,e}, 永崎 洋^{d,e}, 社本 真一^{c,e}, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^bEcole Polytechnique, ^c日本原子力研究開発機構, ^d産業総合研究所, ^eJST, TRIP

E-mail : okazaki@scphys.kyoto-u.ac.jp



今回我々は鉄砒素系超伝導体 PrFeAsO_{1-y} 単結晶($T_c \sim 34$ K)の下部臨界磁場 H_{c1} とその異方性 $\gamma [=H_{c1}(\mathbf{H} \parallel c)/H_{c1}(\mathbf{H} \parallel ab)]$ の評価を行った. 下部臨界磁場及びその異方性は, ノードの有無に敏感な磁場侵入長($H_{c1} \propto \lambda^{-2}$)やフェルミ面の異方性を反映するパラメーターであり, 超伝導発現機構と密接に関係する超伝導ギャップ構造を研究する上でそれらの評価は極めて重要である. しかしながら, 従来のバルクの磁化測定法では, 磁束のピン止めにより不均一となる磁場分布を平均して測定するために下部臨界磁場の決定は非常に困難である.

そこで我々はアレイ状の微小ホール素子を用いて試料の中心や端などの試料の各場所における局所的な磁化の測定を行い, 超伝導体内部の磁場分布を考慮することにより下部臨界磁場とその異方性の評価を試みた[1]. そしてこの系が(1)低温側において準粒子励起のほとんどないフルギャップの超伝導であること, (2)小さなギャップを持つバンドがより3次元的なマルチバンドの超伝導であることを示唆する結果を得た.

[1] R. Okazaki *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 064520 (2009).

P22 鉄砒素系高温超伝導体の磁場侵入長とマイクロ波伝導度

橋本 顕一郎, 芝内 孝禎, 笠原 成^{a,b}, 加藤 智成, 井加田 洸輔, 利根川 翔,
岡崎 竜二, 宍戸 寛明, 石角 元志^c, 鬼頭 聖^d, 伊豫 彰^d, 永崎 洋^d, 社本 真一^c,
竹屋 浩幸^b, 平田和人^b, C.J. van der Beek^e, M. Konczykowski^e, 寺嶋孝仁^b,
松田祐司

京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^a京都大学 低温物質科学研究センター

^b物材機構, ^c原子力機構, ^d産総研, ^eEcole Polytechnique

E-mail : k.hashimoto@scphys.kyoto-u.ac.jp



我々は, 最近発見された鉄砒素系高温超伝導体 PrFeAsO_{1-y} と Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 単結晶の面内磁場侵入長測定をマイクロ波を用いて 1.5 K まで行った. その結果, 準粒子の低エネルギーを直接反映する磁場侵入長は低温で非常にフラットな振舞いを見せ, 超伝導ギャップがフェルミ面全体に渡って開いたフルギャップ超伝導体に特徴的な熱活性型の温度依存性を示すことを明らかにした. さらに超伝導電子密度は2ギャップモデルで良くフィットでき, 鉄砒素系超伝導体がマルチギャップ超伝導体であることを示唆する結果を得た. 当日はマイクロ波伝導度の結果や Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ の不純物効果も併せて議論する.

P23 Cryocoil MAS: 高感度化を目指した検出系低温/試料室温の固体高分解能 NMR プローブの開発

水野 敬^{a,d}, 藤岡 耕治^b, 竹腰 清乃理^{c,d}

^a 日本電子(株) 開発本部 4 グループ 2 チーム, ^b (株) クライオウェア,

^c 京都大学 理学研究科 化学専攻 分子構造化学研究室, ^d CREST / JST

E-mail : mizuno@kuchem.kyoto-u.ac.jp

NMR はラジオ波帯域の分光学であり, 熱雑音の影響を強く受けて S/N が非常に低い. S/N を向上する目的で, 試料を室温下に置きながら検出系を低温化した溶液系の NMR プローブは開発されてきた. 我々は, それを室温下での MAS(マジック

ク角試料回転)を伴う固体高分解能 NMR に適用した全く新規な NMR プローブである, Cryocoil MAS を開発中である. 今回は, 低温低雑音 HEMT プリアンプを導入するために, パルス入力 100W に対してもプリアンプへの漏洩電力を 50dB 以下に逓減することが可能なデュプレクサを開発した. これにより, 試作機において ¹H MAS-NMR(搬送周波数 301 MHz)で, 室温対照機に対して 3.0 倍の S/N 向上率を示すことができた.

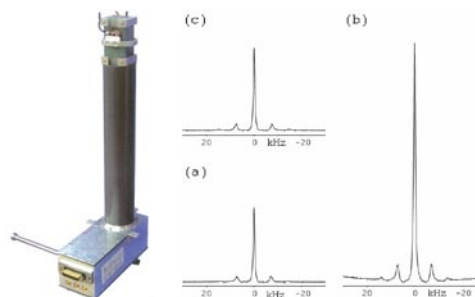


図1 Cryocoil MAS 試作機の写真

図2 adamantane の ¹H MAS-NMR スペクトルの S/N の比較. (a)Cryocoil MAS 試作機でコイル, プリアンプとも室温で測定. (b)コイルは 10K, プリアンプ 45K で測定. (c) 市販対照機でコイル, プリアンプとも室温で測定. (a)→(b)で 3.4 倍, (c)→(b)で 3.0 倍の S/N 向上率が得られた.

P24 水分子二量体における水素結合交換の実空間観測

熊谷 崇^a, 海津 政久^a, 八田 振一郎^a, 奥山 弘^a, 有賀 哲也^a,

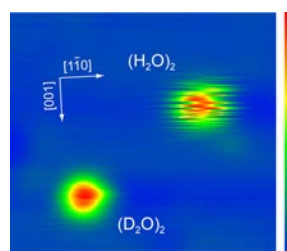
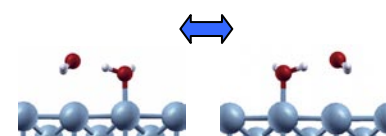
濱田 幾太郎^b, 森川 良忠^b

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 大阪大学 産業科学研究所

E-mail : hokuyama@kuchem.kyoto-u.ac.jp

水素結合の形成, 解離, および組み換えのダイナミクスは, 様々な水溶液内反応や生体内反応において重要な役割を果たしている. 水分子二量体は水素結合の最小単位であり, 基礎研究の対象とされてきた. 気相の実験では, 振動-回転スペクトルを元に二量体の分子間ポテンシャルや水素原子のトンネルダイナミクスについて議論されてきた. これに対し本研究では, 金属表面に吸着した水分子二量体を走査トンネル顕微鏡 (STM) によって実空間, 単一分子レベルで観察し, その動的な挙動について研究を行った. 特に, 水素結合を組み替えることにより, そのドナーとアクセプタとしての役割を交換する現象 (右図) を実時間観測し, その速度が大きな同位体効果 (60 倍) を示すことを明らかにした.



(上) 水分子二量体の構造と水素結合交換反応

(下) 二量体の STM 像 (6 K)

P25 層状化合物遍歴強磁性体 LaCoAsO の研究

太田 寛人, 楊 金虎, 陳 斌, 道岡 千城, 吉村 一良

京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

E-mail : shioshio@kuchem.kyoto-u.ac.jp



層状化合物 LaCoAsO は最近注目を集めている鉄砒素系高温超伝導体の母物質 LnFeAsO と同じ構造を有し, 転移温度が約 60K の弱い遍歴強磁性体である[1]. 2次元的な CoAs 層が伝導性と磁性を担うという遍歴強磁性体ではあまり例のない構造的な特徴から非常に興味深い物質である.

我々は純良な LaCoAsO の粉末試料を合成することに成功した. 得られた試料の巨視的な磁性を詳しく調べたところ, M^2 vs H/M プロット (アロット・プロット) に MnSi や (Fe,Co)Si で見られるような上に凸な振る舞いが見られた. そこで高橋によって拡張された自己無撞着(SCR)なスピン揺らぎの理論[2]によりスピン揺らぎのパラメータを見積り, 守谷等による SCR 理論[3]により導かれた帯磁率の式に代入したところ, 実験により求めた帯磁率の温度変化を良く再現出来る事が分かった. このように LaCoAsO の転移点近傍の平均場近似からのずれはスピン揺らぎの理論でおおよそ説明出来る事が分かった.

[1]Yanagi *et al.*, PRB 77 (2008) 224431.

[2]Takahashi, JPSJ 55 (1986) 3553.

[3]Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag, New York, 1985).

P26 LiCoO₂を出発物質とする水和コバルト酸化物についての磁性研究

森下 翔^a, 太田 寛人^a, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 物理学化学専攻 金相学研究室

E-mail : morishita@kuchem.kyoto-u.ac.jp



平面三角格子 CoO₂ 面を含む物質群には, リチウムイオン二次電池の電極材料として利用されている LiCoO₂ や, 大きな熱電効果を示す Na_xCoO₂, 超伝導性を示す Na_xCoO₂ · yH₂O など非常に興味深い物性を示すものが存在しており, また CoO₂ 面間距離や間に挟まれるイオンの種類などによって大きくその性質を変えることがわかってきた.

本研究では, LiCoO₂ や NaCoO₂ を過二硫酸塩と反応させ, 新規化合物の探索および得られた物質の評価を行った. LiCoO₂ を Na₂S₂O₈ と反応させたところ c 軸長が段階的に変化していく様子が見られた. 最終的に得られた物質を調べたところ, Park らの報告[1]にあるように水が二層入っており, 試料中のリチウムがほぼすべてナトリウムとイオン交換していることがわかった. また乾燥雰囲気にとくと, 水一層体やさらに水の少ない相が得られた. このようにして得られた水二層試料に対し磁化測定を行ったところ, 43 Kにおいて急激な磁化の減少が見られた. ⁵⁹Co 核四重極共鳴測定を行ったところ, この温度以下でスペクトル強度が急激に減少した. これらの結果から, 43 Kにおいて反強磁性状態に相転移していると考えられる.

[1]S.Park *et al.*, Solid State Commun. 148 (2008) 271.

P27 Ni₃AlB_x の遍歴電子磁性に関する研究

陳 斌, 太田 寛人, 道岡 千城, 吉村 一良
京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : chenbin@kuchem.kyoto-u.ac.jp



Ni₃Alは典型的な弱い遍歴電子強磁性体であり, キュリー温度 $T_c = 41$ K, 結晶構造は Cu₃Au型である. この物質に対して, 体心位置にわずかC, Si

などを挿入すると, 強磁性秩序が消失し, 三次元的な強磁性量子相転移が起こるといふ結果が巨視的, 微視的な磁化測定によって明らかになったが, この量子相転移に対して重要な役割を果たしたC, Siの電子状態についてはまだ明らかになっていない. 本研究では, NMR測定が容易にできるB原子を体心にドーブした系Ni₃AlB_xの合成に成功し, SQUID磁束計による磁化測定を行った. 図1は2 Kにおけるアロット・プロットの組成依存性を示す. Bの量が増加するにつれ T_c が連続的に変化し, C, Siドーブ系と同じく, わずかなドーブ量 ($x = 0.03$) で T_c が消失した. 微視的な観点から電子状態を解明するために¹¹B-NMR測定結果を併せて報告する.

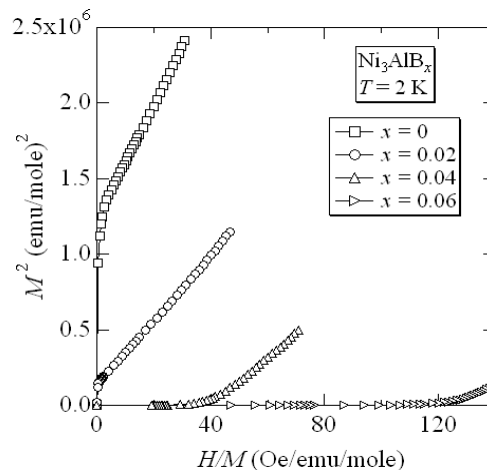
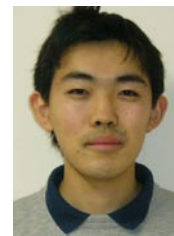


図1. 2Kにおけるアロット・プロットの組成依存性.

P28 一次元結合交替鎖 Pb₂V₃O₉ の磁場-温度磁気相図

那波 和宏, 道岡 千城, 吉村 一良
京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

E-mail : knawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp



Pb₂V₃O₉は V⁴⁺が S = 1/2 の一次元結合交替鎖をなす三斜晶系の化合物である. 本物質は多結晶体を用いて研究が行われ, ゼロ磁場では基底状態が非磁性でスピングャップを持つことが分かった. また, $H = 4 \sim 38$ Tの磁場を印加すると低温で反強磁性が誘起されることが発見された[1].

磁場誘起反強磁性が発現する機構をさらに精密に議論するためには, より詳細な物性を得る必要がある. この目的のため, 再結晶法及びFZによる単結晶の育成を行った. 図1にFZにより得られた単結晶を示す.

得られた単結晶は0~14 Tの磁場中において比熱を測定した. この結果, 磁場誘起反強磁性相への転移磁場, 転移温度の詳細が明らかになり, 精密な磁気相図を作成することができた.

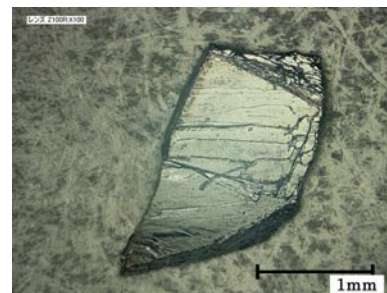


図1 FZにより得られた単結晶

[1] T. Waki, *et. al.*: J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 1432-1434

P29 イオン性前駆体からのマクロ/メソ階層的多孔性アルミナゲルの作製と微細構造

徳留 靖明^a, 中西 和樹^a, 金森 主祥^a, 藤田 晃司^b, 花田 禎一^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 無機物質化学分科

^b 京都大学 工学研究科 材料化学専攻 応用固体化学化学分野

E-mail : tokudome@kuchem.kyoto-u.ac.jp

ナノメートル領域のメソ孔とマイクロメートル領域のマクロ孔を併せ持つ階層的な多孔構造は広い比表面積と優れた物質輸送特性を併せ持つため、総合的な反応効率が高いデバイスへの応用が可能である。本研究では、溶液中に安定に溶解・分散させた出発混合溶液からゾルーゲル法により階層的な多孔性アルミナゲルの作製を試みた。塩化アルミニウム 6 水和物を Al 源として用い、水溶性ポリマー共存下でプロピレンオキシドを添加すると、ゾルーゲル転移と並行して相分離が進行し、マクロ孔領域の構造が形成される (図 1(a))。一方で、メソ孔領域の細孔は 1 次粒子及び 2 次粒子間隙に由来する (図 1(b))。通常乾燥、及び超臨界乾燥後得られた多孔体の細孔構造を走査電子顕微鏡(SEM, FE-SEM)、小角 X 線散乱(SAXS)、窒素吸着測定、水銀圧入測定、共焦点レーザー स्क्यान顕微鏡(LSCM)を用いて評価した。

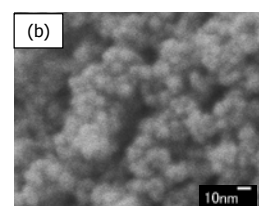
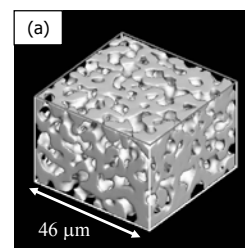


図 1. (a)マイクロメートル領域の細孔構造の LSCM 画像。(b)ナノメートル領域の細孔の FE-SEM 画像

P30 ポリオキシエチレンアルキルエーテル共存シリカゾルーゲル系の相分離

小寺 保典^a, 金森 主祥^a, 中西 和樹^a, 花田 禎一^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : kazuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

ケイ素アルコキシドの加水分解重縮合過程で相分離とゾルーゲル転移を並行して誘起すると、マクロ孔およびメソ孔を併せ持つシリカゲルが得られる。共存させる界面活性剤、添加剤の種類や濃度および反応温度によって相分離とゲル化の相対的なタイミングを変化させ、さまざまなモルフォロジーを有するゲルを得ることができる。本研究ではケイ素アルコキシドとしてテトラメトキシシラン

(TMOS)を、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル(ここでは特に Brij78(C₁₈EO₂₀))を用いた系の相分離挙動を調べた。特にマクロ孔をもつシリカゲルが得られる出発組成の範囲を調査した。また得られたゲルに熱処理を施した後、窒素吸着測定により骨格内におけるメソ孔の状態についても調べた。

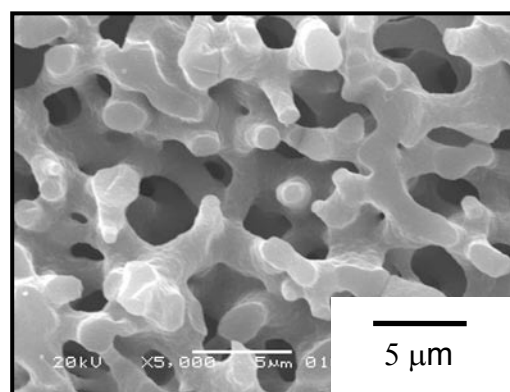


図 1 得られたマクロ多孔性シリカゲルの SEM 像 (出発組成 : HOAc 12 mL, TMOS 5 mL, Brij78 1.6 g)



P31 $s = 1/2$ かごめ格子反強磁性体 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の NMR

田代 大志^a, 西山 昌秀^a, 小山田 明^a, 伊藤 哲明^a, 前川 覚^a,
矢野 みどり^b, 小野 俊雄^b, 田中 秀数^b

^a京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

^b東京工業大学 物理学専攻

E-mail : h.tashiro@fs7.ecs.kyoto-u.ac.jp



$\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は幾何学的フラズレート系 $s = 1/2$ かごめ格子反強磁性体であり, c 面内に $s = 1/2$ の磁性イオン Cu^{2+} がかごめ格子を形成し, F^- イオンを通して反強磁性的に結合している. 磁化率は, 約 70K でブロードピークを示したのち急速に減少し, c 軸に平行な方向 (かごめ面に垂直) では磁化がほとんどゼロになるのに対し, c 軸に垂直な方向の磁化は有限であると報告されている[1].

右図に c 軸に垂直と平行に磁場をかけたときの ^{19}F -NMR スペクトルを示す. $H \perp c$ のときは高温では幅 10kHz 程 (2G 相等) のシャープなピークであるが, 30K 付近から新たに高周波側にピークが出現する. 一方, $H // c$ のときは 10K 付近から 2 本のピークに分かれる. これらは面内と面間の F のサイトの違いを反映していると考えられる. これらのシフトは低温で増大し, この振る舞いは低温での磁化率の減少と対応しない.

[1] K. Morita, H. Tanaka et al. JPSJ. **77**, 043707 (2008).

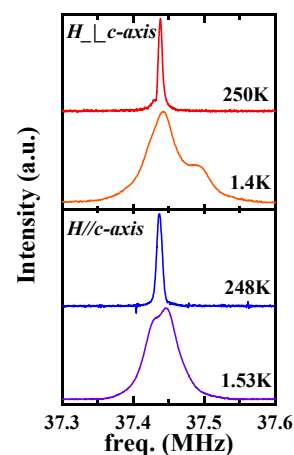


図 : ^{19}F -NMR スペクトル

P32 パイロクロア型反強磁性体 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の NMR

佐藤 衆一^a, 小山田明^a, 伊藤哲明^a, 西山昌秀^a, 前川覚^a, 鄭旭光^b

^a京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

^b佐賀大学 理工学部

E-mail : manochori@baka.mbox.media.kyoto-u.ac.jp



$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は, 磁性イオンである Cu^{2+} が四面体の頂点に位置し, その頂点を共有して結合したパイロクロア型磁性体である. Cu^{2+} は $s = 1/2$ で反強磁性的に相互作用するため, 量子スピンプラズレート磁性体としての振る舞いに興味を持たれる. この物質は $T_{N1} = 18.1$ K, $T_{N2} = 6.4$ K, $T_{N3} = 6.2$ K に 3 つの逐次相転移点を持ち, $T_{N3} = 6.2$ K 以下では長距離秩序状態となり, スピン波励起が存在することを NMR による実験から明らかにした.

一方 $T_{N2} < T < T_{N1}$ の中間相では, スペクトル幅が左図のように T_{N1} 以下から急激に増大し内部磁場の発生を示しているにも拘らず, 磁化率やエントロピーの変化は小さく, 核磁気緩和率の異常も観測されなかった. さらに T_{N3} 以下の低温相に至る前にスペクトル構造が複雑なものへと変化している. このことから中間相が新奇な磁気構造を持つことが期待される.

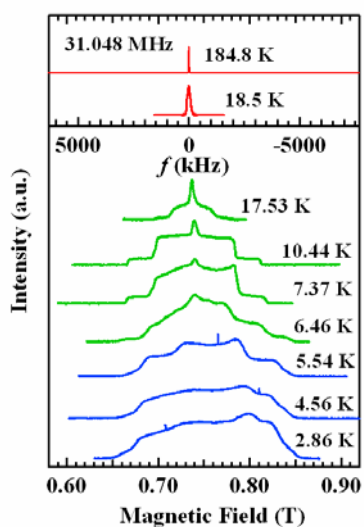


図 スペクトル幅の温度変化

P33 ヘビーフェルミオン三角格子反強磁性体 UNi_4B の部分秩序状態

宮田香織^A, 小山田明^A, 西山昌秀^A, 伊藤哲明^A, 前川覚^A, 李徳新^B, 芳賀芳範^C

^A 京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

^B 東北大金研, ^C 原子力機構

E-mail : miyata.k@fs2.ecs.kyoto-u.ac.jp



UNi_4B は磁気モーメントを持つ U 原子が bc 面内で三角格子を形成し, この U 原子間に反強磁性相互作用が働いている幾何学的フラストレート磁性体である. ネール温度 $T_N=20$ K において, U 原子の 2/3 が渦状の反強磁性秩序を起こし, 残りの 1/3 のモーメントはその渦の中央に常磁性状態として存在することが明らかになっている. この秩序状態における常磁性モーメントが更なる低温でどのような振る舞いを見せるのか興味を持たれている.

図 1 に示すように, T_N 以下で, M/H は極小値を持ち, さらに低温では温度低下とともに増大している. 7K 付近で幅の広い山を持ち, 減少に転じるが, この山は磁場が増加するとともに小さくなっていく. 7K 以下で零磁場冷却と磁場中冷却の磁化が大きく異なるが, AC 磁化率には異常が観測されないため, スピングラスではなく弱強磁性によるものと考えているが, 詳細はまだ明らかではない. 0.3 K で第 2 の相転移の存在が報告されているが, それより高温から常磁性モーメントの揺らぎの性質が変化していることを示唆している. このことは緩和時間の温度変化からも観測されている.

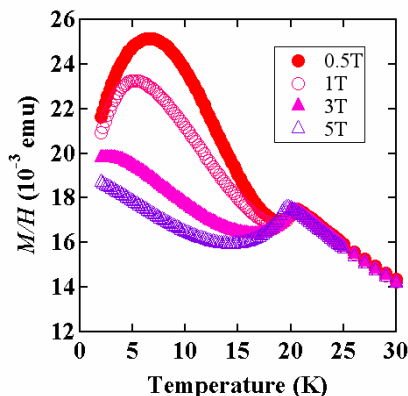


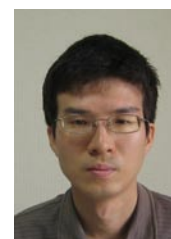
図 1

P34 スピンギャップ Mott 絶縁体に隣接する超伝導

伊藤哲明^a, 小山田明^a, 前川覚^a, 久保和也^b, 山本浩史^b, 加藤礼三^b

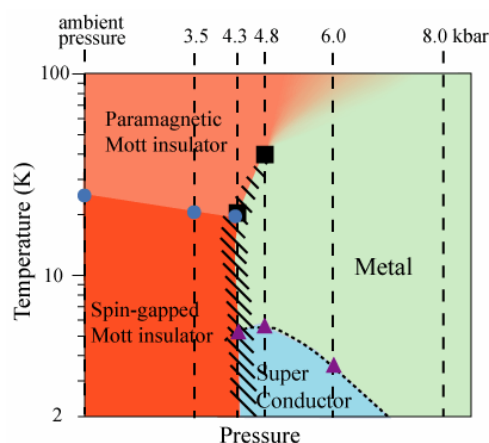
^a 京都大学 人間環境学研究科 ^b 理研

E-mail : tetsuaki@staff.mbox.media.kyoto-u.ac.jp



強相関電子系の超伝導は, 現在知られているもののほとんどが磁気秩序相に隣接している. このことは強相関電子系超伝導の発現機構に対し, 議論の方向性を決める大きな道標となっている. このような中で, 我々は $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ において磁気秩序相ではなくスピンギャップ相に隣接する超伝導が現れることを見出した.

有機系物質 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は 2 次元三角格子を持つ反強磁性 Mott 絶縁体である. スピン液体物質 $\text{X}=\text{EtMe}_3\text{Sb}$ 塩と異なり, $\text{X}=\text{EtMe}_3\text{P}$ 塩は格子変形自由度を持ち, 結果として 25K でスピンの 2 量体を形成し, スピンギャップが開く. この物質に対し, 圧力下の ^{13}C -NMR を行い, 右図に示すような P-T 相図を得た. 系は加圧により Mott 転移線を越え金属化し, 超伝導が出現する. 重要なことは, 図の通り Mott 絶縁相領域では反強磁性秩序相は現れず, スピンギャップ相が超伝導相と隣接しているということである. このことは超伝導の発現機構の議論に対し一石を投じるものである.



P35 体性感覚誘発脳磁場を用いた舌感覚異常の客観的評価

○前澤仁志^{1, 2}, 吉田和也¹, 横山洋平², 別所和久¹, 長峯隆², 福山秀直²

1. 京都大学大学院医学研究科口腔外科学分野
2. 京都大学大学院医学研究科高次脳機能総合研究センター



【目的】術後に舌感覚異常を生じることがあるが、舌神経の走行が深いため、末梢神経の電気生理学的手法による客観的評価法は困難である。中枢性の舌刺激 体性感覚誘発脳磁場反応により、片側の舌感覚異常の客観的評価を試みる。【方法】対象：術後（下顎智歯抜歯 3 名、舌腫瘍切除 1 名、下顎歯肉切除 1 名、舌下腺摘出 1 名、口腔底組織内異物除去 1 名）に片側の舌感覚異常を有した成人 7 名（男性 3 名、女性 4 名、平均年齢 31.6 歳）。刺激：針電極を舌粘膜の表面に接触させ、刺激幅 1ms、刺激間隔 1s の電気刺激を加えた。健常側の感覚閾値の 4 倍の強度を、健常側、患側ともに用い、1200 回加算した。全頭型脳磁図計で記録し、解析には planar 型 204ch を用いた。対側半球の最大反応を中心とする 18ch の root mean square (RMS) 波形より、刺激後 10–150ms の平均振幅 (RMS[10, 150]) を求めた。大脳皮質の反応を評価する際には、刺激前の平均振幅を引いた値、aRMS (=RMS[10, 150]–RMS[–50, –5]) を用いた。【結果】健常側刺激では、すべての被験者で対側頭頂側頭部に 2 から 4 つの反応を認めた。各反応の平均潜時は、26.6±4.7(P25m), 39.5±5.0(P40m), 55.5±3.1(P60m), 81.5±6.9ms (P80m)であった。P25m は 4 名、P40m は 6 名、P60m は 4 名、P80m は 4 名に認めた。患側刺激では、5 人で対側半球に反応を認め、各被験者の反応の最短潜時は 25, 47, 72, 74, 88ms であった。aRMS は、健常側、患側でそれぞれ、6.31±1.38, 1.70±1.45fT/cm であり、Laterality index ([健側刺激–患側刺激]/[健側刺激+患側刺激]) は、0.61±0.26 (最小値 0.21, 最大値 0.91) であった。【結論】健常側刺激と比較して患側刺激では舌刺激誘発脳磁場反応の大きさに明らかな低下を認めた。

P36 脳磁場計測における頭部位置補正 : Signal-space separation (SSS) method を用いて

松林 潤^a, 松橋 眞生^b, 美馬 達哉^b, 福山 秀直^b, 三谷 章^a

^a京都大学 医学研究科 人間健康科学系専攻 リハビリテーション科学コース

^b京都大学 医学研究科附属 高次脳機能総合研究センター



E-mail : matsubayashi@hs.med.kyoto-u.ac.jp

多チャンネル脳磁図計では、液体ヘリウムデュワーの底部がヘルメット型をしており、ここに磁束センサー（超伝導量子干渉素子；SQUID）が配列されている。このセンサーは脳磁図計本体に完全に固定されているため、被験者が頭の位置を少しでも動かしてしまうと、大脳皮質での活動が全く同じであったとしても、センサーに計測される信号波形は異なるものになってしまう。従って各センサーでの信号波形そのものを、頭の位置が異なる別々の計測で直接比較することはできず、何らかの方法で電流源推定を行ってから比較する必要があった。近年、空間フィルターの一種である Signal-space separation (SSS) method が提案され (Taulu S *et.al.* 2004 他)、頭部位置を補正した場合の信号波形を得ることが可能になった。本研究では、高次脳機能総合研究センターに設置されている 306 チャンネル脳磁図計を用いて、SSS による頭部位置補正の効果を検証した。具体的には、正確に加工された球状モデル（ファントム）内に電流を流し、ファントム位置を動かした場合でもその信号波形をどの程度正確に再構成できるかを確認した。当日はその結果について報告する。

P37 視空間ワーキングメモリ課題遂行時における脳磁場活動変化

南 千尋^a, 松林 潤^a, 木内 隆裕^a, 松橋 眞生^b, 美馬 達哉^b, 福山 秀直^b, 三谷 章^a

a 京都大学大学院医学研究科 人間健康科学系専攻
リハビリテーション科学コース

b 京都大学大学院医学研究科附属高次脳機能総合センター
E-mail : chihiro.m@fy2.ecs.kyoto-u.ac.jp



脳損傷後に起こる高次脳機能障害の改善に効果的な訓練課題の開発が望まれている。本研究では、このような患者に提供する訓練課題を開発する目的で、視空間ワーキングメモリ課題を作成し、健常者において正答率、反応時間、課題遂行時の脳磁場活動について検討した。[方法] 健常被験者6名が本研究に参加した。被験者は、画面上に順次提示される刺激（白点；2~4個まで増加）の位置を3秒間保持した。その後プローブの位置が保持している刺激の位置と同じかどうかを判断し、ボタン押しで回答した。MEG計測にはElekta Neuromag社製Vectorview（全頭型306チャンネル）を使用した。課題開始後、刺激が提示されるまでの間の脳磁場活動を基準値とし、基準値に対する遅延期間の律動脳磁場パワーの相対的な変化を α 帯域（8-12Hz）と β 帯域（18-23Hz）で調べた。[結果] 正中部周囲から右側にかけての頭頂-後頭部において、保持刺激の個数が増えるにともなって α 帯域成分の脳磁場活動がより強く抑圧されることが観察された。

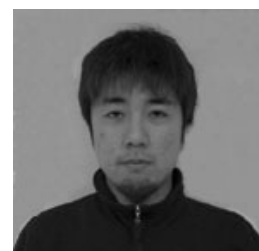
P38 クラスタ化合物 GaNb_4S_8 のスピニングレット状態

梶並 佳朋, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之, 瀧川 仁^a

京都大学 工学研究科 材料工学専攻

^a 東京大学 物性研究所

E-mail : takeshi.waki@kx7.ecs.kyoto-u.ac.jp



GaNb_4S_8 は結晶内で Nb_4S_4 クラスタと GaS_4 クラスタが岩塩型構造をなすモット絶縁体である。 Nb_4S_4 クラスタ軌道に不対電子が一つ存在しそれが磁性を担っている。帯磁率は高温部分においてキュリーワイス則でフィットでき、反強磁性的に相互作用している $S=1/2$ の局在スピン系で表せることが分かる。30K 付近に帯磁率の急激な減少が見られ、磁気相転移の存在が示唆されるが、その詳細は明らかでない。我々は ^{71}Ga -NMR により、本系の磁性を微視的に研究した。 ^{71}Ga のスペクトルは高温でシャープなスペクトルであったが、転移温度以下で $I=3/2$ の核四重極相互作用で説明できる典型的な粉末スペクトルが得られた。また、反強磁性自発磁化の存在は確認されなかった。転移温度以下での $^{71}(1/T_1)$ は熱活性型の温度依存性を示し、エネルギーギャップの存在が示唆され、スペクトルの結果と合わせると、本系の基底状態はスピナー重項である。過去に行われた結晶構造解析の結果によると、転移温度以下でクラスタが対を作るように歪むため、Nb の八量体が形成されていると考えられる。

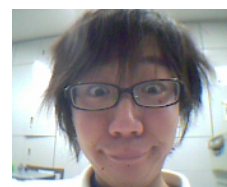
P39 MnP の極低磁場相

山崎 照夫, 田畑 吉計^a, 和氣 剛^a, 中村裕之^a, 松浦 尚人^b

^a京大工学部 工学研究科 材料工学専攻 材料機能学講座 材料物理学分野

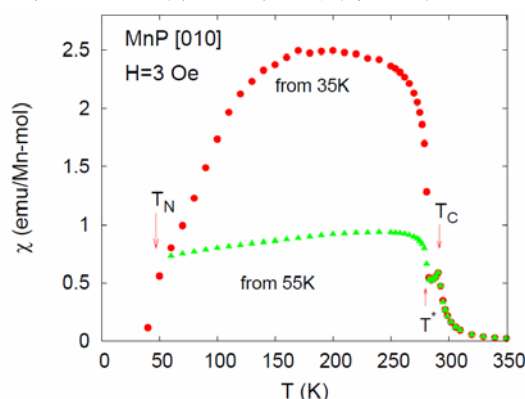
^b大阪大学 理学研究科 宇宙地球科学専攻 極限構造物性学グループ

E-mail : t.yamazaki@ky4.ecs.kyoto-u.ac.jp



MnP は古くから多様な磁気秩序相を形成することが知られていた[1]. ゼロ磁場中では, $T_c=292\text{K}$ 以下で c 軸を磁化容易軸とする強磁性を示し, さらに $T_N=47\text{K}$ 以下でヘリカル磁性を示す. 近年, $T^*=282\text{K}$ 以下に新たな磁気秩序相の存在が指摘された [2]. しかし, この新たに見つかった相が具体的にどのような磁気状態であるのかは未解明である.

我々はこの相の磁気状態を解明するため, 極低磁場における詳細な帯磁率測定を行った. 図は, 室温から $35\text{K}(<T_N)$ および $55\text{K}(>T_N)$ まで冷却した後, 昇温過程で b 軸方向の帯磁率 χ を測定した結果である. いずれの場合も帯磁率は T^* で顕著に上昇している. また, T^* 以下の帯磁率の値は, 一旦ヘリカル相を経たか否かにより値が大きく異なるという, 特異な履歴現象が観測された.



[1] Y. Shapira, *et al.*, Phys.Rev.B **29**(1984) 361.

[2]C.C.Becerra, J.Phys. :Condens.Matter **12**(2000) 5889.

P40 希釈希土類磁性体におけるスピングラス転移

田畑吉計^a, 松田紘典^a, 金田理央^a, 和氣剛^a, 中村裕之^a, 佐藤桂輔^b, 金道浩一^b

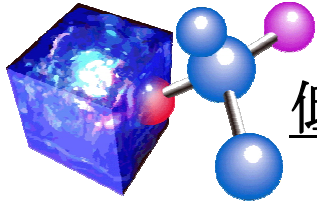
^a京大工学部 工学研究科 材料工学専攻 材料機能学講座 材料物理学分野

^b東京大学 物性研究所 国際強磁場科学研究施設

E-mail : y.tabata@ht4.ecs.kyoto-u.ac.jp



双極子イジング磁性体 $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ は, 横磁場誘起スピングラス量子相転移の良いモデル物質として長年研究されてきたが, 最近, この系では横磁場による量子相転移は起こらない事が指摘された. これは, $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ が双極子相互作用系であることが原因であると考えられている. そこで我々は, $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ に対する比較対象, 及び, より良い横磁場誘起スピングラス量子相転移のモデル物質として, RKKY 相互作用系である希釈イジング磁性体 $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($\text{R}=\text{Ho}, \text{Dy}$) の単結晶を育成し, 研究を進めている. RRu_2Si_2 ($\text{R}=\text{Ho}, \text{Dy}$) は体心正方晶 ThCr_2Si_2 型の結晶構造を持つイジング反強磁性体であり, 磁性元素の Ho, Dy を非磁性の Y で希釈することで, 各々異なる振舞が観測された. $\text{R}=\text{Ho}$ では, $x = 0.067$ の低濃度まで反強磁性が観測され, その磁気構造は $\text{pure}(x = 1.0)$ のものと同じ, 格子不整合な長周期構造であった. 一方, $\text{R}=\text{Dy}$ では, Dy 濃度 $x < 0.2$ の試料において, 低温で磁場中冷却 (FC) と零磁場冷却 (ZFC) とで帯磁率の値が異なる等, スピングラス様振舞が観測された. $x = 0.103$ の試料では, 非線形帯磁率の臨界発散も観測され, その臨界指数 γ は 1.04 と求まり, 平均場近似の値 ($\gamma = 1$) に近い値をとることが分かった.



低温物質科学研究センター セミナー

(平成 20 年度 第 3 回)

Superfluid ^3He : A Model Universe

Prof. George Pickett
(Lancaster University, UK)

日時 : 2009 年 2 月 20 日 (金曜) 16:00-

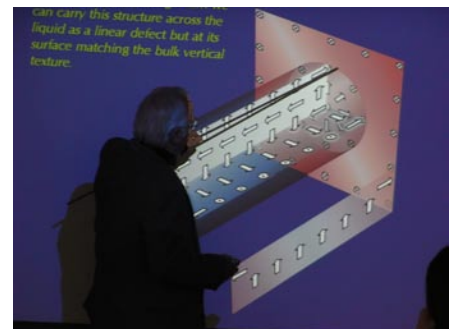
February 20, Friday 16:00-

場所 : 理学研究科 5 号館 401 号室

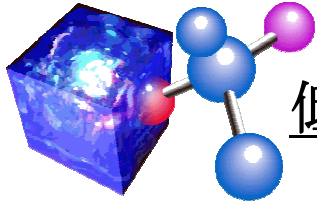
Room 401, Grad. School of Science Bldg. No.5

低温物理学分野の重鎮Pickett教授をお招きして、下記要旨のセミナーを行いました。学外者も含む多数名の参加を得て、精密に制御された超低温度における量子凝縮相の実験を通して宇宙論へと迫る研究のお話に感銘を受けた若手研究者も少なからずいたようです。

要旨 : The wavefunction of ^3He represents a very similar broken symmetry-structure to that of the Universe after the transitions separating the strong, weak and E-M forces. The analogies are close enough that we can use the superfluid ^3He condensate at very low temperatures (where there is no normal fluid) as a model system for studying a wide range of cosmological phenomena. We shall present the similarities between the superfluid and the Universe metric and illustrate the sort of experiments we can do by, among other things, looking first at quantized vortices in the superfluid as analogues of cosmic strings, and their production by the Kibble-Zurek mechanism analogously to supposed production mechanism for cosmic strings. Secondly, we will look at the phase interface between the two different phases of superfluid ^3He (the A- and B-phases) which is the most coherent two-dimensional structure to which we have experimental access. This structure is our best current analogue of a cosmological brane. We describe experiments where we annihilate two such “branes” and detect the topological defects left in the superfluid “metric” after the annihilation. Braneworld scenarios are so far removed from everyday intuition that analogue laboratory experiments can provide valuable insight as well as validating those braneworld models which predict relic topological defects from brane annihilation.



世話人 佐々木豊 (3755)



低温物質科学研究センター セミナー

(平成 20 年度 第 5 回)

重い電子系人工超格子における次元性制御

講演者 穴戸寛明 博士
京都大学大学院 理学研究科

日時 : 2009 年 3 月 6 日 (金曜) 10:30-
March 6, Friday 10:30-

場所 : 理学研究科 5 号館 115 号室
Room 115, Grad. School of Science Bldg. No.5

本セミナーでは理学研究科物理学・宇宙物理学専攻の穴戸寛明氏に重い電子系物質の人工超格子について講演していただいた。f電子を持つCe化合物は強相関電子系の典型物質の一つであり、低温で電子の有効質量が自由電子の1000倍程度にも達する「重い電子系」を形成する。穴戸氏らは分子線エピタキシー(MBE)法を用いて重い電子系反強磁性体CeIn₃とf電子を持たないLaIn₃が交互に積層した人工超格子薄膜のエピタキシャル成長に世界で初めて成功した。

CeIn₃層間の磁気的な結合を無視できるようLaIn₃の厚さを4ユニットセル(〜1.8nm)としてCeIn₃層の厚さを変えた人工超格子 CeIn₃ (*m*)/LaIn₃ (4) (*m* = 8 - 1ユニットセル)について電気抵抗率, Hall効果測定を行ったところCeIn₃層の厚さ*m*が減少すると共に反強磁性に秩序化する温度、*T_N*が低下し、それと同時に電子の有効質量の増大が観測された。*m* = 2においては*T_N* ~ 0 Kとなり、もっとも重い電子状態を形成されることが明らかになった。これは系の次元が3次元から2次元に連続的に変化し、それにより磁気秩序の消失と重い電子系の形成が起こったことを示している。すなわち人工的に次元性を制御することにより重い電子系において電子状態を変えることに初めて成功したものである。

講演後、出席者との間で活発に質疑応答がなされ、強相関系物理学における最先端の話題に対する関心の高さがうかがわれる講演であった。

世話人 寺嶋孝仁 (9521)

運営委員会より

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成20年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
理学研究科・化学	774	1333	1261	1176	970	1212	6726
理学研究科・物理学第一	7416	5560	6806	5278	6360	5255	36675
理学研究科・その他	293	262	179	319	327	334	1714
人間・環境学研究科	2247	2176	3518	2992	1867	2028	14828
工学研究科	68	52	126	313	51	89	699
農学研究科	90	0	44	0	44	0	178
医学研究科	453	455	464	554	437	437	2800
エネルギー科学研究科	0	0	0	1073	0	0	1073
低温物質科学研究センター・研究部門	2598	2490	3231	3306	3890	3171	18686
同センター・共同利用装置	750	668	665	796	766	617	4262
合計	14689	12996	16294	15807	14712	13143	87641

液体窒素供給量

平成20年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
理学研究科・化学	3372	3545	2927	2840	2554	2374	17612
理学研究科・物理学第一	1904	1704	1405	1446	1711	891	9061
理学研究科・その他	2528	2294	2543	2035	2247	2264	13911
人間・環境学研究科	1081	1336	1530	971	1616	1273	7807
工学研究科	1555	1735	1985	1208	965	630	8078
農学研究科	2752	3297	2962	2728	2303	1801	15843
エネルギー科学研究科	924	535	813	795	645	55	3767
医学研究科	158	241	362	311	602	650	2324
医学部附属病院	43	27	43	46	27	15	201
保健管理センター	10	10	0	10	10	14	54
生命科学研究科	494	408	542	355	439	614	2852
情報学研究科	0	10	0	0	10	0	20
高等教育推進機構	60	40	120	30	0	0	250
総合博物館	10	0	0	5	5	0	20
ウイルス研究所	1441	1733	1371	1035	1818	1458	8856
再生医科学研究所	16	0	32	0	19	22	89
放射性同位元素総合センター	0	0	0	0	5	7	12
環境保全センター	15	0	0	10	0	0	25
物質－細胞統合システム拠点	0	20	60	40	60	49	229
低温物質科学研究センター・研究部門	1031	743	1799	1635	1306	288	6802
同センター・共同利用装置	313	506	320	415	406	433	2393
合計	17707	18184	18814	15915	16748	12838	100206

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成20年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	2110.1	1893.3	1893.1	2092.7	2162.1	1603.8	11755.2
エネルギー理工学研究所	125.8	61.6	-	70.9	62.5	66.2	387.0
生存圏研究所	-	-	-	-	19.5	-	19.5
農学研究科	-	-	-	-	-	-	0.0
理学研究科	-	-	-	-	-	-	0.0
工学研究科	-	-	-	-	-	-	0.0
エネルギー科学研究科	-	-	-	-	-	-	0.0
低温物質科学研究センター	17.2	-	-	-	-	-	17.2
その他	-	5.6	60.7	60.9	38.3	65.1	281.2
合計	2253.1	2011.1	1953.8	2163.6	2282.4	1735.1	12460.1

液体窒素供給量

平成20年度

単位：リットル

液体窒素供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	4261.1	3547.4	3959.7	3941.3	3990.8	3931.0	23631.3
エネルギー理工学研究所	681.3	626.6	740.5	1000.8	1001.0	1148.2	5198.4
生存圏研究所	480.5	468.5	530.5	474.4	474.4	291.7	2720.0
農学研究科	218.6	216.5	224.0	247.0	247.0	160.2	1313.3
防災研究所	-	-	-	-	-	-	0.0
理学研究科	-	-	-	-	-	-	0.0
工学研究科	150.0	233.7	353.6	376.1	376.1	300.8	1790.3
エネルギー科学研究科	648	343	404.1	378.7	378.7	280.9	2433.4
低温物質科学研究センター	-	-	-	-	-	-	0.0
その他	7.2	29.2	21.8	0.0	0.0	7.3	65.5
合計	6446.7	5464.9	6234.2	6418.3	6468.0	6120.1	37152.2

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成20年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・電子工学	107	250.8	627.4	528.9	249.2	171.5	1934.8
工学研究科・材料化学	74.9	93.4	67.7	75.3	76.1	49.3	436.7
工学研究科・物質エネルギー化学	71.3	86.9	42.5	31.3	0	177.1	409.1
工学研究科・高分子化学	78.1	0	51.7	79.3	0	56.9	266
工学研究科・合成・生物化学	153	106.2	286.9	150.7	69.3	281.7	1047.7
工学研究科・化学工学	38.5	0	0	0	0	34.9	73.3
工学研究科・分子工学	0	177.9	157.1	92.6	0	21.6	449.1
合計	522.8	715.2	1233.2	958	394.6	792.9	4616.7

液体窒素供給量

平成20年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・都市環境工学	44.4	76.6	87.5	49.5	53.8	24.7	336.6
工学研究科・都市社会工学	19.8	0	9.9	0	0	0	29.7
工学研究科・電気工学	298.4	585.8	228.1	1505.5	759.5	476.1	3853.3
工学研究科・電子工学	4867.2	5204	5083.5	5950.5	3520.1	3744	28369.2
工学研究科・材料化学	1042.4	1011.1	1164.1	989.3	968.2	972.2	6147.3
工学研究科・物質エネルギー化学	890.3	955.3	924.4	1394.9	989.6	671.9	5826.3
工学研究科・分子工学	543.3	682.5	662.6	723.3	771.6	287.1	3670.4
工学研究科・高分子化学	1367.6	1042.8	1019.6	1165.1	997.4	1071.8	6664.3
工学研究科・合成・生物化学	3369.5	2378.1	2853.2	2958.6	2563.8	2162.4	16285.4
工学研究科・化学工学	661.8	668.9	702.4	745.4	552.9	553.9	3885.1
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	30.6	50.9	50.1	100	6.2	0	237.8
エネルギー科学研究科	14.5	18.3	0	0	0	0	32.8
次世代開拓ユニット	0	0	7.3	0	0	0	7.3
国際融合創造センター	8.8	6.1	137.2	59.5	0	37.5	249.1
物質-細胞統合システム拠点	0	0	0	32.3	31.3	0	63.5
合計	13158.5	12680.2	12929.7	15673.7	11214.3	10001.5	75657.8

寒剤供給関係業務 担当者

キャンパス	施設設置場所	担当者 (電話)
吉 田	北部構内・極低温寒剤供給施設	澤田 安樹(9520)、大塚 晃弘(4062, 4055) 新井 敏一(4055, 3787)、竹島 陽介(4055, 4058) 横山 浩治(寒剤配送トラック 090-5128-6769)
	北部構内・理学部6号館LN ₂ CE	今村 隆一(3964, 3965)
	本部構内・工学部液体窒素貯蔵所	宮嶋 直樹(5474)、中村 裕之(5440)
宇 治	化学研究所・極低温物性化学実験室	楠田 敏之(宇治 4357)、寺嶋 孝仁(宇治 4530)
桂	Aクラスター・液体窒素 CE	菅野 未知央(桂 7017)、中村 武恒(桂 2221)
	Bクラスター・極低温施設	西崎 修司(桂 7407)、管理室(桂 2136)

吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2009年4月現在)

No.	部 局	中 継 所 名	設 置 場 所	責 任 者	所 属 電 話
1	大学院理学研究科	理 学 部 5 号 館	5号館地階 南西隅	石田 憲二	物理学・宇宙物理学 3752
2	放射性同位元素 総合センター	R I セ ン タ ー	R Iセンター 分館地階	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
3	大学院農学研究科	農 学 部	農学部総合館地階 S-014室	上高原 浩	森林科学 6255
4	大学院理学研究科	理 学 部 6 号 館	6号館南校舎 地階B08室	道岡 千城	化学 3990
5	低温物質科学研究 センター	総合研究棟5号館	総合研究棟5号館 地下B04室	佐々木 豊	低温物質科学研究 センター 3755
6	大学院理学研究科	構 造 生 理 学	電気第一分館地階 A-002室	藤吉 好則	生物科学 4215
7	大学院工学研究科	機 械 理 工 学	2号館地階017室 ドライエリア	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
8	大学院工学研究科	材 料 工 学	工学部総合校舎地階 008号室	中村 裕之	材料工学 5440
9	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階015室	蓮尾 昌裕	機械理工学 5220
10	工 学 部	工 学 部 R I 研 究 実 験 棟	1階ヘリウム回収室	神野 郁夫	原子核工学 5844
11	大学院人間・ 環境学研究科	吉 田 南 3 号 館	地階南端階段下	渡邊 雅之	大学院人間・環境学 6797
12	総合人間学部	総合人間学部棟	地階1B02室	道下 敏則	大学院人間・環境学 6795
13	大学院人間・ 環境学研究科	人間・環境学研究科棟	地階東端階段下	小山田 明	大学院人間・環境学 2943
14	ベンチャー・ビジネス・ ラボラトリー	V B L	ベンチャー・ビジネス・ ラボラトリー	酒井 明	材料工学 4833
15	大学院医学研究科	高次脳機能総合 研究センター	旧産科病棟 1階ガスバッグ室	松橋 眞生	高次脳機能総合研究 センター(病)3692

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成21年4月1日

氏名	職	連絡先
澤田安樹	教授	T E L 9520 sawada@ltn.kyoto-u.ac.jp
矢持秀起	教授	T E L 4036 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋孝仁	教授	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
佐々木豊	准教授	T E L 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
松原明	准教授	T E L 3755 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤智	准教授	T E L 7755 sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
新井敏一	助教	T E L 4055 toshikaz@scphys.kyoto-u.ac.jp
大塚晃弘	助教	T E L 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野義明	助教	T E L 4062 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
春日井昇	助手	T E L 4068 kasugain@scphys.kyoto-u.ac.jp

低温物質科学研究センター 協議員名簿

平成21年4月1日

協議員名	所属	連絡先
前川 覚	人・環研究科 1号委員	T E L 6787 smaegawa@mbox.kudpc.kyoto-u.ac.jp
澤田安樹	L T M 2号委員	T E L 9520 sawada@ltn.kyoto-u.ac.jp
矢持秀起	L T M 2号委員	T E L 4036 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋孝仁	L T M 2号委員	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
前野悦輝	理学研究科 3号委員	T E L 3783 maeno@scphys.kyoto-u.ac.jp
三木邦夫	理学研究科 3号委員	T E L 4029 miki@kuchem.kyoto-u.ac.jp
吉村一良	理学研究科 3号委員	T E L 3989 kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
藤吉好則	理学研究科 3号委員	T E L 4215 yoshi@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
福山秀直	医学研究科 3号委員	T E L 19-3687 fukuyama@kuhp.kyoto-u.ac.jp
半田哲郎	薬学研究科 3号委員	T E L 4555 handatsr@pharm.kyoto-u.ac.jp
鈴木実	工学研究科 3号委員	T E L 15-2263 suzuki@kuee.kyoto-u.ac.jp
入江一浩	農学研究科 3号委員	T E L 6281 irie@kais.kyoto-u.ac.jp
小野輝男	化学研究所 3号委員	T E L 17-3103 ono@scl.kyoto-u.ac.jp
野中定雄 事務部長	幹事	T E L 3602 jimubucho@office.sci.kyoto-u.ac.jp

低温物質科学研究センター 運営委員会委員名簿

平成21年4月1日現在

Name	E-mail	所 属	TEL
前 川 覚	smaegawa@mbox.kudpc.kyoto-u.ac.jp	人・環	6787
澤 田 安 樹	sawada@ltm.kyoto-u.ac.jp	L T M	9520
矢 持 秀 起	yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp	L T M	4036
寺 嶋 孝 仁	terashim@scl.kyoto-u.ac.jp	L T M	9521
佐々木 豊	sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp	L T M	3755
松 原 明	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp	L T M	3755
佐 藤 智	sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp	L T M	7755
大 塚 晃 弘	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp	L T M	4036
松 田 祐 司	matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp	理 学	3790
前 野 悦 輝	maeno@scphys.kyoto-u.ac.jp	理 学	3783
吉 村 一 良	kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理 学	3989
竹 腰 清乃理	takeyan@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理 学	4015
奥 山 弘	hokuyama@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理 学	3977
藤 吉 好 則	yoshi@em.biophys.kyoto-u.ac.jp	理 学	4215
三 谷 章	amitani@hs.med.kyoto-u.ac.jp	医 学	19-3913
中 村 武 恒	tk_naka@kuee.kyoto-u.ac.jp	工 学	15-2221
中 村 裕 之	h.nakamura@ht8.ecs.kyoto-u.ac.jp	工 学	5440
菅 野 未知央	sugano@kuee.kyoto-u.ac.jp	工 学	15-2270
山 田 雅 保	masayasu@kais.kyoto-u.ac.jp	農 学	6059
藤 原 直 樹	naokif@mbox.kudpc.kyoto-u.ac.jp,	人・環	6786
白 井 康 之	shirai@pe.energy.kyoto-u.ac.jp	エネ科	3328
小 野 輝 男	ono@scl.kyoto-u.ac.jp	化 研	17-3103
幹事（野中事務部長）	jimubucho@office.sci.kyoto-u.ac.jp	理 学	3602

「京都大学低温物質科学研究センター誌 (LTMセンター誌)」への投稿の
お誘い並びに原稿の作成要領
Call for Manuscripts for
"Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

前川 覚^{1,2}, 編集委員会²

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

¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,
²Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行, 英文で書いてください.

1. はじめに

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

2. 原稿の作成要領

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

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

参 考 文 献

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

例)

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

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

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

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

昨年末から編集委員に加えていただきながら、センター誌に対してこれといった働きもせず、今日に至ってしまいました。一方で、平成 21 年度補正予算で、宇治地区の液化機と共に共同利用に供する計測機器の導入が認められる可能性が出てきました。一専任教員として、むしろこの事にとられる時間が長くなっています。今回の計測機器の導入は、ある意味、棚ボタ的な側面があり、また、理想としていた配備順位とは一致しない部分もありますが、センターとして全学共同利用に供する機器の導入を常に試みてきた成果であるとも思っています(自画自賛?)。今後とも、独自の研究活動を推進すると同時に、皆様のご支援をいただきながら全学共同利用センターとしての役割を遂行して行きたいと考えています。

H.Y.

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14号 2009 年 6 月 Volume 14, June 2009

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

事務局：〒606-8501京都市左京区吉田本町
京都大学 低温物質科学研究センター
Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

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

印刷：創文堂印刷