

目 次

第 20 号 2012 年 6 月

研究ノート

- 陽電子消滅法によるアルミニウム合金中の原子空孔挙動観察
..... 井上耕治, 白井泰治...3
- 機能性 π 共役系分子の直接的多重アリール化..... 依光英樹, 大須賀篤弘...9
- High Pressure Inductive Measurements using Anvil Cells Swee K. Goh ...18

特 集

- 2011年度低温物質科学研究センター研究交流会開催報告..... 佐々木豊...24
- 発表要旨集より..... 27

センターセミナー報告.....58

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..... 59
- 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 61
- 専任教員, 協議員, 運営委員..... 62

投稿案内.....64

編集後記.....65

Table of Contents

Research Reports

Behavior of vacancies in aluminum alloys observed by positron annihilation spectroscopy	K. Inoue and Y. Shirai ...3
Direct Multiple Arylation of Functional Aromatics.....	H. Yorimitsu and A. Osuka...9
High Pressure Inductive Measurements using Anvil Cells	Swee K. Goh ...18

Featuring Article

Report on LTM Center Exchange Meeting 2011.....	Y.Sasaki...24
---	---------------

LTM Center Seminars.....58

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus.....	59
Staffs Contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations.....	61
Research Staffs of the LTM Center, Member of the Committees : Steering Committee and Organizing Committee.....	62

Call for Manuscript.....64

Editor's Note.....65

陽電子消滅法によるアルミニウム合金中の原子空孔挙動観察

Behavior of vacancies in aluminum alloys observed by positron annihilation spectroscopy

井上耕治, 白井泰治

京都大学大学院工学研究科

K. Inoue and Y. Shirai

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Positron, the anti-particle of electron, is a very sensitive probe for vacancy-type defects in materials. Annealing behavior of vacancies in aluminum alloys was investigated by positron annihilation spectroscopy. Thermal vacancies were introduced by water-quenching and subsequent isochronal annealing was done. By measuring annealing-temperature dependence of mean positron lifetime, it was clearly observed the stability of vacancy-solute complexes.

1. はじめに

アルミニウム (Al) 合金の時効硬化は、原子空孔が過飽和溶質原子を運び、溶質原子クラスターや準安定・安定析出物を形成する現象である。溶質原子（置換型）の拡散速度は、合金中に存在する原子空孔の量に比例する。したがって、時効現象は溶体化処理後の急冷処理によって材料中に凍結された原子空孔に支配されている。そのため、時効現象のキネティクスを理解するためには、凍結原子空孔の挙動について知ることが重要である。

陽電子は材料中の（サブ）ナノメートルスケールの空孔型格子欠陥（原子空孔・空孔集合体・ボイド、転位等）を極めて感度よく検知する。特に、原子空孔の評価技術として陽電子消滅法は独自の高い能力を有している。本稿では、陽電子消滅法で調べたAl合金中の原子空孔挙動について紹介する。

2. 陽電子消滅法

陽電子は電子の反粒子であり、電子と同じ質量、反対符号の電荷を持つ。材料に入射すると材料中の電子の1つと対消滅し γ 線を放出する。この消滅 γ 線を検出することによって、消滅前に陽電子が存在したサイトの電子状態を調べる方法が陽電子消滅法である[1-3]。材料に入射した陽電子は数 ps の短時間で熱化し、消滅までの間（金属中では数百 ps 程度の平均寿命）、材料中を 100 nm 程度拡散して、陽電子の好きな原子スケールのサイトを探しまわる。陽電子がそのサイトを見つけるとそこに局在して消滅し、そのサイトの情報を持った消滅 γ 線を放出する。

陽電子の好きなサイトの典型的な例が空孔型欠陥である[4]。材料中の陽電子は正の電荷ゆえに原子核からクーロン反発力を受けるため、原子核のない原子空孔やその集合体（ボイド）では陽電子の感じるポテンシャルが下がり、陽電子がそこに捕獲され、そこで電子と対消滅する。この結果放出される消滅 γ 線が、空孔型欠陥についての情報を与えてくれる。空孔型欠陥の研究手段としての陽電子消

滅法は、陽電子が高い確率で欠陥に捕獲されること、そこからの情報が γ 線によって伝えられること、非破壊検査手段であることなど優れた特徴を持つ。

陽電子消滅法には主として陽電子寿命法、陽電子消滅同時計数ドップラー広がり（CDB）法がある。陽電子寿命法は、陽電子が材料に入射してから電子と対消滅するまでの時間差スペクトルを測定することによって、主として空孔型欠陥の寸法や数密度に関する情報が得られる。CDB 法は陽電子と消滅する相手の内殻電子の運動量分布を測定することによって、陽電子捕獲サイト（空孔型欠陥周囲）の元素分析が可能である。

2.1. 陽電子寿命法

陽電子の平均寿命は、陽電子の位置の電子密度に反比例する。空孔内では消滅相手となる電子の密度が低いので、陽電子がそこに捕獲されるとその寿命は長くなる。図1にAl中の完全結晶と単空孔における陽電子の密度分布を示す[5]。Al中の陽電子は、完全結晶の場合、陽電子はその正電荷のゆえに、図1に示すように格子間位置で存在確率が最も高く、主として結晶格子間にある伝導電子と対消滅し、この場合に観測される陽電子寿命はおよそ160 psである。一方、原子空孔やその集合体などイオン殻密度が低い部分が存在すると、陽電子はそこに捕獲され、その位置に局在し、その位置で電子と対消滅する。Alの単原子空孔中の陽電子寿命は、およそ230 psであり、完全結晶中より約70 ps長い[6]。また、空孔型欠陥の数密度が高くない限り（約100 ppm以下）、陽電子の空孔型欠陥への捕獲とバルクでの消滅は競合するので、空孔型欠陥が多いほど、それに対応する長寿命成分が多くなる。こうして空孔型欠陥の数密度に関する情報が得られる。

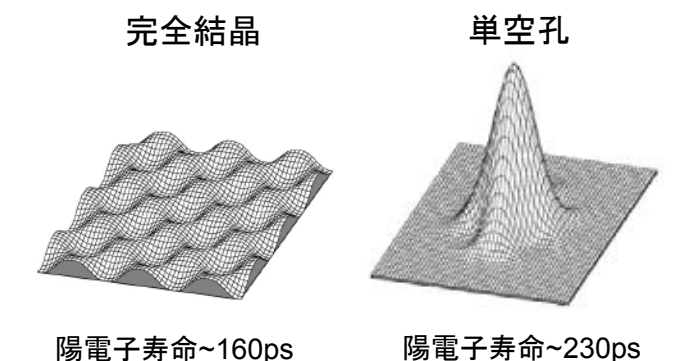


図1 Al中の陽電子の状態（計算）。完全結晶および単空孔における（100）面上の陽電子の密度分布。

2.2. 陽電子消滅同時計数ドップラー広がり（CDB）法

陽電子と消滅する電子は運動量を持っているため、消滅 γ 線のエネルギーはドップラー効果によりわずかに変化する。CDB法は、陽電子が電子と対消滅する際に放出される2本の γ 線のエネルギーを同時測定することで陽電子-電子対の運動量分布（実質的に電子の運動量分布と見なせる）を得る手法である。この手法の特徴は、高運動量領域を測定することが可能なことである。この高運動量領域は主として物質を構成する内殻電子の運動量分布を反映している。（内殻電子は実空間では原子核近傍に局在しているため、不確定性原理により、運動量空間では幅広い分布を持つ）。内殻電子の運動量分布は結晶状態や化学結合にあまり依存せず元素固有であるため、CDB法によって陽電子が消滅するサイトの元素分析が可能になる[7]。

3. 実験装置

高温での熱平衡空孔を材料中に凍結させるためには、速い急冷速度で試料を冷却する必要がある。図2は、AlおよびAl合金中の凍結空孔を研究するために作製した縦型炉である。電気炉の管内部は

真空引きし、マグネットで固定された鉄片からモリブデン細線でつるされた試料は、炉の均熱部にセットされる。溶体化焼なまし後、内部を大気圧のアルゴンガスで満たし、底のゲートバルブを開き、直ちにマグネットをはずす。試料は自由落下し、直下の急冷浴に焼き入れられる。焼入れ浴は、純 Al の場合は -20°C に冷却した飽和食塩水を、合金の場合は氷水を用いた。この炉を用いれば、再現性よく高速焼入れ状態を得ることができる。

凍結空孔は低温で回復する場合があるので、試料温度を上げることなく、短時間で試料を測定チャンバーにセットする必要がある。そのために、図 3 に示すような、ガスフロータイプの液体窒素クライオスタットを作製した。液体窒素はトランスファーチューブによって液体窒素容器から本体に導かれ、熱交換器で気化される。この窒素ガスを電気ヒーターで所定の温度に制御することによって、試料ホルダーと試料を一定の温度に制御した。

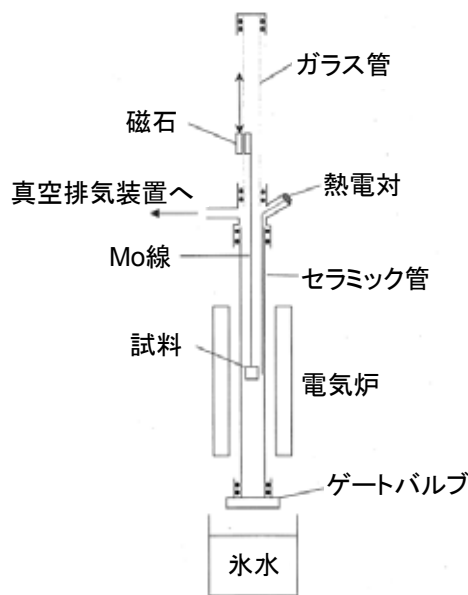


図 2 高温での熱平衡空孔を速い急冷速度で材料中に凍結させるための急冷炉。

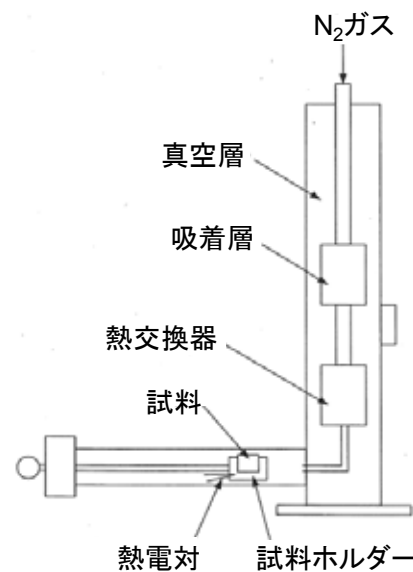


図 3 ガスフロータイプの液体窒素クライオスタット。

4. 純 Al 中の凍結原子空孔

図 4 に、純 Al 中の凍結空孔の、等時焼鈍に伴う回復挙動を示す[8]。図 4 の横軸は焼鈍温度、縦軸は平均陽電子寿命である。5 N (99.999%) の純 Al を、急冷炉で 658°C から -20°C の食塩水中に焼入れ、 -13°C から 287°C まで 30°C ごとに各 15 分の焼鈍を施し、陽電子寿命を測定した。陽電子寿命の測定温度は -163°C であり、測定中の試料内部の変化は無視できる。急冷直後の陽電子寿命は約 200 ps でありバルクの 160 ps よりも長く、熱平衡空孔が凍結されていることがわかる。室温以下に見られる平均陽電子寿命の減少は、凍結空孔がこのような低温でも、移動・消滅することを明瞭に示し

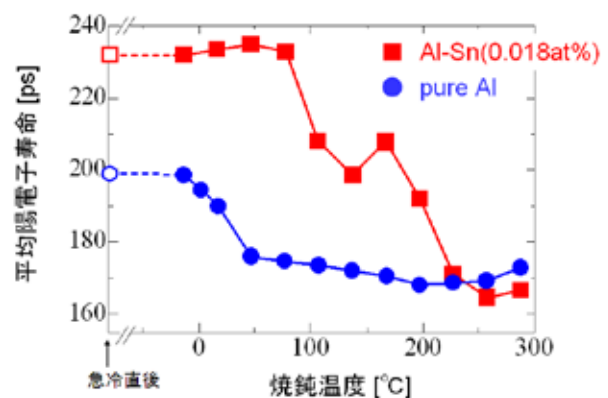


図 4 急冷された純 Al および Al-0.018at%Sn 中の平均陽電子寿命の焼鈍温度依存性。

ている．純 Al 中の空孔は室温以下で移動・消滅し，一部は 2 次欠陥として転位ループを形成する．

5. Al 中の空孔挙動に与える溶質原子の効果 (Sn の例)

溶質原子は，原子空孔の移動に極めて大きな影響を与える．ここでは，Al 合金の時効現象に大きな効果を持つ，Sn の例を示す．図 4 に，希薄 Al-Sn 合金 (Al-0.018at%Sn) 中の凍結空孔の等時焼鈍に伴う回復挙動を示す．純 Al の場合と，Sn 添加材の場合を比較して，まず目に付くのは，急冷直後の値が Sn 添加材の場合，約 230 ps と高い点である．この原因は，固溶している Sn 原子と原子空孔の強い相互作用の結果，多量の原子空孔が凍結されたためである．溶体化温度で Al 中に形成された熱平衡原子空孔は，急冷中にシンクに消えようと拡散するが，その途中で固溶 Sn 原子と結合し，足止めされる．そのため，純 Al の場合と比較すると，はるかに多量の原子空孔が材料中に凍結されている．また，ほとんどの凍結空孔が単一空孔-溶質複合体の形で試料中に凍結されているため，陽電子寿命値はほぼ 230 ps に飽和している．Al 中の原子空孔と固溶 Sn 原子との強い相互作用は，その後の回復挙動に更に明確に現れている．まず，図 4 から明らかなように凍結空孔は Sn 原子に捕獲され 80 °C 付近まで移動できない．これは，-20 °C でも空孔が移動する純 Al の場合と大きく異なる．その後も原子空孔と Sn 原子は相互作用を持ち，170 °C 付近で一度平均寿命が上昇したあと，170 °C を越えてからようやく大量の過剰空孔が移動・消滅に向かう．低温時効では時効を遅らせる Sn 原子が，高温時効では析出を促進すると期待されるが，その理由はここにある．わずか 180 at ppm の溶質を添加しただけで，原子空孔の移動温度が 200 °C も上昇する理由は，原子空孔と Sn 原子との直接相互作用以外にあり得ない．(本実験条件では凍結空孔の量は数十 ppm のオーダーであり，180 at ppm の Sn 原子から十分に劇的な影響を受ける．)

6. Al 中の空孔挙動に与える析出の影響 (Cu の例)

析出物がある場合の空孔挙動を見るために，最も基本的な Al-Cu 合金の例 (Al-4mass%Cu 合金) を図 5 に示す．急冷直後の値は完全結晶の陽電子寿命より約 40 ps 高く，過剰空孔が材料中に凍結されていることがわかる．その後の等時焼鈍過程における変化を見ると，まず，室温から 100 °C 付近にかけての平均陽電子寿命の下落は，凍結空孔が移動し，シンクに消滅する過程を見ている．この空孔移動の温度は，室温以下で空孔が移動する純 Al の場合 (図 4) に比べて 100 °C 程度高い．しかし，希薄 Al-Sn 合金の場合 (図 4) に比べると，100 °C

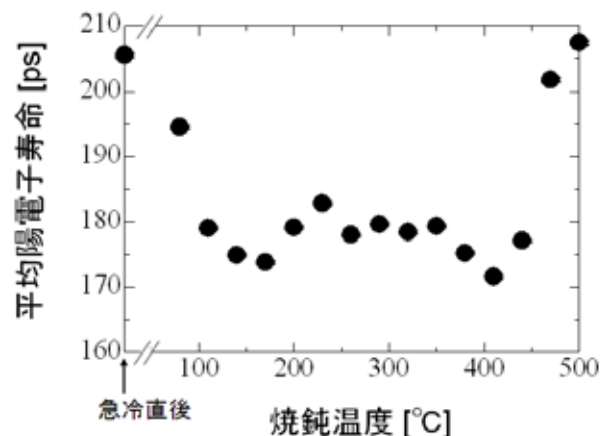


図 5 急冷された Al-4mass%Cu における平均陽電子寿命の焼鈍温度依存性．

以上低い．つまり，Al 中の Cu 原子も空孔と結合エネルギーを有し，空孔の移動温度を高温側にシフトさせるが，その程度は，Sn 原子の場合ほど大きくはないことを示している．400 °C 以上に見られる平均陽電子寿命の上昇は，各焼鈍温度における熱平衡空孔が，再び材料中に凍結されているためである．その間の温度領域での変化を明らかにするために，図 6 に，260 °C における CDB 法による運動量分布の結果を純 Cu の結果 (25 % に縮小表示) と共に示す．図 6 は，よく焼きなまされた Al の CDB

スペクトルに対する Al-4mass%Cu 合金 (260℃焼鈍試料) での CDB スペクトルの比率曲線である。これは、スペクトルの総カウントで規格化された Al-4mass%Cu 合金における CDB スペクトル $N(p)$ を、基準となる元素固体である Al の CDB スペクトル $N_0(p)$ で割り算したもの、つまり比率曲線 $R(p) = N(p) / N_0(p)$ である。高運動量領域において $R(p)$ が一定であれば、陽電子は基準とした元素と同じ元素の電子のみと消滅していることを示し、一定でなければ、基準とした元素以外の元素の電子と消滅していることを意味する。高運動量領域の比率曲線の形状は元素固有であり、その形状から陽電子が消滅する相手の電子が属する元素の同定が可能となる。そこで比率曲線の形状に注目すると、高運動量部分の比率曲線の形状は純 Cu の形そのものであり、陽電子が Cu の内殻電子と消滅していることを示している。Cu との消滅を定量評価するために、CDB スペクトル全体に対する Cu との消滅に敏感な高運動量領域 ($12 \sim 20 \times 10^{-3} mc$: 図 6 参照) の割合を表わす W-parameter を図 7 に示す。100℃までは、空孔-Cu の複合体の数が減少することに対応して、Cu との消滅割合が減少するが、150℃以上では、空孔が Cu 原子を運び、Cu の析出物を形成し、そこに陽電子が捕獲されるため、Cu 原子との消滅割合が上昇する。250℃以上では析出物の数が減少していくため、Cu 原子との消滅割合が減少し、400℃以上から上昇するのは、熱平衡空孔が、再び空孔-Cu の複合体として材料中に凍結されるためである。この変化は陽電子寿命の結果とよく対応している。このように陽電子寿命と CDB 法を併用することで、空孔挙動だけではなく、空孔周囲や析出物に関する情報も得ることが可能である。

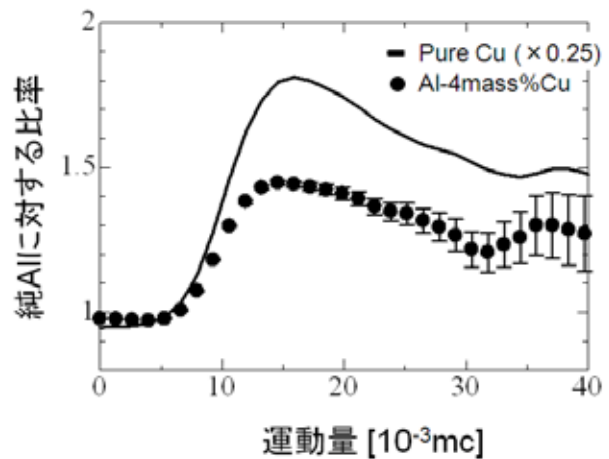


図 6 Al に対する Cu (実線) および Al-4mass%Cu を急冷後 260℃まで焼鈍後 (黒丸) の CDB 比率曲線. Cu の感度が高いため、比率曲線の振幅を 25% に縮小表示している。

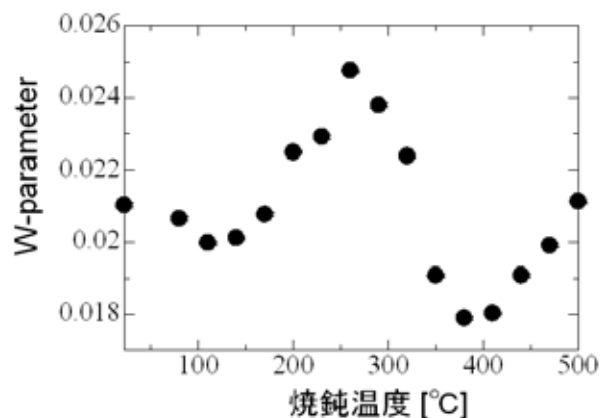


図 7 急冷された Al-4mass%Cu 中における陽電子と Cu の内殻電子との消滅割合を示す W-parameter の焼鈍温度依存性。

7. まとめ

ここでは、アルミニウム合金の空孔挙動を陽電子消滅法で調べた結果について述べた。陽電子消滅法は、金属に限らず、半導体やセラミックスなどの欠陥検出にも適用でき、高感度で非破壊という特徴を持つ。そのため、様々な材料中での欠陥評価に用いられている。また最近では、照射中や変形中の欠陥挙動をその場で評価することも行われている。今後の進展が期待される。

参 考 文 献

- [1] 陽電子計測の科学, 氏平祐輔編 (日本アイソトープ協会) (1993).
- [2] まてりあ, 35, 91(1996).
- [3] Positron Spectroscopy of Solids, Ed. by A. Dupasquier, A. P. Mills jr., (IOP Press) (1995).
- [4] 白井泰治, 軽金属 56, 629 (2006).
- [5] 水野正隆, 未出版.
- [6] W. Eckert and H. E. Schaefer, positron annihilation 8, Ed. by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, 407 (1989).
- [7] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, et al., Phys. Rev. Lett 77, 2097 (1996).
- [8] 木原照夫, 大阪大学学士論文 (2002).

著者略歴



井上 耕治 (Koji INOUE)
東北大学金属材料研究所 准教授

2002 東京大学大学院修了
2002 東北大学金属材料研究所 助手
2009 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 講師
2012 東北大学金属材料研究所 准教授



白井泰治 (Yasuharu SHIRAI)
京都大学大学院工学研究科 教授

1979 年 京都大学大学院工学研究科 博士課程 単位修得退学
1980 年 日本学術振興会 奨励研究員
1982 年 京都大学工学部 助手
(1985 年 5 月-1986 年 10 月 文部省在外研究員 (西ドイツ マックス・プランク研究所 客員研究員))
1990 年 京都大学工学部 助教授
1996 年 大阪大学工学部 教授
1998 年 大阪大学大学院工学研究科 教授
2004 年 大阪大学原子分子イオン制御理工学センター長
2008 年 京都大学大学院工学研究科 教授

機能性 π 共役系分子の直接的多重アリール化

Direct Multiple Arylation of Functional Aromatics

依光英樹, 大須賀篤弘

京都大学大学院理学研究科化学専攻

H. Yorimitsu and A. Osuka

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

Peripheral arylation of functional aromatic nuclei can customize the electronic and steric natures of the parent nuclei through extension of π -conjugation, thereby being useful in pursuing new advanced materials. We disclose that state-of-the-art palladium-catalyzed direct arylation is applicable to modification of functional aromatics such as tetrathiafulvalene and porphyrins as a much more efficient method than the well-known cross-coupling strategy.

1. はじめに

新しい有機合成反応の出現は、それ自身が心ときめかせるだけでなく、有機分子の高効率合成法や新規機能性分子の創出に直結する。その最たる例がクロスカップリング反応であろう[1,2]。求核的有機金属反応剤と求電子的有機ハロゲン化物を遷移金属触媒存在下に反応させるだけで、自在に炭素-炭素単結合を構築できる。特にビアリールの合成法としては最も強力かつ信頼性の高い反応であり、発見[3,4]から 40 年を経た今日では多種多様な医薬品、機能性有機材料がクロスカップリング反応を利用して工業的に合成されている。

近年、芳香環炭素-水素結合の直接アリール化反応がクロスカップリング反応に代わる手法として目覚ましい発展を遂げている(図 1) [5-11]。直接アリール化では、反応条件を工夫することにより、求核的有機金属反応剤ではなく対応する芳香環を直接ハロゲン化アリールと反応させることができる。クロスカップリング反応に必要な有機金属反応剤をあらかじめ調製する必要がないため、合成工程の短縮による効率的なビアリール合成が可能となる。また、クロスカップリング反応でしばしば問題となる有機金属反応剤のプロトノリシス(加水分解)を考慮しなくてよいため、多数の炭素-炭素結合を一挙に構築する際に劇的な収率の向上が期待できる。

我々は、元々興味深い光・電子的機能を有する π 共役系母核の周辺部にアリール基を導入すれば、母核の特性を活かしつつ優れた機能を付与でき、興味深い新規 π 共役系分子を効率よく創出できると考えた。この際、パラジウム触媒による炭素-水素結合の直接変換のメリットを最大限活かした多重アリール化を駆使すれば、超高効率で π 共役系母核を大胆に修飾し、多彩な π 共役系分子ライブラリを構築できると考えた。

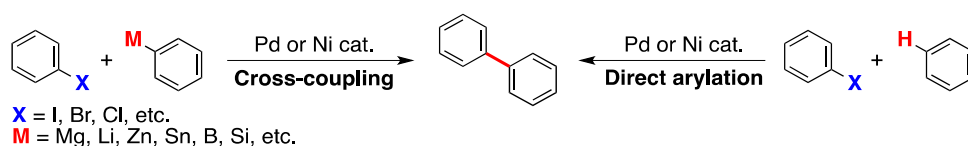


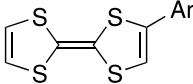
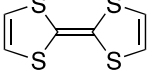
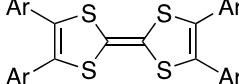
図 1 クロスカップリング反応と炭素-水素結合の直接アリール化

2. TTF の直接アリール化

TTF 誘導体は分子エレクトロニクスのかぎを握る分子群として注目を集めている[12-14]. TTF の周辺部を π 共役系で修飾すれば, TTF 骨格に由来する物性が劇的に変化し, 斬新な機能の発現が期待できる. TTF の化学修飾では, クロスカップリング反応が信頼性の高い唯一の手法と言える[15]. しかしながら, その修飾には多段階を要し非効率的であるだけでなく, 新材料創出を指向した π 共役系の一挙拡張は困難を極める. 我々は, TTF 周辺部に π 共役系ユニットを効率よく導入する手法を確立すべく, 炭素-水素結合の直接アリール化について検討を行った[16].

検討の結果, パラジウム触媒を炭酸セシウムと組み合わせると, 効率よく TTF の直接アリール化が進行することを見いだした. 具体的には, 臭化アリールに対して触媒量の酢酸パラジウムとトリ *tert*-ブチルホスフィン HBF_4 塩, 3 当量の炭酸セシウム存在下, 2.5 当量の TTF を還流 THF 中 3 時間作用させると, モノアリール TTF **1** が中程度の収率で得られた (表 1). 基質適用範囲は広く, 様々なアリール基の導入が可能である.

表 1 TTF のモノアリール化とテトラアリール化

 1	cat. Pd(OAc)₂ cat. PtBu₃·HBF₄ Ar–Br, Cs₂CO₃ ← THF, reflux, 3 h		cat. Pd(OAc)₂ cat. PtBu₃·HBF₄ Ar–Br, Cs₂CO₃ → THF or dioxane reflux, 12–24 h	 2		
Ar	1	Conditions	yield /%	2	Conditions	yield /%
C ₆ H ₄ -4-Me	1a	A	50	2a	B, THF, 15 h	97
2-naphthyl	1b	A	53	2b	B, THF, 18 h	85
C ₆ H ₄ -4-F	1c	A	51	2c	B, THF, 24 h	60
C ₆ H ₄ -4-OMe	1d	A	48	2d	B, dioxane, 22 h	78
C ₆ H ₄ -4-NMe ₂	1e	A	42	2e	B, dioxane, 22 h	60
C ₆ H ₄ -4-CO ₂ Et	1f	A	64	2f	C, THF, 15 h	91
C ₆ H ₄ -4-NO ₂	1g	A	60	2g	C, THF, 18 h	60
C ₆ H ₄ -3-OMe	1h	A	64	2h	B, THF, 24 h	86
C ₆ H ₄ -3-CF ₃	1i	A	56	2i	B, THF, 24 h	86
C ₆ H ₄ -4-CN	1j	A	50	2j	C, dioxane, 13 h	60

Conditions A: 5 mol% Pd(OAc)₂, 15 mol% PtBu₃·HBF₄, 3 equiv Cs₂CO₃, 2.5 equiv TTF for 1 equiv ArBr.

Conditions B: 25 mol% Pd(OAc)₂, 75 mol% PtBu₃·HBF₄, 5 equiv Cs₂CO₃, 5 equiv ArBr for 1 equiv TTF.

Conditions C: 30 mol% Pd(OAc)₂, 90 mol% PtBu₃·HBF₄, 6 equiv Cs₂CO₃, 5 equiv ArBr for 1 equiv TTF.

1 の収率が中程度にとどまっているのは直接アリール化の反応効率が悪いわけではない. アリール化の効率が良すぎるために, モノアリール化で反応を止めるのが困難であり, ジアリール化体の生成を抑制できないためである. 実際, 過剰量の臭化アリールと TTF を反応させると, テトラアリール化体 **2** が高収率で得られた (表 1). 従来法によるテトラアリール TTF の合成は極めて効率が悪く, その合成例は少ない[17,18]. 本手法を用いれば新規テトラアリール TTF ライブラリを一挙に構築することができ, TTF の化学修飾法として極めて強力である.

得られたテトラ 4-トリル TTF の X 線結晶構造解析の結果を示す (図 2). 母核に直結したアリール基は, TTF 母核を含む平面に対して 30° ~ 50° ねじれて配向していることがわかった (図 2b). 平面性

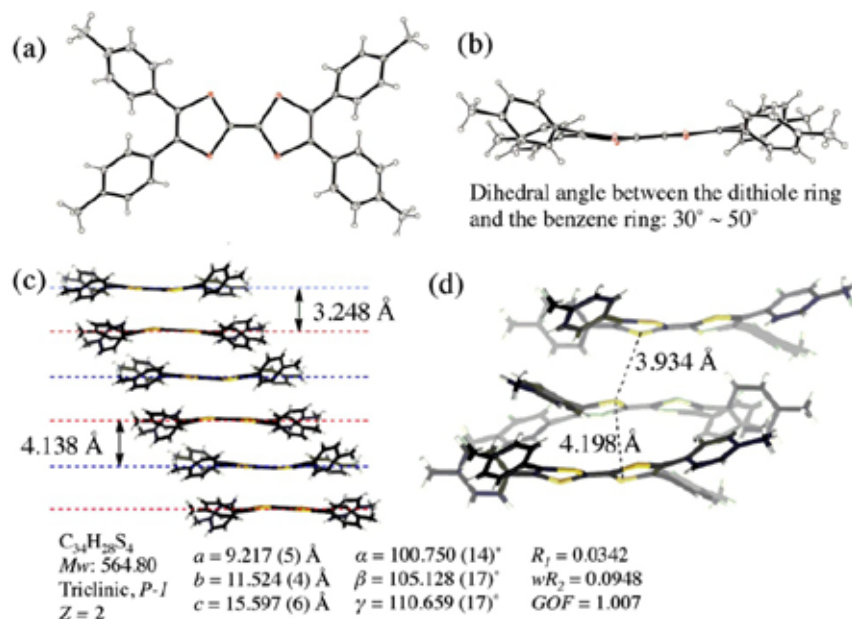


図2 テトラ4-トリル TTF の結晶構造 : (a) 上から, (b) 横から. (c) スタッキング構造, (d) その拡大図

は低いものの, アリール基と TTF 母核が共役している様子が見て取れる. また, 面間距離は 3.5~4.0 Å であり, 多数のアリール基が張り出しているにも関わらず, 硫黄原子間の相互作用が働く距離で積層していることが明らかとなった (図 2c,d).

アリール基が TTF の分光学的特性に与える影響を系統的に精査するべくアリール TTF 誘導体の紫外可視吸収スペクトルの測定を行った. 一置換体の吸収スペクトル (図 3a) において, 400 nm 付近より長波長側に弱く幅広い吸収が観測された. この吸収帯はアリール基上の置換基の電子求引性が高まるにつれ長波長シフトしていく傾向が見られた. これらの吸収帯は TTF 母核上に局在する HOMO からアリール基上に局在する LUMO への遷移に対応する吸収であることが密度汎関数法による理論計算により確認されている. よって, 置換基の電子求引性が高まるにつれ HOMO-LUMO 間のエネルギー差が減少していくことがわかった. 一方, 四置換体の吸収スペクトル (図 3b) を見ると, 各々の化合物の吸収極大波長は, 一置換体のそれと比較してほとんど変化が見られない. つまり, 一置換体と四置換体における HOMO-LUMO 間のエネルギー差は, 置換基の数が増えても変動しない. 事実, 理論計算によれば, 一置換体と四置換体の HOMO-LUMO ギャップには大きな差がないことがわかってい

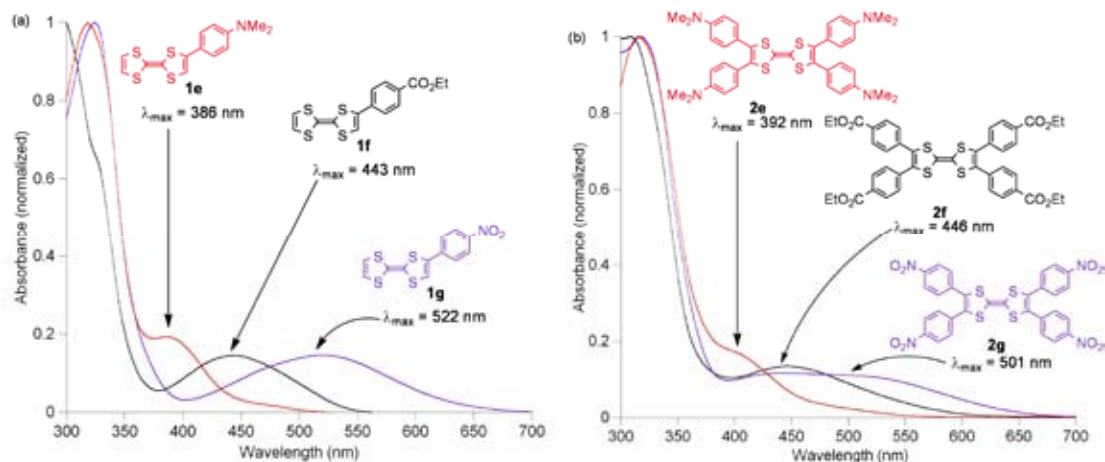


図3 アリール TTF 誘導体の紫外可視吸収スペクトル : (a) モノアリール TTF 1e-1g, (b) テトラアリール TTF 2e-2g (クロロホルム中)

る。以上の結果から、アリール化された TTF 誘導体の分光学的特性は、アリール基の種類には大きく依存するものの、アリール基の数にはあまり依存しないことが明らかとなった。

生成物の酸化電位をサイクリックボルタンメトリー法により測定した (図 4)。まず、一置換体について測定したところ (図 4 左)、アリール基上の置換基の電子供与性が高くなるにつれ、第 1 酸化電位 (E_{ox1}) が低下し、より酸化を受けやすくなる傾向が見られた。理論計算によればアリール置換 TTF の HOMO のエネルギー準位は、アリール基の置換基が電子供与性になると上昇、電子求引性になると降下することが確認されており、これは電気化学測定の結果とよく一致している。四置換体の場合この傾向は特に顕著で、置換基の電子供与性が高まるにつれ大きく酸化電位が低下した (図 4 右)。最も酸化を受けにくいテトラニトロフェニル置換体と最も酸化を受けやすいテトラキスジメチルアミノフェニル置換体の第 1 酸化電位の差は 0.41 V となり、一置換体における差 0.13 V に比べ大きく増大した。このように、TTF 誘導体の第 1 酸化電位は置換基の電子的性質と数の両方に依存することが明らかとなった。一方で、第 1 酸化電位と第 2 酸化電位 (E_{ox2}) の差 ΔE は 0.4 V 前後でほぼ一定であり、置換基依存性はほとんどない。アリール置換基が on site Coulomb 反発にほとんど影響を与えないことがわかった。

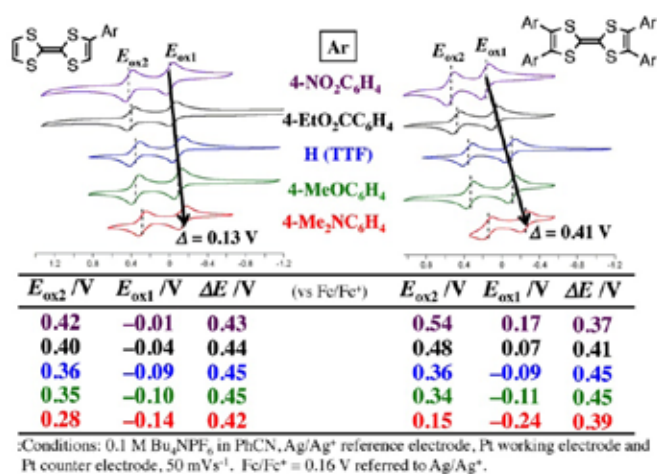


図 4 モノアリール TTF **1d-1g** と テトラアリール TTF **2d-2g** の CV 測定 (TTF は参考)

各種テトラアリール TTF を DDQ と反応させ電荷移動錯体を調製した。電荷移動錯体のアセトニトリル溶媒中での紫外可視近赤外吸収スペクトル (図 5) は 600 nm よりも長波長側に幅広い吸収を示した。また、アリール基の電子供与性が高くなるにつれ吸収帯が顕著にレッドシフトし、ジメチルアミノ置換体の吸収帯は 1100 nm 付近を中心として 1600 nm にまで達する。

また、ラジカルカチオン由来の吸収帯は、中性状態とは異なりアリール基の電子的性質だけでなく、置換基の数によっても大きな影響を受ける (図 6)。すなわち、一置換体に比べ四置換体ラジカルカチオン由来の吸収帯は大きく長波長シフトしている。

パラジウム触媒による直接アリール化反応により、従来法では合成困難な多置換テトラチアフルバレン誘導体のライブラリを高効率かつ簡便に合成することに成功した。このライブラリを用いて、アリール TTF の光・電気的機能に対する置換基効果を明らかにした。多重アリール置換 TTF はその合成の難しさからこれまでほとんど研究がなされておらず、未解明の物性を数多く残している。本研究が TTF の化学の更なる進展に貢献していくことを期待する。

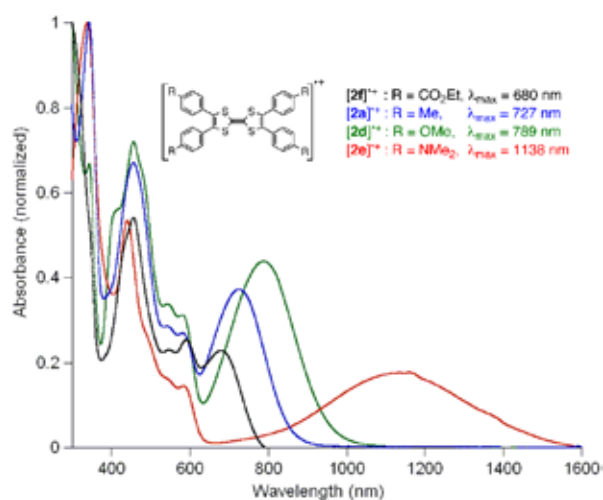


図 5 (4-RC₆H₄)₄TTF-DDQ 錯体の紫外可視近赤外吸収スペクトル (アセトニトリル中)

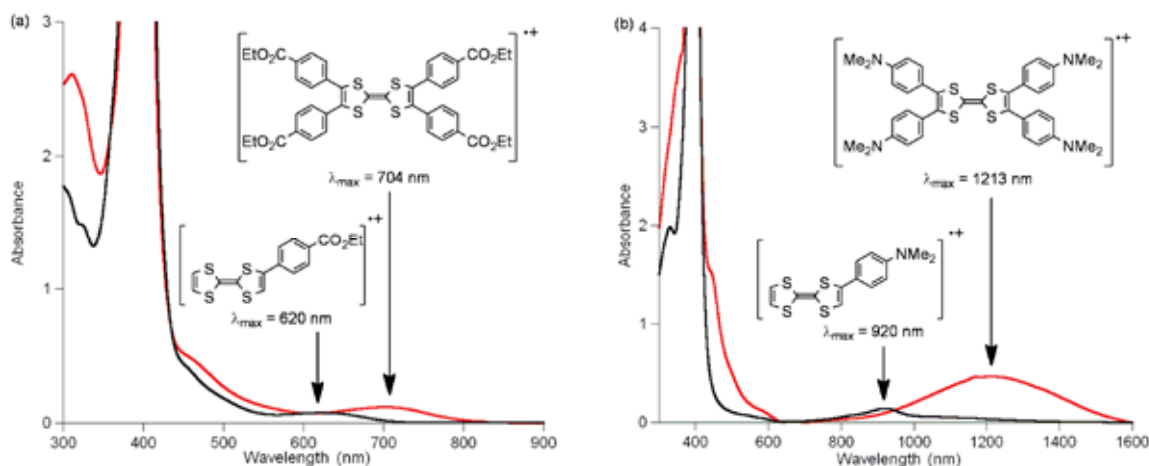


図 6 アリール TTF-TCNQ 錯体の紫外可視近赤外吸収スペクトル (1,2-ジクロロエタン中) : (a) **1f** および **2f** との錯体, (b) **1e** および **2e** との錯体

3. ポルフィリンの直接アリール化

ポルフィリンはその広い π 共役系に由来する興味深い光学特性や電子物性を示し、機能性分子の鍵ユニットとして盛んに研究がなされている。ポルフィリン周辺部の化学修飾はポルフィリン母核の電子状態に大きな変化を与えることができ、周辺修飾に基づく新しい物性を有する機能性有機材料の創出に繋がる[19]。

ポルフィリン周辺部のアリール化は π 共役系の拡張に有効であり、導入するアリール基の種類を変えることで系統的に電子的摂動を与えることができる。したがって、ポルフィリン周辺部のアリール化は新規機能性有機材料の開発に非常に有用であろう。

これまでに報告されているアリール化法は大きく二つの形式に分類できる。一つはアリールリチウムの *meso* 無置換ポルフィリンに対する求核付加とそれに続く酸化反応である[20]。この手法は収率良くアリール化を行えるものの、アリールリチウムの反応性が非常に高いため化学選択性に問題がある。もう一つの手法は、遷移金属触媒によるクロスカップリング反応によりアリール基を導入するものである[21]。この手法は化学選択性に優れ信頼性の高い手法であるが、ポルフィリン周辺部をまずハロゲン化あるいはメタル化する必要がある、必然的に多段階の変換を要する。したがって、より効率よくポルフィリンをアリール化する手法の開発が求められている。

TTF のアリール化の成功を受けて、ポルフィリンの直接修飾を目指して、基質ならびに反応条件の検討を徹底的に行った。その結果、Fagnou ら[22-24]により報告されたピバル酸を添加剤として用いる手法が *meso* 無置換ポルフィリンの直接アリール化に有効であることが明らかになった[25]。具体的には、5,10,15-トリアリールポルフィリンニッケル錯体 **3** に対して、臭化アリール、ピバル酸、炭酸カリウム、触媒量の酢酸パラジウムと DavePhos を作用させ、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 中で 100 °C 20 時間加熱すると、ジアリール化反応が効率よく進行した (表 2)。驚くべきことに、アリール化反応は、一般に反応性が高いとされる無置換 *meso* 位ではなくその隣の β 位で選択的に進行し、*meso* 位がアリール化されたものは全く得られなかった。本反応はポルフィリンの β 位において一段階で選択的に炭素-炭素結合を構築できる唯一の手法である。

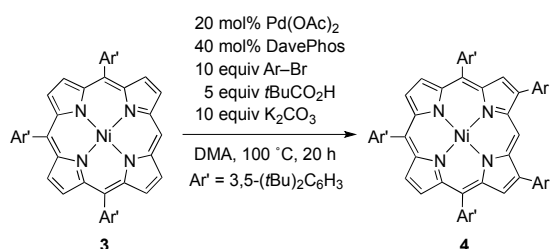
臭化アリールの適用範囲は広く、特にヘテロ原子を持たない臭化アリールとの反応は高収率で目的生成物を与えた (entries 1-6)。また、立体障害の大きな 2-ブロモトルエンとの反応も効率よく進行した (entry 2)。4-ブロモアニソールとの反応は標準反応条件では低収率にとどまったが、ピバル酸の代わり

にピバール酸カリウムを用いると収率が著しく向上した (entry 8). アミノ基やエトキシカルボニル基, ニトロ基が置換した臭化アリールとの反応は非常に遅く, 触媒の失活が認められた (entries 9–11). そこで 20 時間おきにパラジウム触媒を追加しながら長時間反応を行ったところ, 目的生成物を良好な収率で得ることができた.

本手法はジアリールポルフィリン **5** のテトラアリール化にも適用できる (表 3). 一挙に 4 カ所の β 位でアリール化が進行し, ポルフィリン周辺部を修飾する手法として非常に強力である.

Fagnou ら[22-24,26]の研究に基づき, 図 7a に示す協奏的メタル化-脱プロトン機構 (Concerted Metalation-Deprotonation (CMD) 機構) でアリール化が進行していると考えている. すなわち, 1) 臭化アリールの 0 価パラジウムに対する酸化的付加, 2) ブロミド-ピバレート交換によるアリールパラジウムピバレートの生成, 3) 協奏的な脱プロトンを伴ったポルフィリン β 位のパラジウム化, 4) 還元的脱離から成る反応機構である. 高い β 選択性は立体的要因に因るものと考えられる (図 7b). すなわち, 置換される β 位のプロトンが他のポルフィリン周辺プロトンよりも空いており, パラジウムピバレートが最も接近しやすいためと考えられる.

表 2 5,10,15-トリアリールポルフィリンニッケル錯体 **3** の β 選択的 direct ジアリール化

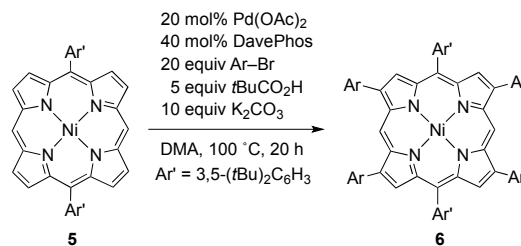


entry	Ar	4	yield /%
1	C ₆ H ₅	4a	76
2	2-MeC ₆ H ₄	4b	71
3	3-MeC ₆ H ₄	4c	81
4	4-MeC ₆ H ₄	4d	79
5	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	4e	80
6	2-naphthyl	4f	84
7	3-MeOC ₆ H ₄	4g	72
8	4-MeOC ₆ H ₄	4h	8 (62 ^a)
9	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	4i	32 (63 ^b)
10	4-EtO ₂ CC ₆ H ₄	4j	28 (62 ^b)
11	4-O ₂ NC ₆ H ₄	4k	3 (43 ^c)

^a *t*BuCO₂K (5 equiv) was used instead of *t*BuCO₂H.

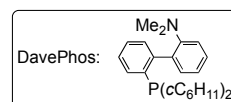
^b The reaction time was 40 h, and a DMA solution of Pd(OAc)₂ (20 mol%) and DavePhos (40 mol%) was added again after 20 h. ^c The reaction time was 60 h, and a DMA solution of Pd(OAc)₂ (20 mol%) and DavePhos (40 mol%) was added every 20 h.

表 3 5,15-ジアリールポルフィリンニッケル錯体 **5** の β 選択的 direct テトラアリール化



entry	Ar	6	yield /%
1	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	6a	91
2	4-C ₈ H ₁₇ OC ₆ H ₄	6b	38 (69 ^a)
3	4-[Bu ₂ NC(=O)]C ₆ H ₄	6c	(60 ^b)
4	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	6d	13 (60 ^b)

^a *t*BuCO₂K (5 equiv) was used instead of *t*BuCO₂H. The reaction time was 40 h. ^b The reaction time was 60 h, and a DMA solution of Pd(OAc)₂ (20 mol%) and DavePhos (40 mol%) was added every 20 h.



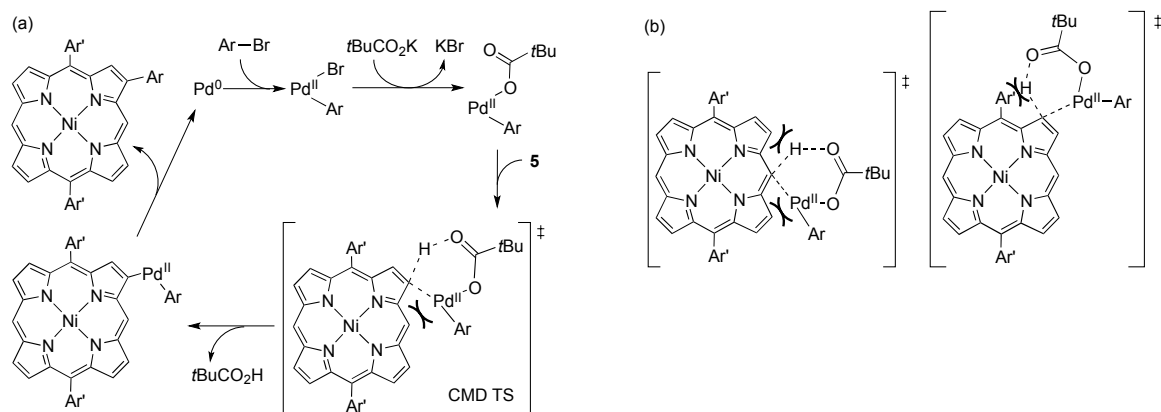


図 7 (a) 推定反応機構, (b) CMD の不利な遷移状態

生成物の構造は最終的に X 線結晶構造解析により決定した (図 8). β 位に導入されたアリール基とポルフィリン平面の二面角は約 50° であり, *meso* 位アリール基とポルフィリン平面の二面角 (64° – 89°) よりも明らかに小さい. また, β 位アリール基とポルフィリンの間の炭素–炭素単結合は *meso* 位アリール基のそれと比べて短い (1.46 – 1.49 Å vs. 1.50 – 1.53 Å). このことは, ポルフィリンの π 電子系が β 位のアリール基上まで拡張されていることを示唆している. 実際, 導入されたアリール基の電子状態に応じて, 紫外可視吸収スペクトルに摂動が見られる (図 9).

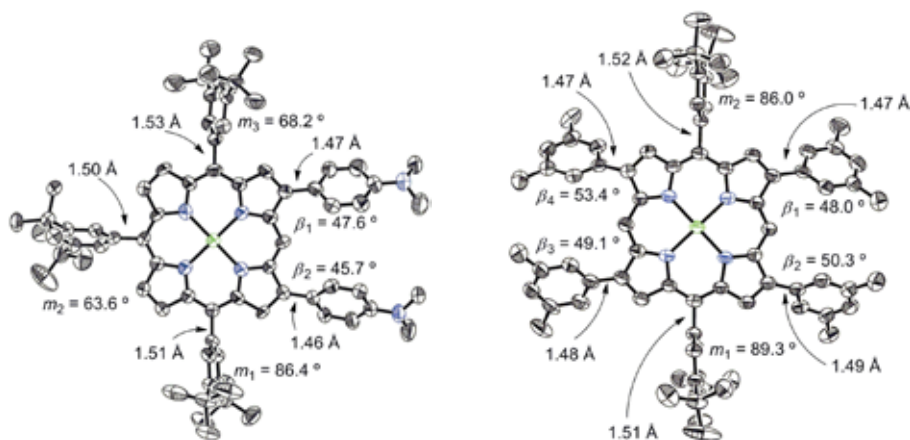


図 8 ジアリール化体 **4i**(左)およびテトラアリール化体 **6a**(右)の ORTEP 図

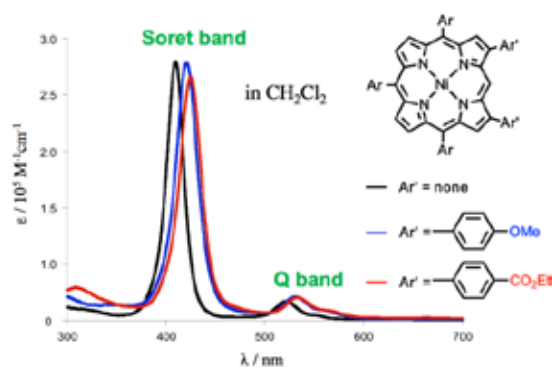


図 9 ジアリール化体 **4h** と **4j** の紫外可視吸収スペクトル

4. まとめ

炭素-水素結合の直接的変換のメリットを最大限活かした多重アリール化を利用して、超高効率で π 共役系母核を修飾し、多彩な π 共役系分子ライブラリを構築することができた。このライブラリから興味深い電子・光物性を有する機能性分子を見いだしつつある。機能性分子の効率的修飾法をさらに開拓し、有用な機能性分子を発掘したい。

謝辞

以上の研究は、徳地澄人氏、三田村之裕氏、川又優氏と共に行ったものであり、三氏の献身に深謝します。また、TTF のアリール化に関しては矢持秀起先生（低温物質科学研究センター）より適切なご助言を頂きました。化合物の同定に必要な NMR の維持には、低温物質科学研究センターによる寒剤供給が必須であります。この場を借りて篤く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6722 (2011).
- [2] E. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6738 (2011).
- [3] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 144 (1972).
- [4] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4374 (1972).
- [5] Y. Akita, Y. Itagaki, S. Takizawa, A. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.* **37**, 1477 (1989).
- [6] T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **36**, 200 (2007).
- [7] I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1173 (2007).
- [8] A. Mori, A. Sugie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 548 (2008).
- [9] L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9792 (2009).
- [10] J.-Q. Yu, Z. Shi, ed., *C-H Activation*, Springer (2010).
- [11] M. Iwasaki, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Asian J.* **2**, 1430 (2007).
- [12] J. Yamada, T. Sugimoto, ed., *TTF Chemistry*, Kodansha (2004).
- [13] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1 (2007).
- [14] D. Jérôme, *Chem. Rev.* **104**, 5565 (2004).
- [15] M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake, *Chem. Rev.* **104**, 5085 (2004).
- [16] Y. Mitamura, H. Yorimitsu, K. Oshima, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2**, (2011).
- [17] A. Charlton, A. E. Underhill, G. Williams, M. Kalaji, P. J. Murphy, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Chem. Commun.* 2423 (1996).
- [18] T. Nagawa, Y. Zama, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2035 (1984).
- [19] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, ed., *Handbook of Porphyrin Science Vol. 2*, World Scientific Publishing (2010).
- [20] M. O. Senge, W. W. Kalisch, I. Bischoff, *Chem. Eur. J.* **6**, 2721 (2000).
- [21] N. N. Sergeeva, M. O. Senge, A. Ryan, *Handbook of Porphyrin Science Vol. 3*, (K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.), World Scientific Publishing, Chapter 13 (2010).
- [22] D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **39**, 1118 (2010).
- [23] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10848 (2008).
- [24] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16496 (2006).

- [25] Y. Kawamata, S. Tokuji, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8867 (2011).
[26] D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1066 (2006).

著者略歴



依光 英樹 (Hideki Yorimitsu) 京都大学大学院理学研究科 准教授
2002 京都大学博士 (工学)
2002～2003 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 JSPS 博士研究員
2003～2008 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 助手 (助教)
2008～2009 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 准教授
2009～現在 現職



大須賀 篤弘 (Atsuhiko Osuka) 京都大学大学院理学研究科 教授
1979 京都大学大学院理学研究科退学
1979～1984 愛媛大学理学部助手
1982 京都大学理学博士
1984～1987 京都大学理学部助手
1987～1996 京都大学理学部 (大学院理学研究科) 助教授
1996～現在 現職

High Pressure Inductive Measurements using Anvil Cells

Swée K. Goh

Department of Physics, Kyoto University
Cavendish Laboratory, University of Cambridge

1. Introduction

Many properties of correlated electron systems can be varied by changing the distance between the constituent atoms. In the tight binding model, the hopping integral increases when this interatomic distance is reduced. This could, for instance, lead to the formation of electronic bands, giving rise to a new, different state. To manipulate the lattice spacing, pressure is a powerful tool; and devices have been developed to exert pressure in a control manner.

Loosely speaking, there are two goals for high pressure research. The first is to discover interesting states by mapping the high pressure phase diagram. This is related to the concept of ‘tuning’. By employing a set of tuning parameters such as magnetic field, electric field, doping and pressure, the intricate electronic properties of the system can be ‘fine tuned’, enabling the identification of exotic phases using the same sample. To this end, it is useful to mention that a tuning parameter that does not break time reversal symmetry is particularly attractive – and pressure is one such parameter – because by careful chemical synthesis, it is possible to engineer materials with the ‘right’ starting lattice constants to mimic the state of interest. Magnetic field, which breaks time reversal symmetry, does not offer the same luxury – for example, it is a nontrivial exercise to bring fractional quantum Hall state back to zero field.

The second goal of this research is to conduct careful study of the high pressure phases discovered. To fulfil this goal, one needs as many tools as possible in the high pressure toolbox. In addition, it is also appealing to be able to reach pressures that are as high as possible. Therefore, pressure cells utilising diamond or Moissanite anvils are the most common. In this article, I will describe some *inductive* experiments we have performed [1-9] that have allowed us to extract microscopic information of the high pressure phase.

2. The preparation of the pressure cells

To perform inductive measurements, it is highly desirable to have a coil which is only slightly larger than the sample. In other words, the filling factor η , defined as the ratio of the sample volume to the volume of the coil, should be as close to unity as

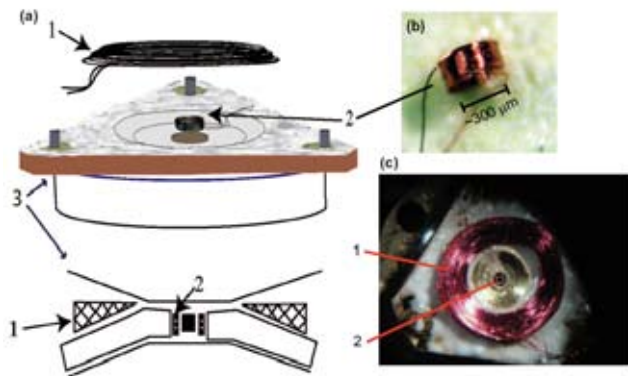


Figure 1. (a) A schematic diagram and (c) a photograph showing the arrangement of the primary driving coil (1), secondary pick-up coil (2) and the anvils (3). (b) A typical pick-up coil with a diameter of 300 μm .

possible. This poses a challenge to high pressure works using anvil cells. To understand this challenge, we have to understand the construction of the sample space for this type of pressure cell. First, a thin (metallic) disk is pressed between the anvils so that it deforms plastically and more or less takes the shape of the anvil. After that, a small hole is drilled at the centre of the deformed region. This ‘gasket’ hole, bounded at the top and bottom by the anvils, is the sample space. Therefore, if a coil is placed around the anvil, one achieves a typical filling factor of $\sim 10^{-6}$. To complicate the situation, the gasket material contributes background signals, making it difficult to interpret the data obtained.

To overcome these issues, Alireza and Julian took a bold approach – they developed a technique to place a tiny coil *inside* the gasket hole [10]. Briefly, a 10-turn coil with a diameter of about 300 μm was wound using small insulated copper wire. Two channels were carved on the gasket for placing the two legs of the coil, and the channels were patched by Stycast 1266 epoxy. Figure 1 shows the photograph of the setup. This immediately boosted the filling factor to 10^{-1} , and eliminated the background contribution significantly.

Although the technique was initially developed for detecting phase transitions, for instance superconducting or ferromagnetic transitions [10], I will show in this article that this microcoil method can be adopted for other microscopic measurements, such as the de Haas-van Alphen (dHvA) effect [1] and nuclear magnetic resonance (NMR) [6,7]

3. The de Haas-van Alphen effect

The existence of the Fermi surface is arguably the best signature of a crystalline, metallic state. The topography of the Fermi surface is predominantly mapped by two techniques: angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) and quantum oscillations such as the dHvA effect. Unfortunately, it is impossible to carry out ARPES under pressure. Therefore, to probe the electronic structure of correlated electron systems under high pressure, the dHvA effect stands out as a powerful technique. In addition to gauging the size and the shape of Fermi surface sheets, this technique provides sheet-resolved quasiparticle effective masses. Impressive high pressure dHvA results have already been obtained on various heavy fermion systems using piston-cylinder pressure cells [11], providing a wealth of information for understanding the properties of these systems.

Very often, the phase of interest lies at the part of the pressure phase diagram that is too

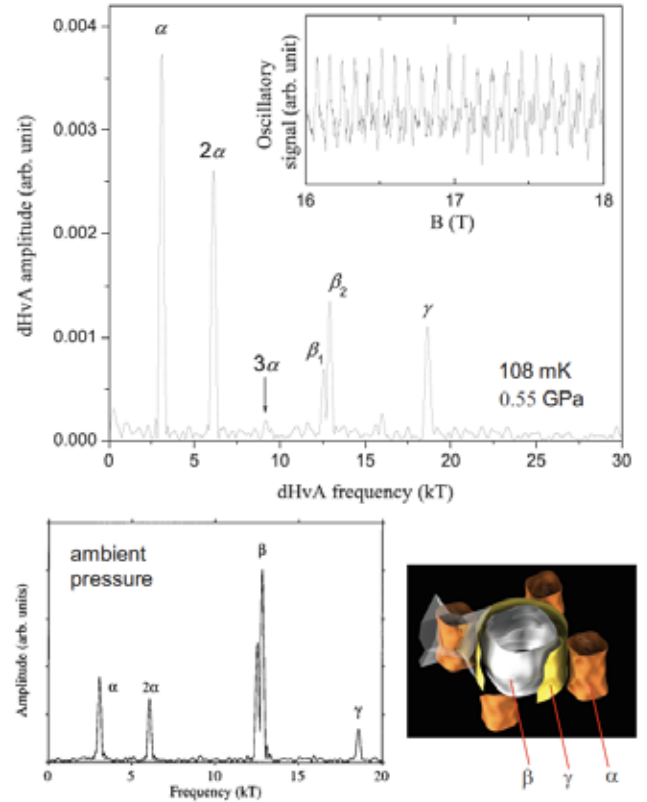


Figure 2. (Top panel) The dHvA signal of Sr_2RuO_4 and its FFT spectrum at 0.55 GPa, showing clearly all three branches of the Fermi surface. (Bottom panel) The ambient pressure spectrum, taken from [12], is shown for comparison. The Fermi surface of Sr_2RuO_4 is also displayed, showing the corresponding Fermi surface branches.

high for piston-cylinder pressure cells, which are limited to 3 – 4 GPa. Therefore, we are interested to perform dHvA measurements using an anvil cell, which can reach much higher pressures. As a first step, we investigated if it is feasible to perform the dHvA measurement using a 10-turn microcoil as a pickup coil.

Field modulation technique is a well-established method for the detection of dHvA signals [13]. A 140-turn copper coil was placed around the anvil, outside the sample chamber, to provide a modulation field of ~ 5 G. With this setup, clear dHvA signals have been observed for a few systems. Here we show the data obtained on a piece of ultra-clean Sr_2RuO_4 single crystal provided by Y. Maeno's group. The Fourier transform of our data reveals several peaks – three of them are fundamental frequencies that can be uniquely assigned to the α , β and γ sheets, in excellent agreement with previous ambient pressure dHvA works done under much favourable conditions (larger crystals, larger pickup coil with compensation scheme). In addition, the quasiparticle effective masses extracted by studying the temperature dependence of dHvA amplitudes are also consistent with earlier studies: $m^*/m_e = 3.4 \pm 0.1$, 7.0 ± 0.3 and 15.6 ± 1.2 for α , β and γ sheets, respectively [1]. Therefore, we believe that there is an opportunity to perform the dHvA effect at higher pressures using an anvil cell.

4. Nuclear Magnetic Resonance

NMR is a very powerful tool to study the spin dynamics of correlated electron systems. To perform NMR experiments, a tunable LC resonator is constructed whose resonance frequency can be varied around the Larmor frequency of the probe nucleus under investigation. The microcoil naturally provides the inductance L necessary for the electrical resonator. On the other hand, the capacitive component is conveniently given by the feedthrough wire of the pressure cell, which acts like a cylindrical capacitor. Therefore, the necessary ingredients are in place to perform NMR experiments using anvil cells [6].

With this configuration, we have investigated various systems, including copper-based and iron-based superconductors, materials that might be useful for hydrogen storage, as well as simple elements. To illustrate the usefulness of the technique, I show the data collected on polycrystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [7]. In copper oxide superconductors, it is well known that an anomalous pseudogap phase exists on the underdoped side of the phase

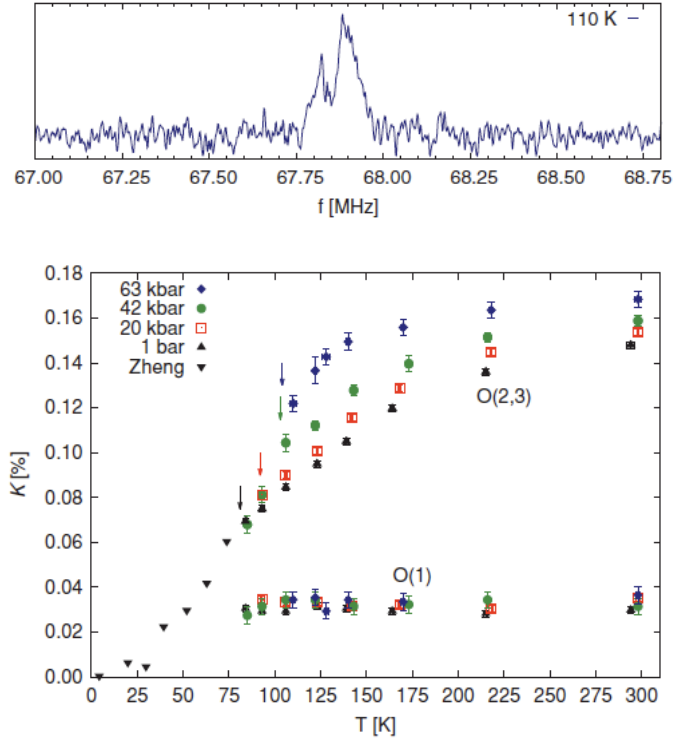


Figure 3. (Top panel) ^{17}O NMR spectrum of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ polycrystals at 6.3 GPa. (Bottom panel) Knight shift as a function of temperature at various pressures. The temperature independent shift comes from the apical O(1) nucleus, while O(2,3) denotes shifts from the planar oxygen sites. The arrows indicate the superconducting transition temperatures. The ambient pressure data from Ref. [14] are also shown for comparison.

diagram. Further doping the system closes the pseudogap. Applying pressure on underdoped cuprates raises the superconducting critical temperature, in similar manner to hole doping. Therefore, it is natural to ask if the pseudogap phase can be suppressed by pressure.

NMR Knight shift, a quantity which is proportional to the density of states, is a useful probe of the pseudogap phase. In the normal state, Knight shift has a non-Pauli-like temperature dependence, characteristic of a pseudogap behaviour. We performed ^{17}O NMR on $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ polycrystals at various pressures. Following earlier works by Haase and coworkers [15,16], the Knight shift data shown in Figure 3 were analysed using the linear combination of two susceptibilities χ_1 and χ_2 . It is found that the contribution from χ_1 , which is temperature dependent, decreases steadily at high pressures, while the contribution from the temperature independent χ_2 , increases by a factor of 9 at 6.3 GPa, the highest pressure reached for this study. Hence, pressure closes the pseudogap, and the large increase of the contribution from the Pauli-like susceptibility might explain why pressure enhances the superconducting critical temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ so much.

In addition, we have studied elemental aluminium up to 10.1 GPa. We found a rapid suppression of the density of states at high pressure, which is consistent with a high pressure Lifshitz transition where some Fermi surface sheets disappear [17].

5. Mapping the phase diagram

As mentioned earlier, this technique was initially developed to detect ferromagnetic and superconducting transitions. Originally, the cell was configured in the *mutual inductance mode*, where a modulation coil similar to the configuration employed in Section 3 was in place. Using this configuration, we have recently constructed the high pressure phase diagram of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, allowing the study of the interplay between chemical and physical pressures [3], and quasi-skutterudite compound $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$, where we identified a superlattice quantum critical point beneath the superconducting dome [9].

When we discussed the configuration for NMR experiments in the preceding section, we mentioned the need of building an *LC* resonator. In fact, we can also detect phase transition using the microcoil configured in the *resonator*

mode, simply by tracking the resonant frequency of the resonator. The resonant frequency of a simple parallel *LC* circuit is given by $2\pi f = 1/\sqrt{LC}$. When a sample is inserted into a coil, its inductance is given by $L = L_0(1 + \eta\chi)$, where L_0 is the inductance of the coil without any sample, η is the filling factor as defined in Section 2, and χ is the susceptibility of the sample. Therefore, when phase transition occurs, the resonant

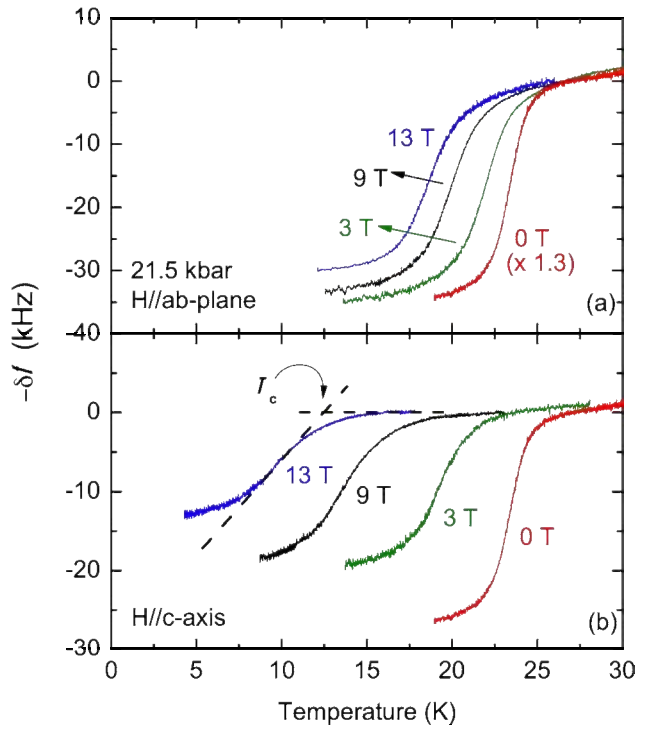


Figure 4. Temperature dependence of the resonant frequency of a high pressure resonator containing a single crystal of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$ at 2.15 GPa with magnetic field applied along (a) the *ab* plane and (b) the *c* axis.

frequency alters correspondingly due to the change in χ . This technique is particularly sensitive to superconducting transitions, where the change in χ is of the order of unity, and the resonant frequency increases upon entering the superconducting state. We show in Figure 4 some example traces collected on $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$, a superconductor with a critical temperature of 31 K, where we studied the anisotropic superconducting properties as a function of pressure [4].

6. Future prospects and conclusions

The high pressure LC resonator described above operates in the radiofrequency range. Incidentally, the tunnel diode oscillator (TDO), a powerful method to probe the symmetry of the superconducting gap functions, also operates in the same frequency range. Naturally, one would like to ask if it is possible to incorporate a tunnel diode in series with our LC tank circuit, hence enabling the study of superconducting gap symmetry under pressure. This is indeed a subject for future investigations.

So far, the article has only dealt with the situation where the pressure environment is hydrostatic, or at least quasi-hydrostatic. One could also apply force only along one particular direction, giving rise to *uniaxial* pressure effect. For low dimensional materials with anisotropic compressibility, uniaxial pressure can give drastically different results. To take an example, while hydrostatic pressure depresses the superconducting critical temperature of Sr_2RuO_4 , uniaxial pressure enhances it [18].

Recently, in collaboration with H. Taniguchi and Y. Maeno of Kyoto University, a uniaxial pressure cell was designed to perform inductive measurements. A pickup coil was installed inside the pressure cell around the sample, thereby ensuring a good filling factor. It is hoped that in the near future, the high pressure experiments described in this article can also be carried out under uniaxial pressure.

In summary, I have discussed various aspects of inductive measurements currently being carried out under pressure using anvil cells. I have given examples from the de Haas-van Alphen effect, nuclear magnetic resonance as well as the mapping of the phase diagram using the microcoil technique. With suitable modifications, other physical properties, eg. penetration depth of superconductors, can also be measured under pressure, allowing detailed studies of exotic states that arise at high pressures.

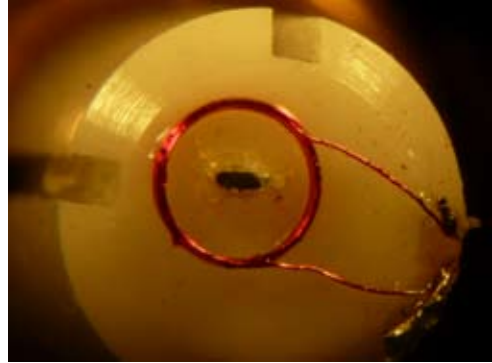


Figure 5. Photograph showing the interior of a uniaxial pressure cell. The crystal was polished to expose the crystallographic plane in such a way that pressure can be applied along the ab plane. The bottom piston is shown. The coil, which is slightly thinner than the crystal, has a diameter of 1.5 mm (Picture credit: H. Taniguchi)

Acknowledgement

I thank Michael Sutherland, Lina Klintberg, Malte Grosche, Thomas Meissner, Juergen Haase, Yusuke Nakai and Kenji Ishida for fruitful collaborations. I also thank Yuta Mizukami, Takasada Shibauchi and Yuji Matsuda for hosting me in their laboratory, and their interest in high pressure penetration depth measurements. Patricia Alireza, who taught me everything about the microcoil technique, deserves a special credit here.

References

- [1] S.K. Goh, P.L. Alireza, P.D.A. Mann, A.-M. Cumberlidge, C. Bergemann, M. Sutherland and Y. Maeno, *Curr. Appl. Phys.* **8**, 304 (2008)
- [2] P. L. Alireza, F. Nakamura, S. K. Goh, Y. Maeno, S. Nakatsuji, Y. Chris Ko, M. Sutherland, S. R. Julian and G. G. Lonzarich, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 052202 (2010)
- [3] Lina E. Klintberg, Swee K. Goh, Shigeru Kasahara, Yusuke Nakai, Kenji Ishida, Michael Sutherland, Takasada Shibauchi, Yuji Matsuda, and Takahito Terashima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 123706 (2010)
- [4] Swee K. Goh, Y. Nakai, K. Ishida, L. E. Klintberg, Y. Ihara, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, *Phys. Rev. B* **82**, 094502 (2010)
- [5] Swee K. Goh, Lina E. Klintberg, J. M. Silver, F. M. Grosche, S. R. Saha, T. Drye, J. Paglione, Mike Sutherland, arXiv:1107.0689 (2011)
- [6] Jürgen Haase, Swee K. Goh, Thomas Meissner, Patricia L. Alireza, and Damian Rybicki, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 073905 (2009)
- [7] Thomas Meissner, Swee K. Goh, Jürgen Haase, Grant V. M. Williams, and Peter B. Littlewood, *Phys. Rev. B* **83**, 220517(R) (2011)
- [8] Swee K. Goh, Lina E. Klintberg, Patricia L. Alireza, David A. Tompsett, Jinhu Yang, Bin Chen, Kazuyoshi Yoshimura and F. Malte Grosche, arXiv:1105.3941 (2011)
- [9] Lina E. Klintberg, Swee K. Goh, Patricia L. Alireza, Paul J. Saines, David A. Tompsett, Peter W. Logg, Jinhu Yang, Bin Chen, Kazuyoshi Yoshimura and F. Malte Grosche, arXiv:1202.3282 (2012)
- [10] P. L. Alireza and S. R. Julian, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4728 (2003)
- [11] eg. H. Shishido, R. Settai, H. Harima, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1103 (2005);
T. Terashima, T. Matsumoto, C. Terakura, S. Uji, N. Kimura, M. Endo, T. Komatsubara and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 166401 (2001)
- [12] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996)
- [13] D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*, Cambridge University Press (1984)
- [14] G. Q. Zheng, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Kodama, and Y. Yamada, *Physica C* **193**, 154 (1992)
- [15] J. Haase, C. P. Slichter and G. V. M. Williams, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434227 (2008)
- [16] J. Haase, C. P. Slichter and G. V. M. Williams, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 455702 (2009)
- [17] S. K. Goh, T. Meissner, J. Haase, M. Richter and H. Eschrig, unpublished (2012)
- [18] S. Kittaka, H. Taniguchi, S. Yonezawa, H. Yaguchi and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **81**, 180510(R) (2010)

Curriculum Vitae



12 / 2004	Bachelor of Science (Hons) in Mathematics and Physics Victoria University of Wellington, New Zealand
03 / 2009	PhD in Physics University of Cambridge, United Kingdom
10 / 2008 – present	Research Fellow of Trinity College, Cambridge
10 / 2011 – present	JSPS Fellow, Electronic Properties of Solids (Matsuda-Shibauchi Lab), Kyoto University

第 10 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 10

佐々木 豊

京都大学低温物質科学研究センター

Yutaka Sasaki

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Annual meeting of the researchers and students who were affiliated with LTM center was held on March 9, 2012 at Kyoto University Clock Tower Centennial Hall.

平成 24 年 3 月 9 日（金）に京都大学百周年時計台記念館国際交流ホールに於いて、第 10 回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会を開催致しました。本会は低温物質科学研究センター関係者が一堂に会して、招待者の講演を聴き、日頃の研究成果をポスター講演の形で披露したり、今後の研究計画や新たなコラボレーションについて議論をしたりと、文字通り研究交流を行なう場として開催しております。本年度も講演会のあと研究交流会と懇親会を同時に行ないながら、学内外の関係者 78 名の親交を深めつつ研究談義に花を咲かせることができました。平成 24 年 4 月 1 日をもってセンター開設以来 10 周年を迎えることとなりますが、今後ますますの発展を予期させる活発な活動状況が示されたと言えます。講演会の始めには、前川センター長により 10 年間の活動と現状についての紹介が行なわれました。センター発展の歴史とセンターを核にした本学における研究発展の意義をあらためて噛み締めることができました。



今回の講演会では、近年発展の著しい人工ナノ構造を利用した低次元系の物理について 3 名の講師のご講演をいただきました。

はじめには、当センター教授の澤田安樹氏により、高品質の半導体接合界面を利用した 2 次元系に閉じ込められた電子の不思議な振る舞いについて講演をしていただきました。2 次元に閉じ込められた電子系に面に垂直な強磁場をかけると量子ホール効果と呼ばれる現象が起きます。単体の電子はフェルミオンに分類される量子統計性を持ち、ボソンに分類される他の物質とは相容れない性質を示すものですが、



量子ホール系では磁場によって導入された磁束量子が電子にくっつくことによって複合フェルミオンあるいは複合ボソンとなり、量子統計性が変幻自在に変化しうることなどをお話しいただきました。



名古屋大学理学研究科教授の和田信雄氏には、人工ナノ多孔体の中に閉じ込めたヘリウム 4 が示す超流動現象について講演をしていただきました。多孔体の孔の形状や導入するヘリウム 4 の量ならびに温度に応じて次元性の異なる量子凝縮状態が発生し、1 次元液体とみなせる状態で超流動的振る舞いが観測されたことが報告されました。孔の長さが無限大のときに超流動状態は存在出来ないことが理論的に証明されていますが、孔の長さが有限ならば超流動状態が存在しうるとの最近の理論研究も紹介され、聴衆は量子多体现象の不思議な世界に魅せられたのでした。

最後には、理化学研究所主任研究員の石橋幸治氏に量子情報処理に向けた量子ナノデバイスの開発動向についてご講演いただきました。量子計算を実現するためには量子コヒーレンスを長時間保てる量子ビットが必要となります。その実現には低次元構造によるトポロジカルな拘束を背景とするデバイスなどが有力視されていますが、氏はナノチューブやナノワイアを用いたデバイスについて、御紹介くださいました。量子計算実現までにはまだまだ遠い道のりがあるが、一步一步着実に進んでいるとの印象を受けました。



講演会の終了後、隣接する会場において研究交流会ならびに懇親会を行ないました。会場にはセンターの 10 周年を総括する特別企画のポスターも展示され、懐かしい写真を前に昔話に盛り上がる年配者や、そうだったのかと感嘆する若年者で賑わいました。また、各人のポスター発表の前では熱心な研究討議が繰り広げられました。多分野の研究者による交流会は、研究分野内で閉じられがちな研究交流の幅を広げ、大学院生への教育効果という面でも大きな意義を持つものと考えています。この会が今後のコラボレーションなどへとつながることを願っております。





特別企画の低温物質科学研究センター10周年を総括するポスターの前で参加者一同の記念撮影を行いました。



特別企画のポスターをかかげるセンターの教職員一同。

変幻自在に統計性を変える 2次元電子

澤田 安樹

京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : sawada@ltn.kyoto-u.ac.jp



基本的な粒子は**ボソン**と**フェルミオン**に分類される。例えば最も身近な粒子、ひかり、すなわち光子はボソン、コンピュータの中で活躍する電子はフェルミオンである。低温になるとボソンの集合は基底状態へ多数の粒子が落ち込むボース凝縮と呼ばれる状態となり、超流動性の起源となる。一方フェルミオンの集合は同一状態を1個の粒子しか占めることができず、低温では高いエネルギー状態まで状態が詰まったフェルミ縮退と呼ばれる状態になる。金属の電気伝導を担う電子はフェルミ縮退の状態にある。粒子同士が結びつくことによって量子統計性は変わるが、統計性は粒子の基本的性質であり、粒子単独では本来変わりえないと考えられる。ところが意外なことに、**2次元空間**では電子の量子統計性が変幻自在に変わる現象が出現する。

障壁を設けて電子をある方向に関する運動の領域を狭めると、その方向のエネルギーが大きく離散化される。最もエネルギーの低い状態と次に低い状態のエネルギーの差が、低温で熱励起エネルギーよりもじゅうぶん大きくなると励起を無視することができ、空間次元が1だけ小さくなる。このようにして電子系の次元を3次元から**2次元**、1次元、0次元と空間次元を下げるができる。

半導体界面などに形成される2次元電子系は、低温・強磁場で図1に示したようにホール抵抗が整数の量子数に量子化され、磁気抵抗がゼロとなる整数量子ホール効果と呼ばれる特異な量子現象が起こる。更に他の量子現象では見られない、量子数が分数となる分数量子ホール効果が起こる。この現象は電子と偶数本の磁束量子からなる**複合フェルミオン**の整数ホール効果として説明される。

複合フェルミオンとは、電子が占有している部分の磁束である磁束量子（偶数本）と電子をまとめてひとつの粒子と考えた呼び名である。この呼び名から分かるように複合フェルミオンは、2次元の特殊性で電子自身の交換位相とアハラノフ・ボーム効果による位相を合わせてフェルミオンとして振る舞う。また奇数本の磁束量子と電子からなる粒子はボソンとして振る舞い、**複合ボソン**と呼ぶ。量子ホール状態は複合ボソンの凝縮状態と考えることができる。

このように2次元は電子が変幻自在に量子統計性を変えることができる舞台であり、数多くの新奇現象が見つかった。例えば超伝導体が示すジョセフソン効果と類似現象がある。2次元電子層を2層わずかにトンネルできる程度の距離に配置した試料で、2層の電子がクーロン力を及ぼし合ってひとつの量子ホール状態を形成する。この量子ホール状態では層間を抵抗なく電流が流れる、いわゆる直流ジョセフソン効果と同じ現象を示す。これは複合ボソンの凝縮現象として説明される。講演会では我々が見出した現象を含め、2次元電子の興味深い量子現象の幾つかを紹介する。

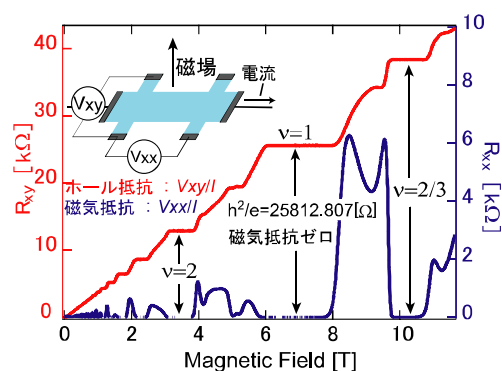


図1 ホール抵抗と磁気抵抗の磁場依存性。量子数である ν が整数1や2だけでなく、分数2/3でも量子ホール効果が起きている。

1次元トポロジ-⁴He 薄膜の新たな超流動転移

和田 信雄

名古屋大学 大学院理学研究科 物質理学専攻(物理)

E-mail : nwada@cc.nagoya-u.ac.jp



低温物理で最も興味ある性質のひとつである超流動(超伝導)は、次元性に大きく依存することが分かってきた。バルク液体 ⁴He は 2.17K で典型的な 3 次元相転移をおこして、超流動の長距離秩序状態になる。一方、平らな固体表面上の ⁴He 薄膜は理想的な 2 次元系である。2 次元では長距離秩序はないといわれているが、超流動渦の対形成-解離が主要な役割を果たす Kosterlitz-Thouless(KT)超流動転移をしめす。1 次元の場合の超流動性も興味を持たれるが、これまで実験および理論的研究は少なかったと思われる。そこで我々はナノ多孔体の新たな極限環境を用いて、⁴He の次元性等を任意に制御した新たな超流動転移を研究している[1]。

孔径が 2.8-2.7nm のナノ細孔が長さ約 300nm のトンネル(1D-pore)と 5.5nm の周期で 3 次元的に繋がった(3D-pore)細孔壁面に 1.6 層程度の ⁴He 薄膜を吸着して比熱 C と超流動成分($\propto \Delta f$)を観測した結果を図 1 に示す。超流動転移の様子は明らかに異なっており、⁴He 薄膜の 1 次元および 3 次元トポロジ(接続形態)を反映している[2]。

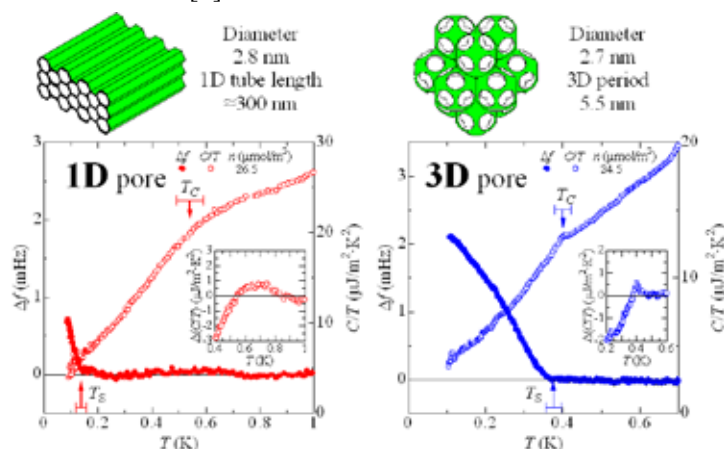


図 1 1および3次元ナノ多孔体中 ⁴He 薄膜の超流動転移

3D-pore の場合は、超流動オンセット温度 T_S と比熱のピーク温度 T_C は一致しており 3 次元相転移の特徴を示す。これは温度ドブロイ波長が 3 次元周期 5.5nm と比べて長くなる十分低温では理解できる。そして実際に、 T_C が 30mK の低温では大変大きな比熱ピークが観測された。一方転移温度 T_C が高い場合は、高温から温度を下げると、先ず常流動から 2 次元凝縮(縮退)状態にクロスオーバーし、更に低温で 3 次元超流動転移する。このときの T_C での比熱ピークは鋭いが極めて小さくなる。

1 次元状態での超流動は無限長では存在しないとする数学的証明があるが、有限長さの 1 次元系ならば有限温度で観測されることが分かってきた。そして、1 次元での超流動転移(クロスオーバー)には、1 次元長さ L_{eff} スケールの“ 2π -位相揺れ”のゆらぎが主要な役割を果たす。XY 強磁性スピンモデルにおける計算で、“ 2π -揺れ”エネルギーは $\Delta E = 2\pi^2 J / L_{\text{eff}}$ と見積もられる。したがって L_{eff} がある程度長くなると、2 次元薄膜の KT 温度 $T_{\text{KT}} (\approx J/k_B)$ よりも低温(T_X 付近)から“ 2π -揺れ”が励起されて超流動相関が無くなり、超流動成分の温度依存は図 2 のように計算される。揺れ振り子実験では、この温度依存が再現されると共に、 T_X で幅広く大きな吸収ピークが観測された。

[1] 和田信雄, 平島大, 日本物理学会誌, **66**(2011) 666.

[2] R. Toda, 他, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 255301.

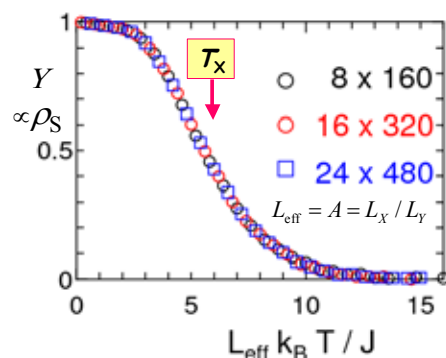


図 2 有限サイズ 1 次元の超流動

ナノチューブ・ナノワイアを用いた量子ナノデバイス

石橋幸治^{a,b}, 飛田聡^a, 黄少雲^a, 西尾隆宏^a

^a 独立行政法人理化学研究所石橋極微デバイス工学研究室

^b 東京工業大学大学院総合理工学研究科物理電子システム創造専攻

E-mail : kishiba@riken.jp



シリコン集積回路の微細化の限界が近づきつつある今、さらなるエレクトロニクスの発展を目指した一つの方法として、トランジスタとは全く異なる動作原理を持つデバイスを開発しようとする“Beyond CMOS”という考え方がある。その一つの方法はなのスケールで発現する量子効果を積極的に利用することである。本研究では、人工原子2準位系を利用した量子情報処理技術に向けた量子ビットに関するわれわれの研究を紹介する。超伝導ジョセフソン接合を利用した量子ビット・回路は研究が進んでいるが、正常金属ではまだまだ研究は進んでいない。量子ビット実現には、ビットの生成（初期化）、操作、読み出しが必要であるが、生成の段階でとどまっているのが現状である。人工原子では量子ドット構造を用いて電子を人工的なポテンシャルに閉じこめ、それによって形成される離散化量子準位を利用する。また、電子数の揺らぎを抑制するために、クーロンブロック効果を利用する。希釈冷凍機温度でこれらを実現するためには、100nm 以下のサイズの量子ドットを形成する必要がある。

様々な形態の量子ビットからなる“量子プロセッサ”の情報を外部に伝送するためには、光とのインターフェースは重要である。励起子型の量子ビットでは光との強い相互作用（ポラリトンの形成）が期待できるため有力であると考えられる。

1) スピン型量子ビットへ向けて

最も簡単な2準位系は電子スピンである。スピンの安定に存在するために（スピンのコヒーレンスがよい）、スピン軌道相互作用が弱く、核スピンの含有率が少ない4族系材料（C, Si, Ge）は有力である。ここではカーボンナノチューブとゲルマニウムナノワイアを用いて量子ドットを作製し、量子ドット中に単一電子スピンを生成する手法について述べる。InAs や Si/Ge などの材料では、キャリアのスピン軌道相互作用が強いので、スピンのコヒーレンスある程度犠牲にし、その代わりに電圧でスピンを制御する利点も有する。

2) アンドレーエフ型量子ビットへ向けて

正常金属を超伝導ループに埋め込んだ構造では、正常金属内にアンドレーエフ束縛状態が形成される。正常金属として単一モードの実現が可能な半導体ナノワイアを用いれば、アンドレーエフ束縛状態を量子ビットとして利用できる可能性が指摘されている。ここでは、その前段階として、超伝導電極を持つ InAs ナノワイアの電気伝導特性について紹介する。

3) 励起子型量子ビットへ向けて

人工原子内に生成された励起子は量子ビットとして利用することが可能である。さらに、励起子は光とポラリトン状態を形成するために、光で結ばれた外部インターフェースとして利用することも可能と考えられる。ここでは、カーボンナノチューブ量子ドットの光物性、ポラリトン特性を紹介する。

参考文献

青柳, 石橋, 中ノ, 高柳, 平山 “基礎からわかるナノデバイス” (コロナ社)

S. Moriyama, T. Fuse, M. Suzuki, Y. Aoyagi, K. Ishibashi, , Phys. Rev. Lett. **94**, 186806 (2005)

石橋幸治, 青柳克信, “カーボンナノチューブを用いた量子ナノデバイス –量子相関デバイスの実現に向けて-”, 応用物理, 第 77 巻, 第 3 号 264-270 (2008)

P1 古典 2 次元電子液体の非圧縮性運動

新井 敏一^a, 山中 修司^b, 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 理学院 物理学専攻, ^c兵庫医科大学 物理学教室

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



電子系において圧縮率などの熱力学量は電子間相互作用に強く依存するため、系全体の性質を推し量る重要な物理量である。量子ホール液体のような特殊な状態を除けば一般に電子液体は圧縮性流体である。ところが電子間クーロンエネルギーが運動エネルギーと比較して大きい強相関電子液体になると事情が異なる。この場合、圧縮によるクーロンエネルギーの変化分を運動エネルギーで吸収することができず非圧縮性流体となってしまう。

液体ヘリウム表面の 2 次元電子液体は古典統計にしたがう強相関電子系という他に類を見ない性質をもつ。通常の実験環境でクーロンエネルギーが運動エネルギーの 100 倍を大きく上回る状態を実現できる。私たちは、ヘリウム液面電子液体のエッジ集団励起モードの共鳴スペクトルを測定し、その減衰率から圧縮性と非圧縮性の 2 種類の波が励起されていることをつきとめた。これらは電子系を横から閉じ込める電場の強さによって選択的に励起できることがわかった。このことは通常は圧縮性の古典電子液体が強い相関によって非圧縮になったことを表している。

研究交流会では実験データを見ながら電子液体の圧縮性について議論する。

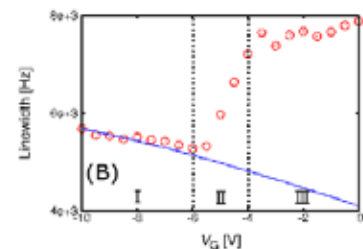


図 1 エッジ集団励起モードの減衰率と閉じ込め電場の関係

P2 電子密度差のある 2 層系 $\nu=1$ 量子ホール状態の電気伝導とスピン緩和

福田昭^a, 津田是文^b, Nguyen Minh-Hai^b, 寺澤大樹^a, 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京都大学大学院理学院理学研究科,

^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、擬スピンの 2 次元 XY 強磁性とみなせる。電子密度差のない 2 層系 $\nu=1$ 量子ホール状態では、スピンではなく、擬スピンが半電荷対のテクスチャー構造を取るメロン対が素励起と考えられているが、電子密度差パラメータ $\sigma [= (n_f - n_b) / (n_f + n_b), n_f (n_b)$ は前面(背面)層の電子密度]を増加させることにより、1 層系 $\nu=1$ 量子ホール状態近傍での素励起であるスカーミオン（スピン・テクスチャ）に徐々に変化していくことが期待される。本研究では、 $\nu=1$ 量子ホール状態において、抵抗検出型スピン偏極度測定の手法により、核スピン緩和時間の σ 依存性を測定した（図）。これまでの電気伝導測定と合わせて、2 層系 $\nu=1$ 量子ホール状態の特異な性質について報告したい。

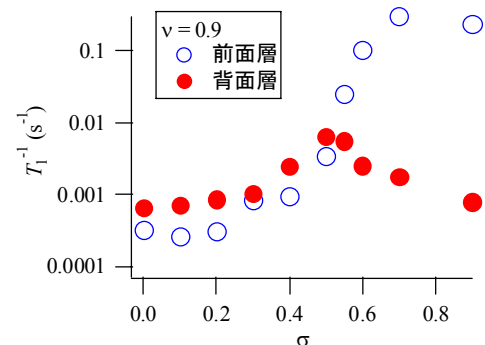


図 2 層系 $\nu=1$ 量子ホール状態近傍における各層のスピン緩和時間 T_1 の電子密度差 σ 依存性

P3 グラフェンへの分子吸着と電気伝導度

寺澤 大樹^a, 福田 昭^a, 大野 恭秀^b, 松本 和彦^b, 澤田 安樹^c, 矢山 秀樹^d

^a兵庫医科大学 物理学教室 ^b大阪大学 産業科学研究所

^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 : 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。このグラフェンの伝導度特性に関する研究は非常に多くなされているが、我々はグラフェン表面への気体分子の吸着による伝導度変化に着目し、実験を行うことにした。

図1は空気中にしばらく放置した後のグラフェントランジスタを真空中に設置し、ヒーターによってアニールしたときの電気伝導度のゲート電圧依存性を測定した結果である。アニールの効果で表面に吸着していた分子が脱離したために伝導度に変化し、電荷中性点 (Dirac 点) がシフトしていくことが確認できた。発表では、今後の実験計画や無冷媒冷凍機による超伝導マグネットの冷却方法など、実験系の開発についても議論する。

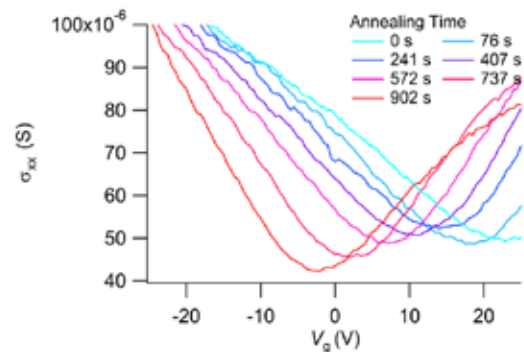


図1 単層グラフェンにおける電気伝導率 σ_{xx} のゲート電圧 V_g 依存性の真空中アニールによる変化。

P4 二層系 $\nu=2/3$ 量子ホール状態における核スピン拡散

津田是文^a, Nguyen Minh-Hai^a, 寺澤大樹^b, 福田昭^b, 鄭仰東^c, 新井敏一^c, 澤田安樹^c

^a京都大学大学院理学研究科, ^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



半導体中の核スピンは量子コンピューティングへの利用が期待されており、量子ホール系では $\nu=2/3$ 量子ホール状態における動的核スピン偏極 (DNP) が注目されている。ある磁場では、スピン偏極状態と非偏極状態が縮退しており、試料内でそれぞれの状態を持ったドメインが形成されることが考えられている。ドメイン壁で電子が散乱されることにより DNP が起こり、磁気抵抗値の上昇が観測されている。しかしながら、DNP がドメイン構造や磁気抵抗に与えるメカニズムについては不明な点が多い。今回我々は、DNP と磁気抵抗値の関係を調べるために、二重量子井戸構造の試料を用い、層間の核スピン拡散について調べた。一方の層で DNP を起こし、もう一方の層の磁気抵抗値を測定すると、DNP を起こした層と比べて 150~250 秒程度遅れて磁気抵抗値が変化する現象が見られた(図)。これは核スピンの層間拡散の証拠である。発表ではさらに DNP とドメイン構造形成の詳細なメカニズムについて議論したい。

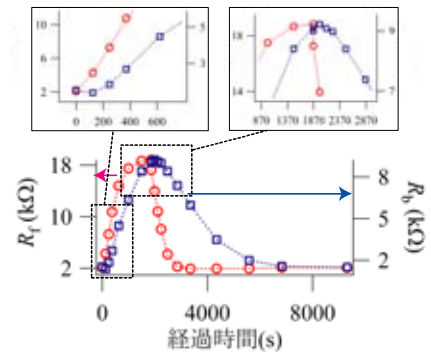


図1 前面層でDNPを起こした時の各層の磁気抵抗値の時間変化

P5 2層系量子ホール状態における層間トンネル効果

三谷 昌平^a, 寺澤 大樹^b, 福田 昭^b, 澤田安樹^c

^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 兵庫医科大学物理学教室

^c 京都大学 低温物質科学研究センター

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

本研究では, 2 層系 $\nu=1$ 量子ホール状態における層間トンネル現象および, 理論的に予想される, 交流ジョセフソン効果に類似した新奇な現象を検出することを目指している.

電子対のボース凝縮体と考えられる超伝導体におけるジョセフソン効果では, 2 つの超伝導体間で, 秩序変数の位相差による自発的な層間電流が生じる. 2 層系量子ホール効果においても, 電子と磁束量子との複合ボソンモデルに基づく, ジョセフソン効果に類似した層間電流が生じることが期待できる. この検証実験のためには, 2 層量子ホール状態を実現し, かつ各々の層を電氣的に分離することができる新しい GaAs 半導体試料が必要である.

本交流会では, 2 層独立コンタクトを持つ試料の磁気輸送特性および今後の臨界現象とジョセフソン効果に関する実験計画について紹介する.



図1 2層独立コンタクト試料

P6 鉄系超伝導体におけるネマティック秩序相

笠原 成^a, 芝内 孝禎^b, 松田 祐司^b, 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

鉄系高温超伝導体ではスピンと軌道の自由度が重要な役割を果たし, 磁気或いは軌道揺らぎに基づく電子対媒介が議論されている. これらに起因した異常物性を実験的に見出し, 超伝導との関係を明らかにすることは, 超伝導発現機構を理解する上で極めて重要である. 我々は, 上記に不可欠なモデル物質の純良単結晶育成から, 精密物性測定に渡った研究を展開している[1-3]. 最近, “122 系”の鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 単結晶において, 磁気トルクによる面内異方性, 並びに放射光 X 線回折の精密測定を行い[4], 母物質 BaFe_2As_2 において構造磁気相転移より遥か高温の $T^* \sim 170 \text{ K}$ において, 電子系が正方晶の面内対称性を自発的に破るネマティック秩序を示すことを見出した. この系の T - x 相図上において, ネマティック秩序相はオーバードープ域にまで広がっており, T^* は超伝導相を覆うように存在する. 講演では, ネマティック秩序の形成と構造磁気相転移, 並びに超伝導発現との関係を議論する. 本研究は物理学第一分野・固体電子物性研究室, 並びに RIKEN/JAEA-SPring-8 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] S. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 060503(R) (2012).

[4] S. Kasahara *et al.*, *submitted*.



P7 ジグザグ端グラフェンナノリボンのラマン分光

西中川良平¹, 松田一成², 新井敏一³, 福田昭⁴, 澤田安樹³, 寺嶋孝仁³

^a京都大学理科学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学エネルギー理工学研究所 ^b京都大学低温物質科学研究センター

^b兵庫医科大学物理教室

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



グラフェンとは単層黒鉛のことで、グラフェン上の π 電子は質量0のディラック粒子として振舞うことが知られている。幅をナノサイズにまで細くしたグラフェンナノリボン(GNR)は、端の原子構造や幅に依存して物性が大きく変化する。

私は膨張黒鉛を膨らます化学的手法[1]を用いて GNR 試料を作成した。図1は私の GNR の原子間力顕微鏡(AFM)像である。図1のように端が滑らかで良質の試料を得られた。次に私は GNR 試料を評価するためラマン分光実験を行い(図2), 初めて端の構造がジグザグになっている GNR を発見した[3]。交流会では試料作成, 実験の詳細について説明する予定である。

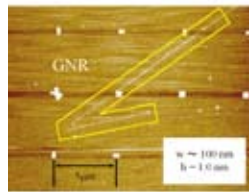


図1 GNR の AFM 像の1

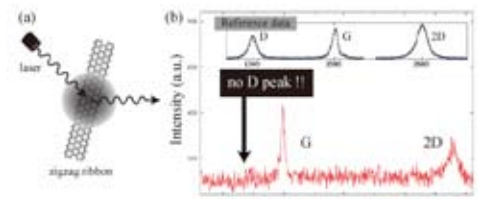


図2 (a)ジグザグ GNR の原子模型. (b) ジグザグ GNR のラマンスペクトル. 挿入図は他の GNR グループのデータ[2].

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

[2] D. Bischoff *et al.*, J. App. Phys. 109 073710 (2011)

[3] R. Nishinakagawa *et al.*, in preparation

P8 重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 のトンネル接合の作製

中村 昌幸^a, 下澤 雅明^a, 安元 智司^a, 綿重 達哉^a, 芝内 孝禎^a,

松田 祐司^a, 寺嶋 孝仁^b

^a京都大学 理科学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

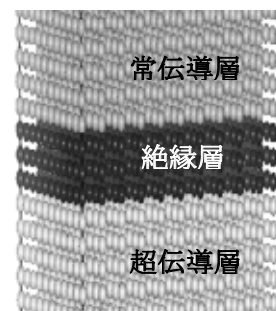
^b京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail: nakamura03@scphys.kyoto-u.ac.jp



CeCoIn_5 は重い電子系化合物であり、 $T_c = 2.3 \text{ K}$ で超伝導転移を示す。低温高磁場領域においては、超伝導相の内部に2次相転移が観測されることから、FFLO 状態が実現している可能性が示唆されている[1]。FFLO 状態では、磁場によりゼーマン分裂したフェルミ面間でクーパー対が形成されるため、クーパー対が有限の重心運動量を持ち、実空間に周期的なノードが現れることが理論面で指摘されている。このような特異な超伝導状態の理解を深める上で、その状態密度を直接測定することは非常に重要である。

トンネル接合は、図のような超伝導層と常伝導層の間に絶縁層が挟まれた構造を持つ。その電流-電圧特性から状態密度のエネルギー依存性を直接測定することができるので、超伝導ギャップ構造やボゾン励起などの重要な情報を得ることができる。過去にもバルク試料でのトンネル接合は作製されてきたが、トンネル接合が CeCoIn_5 の表面状態に大きく影響を受けるため、再現性は良くない。我々のグループは 10^{-7} Pa 程度の高真空中での CeCoIn_5 のエピタキシャル 薄膜の作製に成功しており、大気にさらすことなく絶縁体を積層し、良質なトンネル接合を作製することが可能である。



現在、トンネル接合作製の最適条件を模索している。当日はトンネル接合の作製状況やその特性について発表する予定である。

[1] A. Bianchi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **91** 187004 (2003).

図: トンネル接合の模式図.

P9 希薄ドーピング Si:P の核スピン状態観測のための二重共鳴装置開発

松原 明^a, 藤井 裕^b, 光藤誠太郎^b, 水崎隆雄^b, 青山大志^c, 菊池彦光^c, 千葉明朗^c, 上野 智弘^d, 福田 昭^e, Soonchil Lee^f, SangGap Lee^g

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b福井大学 遠赤外領域開発研究センター, ^c福井大学 工学部, ^d京都大学 医学研究科, ^e兵庫医科大学 物理学教室, ^fKAIST, ^gKBSI

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

近年, 量子コンピューターを実現する有力な候補として Si 基板中に均等に配置された ³¹P 原子の核スピン系 (Si:P) を量子ビットとして利用する方法が B. Kane によって提案された[1]. ³¹P を均等に配置した Si:P 系を数 T, 100 mK 程度の条件下に置くことで, 各 ³¹P 原子の持つ核スピンを, 長いコヒーレンス時間を持つ 1 個の量子ビットとして利用できると期待される. 量子コンピューターに応用するためには, ドナー電子が局在する程度の希薄なドーピング量の Si:P 系が必要であるが, そのような低濃度の Si:P 系における ³¹P-NMR は信号強度が小さいため未だ直接観測されていない. そこで, 我々はマイクロ波照射による動的核スピン偏極を利用して, ³¹P-NMR 信号を観測するための装置の開発を行い, ³¹P-NMR 信号の直接観測を目指している. 現在 ³¹P がランダムにドーピングされた低ドナー濃度の Si:P 系において ³¹P-NMR の観測をおこなっており, 開発した装置やその測定結果について報告する予定である.

[1] B. E. Kane, Nature **393**, 133 (1998)



P10 エアロジェル中液体 ³He における過剰な ⁴He の効果

伊藤 良介^a, 田中 佑輔^a, 人見 純司^a, 戸田 亮^{a,b}, 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 : ito.ryosuke@scphys.kyoto-u.ac.jp

絶対零度近傍のバルクでは起こらない⁴Heの³Heへの溶解がエアロジェル中では起きているか否か, またはどのような空間配置で⁴Heと³Heが存在しているかについては議論があり様々な主張がなされている.

我々は空孔率97.5%, 98%のエアロジェル中の超流動³HeをNMR, MRIを用いて研究してきた. その中でエアロジェル鎖表面の固体³Heの影響を排除するために導入する⁴Heの量を過剰にしたときに不思議な超流動転移温度の抑制が見られることを発見した. この状態を理解するために常流動状態でのスピン拡散係数の測定を行ったところ, 図1のように⁴Heを適正量導入時 (●) よりも⁴Heを過剰量導入時 (○) の方が, 支配する散乱機構が異なる高温領域, 低温領域ともに大きくなることがわかった.

この増加はスピン間の相互作用が変化したと考えることで理解でき, ⁴Heの³Heへの溶解がエアロジェル中で起きていることを示して, そのために超流動転移温度の大幅な抑制が起きていることを示している.

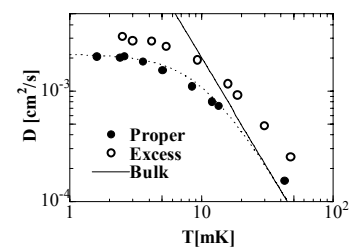
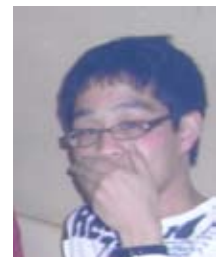


図1 導入する⁴Heの量を変えた時のスピン拡散係数

P11 Superfluid ^3He in networked confined geometry

J.Hitomi^a, R.Ito^a, and Y.Sasaki^{a, b}

^a Department of physics, Graduate School of Science, Kyoto University

^b Research Center for Low Temperature and Materials Sciences,
Kyoto University

E-mail : junji.hitomi@scphys.kyoto-u.ac.jp



Superfluid ^3He has a long coherence length, which changes from 20 nm to 100 nm in bulk while pressure changes from 34 bar to 0 bar. In order to study superfluid ^3He in confined geometry, we need a sample space the size of which is the same order as a coherence length of superfluid ^3He . Until now, it was difficult to get such a sample. Recently, we found the appropriate porous glass. Generally speaking, in confined geometry, liquid ^3He shows a T_c reduction as a size effect. In addition to a size effect, since narrow channels are connected randomly with each other in our sample, in some of the joint, Josephson junction might be formed in order to achieve consistency of the phase among multiply connected channels. In this media, an additional T_c reduction might be observed because of the Josephson network. Moreover, when the pore size and coherence length are in the appropriate range, a localized Cooper pair might be formed. In this state, the Cooper pair is formed without macroscopic coherence. Since ^3He has a spin, we might be able to get microscopic information about superfluid ^3He in confined geometry by NMR measurement. We will report a progress of this research project.

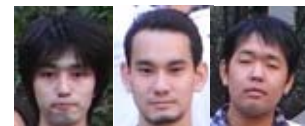
P12 極小ノイズの SQUID アンプを用いた NMR 装置の開発

笠井 純^a, 宮津 怜嗣^a, 渡會 康介^a, Minki Jeong^b, 佐々木 豊^{a, b}

^a 京都大学 理学部 物理学第一教室

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : kasai.jun.38m@st.kyoto-u.ac.jp



低温環境で NMR 測定を行うと、室温での測定に比べ、非常にノイズの小さい信号が得られる。しかしその信号を通常の半導体のアンプで増幅しようとする、信号を室温部まで持ってくる時にノイズが乗ってしまう。それを避けるためには、低温で働くアンプを用いて一旦増幅してから室温部へ伝達すればよい。低温で働くアンプとして有力なものに SQUID を用いたアンプがあり、その SQUID アンプで実際に NMR 信号を見て、S/N を向上させることを目指した。

SQUID は critical current 以下の電流に対してはゼロ抵抗、それ以上の電流に対しては抵抗が生じるという直流ジョセフソン効果を利用した素子である。SQUID を貫く磁束の大きさによって critical current が変化するという性質を使って磁場の大きさを極めて高感度に測定することができる。また、これを応用すれば微弱な信号を増幅するアンプとしても利用できて、さらに 2-stage SQUID Amplifier では、1 段目の SQUID で受けた信号を 2 段目の SQUID array で増幅することで、より小さい信号を検出できる。そこで、2-stage SQUID Amplifier がどの程度小さい信号を検出できるかのテストを行った。1MHz での NMR 測定における使用を想定すると、液体 ^3He が 10^{13} スピンあれば検出できるはずである。今後は、この SQUID アンプを実際に NMR 装置の中に組み込んで、測定の感度を向上させることに繋げていきたい。

P13 BEDO-TTF 錯体を組込んだ透明な表面導電性高分子膜形成の一般性

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

BEDO-TTF は錯体中で特定の構造を持つ導電層を形成する性質を持ち, その錯体は結晶構造や結晶状態に乱れがあっても金属的挙動を示す傾向が強い. RDP 法と呼ばれる手法により, (BEDO-TTF)₂Br(H₂O)₃ を高分子膜の表面に配向性を持たせて組込み, 透明かつ金属的な表面導電性を持つ薄膜を作製する事が出来る. 昨年度の本研究発表会ではこの薄膜の湿度依存挙動について報告した. [1]

今回は, 更に ReO₄⁻, C(CN)₃⁻, ⁻O₂C-CO₂⁻ (OX)を対成分とする錯体を組込み表面導電性透明薄膜を得る事に成功したのでその作製方法等について報告する(図 1). [2] また, 本発表では, 結晶水を含む ReO₄ 錯体を組込んだ薄膜の X-線回折, 及び, 導電性についての湿度依存性も報告する.

[1] T. Haneda, A. Tracz, G. Saito, H. Yamochi, *J. Mater. Chem.*, **21**(5), 1621-1626 (2011).

[2] H. Yamochi, T. Haneda, A. Tracz, G. Saito, *Physica Status Solidi C*, accepted (2011).

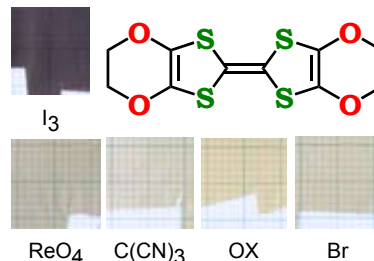


図 1 BEDO-TTF の化学構造(右上)と各対成分との錯体を組込んだ RDP 膜. 各 RDP 膜の写真では, 薄膜の下部を一部切り取り, 下地の方眼紙が直接見える様にした.

P14 C₆₀ アニオンラジカル間の相互作用

大塚 晃弘^a, コナレフ デュミトリ^b, カザノフ サラバト^c, 前里 光彦^d, リュボフスカヤ リマ^b, 矢持 秀起^a, 斎藤 軍治^e

^a 京都大学 低温物質科学研究センター, ^b ロシア科学アカデミー

化学物理研究所, ^c ロシア科学アカデミー 固体物理研究所,

^d 京都大学 理学研究科 化学専攻, ^e 名城大学 総合研究所

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

これまで我々は様々なタイプの C₆₀ アニオンラジカル塩を作成してきた (図 1). それらのうち C₆₀ アニオンラジカルが二次元三角格子状のシートを形成する場合 (図 1 右下), 金属的電気伝導を示すなど興味深い物性が見出されている.

金属物性を示す二次元シート状のラジカル塩(MDABCO⁺)₂TPC⁻(C₆₀^{-•})の構成成分のうち, カチオン部分を MDABCO⁺から MQ⁺へ変換すると, 金属物性が失われる. このカチオン変換によって C₆₀ シート内に誘起されるアニオンラジカル間の相互作用の変化を, 結晶構造と分子間重なり積分に着目して考察する.

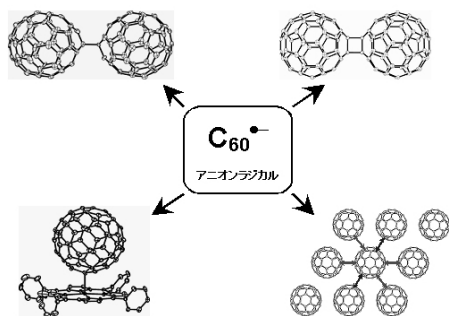
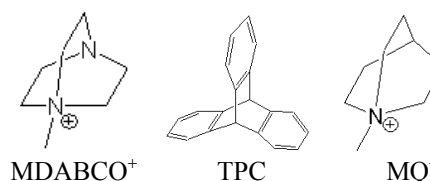


図 1 C₆₀ アニオンラジカルの集合様式の例



P15 有機導電体(EDO-TTF)₂XF₆における同位体効果

中野義明^a, 竹下拓磨^{a,b}, 矢持秀起^a, 売市幹大^c, 薬師久彌^d, 内田太郎^e, 大澤雅俊^e,

^a京都大学 低温物質科学研究センター

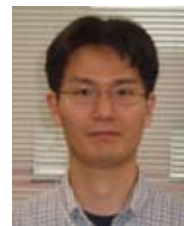
^b京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

^c分子科学研究所

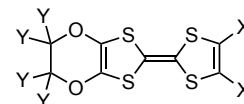
^d豊田理化学研究所

^e北海道大学 触媒化学研究センター

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



有機導電体(EDO-TTF)₂XF₆ (X = P, As, Sb)は、高温相においてドナーが弱く 2 量化した積層カラム構造を有する。これらの塩は、際立った分子変形を伴った、パイエルス、電荷秩序化、陰イオン秩序化の 3 種の機構が協同した特異な金属—絶縁体転移を起こす。また、PF₆ 塩では超高速・高効率の光誘起相転移が見出されており、振電相互作用が強く働いていると考えられている。相転移挙動に対する同位体効果を調べるため、重水素を EDO-TTF (*d*₀ 体)の π 共役系に直接導入した EDO-TTF-*d*₂ (*d*₂ 体)と π 共役系から離れたエチレンジオキシ基側を重水素化した EDO-TTF-*d*₄ (*d*₄ 体), およびその陽イオンラジカル塩を作製し、相転移挙動、高温相における 2 量化の強さ、C=C 伸縮振動について検討した。*d*₂ 体は、*d*₀ 体の塩よりも約 3 K 高い転移温度(*T*_{MI})を示したが、*d*₄ 体の塩は、*d*₀ 体とほぼ同じ *T*_{MI} であった。また 2 量化の強さと C=C 伸縮振動に関して、*d*₂ 体の塩では *d*₀ 体の塩との間に違いが見られたが、*d*₄ 体の塩では *d*₀ 体の塩とほぼ同じであり、相転移挙動と 2 量化の強さ、C=C 伸縮振動の間に相関を見出した。



EDO-TTF: X=Y=H
EDO-TTF-*d*₂: X=D, Y=H
EDO-TTF-*d*₄: X=H, Y=D

P16 混晶[(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆(*x*=0.06–0.12)の相転移機構

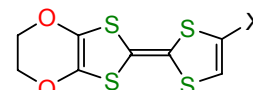
平松 孝章^a, 村田 剛志^b, 邵 向鋒^c, 中野 義明^a, 矢持 秀起^a, 賣市 幹大^d, 薬師 久彌^e, 田中 耕一郎^f

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b大阪大学 理学研究科, ^c蘭州大学, ^d分子科学研究所, ^e豊田理化学研究所, ^f京都大学 iCeMS

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



(EDO-TTF)₂PF₆ 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。表題の組成式で示される MeEDO-TTF を導入した混晶は、0 < *x* < 0.05 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、0.06 < *x* < 0.09 では CO 転移の様相が消失した中間相に転移し、より低温で低温相となる。また、0.10 < *x* < 0.13 では中間相に転移後、極低温まで変化しない。



X = H : EDO-TTF
Me : MeEDO-TTF

本研究では *x* > 0.13 の混晶の相挙動を明らかにするため、温度可変 X 線構造解析を行った。*x* = 0.21 の混晶でも 100 K で CO 転移の様相を伴わないパイエルス転移が起きることが分かった。一方、*x* = 0.35 の混晶では、少なくとも 100 K まではパイエルス転移は起きなかった。さらに、陰イオンの温度因子の解析からこれらの混晶ではパイエルス転移と AO 転移は同時には発現していないことが明らかになった。

本発表では、今回とこれまでの結果から得られた、0 < *x* < 0.5 の範囲の相図についても報告する。

P17 EDO およびその誘導体の陽イオンラジカル塩におけるドナー配列と置換基効果

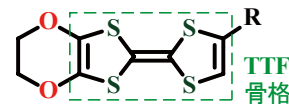
石川 学^a, 中野 義明^a, 賣市 幹大^b, 薬師 久彌^c, 矢持 秀起^a

^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, ^c 豊田理化学研究所

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

EDO, およびそのビニル水素を 1 つ置換した誘導体は, 陽イオンラジカル塩中で陰イオンのサイズと形状に応じて様々なドナー配列を形成する[1]. 本研究では, ドナー配列構造に対する置換基の効果について検討するため, ドナー積層カラム中で 2 つのドナーが 1 つのドナーを挟む距離, 即ち連続する 2 つの面間距離の和に着目し, これを 2 倍面間距離と定義した. その値を各ドナーの塩についてそれぞれ比較した結果, MeEDO が 2 倍面間距離の小さい塩でドナー長軸がねじれたカラムを形成するのは, TTF 骨格の厚みより大きな置換基をその両端に持つという MeEDO の形状的特性に起因すると推定した. 当日は, 上記に加えて置換基が TTF 骨格の厚みより小さい EDO および CLEDO の結果についても紹介する.



R = H: EDO
R = Cl: CLEDO
R = CH₃: MeEDO

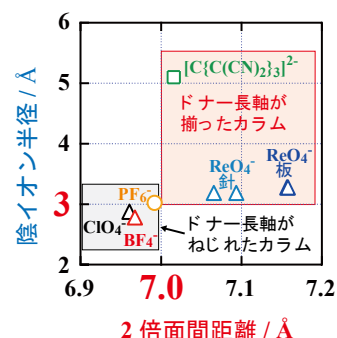


図 1 MeEDO 塩の陰イオン半径と 2 倍面間距離

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

P18 混晶[(EDO-TTF)_{1-x}(CLEDO-TTF)_x]₂PF₆の作製と結晶構造

原口知之^a, 石川学^b, 矢持秀起^b

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

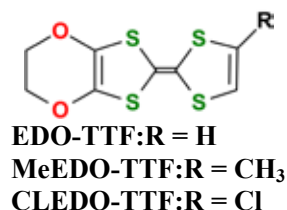
^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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

(EDO-TTF)₂PF₆ は 279 K でパイエルス転移, 陰イオンの秩序化, 電荷秩序化 (CO) の 3 種の機構が協同した特異な金属—絶縁体転移を起こす.

EDO-TTF の一部を MeEDO-TTF で置換した混晶では, x が約 0.06 以上では協同的に発現していた相転移機構の分離・抑制が見られた. 一方, メチル基とは異なり電子吸引性の強い塩素を導入した CLEDO-TTF を用いた場合, CLEDO-TTF は EDO-TTF よりも陽イオンになりにくいため, 混晶の相転移機構, 特に CO の発現に影響することが期待される. そこで本研究では, EDO-TTF の一部を CLEDO-TTF で置換した標題の混晶を作製し, それらの結晶構造解析および電気物性の測定を行った.

モル比が EDO-TTF:CLEDO-TTF = 1- x' : x' の混合物を, [(C₄H₉)₄N]PF₆ の存在下, エタノール中で定電流電解することで標題の混晶を得た. 単結晶 X 線構造解析の結果, 得られた混晶は 3 種の異なる結晶構造をもつことが確認された. 混合比 $x' = 0 \sim 0.8$ では (EDO-TTF)₂PF₆ と, $x' = 0.95$ の板状結晶では (CLEDO-TTF)₂PF₆ とそれぞれ同形の結晶構造であったが, $x' = 0.95$ の針状結晶はいずれとも異なる構造であった. 電解時の原料の割合 (x') と得られた混晶の組成 (x) の関係や導電挙動などの詳細については当日報告する.



P19 長鎖多価不飽和脂肪酸 DHA の Akt リン酸化への作用

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



ドコサヘキサエン酸(22:6^{Δ4,7,10,13,16,19}, DHA)は、生体膜リン脂質の比較的マイナーな構成成分であるが、健康上のメリットをもたらすとされ、その機能は長く注目されてきた。DHA をイワシなどから多量に摂取していた時代の日本人の乳がん発症率が低かったことなどから、制がんメリットが期待されているのもその一つである。DHA は、培養がん細胞の無秩序な増殖を抑えたり、あるいは細胞死を誘導したりするなどの効果をもたらす。一般に食餌から摂取する脂質などの作用は、医療費の高騰が国家財政を圧迫している現在、世界的な関心事でもある。

DHA は炭素鎖長 22 上に等間隔にある 6 個の二重結合が特徴的である。我々は、DHA の効果の背景にある分子レベルのメカニズムに興味を持ち、炭素鎖長が 18~22 で二重結合の位置と数が異なる脂肪酸を細胞に投与して、異常な増殖の大きな原因となっている、細胞増殖マスターキーの一つである Akt の無秩序なリン酸化に対する効果を研究した。液体窒素による細胞の急速凍結保存で、信頼性の高い反復解析と系統的な比較を行い、DHA が他の脂肪酸より際立って強く Akt のリン酸化を抑制することを見出した。この効果の発現には、 $\Delta 4,7,10,13,16,19$ のすべての二重結合が必要であった。この変化に並行して、唯一 DHA だけが細胞の異常増殖を強く抑制した。DHA は、がんの悪性化に伴ってしばしば起こる細胞脂肪酸組成の異常化なども抑制したが、他の脂肪酸も同様な効果があり、この作用の増殖抑制への寄与は小さいことが分かった。現在我々は、Akt リン酸化をもたらすホスホイノシチドに対する効果を研究中し、DHA のターゲットを絞り込みつつある。

P20 擬一次元超伝導体(TMTSF)₂ClO₄ の超伝導秩序変数と磁気揺らぎ

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



分子性導体(TMTSF)₂X (X = PF₆, ClO₄, etc.) 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、擬一次元的な導電性を持つことや、磁気相の隣に超伝導相が存在することなどから、低次元性や磁気相関に起因する非従来型の超伝導が実現している可能性が指摘されてきた。

我々は、数十 μg の試料の熱容量 C を測定できる高感度熱容量計を開発し、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を用いて、この系の超伝導および常伝導状態の研究を行ってきた。超伝導状態においては、熱容量の磁場強度依存性や磁場方向依存性に超伝導ギャップのゼロ点の存在を強く示唆する振舞いを観測した。この結果は、(TMTSF)₂ClO₄ の超伝導が確かに非従来型であることを示している。また、常伝導状態では、低温において C/T が発散的なふるまいを示すことが分かった。このことはこの系で磁気揺らぎが重要な役割を担っていることを示している。

本発表ではこれらの結果を紹介する。

P21 擬二次元重い電子系 $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{PO}$ の ^{31}P -NMR

北川俊作^{a,b}, 石田憲二^{a,b}, 入谷健資^c, 的場正憲^c, 神原陽一^{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 慶応大学

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

CeFePO , CeRuPO は鉄系超伝導体 $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ と同じ二次元性の高い結晶構造を持つ物質である。 CeFePO は低温の残留比熱係数が 700 mJ/molK^2 と大きな値をもつ重い電子系物質であり、ゼロ磁場中では常磁性体である。一方、 CeRuPO は $T_{\text{Curie}} = 15 \text{ K}$, 近藤温度 $T_K \sim 10 \text{ K}$ の強磁性重い電子系物質である。

我々は静的磁化率を検出するナイトシフトと動的ゆらぎを検出するスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の測定を用いて擬二次元重い電子系 $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{PO}$ の低温での磁気状態について研究を行っている。 CeFePO においては(a) ab 面内に磁場をかけた場合のみ 4T 付近で急激な磁化のとびで特徴づけられる磁場誘起強磁性(メタ磁性)的ふるまいを示すこと (図 1), (b)メタ磁性転移近傍で非 Fermi 液体的ふるまいが見られることを明らかにした。また Fe サイトに Ru を 25% ドープした試料において強い二次元強磁性ゆらぎを持つ強磁性体($T_{\text{Curie}} \sim 3 \text{ K}$)であることを明らかにした。当日は詳細な実験結果を示し、この系の強い二次元性について議論する。

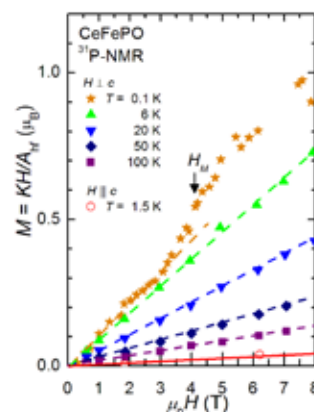


図 1 ^{31}P -NMR から見積もった CeFePO の磁化の磁場依存性

P22 Rashba 型反対称スピン軌道相互作用が存在する状況下での超伝導

江口 学^a, D. C. Peets^b, M. Kriener^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 マックスプランク研究所, ^c 大阪大学産業科学研究所

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

Rashba 型反対称スピン軌道相互作用は、一軸方向のみに空間反転対称性を持たない場合に存在することが知られており、物質の表面や特定の結晶構造をもつ物質群で多くの新規現象の起源となり得ることが最近になって指摘され、世界中で精力的な研究が行われている[1,2]。最近になって我々のグループでは、これらの物質群のうち超伝導体 CaIrSi_3 の単結晶育成に成功した。この物質のフェルミ面近傍では Ir-5d 電子軌道に由来する状態密度が存在しており、また上記の相互作用が強いことが期待され新規現象を検証するのに理想的と考えられる。実際にこの単結晶を用いた物性評価により、従来の多結晶試料を用いた測定では分からなかった超伝導特性の異方的な振る舞いが明らかになった[3]。詳細は当日報告する。

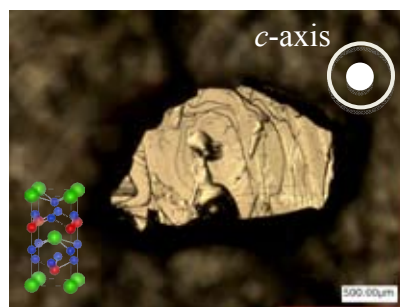
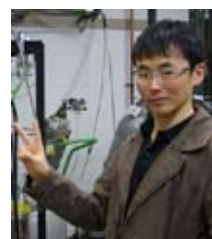


図 1. 作製した CaIrSi_3 単結晶

[1] E. Bauer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 027003 (2004).

[2] S. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051008 (2007).

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

P23 磁石が生み出す超伝導

服部泰佐^a, 軽部皓介^a, 井原慶彦^a, 石田憲二^a, 多田靖啓^a, 藤本聡^a, 尾崎英祐^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



我々は磁石であると同時に超伝導にもなる物質 UCoGe を核磁気共鳴法により研究している。まず、通常相反するはずの磁石と超伝導が互いに分離しているのではなく、混ざり合った新しい量子状態として共存していることを明らかにした。加えて、この特殊な超伝導の発現メカニズムは磁石になろうとする性質（磁気揺らぎ）そのものであることを突き止めた。磁気揺らぎと超伝導の関係性については長きに渡り多くの議論がなされていたが、明確な実験的証拠を初めて打ち出した本研究は、今後の超伝導メカニズムの研究において重要な意味を持つと思われる。加えて、本来相反する磁石と融和したこの新奇超伝導は外部磁場に非常に強い性質を持っており、実用的な観点からも今後の発展が期待される。

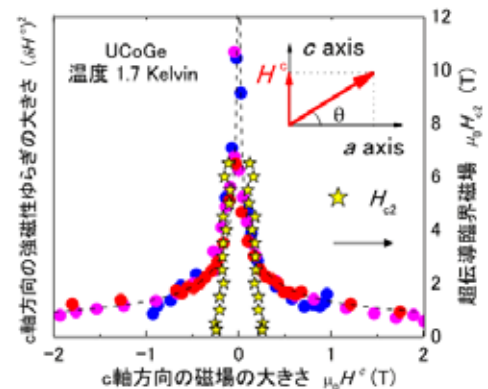


図 1. 磁気揺らぎと臨界磁場の磁場依存性

P24 結晶対称性の制御によって Ru 酸化物に誘起される多彩な基底状態

谷口 晴香^a, 石川 諒^a, 中村 壮智^a, S. K. Goh^{a,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

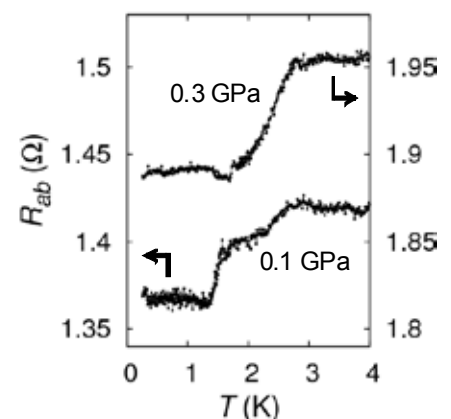
^bUniv. of Cambridge, Cavendish Lab.

^c広島大学 先端物質科学研究科 量子物質科学専攻

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

スピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 やモット絶縁体 Ca_2RuO_4 の基底状態は、結晶構造に対し敏感に多彩な変化を示す。結晶が斜方晶から正方晶になると同時に超伝導が実現することから、結晶構造の中でも特に対称性が電子状態の決定に重要であると考えられる。我々は意図的に結晶構造を制御しうる一軸性圧力（一軸圧）を両物質に印加し、それによる磁気・輸送特性の変化を研究している。

本発表では、一軸圧下での交流磁化率および電気抵抗の新しい測定技術を紹介し、この新手法で得られた実験結果を中心に、一軸圧下 Ru 酸化物での電子状態の変化を議論する。



図：Ru 金属との共晶部分を含む Sr_2RuO_4 の c 軸方向一軸性圧力下の 4 端子電気抵抗 (0.3 mA, 7 Hz).

P25 鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における 磁性と超伝導の共存/競合

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

我々は鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の磁性と超伝導について NMR 測定により調べている。本系は重い電子系化合物や銅酸化物と似た相図を持つことなどを明らかにしてきた。最近、磁性相と超伝導相の境界に位置する試料において、核スピン-格子緩和時間 T_1 測定から磁気モーメントをもつ秩序領域の超伝導転移、すなわち磁性と超伝導の空間的共存を観測した (図 1(b)) [1]。さらに興味深いことに、超伝導転移とともに磁気モーメントが抑制されることを明らかにした (図 1(a)) [1]。本発表では、この秩序変数の共存/競合状態を他の鉄系超伝導体と比較する。また、共存/競合の性質から得られる超伝導の電子対形成機構に関する知見について議論する。

[1] T. Iye *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 033701

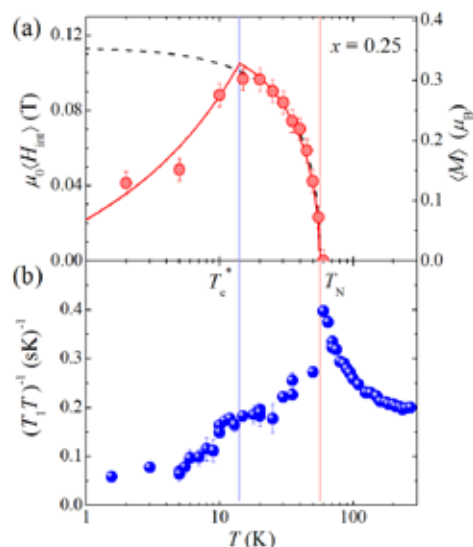


図 1. $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.75}\text{P}_{0.25})_2$ における (a) 磁気秩序変数と (b) $(T_1 T)^{-1}$ の温度依存性。 T_N は磁気秩序温度、 T_c^* は磁気秩序サイトの超伝導転移温度を示す。

P26 ^{27}Al -NMR を用いた UCoAl におけるメタ磁性臨界現象の研究

軽部 皓介^a, 服部 泰佑^a, 石田 憲二^a, 浅井卓也^b,
小松原武美^c, 木村憲彰^{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東北大学 理学研究科, ^c東北大学 極低温センター

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

UCoAl は、 c 軸方向に 1 T 程度の磁場を掛けることによって、磁化に不連続な跳びが見られるメタ磁性転移を起こす。これは常磁性(PM)から強磁性(FM)への 1 次相転移であるが、約 12 K で 1 次相転移線は臨界終点(CEP)を持ち、臨界終点より高温では常磁性と強磁性が連続的に繋がる領域になる。この振る舞いは気体-液体転移と非常によく似ている。

本研究では UCoAl のメタ磁性転移における臨界現象の静的、動的性質を定量的に調べるために、 UCoAl 単結晶を用いて ^{27}Al 核の NMR を行った。 c 軸方向の磁場 H_c と温度 T を制御しながら、 c 軸方向の磁化 M_c および c 軸方向の磁気ゆらぎ S_c を見積もると、図のように、磁気ゆらぎが臨界終点で発散する結果を得た。発表では、気体-液体転移との共通点、相違点について詳しく述べる。

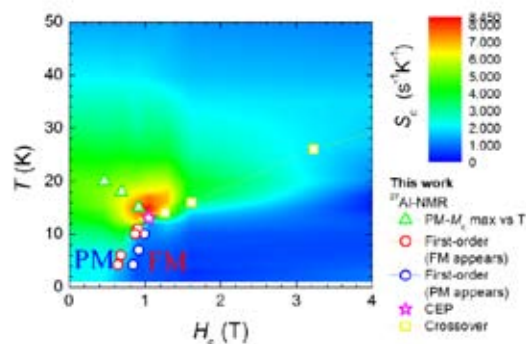


図 : UCoAl のメタ磁性転移の (H_c, T) 相図と c 軸磁気ゆらぎ S_c の分布

P27 カゴ状超伝導体 $A_xV_2Al_{20}$ の NMR/NQR を用いた研究

山中 隆義^a, 北川 俊作^{a, b}, 石田 憲二^{a, b}, 小野坂 篤^c, 岡本 佳比古^c,
山浦 淳一^c, 廣井 善二^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 固体量子物性研,
^bJST-TRIP, ^c東大物性研

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

カゴ状化合物 $A_xV_2Al_{20}$ ($A = Ga, Al, Y, La$) では, A 原子(ゲスト原子)が 16 個の Al 原子(ホスト原子)からなるカゴに内包されており, 局所的な非調和振動に特徴づけられるラットリングを示すと考えられている(Fig1)[1]. 実際, $A = Ga, Al$ の場合, ラットリングが起源と考えられる局所的な振動モードのモデル (アインシュタインモデル) に特徴的な比熱のピークを持つことが報告されている[2]. また, A 原子の原子半径の減少とともに比熱のピーク値と超伝導転移温度 T_c が増加することも報告されており[2], これらの事実はラットリングと超伝導に正の相関があることを示唆している.

我々は, ゲスト原子がこれらの系の電子物性に与える影響を調べるため, 局所的な測定である NMR/NQR 測定を行った. $A_x = Ga_{0.5}$ の試料の NMR については Ga 核のスピン格子緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性が 3.5K 付近にブロードなピークを持つことを見出した. 同様のピークがラットリングを示す超伝導体 KOs_2O_6 ($T_c = 9.6$ K) においても観測されていることから[3], $A_x = Ga_{0.5}$ において, ラットリングが存在する一つの証拠と考えられる.

当日は, NQR の結果も含め, 異なる A_x の試料についての実験データを比較し, ゲスト原子の役割について議論する.

[1] A.D. Caplin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 1138.

[2] A. Onosaka, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 023703.

[3] M. Yoshida, *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 197002.

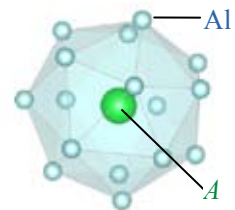


Fig.1: $A_xV_2Al_{20}$ の一部

P28 スピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 を用いた マイクロブリッジの作製

山岡 義史^a, 宮崎 慈生^a, 中村 壮智^a, 米澤 進吾^a, 寺嶋 孝仁^b,
前野 悦輝^a

^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

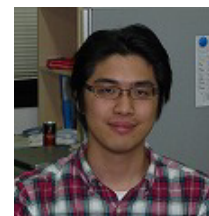
E-mail : yamaoka@scphys.kyoto-u.ac.jp

Sr_2RuO_4 はスピン三重項超伝導体であることが確実視されており, スピン一重項超伝導体にはない興味深い現象が期待される. 例えば, Sr_2RuO_4 の微小結晶中では, 通常の半分の大きさの磁束を伴って量子化されたフラクソイドである half quantum fluxoid (HQF) が安定化されると理論的に予言されている. 実際, 微小な Sr_2RuO_4 リングの磁気トルク測定において, HQF を示唆する結果が最近報告された[1]. この HQF は導電特性にも影響を与えることが理論的に示唆されており[2], 他の実験手段による HQF の検証が期待されている. 我々は, HQF が導電性に与える影響を実験的に明らかにするため, 穴が一つ空いたミクロン・サイズの Sr_2RuO_4 を作製した. まず Sr_2RuO_4 の単結晶を砕き, 銀ペーストを用いて端子用の金線を付けた. この結晶の大きさは約 $20\mu m \times 30\mu m \times 6\mu m$ である. さらに, 電流パスや電圧端子のジオメトリを正確に制御するため, 集束イオンビームを用いてサンプルを成形し, さらにリング状に加工した. このリングの内径は約 $1\mu m \times 1\mu m$ である.

本発表では, サンプルの作成方法について紹介する.

[1] J. Jang *et al.*, Science **331**, 186 (2011).

[2] V. Vakaryuk and V. Vinokur, Phys. Rev. Lett. **107**, 037003 (2011).



P29 熱磁効果測定による Sr_2RuO_4 の超伝導転移

梶川 知宏^a, 米澤 進吾^a, 前野 悦輝^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



Sr_2RuO_4 はクーパ対の合成スピンの $S=1$ であるスピン三重項超伝導体の実現している可能性が非常に高いと考えられている数少ない物質である。我々はこの Sr_2RuO_4 の超伝導現象を熱磁効果を用いて研究している。熱磁効果とは外部磁場 H を変化させたときに試料の温度 T が変化する効果であり、この温度変化からエントロピー S の磁場微分 $\partial S/\partial H$ を実験的に求めることができる。つまり、熱磁効果はエントロピー変化を伴う磁場中の相転移の観測に適している。

我々は高感度の熱磁効果測定用セルを開発し、 Sr_2RuO_4 の熱磁効果測定を行った。その結果、磁場を a 軸方向に印加した場合の超伝導転移が約 600 mK 以下において過冷却を伴うことを明らかにした。この結果は、 Sr_2RuO_4 の $H \parallel a$ における超伝導転移が低温で一次相転移になっていることを直接的に示している。また、このことからこれまでに報告されてきたこの物質の超伝導転移近傍での奇妙なふるまい[1,2]が実は一次転移によるものであったことが明らかになった。ほとんどの第二種超伝導体では磁場中での超伝導転移は二次相転移であり、わずかな例外もスピン一重項超伝導体に限って知られている。したがって、この Sr_2RuO_4 における一次相転移の起源として、これまでには知られていなかったメカニズムを検討する必要がある。

[1] K. Deguchi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2839.

[2] K. Tenya *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 023702.

P30 $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ エピタキシャル薄膜の作製と評価

下澤 雅明^a, 安元 智司^a, 中村 昌幸^a, 綿重 達哉^a, 水上 雄太^a,
宋戸 寛明^b, 寺嶋 孝仁^c, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^a

^a京大院理, ^b阪府大工, ^c京大低温セ

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



重い電子系化合物 CeCoIn_5 は、 $T_c = 2.3$ K で超伝導転移を示す。この物質の Ce サイトに他の希土類元素を置換すると、一般的には超伝導が強く抑制される事が知られている。しかしながら、ここ最近になって行われた $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ のバルク試料では、Ce サイトに Yb を置換しても T_c が緩やかに減少することが報告されている。この報告では、Ce サイトに Yb を置換しても格子定数が変化しないことから、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ の超伝導が価数揺動によって安定化していると指摘しているが、バルクの試料では不純物が均一に混ざっていない可能性も考えられる。

そこで今回我々は、分子線エピタキシー法を用いて均一性の良い $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ エピタキシャル薄膜を作製し、その輸送係数測定をおこなった。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ 薄膜の格子定数を評価すると、その格子定数は Yb 置換によって線形に変化しており、Vegard 則を満たすことが分かった。また、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ の電気抵抗率の温度依存性から残留抵抗率(ρ_0)と T_c を評価すると、Yb を置換することで ρ_0 は増大し、 T_c は強く抑制されていることが観測された。これらは、Yb 置換したバルク試料とは異なり、La などの置換系と同様な結果を示す。

当日は、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ 薄膜の評価および $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ のバルク試料との相違点に関する詳細を報告する。

P31 重い電子系超伝導体 URu₂Si₂ における ネマティック電子液体状態

利根川 翔^a, 橋本 顕一郎^a, 井加田 洸輔^a, 宍戸 寛明^{a,d},
芳賀 芳範^b, 松田 達磨^b, 山本 悦嗣^b, 大貫 惇睦^{b,c},
池田浩章^a, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^a

^a京大院理, ^b原子力開発機構, ^c阪大院理, ^d大阪府大

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」においてFermi面の構造の詳細を決めることは非常に重要である. しかし, 量子振動や光電子分光など様々な実験が成されたにも関わらず未だ解明には至っていない.

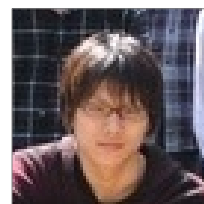
そこで我々URu₂Si₂超純良単結晶を用いて隠れた秩序相におけるサイクロトロン共鳴測定を行った. サイクロトロン共鳴測定はFermi面の極値軌道を運動する電子の有効質量を直接測定できる強力な手法である. これによりFermi面の電子質量の角度依存性を明らかにし, さらにバンド計算と比較することによって隠れた秩序相における電子構造を決定した. またこの結果からFermi面の[110]方向に異方的なホットスポットが出現しており結晶構造の四回対称性を破っていることが明らかとなった. これは隠れた秩序相がネマティックな電子液体状態であり, 遍歴電子に特定方向の電子相関があることを示唆している.

P32 相関効果を含んだ系での Anderson 転移の解析

阪井田 賢, 野田 数人, 川上 則雄

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 : sakaida-masaru@scphys.kyoto-u.ac.jp



乱れと相関効果が共存する系の解析は固体物理の世界において長く研究され続けており, 今なお注目の的になっている. また, このような系に対する実験も盛んに行われ, 最近では冷却原子を用いた実験でこの様な系が実現しており, 幅広い分野で興味を引いている.

しかし, 今までの乱れた系に対する解析手法では, Anderson 局在と相関効果を同時に, かつ非摂動に扱うことができず, 十分な解析が行われていなかった. 最近これを可能にする statistical DMFT という手法が開発され, 様々な成果をあげている.

本研究では, on-site のエネルギーに乱れの効果を含んだ Hubbard モデルを解析した. このモデルと上述の手法を用いて, 任意の粒子数 filling において Anderson 局在と相関効果がどのように競合するのかを調べ, また, それが金属-絶縁体転移にどのような影響を及ぼすのか調べた.

P33 遍歴電子強磁性化合物系 $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ における量子臨界的振る舞い

張 垚^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a 高島 敏郎^b

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学分野

^b 広島大学 大学院 先端物質科学研究科

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



Fig.1 presents schematic crystal structure of FeGa_3 . FeGa_3 crystallizes in tetragonal space group $P4_2/mnm$. In $\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$, Ga ions are substituted by Ge. The end-compound FeGa_3 shows the semiconducting resistivity and the diamagnetism. However, slight chemical substitutions for FeGa_3 have been reported to have a significant effect on the electrical resistivity. By partly substituted Ge for Ga, $\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ becomes to show metallic conductivity and at the same time the system comes to show a ferromagnetic order. In order to elucidate the magnetism in the $\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ system we have performed Ga NMR measurements from a microscopic point of view. The NMR and magnetic properties of $\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ will be reported and discussed from the view point of spin-fluctuation theory for weakly itinerant ferromagnetism.

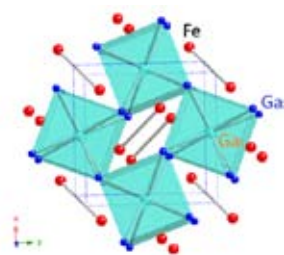


FIG. 1 Crystal structure of FeGa_3

P34 層状化合物 CrSe_2 における逐次相転移

小林 慎太郎^a, 植田 浩明^a, 浜根 大輔^b, 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

^b 東京大学 物性研究所

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



層状構造を有する化合物は、磁氣的、電氣的に大きな異方性を示し、CDW, SDW など低次元性に由来した物性を示すことが多い。遷移金属カルコゲナイド CrSe_2 も、Se に八面体配位された Cr が三角格子を形成して積層した層状構造を有しており、結晶の 2 次元性を反映した物性が期待できる。また、 CrSe_2 は異常原子価である 4 価の Cr を含み、3 重縮退した t_{2g} 軌道に 2 個の d 電子をもつため、軌道自由度を有しており、軌道の秩序化に伴う物性の変化が期待できる。

CrSe_2 は 190 K 及び 165 K 付近で相転移を起こすことが報告されているが[1], 純良な試料の合成が困難なため、詳細な物性が明らかになっていない。そこで、相転移における物性の詳細を明らかにし、相転移の起源を解明することを目的に研究を行った。

本研究で合成した CrSe_2 は先行論文と同様に、磁化率の温度変化に 2 段階の異常を示す。本研究ではさらに、 CrSe_2 の単結晶の合成に初めて成功し、単結晶を用いた電気抵抗率の温度変化を測定した。先行論文では電気抵抗率の温度変化において相転移に伴う異常がほとんど見られないのに対し[1], 本研究の測定結果は、電気抵抗率に明瞭な 2 段階の異常を示した。また、低温粉末 X 線回折測定においても相転移に伴う 2 段階の構造変化を観測した。この構造相転移において、Cr の有する軌道の役割が重要であり、Cr 面内でクラスターを形成している可能性が高い。実験結果から、 CrSe_2 の相転移の詳細及び起源について議論する。

[1] C. F. van Bruggen *et al.*, Physica B, **99**, 166 (1980).

P35 SrCo_2P_2 とその周辺化合物における 遍歴電子強磁性量子臨界点近傍の物性

今井 正樹^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 松尾 晶^b, 金道 浩一^b,
太田 寛人^c, 吉村 一良^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻, ^b 東京大学 物性
研究所, ^c 東京農工大学 工学部

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

ThCr_2Si_2 型構造の $A\text{Co}_2\text{P}_2$ (A = alkaline earth, rare earth) は Co_2P_2 層と A 層が交互積層した構造である。いずれも Co が磁気モーメントをもつ遍歴電子磁性体であり, $A = \text{La}$ では強磁性体, $A = \text{Ca}, \text{Ce}$ は反強磁性体である¹。一方 SrCo_2P_2 は磁気秩序を示さず, その磁化率は高温で Curie-Weiss 則に従い, 低温で極大を示す。さらに低温における磁化過程にはメタ磁性に起因すると考えられる異常が現れ, 遍歴電子強磁性量子臨界点近傍の物質であることが示唆される。

今回 Sr サイトに Ca を固溶させた物質を合成し, 物性を測定した。置換にともない磁化

率の極大が低温側にシフトし, $x > 0.5$ で反強磁性秩序を示す。今回, 磁気秩序を示さない SrCo_2P_2 の周辺物質を中心に磁化測定や NMR 測定等を行った。

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

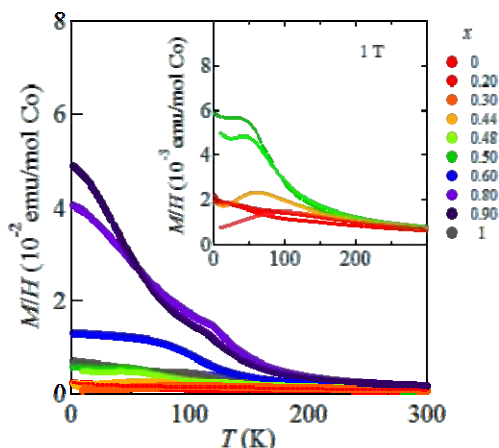


図 1 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ の帯磁率.

P36 YbT_6Ge_6 ($T=3d$ 遷移金属) の合成と物性

中村 祐太^a, 葛 万銀^a, 松尾晶^b, 金道 浩一^b, 道岡 千城^a, 植田 浩明^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

^b 東京大学 物性研究所

E-mail : nakamura.yuuuu@kuchem.kyoto-u.ac.jp

カゴメ格子を含む層状化合物 YbT_6Ge_6 ($T=3d$ 遷移金属) について, $T=\text{Mn}$ の場合は図のような HfFe_6Ge_6 型の結晶構造をとる[1]. このときカゴメ格子中の Mn 原子は磁性をもち高温で反強磁性秩序を示す。また, 低温では Yb 原子および Mn 原子のスピンの再配列転移が起きることが知られており[2], Yb 原子と Mn 原子間の相互作用がこのスピン再配列過程と密接に関わっていると考えられているがその詳細は明らかになっていない。 $T=\text{Co}$ の場合は YCo_6Ge_6 型の結晶構造をもち, Co は非磁性となっており Yb は 3 価で磁性を担っている。

今回我々は, Mn が磁性を持つ YbMn_6Ge_6 と Co が非磁性となる YbCo_6Ge_6 を比較し, これらの系の磁性における Yb と $3d$ 遷移金属の相互作用について明らかにする目的で実験を行った。 YbMn_6Ge_6 については, NaCl/KCl フラックス法を用いた単結晶試料の合成に成功し, 磁化率の温度変化を測定した。その結果, 磁場方向 $H//c$ と $H\perp c$ で異なる温度において極大 ($H//c$: 13.5 K, $H\perp c$: 30 K) が観測された。この磁化率の極大は Yb モーメントの反強磁性秩序に由来し, その異方性は Yb に働く結晶電場が影響していると考えられる。

[1] W. Buchholz, H. U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. **482** (1981) 40.

[2] T. Mazet et al., J. phys. Condens. Matter **22** (2010) 116005

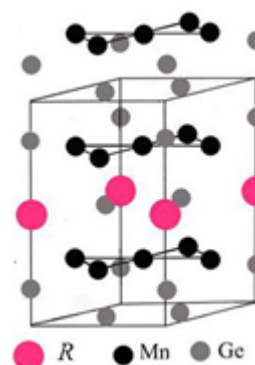


図 YbMn_6Ge_6 の結晶構造.

P37 フラストレート系ダブルペロブスカイト A_2BTiF_6 の物性

後藤 真人, 道岡 千城, 植田 浩明, 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 : goto@kuchem.kyoto-u.ac.jp



ダブルペロブスカイト弗化物 A_2BTiF_6 ($A=Cs,Rb,K$, $B=Rb,K,Na$, $A \neq B$) (図1) は, ペロブスカイトの B サイトに異なる二原子が交互に配列した構造をもつ. したがって, 磁性イオンである Ti^{3+} が面心立方格子を形成しており, 三次元のスピンフラストレーションの存在や, 軌道縮退に起因した現象が期待できる.

今回我々はこの系の中の5つの化合物の合成に成功した. それらは全てワイス温度が負であり, 反強磁性的な相互作用が働いていることがわかった. 特に Rb_2NaTiF_6 では, 磁化率に24K付近で異常があり, スピン状態の変化が示唆される. また, 低温X線回折測定により, 磁化率に異常が見られた24K付近で, 構造が変化していることが判明した.

当日は, Rb_2NaTiF_6 を中心に物性の詳細を報告するとともに, 構造相転移に焦点をあて, 他のアルカリ金属の系と比較しながら, フラストレーションや軌道縮退の効果について議論する予定である.

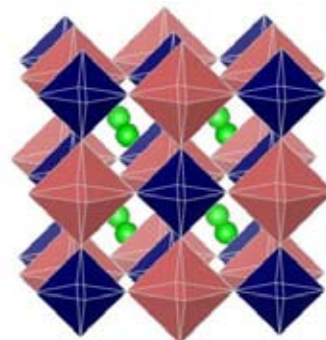


図1 A_2BTiF_6 の結晶構造
(青, 赤の正八面体の中心がそれぞれTiとB, 黄緑色の球はAを表す.)

P38 $A_3Ir_4Sn_{13}$ ($A = Ca, Sr$)の置換効果と圧力効果

松元 卓也, 道岡 千城, 植田 浩明, 吉村 一良, 楊 金虎^A, 陳 斌^A,

Lina E. Klintberg^B, Swee K. Goh^B, F. Malte Grosche^B

京都大学 理学研究科 化学専攻, 杭州教育大学^A, ケンブリッジ大学^B

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



$Ca_3Ir_4Sn_{13}$ は空間群 $Pm\bar{3}n$ の結晶構造をもつ, 転移温度 $T_c = 7$ K の超伝導体である[1]. 比熱測定の結果からは s 波, 強結合超伝導体であると指摘されている[2]. この物質の常伝導状態に対して, 磁化率及び電気抵抗測定を行った結果, 40 K 付近で異常が見出だされた[3]. 我々は, この物質の超伝導発現機構を詳しく調べるために, Ca サイトに対する Sr 置換効果及び外部からの圧力効果を調べた. 結果として, Ca を Sr で置換する場合, それに伴って超伝導転移温度 T_c は低下していく. このことから, 化学圧力効果が超伝導発現に対して重要な役割を果たしていることがわかる. その事実をふまえて, 外部圧力効果の実験を行った. $Ca_3Ir_4Sn_{13}$ に対して, 外部圧力 P を加えると, $P = 28$ kbar までは圧力の上昇とともに, 超伝導転移温度が上昇する. $P = 28$ kbar の時, 転移温度 $T_c = 8.4$ K である. $P = 28$ kbar を超えると, その後 T_c は圧力の上昇とともに低くなっていく. このような振る舞いは鉄を含むオキシニクタイト化合物及び銅酸化物でも見られる現象である. NMR による物性評価についての結果などからも, 強相関系に特有な超伝導体である可能性がある. 現在, 外部圧力と置換効果の影響を比較するために, $Ca_3Ir_4Sn_{13}$ の Ca サイトおよび Ir サイトの置換効果について, 合成, 物性, 圧力効果の研究を進行中であり, この結果についても報告する予定である.

[1] J. P. Remeika *et al.*, Solid State Commun. **34**, 923 (1980).

[2] H. Hayamizu *et al.*, Physica C. **470**, 541 (2010).

[3] J. Yang *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 113705 (2010).

P39 パイロクロア弗化物 AV_2F_6 ($A=Rb, Cs$) の物性

山田 貴大, 道岡 千城, 植田 浩明, 吉村 一良

京都大学 理学部 化学系 金相学研究室

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



近年, 三角格子やカゴメ格子などの幾何学的フラストレート系が注目されている. その中でも, 磁性イオンが形成する四面体が点共有したパイロクロア格子は強いフラストレート系であると言える.

AV_2F_6 は, パイロクロア酸化物 $R_2M_2O_6O'$ の R site が全て欠け, O' site に A カチオンが入り, O が F に置き換わった構造をとる. この構造においては V イオンのみがパイロクロア格子を形成している(図 1). また, V イオンが+2 価と+3 価の混合原子価になるため, 電荷フラストレーションも期待できる. さらに, パイロクロア弗化物は合成が困難であり物性に未知な部分が多い. これらの理由で我々は AV_2F_6 に着目して研究を行っている.

単結晶を ACl -Flux 法で合成し, 磁化測定を行った. 低温において, CsV_2F_6 は典型的な反強磁性的な振舞いを見せる一方で, RbV_2F_6 には二段階の転移が見られた. また, 高温における電荷秩序・無秩序転移がわかっており, 電気伝導性の変化が予想される.

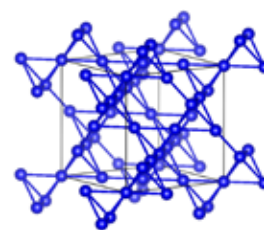


図 1. パイロクロア格子

P40 $Pb_2Re_2O_6O'$ のドーピング効果

原口祐哉, 道岡千城, 植田浩明, 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 : chiyuya@kuchem.kyoto-u.ac.jp

$Pb_2Re_2O_6O'$ や $Cd_2Re_2O_7$ は, 磁性や伝導性を担う Re 原子がパイロクロア格子 (図 1) を組んでおり, フラストレーション効果が期待できる. 両物質は Re 正四面体を 1 つおきに拡大と縮小するような格子の変形が伴う相転移が起こることが報告されている[1,2,3]. $Pb_2Re_2O_6O'$ は O' サイトに欠損が生じやすいことが知られており, 格子定数や Re の原子価が異なるにも関わらず 2 つの Re パイロクロアに同じ格子変形を伴う相転移が観測されていることは非常に興味深く, また, $Pb_2Re_2O_6O'$ は $Cd_2Re_2O_7$ と違い, 超伝導は観測されていない.

今回我々は $Pb_2Re_2O_6O'$ に対して, O' サイトの元素置換を試みた. F で置換した試料については, 系統的な物性の変化がみられた. また, $Pb_2Re_2O_6O'$ と $Cd_2Re_2O_7$ の固溶系を合成し, その物性について調べた. 講演では, 元素置換による物性の変化を報告し, その効果について議論する予定である.

[1] J. Yamaura *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2598 (2002).

[2] K. Ohgushi *et al.*: *Physical Review B* **83**, 125103 (2011).

[3] C. Michioka *et al.*: *J. Phys.:Condens. Matter* **23**, 445602 (2011).



図 1 Re ネットワーク

P41 Cu(110)におけるフェノール分子吸着状態の STM 観測

北口 雄也^a, 乗本 真吾^a, 羽深 智^a, 八田 振一郎^a, 奥山 弘^a, 有賀 哲也^a

^a京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

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



フェノール C_6H_5OH は OH 基を有する芳香環化合物の基本モデルとしてよく研究対象として用いられる。本研究では Cu(110)表面にフェノールを吸着させ、STM(走査型トンネル顕微鏡)を用いて吸着構造及び物性を調べた。まず STM を用いた表面観察と HREELS(高分解能電子エネルギー損失分光)を用いた吸着物質のキャラクタリゼーションにより、液体窒素温度においてフェノール分子は三量体として安定化し(図 1), 室温までの温度上昇に伴い OH 基の水素が脱離したフェノキシ C_6H_5O へと変化することを明らかにした。次に単分子レベルにおいてフェノキシは 2 種類の配向を持ち(図 2), [001]方向に沿って一次元鎖を形成する様子を観測した。さらに STM マニピュレーションによって 2 種類の吸着状態を可逆的に変化させることに成功し、探針-基盤表面間に形成される単分子接合について考察した。

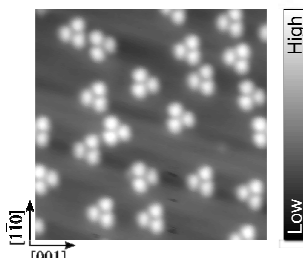


図 1 フェノール三量体の STM 像(78 K). $V_s = 80$ mV, $I = 0.2$ nA, 12×12 nm².

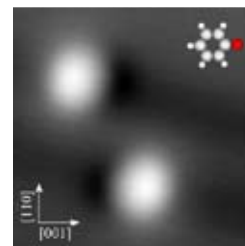


図 2 フェノキシの STM 像. 右上の挿入図はフェノキシの分子モデルを STM イメージのサイズに合わせて表記したもの. $V_s = 30$ mV, $I = 0.5$ nA, 2.9×2.9 nm².

P42 Cu(110)表面における NO 分子間共有結合の直接観察

塩足 亮隼, 北口 雄也, 奥山 弘, 八田 振一郎, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学専攻

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



一酸化窒素 (NO) は、その価電子準位 ($2\pi^*$ 軌道) に不対電子を有する二原子分子であり、金属表面上における NO の物性や反応は、価電子準位の振る舞いによって決定される。本研究では Cu(110) 表面に NO を吸着させ、超高真空・6 K において走査トンネル顕微鏡 (STM) および走査トンネル分光 (STS) を用いて測定を行い、単分子レベルでの NO の価電子状態の観察と制御を試みた。

40 K 以下の温度で Cu(110) 表面に吸着させた NO 単分子は、STM によってダンベル型の輝点として観察された。これは、表面に垂直に吸着した NO の $2\pi^*$ 軌道を反映していると考えられる。さらに、我々は STM による分子操作によって表面上にダイマー (NO)₂ を人工的に作成した。そのとき NO 二分子間に共有結合が形成されることによって分裂した $2\pi^*$ の結合性軌道および反結合性軌道の形状を視覚化することに成功した(図 1)。

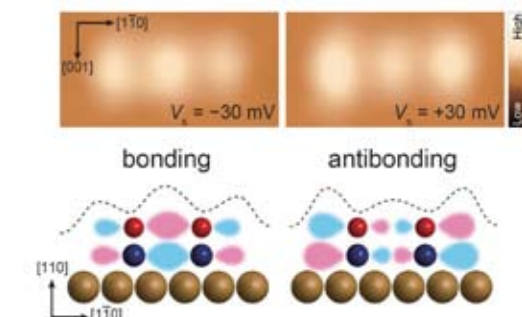


図 1 NO ダイマーの STM 像(上段; 2.0 nm $\times$ 1.0 nm)および、真横から見た模式図(下段)。負バイアスの像(左)は結合性軌道、正バイアスの像(右)は反結合性軌道の形状を反映している。

P43 $S=3/2$ かごめ格子反強磁性体 Cr-Jarosite の単結晶 NMR によるスピン構造の研究

西山 昌秀^a, 小山田 明^a, 伊藤 哲明^a, 前川 覚^a, 奥田 浩司^b, 佐藤 博彦^b
^a京大大学院人間・環境学研究科, ^b中央大学理工学部

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

スピン $3/2$ の Cr^{3+} が歪みのないかごめ格子を組み反強磁性結合をした Cr ジャロサイト $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ はフラストレート磁性体として興味深い。我々は粉末試料の中性子回折実験から $T_N = 4.2\text{K}$ 以下で秩序化し, かごめ面からスピンの約 1 度立ち上がった $q=0$ 型 120 度構造をとり, 弱強磁性的な振る舞いをするを明らかにした。しかし, 面内でのスピン回転自由度が残り, また, カイラリティの縮退が残っている。低温での詳細なスピン構造を解明するため, 良質な単結晶を用いた ^1H -NMR を行った。秩序相ではかごめ面に垂直に磁場をかけた場合, スペクトルは広がらないが, かごめ面内に磁場をかけた場合は図 1 のように, 単結晶であるにもかかわらず 8 kOe 程幅の広がったスペクトルと角度依存するいくつかのピークの重ね合わせが観測された。 ^1H の化学的サイトは 1 種類で, かごめ面内に磁場をかけると磁気サイトは 3 種類になるはずであるにもかかわらず, 少なくとも 6 本のピークが観測されている。これはスピンのほぼ面内に存在し, かごめ面内で様々な角度を持って分布している部分と周期的に存在する部分が共存し, 2 種類のカイラリティが存在する可能性を示唆している。

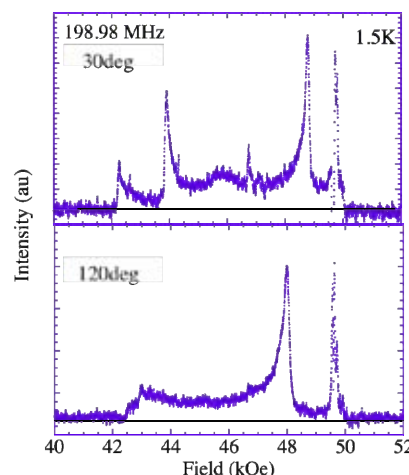


図 1 図かごめ面内 NMR スペクトル

P44 パイロクロア格子フラストレート磁性体 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の NMR による研究

佐藤衆一^a, 小山田明^a, 西山昌秀^a, 伊藤哲明^a, 前川覚^a, 萩原雅人^b, 鄭旭光^b, 高橋弘樹^a, 大井修吾^a, 小木曾哲^a

^a京大人環, ^b佐賀大理工

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

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は, $s = 1/2$ の磁性イオンである Cu^{2+} が四面体の頂点に位置し, その頂点を共有して結合したパイロクロア格子磁性体であり, ワイス温度が $\theta = -190\text{ K}$ で, 反強磁性相互作用が支配的な量子スピン 3 次元フラストレート磁性体である。この物質は 18.1 K と 6.2 K で逐次相転移するが, 中間相への転移点 18.1 K における比熱や磁化率の変化は非常に小さい。何故逐次的に相転移をするのか, また各相がどのようなスピン状態であり, それらに量子性がどのように寄与しているか興味を持たれる。

図 1 は我々の行った単結晶試料における各温度領域の ^1H -NMR スペクトルである。スペクトルは中間相で複雑なピーク構造を持つ。このことは, 中間相の中性子回折で磁気ブラッグピークが観測されなかったという実験結果に反し, 試料内に周期的なスピン配列が発生していることを示している。さらに中間相から低温相にかけてピークは ^1H の化学的サイトに対応する 3 本に集約し, 温度降下と共に短周期の磁気構造に再配列していることが分かる。

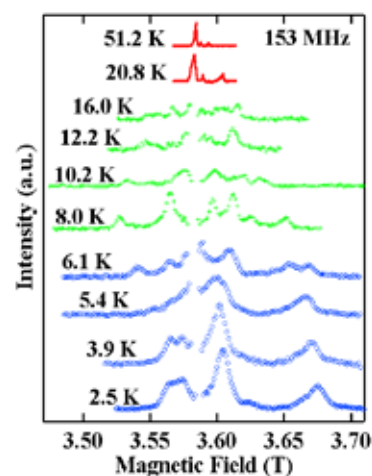


図 1 単結晶 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ^1H -NMR スペクトル

P45 スピンギャップ系かごめ格子反強磁性体 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ における磁場誘起スタグダードモーメント

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

^a京都大学 人間・環境学研究科 ^b東京工業大学 理工学研究科

E-mail : tashiro.hiroshi.23w@st.kyoto-u.ac.jp



$\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は $s = 1/2$ の磁性イオン Cu^{2+} が反強磁性的に結合したかごめ格子反強磁性体であり, $J_1 \approx 200 \text{ K} > J_2 > J_3 > J_4 \approx 100 \text{ K}$ の 4 種の最近接交換相互作用を持つ[1]. この系の基底状態はシングレットであり, 風車形 VBS 状態が提案されている[2]. また, かごめ格子はスピンサイト間に反転対称中心を持たないため, 反対称で異方的な相互作用である Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用が顕在化する可能性がある. トリプレット励起状態との間に 20 K のギャップが存在するため, 磁化率は低温で急激に減少する[1]. 我々は ^{19}F -NMR スペクトルから, 低温で急激に増大し磁化率に比例しない内部磁場の存在を見出し, 磁場誘起のスタグダードな横磁化の発生を明らかにした. スピンギャップ系における磁場誘起のスタグダードな横磁化は異方的な相互作用によってシングレット基底状態とトリプレット励起状態が混成することで発生する. このような横磁化はこれまで基底状態がシングレットの直積で書かれるような系で発見されてきたが, 我々は基底状態が単純なシングレットの積で書くことはできない風車形 VBS 状態においてもこのような横磁化が発生することを実験的に明らかにした.

[1] K. Morita *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 043707.

[2] B.-J. Yang and Y. B. Kim: Phys. Rev. B **79** (2009) 224417.

P46 量子スピン XY 型三角格子反強磁性体 CeZn_3P_3 における磁気相図

大前陽一^a, 小山田明^a, 西山昌秀^a, 伊藤哲明^a, 前川寛^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.omaie@ax8.ecs.kyoto-u.ac.jp



XY 型積層三角格子反強磁性体系では, そのフラストレート性を反映して秩序変数空間が $\text{Z}_2 \times \text{SO}(2)$ の対称性を持っている. しかし, この秩序変数が新しいユニバーサリティクラスをもたらすか, または弱い一次転移であるかは明確な結論は得られていない. 一方, 秩序相での磁場誘起相転移において新奇な磁気構造が理論的に予想されている. ゼロ磁場では XY 型異方性により 120° 構造をとるが, 強い量子性が存在する場合, 有限磁場下においてどういった磁気構造が生じるのかは興味深い問題である. 本研究ではこれらの問題を解決すべく, Ce スピンが有効スピン $1/2$ を持つ XY 型三角格子反強磁性体の初めてのモデル物質である CeZn_3P_3 を用いて ^{31}P -NMR 実験を行った.

スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の測定により, $t = |T - T_c|/T_c > 2.5 \times 10^{-2}$ まで二次転移的な臨界発散が観測された. また, 三角格子面垂直に磁場をかけた場合の秩序相の磁気構造を NMR スペクトルから決定した. 低磁場相では, 非常に強い XY 型異方性によりキャンテッドがほぼ無い 120° 構造が選ばれることが分かった. 高磁場相では, 強い XY 型異方性があるにも関わらず, 不整合な uud キャンテッド構造が実現されており, 量子揺らぎが磁気構造に強い影響を与えていることを明らかにした. また, Ce 原子の磁気モーメントの大きさはおよそ $0.33\mu_B$ 以下であることも見積もられた.

P47 (Me₄Sb)_x(EtMe₃Sb)_{1-x}[Pd(dmit)₂]₂ 混晶系の ¹³C-NMR

渡辺 恵里^a, 伊藤 哲明^a, 西山 昌秀^a, 小山田 明^a, 前川 覚^a,
久保 和也^b, 加藤 礼三^c

^a京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

^b北海道大学 電子科学研究所 ^c理化学研究所

E-mail : watanabe.eri.33u@st.kyoto-u.ac.jp



二次元三角格子スピン 1/2 有機混晶塩(Me₄Sb)_x(EtMe₃Sb)_{1-x}[Pd(dmit)₂]₂ は Pd(dmit)₂ が組んだダイマー[Pd(dmit)₂]₂ 上に局在スピンが 1 つ存在する Mott 絶縁体である．三角格子を組むダイマー間の移動積分は三辺で大きさが異なるため不等辺三角形を形成している． $x = 1$ の塩は移動積分の値の違いが大きく，16K で反強磁性秩序を示し， $x = 0$ は正三角形に近いため量子スピン液体状態が実現する．したがって混晶比を変化させることで，フラストレーション効果を系統的に制御することができ，量子スピン液体から反強磁性秩序状態まで連続的に基底状態を変化させることができると期待される．

量子スピン液体状態と反強磁性秩序状態の境界となる量子臨界点の混晶比，並びに混晶塩の相図を確定させるため， $x = 0.86$ と $x = 0.64$ の混晶塩の単結晶試料集合体について 300K から 1.4K までのスピン-格子緩和率 T_1^{-1} と NMR スペクトルの温度依存性を調べた結果， $x = 0.86$ の塩は約 6K で反強磁性秩序を示すことがわかり， $x = 0.64$ については少なくとも 1.4K まで磁気秩序は見られなかった．このことから量子スピン液体状態が比較的広い領域で実現し，また， $x = 0.64$ 塩は量子臨界点近傍に位置する可能性が高いことがわかった．

P48 XY 型 5f 電子系三角格子反強磁性体 UNi₄B の新奇秩序状態

猪原崇生^A, 小山田明^A, 西山昌秀^A, 伊藤哲明^A, 前川覚^A, 李徳新^B,
芳賀芳範^C

^A京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

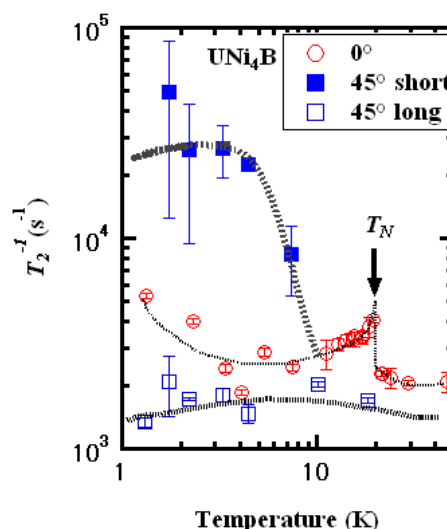
^B東北大金研, ^C原子力機構

E-mail : inohara.takao.54x@st.kyoto-u.ac.jp



5f 電子系三角格子反強磁性体 UNi₄B は，磁性イオンである U³⁺が三角格子を形成するフラストレート磁性体であり，強い容易面型の磁気異方性を持っている．転移温度 $T_N = 20$ K 以下での磁気構造は，三角面上で U モーメントの 2/3 が渦状に秩序化し，残りの 1/3 が渦の中央で常磁性状態のまま存在することが中性子回折により明らかにされている． T_N 以下での磁気抵抗の温度変化から，さらに 4K 以下で新たな相が存在するといわれているが，比熱の異常はなく，相転移があるとは考えられない．

今回，二軸回転装置を用いて 50K 以下で単結晶 ¹¹B-NMR の測定を行った．図 1 にスピン-スピン緩和率 $1/T_2$ の温度変化を示す．困難軸と外部磁場方向の角度 θ とし， $\theta = 45^\circ$ における実験結果から T_N 以下でも残っている非常に遅いスピン揺らぎが，10K 以下で kHz オーダーよりも遅くなっていくことが示唆される．



P49 M_3Al_2TC ($M=Nb, Ta, T=Cr, Mn, Fe, Co$) の磁性

京大院工：平松良朗，和氣剛，田畑吉計，中村裕之

Email: y.hiramatsu@hy5.ecs.kyoto-u.co.jp



遍歴電子磁性体 $Y(Sc)Mn_2$, LiV_2O_4 , β -Mn では 4f 原子を含まないにもかかわらず重い電子状態が見いだされている。これらの物質は共通して幾何学フラストレーションを想起させるような構造を有しており，重い電子状態と構造との関連性が議論されている[1]。しかし対象となる物質が少ないため理解が進んでいるとはいえず，より深い理解のため 3d 原子が磁性を伴う同様の現象を示す物質を多く探索することが必要である。

本研究では，幾何学的フラストレーションを有する遍歴電子磁性体を探索するため四元系 η -カーバイド型化合物 M_3Al_2TC ($M=Nb, Ta, T=Cr, Mn, Fe, Co$) に着目して，その磁性研究を行った。この物質の構造は，空間群が $Fd-3m$ で M が 48f, Al が 32e, T が 16d, C が 16c を占める。ここで，磁性を担うと期待される T 原子がパイロクロア格子を形成している。

我々はこれまでに，上記の幾つかの組み合わせについて η -カーバイドを主相とする試料の合成に成功しており $M=Nb, T=Cr$ では $T_c=170K$ 付近で強磁性転移することを明らかにした。当日は，その他の化合物についても磁化率及び電気抵抗などの基本的な物性を報告する。

P50 反強磁性体への磁場勾配の印加によるスピン流の誘起と検出

栗山 公威，田畑吉計，和氣 剛，中村 裕之，山田 広信

^a 京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail: kuriyama.kimitake@hy3.ecs.kyoto-u.ac.jp



ここ数年，固体中のスピン角運動量の流れとして，スピン流という概念が確立されつつあるが，スピントロニクス分野におけるその応用可能性は高く，例として微小デバイスにおける新たな情報伝達の手段となどが考えられている。スピン流の基礎物理の理解や，それを利用した応用技術の開発のためには，効率の良いスピン流の生成方法および検出方法の確立が必要不可欠である。これまで，スピン流の生成のためには，金属や半導体中で電流を(それに垂直な方向に流れる)スピン流に変換するスピントロニクス効果[1]や，温度勾配によりスピン流を誘起するスピントロニクス効果[2]等が利用されてきた。

我々は，スピン流の生成方法として磁場勾配に着目し，研究を行ってきた。スピン流にとっての磁場勾配は，電流にとっての電場と同じ役割を果たすものであり，絶縁体にも適用可能な方法である。これまでに試料として磁性絶縁体である CuB_2O_4 を用いて，スピントロニクス効果の逆効果により生じる温度差を測定するという方法を用いて磁場勾配誘起スピン流の検出を試み，実際に温度差の観測に成功した[4]。しかし， CuB_2O_4 はその磁気特性が複雑であるため，観測された温度差が磁場勾配誘起スピン流によるものかどうかについて疑問の余地が残る結果であった。

今回はより単純な反強磁性体である MnF_2 を使って，磁場勾配誘起スピン流の観測を試みる。

[1] T. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. 98, 156601 (2007).

[2] K. Uchida et al., Nature 455, 778(2008).; K. Uchida et al., Nature Mater. 9, 894 (2010).

[3] H. Adachi et al., Appl. Phys. Lett. 97, 252506 (2010).

[4] 高橋 顕 他，日本物理学会 2010年秋季大会 25aPS-24

P51 フリーズドライ法を用いた精子保存法の開発

金子 武人, 芹川 忠夫

京都大学 大学院医学研究科 附属動物実験施設

E-mail : tkaneko@anim.med.kyoto-u.ac.jp



フリーズドライ（真空凍結乾燥）法は、インスタントコーヒーや宇宙食などの食品あるいは医薬品の長期保存に汎用されている技術である。哺乳類の精子保存には、液体窒素が不可欠であるが、フリーズドライ法を精子保存に応用した場合、精子は冷蔵庫（4℃）で保存することが可能となり、管理の簡易化・経費節減が期待される。現在、我々はマウス・ラットにおけるフリーズドライ精子保存法の実用化を目指した開発を行っている。これまでに、4℃で3年間を越える長期保存および常温による国際輸送後の精子から産子の作製に成功している。一般的に研究用サンプルの長期保存は、液体窒素やディープフリーザーの利用が常識であったが、近年では震災・災害により長期停電や液体窒素の供給が途絶えたために、その全てを失う事例が確認されている。超低温で保存された精子はこのような温度変化に極めて繊細であり、今後フリーズドライ精子保存法を資源保存へ応用する重要性が高くなっている。また現在、実験動物としてのマウス・ラットにおいては、新規系統開発技術の向上により、急速な系統数の増加が顕著である。演者の所属機関では、このような開発された新規系統を「収集・保存・提供」するナショナルバイオリソースプロジェクト事業を行っており、その中で遺伝資源の効率的保存法の確立が急務の課題となっている。フリーズドライ精子保存法の実用化は、マウス・ラット遺伝資源を効率的かつ安全・簡易に保存することが可能な新規精子保存法として期待される。



図1 フリーズドライ精子とフリーズドライ精子から得られたマウス

P52 南極由来の低温適応細菌の低温環境適応戦略

川本 純^a, 佐藤 智^b, 栗原 達夫^a

^a京都大学 化学研究所 分子微生物科学

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



高地や極地、深海のような低温環境は、地球上の生物圏の 80% を占める代表的な極限環境である。微生物の中には、このような低温環境を好む低温菌と呼ばれる微生物群が存在する。常温を好む生物に比べて圧倒的に広大な生育可能域を獲得した低温菌の環境適応機構の解明を目指し、0℃付近で生育可能な南極海水由来の低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 を用いた。本菌が低温誘導的に多価長鎖不飽和脂肪酸の1種であるエイコサペンタエン酸 (EPA) を生産する。EPA やドコサヘキサエン酸 (DHA) は、脳卒中や動脈硬化症などの血管性疾患を抑制する効果を有する生理機能性脂肪酸として注目されている。生体膜における多価長鎖不飽和脂肪酸の生理的役割や機能発現機構の詳細は不明である。本菌の EPA 生合成遺伝子を破壊した EPA 欠損株 (Δ EPA) は、低温での生育速度の低下や伸長した細胞の形成、異常な細胞内多重膜構造が発達することから、本菌において EPA は低温での細胞分裂に関与するタンパク質の機能発現に関与していることが示唆された。グラム陰性菌の細胞分裂における新規の細胞膜成分の輸送や、ペリプラズム領域におけるペプチドグリカン層の制御に関与している ABC 輸送体ホモログ FtsEX を Δ EPA に高発現させたとき、EPA の欠損を抑制することがわかった。また、FtsEX の細胞膜局在性は EPA の存在に依存することがわかった。

P53 Bi₂Se₃ 薄膜の量子輸送効果

松尾貞茂^a, 小山知弘^a, 島村一利^a, 荒川智紀^a, 西原禎孝^a, 千葉大地^a,
小林研介^a, 小野輝男^a, Cui-Zu Chang^b, Ke He^b, Xu-Cun Ma^b, Qi-Kun Xue^b
^a京都大学 化学研究所 ナノスピントロニクス分科

^b Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

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



3次元トポロジカル絶縁体では、バルクがバンドギャップを持つ絶縁体になっているにもかかわらず、表面にはスピン偏極したディラック電子を持つという特徴を有する物質である。近年この3次元トポロジカル絶縁体での新奇な量子現象の提案が多数行われており、注目が集まっている。

3次元トポロジカル絶縁体のひとつであるBi₂Se₃では、強いスピン軌道相互作用に起因した量子干渉効果である弱反局在(WAL)効果が報告されている。また、いくつかのグループはマクロなサイズの試料における磁気抵抗の振動を報告している。

本研究ではBi₂Se₃薄膜を微細なホールバー型に加工した試料の輸送特性の測定結果を報告する。図1に作製した試料の磁気抵抗を示す。弱反局在効果と磁気抵抗の振動が観測された。この磁気抵抗振動を普遍的伝導度揺らぎ(UCF)として解析して求めたコヒーレンス長と、弱反局在効果から求めたコヒーレンス長を比較した結果、互いに似通った値をとることがわかった。

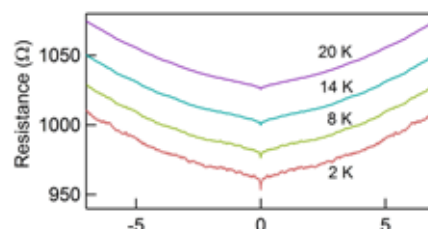


図1. 抵抗の磁場依存性. 抵抗値が磁場に対して振動している。

P54 InGaAs 二次元電子系に作製した量子細線における電流揺らぎ測定

西原 禎孝^a, 中村 秀司^a, 知田 健作^a, 荒川 智紀^a,
小林 研介^a, 小野 輝男^a, 好田 誠^b, 新田 淳作^b

^a京都大学 化学研究所 ナノスピントロニクス分科

^b東北大学大学院 工学研究科 知能デバイス材料学専攻

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



今日の高度情報化社会の発展は、半導体素子の高性能化によって成し遂げられてきた。現在では、半導体に代わる新たな固体素子の開発が様々な分野で盛んに行われるようになってきている。それらは既存の半導体素子とは異なる取り扱いが必要であるため、伝導度測定のような従来の手法だけでは、そこで生じている物理現象を詳細に理解するには不十分である。そこで新たなプローブとして電流の時間的な揺らぎが注目されるようになった。

本研究はこの電流揺らぎを応用して、伝導電子のスピン分極率の見積もりを行った。スピントロニクス分野において、スピンの偏極状態を正確に把握することは必要不可欠であり、多くの場合、磁性体を用いた測定が行われている。しかし、スピン軌道相互作用が強く働く素子において、磁性体を用いる手法は適用できない。そこで本研究では、InGaAs基板上に作製した量子細線において発生する電流揺らぎを測定し、伝導電子のダイナミクスからスピン分極率の見積もりを行った。

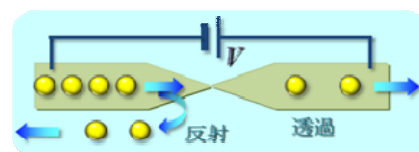


図1 導体において、障壁に入射した電子一つ一つが透過するか、反射するかといった情報が電流揺らぎに含まれている。

P55 超伝導送配電システムの熱侵入低減とペルチェ電流リード

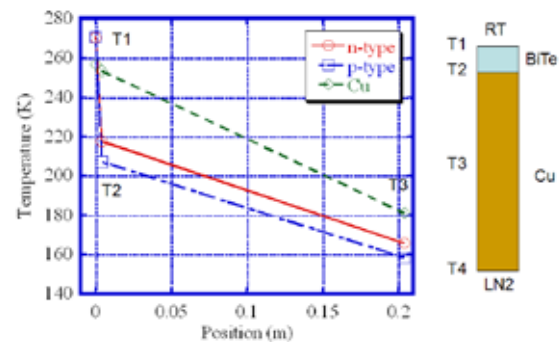
河原敏男^a, 渡邊裕文^a, 浜辺誠^a, 孫建^a, イワノフユリ^a, 山口作太郎^a

^a 中部大学 超伝導・持続可能エネルギー研究センター

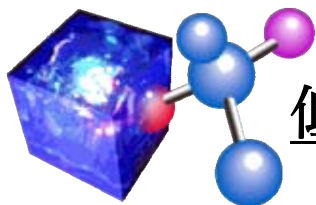
E-mail : toshi@isc.chubu.ac.jp



現在の人類が直面する課題に化石エネルギーの枯渇と地球温暖化があり、低炭素社会構築が緊急の課題となっている。超伝導による送配電技術は、自然エネルギーを有効活用する柔軟で堅牢なグリッド構築の基盤技術となるものであり実用化が強く求められている。超伝導応用システムでは、低温工学の観点から見ると冷却コストを下げるため、熱侵入を下げて冷凍機のパワーを低減すると共に循環ポンプのパワーを低減することが重要である。熱侵入として、管路での輻射と端末での熱伝導が主な原因である。超伝導送配電システムでは、短距離応用から規模拡大を図っていくことで自然に導入が進むため、短距離・多端子で寄与の大きい端末熱侵入低減が大きな課題であり、熱電材料を用いたペルチェ電流リード(PCL)の研究開発を行っている。本発表では、200 m級超伝導直流送配電システムの冷却試験時に電流リードを運用した実験結果について述べる。図に冷却試験中の電流リード上での温度分布を示すが、運用温度差が大きく大電流が流れる送配電応用では、熱電材料の不均一性等も含めて形状・運用電流を決めていくことで端末熱侵入低減効果が最大限に活用できる。



図：冷却試験中の電流リード上の温度分布



低温物質科学研究センター セミナー

(平成 24 年度 第 1 回)

Electrons surfing on a sound wave: On-demand single electron transfer

講演者 Christopher Bäuerle 博士

(Institut Neel – CNRS and Université Joseph Fourier, 38042 Grenoble, France)

日時 : 2012 年 4 月 5 日 (木曜) 11:00-

場所 : 理学研究科 5 号館 413 号室

要旨 : Single-electron circuitry is a promising route for quantum information processing, but requires a mechanism to transport single electrons from one functional part of the circuit to another. In quantum dots - small electronic islands, which can contain as little as a single electron-, this was only possible between quantum dots, which are spaced extremely closely. Indeed, when bringing two such quantum dots next to each other, quantum manipulations using the spin of the electrons can be performed. Up to now, highly controlled quantum operations between neighboring quantum dots have been achieved. For distances greater than a few hundred nanometers, however, this has stayed a challenge. Here we show that when propelled with a sound wave, a single electron can be transferred between two distant quantum dots, with very high fidelity. This opens new avenues in the field of quantum computing with electrons.

世話人 佐々木豊 (内線 3755)

例年になく遅い桜の開花を横目に見ながら、仏グルノーブルのネール研究所より訪日中の Bäuerle 博士に上記のセミナーをしていただきました。低温物質科学研究センター、理学研究科物理学・宇宙物理学専攻の教員や大学院生他 10 余名の参加者を得て、量子ドットによる単一電子の綴り込みやそのスピン状態の検出方法などを分かりやすく解説していただき、さらに表題の表面音響波を利用した単一電子の輸送実験の成果ならびにその方法を応用した電子間の干渉実験の現状を紹介していただきました。講演中の活発な質問により大幅な時間延長となりましたが、近隣では例を見ない研究分野の動向を知ることができ有益なセミナーとなりました。



運営委員会より

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成23年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合 計
理学研究科・化学	842	1798	1157	732	1222	1368	7119
理学研究科・物理学第一	6518	7236	6871	5826	5855	5828	38134
理学研究科・その他	282	279	181	217	218	242	1419
人間・環境学研究科	2074	2322	2157	1483	1901	2140	12077
工学研究科	188	432	886	637	509	663	3315
医学研究科	416	626	426	472	424	397	2761
農学研究科	93	172	0	42	57	10	374
エネルギー科学研究科	0	0	84	0	0	0	84
物質－細胞統合システム拠点	328	222	333	320	300	307	1810
低温物質科学研究センター・研究部門	1713	1779	3404	3213	3730	3157	16996
同センター・共同利用装置	1231	1000	769	948	1079	683	5710
合 計	13685	15866	16268	13890	15295	14795	89799

液体窒素供給量

平成23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（含窒素ガス利用分）	*15376	5325	6345	5871	5256	4035	42208
理学研究科・物理学第一	1530	1541	1183	1263	1166	1305	7988
理学研究科・その他	2148	2462	2055	1808	2272	1721	12466
人間・環境学研究科	1545	1781	1705	1403	1304	798	8536
工学研究科	1607	2186	2060	1545	1325	1496	10219
医学研究科	829	895	840	693	809	705	4771
農学研究科	2494	2939	2223	2483	2456	1946	14541
エネルギー科学研究科	289	773	510	417	376	90	2455
アジア・アフリカ地域研究研究科	0	0	0	0	0	10	10
情報学研究科	0	0	0	10	0	0	10
生命科学研究科	1059	1037	843	831	984	848	5602
ウイルス研究所	1673	1269	1039	1431	1199	1238	7849
再生医科学研究所	168	279	226	190	195	239	1297
総合博物館	5	20	15	10	10	5	65
高等教育研究開発推進機構	75	23	27	30	115	0	270
環境科学センター	0	0	0	0	0	5	5
放射性同位元素総合センター	174	274	219	198	254	220	1339
健康科学センター	10	8	8	11	9	0	46
物質－細胞統合システム拠点	1207	1068	936	965	1351	1179	6706
低温物質科学研究センター・研究部門	631	526	1002	608	682	481	3930
同センター・共同利用装置	407	395	340	384	352	354	2232
合 計	31227	22801	21576	20151	20115	16675	132545

*液体窒素の理学研究科・化学の10月分は、前12ヶ月分の窒素ガス利用分を含む。

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成23年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	3102	3113	3178	2705	2877	2741	17716
エネルギー理工学研究所	160	161	383	300	673	554	2231
生存圏研究所	56	－	33	－	54	－	143
農学研究科	－	－	－	－	－	－	0
理学研究科	94	－	－	－	－	－	94
工学研究科	－	－	－	－	－	－	0
エネルギー科学研究科	－	－	－	－	－	－	0
低温物質科学研究センター	－	－	－	－	－	－	0
産官学連携本部	－	176	75	80	－	－	331
合 計	3412	3450	3669	3085	3604	3295	20515

液体窒素供給量

平成23年度

単位：リットル

液体窒素供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	4302	4583	4075	3881	3559	3215	23615
エネルギー理工学研究所	1304	1310	1497	1508	1273	1162	8054
生存圏研究所	488	518	789	378	366	343	2882
農学研究科	212	243	372	170	202	174	1373
防災研究所	－	－	－	－	－	－	0
理学研究科	－	－	－	－	－	－	0
工学研究科	264	135	139	351	136	87	1112
エネルギー科学研究科	402	565	511	547	210	199	2434
低温物質科学研究センター	－	－	－	－	－	－	0
産官学連携本部	69	35	45	23	－	－	172
合 計	7041	7389	7428	6858	5746	5180	39642

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成23年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・電子工学	387	418	557	411	394	280	2447
工学研究科・材料化学	63	157	60	243	90	120	733
工学研究科・物質エネルギー化学	497	292	524	302	334	464	2413
工学研究科・高分子化学	－	48	60	46	－	63	217
工学研究科・合成・生物化学	102	252	174	149	99	93	869
工学研究科・化学工学	36	－	－	37	－	－	73
工学研究科・分子工学	－	－	98	58	22	127	305
合 計	1085	1167	1473	1246	939	1147	7057

液体窒素供給量

平成23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	220	162	254	136	61	89	922
工学研究科・電気工学	2100	1775	2446	2118	386	112	8937
工学研究科・電子工学	9565	6838	7577	7130	4817	7939	43866
工学研究科・材料化学	2118	2144	1786	2501	2346	1442	12337
工学研究科・物質エネルギー化学	942	930	962	1153	771	760	5518
工学研究科・分子工学	812	695	442	718	792	456	3915
工学研究科・高分子化学	1104	1073	1355	1394	1225	1042	7193
工学研究科・合成・生物化学	2621	2507	2327	2344	2256	1807	13862
工学研究科・化学工学	280	414	435	321	111	121	1682
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	254	154	239	425	133	130	1335
学際融合教育研究推進センター・先端医工学研究ユニット	90	18	133	18	118	95	472
合 計	20106	16710	17956	18258	13016	13993	100039

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) 住吉 朋和(4055, 4058)、玉野 健一(4055, 4058) 横山 幸治(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(吉田 9521)
桂	A クラスター・液体窒素 CE	西崎 修司(桂 7407, 桂 2136)、中村 武恒(桂 2221)、掛谷 一弘(桂 2265)
	B クラスター・極低温施設	

吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2012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B08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5号館	総合研究5号館 地下B04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017室 ドライエリア	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 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 008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015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1B02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	旧ベンチャー・ビジネス・ラ ボラトリー	旧 V B L	旧ベンチャー・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009号室	廣理 英基	iCeMS 8 9 8 3 9

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成24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@em.biophys.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 4061 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24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
七 田 芳 則	理学研究科 3号委員	T E L 4213 shichida@rh.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
小山房男 事務部長	幹 事	T E L 3602 jimubucho@office.sci.kyoto-u.ac.jp

平成24年4月1日～平成26年3月31日

低温物質科学研究センター 運営委員会委員名簿

平成24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@em.biophys.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
七 田 芳 則	shichida@rh.biophys.kyoto-u.ac.jp	理 学	4213
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	nakamura.hiroyuki.2w@kyoto-u.ac.jp	工 学	5440
掛 谷 一 弘	akeya@kuee.kyoto-u.ac.jp	工 学	15-2265
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（小山房男事務部長）	jimubucho@office.sci.kyoto-u.ac.jp	理 学	3602

平成24年4月1日～平成26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 寛^{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)

低温実験に携わる者にとって、液体ヘリウムの安定供給は死活問題に直結する非常に重要な問題ですが、LTM センターのしっかりした供給体制により、ほぼ心配することなく実験ができており、この編集後記執筆の機会を借りてユーザーの一人として感謝したいと思います。また発注のオンライン化や科研費による支払いなど、一昔前のことを思うとずいぶんと便利になってきていると実感しております。

このような利便性の向上に伴い、液体ヘリウムに対する取り扱いがややもするとおろそかになってしまいがちではないか、と思うときがあります。私が若い頃は「ヘリウムの一滴は血の一滴」の思えとよく言われましたが、貴重な資源を扱っていることを再認識していきたいと考えています。定期的に発行されている LTM センター誌が、このことを思い出すいい機会になれば幸いです。

T. S.

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20号 2012 年 6 月 Volume 20, June 2012

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