

目 次

第 18 号 2011 年 6 月

研究ノート

- 強磁性電極に架橋した単分子の磁気抵抗特性..... 堀口和孝...3
- 鉄系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高圧下核磁気共鳴測定..... 中野達也...11
- パイロクロア格子スピン系の新規磁場誘起相..... 植田浩明...19
- η -カーバイド型窒化物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の量子臨界現象..... 和氣 剛...24

短 信

- 共同利用実験室事情 一高校生がやってきた..... 矢持秀起...31

特 集

- 2010年度低温物質科学研究センター研究交流会開催報告..... 佐藤 智...32
- 発表要旨集より..... 34

センターセミナー報告..... 71

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..... 73
- 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..... 75
- 専任教員，協議員，運営委員..... 76

投稿案内..... 78

編集後記..... 79

Table of Contents

Research Reports

Magnetoresistive Properties of Individual Molecules Bridging Between Ferromagnetic Electrodes	Kazutaka Horiguti ... 3
NMR study on the pnictide superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ under high pressure	Tatsuya Nakano ... 11
Novel Field-Induced Transitions Found in spin Systems on Pyrochlore Lattices	Hiroaki Ueda ... 19
Quantum Critical Behavior in η -Carbide-Type Nitride $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$	Takeshi Waki ... 24

Short Letter

High School Students Came to Operate Our Shared Facility	31
--	----

Featuring Article

Report on LTM Center Exchange Meeting 2010	Satoshi Sato ... 32
--	---------------------

LTM Center Seminars	71
---------------------------	----

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus	73
Staffs contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations	75
Research staffs of the LTM center, Member of the Committees : Steering Committee and organizing Committee	76

Call for Manuscript	78
---------------------------	----

Editor's Note	79
---------------------	----

強磁性電極に架橋した単分子の磁気抵抗特性

Magnetoresistive Properties of Individual Molecules Bridging Between Ferromagnetic Electrodes

堀口和孝

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

K. Horiguchi

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

We have investigated the spin dependent electrical transport through Ni/benzenedithiol(BDT)/Ni single molecule junctions fabricated with the mechanically controllable break junction (MCBJ) method. By measuring the junction resistance under different magnetic field strength, magnetoresistive properties of Ni/BDT/Ni junctions are observed at cryogenic temperatures. The junction resistance shows a hysteresis against the field strength, indicating that the electronic transport across Ni/BDT/Ni depends on the relative orientation of the magnetization of Ni electrodes. Thus, the Ni/BDT/Ni works as a single-molecule spin valve. The observed magnetoresistance is larger than that of conventional spin valves in which nonmagnetic layer are used as a tunnel barrier. This result is consistent with theoretical studies which predict a large magnetoresistance for the junctions of π -conjugated molecules.

1. はじめに

半導体を基礎とするエレクトロニクスにおいては近い将来に微細化の限界が訪れることが懸念されており、半導体デバイスを超える次世代デバイスの創製が求められている。そこで次世代デバイスの有力な候補として、単一分子をデバイスとして応用する分子エレクトロニクスが注目を集めている。分子エレクトロニクス分野においては、微小電極間に単一分子を架橋した単分子接合に関する研究が理論・実験の両面から盛んに行われているが、従来の研究の多くは接合の電荷輸送特性に着目したものであった。一方有機分子はスピン緩和時間が長いという特徴を持つことから[1, 2], 単分子接合は電子の電荷とスピンの両方を利用するスピントロニクスデバイスとしても有望であることが期待されている。理論計算によると、強磁性電極に非磁性の単分子を架橋した単分子接合は、電極の相対的な磁化方向に依存して伝導度が変化（磁気抵抗効果）するスピントロニクスデバイスとして機能することが予想されている。次章では、上記の単分子接合において具体的にどのようなスピン輸送特性が予想されているかについて述べる。

2. 理論的に予想されている単分子接合のスピン輸送特性

まず強磁性電極間に分子が架橋していない単純なトンネル接合の場合、接合の磁気抵抗は電極の上向きスピン電子および下向きスピン電子の電子状態密度の差に依存し、従って強磁性電極のスピン偏極率によって決定される。一方電極間に単一分子が化学的に結合した接合の場合には、分子と電極の

電子状態の混成が生じるため、上向きスピン電子および下向きスピン電子に対する接合の透過スペクトルが単純なトンネル接合の場合とは異なるものになり、磁気抵抗の大きさやバイアス依存性も変化すると考えられる。このような単分子接合に特徴的な磁気抵抗特性は、分子全体に非局在化した π 電子を有する π 共役性分子を架橋した接合において特に顕著に現れることが理論的に予想されている。例えば Rocha ら[3]による理論計算によると、図 1 および図 2 に示すように、 π 共役性分子であるトリフェニルジチオール (tricene) と非共役性分子であるオクタンジチオール (ODT) が Ni 電極間に架橋した単分子接合の磁気抵抗特性を比較すると、両者に顕著な差が見られることが分かる。Ni/tricene/Ni 接合の場合、図 1 (b), (c) に示されているように電極の磁化方向が平行な場合の接合の電子透過関数 $T_P(E)$ と反平行な場合の電子透過関数 $T_{AP}(E)$ の形状が大きく異なっている。特に電極のフェルミレベル近傍においては、 $T_P(E)$ は有限の値を持っている一方で $T_{AP}(E)$ はほぼゼロに近い値となっており、そのためゼロバイアス付近において磁気抵抗率は最大で 600 % 程度にまで達している。一方 Ni 電極間のトンネリングが主な電子伝導機構である Ni/ODT/Ni 接合の場合には、そのような大きな磁気抵抗率は生じていないことが図 2 から分かる。このように π 共役性分子を用いた単分子接合では、電極の磁化方向に依存した $T(E)$ の大きな変化が予想され、単純なトンネル接合とは異なる磁気抵抗特性を示すことが期待される。

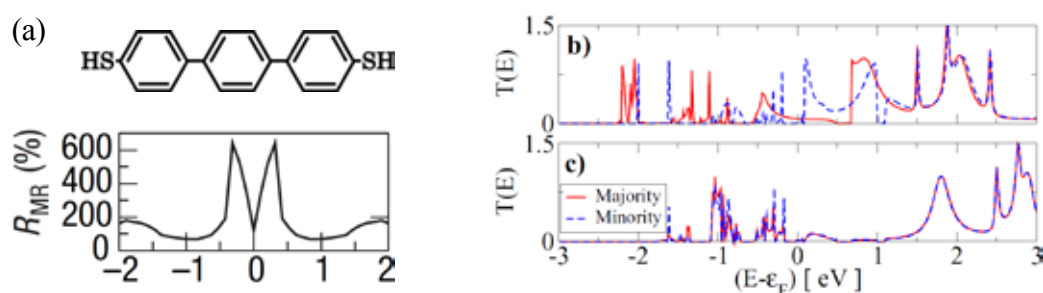


図 1 (a) tricene 分子の構造式および Ni/tricene/Ni 接合における磁気抵抗の計算結果。 (b), (c) はそれぞれ接合の $T_P(E)$ および $T_{AP}(E)$ の計算結果である。文献[3]より引用。

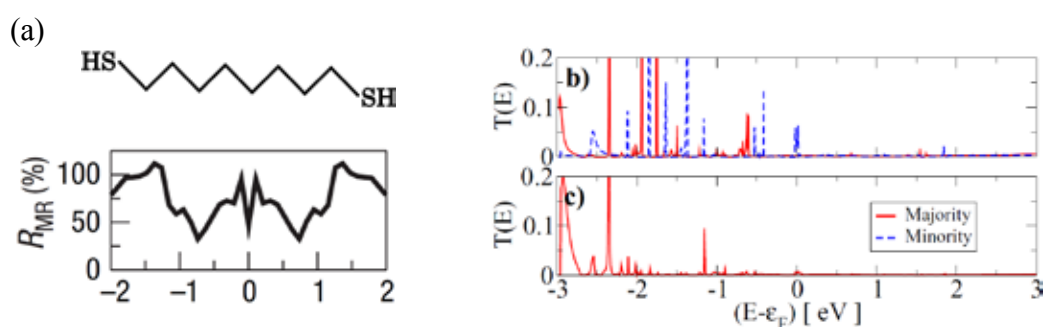


図 2 (a) ODT 分子の構造式および Ni/ODT/Ni 接合における磁気抵抗の計算結果。 (b), (c) はそれぞれ接合の $T_P(E)$ および $T_{AP}(E)$ の計算結果である。文献[3]より引用。

3. Ni/BDT/Ni 単分子接合の特長

単分子接合における上記のようなスピン輸送特性は今のところ理論予想のみにとどまっており、実験例はまだほとんど報告されていない。そこで本研究では単分子によるスピントラップを実験的に実現し、そのスピン輸送特性を明らかにすることを目的として、典型的な π 共役性分子である 1,4-ベンゼ

ンジチオール (BDT) を Ni 電極に架橋した Ni/BDT/Ni 単分子接合 (図 3) の磁気抵抗特性を測定する研究を行なった。具体的には後に詳しく述べる MCBJ (機械制御破断接合) 法を用いて Ni/BDT/Ni 単分子接合を形成し、その磁気抵抗特性を明らかにすることを試みた。電極に Ni を選んだのは、単分子接合の形成に必要な微小電極の形成が比較的容易であると考えられるためである。MCBJ 法のような金属細線の機械的破断による微小電極の形成法では、FCC 金属は BCC 金属や HCP 金属よりも nm サイズの電極が形成されやすいことが知られている[4]。そのため強磁性電極としては、FCC 金属である Ni が最適であると考えられる。

一方 Ni 電極間に架橋する分子として BDT 分子を選んだ理由は以下の二つである。一つには BDT 分子のようなチオール基を有する分子は金表面の場合と同様に強磁性金属の表面上にも自己組織化単分子膜を形成することが知られている[5]。我々は以前の実験[6]で MCBJ 法により Au/BDT/Au 単分子接合を作製してきたが、同じ方法を Ni 電極についても用いることが可能である。またもう一つの理由は、BDT 分子は図 1 に示す tricene と同様に π 共役系であることから、Ni/BDT/Ni 接合も tricene と同様に大きな磁気抵抗率を示す可能性を有していることである。実際に Ni/BDT/Ni 単分子接合のスピン輸送特性に関する理論研究においては、磁気抵抗率が 40 % [7]あるいは 400 %以上 [8, 9]となることが予想されており、大きな磁気抵抗の観測が期待される。

単一分子は両側の Ni 電極の単一の磁区と結合する。そのため Ni/BDT/Ni 接合においては分子の両端の磁区の保磁力の違いにより、印加する磁場強度によって図 3 のように電極の磁化方向が平行な状態(a)、および反平行な状態(b)が実現する。これにより、磁場の強度を変えて接合抵抗を測定すると、電極の磁化の相対的な方位関係に依存した抵抗変化が観測できることになる。

4. MCBJ 装置

本研究で用いた MCBJ (機械制御破断接合) 装置の動作原理は、機械的に三点曲げの要領で弾性基板を曲げ変形させることにより、基板上に接着してある金属ワイヤーの破断・接触を行うというものである (図 4 参照)。このとき、圧電素子を圧子として用いて弾性基板の曲げを精密に制御することにより、金属微小接点の断面積や接点破断後の破断面 (これが分子を架橋する電極となる) の間隔を高分解能でコントロールすることが可能となる。MCBJ 法の最大の特徴は、機械的に安定なナノギャップ電極を比

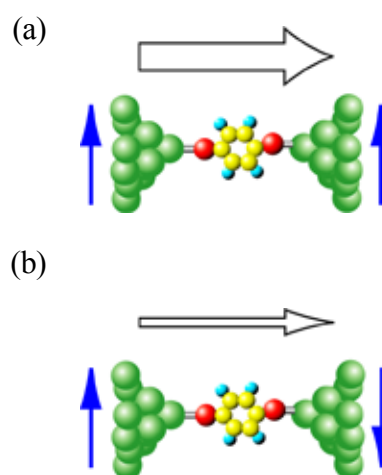


図 3 理論的に予想されている Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗効果を表す模式図。青矢印は電極の磁化方向を、白矢印は電流の大きさを表す。(a) 電極の磁化方向が平行な場合 (b) 電極の磁化方向が反平行な場合

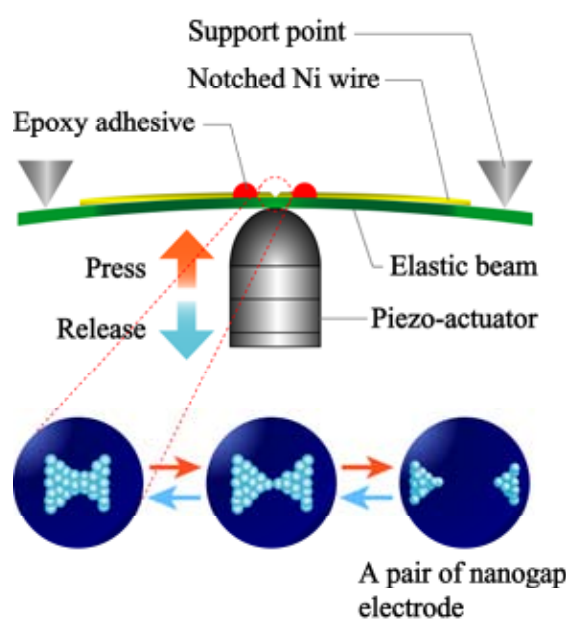


図 4 MCBJ の原理を表す模式図

較的容易に作製できる点にある。これは、ピエゾ素子の変位量に対するワイヤー破断面間距離の変位の比率が小さいために、ピエゾ素子の変位の変動も縮小されて面間距離に影響するためである。

本研究では単分子接合の磁気抵抗特性の測定を行うために、接合に外部磁場を印加することが必要である。そのため極低温・磁場中で動作可能な MCBJ 装置の開発を行った。装置の全体図を図 5 に示す。装置の最下部に位置する断熱真空容器の内部に図 4 に示した装置主要部分が収められている。装置最上部に位置するステッピングモータは弾性基板を反らせる際の粗動機構として用いられる。この MCBJ 装置全体を図 6 のように先絞りのガラスデューワーに挿入し、さらに全体を超伝導マグネットのボア内に挿入する。外部磁場は単分子接合に流れる電流方向に対して垂直に印加される。なお測定中は装置およびガラスデューワーを四本のばねで吊るすことにより、床からの振動の流入を防止している。



図 5 低温・磁場用 MCBJ 装置

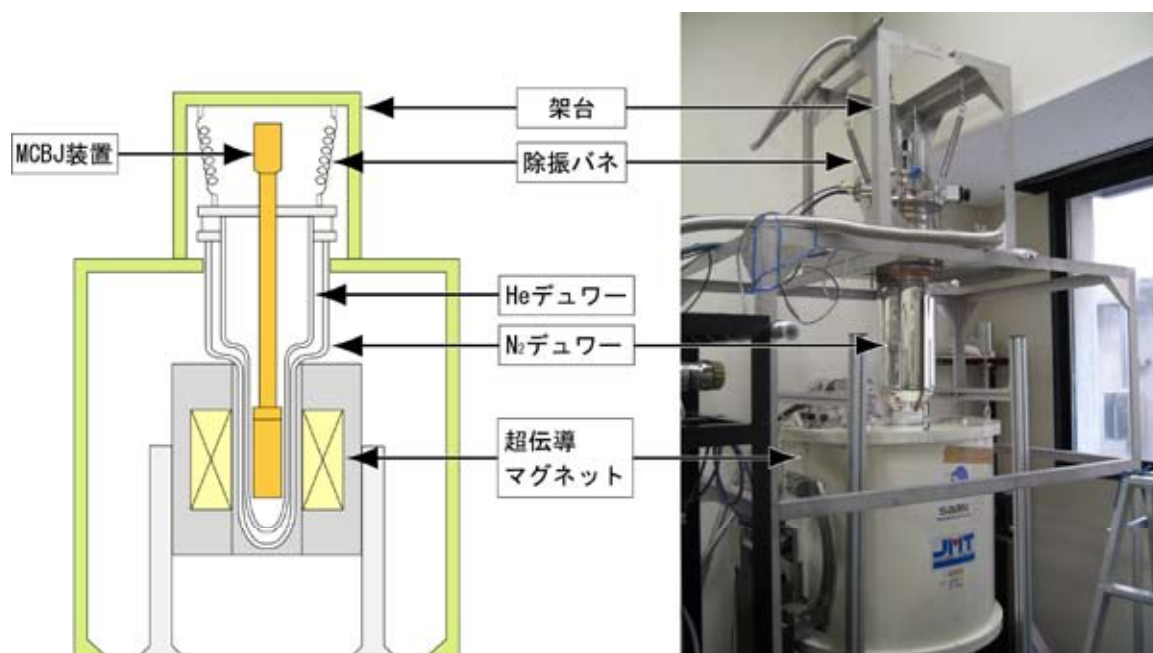


図 6 極低温・磁場中にて実験を行う際の装置構成

5. Ni/BDT/Ni 単分子接合の形成

Ni/BDT/Ni 単分子接合を形成する手順は以下の通りである。まず非磁性ステンレス薄板に絶縁層を被覆したものを 30mm×8mm の短冊形に切断し、その上に 0.3mm 径の Ni 細線を接着する。次に濃度 0.5 mM の BDT 分子を含むエタノール溶液を用意する。室温で弾性基板を押し曲げて Ni 電極を引き伸ばし、Ni 接点が破断する直前に溶液を接点部分に滴下する。その後溶液中で接点を破断させて破断面へ分子を吸着させる。その溶液が完全に蒸発する前に装置全体を真空排気する。真空度が 5×10^{-6} Torr を下回った後に断熱真空容器内に熱交換ガス (He) を導入し、液体窒素および液体ヘリウムを用いて試料を冷却する。接合に一定のバイアス電圧 0.02 V を印加した状態でゆっくりと電極間距離を狭めて

いくと、分子と電極が化学的に結合し、単分子接合が形成される。この接合形成は確率的に起きるため、通常、電極の接近と引き離しを繰り返して単分子接合を多数回作製し、接合のコンダクタンスを統計的に求めることが行なわれる。本研究では最初に磁場を印加しない状態で上記のような統計的なコンダクタンス測定を行い、Ni および BDT 分子を用いて単分子接合の形成が可能であるかどうかを確かめる実験を行なった。

まず対照実験として、BDT 分子を含まない溶媒（エタノール）のみを電極に滴下した場合の実験結果を図 7 (a)に示す。電極を引き離す際に得られたコンダクタンストレース（図 7 (a)の挿入図）は指数関数的なコンダクタンス変化を示すものがほとんどであり、測定したトレースを積算して作成したコンダクタンスヒストグラムには、特徴的な構造は見られなかった。電極間距離の変化に伴うコンダクタンスの指数関数的な変化は Ni 電極間のトンネル伝導を示すものと考えられ、図 7 (a) に示したトレースおよびヒストグラムは、溶媒のみの場合には確かに架橋分子由来のコンダクタンスは観測されないことを実証している。

一方電極に BDT 分散溶液を滴下した場合には、図 7 (b)の挿入図に示すようにコンダクタンスがほぼ一定になる状態（プラトー）を示すトレースが多く観測された。また得られたトレースを積算して作成したヒストグラムには、 $0.02 G_0$ ($G_0 \sim 77.5 \mu S$ はコンダクタンスの量子化単位) 付近にピークが現れている。金属—金属接合のコンダクタンスの最小値が約 $1 G_0$ であることから、一般にこのような $1 G_0$ 以下のコンダクタンス域において観測されるプラトーやヒストグラムに現れるピークは、電極間への分子の架橋を示していると解釈される。今回の場合、観測されたピークは報告されている BDT 単分子のコンダクタンス [10, 11]とほぼ一致しており、図 7 (b)に示されているプラトーやヒストグラムのピークは、Ni/BDT/Ni 単分子接合が形成されたことに対応していると考えられる。なおヒストグラムでは約 $0.04 G_0$ の位置にもピークらしき構造が見られるが、これは電極間に 2 個の BDT 分子が並列に架橋した状態に対応していると推測される。

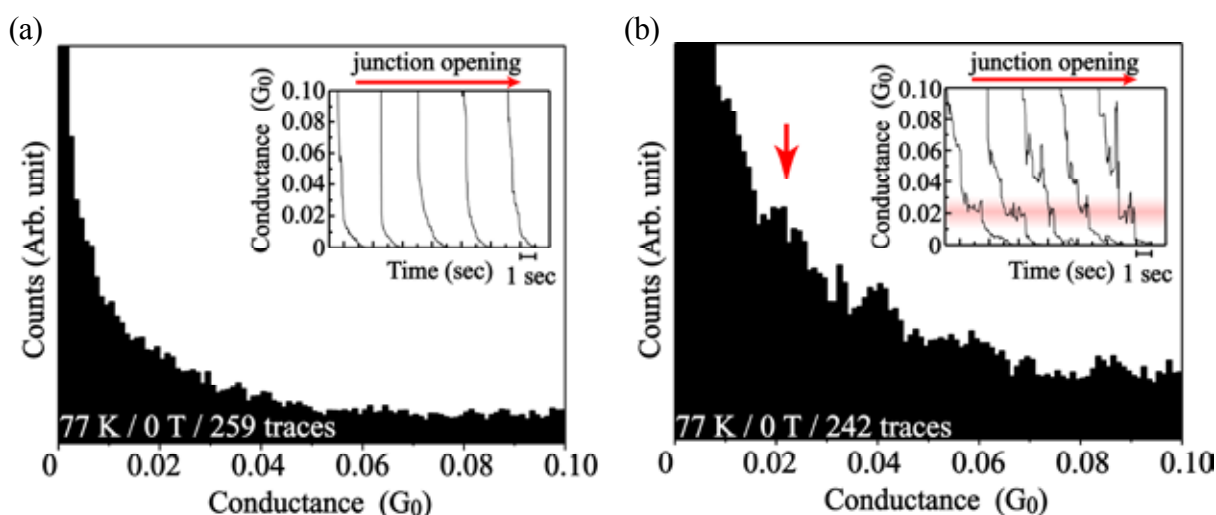


図 7 (a)電極にエタノールのみを滴下して行ったコンダクタンス測定にて得られたヒストグラム. (b) Ni/BDT/Ni 単分子接合のコンダクタンス測定にて得られたヒストグラム. 挿入図は各々の測定の際に観測されたコンダクタンストレースの例である。

6. Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗特性

磁気抵抗特性の測定では、接合に印加する磁場強度をスイープした際に観測される抵抗変化から磁

気抵抗率を求めることが普通である．しかし Ni/BDT/Ni 単分子接合の場合には，接合に印加する磁場強度を増加させてゆくと，Ni 電極の磁歪により接合が潰れてしまう．そこで一定磁場の下で単分子接合のコンダクタンスヒストグラムを観測し，さらに磁場強度を変えて同様の測定を繰り返し行なう手法を採用することとした．磁場強度を変化させると図 7 (b) に示されているヒストグラムの単分子コンダクタンスピークもシフトし，このピークの磁場依存性から接合の磁気抵抗を求めることができる．この方法は間接的な測定法であり，ヒストグラム観測を繰り返し行なう手間がかかるが，磁歪により接合がクラッシュする危険はなくなる．

77 K での測定により得られた接合抵抗の磁場依存性のプロット (MR プロット) を図 8 に示す．上に述べたような特殊な測定法のため，通常の連続的な MR プロットとは異なり，離散的なプロットとなっている．サンプル A, B, C では 0.03 T ないし 0.015 T の間隔で磁場強度を増加させながら測定を行い，サンプル D, E では 0.03 T ないし 0.015 T の間隔で磁場強度を減少させながら測定を行った．0 T および 0.15 T ではサンプル A, B, C とサンプル D, E の抵抗値に大きな差は見られないが，0.03 T ~ 0.06 T の領域では，サンプル A, B, C の抵抗値がサンプル D, E の抵抗値を明らかに上回っていることが分かる．この傾向は各々の磁場強度における測定点の平均値から求めた MR 曲線 (赤線および青線) から明らかである．このように単分子コンダクタンスピークの磁場依存性から求められた MR 曲線には，磁場強度のスイープ方向による抵抗変化のヒステリシスが観測されている．先に述べたように外部磁場の強度により両電極の磁化方向は変化し，昇磁の場合にはある磁場強度で両電極の磁化の向きが反平行から平行な状態に移るのに対して，降磁の場合にはゼロ磁場まで両電極の磁化の向きは平行な状態に留まる．この磁化の向きの変化と抵抗の磁場依存性は良い相関を示しており，実験結果は Ni/BDT/Ni 単分子接合の抵抗が電極磁化の相対的な向きに依存して変化すること，つまり Ni/BDT/Ni

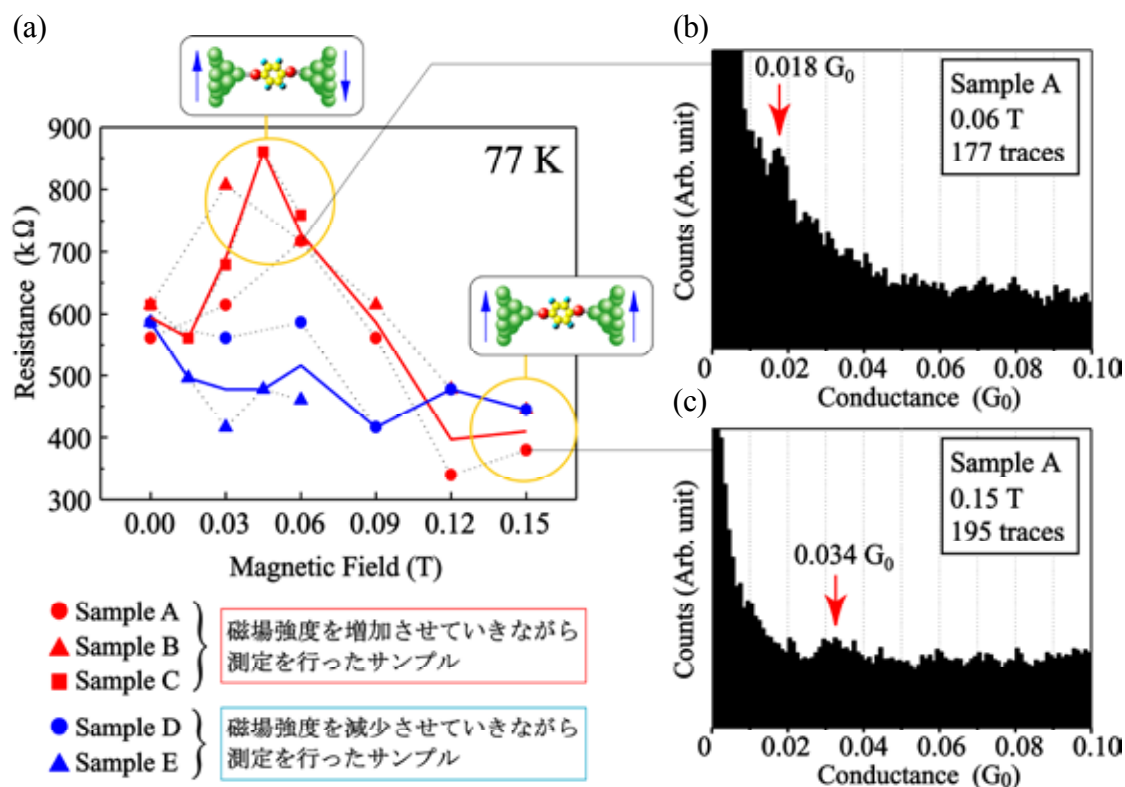


図 8 (a) 温度 77 K にて得られた Ni/BDT/Ni 単分子接合の抵抗値の磁場依存性を表す MR プロット．
(b), (c) 各々の測定点に対応するコンダクタンスヒストグラムの例．

単分子接合がスピンバルブとして機能していること、を示している。

次に得られた磁気抵抗率の大きさについて考察を行う。まず分子を架橋していない理想的な Ni/vacuum/Ni 接合のトンネル磁気抵抗の理論値は、Ni のスピン偏極率 0.33[12]から約 24 %と求められる。一方 Ni/vacuum/Ni 接合を用いた実験は Tomoda ら[13]によって行われている。彼らはエレクトロマイグレーション法を用いて作製した Ni のナノギャップ電極の磁気抵抗の測定を行っており、電極間に Ni 微粒子が挟まっていない場合には 16 K において 11 %の磁気抵抗率が得られている。また Petta ら[14]によるオクタンジチオール (ODT) の SAM 膜を Ni 電極で挟んだ系の磁気抵抗測定では、4.2 K にて最大で 16 %の磁気抵抗率が得られている。彼らはこの値が Ni/vacuum/Ni 接合の TMR の理論値と同程度の大きさであることから、ODT は単純なトンネル障壁として働いていると推測している。一方、本研究による Ni/BDT/Ni 単分子接合の MR プロットから得られる磁気抵抗率は、77 K で 89~81 %である。また 4 K においても三点のみではあるが接合の抵抗値の磁場依存性を観測しており、得られた MR プロットからは 150 %の磁気抵抗率が求められる。これらの値は、上に述べた非磁性層が単純なトンネル障壁である場合の磁気抵抗率と比較して明らかに大きな値である。はじめに述べたように強磁性電極間に π 共役性分子が架橋した場合には、電極の磁化方向の変化によって接合の電子透過率が大きく変化する可能性がある。そのため π 共役性分子に対しては、分子が架橋していない場合、あるいは単純なトンネル障壁として機能する分子が架橋した場合よりもはるかに大きな磁気抵抗が理論的に予見されていた。したがって上に述べたような Ni/vacuum/Ni 接合や Ni/ODT/Ni 接合において得られている磁気抵抗率の報告値と本研究において Ni/BDT/Ni 単分子接合にて得られた磁気抵抗率との違いは、 π 共役性分子の大きな磁気抵抗により説明することができる。

7. まとめ

Ni 電極間に BDT 分子を架橋することで単一分子からなるスピンバルブ構造が形成され、 π 共役性分子に期待されていた大きな磁気抵抗を示すことが実験的に明らかにされた。コンダクタンスヒストグラムにおける単分子ピークの磁場強度依存性から求められた磁気抵抗曲線では、磁場強度のスイープ方向の違いによる抵抗変化のヒステリシスが観測された。これは単分子接合がスピンバルブとして機能していることを示している。また得られた磁気抵抗率は 4 K にて 150 %、77 K にて 89~81 %であり、これらの値は非磁性層がトンネル障壁であるスピンバルブにおいて観測されている磁気抵抗率の値よりもはるかに大きい。この大きな磁気抵抗率は、 π 共役性の単分子接合に対して理論的に予想されていた特徴的な磁気抵抗特性と定性的に一致している。

単分子接合におけるスピン輸送特性の詳細を実験的に調べた研究例はこれまでにほとんど見られない。本研究により得られた結果は、主に電荷輸送特性のみに焦点が当てられていた分子エレクトロニクスとスピントロニクスが融合した分子スピントロニクスと呼ばれる新しい分野の発展の礎となることが期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたって、先端材料物性学研究室の皆様にも多大なるご協力やアドバイスを頂きました。また本研究で行われた低温実験においては大量の寒剤が必要不可欠であり、低温物質科学研究センターの方々の寒剤供給への御尽力なしには成り立ちませんでした。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。本研究は平成 21 年度 VBL 若手研究費助成を始めとする研究資金の支援を受けており、筆者は特別研究員として日本学術振興会からの支援も受けています。

参考文献

- [1] W. J. M. Naber, S. Faez, and W. G. van der Wiel, J. Phys. D **40**, R205 (2007).
- [2] S. Sanvito, Journal of Mat. Chem. **17**, 4455 (2007).
- [3] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, Nature Materials **4**, 335 (2005).
- [4] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rep. **377**, 81 (2003).
- [5] P. G. Hoertz, J. R. Niskala, P. Dai, H. T. Black, and W. You, J. Am. Chem. Soc. **130**, 9763 (2008).
- [6] K. Horiguchi, S. Kurokawa, and A. Sakai, J. Chem. Phys. **131**, 104703 (2009).
- [7] D. Waldron, P. Haney, B. Larade, A. MacDonald, and H. Guo, Phys. Rev. Lett. **96**, 166804 (2006).
- [8] R. Pati, L. Senapati, P. M. Ajayan, and S. K. Nayak, Phys. Rev. B **68**, 100407 (2003).
- [9] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, Phys. Rev. B **73**, 085414 (2006).
- [10] X. Y. Xiao, B. Q. Xu, and N. J. Tao, Nano Lett. **4**, 267 (2004).
- [11] M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, Appl. Phys. Lett. **91**, 053110 (2007).
- [12] E. Y. Tsybal, O. N. Mryasov, and P. R. LeClair, J. Phys. **15**, R109 (2003).
- [13] Y. Tomoda, K. Takahashi, M. Hanada, W. Kume, S. Itami, T. Watanabe, and J. I. Shirakashi, IEEE Transac. Magn. **45**, 3480 (2009).
- [14] J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph, Phys. Rev. Lett. **93**, 136601 (2004).

著者略歴



堀口 和孝 (Kazunori HORIGUCHI)

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 博士後期課程 3 年

日本学術振興会特別研究員

略歴 2006 年 京都大学工学部物理工学科卒業

2008 年 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻修士課程修了

鉄系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高圧下核磁気共鳴測定

NMR study on the pnictide superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ under high pressure

中野達也

京都大学大学院人間・環境学研究科

T. Nakano

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

The relationship between spin fluctuation and superconductivity has been investigated in La1111 series, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.10$, and 0.14) via nuclear magnetic resonance (NMR) at both ambient pressure and high pressure (3.0 GPa). The results shows that the critical doping level at which low-frequency spin fluctuation vanishes is around the optimally doped regime ($x \sim 0.10$), and T_c remarkably increases in overdoped regime ($x = 0.14$) by applying pressure, implying that the spin fluctuation is not important to the high- T_c mechanism. The x dependence of T_c at 3.0 GPa is similar to that of Ln1111 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$, etc.) with high T_c above 40 K at ambient pressure, indicating that pressure application is equivalent to full rare-earth substitution. The equivalence suggests that high T_c above 40 K is realized when the spin fluctuation is absent.

1. はじめに

鉄系高温超伝導体の研究は、2008 年東京工業大学細野秀雄教授ら研究グループにおいて、超伝導転移温度 $T_c = 26$ K を有する超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が発見されたことから始まる[1]. この系の T_c は La を他の希土類に置換することによって、現在最高 56 K に達している[2]. これは銅酸化物高温超伝導体以外では最も高い T_c であるため、現在非常に活発的に研究されている. 現在発見されている同系超伝導体は結晶構造から 1111 系, 122 系, 111 系, 11 系, ペロブスカイト型のブロック層を持つ系の 5 つに大別され、いずれも鉄とニクトゲン（またはカルコゲン）の四面体構造が 2 次元平面を形成している. 超伝導にはこの鉄平面が関与しており、鉄の 5 つの 3 d 軌道すべてがフェルミ面を形成しているマルチバンド構造をとる[3,4]. これは銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面がシングルバンドで形成されていることと対照的である. この複数のフェルミ面に起因する磁性と超伝導の相関を解明することは、大変興味深く重要な物理的課題である.

本稿では、数多く知られている鉄系超伝導体のうち、最初に発見された $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を取り上げる. $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は鉄系超伝導体の中で最も高い T_c が達成されている 1111 系のひとつである. 1111 系は $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ ($T_c \sim 56.3$ K) をはじめ、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($T_c \sim 55$ K) や $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($T_c \sim 52$ K) など多くの物質において 50 K 以上の高い T_c が得られており、高い T_c の発現機構を解明する上で重要な試料である[2,5]. また $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の最大の T_c は常圧下においては 26 K であるが、圧力印加によって最大 43 K に達する[6]. 以下ではすでに学術誌に掲載されている $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高圧下 NMR 測定の論文を中心に概説する[7-9].

2. LaFeAsO_{1-x}F_xの物性

図 1 に LaFeAsO_{1-x}F_x の結晶構造と相図を示す。母物質は LaFeAsO であり、 $T_s \sim 160$ K で構造相転移、 $T_N \sim 140$ K で磁気相転移を示す。磁気秩序相では、Fe の磁気モーメントがストライプ型の反強磁性構造をとる[10]。これらの転移温度は O²⁻を F⁻に置換することによって抑制され、F4%置換試料において、ほぼ完全に消失すると同時に超伝導が出現する。最大の T_c は F11%置換試料において 26 K である。図 1(b)に示すように、 T_c は F 置換に対しては

大きな変化を示さないが、圧力印加によって T_c は大きく上昇する。図 2 に T_c の圧力依存性を示す。どの組成においても T_c は大きく上昇し、特に F11%や F14%置換などの最適置換から過剰置換領域においては、 $T_c = 43$ K に達する。これは LaFeAsO_{1-x}F_x で得られる最大の T_c であるため、LaFeAsO_{1-x}F_x においては、圧力下における物性研究が非常に重要である。

この圧力による T_c 上昇の原因については、結晶学的には Fe 面からの As の高さに関係していると考えられている。他の様々な系において Fe 面からの As の高さが高くなるにつれて T_c が上昇することが、実験的・理論的に報告されている[11,12]。LaFeAsO_{0.90}F_{0.10} の放射光を用いた高圧下の実験によると、圧力印加に伴い As の高さがドーム型に上昇することが報告されている[13]。

3. 高い T_c とスピンゆらぎの相関

次に T_c 上昇の原因をミクロ的な立場から調べる。この超伝導体は層状の結晶構造を持ち、母物質が反強磁性を示すなど銅酸化物高温超伝導体と類似する点が多くあることから、発見初期の頃から銅酸化物高温超伝導体との類似性、つまり高い T_c とスピン揺らぎの強い相関が示唆されてきた。NMR は低周波のスピン揺らぎを観測することができるため、スピン揺らぎの研究において非常に重宝されている。

我々は粉末試料 LaFeAsO_{1-x}F_x ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.10, 0.14$) の高圧下 ⁷⁵As – NMR 測定を系統的に行なった。As の 4p 軌道は Fe の 3d 軌道と混成状態にあるため、As サイトの NMR 測定を行なうことによって、Fe 面の電子状態を調べることができる。図 3(a) - (e) に各組成における常圧下及び圧力下の $1/T_1T$ の温度依存性を示し、図 3(f) にそれらをまとめたものを示す。矢印は、図 3(a) においては T_N 、図 3(b) - (e) においては T_c を示している。 $1/T_1T$ は動的帯磁率の虚数成分を周波数で割ったものに相応し、スピン揺らぎの尺度となる。

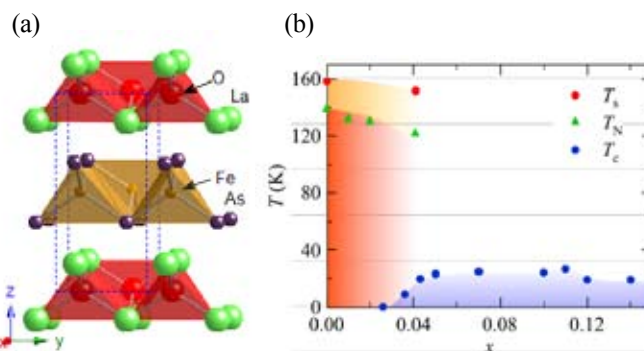


図 1 (a) LaFeAsO_{1-x}F_x の結晶構造。LaO 層と FeAs 層の層状構造をとる。(b) T - x 相図。F 置換に伴い T_s と T_N は抑制され、ほぼ消失すると同時に超伝導が出現する。最大の T_c は F11%置換試料において 26 K である。

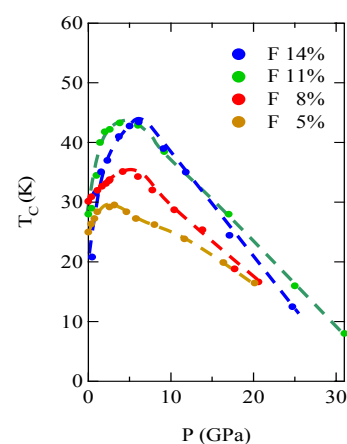


図 2 T_c の圧力依存性[6,8]。どの組成においても T_c はドーム型の温度依存を示し、F11%や F14%置換試料において最大 43 K に達する。

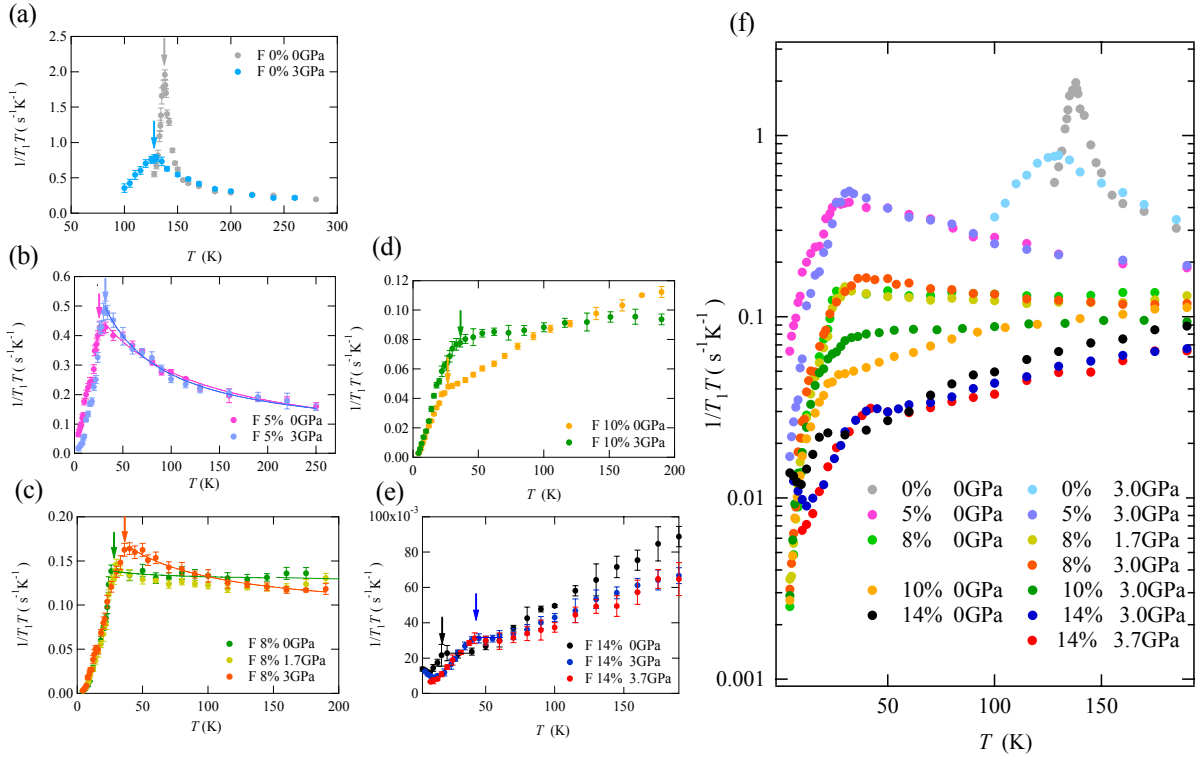


図3 (a) 母物質 (F0%置換試料) (b) 低置換領域 (F5%置換試料) (c) 中低置換領域 (F8%置換試料) (d) 最適置換領域 (F10%置換試料) (e) 過剰置換領域 (F14%置換試料) (f) すべての置換領域における常圧下及び圧力下の $1/T_1T$ の温度依存性[7-9]. 矢印は, (a)においては T_N , (b) - (e)においては T_c を表している. T_c に関しては抵抗測定から得られる T_c とほぼ一致する. F 置換に伴い系統的にスピン揺らぎが抑制されていることがわかる.

(1) 母物質 (F0%置換試料) 図 3(a)に F0%置換試料の $1/T_1T$ の温度依存性を示す. 常圧下では顕著な Curie-Weiss 則的振る舞いが見られ, $T_N \sim 138.5$ K でピークを持つ. これは強いスピン揺らぎが発達していることを示している. しかし圧力を印加すると Curie-Weiss 則的振る舞いが抑制されて, T_N が減少することがわかる. これは圧力印加によってスピン揺らぎが弱まり, 反強磁性が抑制されることを示している. T_N の減少は $\Delta T_N = 8 - 10$ K である. 圧力印加によって反強磁性が抑制されることは, 圧力下のメスバウアー測定や抵抗測定からも報告されている[14,15].

(2) 低置換領域 (F5%置換試料) 図 3(b)に F5%置換試料の $1/T_1T$ の温度依存性を示す. 常圧下において, 顕著な Curie-Weiss 則的な振る舞いをしていることが分かる. これはスピン揺らぎが支配的であることを示す. 圧力を印加すると, Curie-Weiss 則的な振る舞いが若干増大し T_c が上昇する. これは圧力印加によってスピン揺らぎが発達し, T_c が上昇していることを表す. T_c の上昇は $\Delta T_c = 7 - 8$ K である.

(3) 中低置換領域 (F8%置換試料) 図 3(c)に F8%置換試料の $1/T_1T$ の温度依存性を示す. 常圧下においては顕著な Curie-Weiss 則的振る舞いが見られず, 一見スピン揺らぎが発達していないように思える. しかし圧力印加に伴い Curie-Weiss 則的振る舞いが復活していることから, この置換領域においても, 低置換領域よりは弱いものの, スピン揺らぎが支配的であることが分かる. T_c の上昇は $\Delta T_c = 7 - 8$ K である.

(4) 最適置換領域 (F10%置換試料) 図 3(d)に F10%置換試料の $1/T_1T$ の温度依存性を示す. 常圧下及び圧力下共に Curie-Weiss 則的振る舞いは見られないが, 圧力を印加すると F8%置換試料の常圧下の振る舞いに近づくことがわかる. つまり, この置換領域においてはスピン揺らぎがほぼ消失してお

り、圧力印加によって非常に弱いスピン揺らぎが発達している。 T_c の上昇は $\Delta T_c = 9 - 10 \text{ K}$ である。常圧下の高温における $1/T_1T$ の単調な増加は、フェルミ面近傍における特異なバンド構造が原因である [16]。

(5) 過剰置換領域 (F14%置換試料) 図 3(e)に F14%置換試料の $1/T_1T$ の温度依存性を示す。最適置換領域同様に常圧下及び圧力下共に Curie-Weiss 則的振る舞いは見られなかった。特に T_c 直上において、 $1/T_1T$ が一定であり、圧力印加によってその値が増加していることが分かる。これは Korringa 則 ($1/T_1T \propto D(\epsilon_F)^2$) であり、圧力印加によって状態密度 $D(\epsilon_F)$ が増大したことを表している。この置換領域においては、スピン揺らぎは常圧下及び圧力下共に完全に消失している。 T_c の上昇は $\Delta T_c = 20 \text{ K}$ であり、非常に大きい。高温における $1/T_1T$ の単調な増加は、F10%置換試料同様にフェルミ面近傍における特異なバンド構造が原因である [16]。

以上の結果を図 3(f)にまとめる。スピン揺らぎは F 置換量増加に伴い、系統的に弱まっていくことが分かる。そして最適置換領域近傍においてスピン揺らぎは消失し、過剰置換領域において $1/T_1T$ は通常の金属で見られる Korringa 則に従う。図 4(a), (b)にそれぞれ、常圧下と 3.0 GPa 下の T - x 相図を示す。緑の濃淡はスピン揺らぎの強弱を表している。低置換領域において観測された強いスピン揺らぎは F 置換量増加に伴い弱まり、最適置換領域近傍ではほぼ消失する。圧力を印加すると、スピン揺らぎは全体的に強まり、より広い範囲で見られるが、最大の T_c はスピン揺らぎがほぼ消失する、又は完全に消失する置換領域で達成される。この結果は、高い T_c とスピン揺らぎには強い相関がないことを示している。特に過剰置換領域における結果は、この系の T_c が状態密度によって決まることを示唆する。

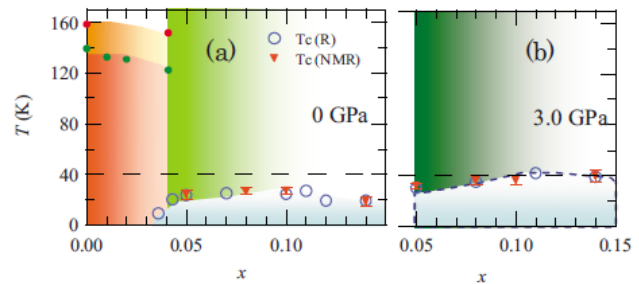


図 4 (a) 常圧下の T - x 相図. (b) 3.0 GPa 下の T - x 相図 [9]. スピン揺らぎの強弱を緑色の濃淡で表している。赤円、緑円はそれぞれ T_S , T_N を表す。

4. スピン揺らぎとネスティング

このスピン揺らぎの F 置換や圧力による系統的な変化は、フェルミ面のネスティングによって説明することができる。鉄系超伝導体は Fe の 5 つの 3d 軌道すべてがフェルミ面を形成するマルチバンド系であり (図 5(a)参照), 一般的に unfold された 2 次元フェルミ面において Γ 点周りにホール面, M 点周りに電子面が存在する (図 5(b)参照)。そしてその面間のネスティングベクトル $\mathbf{Q}(\pi, 0)$ に対応したスピン揺らぎが発達していると考えられている [3,4,17]。ネスティングとは一定の波数ベクトルの移動によるフェルミ面の重なりを意味し、通常両者のフェルミ面の形状に近いほどネスティングは強い。

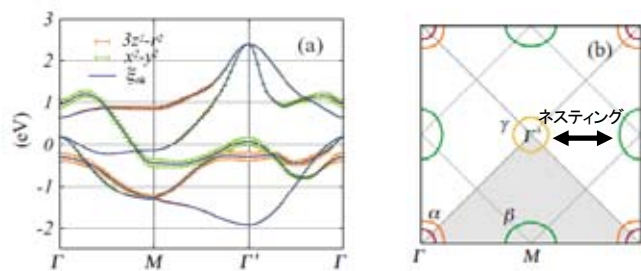


図 5 (a) バンド計算 [17]. Fe の 5 つの 3d 軌道すべてがフェルミ面を形成する. (b) unfold された 2 次元フェルミ面 [17]. Γ 点周りにホール面, M 点周りに電子面が存在し、両者間のネスティングベクトル $\mathbf{Q}(\pi, 0)$ に対応したスピン揺らぎが発達している (矢印は筆者加筆)。

F 置換量を増やすとフェルミ準位は上昇する。図 6(a)に示すように低置換領域においては、 Γ 点周

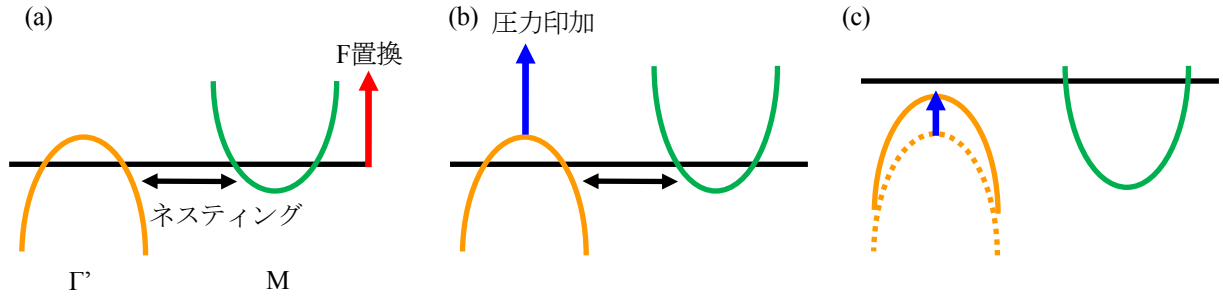


図6 Γ 点とM点周りのバンド構造の概略図。(a)F置換量増加はフェルミ面上昇に対応する。(b)圧力印加はホール面上昇に対応する。(c)過剰置換領域では、ホール面はフェルミ準位の下にあり、圧力印加によってホール面が上昇しても、依然フェルミ準位より下にあり、ネスティングは存在しない。

りのホール面とM点周りの電子面との間にネスティングがあるため、強いスピン揺らぎが存在する。しかしF置換量を増やすとフェルミ準位が上昇するため、 Γ 点周りのホール面は小さくなり、M点周りの電子面は大きくなる。つまり両者のフェルミ面の形状はアンバランスになってネスティングが弱まり、スピン揺らぎは抑制される。特に過剰置換領域においては、 Γ 点周りのホール面はフェルミ準位の下に沈むためネスティングが存在せず、スピン揺らぎは存在しない。これに関しては、バンド計算からも報告されている[17]。

一方、圧力印加はホール面上昇に対応する。図6(b)に示すように低置換領域から最適置換領域においては、圧力印加によりホール面が上昇しホール面と電子面の形状が近づくことで、ネスティングが強まり、全体的にスピン揺らぎが強まる。しかし過剰置換領域においては、図6(c)に示すように、例えば圧力印加によってホール面が上昇したとしても、依然ホール面はフェルミ準位の下にあり、ネスティングは存在しない。故にスピン揺らぎが観測されず、通常の金属で見られるKorringa則が観測される。この圧力印加によるスピン揺らぎの増加は超伝導が出現する置換領域においては成立するが、母物質においては逆にスピン揺らぎは減少する。これは超伝導領域と母物質とにおいて結晶構造が異なるため（超伝導領域は正方晶、母物質は斜方晶）、フェルミ面の形状が異なることが原因であると考えられる。

5. 物理的圧力印加と希土類全置換

我々は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高圧下NMR測定を系統的に行うことにより、高い T_c とスピンゆらぎとの間に強い相関がないことを明らかにした。この結果は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ に特異なことではなく、他の高い T_c が得られている Ln1111 系（ $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm}$ など）に対しても同様であると思われる。

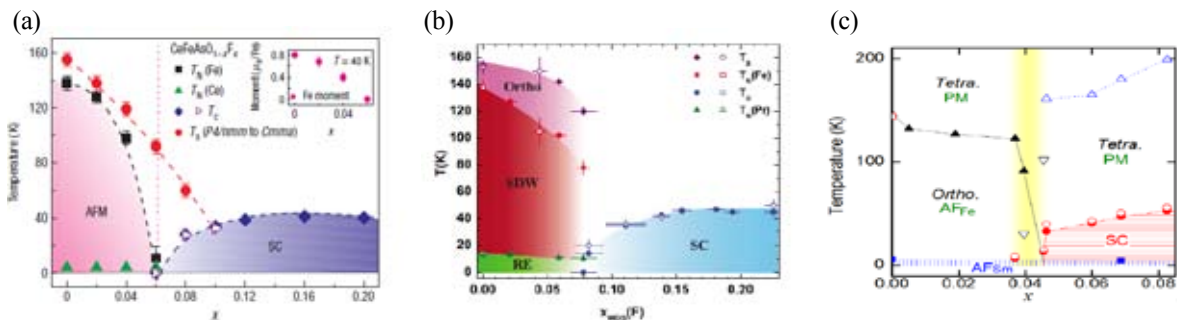


図7 (a) $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (b) $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (c) $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の T - x 相図[18-20]。最大の T_c はそれぞれ、41 K, 47 K, 55 Kであり、反強磁性相から離れた置換領域で達成される。

La 系以外の $Ln1111$ 系としては, La をすべて他の希土類に全置換した $CeFeAsO_{1-x}F_x$, $PrFeAsO_{1-x}F_x$, $NdFeAsO_{1-x}F_x$, $SmFeAsO_{1-x}F_x$ など存在する. これらの系の最大の T_c はそれぞれ, 41 K, 47 K, 52 K, 55 K であり 40 K 以上の高い T_c が得られている[5,19-21]. 図 7(a) - (c)にそれぞれ, $CeFeAsO_{1-x}F_x$, $PrFeAsO_{1-x}F_x$, $SmFeAsO_{1-x}F_x$ の T - x 相図を示す. 図から最大の T_c は, 3.0 GPa 下の $La1111$ 系同様に, 反強磁性相から離れた置換領域で達成されることがわかる. これを统一的に理解するため, T - x 相図において x を反強磁性が消失する置換量 x_{AF} で規格化し, T_c をそれぞれの系の最大の $T_{c \text{ optimum}}$ で規格化したものを図 8 に示す. $La1111$ 系, $Ce1111$ 系, $Pr1111$ 系, $Sm1111$ 系の x_{AF} はそれぞれ, 0.04, 0.06, 0.075, 0.04 と見積もった[18-24]. 図 8 から $Ce1111$ 系, $Pr1111$ 系, $Sm1111$ 系の相図の振る舞いが, 青色曲線で示してある 3.0 GPa 下の $La1111$ 系の相図の振る舞いと同一であることがわかる. T_c の低い常圧下の $La1111$ 系の振る舞いだけが, この曲線に合わない. これらの結果は $La1111$ 系に対する物理的圧力印加と希土類全置換が等価であることを示している.

この等価性に関しては, 結晶構造からも理解することができる. 希土類全置換は結晶学的に化学的圧力印加に対応する. 図 9 に各 $Ln1111$ 系の最適置換領域近傍の As の高さ $Z(As)$ と格子定数 a の T_c 依存性を示す[18,24-27]. T_c が上昇するにつれて, $Z(As)$ が上昇し, 格子定数 a が小さくなることが分かる. G. Garbarino らによると, $LaFeAsO_{0.90}F_{0.10}$ の 3.16 GPa 下の As の高さ $Z(As)$ と格子定数 a はそれぞれ, 0.158, 3.97 Å である[13]. これは常圧の $CeFeAsO_{1-x}F_x$ の As の高さ $Z(As)$ と格子定数 a , 0.1565, 3.97 Å にほぼ等しい[18]. 両者の T_c は共に約 40 K であることを考慮すると, 物理的圧力印加と希土類全置換 (化学的圧力印加) は等価である.

以上, 物理的圧力印加と希土類全置換 (化学的圧力印加) が等価であることが分かった. この結果は非常に重要である. 本来鉄系超伝導体の高い T_c の発現機構を解明するためには, $La1111$ 系よりも高い T_c を有する $Sm1111$ 系や $Nd1111$ 系などにおいて NMR 測定を行なうべきであるが, これらの La 以外の $Ln1111$ 系においては, 希土類 Ln の磁気モーメントが存在するため, Fe 面からの情報を単独に得ることが困難である. しかし, 物理的圧力印加と希土類全置換 (化学的圧力印加) が等価であることを考慮すると, 40 K 以上の高い T_c が得られている La 系以外の $Ln1111$ 系においても, 高い T_c とスピン揺らぎには強い相関がないと推察される.

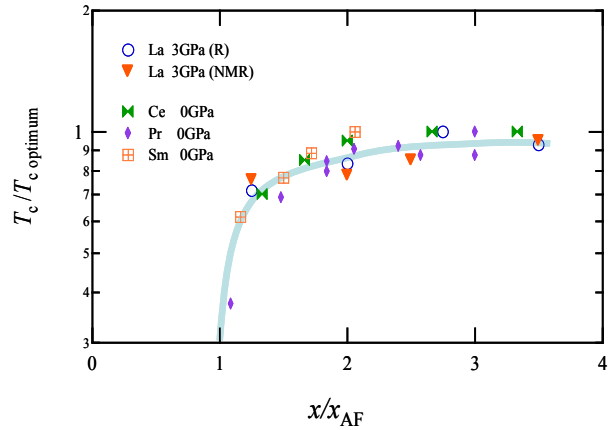


図 8 $LnFeAsO_{1-x}F_x$ の T - x 相図[9]. 縦軸はそれぞれの系の最適 $T_{c \text{ optimum}}$ で規格化し, 横軸は反強磁性が消失する置換量 x_{AF} で規格化している. $La1111$ 系の圧力下の振る舞いが, $Ce1111$ 系, $Pr1111$ 系, $Sm1111$ 系の常圧下での振る舞いと一致することが分かる (青色曲線).

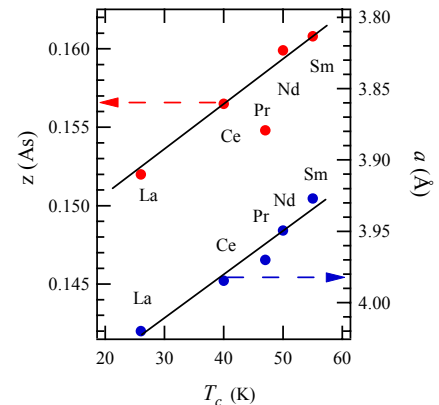


図 9 $LnFeAsO_{1-x}F_x$ の As の高さ $Z(As)$ と格子定数 a の T_c 依存性[9]. T_c が上昇するにつれて, $Z(As)$ が上昇し, 格子定数 a が小さくなる.

6. まとめ

以上、我々は 1111 系 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高圧下 NMR 測定を系統的に行うことによって、高い T_c とスピン揺らぎとの間に強い相関がないことを明らかにした。また物理的圧力印加と希土類全置換（化学的圧力印加）が等価であることを示し、40 K 以上の高い T_c を持つ $\text{Ln}1111$ 系においても、高い T_c とスピン揺らぎに強い相関がないことを指摘した。

最近の研究によると、比較的高い T_c (~ 30 K) を持つ $A_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($A = \text{K, Rb, Cs, Tl}$) においても、 T_c 直上において Korringa 則の振る舞いが見られ、スピン揺らぎが観測されないことが報告されている[28]。また ARPES の実験においても、過度の電子ドーピングのためホール面が観測されていない[29,30]。これらの結果は我々の研究結果と一致する。これらの最近の研究を考慮に入れると、鉄系超伝導体においては、高い T_c とスピン揺らぎの間に、銅酸化物高温超伝導体ほどの強い相関がないと思われる。しかし、超伝導電子対形成にスピン揺らぎが全く関与していないかどうかについて、又は関与している場合 T_c とどのような相関を持っているのかについては、今後の研究課題である。最近ではスピン揺らぎではなく軌道揺らぎが超伝導電子対形成に関与しているという理論研究もある[31,32]。高温超伝導解明に向けて今後の更なる発展を期待する。

謝辞

本稿を執筆するにあたり、NMR 測定に関して助言と支援を頂いた京都大学大学院人間・環境学研究科の藤原直樹准教授、辰巳健一郎氏（H21 年度卒業）に深く感謝致します。また多くの組成の試料を提供して頂いた東京工業大学の細野秀雄教授、平野正浩教授、神原陽一博士（現慶應大学講師）に厚く感謝致します。また高圧下抵抗測定のデータを提供して頂いた日本大学の高橋博樹教授、岡田宏成助教授（現東北学院大学准教授）に深く感謝致します。最後に今回のような NMR 実験には寒剤が不可欠であります。常に安定した寒剤供給にご尽力頂いている LTM センターの方々にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] C. Wang *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 67006 (2008).
- [3] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [4] D. J. Singh *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 094511 (2008).
- [5] Z.-A. Ren *et al.*, Chin. Rev. Lett. **25**, 2215 (2008).
- [6] H. Takahashi *et al.*, Nature **453**, 376 (2008).
- [7] K. Tatsumi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 023709 (2009).
- [8] T. Nakano *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 100510(R) (2010).
- [9] T. Nakano *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 172502 (2010).
- [10] C. de la Cruz *et al.*, Nature **453**, 899 (2008).
- [11] 細野秀雄ら, 日本物理学会誌 **64**, 11 807-816 (2009).
- [12] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).
- [13] G. Garbarino *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 100507(R) (2010).
- [14] T. Kawakami *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123703 (2009).
- [15] H. Okada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 113712 (2008).

- [16] H. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 123707 (2008).
- [17] H. Ikeda *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 054502 (2010).
- [18] J. Zhao *et al.*, Nature Mater. **7**, 953 (2008).
- [19] C. R. Rotundu *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 144517 (2009).
- [20] Y. Kamihara *et al.*, New J. Phys. **12**, 033005 (2010).
- [21] Z.-A. Ren *et al.*, Europhys. Lett. **82**, 57002 (2008).
- [22] C. Hess *et al.*, Europhys. Lett. **87**, 17005 (2009).
- [23] H. Luetkens *et al.*, Nature Mater. **8**, 305 (2009).
- [24] Q. Huang *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 054529 (2008).
- [25] J. Zhao *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 132504 (2008).
- [26] Y. Qiu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 257002 (2008).
- [27] S. Margadonna *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 014503 (2009).
- [28] W. Yu *et al.*, arXiv:1101.1017v1 (2010).
- [29] X.-P. Wang *et al.*, arXiv:1101.4923v1 (2010).
- [30] T. Qian *et al.*, arXiv:1012.6017 (2010).
- [31] S. Onari *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 177001 (2009).
- [32] Y. Yanagi *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 064518 (2010).

著者略歴



中野 達也 (Tatsuya Nakano)

京都大学大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 修士2回生

2009年 京都大学総合人間学部卒業

2011年 京都大学大学院人間・環境学研究科相関環境学修士課程卒業

パイロクロア格子スピン系の新規磁場誘起相

Novel Field-Induced Transitions Found in Spin Systems on Pyrochlore Lattices

植田浩明

京都大学大学院理学研究科

H. Ueda

Graduate School of Science, Kyoto University

We have investigated magnetic properties of two series of spin systems on pyrochlore lattices, chromium spinels and pyrochlore fluorides with 3d transition metal ions. For chromium spinels, we found novel field-induced magnetic phases with three-up and one-down spin arrangement. This type of magnetic structures are stabilized with a help of lattice distortions. Similar field-induced phase is found in a pyrochlore fluoride.

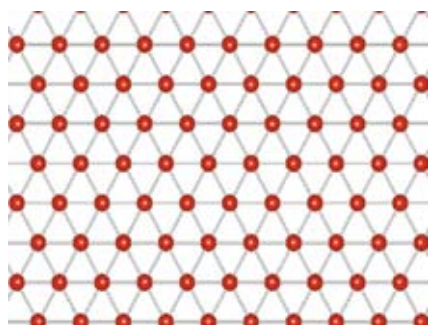
1. はじめに

本稿では、私が近年取り組んでいる、2 種類のフラストレート磁性体について紹介したい。一般の磁性体は、低温において磁気秩序を形成するが、通常この磁気構造は他の磁気配列よりも際立って安定である。一方、フラストレート磁性体では多くの考えられる磁気構造がエネルギー的に近い位置にあるので、磁場などの外場によって、影響を受けやすい。これから紹介する磁性体は、幾何学的フラストレーションの効果によって、強い磁場を印加することによって新規な磁気転移を示すものである。

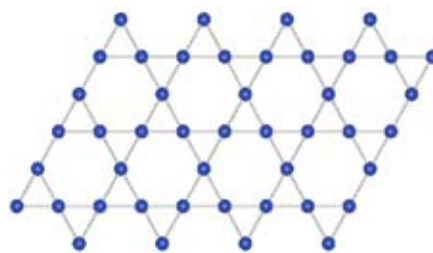
反強磁性体には、隣り合うスピンの反対向きに並ぼうとする力が働いており、低温で反対向きのスピンの交互に配列して磁気秩序を形成する。しかし、スピンの正三角形の構造に配置していると、スピンの交互に並ぶことができないため、磁気秩序が抑制される。このような作用は、幾何学的フラストレーションと呼ばれ、古くから盛んに研究されてきた。近年、新規な基底状態や顕著な外場応答の観点から、再び着目されて盛んに研究が行われている。私は、中でもこの後者の特性に着目している。

幾何学的フラストレーションの舞台になる格子で、完全にボンドが等価なものとしては、二次元では三角格子やカゴメ格子が、三次元ではハイパーカゴメ格子やパイロクロア格子が有名である(図 1)。三角格子は正三角形が辺を共有して、カゴメ格子やハイパーカゴメ格子は正三角形が頂点を共有してネットワークを作っているのに対して、パイロクロア格子は正四面体が頂点を共有している。個人的には、対称性が高い物質が好きなので、三次元格子の中でパイロクロア格子を中心に研究を行っている。ところが、幾何学的フラストレーションの効果が現れるような、パイロクロア格子上的反強磁性体は意外に少ないのである。

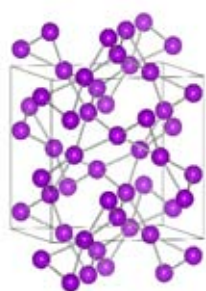
スピニアイスなどで良く知られているパイロクロア酸化物 $A_2B_2O_7$ では、A 副格子および B 副格子がそれぞれパイロクロア格子を形成しているが、磁気相互作用が強磁性的な場合がほとんどである。A サイトには、希土類や水銀などの大きなイオンが入り、スピニアイスは A サイトの希土類イオンがインまたはアウトの方向を向きやすいことに起因する現象であり、反強磁性による幾何学的フラスト



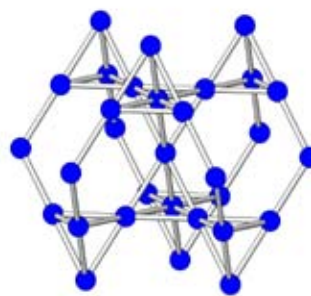
(a)三角格子



(b)カゴメ格子



(c)ハイパーカゴメ格子



(d)パイロクロア格子

図 1. フラストレーション格子

レーションとは異なる．B サイトには+4 や+5 の高い原子価を取ることのできる Ti や 4d または 5d 遷移金属原子が入るが、これらは非磁性であったり、伝導性を引き起こすことが多い．また、B サイトに 3d 遷移金属が入るものとしては、V, Cr, Mn のものが知られているが、そのほとんどが強磁性である．

別のパイロクロア格子を持つ物質としては、スピネルがよく知られている．スピネル AB_2X_4 では、B 副格子がパイロクロア格子となっており、3d 遷移金属を含むものが多く知られているが、相互作用が強磁性的であったり、軌道の寄与などのために磁気相互作用の効果が覆い隠されてしまっているものが多い．

このように、理想的な系に乏しいパイロクロア格子であるが、比較的理想的に近いパイロクロア反強磁性体として、私は二つの物質群に着目している．一つは、クロムスピネル酸化物であり、もう一つは、パイロクロア弗化物である．以下にそのそれぞれについて紹介したい．

2. クロムスピネル酸化物

スピネル構造をもつ化合物の中で、もっとも有名なものは、磁鉄鉱であろう．おそらく人類が最初に手にした磁石は、磁鉄鉱でできていたと考えられており、磁性の研究のきっかけになった物質である．この非常に古くから知られているスピネルは、近年フラストレーションの観点からも再び注目されるようになったのである．

スピネル構造は、B サイトを取り出すとパイロクロア格子となるため、フラストレーションの舞台となり得る．しかし、その中でフラストレーションの効果が低温まで残っているものは少ない．

まず、ほとんどのスピネル化合物は軌道の自由度等のために、比較的高温で何らかの秩序状態を形

成してしまう。また、B サイトのイオンに軌道の自由度の無いものには鉄とクロムがあるが、鉄スピネルの相互作用はむしろ強磁性的で、反強磁性的なものはクロムしかない。

亜鉛とマグネシウムのクロムスピネルについては、古くから様々な研究が行われていた。その他にも、カドミウムおよび水銀の系が報告されていたが、あまり研究されていなかった。イオン半径の大きいカドミウムや水銀では、磁性イオン間の距離が大きくなるために、反強磁性相互作用が弱くなり、外場に対して応答しやすくなる。私は、カドミウムおよび水銀の系に着目し、これらに強磁場を印加することによって、新たな種類の磁気転移を発見した(図 2 上)。さらに、亜鉛の系でも非常に高い磁場で磁気転移の存在を確認した(図 2 下)。この磁気転移の特徴は、クロムの半分の磁化のところで、非常に広い磁化プラトーを持つことである。これまでに、 HgCr_2O_4 では 10T[1], CdCr_2O_4 では 28T[2], ZnCr_2O_4 では 120T[3] において磁化プラトーへの磁気転移を示すことを報告している(図 2)。

この半分の磁化は、正四面体の四つのスピンのうち、三つが磁場と平行に、一つが磁場と反平行になることによって説明できる(図 3)。実際、このような磁気構造が実現していることが、中性子回折[4,5]によって確かめられている。しかし、物事はそう単純ではない。フラストレーションがある反強磁性体は、その基底状態に無数の縮退を持つ。磁場を印加しても、この無数の縮退は残り、特定の磁気構造が安定化されることはない。縮退を解くためには、何らかの別の相互作用が必要である。

理論的な研究から[6]、本系ではスピン格子相互作用が重要な働きをしており、これによって磁場と平行または反平行のスピンが安定化することが提案された。実験的には、磁気転移に伴って、格子が歪んでいることが示され[4,7,8]、磁気構造がスピン格子相互作用を通して安定化されていることが明らかになった。

さらに、その配置にはさらにその正四面体間の配置の仕方に自由度があり、まだ無数の縮退が残っている。水銀とカドミウムのスピネルにおいては、半磁化相で図 3 のような配置が実現していることが判明している。これは、次近接相互作用または量子揺らぎによって、この磁気配置がもっとも安定になるためであると考えられている[9]。

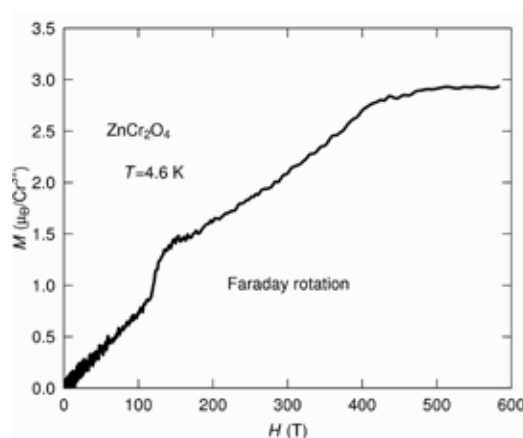
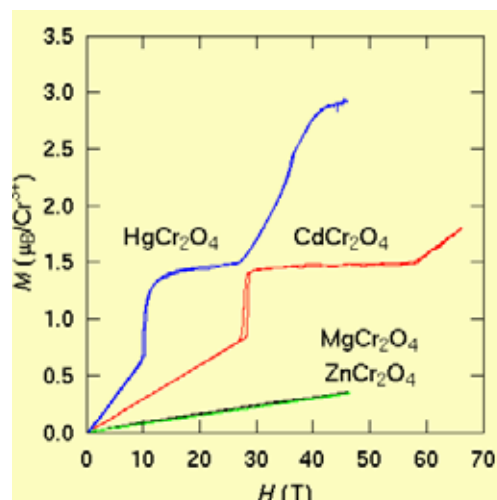


図 2. クロムスピネルの磁化過程と半磁化プラトー

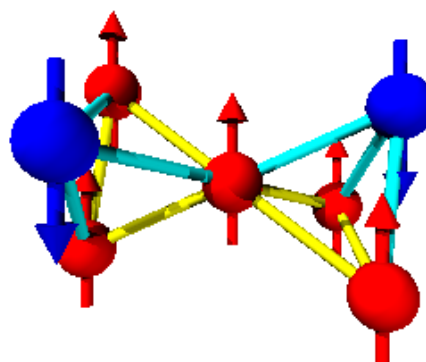


図 3. 四面体 3up-1down 構造と隣り合う四面体の配置

3. パイロクロア弗化物

上記のような磁気転移を系統的に研究するために、クロム以外の 3d 遷移金属からなるパイロクロア格子で、反強磁性的なものを探している過程で、パイロクロア弗化物に注目した。先に述べたように、パイロクロア酸化物 $A_2B_2O_7$ には、3d 遷移金属を含むものがほとんど無い。この一つの理由は、B サイトが+4 価や+5 価と高原子価であるためと言える。一方、フッ化物では、3d 遷移金属のパイロクロア格子を実現することができる。フッ素の原子価は-1 と酸素の-2 に比べて小さいため、陽イオンの価数が小さくなる。以下に説明するパイロクロア弗化物 $A_2B_2F_6X$ ($A=Cd,Hg$, $X=O,S$) では、A も B も+2 となり、B サイトに磁性イオンとして Fe,Co,Ni 等の二価の 3d 遷移金属イオンが入り、パイロクロア格子を形成する。この系は、パイロクロア格子としては珍しく、3d 遷移金属原子からなるものであり、新たな幾何学的フラストレーションの理想的な舞台となり得るのでは無いかと期待している。ちなみに、「パイロクロアフッ化物」だと、区切りが分かりにくいので、ここでは「パイロクロア弗化物」と表記することにする。

この系は、1970 年代にフランスのグループが初めて合成の報告をし[10]、その中の $Hg_2Cu_2F_6S$ については 2007 年に名古屋大のグループが着目して研究を行っていたが[11]、私の知る限りその後これらに関する報告は無い。研究を始めた当初は市販のフッ化物の原料の純度が低いなど、いろいろな苦勞をしたが、一連の化合物の多結晶体の合成、さらにカドミウム系では図 4 のような単結晶の作成に成功した。

現在、これらの物質の研究が進行中であるが、いずれの化合物も反強磁性相互作用が支配的であり、フラストレーションの舞台として適していることが分かった。しかし、カドミウムの化合物では、二価のカドミウムイオンが二価の遷移金属サイトを置換していることが判明した。つまり、カドミウム系は、多少欠損の入ったパイロクロア格子であり、完全には理想的とは言えない。一方、水銀は八面体六配位の遷移金属サイトには化学的に入り難いので、水銀系では化学的に純良な試料が期待できる。

詳細は省略するが、 $Cd_2Fe_2F_6S$ においては、クロムスピネルの磁気転移と類似した転移が観測されており、この磁気転移は、クロム以外の磁性イオンでも起こることが示された。他のカドミウム化合物では磁気転移は見つかっていないが、カドミウムの置換の影響や、磁性イオンの特性の違いなど、その原因はこれからの研究で明らかにして行きたいと考えている。



図 4. フラックス法で作成したパイロクロア弗化物の結晶（左から $Cd_2Fe_2F_6S$, $Cd_2Co_2F_6S$, $Cd_2Ni_2F_6S$ ）

4. おわりに

ここでは、磁気転移を示す系について、大筋をごく簡単に紹介しましたが、より詳細には参考文献等を見ていただきたい。なお、これらの研究は、理化学研究所に在籍したときから始まり、主に物性研究所の上田寛研に在籍中に行ったものです。その間には、多くの共同研究者の方々にお世話になりました。これらの方々に感謝致します。

参 考 文 献

- [1] H. Ueda, H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. 94, 047202 (2005).
- [2] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto, and Y. Ueda, Phys. Rev. B 73, 094415 (2006).

- [3] E. Kojima, A. Miyata, Y. Motome, H. Ueda, Y. Ueda, and S. Takeyama, J. Low Temp. Phys. 159, 3 (2010).
- [4] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, Nature Physics 3, 397 (2007).
- [5] M. Matsuda, K. Ohoyama, S. Yoshii, H. Nojiri, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. J. A. Rikken, L.-P. Regnault, S.-H. Lee, H. Ueda, and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. 104, 047201 (2010).
- [6] K. Penc, N. Shannon, and H. Shiba, Phys. Rev. Lett. 93, 197203 (2004).
- [7] Y. Tanaka, Y. Narumi, N. Terada, K. Katsumata, H. Ueda, U. Staub, K. Kindo, T. Fukui, T. Yamamoto, R. Kammuri, M. Hagiwara, A. Kikkawa, Y. Ueda, H. Toyokawa, T. Ishikawa, and H. Kitamura, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 043708 (2007).
- [8] T. Inami, K. Ohwada, M. Tsubota, Y. Murata, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, H. Ueda and Y. Murakami, J. Phys.: Conf. Ser. 51, 502 (2006).
- [9] D. L. Bergman, R. Shindou, G. A. Fiete, and L. Balents, Phys. Rev. Lett. 96, 097207 (2006).
- [10] J. Pannetier, Y. Calage, and J. Lucas, Mat. Res. Bull. 7, 57 (1972).
- [11] S. Kawabata, Y. Yasui, Y. Kobayashi, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 084705 (2007).

著者略歴



植田 浩明 (Hiroaki UEDA)

京都大学理学研究科化学教室 准教授

2002 年 東京大学大学院 博士(工学)

2002 年 理化学研究所 協力研究員

2004 年 東京大学物性研究所 助手

2010 年 京都大学大学院理学研究科 准教授(現職)

η -カーバイド型窒化物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の量子臨界現象

Quantum Critical Behavior in η -Carbide-Type Nitride $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$

和氣 剛

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

Takeshi Waki

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Non-Fermi-liquid (NFL) behavior has been found in several magnetically ordered systems by tuning their critical temperatures to be zero with physical pressure or atom substitution. These perturbations sometimes make it difficult to obtain intrinsic properties. Recently we have found an η -carbide-type nitride $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ to show NFL behavior at low temperatures without any tunings. In this article we show the obtained results and discuss the role of the geometric frustration in this compound.

1. はじめに

金属中の相互作用する伝導電子は本質的に多体系であり、個々の運動を厳密に扱うことは出来ない。しかしながら、多くの金属では電子間の相互作用を有効質量に繰り込むことによって電子を自由粒子のように扱うことができる。これをフェルミ液体と言う。

伝導電子をフェルミ液体として扱える金属では、低温で電気抵抗率および比熱を温度で割ったものがそれぞれ $\rho = \rho_0 + AT^2$, $C/T = \gamma + bT^2$ という温度依

存性を示す。このような振る舞いは多くの金属で見出されている（図1 FLの領域）が、一方で、磁気相転移発生寸前つまり量子臨界点（図1 QCP）近傍の金属では低温まで磁気ゆらぎの大きい状態が保たれ、フェルミ液体的振る舞いから逸脱した挙動（非フェルミ液体）が観測されるようになる。

量子臨界点はパラメーター領域のある一点であり、多くの物質は低温で磁気秩序するか、フェルミ液体的な挙動を示すのみであり、量子臨界現象を観測するためには、圧力や元素置換等により転移温度を制御し、転移温度が $T=0\text{ K}$ になる様にパラメーターを調整する必要がある。そのような摂動によって、近藤効果と RKKY 相互作用が競合する重い電子系化合物（ CeRu_2Si_2 等）や、 $3d$ 電子が磁性を担う弱強磁性体（ ZrZn_2 , MnSi 等）において量子臨界現象が観測されている[1]。量子臨界現象を理解する上で幾つかの物理量の温度依存性を評価し、相互に比較することが重要であるが、圧力下では比熱測定が困難であったり、元素置換は格子の乱れをもたらすなど、パラメーターを調節することによるデメリットが生じる。

これまでも摂動を加えずに非フェルミ液体的挙動が観測された例があるが、それらは f 電子系の

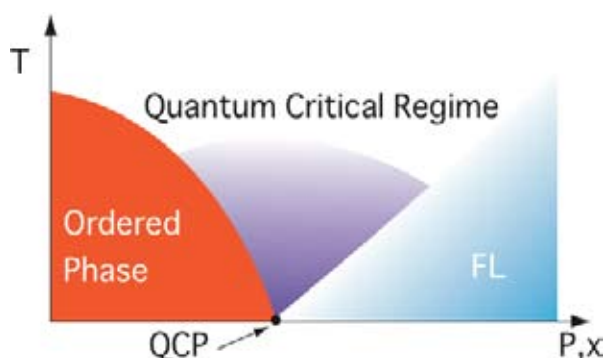


図1 量子臨界領域の概念

化合物である[2]. 最近我々は3d電子系の η -カーバイド型化合物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ において3次元量子臨界点近傍の異常な振る舞いを、摂動を加えずに見出すことに成功した. この物質がなぜ摂動を加えずに非フェルミ液体的挙動を示すかについて、 η -カーバイド型化合物が内包する星型四面体格子の幾何学的フラストレーションの効果の観点から説明を試みたい.

2. η -カーバイド型化合物

η -カーバイド型化合物は古くは鋼の析出物として知られ、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ が典型である. 一般式は T_3M_3X ($T=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $M=\text{Nb, Mo, Ta, W}$; $X=\text{C, N, O}$) で現われ、立方晶系に属し空間群は $Fd\bar{3}m$ である. T は 16d 及び 32e サイト, M は 48f サイト, X は 16c サイトを占める (図 2). 磁性原子 T は結晶学的に異なる 2 サイトを占めているが, $T(16d)$ は所謂パイロクロア格子を組んでいる. 一方 $T(32e)$ はパイロクロアを構成する正四面体と重心を共有して一回り小さい正四面体を形成している. これは $T(32e)$ の正四面体の各面に $T(16d)$ を別の頂点とした四面体を付けた構造と見ることができ, 星型四面体 (*stella quadrangula*) と呼ばれている. η -カーバイド型化合物ではこの星型四面体が3次的に結合している構造を有する.

η -カーバイド型化合物は、多くの元素の組み合わせが可能であり多様な物性が期待されるが、研究報告は切削鋼や触媒といった工業的な観点からのものが殆どで、基礎的な電子物性はこれまでほとんど明らかにされていない. 磁性の観点からすると、四面体を基調とした星型四面体構造は幾何学的フラストレーションを想起させ、非常に興味深い.

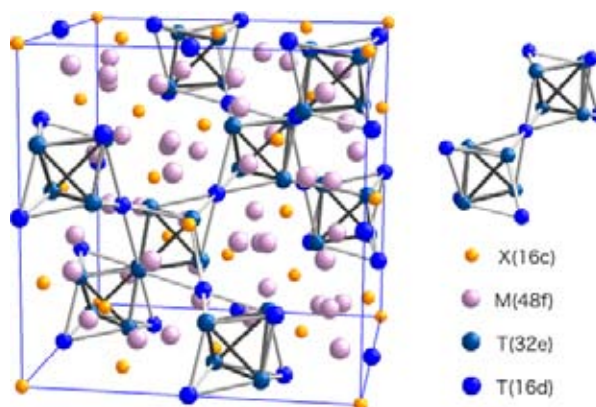


図2 η -カーバイド型化合物の結晶構造.

幾何学的フラストレーションとは、格子点上の反強的に相互作用する自由度が、格子点の幾何学的配列の制約により、秩序状態を一意に決定できない状況のことであり、低温までゆらぎの大きな状態が保持され興味深い現象が期待される.

η -カーバイド型化合物は金属的な電気伝導を示すため、本来格子点上に局在する自由度に対する概念である幾何学的フラストレーションを、金属磁性体に適用出来るかどうかは自明なことではない. しかしこれまでも結晶構造に幾何学的フラストレーションを想起させる格子を有する系において f 電子を含まないにもかかわらず重い電子状態が観測されたり (LiV_2O_4 [3], $\text{Y}(\text{Sc})\text{Mn}_2$ [4], $\beta\text{-Mn}$ [5]), 異常ホール効果が観測される等 ($\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [6]) 興味深い現象も見出されており、遍歴電子磁性体における幾何学的フラストレーションの効果は注目に値するトピックスである.

我々の η -カーバイド型化合物に対する興味もこの観点にあった. これまで、 η -カーバイド型化合物の物性探索が進まなかった理由として、単相試料の合成の困難さが挙げられる. 我々はまず手始めに、比較的容易な方法で純良な試料が合成できる $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ に着目し、 η -カーバイド型化合物の物性探索に着手した.

3. $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ のような2種類以上の金属を含む窒化物は複金属窒化物と呼ばれている. 単体金属の窒化物は金属の直接窒化により得られる場合もあるが、 η -カーバイド型化合物のような複金属窒化物は直

接窒化で得られるケースは稀で、一般に窒化物合成においては、低温では金属と窒素が反応せず、高温では窒化物から窒素が脱離してしまうという、ジレンマが存在するため窒化物の合成は容易でない。複金属窒化物の合成には、高温での反応を避けるため、前駆体を作っておき反応性の高いアンモニアを用いて低温で処理する手法が用いられている。この手法は、前駆体の選定が個別的で、目的の化合物が得られる反応温度領域が狭いなど、物性測定に必要な良質な試料を大量に得るには不向きなものである。

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は Bem らによって始めて合成されたが、この時の手法は錯体から作った前駆体をアンモニア気流中で反応させるものであった[7]。しかし、近年 Prior と Battle はより簡便に $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ を合成する手法として、酸化原料を水素窒素混合ガス中で熱処理する方法を報告している

$(3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{MoO}_3 + 27\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N} + 27\text{H}_2\text{O})$ [8]。この手法では高温で熱処理することができるため、結晶性の良い試料を得ることができる。

また、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の物性については、Panda と Gajbhiye によって高温の電気抵抗率の変曲と交流帯磁率のピークから 120 K で反強磁性転移がおこっているとの報告[9]や、低温まで Pauli 常磁性[8]という相異なる報告がなされている一方で、系統的な研究はなされていなかった。そこで著者らは $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の多結晶体を Prior と Battle の手法に従い合成し、その物性探索を行った。

4. $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の量子臨界的挙動[10]

これまでに $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の物性については、相異なる断片的な報告がなされていたのみであったため、まず基礎的なデータとして帯磁率の温度依存性を測定した(図3)。高温ではキュリーワイス的な振る舞いを示し、75 K 付近にブロードなピークが現れた。また低温では磁化率の上昇が見られる。高温部分についてキュリーワイスの式 $\chi = C/(T - \theta)$, ($C = N P_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 / 3k_B$), θ , N , P_{eff} , μ_B , k_B はそれぞれ、キュリー定数、ワイス温度、アボガドロ数、有効ボーア磁子数、ボーア磁子、ボルツマン定数) を用いてフィットを行ったところ、 $P_{\text{eff}} = 2.14\mu_B/\text{Fe}$, $\theta = 2 \text{ K}$ と見積もることが出来た。遍歴電子磁性体におけるワイス温度は必ずしも磁気的な相互作用の強度を意味しないが、値が 0 に近い場合は量子臨界点近傍にあることを想起させる。帯磁率のピークについては、以前の報告では交流帯磁率のピークが 120 K 付近にあるとされていたが、我々の直流帯磁率のピーク温度と一致しない。周波数依存性や製法の違いによるサンプル依存性とも考えられるが、原因ははっきりしない。いずれにせよ、以前の報告においてもピークはなだらかな物であり、このピークのみをもって反強磁性秩序とすることは出来ない。

基底状態の磁気長距離秩序の有無を明らかにするためにメスバウア分光及び中性子回折を行ったところ、最低温度で長距離秩序に伴う信号の変化は観測されず基

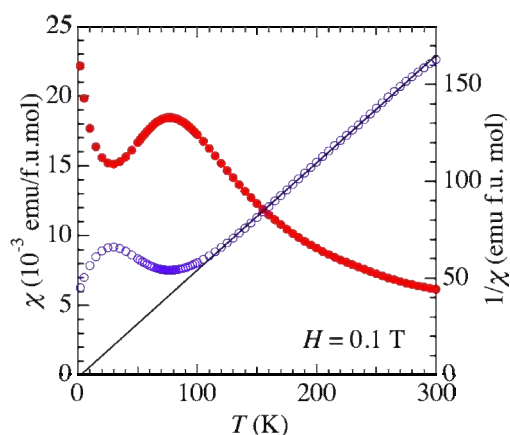


図 3 帯磁率及び逆帯磁率の温度依存性. 赤丸は帯磁率, 青丸は逆帯磁率, 直線は逆帯磁率のキュリーワイスフィットの結果.

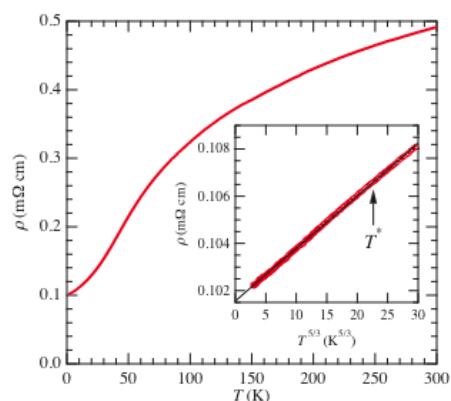


図 4 電気抵抗率の温度依存性. 挿入図は低温部の拡大.

底状態は常磁性であることが確認された。長距離秩序を伴わない帯磁率のブロードなピークは、反強磁性体における短距離秩序によるものや、メタ磁性転移を起こす交換増強されたパウリ常磁性体にししばしば見られる現象が考えられるが、本系における帯磁率の異常は後者に関連している[11]。

次に電気抵抗率の温度依存性を示す(図4)。電気抵抗率は金属的で、50 K 以上で上に凸の振る舞いを示すが、これはスピンのゆらぎによるものと考えられる。残留抵抗が大きい、これは焼結体を用いているためである。挿入図は極低温部の拡大図であるが、極低温で電気抵抗率は T^2 に比例せず、 $\rho = \rho_0 + AT^n$ でフィッティングを行ったところ、 $T^* = 7$ K 以下で $n = 1.66$ つまりベキが $5/3$ になることがわかった。

図5には極低温 C/T の温度磁場依存性を示す。 $H = 0$ T での C/T は $T^* = 7$ K 付近に極小を持ち、温度を下げるに従い増大する。この温度依存性は $-\log T$ に従っている。またこの低温での増強は磁場を掛けることで抑制されていき、 $H = 10$ T 程度の磁場で通常のフェルミ液体的挙動に移行する様子が観察された。

非フェルミ液体的挙動は系の磁気ゆらぎや次元性によって特徴付けられると考えられ、スピンゆらぎ理論からは 3 次元強磁性量子臨界点 (3D-F-QCP) 近傍では $C/T \sim -\log T$ 、 $\rho \sim T^{5/3}$ と予想されている(表1)。後述するように本系は少量の元素置換により強磁性が発現することから、今回の我々は典型的な 3D-F-QCP 近傍の非フェルミ液体的挙動を観測したと考えられる。このような 3D-F-QCP の典型的な振る舞いを比熱と電気抵抗率の両面から確認した実験は我々が知る限りこれまでに $\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x}$ のみである[12]。

スタググド磁化率にも量子臨界性が現れると期待されるため、そのような観点からすると帯磁率の低温での上昇は本質的である可能性がある。Mo の NQR によるスピン格子緩和率 $1/T_1$ の測定を通じ $\chi(Q)$ を、見積もることで詳細が明らかになると期待できる。

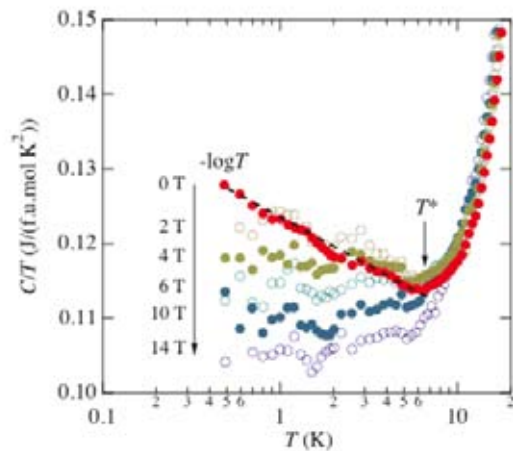


図5 C/T の温度及び磁場依存性。

	2D-F	3D-F	2D-AF	3D-AF	FL
$\chi(Q)^{-1}$	$-T \log T$	$T^{4/3}$	T	$T^{3/2}$	$a + bT^2$
C/T	$T^{1/3}$	$-\log T$	$-\log T$	$a - bT^{1/2}$	a
ρ	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$	T	$T^{3/2}$	T^2

表1 各次元相互作用に対する量子臨界点近傍の物理量の挙動。2D-F: 2次元強磁性, 3D-F: 3次元強磁性, 2D-AF: 2次元反強磁性, 3D-AF: 3次元反強磁性, FL: フェルミ液体。

5. 不純物誘起強磁性転移

以上の通り、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は圧力や化学修飾無しで、強磁性量子臨界点近傍の非フェルミ液体的挙動を示すことが明らかとなった。一方で元素置換により磁気相を出現させることも可能であると考えられる。そこで、Fe サイトを Co で置換した試料 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ を合成し、その物性の変化を観察した。試料は $0 \leq x \leq 1$ の範囲で全率固溶させることが出来、格子定数はベガード則に従い連続的に変化する(図6)。

以前の報告では、組成に対し強磁性が不連続に出現するとされていた[13]が、我々の磁化測定の結果から、5%の Co 置換で強磁性が発生することが明らかとなった。 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は Pauli 常磁性であり、常磁性の物質同士の混晶で強磁性が発生することは興味深い。また置換を進めていくと、 $x = 0.20$ で最

大の T_C を取りその後は単調に転移温度が減少し $x = 0.65$ 程度で強磁性が再び消失する。つまり $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ では2つの量子臨界点が存在することになる。また、強磁性領域が最大の T_C をとる組成に対し非対称になっていることも特徴的である。

遍歴電子磁性体においては格子定数が大きいほうがバンド幅が狭まり、より磁気的になると考えられるため $x \geq 0.20$ の振る舞いは素直に考えることができる。一方 $x \leq 0.20$ ではこの考えからすると異常であり、あたかも何らかの理由により $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ で強磁性転移が抑制されて量子臨界領域が出現しているようにも見える。

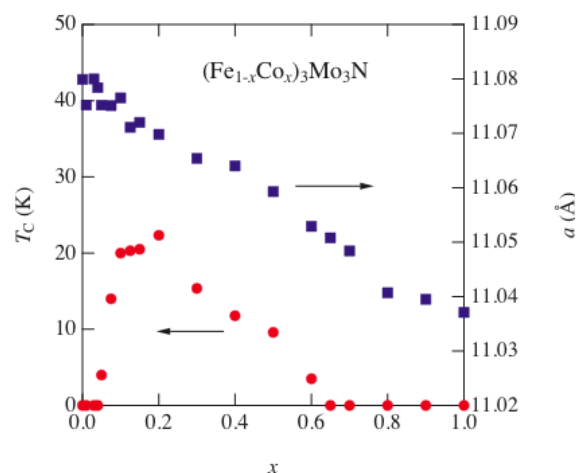


図 6 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ の強磁性転移温度及び格子定数の組成依存性。

6. 非フェルミ液体的挙動と幾何学的フラストレーション

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は強磁性量子臨界点近傍の非フェルミ液体的挙動を示し、不純物置換で強磁性を発現する。単純に考えると強磁性的なゆらぎが本系では期待できる。しかし相図の特徴から長距離秩序の抑制が起こっているのではないかと疑われ、また関連物質の $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 及び $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ で遍歴電子反強磁性転移的な挙動を確認している[14]ことから考えると、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ においても、反強磁性的なゆらぎが期待される。

そこで我々は $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の中性子非弾性散乱実験を行った。粉末試料を用いているため分散関係を詳細に明らかにすることは出来ないが、反強磁性的で相関長が短い磁気ゆらぎの存在を確認することが出来た [11]。

以上の結果を総合すると $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ では強磁性と反強磁性が競合している系であると考えられる。

星型四面体構造においては、磁性サイトが2種類存在するため、近接相互作用として $T(16d)-T(32e)$ と $T(32e)-T(32e)$ が考慮でき、前者を J_1 、後者を J_2 とすると、 $J(q)$ の分散を計算した結果、 J_2 が支配的で反強磁性的である場合、 J_1 の符号に関わらず平坦な分散が現れることが明らかとなった [11]。

$J(q)$ の計算結果は系全体を考えているが、星型四面体をクラスタと考え J_2 が反強磁性的として、可能なスピンの配列について平均を取ると、中性子散乱の結果を再現できることも確認した。

η -カーバイド型化合物では強磁性と反強磁性の競合が可能であり、相互作用の強度によってはフラストレーションが起こりうる。まだ、傍証のみであるが、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ において摂動を加えずに非フェル

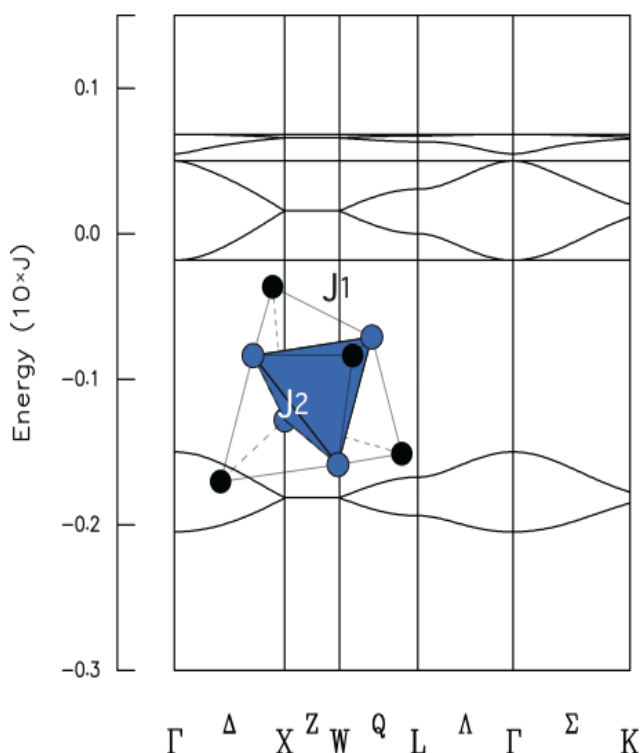


図 7 星型四面体格子に対して計算した $J(q)$ の分散関係. $|J_1|/J_2 = -0.5$ で計算。

ミ液体的挙動が観測された理由は、幾何学的フラストレーションの効果により長距離秩序が抑制されゆらぎが低温で発達したためではないかと考えられる。

7. 最後に

まず手始めにと言う事で始めた $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の物性探索であったが、非常に興味深い現象を観測することが出来た。現在のところ幾何学的フラストレーションと非フェルミ液体的挙動の関係性についてはスペキュレーションの域を出ない部分もあるが、遍歴電子磁性体における幾何学的フラストレーション研究について新しい話題を提供出来たのではないだろうか。また、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 以外にも、同型化合物において興味深い物性を見出しており、こちらの研究の進展も期待して頂けたらと思う。

謝辞

本研究は主に京都大学大学院工学研究科材料工学専攻磁性物理学研究室で行われ、中村裕之教授、田畑吉計准教授、寺澤慎祐氏（現 日立金属）との密接な共同研究により成り立っています。比熱測定では本学理学研究科化学専攻金相学研究室の道岡千城助教、吉村一良教授、強磁場磁化測定では東京大学物性研究所国際超強磁場科学研究施設の佐藤桂輔氏（現 茨城高専）、近藤晃弘助教、金道浩一教授、メスバウア分光では兵庫県立大学の池田修悟助教、小林寿夫教授、中性子実験には東京大学物性研究所の山崎照夫博士、東北大学金属材料研究所の大山研司准教授、茨城大学の横山淳准教授に協力して頂きました。また $J(q)$ の計算及び理論的な面からの議論を兵庫県立大学の高橋慶紀教授にしていいただきました。

日頃から LTM センターには、磁化測定共同利用装置の MPMS 及び寒剤のユーザーとしてお世話になっております。科研費補助金特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」、科学研究費補助金若手 B (21760531)、GCOE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」、近畿地方発明センターの補助を受けて行われました。

参 考 文 献

- [1] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
- [2] 摂動として磁場を用いた場合にはクリーンな状態で臨界点を $T=0$ K に調整できるケースもある。例としては $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ が挙げられる。R. S. Perry *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2661 (2001).
- [3] C. Urano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1052 (2000).
- [4] M. Shiga, Physica B **149**, 293 (1988).
- [5] H. Nakamura *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **9**, 4701 (1997).
- [6] Y. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 057203 (2007).
- [7] D. S. Bem *et al.*, Chem. Mater. **5**, 397 (1993).
- [8] T. J. Prior and P. D. Battle, J. Solid State Chem. **172**, 138 (2003).
- [9] P. N. Panda and N. S. Gajbhiye, J. Alloys Compd. **256**, 102 (1997).
- [10] T. Waki *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 043701 (2010).
- [11] T. Waki *et al.* accepted for publication in EPL.
- [12] M. Nicklas *et al.* Phys. Rev. Lett. **82**, 4268 (1999).
- [13] T. J. Prior and P. D. Battle, J. Mater. Chem. **14**, 3001 (2004).
- [14] T. Waki *et al.* to be published elsewhere.

著者略歴



和氣 剛 (Takeshi WAKI)

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教

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化学専攻博士後期課程修了
博士 (理学)

2006 年 東京大学物性研究所 拠点形成特任研究員

2008 年～現職

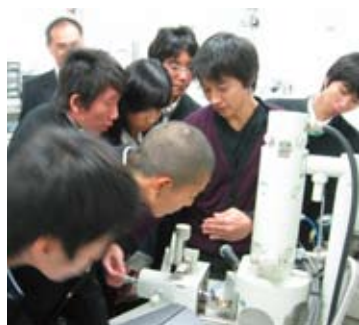
共同利用実験室事情 — 高校生がやって来た High School Students Came to Operate Our Shared Facility

本誌発行からは、やや時間が過ぎてしまいましたが、LTM共同利用実験室に設置された走査電子顕微鏡(SEM/EDX)を使い、高等学校の生徒諸君が測定実験を行いました。若い世代に科学への興味を深めてもらう良い機会であったと感じ、報告させていただきます。

今回の『機器利用者』は、スーパーサイエンスハイスクール(SSH)の指定を受けた大阪府立北野高等学校の生徒諸君でした。同校ではSSH指定時にスーパーサイエンスコース(SSコース)を設置し、SSH指定期間後もこのコースを継続する事によって、理科教育に注力されています。このコースでの教育に携わっておられる本学名誉教授(理学研究科化学教室) 梶本先生から、後述の理由によりSEM/EDX利用のお申出がありました。せっかくの機会でしたので、高校生諸君に計測実験の現場を見てもらう事になり、今回の御来訪となりました。

同SSコースで清涼飲料水のペットボトルの内壁に銀メッキを行ったところ、瓶の種類(飲料水の銘柄)によって鏡面の様に均一にメッキできるものとメッキムラを生じるものがある事が判りました。その原因を探るため、微視的な表面観察を思い立たれたとの事です。同高等学校の竹尾先生と梶本先生に付き添われ、2010年12月上旬、6名の生徒諸君が試料持参で来訪されました。

当初、本センター・分子性材料分野所属の修士課程学生(西君)に測定を代行してもらう予定でしたが、彼が機転を利かせ、彼の指導で高校生諸君自身に測定を行ってもらう事になりました。走査電子顕微鏡は絶縁体の観測は苦手ですが、今回は絶縁体膜(ペットボトル)に乗った導電体(銀)を観測する事が要求され、試料をどの様にして試料台に固定するかと言う所から高校生諸君と議論し始めました。測定結果の解釈は同SSコースでの議論に任せる事にしますが、高校生諸君自身が操作を行い、SEMによる表面観察像とEDXによる銀原子等の分布状態のマッピング像を得ました。

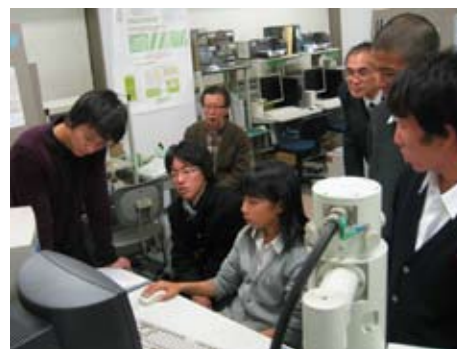


電子顕微鏡の内側は?

高校生諸君が機器の扱いに習熟するまでの時間が驚くほど短かった事が印象的でした。西君の指導も上手でしたが、一旦興味を持った物事に対する若い人達の知識吸収能力の高さを再認識しました。今回の来訪で、生徒諸君が目的意識を持って生き生きと議論し、また、計測実験を行ってくれた事は、理科離れが云々される最近の世相をしばし忘れさせてくれる嬉しい出来事でした。



電子顕微鏡像は如何に!



操作者交代。次の試料の像は?

文と写真：低温物質科学研究センター 分子性材料開拓・解析分野 矢持秀起
ここで紹介しました走査電子顕微鏡の御利用については、下記URLを参照して下さい。

<http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/misc/kyoudou/#SEM-EDX>

第9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 9

佐藤 智

京都大学低温物質科学研究センター

S.B. Sato

Research Center for Low Temperature and Material Sciences, Kyoto University

The 9-th annual meeting of Research Center for Low Temperature and Materials Sciences (LTM) was held on March 14, 2011, with a title of “Perspectives of the Low Temperature Science”. Dr. Masaru Iwamatsu provided a lecture on the application and practice of the linear-motor car transportation system. Prof. Yuji Matsuda gave a lecture on the superconductivity of two-dimensional heavy electron systems at extremely low temperature. After these invited talks, 67 poster presentations were given. More than 100 participants enjoyed sharing the knowledge within and around the community of low-temperature sciences.

2011年3月14日に、低温物質科学研究センター(LTM)主催の第9回講演会・研究交流会が開催された。今年、オランダのオンネスによって超伝導現象が発見されてから100年の記念すべき年であり、「低温科学の未来」と題して講演会を行った。



講演に先立ち、前川寛 LTM センター長より挨拶があった。前川教授は LTM センターにのしかかる厳しい現況を報告した後、100年前、「極限的な低温では、原子の熱振動による電子散乱がなくなり電気抵抗は零になるのか、それとも電子も低温で動かなくなり電気抵抗は無限大になるのか。」という疑問からなされた実験の中で偶然発見された超伝導現象を例に、基礎研究を動機づける探求心の大切さと、その極低温における超伝導現象が今や実用技術として応用化されている現実を強調し、未来開拓をになう基礎科学研究の重要性和大学の果たすべき役割を強調された。

次いで講演に移り、鉄道総合技術研究所浮上式鉄道技術研究部 岩松勝部長が超伝導実用化の花であるリニアモーターカー鉄道技術について講演された。リニアモーターカーによる輸送構想は、1960年代に東海道新幹線の運用に先立って始まり、起伏の多い地形や地震への対処など、日本特有の要求から独自の技術として開発され、実用化されつつあることを紹介された。そして、車両の浮上と推進、加速減速、免振動、姿勢安定性保持等々の原理を解説され、現在の鉄道車両を遙かに凌ぐ性能が得られるに至ったことを分かりやすくかつ印象深く説明された。また、液体ヘリウム温度より高い20Kで動作する高温超伝導体によるマグネットの開発等の新研究も紹介された。講演の後には、このような

技術の背景になる液体ヘリウムで冷却した超伝導磁石を安定的に保持する搭載技術をはじめ、実用化に関することなどに多くの質疑応答があった。

次に、京都大学大学院理学研究科 松田祐司教授が2次元に閉じ込められた重い電子の量子臨界系が示す超伝導現象の魅力を講演された。松田教授は、まず、強い反発力効果である電子相関が電子を低次元空間に閉じこめると現れたり、電子間の反発力が十分に遮蔽されない強相関電子系とよばれる物質が存在することを紹介し、極低温下の反発力の無視できる系で実現する興味ある現象の研究が物理学の中心的な課題の一つであることを述べられた。角運動量の大きなf軌道電子を持つ化合物の中には、強い電子間の反発の効果によって伝導電子が自由に動きまわることができず、その有効質量が



自由電子の数百倍に達する重い電子系化合物が存在し、最も電子相関の強い金属状態が実現していることを紹介された。もし重い電子を2次元空間に閉じこめることができれば、新しい強相関電子系の舞台を提供するのではないかと期待され、LTMセンターの協力のもとに分子線エピタキシー法によって人工超格子を作製することに世界で初めて成功し、2次元の重い電子系をつくり出したことを報告された。この重い電子系は極低温で自由電子より1000倍近く重くなり、通常の金属とは大きく異なる異常な振舞いを示し、最近では重い電子系化合物の人工超格子において超伝導も観測され、従来の問題の解決法が見出される可能性が高いことを紹介された。

講演会に引き続き交流会に移り、ポスター発表を通して、参加者の研究紹介と情報交換が行われた。この日のために遠方から来られた方もあり、旧交を暖め和気あいあいとした中にも真摯な討論が随所で見られ、有意義なものであった。また、懇親会でも、



分野の違う方々との出会いを機に新しく起こる研究への助言等が交わされた。本会は106名の参加があり

(去年は90名)、次回も盛会を祈念したい。

なお、3月11日に発生した東北関東大震災の影響で、当初予定していた東京大学大学院理学研究科物理学専攻 同大低温センター長 福山寛教授の御講演「量子液体・固体の相転移現象—その魅力と一般性—」は中止となり、その他のプログラムも一部変更した。



重い電子を2次元空間に閉じこめる

松田祐司

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

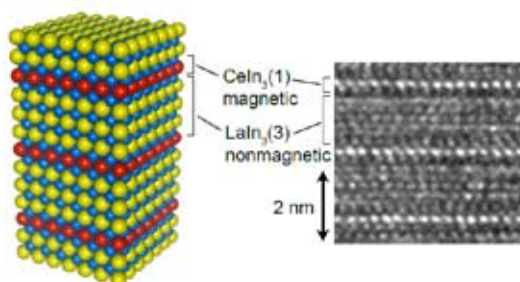
e-mail: matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp



物質には電気を流す金属と流さない絶縁体の2種類存在する。電気を流す金属では自由に動き回ることのできる電子が多数存在し、お互いにクーロン相互作用と言われる強い反発力がはたらき衝突を繰り返している。このような電子ガスは、超伝導や磁石になる性質を示すなど不思議な性質を内在し、現在にいたるまでホットな話題を提供し続けている。

電子同士にはたらく強い反発力の効果は電子相関と呼ばれている。しかしながら実際には量子力学的な効果により、ほとんどの金属では反発力は互いに遮蔽され、電子は真空中の自由電子のように振る舞うと考えても問題にはならない。ところが電子ガスを低次元空間に閉じこめると、我々の住む3次元空間では顔を現すことのなかった物理現象がしばしば現れる。さらに強相関電子系とよばれる物質では電子間の反発力は十分に遮蔽されず、反発力の無視できる系では観測されなかったようなさまざまな興味ある現象が現れる。このような低次元電子系や強相関電子系がどのような振る舞いを示すかを研究することは、物理学の中心的な課題の一つである。

さて角運動量の大きなf軌道の電子を持つ化合物の中に、金属のように電気を流すことができるにもかかわらず、強い電子間の反発の効果によって伝導電子が自由に動きまわることができず、その結果、伝導電子の有効質量が自由電子の数百倍に達するものがある。このような「重い電子系化合物」では最も電子相関の強い金属状態が実現していると言える。これまで発見されている重い電子系化合物はすべて基本的に3次元的な電子構造を持っていた。もし重い電子を低次元空間に閉じこめることができれば、新しい強相関電子系の舞台を提供するのではないかと期待できる。我々は、分子線エピタキシー法と呼ばれる技術を用いて、人工超格子を作製することに世界で初めて成功し、自然界には存在しない2次元の重い電子系をつくり出すことができた(下図)。2次元空間に閉じこめられた重い電子系は、極低温で自由電子より1000倍近く重くなり、通常の金属が示す振る舞いから大きくはずれた異常な振る舞いを示すことが明らかになった[1]。さらに最近では重い電子系化合物の人工超格子において超伝導も観測された。



図：重い電子の人工超格子

[1] H. Shishido, T. Shibauchi, K. Yasu, T. Kato, H. Kontani, T. Terashima, and Y. Matsuda, Science 327, 980-983 (2010).

リニアモーターカーと超電導技術

岩松 勝

財団法人 鉄道総合技術研究所 浮上式鉄道技術研究部

E-mail : iwamatsu@rtri.or.jp



今からちょうど 100 年前の 1911 年に超電導現象が発見された。この現象を使った輸送機関が超電導磁気浮上式鉄道（超電導リニア）である。超電導リニアは、超電導磁石を車上に搭載し、超電導磁石から発生している磁場と地上側に配置したコイルとの相互作用により地上と非接触で走行する新しい輸送機関である。愛知万博でのアクセスに使われたリニモ（愛知高速鉄道東部丘陵線）や上海リニアも同じ浮上式鉄道の仲間であるが、超電導磁石を使っていない点で異なっている。従来の鉄道が鉄の車輪によりレール上を走行するのに対して、磁気浮上式鉄道は電磁力により浮上しながら走行する。したがって、磁気浮上式鉄道用超電導磁石は、従来の鉄道での車輪に相当するということ出来る。

浮上式鉄道の技術開発は、1962 年から開始された。実験車両の変遷を図 1 に示す。開発のコンセプトは、東京・大阪間約 500km を 1 時間で結ぶことであり、2 年後に開業を控えた東海道新幹線の次の世代を担う高速輸送機関として検討されてきた。したがって、目標とした営業最高速度は 500km/h であった。1997 年から山梨県に建設した実験線により本格的な走行試験が行われており、581km/までの速度向上を達成した。本技術開発は、2005 年 3 月に超電導磁気浮上式鉄道実用技術評価委員会（国土交通省主催）から



図 1 主な超電導磁気浮上式鉄道車両の変遷

「技術開発は大きく前進し、超電導磁気浮上式鉄道について実用化の基盤技術が確立したと判断できる」との総合評価を受けた。

JR 東海は、超電導リニアにより中央新幹線を 2027 年までに実用化する計画を進めている。現在、中央新幹線の営業主体及び建設主体の指名並びに整備計画の決定についての調査審議が、国土交通省交通政策審議会陸上交通分科会鉄道部会中央新幹線小委員会(1)にて進められている。中央新幹線が超電導リニアで実現すると、東京から名古屋まで約 40 分、大阪まで約 1 時間強で結ばれることになる。半世紀以上かけての大プロジェクトが実現に向けて着実に進んでいる。講演では、改めて超電導リニアの走行原理やキーテクノロジーの一つである超電導磁石について説明し、最近の現況について概説する。

(1) http://www.mlit.go.jp/policy/shingikai/s304_sinkansen01.html

量子液体・固体の相転移現象 — その魅力と一般性

福山 寛

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻

東京大学 低温センター

E-mail : hiroshi@phys.s.u-tokyo.ac.jp



量子液体は、大きな量子効果のため絶対零度でも固化せず液体状態に留まる物質で、代表例は液体ヘリウム (^4He) である。これを圧縮して結晶化した固体ヘリウムでも、量子性が無視できない様々な現象が見られ、量子固体と呼ばれる。本講演では、量子液体・量子固体ではじめて clear cut に観測できる、興味深く一般性の高い相転移現象を3つ紹介する。

(1) 液体 ^4He の超流動転移 (ラムダ転移) は、臨界現象の研究で欠くことのできない実験系である。これは、液体 ^4He が 0.1 ppb レベルで超高純度化でき、転移点近傍でも超流動性のために熱平衡時間が短いからである。一般に相転移点近傍の臨界現象は、秩序変数の自由度で決まるユニバーサリティクラスを指定すれば、繰り込み群理論によって種々の物理量の臨界指数とそれらの間のスケール則が完全に与えられると信じられている。3次元 XY 型のユニバーサリティクラスに属するラムダ転移の比熱異常を、換算温度で 10^{-9} まで転移点に肉薄して測定した実験が微小重力下で行われ、他の物質系では到底望めない高い定量性をもって、繰り込み群理論の妥当性が検証されつつある[1]。

(2) クーパー対の対称性が p 波スピン三重項状態の場合、最も一般的な秩序変数は空間自由度とスピン自由度を合わせた 18 変数である。実際にゼロ磁場下の超流動 ^3He で実現している p 波スピン三重項状態は、もっと対称性の高い BW 相 (B 相: 低温相) と ABM 相 (A 相: 高温高压相) である (図 1)。

両相の対称性は全く異なるだけでなく、秩序変数の空間変調は複雑で長距離にわたる (織目構造)。液体 ^3He は液体 ^4He よりさらに純粋な (恐らく人類が手にした最も純粋な) 実験系なので、これを非常に平滑な内壁をもつ容器に入れて過冷却させると、宇宙線など外来の放射線が核生成する 1 次相転移 (超流動 A $\rightarrow$ B 転移) を観測することができる。また、放射線照射で局所的に急熱・急冷すると、急冷時に超流動転移点を通る際に位相欠陥 (量子渦糸タングル) が発生する。この現象は、ビッグバン後の真空の相転移との類似性の観点からも盛んに研究されている[2]。

(3) 超流動 ^3He と共存状態にある固体 ^3He の純良単結晶は、磁性研究の分野で epoch making な系である。隣接する 2~6 原子がトンネル効果でリング状に多体の位置交換をするために、 ^3He 核スピン間には大きな多体の交換相互作用が働く。この多体力は、約 1 mK の温度で強い 1 次の反強磁性秩序を引き起こす (図 1)。これは、格子変形を伴わない、純粋に磁気相互作用だけが引き起こす 1 次相転移の唯一の例であろう。ところが、 ^3He をグラファイト単結晶子上に物理吸着させて単原子膜を作ると、有限温度の相転移が消滅するだけでなく、基底状態でも磁気秩序が消滅することが分かってきた。さらに、2次元系にも拘わらず磁気励起はギャップレスと考えられており、有機強相関電子系にも類似の現象が見出されるに及び、近年大きな注目を集めている[3]。

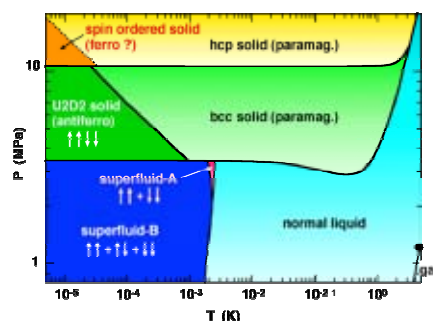


図 1 ヘリウム3の低温相図。

[1] M. Barmatz, I. Hahn, J.A. Lipa and R.V. Duncan, Rev. Mod. Phys. **79**, 1 (2007).

[2] A.J. Leggett, J. Low Temp. Phys. **126**, 775 (2002).

[3] H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 111013 (2008).

P1 ヘリウム液面電子エッジ振動励起モードの減衰

新井 敏一^a, 山中 修司^a, 矢山 英樹^b, 澤田 安樹^a, 福田 昭^c

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

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



液体ヘリウム表面に浮かべた電子は面内に拘束されて運動する 2 次元電子系を形成する。通常実験が行われる温度領域 0.1 - 1.0 K では電子間相互作用が平均運動エネルギーの 100 倍以上大きいので、液面電子系は強相関電子液体となる。電子間反発に逆らってこの系を圧縮するには運動エネルギーよりもずっと大きなエネルギーが必要であるため、非圧縮流体のようにふるまうと考えられている。この考え方には異論もあり未解決である。私たちは液面電子系に垂直磁場をかけ、動的ホール効果によって生じるエッジ振動励起モードを観測した。電子系を液面水平方向に閉じこめるポテンシャルを変化させながら振動の減衰率を測定すると、ポテンシャルがある強さのところ [x10⁴]

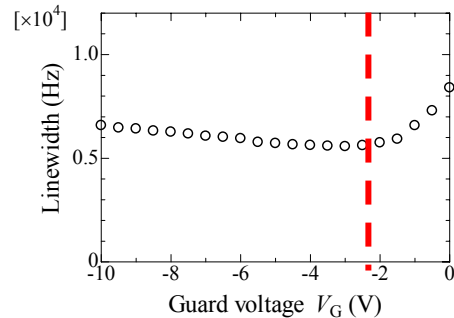


図: 減衰率と閉じこめポテンシャルの関係。左ほど閉じこめが強い。

P2 2 層 $\nu=2/3$ 量子ホール系のスピンと擬スピン励起状態

鄭 仰東^a, 森川 智喜^b, 福田 昭^c, 津田 是文^b, 新井 敏一^a, 澤田 安樹^a

^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 ^c 兵庫医科大学 物理学教室

E-mail : yd_zheng@ltm.kyoto-u.ac.jp



2 層 $\nu=2/3$ 量子ホール系の基底状態は SP-PU、SU-PP と SP-PP 三つの相(SP/PP:スピン/擬スピン偏極、SU/PU:スピン/擬スピン非偏極) からなる実験結果が報告されている[1]。励起状態について Skyrmion、Vortex などの励起モードが考えられるが、研究報告はまだ少ない。

本研究は層間トンネルエネルギー $\Delta_{\text{SAS}}=1$ K の GaAs/AlGaAs 2 層量子井戸試料を用いて、2 層 $\nu=2/3$ 量子ホール状態の磁気抵抗 R_{xx} と活性化エネルギー Δ の総電子密度 n_T 、層間密度差 σ 、面内磁場 $B_{||}$ 及び総磁場 B_{tot} (磁場の傾斜角度 θ) などの依存性の測定によって、基底状態の相と励起エネルギーを調べる。また実験データと理論計算式へのフィッティングに基づいて、特に各領域の活性化エネルギーの特徴から、2 層 $\nu=2/3$ 量子ホール系基底状態の相と励起モード及びスピンと擬スピンの Skyrmion 励起の可能性について議論する。図は傾斜磁場の場合、各相内の代表的な点の活性化エネルギー Δ の傾斜角度 θ 依存性を示した実験結果である。

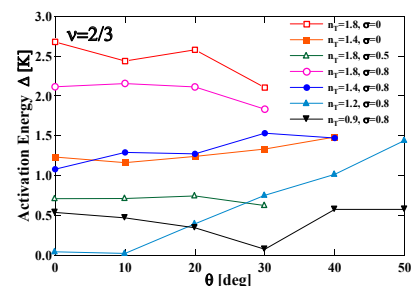


図 活性化エネルギー Δ の磁場傾斜角度 θ 依存性

[1] N. Kumada *et al.*: Phys. Rev. Lett. **89**, 116802 (2002).

P3 A bunched atomic-beam scheme with laser compression to improve the detection sensitivity in a Rydberg-atom dark-matter axion detector

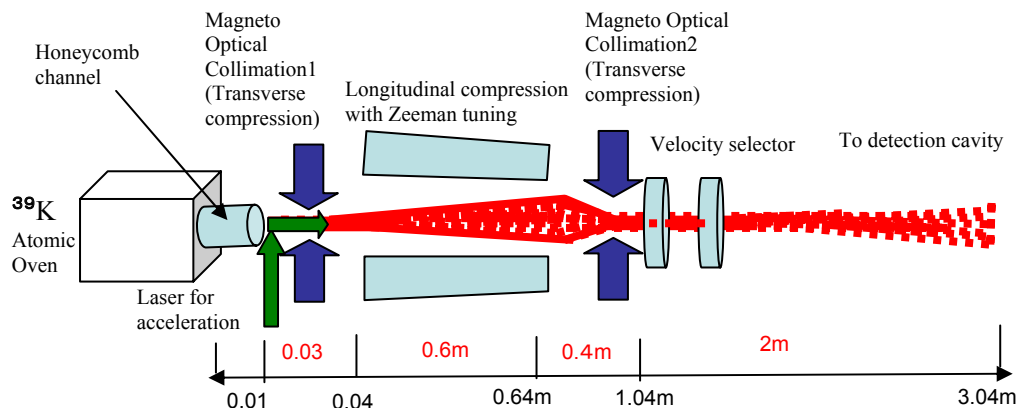
M.Saeed¹, S. Matsuki^{1,2} and A. Sawada¹

¹Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University.

²Research Organization for Science and Engineering, Ritsumeikan University

Abstract

We propose a bunched atomic-beam scheme with high brilliance to improve the detection sensitivity of a microwave single-photon detector with Rydberg atoms in a resonant cavity for the dark matter axion search. A high brilliance and sharply forward-peaked alkali-atom beam is produced from a honeycomb-type multichannel effusion-source combined with laser compression technique both in the longitudinal and transverse directions. Produced atomic beam is then velocity-selected and bunched in such a way that only one well-collimated bunch with number of atoms 10^3 to 10^5 exists in a microwave cavity in a time at low temperature of 10 mK range. This allows us to manipulate and compensate dynamically the inevitable stray electric-field in the cavity, and also to eliminate the degradation of the detection efficiency due to the pulse duty factor in the following pulsed field-ionization process. Almost ideal 100 % detection efficiency is expected for the detection of axion-converted microwave photons.



P4 半導体物性測定のための無冷媒希釈冷凍機の開発

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 中嶋富夫^b, 澤田安樹^c, 矢山英樹^d

^a兵庫医科大学物理学教室, ^b兵庫医科大学共同研究室,

^c京都大学低温物質科学研究センター, ^d九州大学理学院

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



近年、全世界的にヘリウムガスの需要が高まりその価格も高騰しつつあり、将来超低温における物性研究に深刻な打撃を与える可能性がある。しかしながら、パルス・チューブやGM型等の無冷媒冷凍機が実用化されるに至り、液体ヘリウム・フリーでの超低温環境生成に期待が持たれている。我々は将来半導体物性測定を行うことを目的に、GM型無冷媒冷凍機をベースに、磁場生成も含めた半導体物性測定のための無冷媒希釈冷凍機を開発中である。本研究では、ULVAC CRYOGENICS社製のGM型冷凍機を用いて試運転を行い、約50分で最低到達温度約2.9 K、4.2 Kでの冷凍能力約1 Wの性能を得ることができた。本交流会では、GM型冷凍機の試運転結果について報告するとともに、今後の希釈冷凍機・無冷媒超伝導磁石の整備・開発計画について報告を行う。

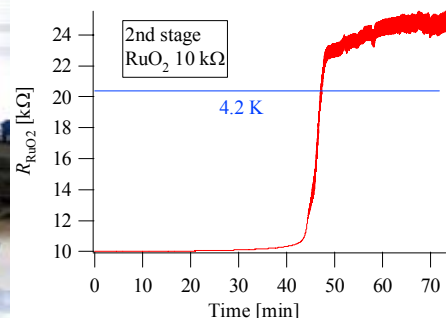


図 開発中の無冷媒冷凍機（左図）と、冷却過程におけるRuO₂抵抗温度計の抵抗値の時間変化（右図）

P5 2層系量子ホール状態におけるトポロジカル励起

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 森川智喜^b, 鄭仰東^c, 新井敏一^c, 澤田安樹^c

^a兵庫医科大学物理学教室, ^b京都大学理学研究科,

^c京都大学低温物質科学研究センター

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

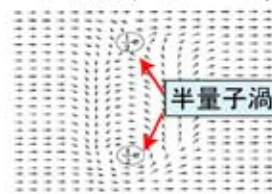


2次元電子面を2枚近接配置した2層系では、層の自由度（擬スピン）により、新奇的な量子現象が期待される。特に、2層系ランダウ準位占有率 $\nu=1$ 量子ホール状態は、層間位相に巨視的なコヒーレンスを持つ複合ボソンのボース凝縮体と考えられる一方、理想的な擬スピンの2次元XY強磁性とみなすことも可能である。本研究では、これまでに観測した2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態とその複合フェルミオン版である2層系 $\nu=1/3$ 量子ホール状態の活性化エネルギーの測定結果から考え得る素励起を報告するとともに、2層系擬スピンXY強磁性状態特有の半量子渦対及びKosterlitz-Thouless転移の検出や、スピン-擬スピンの交錯した複合SU(4)強磁性状態が織り成す2層系量子ホール状態における今後のトポロジカル励起の研究計画について展望したい。

(a) スカーミオン (1層系 $\nu=1$)



(b) メロン対 (2層系 $\nu=1$)



(c) 擬スピン・スカーミオン (2層系 $\nu=1$)

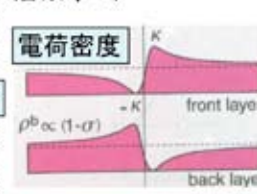


図 $\nu=1$ 量子ホール状態におけるトポロジカル励起

P6 面内磁場下の2層グラフェン量子ホール効果の研究

寺澤 大樹^a, 福田 昭^a, 大野 恭秀^b, 松本 和彦^b

^a兵庫医科大学 物理学教室

^b大阪大学 産業科学研究所

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



グラフェンとは炭素が蜂の巣状に格子を組み一層に並んだ物質で、これまで高エネルギーの粒子が持つ物理現象として考えられていた、質量ゼロの準相対論的 Dirac フェルミオンの振る舞いが通常の実験室で観測できる可能性が指摘されている。このグラフェンが2枚重なった2層グラフェンでは、層の自由度が加わることで単層グラフェンより多彩な量子現象を示すと期待できる。我々は強い面内磁場を加えた場合の2層グラフェン量子ホール状態に関する特性を調べる目的で、グラフェントランジスタ試料を作製し、評価した。

図1は作製した2層グラフェン試料の電極部分の拡大図である。導電性のSi基板上にSiO₂を290nm成膜し、Novoselovらの方法[1]でグラフェンを貼り付け、電極としてTi/Auを蒸着した。グラフェン試料はラマン分光法で測定し、2層であることを確認した。また、室温におけるソース-ドレイン電流とゲート電圧の関係を測定したところ、ディラックポイントと呼ばれる

特異点を示すことが確認できた。今後、希釈冷凍機中で面内磁場を加えたときの量子ホール効果について測定する計画である。



図1 2層グラフェン試料電極部。

[1] K. S. Novoselov et. al., *Science* **306**, 666-669 (2004)

P7 2層独立コンタクト量子ホール素子によるジョセフソン共鳴の探索

寺澤 大樹^a, 福田 昭^a, 澤田 安樹^b

^a兵庫医科大学 物理学教室

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



量子ホール効果とは、2次元電子系を低温・強磁場下に置いたときにホール抵抗が量子化されると同時に磁気抵抗も消失する現象である。この2次元電子系を2枚近接配置した2層系量子ホール効果では、超伝導ジョセフソン効果に類似した、層間位相差のコヒーレンスに伴う超伝導電流が発生すると期待されている[1]。これまでの研究では、2層独立にコンタクトを取った試料において、ゼロバイアスでコンダクタンスのピークが確認されているが、ジョセフソン効果のような位相に関する依存性の検証ができていない。我々は2層系量子ホール状態におけるジョセフソン効果の検証のため、層間コンダクタンスのマイクロ波応答を測定し、ACジョセフソンプラズマ共鳴やシャピロステップを観測することを目標として研究を進めている。現在、希釈冷凍機中へのマイクロ波導入線の整備や2層独立コンタクト試料の準備を進めている。発表ではこれまでの実験結果をもとに、今後の研究計画と期待される結果について展望を述べる。

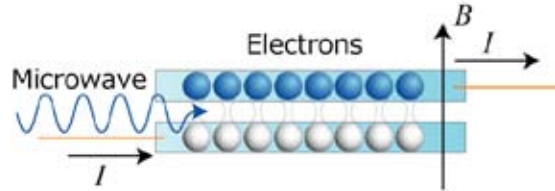


図1 独立2層コンタクト試料によるマイクロ波応答の実験の模式図。

[1] Z. F. Ezawa and A. Iwazaki, *Phys. Rev. B* **47**, 7295 (1993)

P8 2層系を用いた $\nu=2/3$ 量子ホール状態における核スピン緩和測定

津田是文^a, Nguyen Minh-Hai^a, 福田昭^b, 寺澤大樹^b, 澤田安樹^c

^a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



量子コンピューターのデバイスに関わる技術として、半導体中で核スピンを制御する方法が盛んに研究されている。量子ホール系では $\nu=2/3$ 量子ホール状態で起こる核スピン偏極(DNP)等が注目されている。この状態ではスピン偏極状態と非偏極状態が縮退しており、試料内に出来たドメイン間を電流が流れる時DNPが起こる。しかしながら、ドメインの正確な構造やDNPのメカニズムについては不明な点が多い。今回我々はGaAs/AlGaAs二重量子井戸構造の半導体を用いた。前面層と背面層にゲートがついており、各層の電子密度を調節できるようになっている。図は、背面層のみを $\nu=2/3$ 状態にした後、前面層を $\nu=2/3$ 状態に変えた直後の磁気抵抗 $R_{xx,f}$ を、背面層 $\nu=2/3$ 状態での電流に対して示した物である。矢印は実験時 I_b を変化させた順番である。 I_b を増加(減少)させると $R_{xx,f}$ も増加(減少)している。背面層 $\nu=2/3$ で起きたDNPが、拡散によって前面層の磁気抵抗にも影響を与えている事が分かった。発表では $R_{xx,f}$ の I_b 依存性や背面層でDNPを起こす時間に対する依存性と、DNPが磁気抵抗に影響を与えるメカニズムについて議論する。

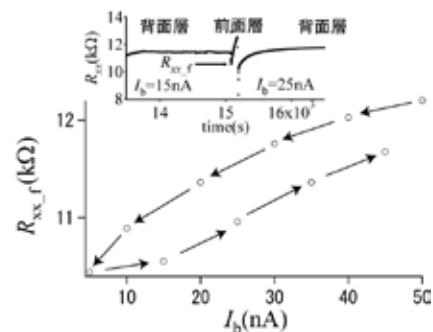


図 $R_{xx,f}$ の I_b 依存性

P9 Nuclear-spin relaxation time at monolayer $\nu=2/3$ and bilayer $\nu=4/3$ Quantum Hall states

Nguyen Minh-Hai^a, 津田 是文^a, 福田 昭^c, 寺澤 大樹^c, 澤田 安樹^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, ^c 兵庫医科大学 物理学教室

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



At the filling factor $\nu=2/3$ Quantum Hall state, hysteresis and an unusual raise of the magnetoresistance due to slow magnetic field sweep have been observed. These phenomena are believed to be caused by electronic domains formation which is related to nuclear-spin dynamic polarization through hyperfine interaction. Moreover, by irradiating RF around the magnetoresistance peak, NMR is

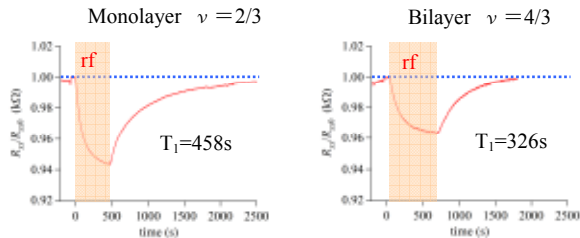


Fig: Nuclear-spin relaxation time in monolayer and bilayer Quantum Hall systems

resistively detected. After the magnetoresistance becomes nearly saturated, we stop applying RF and measure the nuclear-spin relaxation time at monolayer $\nu=2/3$ and bilayer $\nu=4/3$ states [Fig]. The relaxation rates of the two states are slightly different. Thereby we think that the nuclear-spin dynamics is also affected by the Coulomb interaction between two layers.

P10 人工超格子による重い電子系超伝導体 CeCoIn₅ の 2 次元化

宍戸寛明^a, 水上雄太^b, 安本智司^b, 山下穰^b, 渡邊大樹^b, 寺嶋孝仁^b,

芝内孝禎^a, 松田祐司^a

^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 : 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超伝導体 CeCoIn₅ と非磁性通常金属である YbCoIn₅ 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 CeIn₃(n)/LaIn₃(4) ($n = 7, 5, 3, 1$) の X 線回折の結果を示す。(004) メインピークに加え、超格子構造を反映したサテライトピークが明確に表れている。人工超格子では CeCoIn₅ 層の厚みの制御により系の次元性が 3 次元から 2 次元に変化することが期待され、次元性の変化に伴い異方的超伝導がどのように変化するかに興味を持たれる。我々は人工超格子について電気抵抗測定を行い、CeCoIn₅ 層が 1 層まで薄くなっても重い電子の超伝導が表れるのを明らかにした。

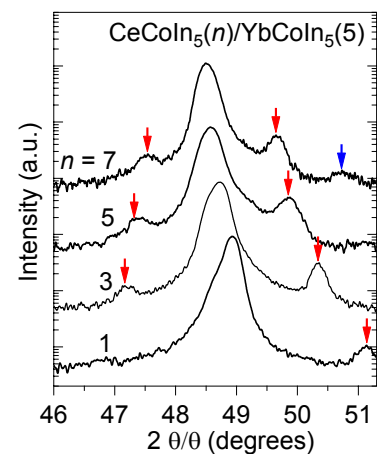


図 1 (004)ピークまわりでの X 線回折

P11 鉄系超伝導体 $\text{AEFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ にみる異常常伝導相

笠原 成^a, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^c, 寺嶋 孝仁^a,

^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 : kasa@scphys.kyoto-u.ac.jp



鉄砒素系高温超伝導体では、As サイトを等原子価の P 元素で置換することにより、結晶格子の変形、即ち、化学的圧力効果によって母物質から系統的な基底状態の制御が可能である。価数操作を介したキャリアドープを伴わずに、キャリア系が補償金属条件を保つこの系は、鉄ニクタイトにおける高温超伝導を理解する上での極めて重要なモデル物質となる。我々は、いわゆる“122”系や“111”系の鉄系超伝導体において、その純良単結晶の系統的な育成に成功し、電子輸送現象における非フェルミ液体的振る舞い[1,2], 鉄砒素系超伝導体の固溶域として初となる dHvA 振動の観測、及び有効質量、フェルミ面の変化[3], 反強磁性揺らぎの変化[4]などを明らかにしてきた。当日は、これらの系をモデル物質に、鉄系超伝導体におけるスピン、或いは軌道の揺らぎと、その秩序転移に起因する異常な振る舞いを議論したい。尚、本研究は物理学第一分野・固体電子物性研究室の諸氏との共同研究による。

[1] S. Kasahara, *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010).

[2] S. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 060505(R) (2011).

[3] H. Shishido, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057008 (2010).

[4] Y. Nakai, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 107003 (2010).

P12 Influence of inhomogeneous distribution of ^3He on NCRI response of solid ^4He

戸田 亮^{a,b}, 尾上 わかな^a, 金本 真知^a, 角田 智幸^a, 田中 佑輔^a, 佐々木 豊^{a,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

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



近年、固体 ^4He の回転慣性が数百 mK 以下の低温で減少する(NCRI)という現象を解明するために様々な研究がなされている。この現象の解釈として、固体中に超流動状態があるというものも含めて様々な提案がなされているが、全ての実験結果をよく説明する理論はまだできていない。NCRI 応答は、系に含まれる微量の ^3He 不純物によって大きく影響を受ける。この応答の温度変化および ^3He 濃度依存性が、固体のせん断弾性係数の変化と一致するという実験結果から、この現象は、固体 ^4He 中の転位線の周囲における ^3He 濃度が低温で上昇し、 ^3He が転位線の動きをピン止めすることと大きく関連していると考えられている。一方、我々が行った 10ppm 程度の ^3He を含む ^4He 固体における NMR 実験の結果、 ^3He 原子は固体中の結晶粒界のようなマクロな欠陥にも、一ヶ月程度の長い時間をかけて凝縮することがわかった。この凝縮のために、作成直後の固体と、低温で長時間待機した固体とでは、 ^3He の濃度分布が大きく異なり、転位線上の ^3He 濃度も異なると考えられるが、測定された NCRI 応答には明瞭な変化が現れなかった。また応答の温度依存性は、転位線上の ^3He 濃度から予想される温度依存性よりもブロードであった。我々は、固体中で ^3He の移動が遅いために、温度掃引によって系の ^3He 濃度が常に非平衡な不均一状態になっているというモデルで、この結果を説明できるのではないかと考えている。

P13 超流動ヘリウム3の秩序変数の空間分布

金本 真知^a, 佐々木 豊^{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

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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



³He はスピン 1/2 を持つフェルミオンであり 2mK 以下の低温においては超伝導体中の電子と同じく Cooper 対を形成し, Bose-Einstein 凝縮を起こして超流動状態へと転移する. 超流動 ³He の Cooper 対はスピン $S=1$, 軌道角運動量 $L=1$ という内部自由度を持つため, 秩序変数は複素数の 3×3 行列で表される. そのため, 様々な超流動状態を持つことが考えられ, 実際にエネルギーギャップが非等方的な A 相と, 等方的な B 相の存在が確認されている. また, 各超流動相での秩序変数の内部分布はテクスチャーと呼ばれ, これも様々な分布を示す. 超流動相での自由エネルギーは, 秩序変数の空間変化によって生じる超流動流による運動エネルギー, 外部磁場とスピン間の相互作用及び Cooper 対内のスピン間のダイポール相互作用によるエネルギーなどがある. 容器の壁面では秩序変数は厳しく制限され, 境界条件が与えられる. テクスチャーはこれらのエネルギーが全体で最小となるようにして決まるため, 容器形状や外部磁場に強く依存する. 核磁気共鳴(NMR)によって得られる信号の周波数スペクトルから, テクスチャーの情報を得ることができるが, 普通に測定したのでは試料容器全体を積分した信号の情報しか得られない. そこで, MRI を応用した周波数分解 MRI を用いることによって, テクスチャーの詳しい空間分布を明らかにしたい.

まず手始めに, 比較的良好に知られている薄い平行平板間での超流動 ³He のテクスチャーを用いて, 周波数分解 MRI のテストを行う. テクスチャーが空間的に変化している部分であるドメインウォールの形状を明らかにすることで, 超流動 A 相 B 相間の相転移のメカニズムについての知見が得られる可能性がある.

P14 Simultaneous Measurement of Torsional oscillator and NMR of extremely diluted ³He in Solid ⁴He

尾上わか奈^a, 戸田亮^{a,b}, 金本真知^a, 田中佑輔^a, 佐々木豊^{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

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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



図1 測定装置

振れ振り子測定による NCRI(非古典回転慣性)応答を根拠とする, 固体 ⁴He の超流動的振る舞いが注目を集めている. この応答では極微量の不純物 ³He に対する特異な濃度依存性が報告されており, 我々は振れ振り子測定と不純物 ³He に対する NMR を同時に行うことでこの現象の解明を目指している.

複数の ³He 濃度の異なる(10~300ppm)試料に対する測定から, 100mK 弱の相分離温度以下で ³He は緩和時間の異なる二種類のクラスターを形成し, 更に 100ppm 以下の ³He は結晶中の特定領域にトラップされることがわかった. 同時測定

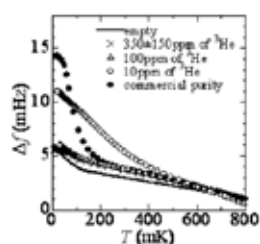


図2 振れ振り子測定 NCRI 応答とその ³He 濃度依存

の結果, ³He の 9 割近くの特定期域への移動やクラスターの形成/解散による NCRI 応答の変化は観測されず, 全慣性の数%にあたる NCRI 応答が実効的にはたった数 ppm の ³He によって抑制されていること, ³He の局所濃度変化に応答しないことがわかった. 以上からこれは超流動的現象ではなく結晶中の例えば dislocation といった極小さい領域が ³He 濃度に応じて形成され, そこに ³He が作用することで現れる現象ではないかと推測する.

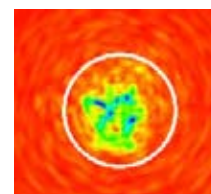


図3 2次元 MRI 測定 ⁴He 結晶中の ³He の分布

P15 NMR/MRI Study of Superfluid ^3He in Aerogel

田中佑輔^a, 嘉戸隆介^{ac}, 伊藤良介^a, Simon Feal^a, 戸田亮^{ab}, 佐々木豊^{ab}

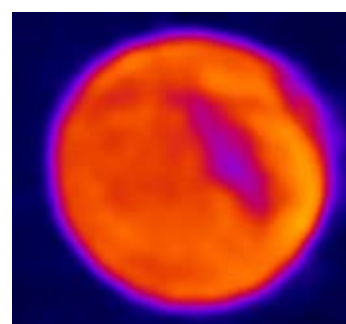
^a 京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター, ^c 大阪市立大学理学研究科



空孔率 97.5% エアロジェル中の超流動 ^3He に対して、NMR/MRI を用いた研究を行った。適切な量の ^4He を吸着させたエアロジェルを用いることで、全温度領域でエアロジェル鎖の表面固体 ^3He による影響を排除して、磁化率や周波数シフトを測定することができた。測定された B 相の帯磁率は Sauls ら [1] による理論モデルにスピン拡散測定で決定したエアロジェル中の平均自由行程や実測された τ_c などを与えることで計算された値よりも有意に大きな値を示し、モデルで想定されている準粒子生成機構は不十分であることを示している。

Bulk の ^3He では安定に存在できない A 相と B 相の共存状態が、エアロジェル中では有限幅の温度領域で安定化する。世界初の 2 相共存状態の MRI 測定を行い図のような画像を得た。試料の円形断面の内部に暗く写っている部分が B 相である。B 相は冷却時に同じ場所から現れ、昇温時には同じ場所に向かって消滅する。このことよりエアロジェルの不均一性が関与していると考えられるが、冷却時昇温時にヒステリシスが見られ、温度を一定に保つ限り界面の移動が見られない点は興味深い。



[1] J. A. Sauls *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 024507 (2005).

P16 高分子膜に組込んだ(BEDO-TTF) $_2\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_3$ の湿度依存挙動

羽根田 剛^a, Adam Tracz^b, 斎藤 軍治^c, 矢持 秀起^d

^a 京都大学 理学研究科 化学教室, ^b ポーランド科学アカデミー, ^c 名城大学 総合研究所, ^d 京都大学 低温物質科学研究センター

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



標題の錯体は金属的導電挙動を示し、また、試料周りの湿度に応じて電気抵抗が変化する事が知られている。しかし、湿度変化、特に乾燥による結晶性の劣化が激しく、構造・物性の湿度依存性が充分に検討される事は無かった。

今回、この錯体の微結晶を配向性を持たせて組込んだ高分子膜を作製し、その表面抵抗と X-線回折の同時測定を行った。前者は錯体の伝導層に沿った方向の導電性、後者は伝導層間の距離に対応するデータを与えた。何れも、湿度に対してほぼ可逆的な変化を示し、乾燥条件下では電気抵抗が大きく、伝導層間距離が短くなる事が判った(図 1)。また、X-線の回折ピークは湿度に応じた連続的な変化に加え、相対湿度が 5.4 - 8.6% の範囲で 2 種類の結晶構造が共存する事を示すパターンを与えた。即ち、標題の錯体は乾燥雰囲気下では通常の大気下とは異なる結晶構造を持つ事が判った。

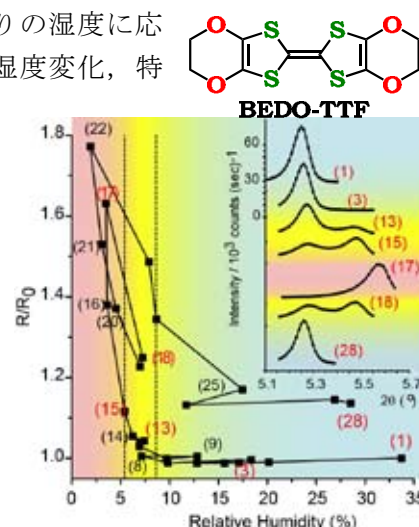


図 1 標題試料の表面抵抗の湿度依存性。挿入図は、同時に測定した (001) 反射の X-線回折パターン。測定番号は両図で共通。

P17 金属的導電性を示す TP-EDTT 陽イオンラジカル塩

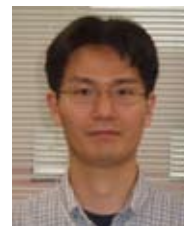
中野 義明^a, 西 駿明^a, 石川 学^a, 売市 幹大^b, 薬師 久彌^b,
白井 正伸^c, 田中 耕一郎^c, 矢持 秀起^a

^a京都大学 低温物質科学研究センター

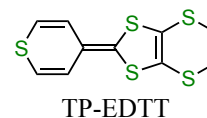
^b分子科学研究所

^c京都大学 物質-細胞統合システム拠点

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



分子面に垂直な方向と分子短軸方向に加えて、分子長軸方向への有効な分子間相互が期待される TP-EDTT と支持電解質として (TBA)ReO₄ を含む溶液を電解酸化することにより (TP-EDTT)₂ReO₄ (**1**)



の単結晶を得た. 結晶中では, 2 分子の TP-EDTT 分子が結晶学的に独立であり, 各々が別々に head-to-tail 型で積層し均一なカラムを形成していた. また, TP-EDTT 分子は, 分子積層方向, 分子短軸方向, 分子長軸方向の全ての方向に短い原子接触を持つことが分かった. 抵抗率の温度依存性を測定したところ, **1** は室温から 137 K まで金属的挙動を示した. **1** のラマンスペクトルを測定したところ, ダイマーマット絶縁体と考えられる (TP-EDTT)₂SbF₆ のスペクトル[1]に酷似していることが分かった. したがって, TP-EDTT 分子は均一の電荷(+0.5 価)を有していると考えられる. ラマンスペクトルは 300 K から 100 K 付近までは, スペクトルの先鋭化が見られるのみであるが, それ以下の温度で, 相対強度に変化が見られた. 現在のところこれらの変化が起きる詳細な原因は不明であるが, 何らかの構造変化を示唆しており, 低温での絶縁化と関連していると考えられる.

[1] Y. Nakano *et al.*, Physica B **405**, S49 (2010)

P18 C₆₀ イオン錯体結晶の構造と磁性

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

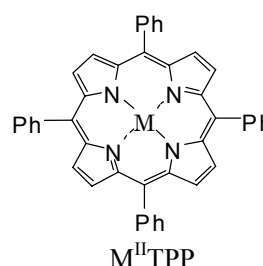
^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^bロシア科学アカデミー化学物理

研究所, ^cロシア科学アカデミー固体物理研究所, ^d名城大学 総合研究所

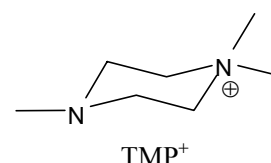
E-mail : otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp



C₆₀ 分子は弱い電子受容体ではあるが, LUMO に電子を受け入れて陰イオンラジカル (C₆₀^{•-}, C₆₀³⁻ 等) となり得る. 獲得した余剰電子(スピン量子数 1/2)の固体中での振舞いは, C₆₀ 分子の集合状態や共存成分に強く依存する. M^{II}TPP (M = Zn, Mn) は中心金属 M に依り異なる磁性を持つ中性分子である. 今回, C₆₀^{•-}, 有機閉殻陽イオン TMP⁺ および有機溶媒から成るイオン錯体結晶中に M^{II}TPP が成分として取り込まれることがわかった.



{(TMP⁺)₂·M^{II}TPP}·(C₆₀^{•-})₂·(C₆H₄Cl₂)₂·(C₆H₅CN)₂ (M = Zn, Mn) の結晶中で C₆₀ は層状構造を形成していた. 220 K から 150 K の間で C₆₀^{•-} 同士が化学結合 (C-C 単結合) で結ばれた二量体が形成され, これ以下の温度では C₆₀ 由来の磁気モーメントが消失した. この変化に関連して見られる錯体全体の磁性変化, M^{II}TPP と TMP⁺ の配位状態の変化などについて紹介する.



P19 混晶 $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{MeEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ ($x = 0.06 - 0.12$) の相転移機構

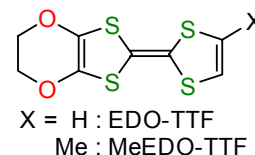
平松 孝章^{a,b}, 村田 剛志^c, 邵 向鋒^d, 中野 義明^a, 矢持 秀起^a, 賣市 幹大^e, 薬師 久彌^e, 田中 耕一郎^b

^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 大阪大学 理学研究科, ^d 蘭州大学, ^e 分子科学研究所

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



$(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ は約 280 K でパイエルス転移, 陰イオンの秩序—無秩序(AO)転移, 電荷秩序化(CO)転移の機構が協同した多重不安定性に基づく特異な金属—絶縁体転移を起こす. 更に, 表題の組成式で示される MeEDO-TTF を導入した混晶では, $x = 0.05$ までは $x = 0$ と



同様の機構で高温相から低温相に転移するが, $x = 0.13$ では CO 転移の様相が消失した中間相に転移し, ドナー分子上の電荷が極低温まで変化しないことが知られていた.

本研究ではこれまで検討されていなかった CO 転移が消失する近傍の組成を持つ試料を作製し, それらの相転移挙動を精査した. 結晶構造, 導電率, および, ラマンスペクトルの温度変化から, $x = 0.06_2 - 0.08_2$ では, 冷却に伴いパイエルス転移が起きた後, さらに低温で CO 転移によると考えられる分子変形が見られた. 即ち, 従来見られなかった逐次的な相転移挙動が観測された. 更に, 他の組成の混晶も含め PF_6 陰イオンについての熱振動の温度変化を解析することにより, AO 転移が CO 転移と協同的に進行していることが明らかになった.

P20 陽イオンラジカル塩 $(\text{CLEDO-TTF})_2\text{XF}_6$ の構造および物性

石川 学^a, 中野 義明^a, 賣市 幹大^b, 薬師 久彌^b, 矢持 秀起^a

^a 京都大学 低温物質科学研究センター

^b 自然科学研究機構分子科学研究所

E-mail : m-ishikawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp



EDO-TTF は, 超高速・高効率光誘起相転移等, 特異な相転移を示す $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ を与える π ドナー分子である[1]. 本研究では, この導電性成分分子に置換基を導入し, 新規相転移物質の探索を行っている. 今回, 塩素原子を 1 つ導入した新規化合物 CLEDO-TTF を用いて XF_6^- ($X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) と 2:1 の組成比を持つ陽イオンラジカル塩を得た. 図 1 に示す様に, $X = \text{P}, \text{As}$ は半導体であり, その活性化エネルギーは温度変化を示した. また, $X = \text{Sb}$ は金属的挙動を示した. これらの結晶中では, ドナーが head-to-tail 型 2 量体を単位とする積層カラム構造を形成しており, 2 量体間の分子短軸方向へのすべりの大きさが陰イオンや温度によって

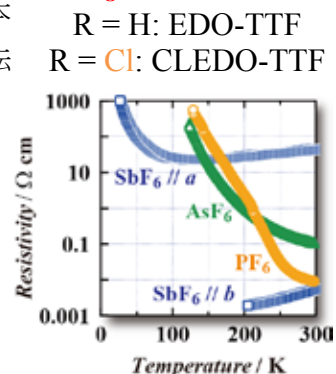
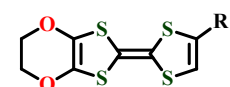


図 1 $(\text{CLEDO-TTF})_2\text{XF}_6$ の導電挙動

変化していた. この 2 量体間の $\pi-\pi$ 相互作用の変化の様相が図 1 に示した導電挙動と良く対応することが分かった. 当日は上記に加え, 分光学的性質や磁性についても紹介する.

[1] H. Yamochi and S. Koshihara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 024305 (2009)

P21 含セレンドナー TP-EDTS 分子の合成 —分子間相互作用の方向性増加を目指して—

御田 尚美^{a,b}, 中野 義明^b, 矢持 秀起^b

^a京都大学 理学研究科化学専攻 分子性材料分科

^b京都大学 低温物質科学研究センター

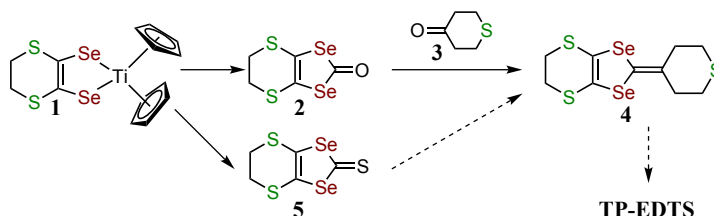
E-mail : onda@kuchem.kyoto-u.ac.jp

有機導電体の成分として多用されている TTF 誘導体は、分子面に垂直な方向と分子短軸方向への分子間相互作用が可能であり、1~2 次元の電子状態を持つ錯体を形成し得る。我々は更に、ドナーと対成分の間や伝導層間での相互作用の発現を目指して、分子末端に硫黄原子を持たせた TP-EDOT や TP-EDTT を検討してきた。

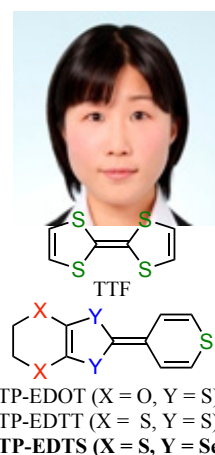
今回は、これら従来の化合物では弱くなりがちであった分子短軸方向への相互作用を増強するため、セレン原子を導入した新規化合物、**TP-EDTS** について報告する。図 1 の化合物 **2** までは文献記載の方法を参照して合成した。

2 と **3** とのカップリング反応の条件を検討することで、目的化合物の前駆体 **4** を得た。また、**4** の収率を向上させるために、チオン体 **5** を経由する方法も検討している。

本発表では、上記内容の詳細とともに、今後の展望についても紹介する。



〔図 1〕 TP-EDTS の合成経路



P22 (EDO-TTF-*d*₄)₂XF₆ (X = P, As) の作製を目指して

竹下拓磨^{a,b}, 中野義明^b, 矢持秀起^b

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 分子性材料分科

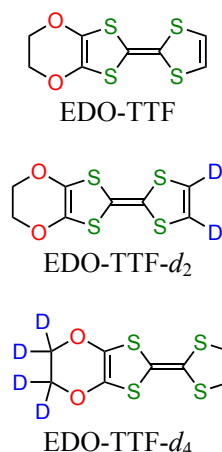
^b京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : t.takeshita@kuchem.kyoto-u.ac.jp

一般に金属が温度変化等によって絶縁化する場合、その原因は 1 つの転移機構によって説明される。一方、(EDO-TTF)₂PF₆ はパイエルス、電荷秩序化、陰イオン秩序化の 3 種の相転移機構が協同的に働くことによる特異な金属—絶縁体(MI)転移を起こす。この転移においては際立った分子変形が見られ、強い電子と分子振動の相互作用(振電相互作用)が働いている。

本研究では、EDO-TTF に対する重水素置換がその塩の構造や物性に及ぼす影響を検討している。すでに合成を完了した EDO-TTF-*d*₂ に加え、EDO-TTF-*d*₄ を現在合成中である。*d*₂ 体では重水素が π 共役系に直接導入されているために、C-H(D)伸縮振動だけでなく、C=C 伸縮振動にも同位体シフトが観測された。また、PF₆ 塩は軽水素体と同形構造を持ちながら、MI 転移温度は約 2 K 上昇していた。*d*₄ 体では重水素置換の位置より π 共役系に関わる分子内振動への影響は小さいが、*d*₂ 体より軽水素体からの分子量の増加が大きく、分子全体の並進運動等への影響は大きいと考えられる。これら分子振動への影響が異なる重水素化を施した塩の転移挙動の違いに興味を持たれる。

今回は、主に EDO-TTF-*d*₄ の合成経路と今後の展開について紹介する。



P23 長鎖多価不飽和脂肪酸の制がん作用の背景

佐藤 智^a, 川本純^b, 朴貞河^b, 栗原達夫^b

^a 京都大学 低温物質科学研究センター

^b 京都大学 化学研究所

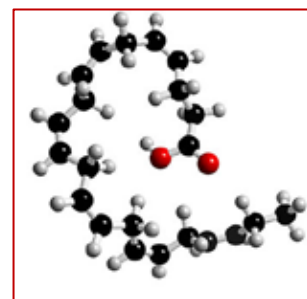
E-mail : sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp



生体膜は、ミクロに見れば、6カテゴリー(グリセリン脂質、スフィンゴリン脂質、ステロール、糖脂質、膜内在タンパク、その他)の分子からなる集合混合系であり、マクロには、温度に依存し分子間の相関性が高い固相状態もほとんど相関のない流動状態もとりうる(温度幅 20℃)が、生存温度(=ほ乳類で 37℃)では、完全流動化する直前の状態にある。

細胞生物学の教科書は、1970 年代以降、生体膜を固体であるタンパク質と個々の脂質の状態が無相関な完全流動状態の脂質とのモザイクとして描いている(流動モザイクモデル)。近年、膜タンパク質の構造理解が進み、そのイメージは飛躍的に革新された。これに対し、脂質集合部分の理解は、いくつかの修正はあるものの、生物学的にも物質科学的見地からも、あるいはミクロ的にもマクロ的にも素朴なままである。膜集合構造体における個々の脂質分子の意義は大部分不明であり、生命生存の必須成分である長鎖多価不飽和脂肪酸(LPUFA=long chain polyunsaturated fatty acid, 右図はドコサヘキサエン酸=DHA, C22:6*all cis*)も例外ではない。

我々は LPUFA の膜構造・機能に対する寄与を物質科学レベルで明らかにすることを目指して来た。その第一段階として、寒剤を利用し種々の LPUFA 化合物を合成することによって材料を準備するとともに細胞にもたらす PUFA の作用を検証し、物質科学研究に値する現象の特定を目指してきた。現在 LPUFA のがん細胞の増殖シグナル発生系に対する作用の研究によって、その糸口が見えつつある。その一部を紹介したい。



P24 擬一次元有機超伝導体(TMTSF)₂ClO₄の

磁場角度分解比熱測定による超伝導秩序変数の解明

米澤 進吾^a, 前野 悦輝^a, Klaus Bechgaard^b, Denis Jérôme^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 コペンハーゲン大学 ^c パリ南大学

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



分子性超伝導体(TMTSF)₂X は史上初めて発見された有機物の超伝導体として有名である。また、擬一次元の導電性を持ち電子間斥力効果が重要であるなど、低次元性や電子相関に起因する諸物性に興味を持たれてきた。この系の超伝導状態についても、超伝導秩序変数に符号反転をもつ非従来型超伝導が実現している可能性は早くから指摘されてきた。しかし実験上の制約もありその超伝導状態の詳細はあまり明らかではなかった。

我々は、常圧下で超伝導を示す(TMTSF)₂ClO₄ の純良単結晶の磁場角度分解比熱測定からこの系の超伝導の秩序変数構造の解明を目指してきた(図1)。そのために、数十 μg の試料の熱容量を測定できる高感度熱容量計を開発した。そして、熱容量の磁場強度依存性や磁場方向依存性に超伝導秩序変数のゼロ点の存在を強く示唆する振舞いを観測した。これらの結果から(TMTSF)₂ClO₄ の超伝導秩序変数構造を実験的に明らかにした。

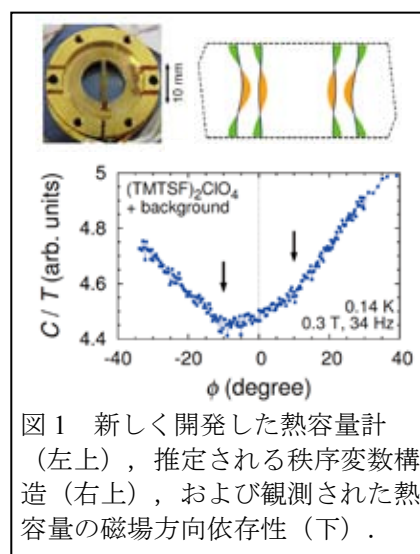


図1 新しく開発した熱容量計(左上)、推定される秩序変数構造(右上)、および観測された熱容量の磁場方向依存性(下)。

P25 NMR/NQR による $\text{AFe}_2(\text{As,P})_2$ ($\text{A} = \text{Ba, Ca}$)の研究

中井祐介^{a,b}, 北川俊作^{a,b}, 家哲也^{a,b}, 石田憲二^{a,b}, 笠原成^c, 芝内孝禎^a, 松田祐司^a, 寺嶋孝仁^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

^bJST-TRIP, ^c京都大学 低温物質科学研究センター

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



2008 年に発見された鉄系超伝導体は、銅酸化物超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度 T_c を示し、世界的に活発な研究が行われている。銅酸化物超伝導体と同様に鉄系超伝導体でも磁性相と超伝導相が隣接しており、我々はこれまでに $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ ($T_c^{\text{MAX}} \sim 31$ K) (図 1 右)において磁性と超伝導の相境界付近に量子臨界点が存在することを示唆する結果を報告してきた。しかし、 $\text{CaFe}_2(\text{As,P})_2$ ($T_c^{\text{MAX}} \sim 15$ K)では高 P 濃度域で他の鉄系超伝導体では見られない、 c 軸長が急激に縮む変化を伴う構造相転移が見

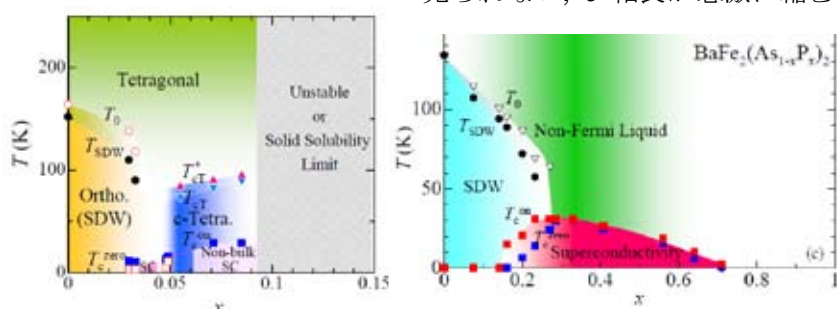


図 1: $\text{CaFe}_2(\text{As,P})_2$ (左), $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ (右)の P 濃度－温度相図

られる(図 1 左).発表では、最近の我々の $\text{CaFe}_2(\text{As,P})_2$ の実験結果の詳細を報告し、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ との違いに着目して議論したい。

P26 Superconducting interference in $\text{Pb}/\text{Ru}/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ topological junction

中村 壮智^a, 山岸 達哉^a, 山岸 達哉^a, 鷲見 拓哉^a, 米澤 進吾^a, 寺嶋 孝仁^b, Manfred Sigrist^c, 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

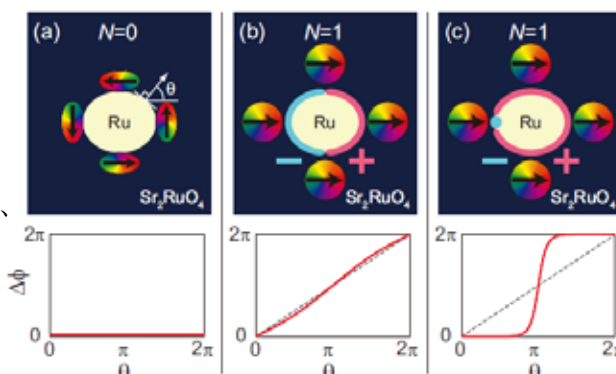
^b京都大学 低温物質科学研究センター, ^cEidgenössische Technische Hochschule Zürich

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



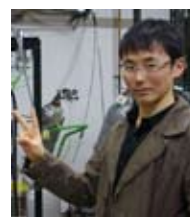
Sr_2RuO_4 は、スピン三重項奇パリティ超伝導体の最有力候補の一つとしてこれまでにさまざまな研究が行われてきたが、トポロジカル超伝導の舞台として近年は再び注目を集めている。我々は Sr_2RuO_4 の超伝導近接接合を用いて、そのトポロジーに起因する新しい超伝導現象の研究を行ってきた。s 波超伝導体がトポロジカル p 波超伝導で囲まれるような形状の超伝導接合では、2 つの超伝導体のトポロジーの違いから界面エネルギーが非常に高くなり、自発磁場を含む新しい基底状態が生まれることが理論的に示唆されている[1]。我々は Sr_2RuO_4 -Ru 共晶と Pb を用いることでそのような形状の接合を作成しその臨界電流の温度依存性を調べた。そして Sr_2RuO_4 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 Sr_2RuO_4 の超伝導トポロジーの変化に起因すると考えられる。

[1] H. Kaneyasu and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 053706.



P27 空間反転対称性の破れた5d電子系超伝導体 CaMSi₃ (M=Ir, Pt)の合成と超伝導特性

江口学^a, 前野悦輝^a, D. C. Peets^b, M. Kriener^c, 西堀英治^d, 熊澤雄介^d, 真木祥千子^d, 澤博^d
^a 京都大学大学院理学研究科 物理学第一教室固体量子物性研究室, ^bMax Planck Institute for Solid State Research, ^c大阪大学産業科学研究所 量子機能材料研究分野, ^d名古屋大学大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻応用物理分野
 E-mail: geguchi@scphys.kyoto-u.ac.jp



結晶構造の空間反転対称性の破れは、パリティ（偶奇性）の破れとして対象とする系に導入される。これらの結晶構造を持つ物質群は、トポロジカル量子現象と称される一連の新奇現象が起り得る有力候補として、活発に研究されている。

今回我々は、空間反転対称性の破れに伴って生じるスピン軌道相互作用の中でも特に、Rashba型と呼ばれる相互作用を持つ物質群に注目して物質開発を行い、超伝導体CaMSi₃ (M=Ir, Pt)の合成に成功した。図1に示す超伝導相の温度-磁場相図からわかるように、電気抵抗率、交流磁化率から得られた転移温度に大きな違いがあり、このことから擬二次元の超伝導状態が実現していることが示唆される[1]。詳細は当日報告する。

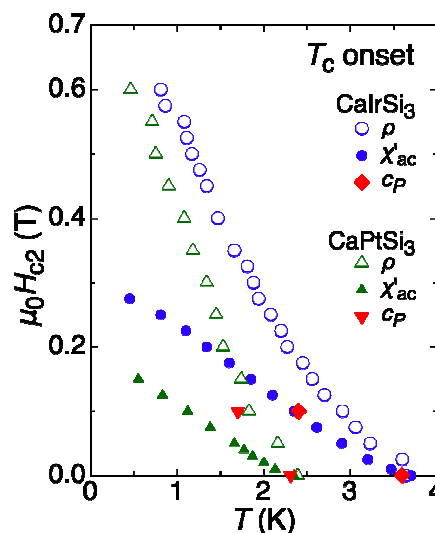


図1. CaMSi₃ (M=Ir, Pt)超伝導相の温度-磁場相図。

[1] G. Eguchi *et al*, Phys. Rev. B **83**, 024512 (2011).

P28 NMR/NQR でみる鉄系超伝導体 LaFeAsO_{0.85} における Zn 不純物効果

北川俊作^{a,b}, 中井祐介^{a,b}, 家哲也^{a,b}, 石田憲二^{a,b}, Y.F.Guo^{b,c}, Y.G.Shi^{b,c},
 山浦一成^{b,c}, 室町英治^{b,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 JST-TRIP, ^c NIMS

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



Fe を含む超伝導体は超伝導転移温度 T_c が最高で 55 K と高いことなどからその物性、特に超伝導発現機構に興味を持たれている。超伝導の発現機構を解明するためには超伝導対称性を明らかにすることが重要である。これまでの研究から超伝導対称性の最も有力な候補として Fermi 面間の nesting に由来するスピンゆらぎがクーパー対の引力となっている $\pm$ 波対称性が考えられている。一方、Fe 面に Co や Ru をドーピングすることによっても超伝導が発現することから不純物に強い s_{++} 波対称性も候補の一つとなっている。

これらの対称性を区別するための有効な実験として非磁性不純物効果があげられる。最近、Zn をわずか 3% ドーピングすることで超伝導が抑制されることが報告された。これは $\pm$ 波対称性の有力な証拠と考えられる。一方、Zn をドーピングしても T_c が変化しないとの報告もあり、磁気励起の変化も含めて Zn ドーピングの影響を詳細に研究する必要がある。

我々は NMR を用いて Zn ドーピングによる影響を微視的に調べている。NMR 測定ではナイトシフトや核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ 、スペクトルの共鳴線幅から電子状態や磁気励起の変化、不純物による局在モーメントの誘起の有無などを調べることが可能である。発表では実験結果をもとに Zn ドーピングが電子状態にもたらす影響について報告する予定である。

P29 強磁性超伝導体 UCoGe における新奇な強磁性及び超伝導状態の微視的研究

服部泰佐^a, 軽部皓介^a, 井原慶彦^a, 中井祐介^a, 石田憲二^a,
尾崎英祐^b, 田村暢之^b, 出口和彦^b, 佐藤憲昭^b, 佐藤伊佐務^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 名古屋大学 理学研究科 物質理学専攻(物理系),

^c 東北大学 金属材料研究所



E-mail : t.hattori@scphys.kyoto-u.ac.jp

強磁性と超伝導の共存問題が議論されるようになって既に半世紀ほど経つ。Meissner 効果により内部の磁化がゼロとなる超伝導と自発磁化が発生する強磁性は空間的に共存(微視的共存)しないと考えられる。もし共存する系があれば新奇な超伝導の研究対象として期待される。このような共存の実現が期待されているのが、2000 年に圧力下において強磁性状態で超伝導が観測された UGe₂をはじめとするウラン系強磁性超伝導体(UGe₂, UIr, URhGe, UCoGe)である。これらの物質では U-5*f* 電子が強磁性と超伝導の両方を担うと考えられ両者の微視的共存が期待されている。その中でもごく最近(2007 年)発見された UCoGe は、常圧かつ強磁性超伝導体として最も高い 0.8 K で超伝導転移するため、共存問題を検証する絶好の物質である。そこで我々は単結晶 UCoGe の物性について ⁵⁹Co NMR/NQR を用いた微視的研究を行っている。これまでに 1) 強磁性と超伝導が微視的に共存していること, 2) 強磁性転移が 1 次転移的であること, 3) 強いイジング的磁気異方性があることを明らかにした。結果について紹介し、三重項超伝導の可能性について議論する。

P30 鉄系超伝導体 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の磁性と超伝導

家 哲也^a, 中井 祐介^a, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a,
笠原 成^b, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^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 : tiye@scphys.kyoto-u.ac.jp

近年新しく発見された鉄系高温超伝導体の中でも、我々は特に良質な単結晶試料が得られる BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ に着目して研究を行っている。この物質では正方晶から斜方晶への構造相転移温度 *T*_S, 反強磁性秩序温度 *T*_N, 磁気秩序の特性温度 *θ* が As サイトを P で置換することで図 1 のように抑制され、*θ* ~ 0 K 付近において超伝導転移温度 *T*_{c,max} ~ 30 K を示す。As と P の価数は等しいためキャリアドープの効果を考える必要がなく、磁気状態から超伝導への変化、特に超伝導発現機構を考察する上でより適した系といえる。

我々は ³¹P 核の核磁気共鳴(NMR)を用いて、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の磁気秩序・超伝導状態、常伝導状態のスピンダイナミクスを広範囲の *x* について系統的に調べた。本講演会では、その実験結果の詳細を報告する。

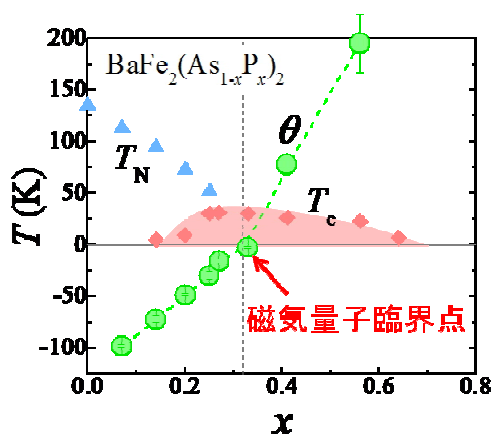


図 1. BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の相図。
θ は磁気秩序の特性温度。

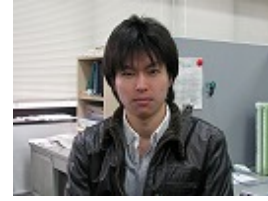
P31 ^{59}Co -NQR/NMR を用いた YCoGe, LaCoGe の研究

軽部 皓介^a, 服部 泰佑^a, 石田 憲二^a,
田村 暢之^b, 出口 和彦^b, 佐藤 憲昭^b, 佐藤 伊佐務^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 名古屋大学 理学研究科, ^c 東北大学 金属材料研究所

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



最近, UCoGe という物質が, 自発的に磁化を出す「強磁性」と外部磁場を排除する「超伝導」という一見相反する性質が共存する不思議な物質として注目されている. 我々は, UCoGe の強磁性と超伝導の起源を調べるために, YCoGe および LaCoGe に着目した. Y, La は f 電子を含まない非磁性元素であり, これらの化合物を調べることで, Co-3d 電子の磁性への寄与を知ることができると考えた.

我々は, この 2 つの物質について, Co 原子核 (^{59}Co) の核四重極共鳴 (NQR) および核磁気共鳴 (NMR) を行った. これらは原子核から周りの電子状態を反映した情報を引き出すことができ, 物質の磁性をミクロな立場から調べることができる有効な方法である. ポスター発表では, ^{59}Co -NQR/NMR スペクトル, 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の結果を示し, UCoGe との比較から Co-3d 電子, U-5f 電子の磁性への寄与を議論する.

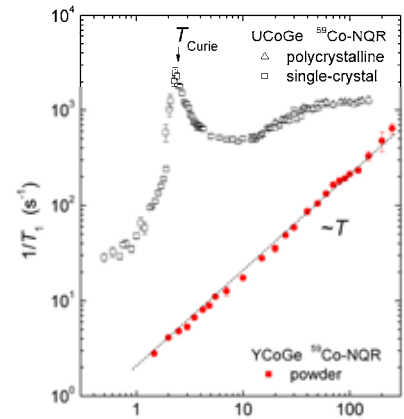


図 : UCoGe と YCoGe の $1/T_1$ の温度依存性の比較

P32 モット絶縁体 Ca_2RuO_4 の超伝導誘起に向けて

石川 諒^a, 谷口 晴香^a, S. K. Goh^b, 米澤 進吾^a, 中村 文彦^c, 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 Cavendish Lab., Univ. of Cambridge ^c 広島大学 先端物質科学研究科

E-mail : ishikawa125@scphys.kyoto-u.ac.jp



モット絶縁体 Ca_2RuO_4 に静水圧を印加すると, 強磁性金属相を経て超伝導相が誘起されることが知られている. Ca_2RuO_4 はスピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 とほぼ同じ結晶構造を持っており, このため Ca_2RuO_4 の高压超伝導相では Sr_2RuO_4 と同様にスピン三重項の超伝導状態が実現している可能性も非常に高い. スピン三重項超伝導が実現している超伝導体は数少なく, 研究対象として面白い. しかし静水圧下で超伝導を誘起するためにはかなり高い圧力が必要(9 GPa)で物性測定手段に制約が多い. そこで我々は Ca_2RuO_4 で超伝導が実現する圧力領域では結晶中の RuO_6 八面体の c 軸方向の収縮と傾斜が解消されていることに着目した. そしてこれらの構造変化をより直接的に引き起こす手段として ab 面内に一軸性の圧力を印加

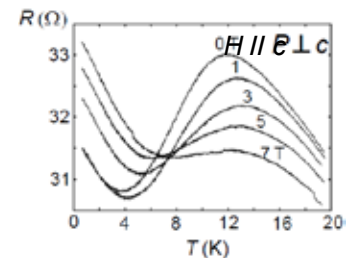


図 : R vs T at 0.6 GPa
12 K 付近での電気抵抗の顕著な抑制と負の磁気抵抗効果は 12 K 以下での強磁性秩序の存在を示している.

することを考えた. その効果を実際に調べたところ, 静水圧の場合 (0.5 GPa) よりも低い圧力 (0.2 GPa) で強磁性金属相が誘起されることを明らかにした(図). このことは一軸性圧力を用いれば, 超伝導も静水圧の場合より低い圧力で誘起出来る可能性を示唆しており, 我々はその可能性を引き続き探っている.

P33 サイクロトロン共鳴を用いた重い電子系超伝導体 URu₂Si₂における隠れた秩序相の Fermi 面の研究

利根川 翔^a, 橋本 顕一郎^a, 井加田 洸輔^a, 宍戸 寛明^b,
山下 穰^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 物理学第一分野 固体電子物性講座

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



重い電子系超伝導体URu₂Si₂ はその発見から四半世紀にわたる長い研究の歴史をもつにもかかわらず、 $T_h=17.5$ K で見られる大きな比熱の異常を伴う二次相転移に関して未だに秩序変数が明らかになっていない。この「隠れた秩序相」の秩序変数を解明するためにはまず何の対称性が破れているかを実験的に調べるのが重要である。

この点に関して最近トルクの磁場角度依存性の実験により、隠れた秩序相において結晶構造に保たれている4回対称性が破れていることが明らかにされた。しかし、トルク実験ではこのネマティック電子液体状態が実空間で生じているのか、波数空間で生じているのか区別することが出来ない。

そこで我々はサイクロトロン共鳴を用いてFermi面の構造の面内異方性を調べることでより波数空間における電子構造がネマティック状態になっているかを直接的に明らかにすることを試みた。その結果、 $H//[110]$ において軽いホールバンドのサイクロトロン有効質量が分裂していることが明らかとなった。これはサイクロトロン有効質量が波数空間で4回対称性を破るネマティック電子液体状態を実現していることを示唆している。

P34 CeCoIn₅の人工超格子薄膜の上部臨界磁場

水上 雄太^a, 安元 智司^a, 宍戸 寛明^b, 山下 穰^a, 千秋 義紀^a,
渡邊 大樹^a, 池田 浩章^a, 芝内 孝禎^a, 寺嶋 孝仁^b, 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 : mizukami@scphys.kyoto-u.ac.jp



CeCoIn₅は重い電子系の超伝導体であり、 $T_c = 2.3$ K で超伝導転移を起こす。その結晶構造は重い電子系の中で最も2次元性とされている。しかしその電子構造は3次元性を示し、上部臨界磁場の異方性も2程度であり、異方的3次元物質と考えられる。このように重い電子系の電子構造は3次元性である。超格子構造によりCe化合物と非磁性化合物を交互に積層し、Ce化合物の異なる層間の相互作用を無視できる程度に非磁性化合物層の膜厚を厚くし、なおかつCe化合物層の膜厚を薄くすることで2次元重い電子系という新しい強相関電子系を創出することができる。我々は分子線エピタキシー法を用いてCeCoIn₅を3層、非磁性化合物であるYbCoIn₅を5層交互に積層した人工超格子薄膜CeCoIn₅(3)/YbCoIn₅(5)の作製に成功した。そして磁場を $H//a$ から $H//c$ へ回転させて行った電気抵抗率測定より上部臨界磁場の角度依存性を決定した。図は $T=1.0$ Kにおける上部臨界磁場の角度依存性である。異方的3次元超伝導の上部臨界磁場を与える異方的GLモデルより膜厚がそのコヒーレンス長よりも短い2次元超伝導の上部臨界磁場を与えるティンカムモデルとよく一致することが分かる。

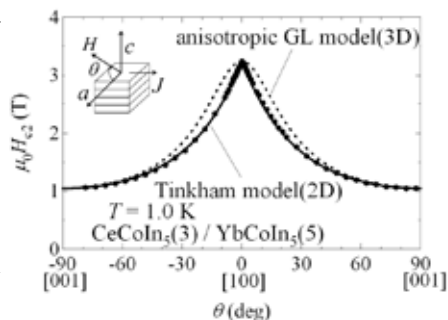


図 上部臨界磁場の角度依存性

P35 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $ACu_3V_4O_{12}$ の核磁気共鳴

谷澤 篤志^a, 吉村 一良^a, 齋藤 高志^b, 島川 祐一^b

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

^b 京都大学化学研究所

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

ペロブスカイト構造 ABO_3 の A サイトが 1 : 3 の比で秩序化した構造を有する A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $ACu_3V_4O_{12}$ ($A = Na^+$, Ca^{2+} , Y^{3+}) は、電気抵抗や帯磁率などの温度依存性がパウリ常磁性金属のような振舞いを示すことが報告されている[1].

我々は高压合成法により $CaCu_3V_4O_{12}$, $NaCu_3V_4O_{12}$ の多結晶試料を合成し、微視的測定である NMR 測定を行ったところ、Cu, V 核いずれのスペクトルにおいても磁気秩序に伴うようなスペクトルの広がりや確認されなかった。また核スピン格子緩和率 $^{65}(1/T_1)$ の温度依存性を測定したところ、 $CaCu_3V_4O_{12}$ においては温度に対しほぼ一定というコリンハ則に従う温度依存性が得られた。一方で $NaCu_3V_4O_{12}$ においては $CaCu_3V_4O_{12}$ よりも大きな値で低温に向かって増大する振舞いが得られ、磁気増強が大きくなっていると考えられる (図 1)。

[1] H. Shiraki, *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 064705.

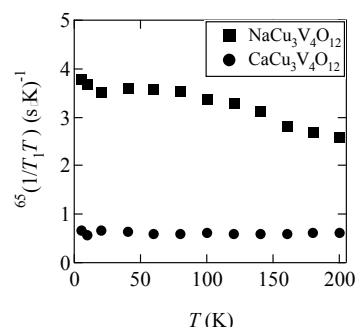


図 1 : $ACu_3V_4O_{12}$ ($A = Na^+$, Ca^{2+}) における $^{65}(1/T_1)$ の温度依存性.

P36 (Sr,Ca)-(Co,Mn,Ni)-Ge 3 元系化合物の合成と物性

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

$ThCr_2Si_2$ 型の結晶構造を有する化合物では $(K, Cs)_{1-x}Sr_xFe_2As_2$ における超伝導性 [1] や $Sr_{1-x}Ca_xCo_2P_2$ における組成に応じた基底状態の変化 [2] など興味深い物性が明らかにされ、結晶構造と電子状態との相関に注目が集まっている。一方、同じ結晶構造を有するアルカリ土類金属、遷移金属、ゲルマニウムの 3 元系化合物の物性はほとんど分かっていない。この 3 元系化合物の示す物性を明らかにするため、アーク熔融法による合成、及び磁化測定による磁性の研究を行った。

図に $SrCo_2Ge_2$, $SrNi_2Ge_2$ の磁化率の温度変化を示す。常磁性不純物による寄与を除くといずれの化合物も磁化の温度依存性の小さいパウリ常磁性的な振る舞いを示した。その他の化合物についても磁化測定から相転移を観測することはできなかったことから、これらの化合物はパウリ常磁性体や遍歴反強磁性体の可能性が高いと考えられる。

[1] K. Sasmal, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89** (2009) 107007

[2] S. Jia, *et al.*, Phys. Rev. B **80** (2009) 165107

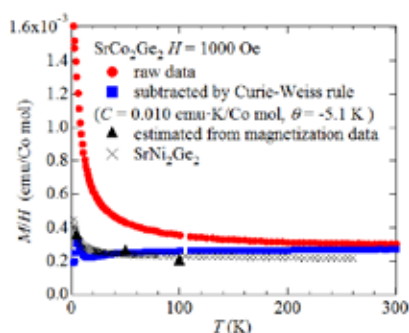


図 $SrCo_2Ge_2$, $SrNi_2Ge_2$ の磁化率

P37 ThCr₂Si₂ 型 RFe₂X₂ (R = Y, Lu, X = Ge, Si) の合成と物性測定

小林慎太郎, 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 : s.kobayashi@kuchem.kyoto-u.ac.jp



RFe₂X₂ (R = 希土類金属元素, X = Ge, Si) は ThCr₂Si₂ 型構造をもち, Fe が X 原子に 4 面体配位された FeX 面と R 原子からなる層が c 軸方向に交互に積層した構造をもつ. R 原子が非磁性元素の化合物の物性を調べることで, この系において FeX 面における鉄の遍歴磁性を議論できる.

RFe₂Ge₂ のうち, LuFe₂Ge₂ は 9 K において SDW もしくは CDW 不安定性によると考えられる磁気転移が起きる一方で, c 軸長の長い YFe₂Ge₂ は室温から 2 K まで相転移が現れない^[1]. また, LuFe₂Ge₂ に圧力を加えたところ, 相転移温度が上昇する^[2]. これらの物性は遍歴磁性体における圧力効果によるバンド幅の増減からは説明できない. FeGe 層間距離が縮まり, 3 次元的な相互作用が増加することで, 磁気秩序が現れ, 物性の違いを生み出している可能性がある.

YFe₂Ge₂ 及び LuFe₂Ge₂ の物性の違いの原因を調べるため, FeGe 層間距離が縮まった化合物, YFe₂(Ge_{1-x}Si_x)₂ をアルゴンアーク溶融法を用いて合成し, 磁化測定を行った. それらの結果から, RFe₂X₂ における FeX 面の鉄の遍歴磁性を議論する.

[1] M. A. Avila *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 270, 51(2004).

[2] T. Fujiwara *et al.*, JPSJ 76, 60(2007).

P38 ACo₂P₂ (A = Ca, Sr, Ba, La) の合成と物性

今井 正樹, 太田 寛人, 道岡 千城, 吉村 一良
京都大学 理学部 化学系 金相学研究室

E-mail : m.imai@kuchem.kyoto-u.ac.jp



ACo₂P₂ は 122 鉄砒素系超伝導体と同じ ThCr₂Si₂ (I4/mmm) 構造を有する層状化合物であり, 磁性サイトを鉄からコバルトに置き換えたものである. ACo₂P₂ は遍歴電子磁性体であり, LaCo₂P₂ は強磁性, CaCo₂P₂ は反強磁性, SrCo₂P₂ は磁化率にピークを持つ増強されたパウリ常磁性を示す. CoP 層の層間距離が与える磁性の変化を測定するため, A サイトの原子サイズを変えた単結晶を育成し, 物性測定を行った. 今回錫フラックス法により, これら ACo₂P₂ (A = Ca, Sr, Ba, La) やその固溶系を合成した¹. c 軸方向に垂直又は平行に磁場をかけて磁化測定を行った. SrCo₂P₂ の磁化率は図 1 のように 110 K 付近に幅の広いピークが見られ, c 軸方向に垂直な磁化の方が大きいが低温での落ち幅は小さくなるという結果となった.

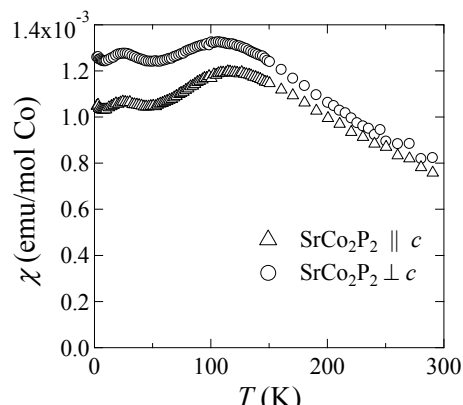


図 1 SrCo₂P₂ 単結晶の外部磁場 1 T における磁化率の温度変化

¹ M. Reehuis, W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids 51, 961 (1990).

P39 三元系 $\text{La}_{12}\text{Fe}_{57.5}\text{As}_{41}$ の遍歴電子強磁性

竹原 翔^a, 陳 斌^a, 楊 金虎^a, 太田 寛人^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

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



三元系 $\text{La}_{12}\text{Fe}_{57.5}\text{As}_{41}$ は擬二次元積層構造を有する斜方晶系化合物であり、空間群は $Pmmn$ に属する。この化合物の単位格子中には 24 個の Fe サイトが含まれており、それらのうち 13 個のサイトは図 1 に示す擬二次元層をなす。また、Fe 原子は As 原子が作る四面体・四角錐・三角両錐の中心に存在している。

この化合物は、約 125K において強磁性転移を起こすことが報告されているが[1], その他の物性の詳細な報告はない。本研究においては、この物質の遍歴電子磁性の詳細を明らかにするため、Sn フラックス法により純良な単結晶を合成し、物性測定を行った。磁化測定の結果、臨界領域においてアロットプロットの直線性が成立せず、 M^4 が H/M に対して直線的な振る舞いを示した。 M^4 - H/M プロットを図 2 に示す。これは Takahashi 等により議論されている遍歴電子強磁性のスピン揺らぎ理論が示す QCP 近傍での挙動[2,3]に一致する。従って本系は、スピン揺らぎの強い擬二次元遍歴電子強磁性体であると考えられる。

[1] S. S. Stokyo, *et al.*, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 2325.

[2] Y. Takahashi and T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 1592.

[3] Y. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 3553.

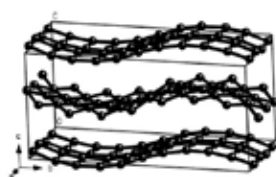


図 1 Fe 原子が
なす擬二次元層

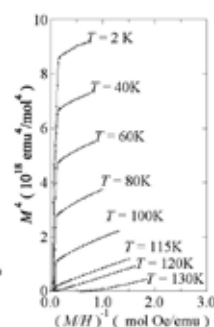


図 2 M^4 - H/M
プロット

P40 酸性分子を有するシュウ酸架橋配位高分子のプロトン伝導性

貞清 正彰^a, 山田 鉄兵^a, 大川 尚士^b, 北川 宏^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 有機物性化学研究室

^bJST-CREST

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



配位高分子は金属イオンと配位子が交互に連なった無限構造を有しており、高い設計性と多様性を持つ物質群である。また、特異なガス吸着挙動や磁性、触媒など様々な物性発現へのアプローチが可能であることから、近年大きな研究領域を形成している。我々は配位高分子の高い設計性を利用した新たな物性として、細孔中でのプロトンの伝導に着目し、新規プロトン伝導体の創製を目指している。本研究では、アニオン骨格 $[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ (ox: oxalate) を用いて、細孔内に酸性分子であるアジピン酸を導入したシュウ酸架橋二次元配位高分子 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (化合物 1) (adp: adipic acid) を新たに合成し、その構造と伝導特性の評価を行った。

合成は水熱合成法により行い、得られた結晶を用いて単結晶 X 線回折測定をおこなった。結果を図 1 に示す。酸性分子はハニカム細孔内に包摂され、層間部分には酸性基及び水分子からなる水素結合ネットワークが存在する構造をもっていた。プロトン伝導度は交流インピーダンス測定により評価した。測定の結果、化合物 1 は $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (25 °C, 98% RH) の高いプロトン伝導性を示すことが明らかとなった。

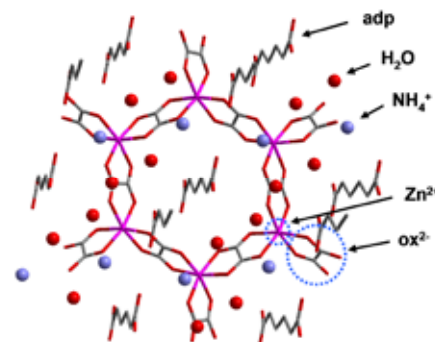


図 1 化合物 1 の結晶構造

P41 AgRh 固溶体型合金ナノ粒子の水素吸蔵特性

草田 康平^a, 小林 浩和^b, 北川 宏^a

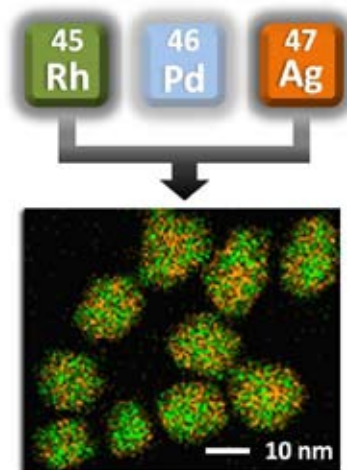
^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 京都大学 iCeMS

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



Pd は最も有能な材料であるレアメタルの一つであり、水素吸蔵材料、電子材料、歯科材料、触媒など幅広く利用されている。しかしながら、その希少性や価格の高騰などの問題から、新たな代替材料が必要とされている。そこで我々は原子レベルで混じり合った Ag と Rh の固溶体型合金に着目した。Rh, Pd, Ag は周期表において順に並んでいる為、Rh と Ag が 1:1 で固溶した場合、その電子状態は Pd に類似すると予想され、化学的、物理的性質も Pd に類似すると考えられる。例えば、水素吸蔵能は Pd の特異な性質の一つであり、Pd はその体積の約 1000 倍もの水素を吸蔵出来る。一方、Rh と Ag は水素を吸蔵することは出来ない。では、Pd に性質が類似すると予想される AgRh 固溶体型合金は水素を吸蔵することが出来るのだろうか？しかし、Rh と Ag は液相でさえ分離する水と油のような関係であり、これまで固溶体型合金は得られていない。我々は特異な相挙動をもたらすナノサイズ効果に着目することで、Ag と Rh を原子レベルで混合することに初めて成功し、その合金が水素を吸蔵することを示した。



P42 M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate)系 配位高分子のアンモニアを媒介としたプロトン伝導性

重松 明仁^{a,b}, 山田 鉄兵^a, 北川 宏^{a,b,c}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 九州大学 理学府 化学専攻

^c JST-CREST

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



【緒言】アンモニアを伝導媒体としたプロトン伝導体は、水分子とは異なった水素結合ネットワークを構築できるため興味が持たれる。M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate) 系配位高分子 (図 1) は、一般に MIL-53(M)-R と呼ばれ、様々な金属イオンと置換基 R を有するテレフタル酸誘導体で同形構造をとる。今回、置換基 R によるアンモニアの吸着挙動の違いとアンモニア雰囲気下でのプロトン伝導特性について評価した。

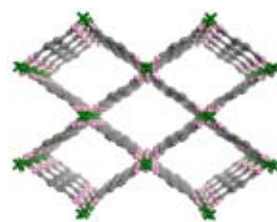


図 1 MIL-53(Al)の構造

【実験】MIL-53 及びその誘導体 (R = NH₂, OH, (COOH)₂) を文献に従い合成した。さらに、NH₃ 吸着組成等温線及び、アンモニア雰囲気下でのプロトン伝導度の測定を行った。

【結果と考察】吸着測定より、これらの配位高分子はアンモニアを可逆的かつ安定に吸脱着し、その吸着量は置換基 R に依存して 1~3 分子変化することがわかった。また伝導度測定の結果、すべての MIL-53 において、298 K とアンモニアガス圧 100 kPa で 10⁻⁶~10⁻¹⁰ S cm⁻¹ のプロトン伝導性を示した。さらに、0~100 kPa の範囲においてアンモニアガス圧力を制御した際の伝導度の変化を測定すると緩やかな伝導度の上昇が観測された。

P43 水素結合ネットワークを有する 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の構造相転移

森川 翔太^a・山田 鉄兵^a・池田 龍一^a・北川 宏^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

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



プロトンドナーであるクロラニル酸は水素結合によりプロトンアクセプターと多様な結晶を形成し、強誘電性やプロトン移動など興味深い物性を発現することで知られている。今回我々は 2-ピロリドンをプロトンアクセプターとしてクロラニル酸との結晶を合成し、単結晶 X 線構造解析、DSC, ^{35}Cl NQR(核四極子共鳴)および ^1H NMR(核磁気共鳴)測定により新たに見出した構造相転移の解明を試みた。

図は ^{35}Cl NQR の測定結果である。この結果から合成した錯体は室温からの降温過程において 2 回の相転移が起きていることが明らかとなった。また、降温時にも 200K で転移が起きており、計四つの異なる相が存在することが明らかとなった。また、単結晶 X 線より、それぞれの相の構造を明らかとした。

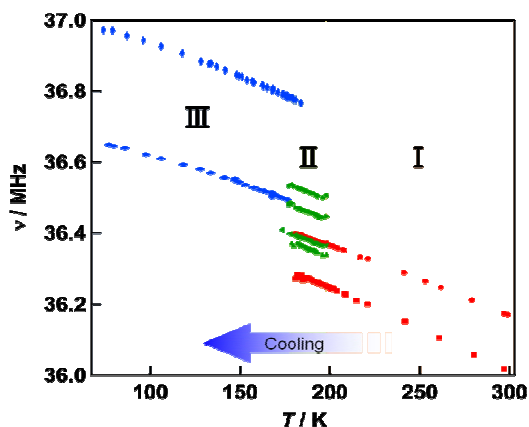


図. ^{35}Cl NQR 共鳴線の温度依存性 (降温)

P44 軸配位子を持たない結晶配向性層状配位高分子ナノ薄膜の構築

本山 宗一郎^a, 牧浦 理恵^{b,c}, 坂田 修身^{b,d}, 北川 宏^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^bJST-CREST,

^c大阪府立大学ナノ科学・材料研究センター, ^dJSASRI/SPRING-8



E-mail: motoyama.so@kuchem.kyoto-u.ac.jp

[緒言] 多孔性配位高分子は金属イオンと架橋配位子が配位結合により集積し、無限構造を持ったナノ細孔を有する物質群である。この物質群はナノ細孔に起因して分子ふるい効果やガス吸蔵能、更には触媒作用も示す。このような特性を持つために多孔性配位高分子を薄膜化研究は盛んに行われてきたが、その多くは結晶性や配向性に問題を抱えていた。その中で、当研究グループでは Langmuir-Blodgett (LB) 法と Layer-by-layer (LbL) 法を組み合わせることでシート積層型の結晶配向性配位高分子ナノ薄膜を構築することに成功した。しかし、本手法ではシート積層型の配位高分子薄膜しか構築できず、更にこれまでに報告した系では既に積層方向の配位サイトに強い配位子が結合していることから配位子交換等による系の拡張が困難であった。そこで、本研究ではこの拡張性を持たせるために、軸配位子を持たないシート積層型の結晶配向性配位高分子ナノ薄膜の構築を目指した。

[実験] tetrakis(*p*-carboxyphenyl)porphyrine (TCPP, 図 1) と $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) を用いて LB 法によりシートを構築、LbL 法により積層を行った。

[結果] 紫外可視吸収スペクトル測定により $\lambda = 420$ nm での積層回数に対する吸光度変化を調査した (図 2)。直線的な吸光度増加と、積層一回目の吸光度と理想的一層の吸光度が良く一致することから毎サイクルで単層膜を積層出来ていることが確認できた。その他の結果に関しては当日報告を行う。

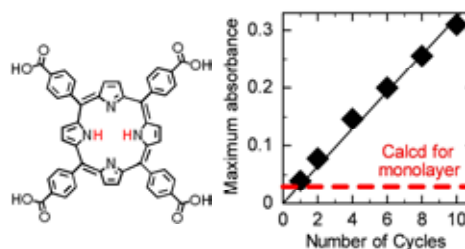


図 1 TCPP 図 2. 積層状態の評価

P45 hcp-Ni ナノ粒子の水素吸蔵による構造転移と磁気転移

細井浩平^{a) b)}, 北川宏^{b) c) d)}, 稲垣祐次^{e)}, 久保田佳基^{f)}, 吉田誠^{g)}, 瀧川仁^{g)}

九大院理^{a)}, 京大院理^{b)}, 九大稲盛フロンティア^{c)}, JST-CREST^{d)}, 九大院工^{e)}, 阪府大理^{f)}, 東大物性研^{g)}



Ni は高压・高温下では水素吸蔵能を有するが、温和な条件下では水素を吸蔵しない金属である。また、バルクのNi はfcc 構造をとるが、ナノサイズ化することにより、fcc 構造だけではなく、hcp 構造として稀に存在し、室温においてhcp-Ni は常磁性であることが知られている。我々はこのhcp-Ni ナノ粒子に着目し、比較的温和な条件下でも水素吸蔵し構造がhcp 構造からfcc 構造へ相転移することを見出した。【実験と結果】化学的還元法を用いて、純粋なhcp-Ni ナノ粒子（粒径約40 nm）を作製した。この試料をSPRING-8（BL02B2 $\lambda = 0.55312 \text{ \AA}$ ）においてin-situ XRD 測定を行なった。250℃に加熱した試料に水素を導入していくと、水素圧が20kPa 付近からfcc のピークが出現し、101.3 kPa において構造が完全にhcp 構造からfcc 構造へと相転移することが明らかとなった。図1 は水素吸蔵前後のM-H 曲線である。水素吸蔵前(a)は、常磁性的挙動を示し、磁化の大きさも非常に小さいが、水素導入後(b)は非常に大きな磁化を有し、強磁性を示すことがわかった。当日はH-NMR 測定の結果についても報告する。

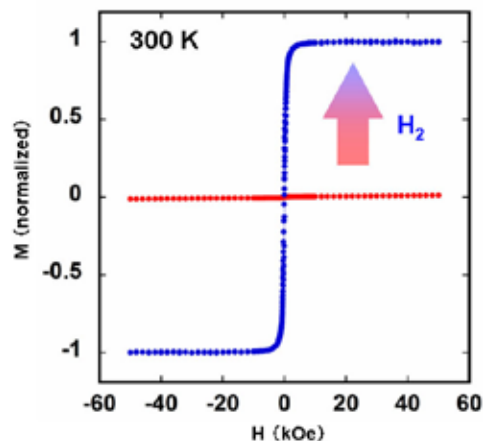


図1. 水素吸蔵前後のM-H 曲線 (300 K)

P46 10 nm 以下の粒径を持つAgI ナノ粒子の合成と相挙動評価

山崎 周平^{a)}, 北川 宏^{b)}

^{a)}九州大学 理学府 化学専攻

^{b)}京都大学 理学研究科 化学専攻



E-mail : s-yamasaki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

ヨウ化銀は150℃以上の高温下(相)で極めて高いイオン伝導性を示すため、超イオン伝導体と呼ばれており、全固体電池の電解質材料としての実用化が期待されている。バルクの物質はナノサイズ化することで異なる物性を示すことが知られている点に着目し、本研究では室温以下でのヨウ化銀の超イオン伝導相の安定化のため、粒径が10 nm以下のヨウ化銀ナノ粒子合成を種々の条件で行い、得られたナノ粒子の相転移挙動を評価した。

平均粒径6.6 nm ヨウ化銀ナノ粒子の超イオン伝導相由来の(002)面のピーク強度とDSCの温度依存性を調べると、図1のようになり、冷却過程において超イオン伝導相は37℃まで安定であることが分かった。

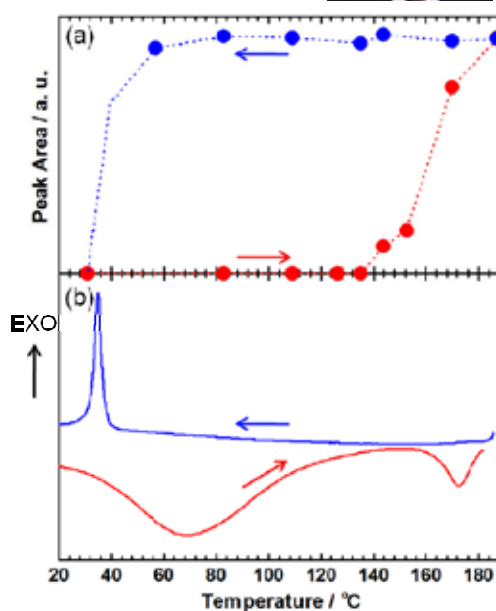


図1 ヨウ化銀ナノ粒子の超イオン伝導相由来(002)面ピーク強度(a)とDSC(b)の温度依存性

P47 Cryocoil MAS プロープによるリチウム二次電池正極材料の局所構造解析

野田 泰斗^a, 水野 敬^b, 竹腰 清乃理^a

^a 京都大学大学院理学研究科化学専攻

^b 日本電子株式会社

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



リチウムイオン電池の特性向上には構成材料である正極材の静的・動的な構造の微視的な理解が重要である。固体 NMR 法は原子レベルの局所構造とダイナミクスに関する情報を得る有用な手段であるが検出感度が低いという問題があった。そこで、近年開発された検出系の冷却により高感度化した Cryocoil MAS プロープ^[1]を用いて、分解能はよいが感度が低いために測定が困難であった ⁶Li の NMR 測定を行った。図 1 は Cryocoil MAS プロープにより測定したコバルト酸リチウムの一次元 ⁶Li MAS NMR スペクトルである。従来のプロープだと 2 時間かかるところ 15 分で欠陥周囲の Li サイトからの信号 A, B, C が分離観測された。従来では困難であった ⁶Li-⁶Li の二次元 NMR が現実的になり、Li サイト間の相対距離を二次元 NMR を用いて求めることで局所構造を研究した。本研究は JST-CREST の支援を受けて行われた。

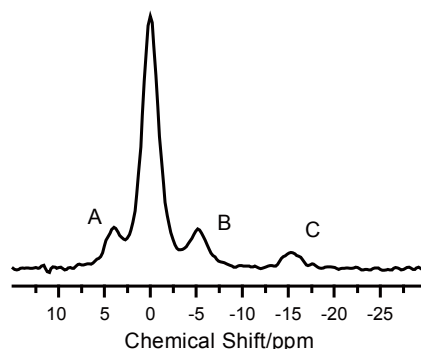


図 1 一次元 ⁶Li MAS NMR スペクトル。測定時間は 8 分（従来プロープは 2 時間）。

[1] T. Mizuno, K. Hioka, K. Fujioka, K. Takegoshi, Rev.

Sci. Instrum. **79**, 044706 (2008).

P48 ²H MAS NMR を用いた電気伝導性錯体(EDO-TTF)₂PF₆の研究

松永 達弥^a, 水野 敬^{b, c, d}, 中野 義明^e, 矢持 秀起^e, 今城 文雄^a, 竹腰 清乃理^{a, c, d}

^a 京都大学大学院理学研究科化学専攻, ^b 日本電子株式会社,

^c JST, ^d CREST, ^e 京都大学 LTM センター

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



(EDO-TTF)₂PF₆ は電気伝導性有機錯体の 1 つで約 280 K において分子変形を伴って金属絶縁体転移を示すことが知られている。EDO-TTF は ethylenedioxy-tetrathiafulvalene の略称である。本研究ではその分子変形と伝導性の関係を調べるため、ビニル水素を重水素置換した(EDO-TTF-d₂)₂PF₆ についていくつかの温度でマジック角回転法(MAS)を用いた ²H NMR 測定を行った。得られた ²H NMR スペクトルは 2 つのピークから成り(図 1), それぞれ異なる温度依存性を示した。温度依存性から 2 つのピークは金属相と絶縁体相それぞれにおけるビニル重水素と帰属でき、ピーク強度の変化から温度変化に伴う 2 相の割合の変化が分かった。パーコレーション理論を用いることで本研究の結果から(EDO-TTF)₂PF₆ の電気伝導性を定性的に説明することができる。

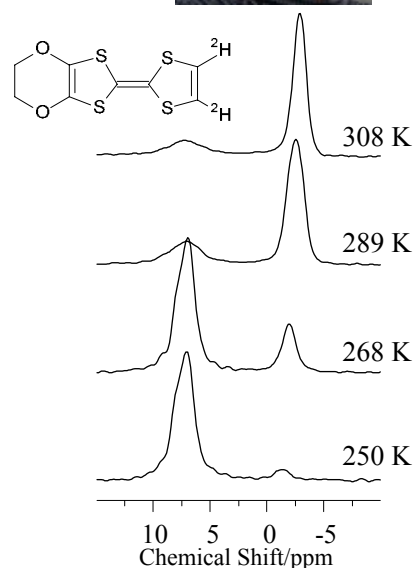


図 1 ²H MAS NMR スペクトルの 0 ppm 付近での温度依存性。左上は(EDO-TTF-d₂)₂PF₆ の分子式。

P49 Cryocoil MAS (検出系冷却型-固体高分解能 NMR プローブ) の開発

水野 敬^{a,c,d}, 野田 泰斗^{b,c}, 竹腰 清乃理^{b,c,d}

^a 日本電子株式会社, ^b 京都大学大学院理学研究科化学専攻,

^cCREST/JST, ^dSENTAN/JST

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

固体高分解能 NMR は非晶質の系でも局所構造を決定できる機器分析法として様々な分野で活躍しているが、NMR の弱点である低感度のために、測定に制約が加えられている。NMR の感度はこれまで高磁場化により改善されてきたが、現在の最高磁場 (21.8 Tesla) より高い 1 GHz 磁場を開発しても S/N は 1~2 割向上されるに過ぎない。そこで我々は、NMR 装置の感度改善のために、その検出系 (送受信コイル、プリアンプ) のみを冷却し、試料温度を室温付近に設定することのできる “Cryocoil MAS (検出系冷却型-固体高分解能 NMR プローブ)” の開発を行った。開発要素技術のひとつ、低温利用可能な送受信切替装置は、高出力 (0.1-1 kW) RF 磁場の照射時にプリアンプへのリーク電力を 1 mW 以下に低減するもので、GaAs HEMT 素子を設置温度 50 K 以下で安定的に利用できる [1]。作成した 2 台のプロトタイプ機により、市販機との S/N 比較で 4.0 倍以上を実現できることを確かめた (図 1)。この感度向上は、わかりやすく言うと信号の積算に 1 週間を要する測定が半日以内で終わるということである。今後、本機をより使いやすい形で実用化し、多くの研究者の役に立ちたい。

[1] T. Mizuno, K. Takegoshi, Rev. Sci. Instrum. **80**, 124702 (2009).

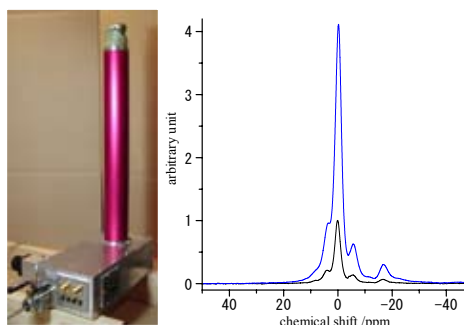


図 1. (左)写真: Cryocoil MAS 試作機. (右) LiCoO₂ の ⁶Li NMR スペクトルによる同一測定時間での感度比較. 黒線:市販機. 青線:Cryocoil MAS 試作機. 外部磁場:7.05 Tesla,搬送周波数:44 MHz, 試料回転速度 10 kHz.

P50 Cu(110)表面におけるメタノールと脱水素化物の STM 観測

北口 雄也^a, 塩足 亮隼, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

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

メタノールはさまざまな産業分野で利用され、メタノールの酸化反応の機構を分子レベルで明らかにすることは重要である。この反応において銅は高い触媒活性を示す。本研究では Cu(110)表面に吸着したメタノールとその解離生成物を、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて 6 K において測定を行った。

メタノールの多くはクラスターを形成しており、その間に孤立分子が動いている様子が観察された。次に STM 探針からのトンネル電子注入によってメタノールの脱水素反応を誘起した。その結果メトキシ (CH₃O)、ホルムアルデヒド (CH₂O)、一酸化炭素 (CO) の順に生成物を同定し、単分子レベルで吸着構造を明らかにすることに成功した (図 1)。

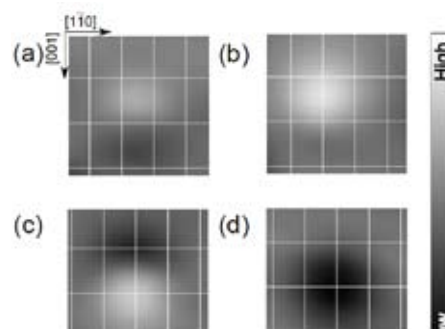


図 1 メタノールの解離生成物の STM 像 (1.1 × 1.1 nm²). (a) メトキシ (CH₃O)、(b, c) 2 種類のホルムアルデヒド (CH₂O)、(d) 一酸化炭素 (CO)。白線は Cu(110) 表面第一層の格子を表す。



P51 f 電子系化合物における部分無秩序状態

小山田 明^a, 海淵 朋未^a, 西山 昌秀^a, 伊藤 哲明^a, 前川 寛^a,
北澤 英明^b, Andreas Dönni^b, 芳賀 芳範^c

^a京都大学 人間・環境学研究科、^b物質・材料研究機構、

^c原子力研究開発機構

E-mail : oyamada.akira.2s@kyoto-u.ac.jp



f 電子系化合物では、近藤効果とフラストレーションの共存によって新しい量子状態が実現することが期待されている。この典型例は、磁気モーメントが部分的に近藤効果によって消失している部分無秩序状態であり、これまでに CePdAl と UNi₄B でこのような部分無秩序状態が見つかった。このような系のスピンドYNAMIXがどのように振る舞うかは不明な点が多く、興味を持たれている。我々はこのスピンドYNAMIXを調べるために NMR と比熱測定を中心に実験を行っている。CePdAl は、Ising 型の強い異方性を持ち、2.7 K で部分無秩序相に転移する [1]。一方、UNi₄B は XY 型の強い異方性を持ち、20K で部分無秩序相に転移する [2]。比熱測定や、すでに報告されている中性子回折の結果から、これらの転移は既存のユニバーサリティクラスに属さないことが示され、新奇な秩序パラメータの存在が示唆されている。その原因としては部分無秩序構造に起因する自由度や、電荷自由度の関与が可能性として考えられる[3]。

[1] A. Oyamada et al.: Phys. Rev. B77 (2008) 064432.

[2] A. Oyamada et al.: J. Phys.: Conf. Series 145 (2009) 012044.

[3] Y. Motome et al.: Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 036403.

P52 かごめ格子反強磁性体 Cr-Jarosite の NMR

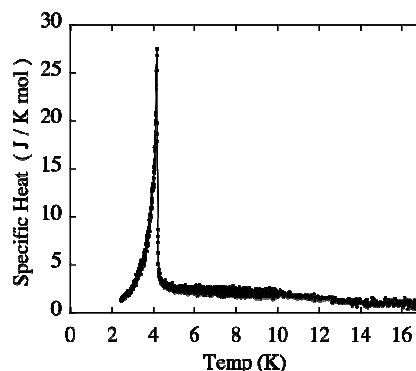
西山 昌秀^a, 小山田 明^a, 伊藤 哲明^a, 前川 寛^a, 奥田 浩司^b, 佐藤 博彦^b

^a京都大学大学院人間・環境学研究科、^b中央大学理工学部

E-mail : nishiyama.masahide.2r@kyoto-u.ac.jp



ジャロサイト化合物は歪みのないかごめ格子を組む数少ない物質であり、中でも $s=3/2$ の Cr^{3+} が互いに反強磁性結合をした Cr ジャロサイトはフラストレート磁性体として興味もたれる。これまでに、粉末試料での実験により $T_N \sim 4\text{ K}$ で反強磁性相転移をし、スピン構造は $q=0$ 型 120 度構造であり、かごめ面内からのスピンの立ち上がりによる弱強磁性成分を持つことを明らかにした。最近、単結晶試料が合成され、微少結晶を用いて NMR 実験及び比熱測定を行った。図に示すように、比熱測定において $T_N=4.18\text{ K}$ で明確な転移が観測され、比熱の増大は 13K 付近まで裾を引いている。この原因を調べるために、かごめ面に垂直方向と平行方向に磁場をかけた NMR 実験を行った。かごめ面に平行に磁場をかけた NMR ではスピン-格子緩和率は高温から徐々に増大し、 T_N において臨界発散が見られるが、垂直にかけた場合には発散が抑制され、13K 付近から緩和率が一定となる。NMR スペクトルからは T_N 以下で内部磁場の増大が見られるが、4~13K 付近でスペクトルは構造を持つ。この結果は、常磁性相でありながら異方的である特異なスピン状態が存在していることを示している。



図; Cr-ジャロサイトの比熱

P53 $S=1/2$ XY 型三角格子反強磁性体 CeZn_3P_3 の ^{31}P -NMR

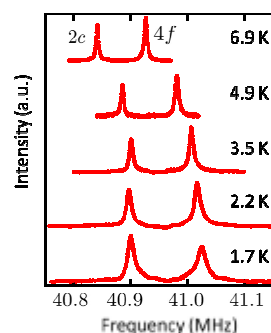
大前陽一^a, 小山田明^a, 西山昌秀^a, 伊藤哲明^a, 前川覚^a, 松田沙織^b, 原克哉^b, 落合明^b

^a京都大学人間・環境学研究科, ^b東北大学 理学研究科

E-mail: y.omaе@ax8.ecs.kyoto-u.ac.jp



古典的な積層 XY 型三角格子反強磁性体においてはフラストレート性を反映した新しいユニバーサリティクラスが理論的・実験的に示されている. 量子スピン XY 型三角格子反強磁性体ではこのようなフラストレート性に加え, 古典的な場合とは異なる量子性の反映が期待される. CeZn_3P_3 は Ce 原子が正三角格子を組むフラストレート反強磁性体である. 磁化率に強い異方性を持ち, XY 型の相互作用を持つ. 比熱は $T_N=0.8\text{K}$ で強い発散を示し, その高温側に広い裾を持ち, 高温域からスピン相関が発達していると考えられる. 我々はこの系の磁気的な詳細を明らかにするために, 単結晶試料を用いて, 三角格子面(容易面)内及び垂直(困難軸)方向に磁場を印加した ^{31}P -NMR 実験を行った. 図に NMR スペクトル($H//c$ 軸)の温度変化を示す. P 原子は結晶学的に 2 サイトあり, それに対応した二つのピークが観測された. 低温まで構造相転移や磁気相転移が起こっていないことが分かる. また, 低温になるにつれて共鳴ピークがシフトする. このシフトは磁化率に比例している. 超微細相互作用は双極子相互作用によるものであると考えられる.



P54 有機三角格子 Mott 絶縁体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の量子スピン液体状態の今

久保田 健朗^a, 伊藤 哲明^a, 小山田 明^a, 西山 昌秀^a, 前川 覚^a, 久保 和也^b, 加藤礼三^c

^a京大人間・環境学研究科, ^b北大電子科学研究所, ^c理化学研究所

E-mail: k.tatsuro@kt5.ecs.kyoto-u.ac.jp



量子スピン液体状態は, 量子揺らぎにより古典的磁気秩序を持たない新奇な状態である. これは金属中の電子の超伝導やヘリウムにおける超流動といったような, 不確定性によって古典的秩序が起こらない量子液体状態の一種である. 我々は, スピン $1/2$ 三角格子 Mott 絶縁体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ において ^{13}C -NMR 実験を行い, スピン-格子緩和率 T_1^{-1} および共鳴スペクトルの測定を行った. この物質は磁化測定から交換相互作用 J は $220\text{K}\sim 250\text{K}$ と見積もられているにも関わらず, 19mK に至っても磁気秩序に特有の急激なスペクトル線幅の増大は観測されないことから, 古典的秩序が起こっておらず量子揺らぎが顕著に現れている量子スピン液体状態が実現していると言える. 緩和率 T_1^{-1} の温度変化には磁場 7.6T で 1.0K , また 1.8T では 0.6K に折れ曲がりが存在することを発見した. この折れ曲がりとは二次相転移であると考えられ, 対称性の破れが示唆されるが, 古典的な磁気秩序化の振る舞いは見られない. これらの結果から, この物質のスピン液体状態が新奇な対称性の破れを伴った新たな量子状態を実現しているのではないかと考えられる. 当日では現在測定中の単結晶データも含めて ^{13}C -NMR 実験からの見解を報告する.

P55 パイロクロア格子フラストレート反強磁性体の新奇な中間相

佐藤衆一^a, 小山田明^a, 西山昌秀^a, 伊藤哲明^a, 前川寛^a, 萩原雅人^b, 鄭旭光^b

^a京都大学人間・環境学研究科 ^b佐賀大学理工学部

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



Ni^{2+} イオンが正四面体の頂点に位置するパイロクロア格子反強磁性体 $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は、3d 電子系で構成される 3 次元フラストレート物質の数少ない例である。磁化率や比熱, NMR の結果からこの物質は 4 K において反強磁性秩序相に転移することが知られている。一方, 比熱は 20 K 付近にも小さなピークを示し, 4 K と 20 K の間で何らかの中間相が存在することを示しているが, 磁化率には何の異常も見られず, 常磁性的であるように見える。この比熱のピークは磁場とともに増大し, 通常の磁気転移とは異なる。

我々はこの逐次相転移と中間相のスピンの状態を明らかにするために ^1H -NMR による実験を行った。磁場 0.7 T での測定ではスペクトル, 緩和率ともに 20 K 付近に異常は見られなかった。比熱の異常が顕著になる高磁場 4.3 T でも, 20 K 付近で磁気秩序に伴うスペクトルの形の顕著な変化は見られないが, 右図のようにスペクトル幅が 20 K 付近から降温とともに磁化に比例しくなくなり, スピンの磁場誘起磁化に異方性が生じてきたためと考えられる。高温相で等方的であったスピン揺らぎが異方的なものへ変化するスピンネマティック秩序が起こっている可能性が考えられる。

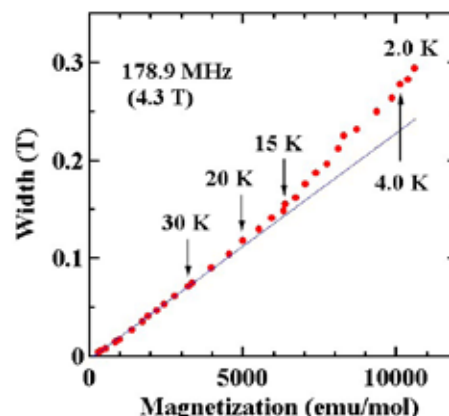


図 4.3T でのスペクトル幅 vs 磁化

P56 4f 電子系パイロクロア格子磁性体におけるイジング系とハイゼンベルク系のスピンダイナミクスの相違

海瀧朋未^a, 田代大志^a, 伊藤哲明^a, 西山昌秀^a, 小山田明^a

前川寛^a, 松平和之^b

^a京都大学人間・環境学研究科 ^b九州工業大学工学研究科

E-mail: tomomi.k@aw2.ecs.kyoto-u.ac.jp



4f 電子系パイロクロア格子磁性体である $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ は, 磁性イオン Dy^{3+} , Gd^{3+} が四面体の頂点を共有した構造をもつ。イジングスピン系 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ などのスピンアイス物質においては, 交換相互作用のエネルギースケールより遅いスピン揺動が観測されており, その要因としてフラストレーション効果とイジング性が議論されている。本研究はフラストレーション効果を無視できる温度域で, イジング系 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ とハイゼンベルク系 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ について ^{119}Sn -NMR を行い, スピン-格子緩和率 $1/T_1$, スピン-スピン緩和率 $1/T_2$ を測定した。その結果, イジング系では $1/T_1 \approx 1/T_2$, ハイゼンベルク系では $1/T_2 \approx 6(1/T_1)$ であることがわかった。これはイジング系では四面体重心方向[111]の異方的なスピン揺らぎ, ハイゼンベルク系では, 本来等方的なスピン揺らぎが, 磁場印加により垂直揺らぎが NMR 周波数に比べ無視できるほど速いため, NMR においては平行方向に強い異方的な揺らぎとして観測される事を示している。

図は $1/T_1$ から求めた電子スピンの自己相関時間である。その温度依存性から, ハイゼンベルク系では交換相互作用による直接的スピン反転, 一方イジング系ではそのような反転が抑制されるため, 励起準位を介した熱励起型の間接的スピン反転が起こっているという相違を明らかにした。

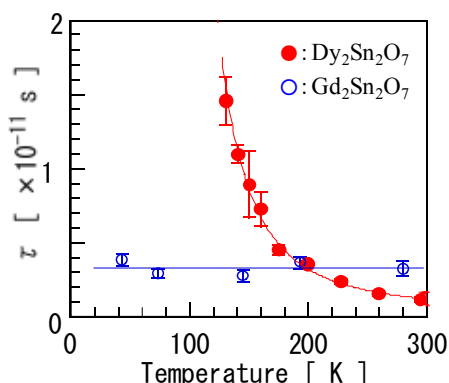


図 自己相関時間の温度依存性

P57 スピングャップ系三角格子反強磁性体 YbAl_3C_3 のスピン状態

田代 大志^a, 西山 昌秀^a, 小山田 明^a, 伊藤 哲明^a, 前川 寛^a, 松田 沙織^b,
落合 明^b

^a京都大学人間・環境学研究科, ^b東北大学理学研究科

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



YbAl_3C_3 は三角格子上的磁性イオン Yb^{3+} が隣接スピンと反強磁性的に結合した三角格子反強磁性体である。 Yb^{3+} の結晶場基底状態はクラマース 2 重項であり, 低温で有効スピン $S = 1/2$ のハイゼンベルグスピン系として振る舞うことが期待される。 80 K で六方晶から斜方晶に構造相転移し[1], 系の基底状態が 15 K のスピングャップを持ったシングレットであることが明らかになっている[2]。 我々は単結晶試料を用いて ^{27}Al -NMR(スピン $I = 5/2$)を行い, シングレット形成やスピングャップ系の磁性についての知見を得ることを試みている。 常温で ^{27}Al サイトには核四重極相互作用 eqQ の大きい 2d サイトと小さい 4f サイトが存在する。 スペクトルのサテライトの角度依存性から, 構造相転移温度以下でも常温と同様に 2d サイトの eqQ の主軸は c 軸と一致していることがわかった。 また, 2d サイトのセンターピークのシフトからスピン磁化を微視的に求めた。 スピン磁化の温度依存性は 15 K のスピングャップを持った 2 スピンのダイマーモデルで説明できる。 このことは, 80 K の構造相転移により正三角形が歪むことで複数の交換相互作用 J が生じ, 基底状態では一番強い J でシングレットを形成すると理解されるが, X 線回折実験から歪みは非常に小さいことがわかっており, シングレット形成の原因についてはさらに詳細な研究が必要である。

[1] T. Matsumura et al.: JPSJ, **77**, 103601(2008)

[2] A. Ochiai et al.: JPSJ, **76**, 123703(2009)

P58 手の鏡像観察による両側一次運動野の興奮性変化 -脳磁場計測による検討-

冨永 渉^a, 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 脳機能総合研究センター

E-mail: tominaga@m06.mbox.media.kyoto-u.ac.jp



自身の手の鏡像を観察する鏡治療は, 痛みの軽減や運動機能改善に用いられている。 本研究では, 左右の一次運動野 (M1) の興奮性が手の鏡像観察によって変化するかを明らかにすることを目的とした。 右利きの健常成人 22 名が, 以下の 4 条件 a) 右手に鉛筆を持ちその手を直接見る b) 右手に鉛筆を持って鏡に映して見る c) 左手に鉛筆を持ち直接見る d) 左手に鉛筆を持って鏡に映して見る, で自身の手を観察し, その間の脳磁場を 306 チャンネル全頭型脳磁計を用いて計測した。 M1 の興奮性を定量化するため, 正中神経を両手首で電気刺激し, M1 近傍に発生する 20Hz 律動波を Temporal spectral evolution (TSE) method を用いて処理し, その信号の大きさを条件間で比較した。 その結果, 左半球 M1 の興奮性は, 鉛筆をどちらの手に持っているかに関わらず, 右手のように見える手を観察する時に高まった。 一方, 右半球 M1 の興奮性は, 右手に鉛筆を持って鏡に映して見る条件で高まった。 鏡像の観察による M1 興奮性の変化は, 左右半球で異なることが示された。

P59 High resolution 3D images and NMR spectra of chick embryo and medaka by 14.1 T MR microscopy

Tomohiro Ueno^a, Wataru Kuwabara^a, Mai Murashima^b, Masahiro Hiraishi^b, Yoshimi Yamaguchi^a, Takashi Miura^a, Yoshihito Taniguchi^c, Naoya Hatano^d, Shin-ichi Urayama^a, Hidenao Fukuyama^a, Koji Sakai^a, Naozo Sugimoto^a

^a Graduate School of Medicine, Kyoto University, ^b Faculty of Medicine, Kyoto University,

^c School of Medicine, Keio University, ^d Graduate School of Engineering, Kyoto University

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

We have been developing 14.1 T MR microscope to obtain cellular level spatial resolution. With the chemical fixation, the very high resolution MR images can be obtained in various contrasts. In human autopsy, such MR images would be useful. We applied chemical fixation to medaka and chick embryo and visualized both (voxel: $(20 \mu\text{m})^3$, FOV: $6 \text{ mm} \times 4.2 \text{ mm} \times 4.2 \text{ mm}$). NMR spectroscopy was also applied. 6 kinds of fixatives (10% formalin, 4% PFA, Dent's solution, 70% ethanol, Bouin's fluid, Davidson's fluid) were employed. The water content in NMR spectra of chick embryos increases with the physical size, which is measured after fixation, and its size dependence is strongest in those of the one fixed with 4% PFA and weakest in the case of 70% ethanol. The corresponding differences in the MR images are found in the micro-structures of the chick embryo. Slower fixation process such as in 4% PFA caused dark hollow in the intestine of the MR image of the medaka. The faster process such as in Davidson's solution preserved internal conditions more and produced larger contrasts in the images. In conclusion, the fixative changes contrasts in the MR images and the size dependence of the NMR spectra and therefore the proper choice of the fixative is important.

P60 Tsallis 統計を用いたスピングラス緩和過程の解析

岩崎 寛之, 田畑 吉計, 金田 理史, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻

E-mail : iws@ep06.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

特徴的長さを持たないフラクタル構造を持つ系や、長距離相関、超時間記憶を持つ系では、様々な物理量の時間発展の分布が冪乗に従うことはよく知られている。この様な系を記述するために、Tsallis は非加法的エントロピーを導入し、そのエントロピーを最大化することで、冪分布を自然に導出することに成功した。この試みには多くの批判はあるものの、様々な系に対して適用がなされている。その中で、最近スピングラスの緩和現象への適用が行われ、Tsallis の q パラメータが転移温度で丁度、クラスタサイズの分散が発散する $q=5/3$ になる[1]という面白い結果が報告された。

我々は、同様の結果が他の物質でも得られるか調べるために、低温でスピングラス転移を示す希釈反強磁性体 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の交流磁化率測定を行った。その虚数成分 $\chi''(\omega)$ の周波数依存性を左下図に示す。この 1kHz 以下の周波数領域でも $\chi''(\omega)$ の概形が分かるほど系の緩和時間が長く、[1]で議論されている物質(CuMn, AuFe)と大きく異なる。これは、物質よらない普遍的な振る舞いを確かめる上で都合が良い。スピングラス転移温度近傍である 2K から、相互作用より十分大きい熱擾乱を持つと思われる 50K まで、[1]と同様の関数でフィッティングして求めた Tsallis の q パラメータの温度依存性を右下図に示す。緩和時間が比較的長いこの物質でも、高温では $q=1$ の指數的緩和に近づき、転移点近傍では[1]と同様に $q=5/3$ に近づいており、この q パラメータの温度依存性が、スピングラスにおいて普遍的であることを示唆している。

[1] R. M. Pickup, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 102, 097202(2009)

P61 遍歴電子メタ磁性体 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の高磁場物性

山本 将貴^a, 寺澤 慎祐^a, 和氣 剛^a, 田畑 吉計^a, 中村 裕之^a
鳴海 康雄^b, 一ノ倉 聖^b, 野尻 浩之^b

^a京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学分野

^b東北大学 金属材料研究所 磁気物理学研究部門

E-mail : y.masa8170-kkb4299@h18t11.mbox.media.kyoto-u.ac.jp



遍歴電子磁性体 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ はイータカーバイド型の構造を有し、磁性原子のFeが星形四面体格子を形成しているため、新たな遍歴電子フラストレート系の候補物質として期待されている。我々はこれまでに、零磁場における非フェルミ液体的挙動[1]や約14Tという高磁場でのメタ磁性転移[2]等、この $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ が示す興味深い物性について報告してきた。特に、そのメタ磁性は他の遍歴電子メタ磁性体に比べて際立ってシャープであり、磁場によるフラストレーションの解消を伴う格子変形が起こっていることを示唆しており、非常に興味深い。

そこで今回、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ のメタ磁性転移の起源を明らかにするため、メタ磁性転移磁場近傍での比熱測定ならびに磁気抵抗測定を行った。 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の C/T の磁場依存性については、メタ磁性転移が起こる14T付近で、 C/T が不連続に減少することが明らかになった。この磁場では、 C/T は低温でほとんど温度変化しないため、これはエントロピーの磁場に対する不連続な変化を表しており、メタ磁性転移が一次転移であることを示している。また、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の磁気抵抗の磁場依存性については、磁場上昇とともに磁気抵抗は増加し、メタ磁性転移磁場で、 C/T 同様、不連続な減少を示すことが明らかになった。

[1] T.Waki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 043701

[2] 寺澤慎祐 他：日本物理学会第65 回年次大会 22pGC-3

P62 低温誘導性外膜タンパク質のフォールディング、及び二次構造形成におけるエイコサペンタエン酸含有リン脂質の役割

代 先祝^a, 川本 純^a, 佐藤 智^b, 栗原達夫^a, 江崎信芳^a

^a京都大学化学研究所

^b京都大学低温物質科学研究センター

E-mail : daixianzhu@mbc.kuicr.kyoto-u.ac.jp



南極海水から単離された低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、低温でエイコサペンタエン酸含有リン脂質 (EPA-PLs) を生産する。本菌の EPA 欠損株は4℃での生育速度が低下し、膜タンパク質組成が変化していることから、EPA-PLs は低温で機能する膜タンパク質の生産、局在、機能に重要な役割を担っていると考えられる。Omp74 は大腸菌の OmpA のホモログで、本菌で低温誘導的に生産される外膜タンパク質である。Omp74 の立体構造形成と EPA-PLs との関連を詳細に解析するために、EPA-PLs を用いた Omp74 の *in vitro* 再構成実験を行った。大腸菌を宿主とし Omp74 を inclusion body の形で高発現させ、精製し、8 M 尿素で可溶化した。可溶化した Omp74 を 5 mol% EPA-PLs を含んだ、もしくは含んでいないリポソーム溶液で希釈し、リフォールディングした。リフォールディングした Omp74 を SDS-PAGE に供した結果、Omp74 は EPA-PLs 存在下で速やかにフォールディングすることがわかった。同様に、CD スペクトル解析、Omp74 中のトリプトファン蛍光スペクトル解析の結果、EPA-PLs を含むリポソームで、Omp74 が速やかに膜に組み込まれることがわかった。

P63 低温適応細菌の低温誘導性膜タンパク質と

エイコサペンタエン酸の生理的役割

朴 貞河、川本 純、栗原 達夫、江崎 信芳

京都大学 化学研究所 分子微生物科学

E-mail : jungha@mbc.kuicr.kyoto-u.ac.jp



[目的] 低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、長鎖多価不飽和脂肪酸の一種であるエイコサペンタエン酸 (EPA) を生産する。EPA 生合成遺伝子を破壊した結果、EPA が低温での生育や細胞分裂に重要であることがわかった。低温で EPA と相互作用する膜タンパク質の探索を目的とし、まず 18℃ に比べ 4℃ で生産量が増加する膜タンパク質を解析した。その結果、外膜タンパク質のフォールディングや輸送に関わる内膜タンパク質 (DegP)、外部環境や細胞膜ストレスに関わるタンパク質 (PspA, AtoS)、また細胞分裂に関わるタンパク質 (MreB) の生産量が、低温で増加していることがわかった。今回、これらのタンパク質の生理機能の解析を試みた。

[方法・結果] 上記のタンパク質の欠損株を作製した結果、PspA 欠損株の低温での生育速度が低下したことから、PspA は本菌の低温適応に重要であることが示唆された。EPA 欠損株を、ショ糖密度勾配遠心法に供することで内外膜タンパク質の分離を試みた結果、内外膜の密度差が小さく分離が困難であったことから、EPA の欠損は低温での細胞膜成分の適切な輸送に影響していることが示唆された。PspA 高発現ベクターを EPA 欠損株に導入した結果、EPA 非生産株の内外膜が明瞭に分離することがわかり、低温誘導性ポーリンタンパク質 (Omp74) の外膜での生産量が増加することがわかった。以上の結果から、PspA は低温での生育に重要であり、EPA 非存在下での細胞膜成分の輸送、およびポーリンタンパク質の生産性の低下を抑制することが示唆された。

P64 液体ヘリウム供給業務の効率化を目的とした大口径液体ヘリウムトランスファーチューブの製作

楠田 敏之^b

^a 京都大学 化学研究所 低温物質科学研究センター兼務

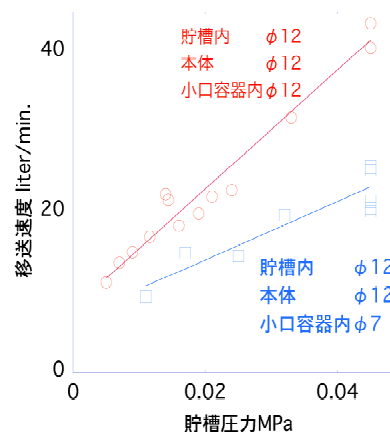
E-mail : kusuda@scl.kyoto-u.ac.jp



液化機で製造した液体ヘリウムは、貯槽に常時貯蔵し、貯槽から小口容器へ小分けすることによりユーザーへ供されている。この貯槽から小口容器への汲み出しは液体ヘリウムの供給業務の中で時間的に大きなウエイトを占める作業であり、液体ヘリウムの移送速度を高速化できれば業務の効率化につながる。通常、100 リットルの小口容器への汲み出しには 30 分以上の時間を要するが、トランスファーチューブの内径をφ7 に拡大することにより 10 分強程度まで短縮することに成功している。この結果については低温物質科学研究センター誌 10 号 (2007) で報告している。

今回新たにトランスファーチューブを設計・製作し、内径をφ12 に拡大することにより大幅な移送速度の向上を実現した。

移送速度は貯槽圧力にほぼ比例する関係になっており、全流路の内径をφ12 とした場合には、貯槽圧力 0.045MPa 時に 430/min. の移送速度が得られた。



P65 垂直磁化 Co/Ni 細線における磁壁電流駆動研究の温度依存性

上田 浩平, 小山 知弘, 千葉 大地, 小野 輝男

京大化研 ナノスピントロニクス分科

E-mail : koheibon@scl.kyoto-u.ac.jp



強磁性体における電流と磁化の相互作用は基礎物理の枠を越えて、次世代磁気メモリ開発の観点から精力的に研究されている。中でも、ナノスケールのスピン構造である磁壁を電流駆動させる研究が注目されている。この現象は、伝導電子と局在モーメントの間で起こるスピントランスファー機構によって生じると考えられている。近年になり、強磁性細線における磁壁電流駆動が実験的に可能になってきたが、同機構のメカニズムに関する理解はまだ完全ではない。我々は垂直磁化 Co/Ni 細線に着目して実験を行い、同機構に関する実験的な知見を深めてきた。今回の講演では、磁気特性[磁化(M_s), デピニング磁場(H_{dep}), スピン分極率(P)]と同機構の関係を調べるために温度に着目し、磁壁電流駆動実験を行った。その結果、磁壁電流駆動において重要なパラメータである P が温度に依存する量であることを実験的に示した(Fig.1)。

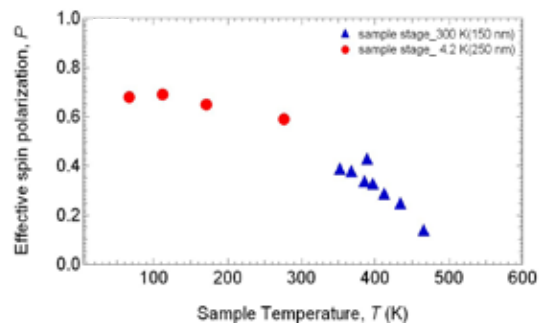


Fig.1. Co/Ni の P の温度依存性

P66 トンネル磁気抵抗素子におけるショット雑音測定

荒川智紀¹, 関口康爾¹, 中村秀司¹, 知田健作¹, 西原禎孝¹, 千葉大地¹, 小林研介¹, 小野輝男¹, 福島章雄², 湯浅新治²

¹ 京都大学 理学研究科 化学専攻 ナノスピントロニクス分科

² 産業技術総合研究所

E-mail : arakawa@scl.kyoto-u.ac.jp



トンネル磁気抵抗(TMR)素子[1]は磁化状態によって電流を制御できる代表的なスピントロニクスデバイスであり、これまでに多くの研究が電流電圧測定によって行われてきたが、ショット雑音[2]の測定はあまり例がない。しかし、ショット雑音を測定することにより、より詳細な電子のダイナミクス、特にスピン散乱の効果の観測が可能になると期待されている。

本研究で用いた試料は CoFeB/MgO/CoFeB ベースのスピンバルブタイプの TMR 素子である。典型的な磁気抵抗曲線を図 1 に示す。試料をクライオスタットに取り付け低温で雑音測定を行い、Fano 因子[2]の導出を行った。

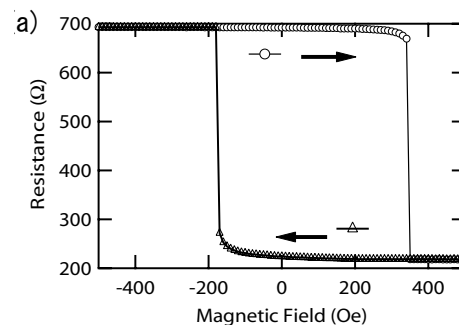


図 1: 2 K における磁気抵抗(MR)曲線

[1] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando: *Nat. Mater.*, **3**, 868 (2004).

[2] Y. M. Blanter and M. Büttiker, *Phys. Rep.* **336**, 1 (2000).

P67 エア・リキード社の極低温技術につきまして

米倉 剛 Pierre CRESPI

日本エア・リキード株式会社 / ジャパン・エア・ガシズ社

工業事業本部 アドバンスドテクノロジー事業部

E-mail : takeshi.yonekura@japanairgases.co.jp

WEB: <http://www.dta.airliquide.com/en/welcome.html>



エア・リキード社はフランスに本社を置く世界最大級の工業ガス会社になります。創業から 100 年以上の歴史を有していますが、空気を液化することから始まった弊社の歴史のなかで、特に極低温領域の研究/開発に関しては、様々な形で研究開発分野に貢献させていただいております。

この中で、ヘリウム液化/冷凍システムにつきましては、全世界で貢献させてもらっている機器の 1 つになります。

こちらにつきましては、静圧式タービンを備えたブレイトンサイクルの液化/冷凍機であり、サイズとしては、15L/hr から 3500L/hr まで。(今後は、7000L/hr 級を納品予定)

また、冷凍用途としては、CERN に設置した、18kW 級の冷凍機およびその供給配管 等、納品させていただきました。

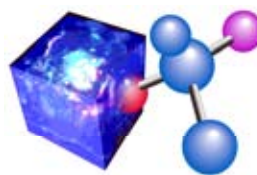
また、宇宙分野においては、ESA(European Space Agency)向けの機器として、Arien5 向け液体水素/窒素タンクや、人工衛星向けの希釈冷凍機など、また、ISS(国際宇宙ステーション)向けの冷凍設備など、様々な特殊冷凍機器等も納品させていただいております。



1) ヘリウム液化機
HELIAL



2) Plank satellite



2010 年度第 6 回

講演題目：鉄系超伝導体における異常な常伝導状態と

量子臨界点的振る舞い

—等原子価置換 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ をモデルに—

Unusual Normal State Properties and Quantum Critical Point Behaviors in Iron Based
Superconductors: Isovalently Substituted $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ as a Model System

講演者: 笠原 成博士 (LTM センター研究員(研究機関))

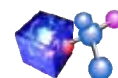
日時: 2011 年 3 月 1 日

場所: 理学研究科 5 号館, 第4講義室

2008 年の鉄系高温超伝導の発見以来, その活発な研究が世界各地で展開されている. 本セミナーでは, “122”系鉄系超伝導体の一つ $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ に着目し, この物質が鉄系超伝導の物理を理解する上で, 重要なモデル物質であることが議論された.

鉄系超伝導体の母物質の1つ BaFe_2As_2 の As サイトを等原子価の P で置換した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ は, 価数操作によるキャリアドープを伴わずに構造/磁気相転移が抑制され, 最高で $T_c = 30 \text{ K}$ の超伝導が実現する. この超伝導は, 結晶格子の変形, 即ち, 化学的圧力効果により誘起され, キャリア系が補償金属条件を保ったまま母物質から超伝導相までを系統的に変化可能な本物質は, 鉄系超伝導体の電子輸送現象等を議論する上で極めて好適な舞台となる. この系では広い元素置換範囲において磁気量子振動が観測されるほどの純良単結晶が得られており, 常伝導状態での異常な輸送現象をはじめとした各種物性測定が行われている. 講演では $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ を中心に, 非フェルミ液体的な電子輸送現象や各種物性測定における異常が紹介され, 鉄系超伝導体におけるスピン, 或いは軌道の揺らぎと, その秩序転移に起因する異常な振る舞いが議論された.

文: 低温物質科学研究センター 寺嶋孝仁



講演題目： TTFs based multifunctional molecular materials:

– Conductivity, magnetism and luminescence –

講演者： Lahcène Ouahab 教授 (仏 レンヌ第 1 大学, CNRS 第 1 級研究ディレクター)

日時：2010 年 11 月 26 日 (金) 15:00~17:00

会場：京都大学セミナーハウス 大会議室

参加者：理学研究科化学専攻、低温物質科学研究センター 教員、院生、学部生 計 約 25 名

テトラチアフルバレン(TTF)を基本骨格とするドナー分子に遷移金属と配位出来る官能基を導入することで得られた、多彩な分子性物質について御発表頂いた。

導電性と磁性の相関発現を期待して、銅に配位したピリジン環を置換基として持つ TTF 誘導体を電解酸化し、TTF 部分がラジカルカチオン化した錯体を得られた。ESR の測定結果から、この錯体では、70 K 以下で TTF 部位について分子間での電荷の不均化が起きていると推定された。また、ジメチルグリオキシム誘導体と+2 価の銅の配位化合物を、更に遷移金属に配位可能な置換基を持つ TTF 誘導体と錯形成させる試みが紹介された。

発光機能を付与するため、配位部分を持つ TTF 誘導体を 4f 電子を持つランタノイドイオンに配位させる事が試みられた。特にネオジムを用いたものでは、TTF 誘導体にアンテナの役割を担わせる事が出来た。即ち、光照射により TTF 部分を励起し、ここからエネルギー移動を起こすことによりネオジムの蛍光を発生させることに成功した。

更に、本学から同教授の研究室に短期留学し共同研究を行った若手研究者の成果についても紹介があった。

御発表の後、物性科学と合成化学双方の観点から活発な質疑応答がなされた。



Ouhab 教授の講演風景



質疑応答



本学名誉教授の斎藤軍治先生(現名城大学教授)も御出席になり、和やかな雰囲気の中で最先端研究に関する意見交換がなされる、有意義な講演会となった。

文：山田 鉄兵

運営委員会より

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成22年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合 計
理学研究科・化学	2373	1616	734	1383	2120	2276	10502
理学研究科・物理学第一	6504	7408	6757	4803	6461	7396	39329
理学研究科・その他	148	217	340	267	334	343	1649
人間・環境学研究科	3546	3715	2589	1412	3040	1925	16227
工学研究科	441	616	419	586	416	397	2875
農学研究科	111	0	90	0	37	126	364
医学研究科	480	420	590	429	419	644	2982
物質－細胞統合システム拠点	0	65	184	141	428	312	1130
産官学連携本部	89	95	87	86	92	0	449
低温物質科学研究センター・研究部門	984	1202	1191	901	1071	906	6255
同センター・共同利用装置	1815	2391	4130	1897	1448	3107	14788
合 計	16491	17745	17111	11905	15866	17432	96550

液体窒素供給量

平成22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	4013	4376	3581	3365	4915	3963	24213
理学研究科・物理学第一	1041	1563	1021	1394	1629	971	7619
理学研究科・その他	1803	1832	1902	1867	2504	2304	12212
人間・環境学研究科	1538	1622	1396	1011	1619	1249	8435
工学研究科	1356	1333	1380	1480	1605	1130	8284
農学研究科	2324	3144	2720	2513	2988	2088	15777
エネルギー科学研究科	220	237	781	205	215	383	2041
医学研究科	659	746	787	572	668	616	4048
保健管理センター	8	10	10	11	0	10	49
生命科学研究所	780	1112	889	958	971	661	5371
情報学研究科	20	0	0	0	10	10	40
ウイルス研究所	1210	1274	1064	1379	1042	1044	7013
再生医科学研究所	120	243	146	144	164	139	956
放射性同位元素総合センター	79	89	69	0	0	119	356
環境保全センター	0	0	0	0	15	0	15
フィールド科学教育研究センター	0	11	0	0	0	0	11
物質－細胞統合システム拠点	189	779	829	780	808	915	4300
総合博物館	10	20	10	5	5	0	50
産官学連携本部	226	345	231	220	116	0	1138
低温物質科学研究センター・研究部門	391	492	378	449	404	388	2502
同センター・共同利用装置	670	663	613	180	539	942	3607
合 計	16657	19891	17807	16533	20217	16932	108037

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成22年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	2644.1	2136.9	4151.9	2307.4	1774.6	2630.4	15645.3
エネルギー理工学研究所	90.3	100.0	110.0	100.0	160.0	—	560.3
生存圏研究所	—	—	100.0	—	—	—	100.0
農学研究科	—	—	—	—	—	—	0.0
理学研究科	129.1	126.7	62.5	52.6	85.4	86.6	542.8
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	—	—	—	—	—	—	0.0
その他	416.2	300.6	337.0	0.0	0.0	0.0	1053.8
合計	3279.7	2664.2	4761.4	2460.0	2020.0	2717.0	17902.3

液体窒素供給量

平成22年度

単位：リットル

液体窒素供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	4657.9	4207.3	3856.4	3929.4	3620.8	3669.4	23941.2
エネルギー理工学研究所	1010.7	1201.6	1227.6	952.7	1493.7	1426.5	7312.8
生存圏研究所	265.9	322.9	555.4	480.4	339.2	319.4	2283.2
農学研究科	195.6	286.4	196.2	169.2	211.2	239.8	1298.4
防災研究所	—	—	—	—	—	—	0.0
理学研究科	—	—	—	—	—	—	0.0
工学研究科	186.0	451.3	359.2	265.8	208.3	370.7	1841.3
エネルギー科学研究科	595.6	575.2	444.0	217.3	277.7	297.5	2407.3
低温物質科学研究センター	—	—	—	—	—	—	0.0
その他	50.3	25.1	19.4	21.6	—	—	116.4
合計	6962.0	7069.8	6658.2	6036.4	6150.9	6323.3	39200.6

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成22年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・電子工学	388	633	459	497	393	554	2924
工学研究科・材料化学	76	158	80	189	80	81	664
工学研究科・物質エネルギー化学	195	373	297	374	321	248	1808
工学研究科・高分子化学	106	—	59	50	—	109	324
工学研究科・合成・生物化学	179	161	176	217	161	199	1093
工学研究科・化学工学	36	—	—	36	—	—	72
工学研究科・分子工学	—	—	158	—	—	95	253
合計	980	1325	1229	1363	955	1286	7138

液体窒素供給量

平成22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	87	72	73	86	5	58	381
工学研究科・社会基盤工学	5	—	—	—	—	—	5
工学研究科・都市社会工学	10	6	—	—	—	—	16
工学研究科・材料工学	—	75	—	50	—	—	125
工学研究科・電気工学	1964	2421	1379	2723	1199	107	9793
工学研究科・電子工学	5303	6378	7563	6498	3857	5536	35135
工学研究科・材料化学	3090	2657	2250	2416	2809	1698	14920
工学研究科・物質エネルギー化学	836	784	751	1067	922	696	5056
工学研究科・分子工学	531	561	373	589	651	721	3426
工学研究科・高分子化学	1295	967	1114	1735	1239	975	7325
工学研究科・合成・生物化学	2970	2423	2289	2448	2065	2217	14412
工学研究科・化学工学	211	225	319	325	233	263	1576
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	147	265	379	398	137	191	1517
国際融合創造センター・先端医工学研究ユニット	102	83	81	27	96	104	493
物質—細胞統合システム拠点	50	25	15	25	25	22	162
産官学連携センター本部	—	17	10	39	9	33	108
合計	16601	16959	16596	18426	13247	12621	94450

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)、松浦 弘和(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	西崎 修司(桂 7407)、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 (2011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 3 7 5 2
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 4 0 5 5
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 6 2 5 5
4	大学院理学研究科	理 学 部 6 号 館	6 号館南校舎 地階 B 0 8 室	道岡 千城	化学 3 9 9 1
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 B 0 4 室	佐々木 豊	低温物質科学研究セ ンター 3 7 5 5
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 4 2 1 5
7	大学院工学研究科	機 械 理 工 学	2 号館地階 0 1 7 室 ドライエリア	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
8	大学院工学研究科	材 料 工 学	工学部総合校舎地階 0 0 8 号室	宮嶋 直樹	材料工学 5 4 7 4
9	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階 0 1 5 室	蓮尾 昌裕	機械理工学 5 2 2 0
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 5 8 4 4
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 6 7 9 7
12	総合人間学部	総合人間学部棟	地階 1 B 0 2 室	道下 敏則	大学院人間・環境学 6 7 9 5
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	伊藤 哲明	大学院人間・環境学 2 9 4 4
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 4 8 3 3
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) 4346
16	物質－細胞統合 システム拠点	iCeMS 研究棟 Complex2	iCeMS 研究棟 地階 0 0 9 号室	白井 正伸	iCeMS 9 8 3 9

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成23年4月1日

氏 名	職	連 絡 先
澤 田 安 樹	教 授	T E L 9520 sawada@ltm.kyoto-u.ac.jp
矢 持 秀 起	教 授	T E L 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺 嶋 孝 仁	教 授	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	准教授	T E L 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
松 原 明	准教授	T E L 3787 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐 藤 智	准教授	T E L 7755 sbsato@ltm.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23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 maegawa.satoru.3w@kyoto-u.ac.jp
澤 田 安 樹	L T M 2号委員	T E L 9520 sawada@ltm.kyoto-u.ac.jp
矢 持 秀 起	L T M 2号委員	T E L 4069 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
加 藤 博 章	薬学研究科 3号委員	T E L 4617 katohiro@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23年4月1日現在

Name	E-mail	所 属	TEL
前 川 覚	maegawa.satoru.3w@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	4069
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	3787
佐 藤 智	sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp	L T M	7755
大 塚 晃 弘	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp	L T M	4062
松 田 祐 司	matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp	理 学	3790
石 田 憲 二	kishida@scphys.kyoto-u.ac.jp	理 学	3752
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
美 馬 達 哉	mima@kuhp.kyoto-u.ac.jp	医 学	19-3602
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
山 田 雅 保	masayasu@kais.kyoto-u.ac.jp	農 学	6059
藤 原 直 樹	naoki@fujiwara.h.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

平成23年4月1日～平成24年3月31日

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

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

前川 覚^{1,2}, 編集委員会²

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

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

所属の後にAbstractを数行、英文で書いてください。

1. はじめに

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

2. 原稿の作成要領

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

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

参 考 文 献

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

例)

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

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

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

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

東日本大震災で被害にあわれた方々には、心よりお見舞い申し上げます。

関東以北の研究機関では、今後も夏場の電力不足から研究に支障をきたすところが多々あると思います。京都大学では幸いそのような危惧もなく、本誌も予定どおり刊行されました。しかし、街を見渡すと震災の影響が全くないわけではありません。例年であれば、京都の4月、5月は気候もよく、外国人観光客で賑っているはずですが、私も嵐山の渡月橋をしばしば通る機会があるのですが、原発事故後は外国人の姿を全くといってよいほど見かけなくなりました。京都はテレビドラマでもよくロケ地になっていることもあり、日本人には根強い人気があると思っていたのですが観光客は減っています。実は、アジアからの観光客を日本人と思い込んでいただけなのかもしれません。

N. F.

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18号 2011 年 6 月 Volume 18, June 2011

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

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

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

印刷：創文堂印刷