

研究ノート

- p3

・ 有機半導体の空準位と電子親和力の新しい精密測定法：
近紫外逆光電子分光法の開発

吉田 弘幸
- p10

・ 第一原理的アプローチの進展とURu₂Si₂の隠れた秩序

池田 浩章

技術ノート

- p18

高圧力顕微鏡

西山 雅祥, 木村 佳文

特 集

- p28

2012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
- p31

一発表要旨集より

運営委員会より

- p67

・ 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
- p69

・ 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
- p70

・ 専任教員, 協議員, 運営委員

p72 投稿案内

p73 編集後記

吉田キャンパス（北部）



吉田キャンパス（本部）



宇治キャンパス

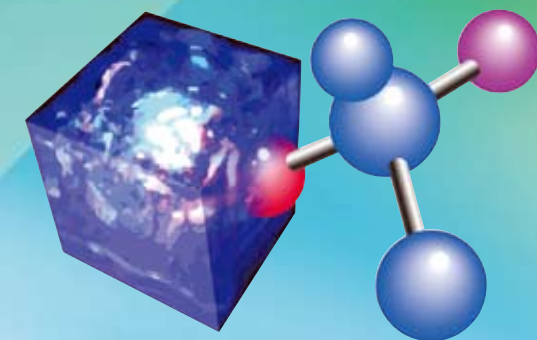


桂キャンパス

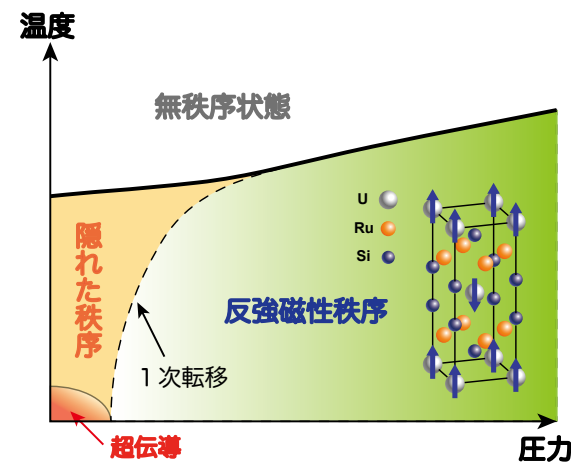


京都大学 低温物質 科学研究 センター誌

(LTM センター誌)



Low Temperature and
Materials Sciences
[Kyoto University]



URu₂Si₂の圧力-温度相図

目 次

第 22 号 2013 年 6 月

研究ノート

- 有機半導体の空準位と電子親和力の新しい精密測定法：
近紫外逆光電子分光法の開発 吉田弘幸 ... 3
- 第一原理的アプローチの進展と URu_2Si_2 の隠れた秩序..... 池田浩章...10

技術ノート

- 高圧力顕微鏡..... 西山雅祥, 木村佳文...18

特 集

- 2012 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... 28
- 発表要旨集より 31

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67
- 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 69
- 専任教員，協議員，運営委員.....70

投稿案内.....72

編集後記.....73

Table of Contents

Research Reports

- Inverse-photoemission spectroscopy in the near ultraviolet range:
A new tool to examine unoccupied states and electron affinities of organic semiconductors
..... Hiroyuki Yoshida ...3
- Recent progress on the first-principles approach and hidden order in URu_2Si_2
..... Hiroaki Ikeda ...10

Technical Note

- High-pressure MicroscopeMasayoshi Nishiyama, Yoshifumi Kimura ...18

Featuring Article

- Report on LTM Center Exchange Meeting 2012Yutaka Sasaki ...28

From Organizing Committee

- Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus67
- Staffs Contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations ..69
- Research Staffs of the LTM Center, Member of the Committees : Steering Committee and
Organizing Committee70

Call for Manuscript71

Editor's Note73

有機半導体の空準位と電子親和力の新しい精密測定法： 近紫外逆光電子分光法の開発

Inverse-photoemission spectroscopy in the near ultraviolet range: A new tool to examine unoccupied states and electron affinities of organic semiconductors

吉田弘幸^{1,2}

¹京都大学化学研究所, ²JST さきがけ

H. Yoshida^{1,2}

¹Institute for Chemical Research, Kyoto University,

²Japan Science and Technology Agency, PRESTO

We demonstrate inverse-photoemission spectroscopy (IPES) in the near-ultraviolet range ($h\nu < 5$ eV) using electrons with kinetic energies less than 4 eV for the first time. The energy resolution of the instrument is attained to be 0.27 eV which is a factor of two better than the conventional IPES. From the spectra of a typical organic semiconductor, copper phthalocyanine, it is found that damage to the organic sample is significantly reduced, showing that this method is especially suitable to examine unoccupied states and precisely determine the electron affinities of organic semiconducting materials.

1. はじめに

有機太陽電池, 有機 EL などの半導体デバイスは, ホールと電子が働くことで動作することから, ホール伝導を担う被占準位 (HOMO 準位) と電子伝導を担う空準位 (LUMO 準位) の両方を調べることが必要である[1]. これまで, 被占準位については, 光電子分光法 (photoemission spectroscopy; PES) により詳細に研究されてきた. これに対して, これまで有機半導体の空準位を測定する有効な研究手段がなく, 研究が大きく遅れている.

有機半導体の空準位の測定法としては, 固体で測定することに加えて, 試料に電子を注入して測定することが望まれる. 空準位の下端エネルギーである電子親和力を電気化学的手法 (サイクリックボルタンメトリー; cyclic voltammetry, CV) の還元電位から見積もることが多いが, 溶液中で測定するため固体の正確な値を求めることはできない. また, 固体試料の空準位を調べる方法として, PES で測定した被占準位の上端 (イオン化エネルギー) に光吸収分光法により求めた光学ギャップ (optical gap) を足すという方法もしばしば用いられる. しかし, 有機固体の光学ギャップは, 実際のエネルギーギャップ (transport gap) に比べて, 0.2~1 eV 狭いことから, 正確に空準位を求めることはできない.

このような点で, 固体試料に電子を照射し, この電子が空準位に緩和する際の発光を検出する逆光電子分光法 (IPES) は, 原理的には理想的な実験手法である. 電子親和力が決められるだけでなく, 空準位の状態密度を求めることができる. しかし, 光放出の断面積が PES に比べ 10^5 も小さいため[2], 大量の電子を試料に照射して微弱光を検出する必要がある. このため, 従来の IPES では, 分解能を犠牲にしても感度の高い光検出法を利用することが必須であった. その結果, 実用的な装置では分解能は 0.5 eV 以下と低かった. さらに有機半導体の測定では, 電子線照射による試料損傷が避けられ

ないという欠点があった。最近、我々は試料損傷と低分解能というこれらの問題点を一度に克服する新しい空準位測定法、近紫外逆光電子分光法 (NUV-IPES) を開発した[3]。その結果、有機半導体の空準位と電子親和力を精密に決定できるようになったので紹介する。

2. 従来の逆光電子分光法の原理と問題点

図 1 に PES と IPES の原理を示す。PES では、エネルギーのそろった光 $h\nu$ を試料に照射し、被占準位にある電子を励起する。放出される電子の運動エネルギー E_k を測定することで、エネルギー準位 E_b を測定する。これにより被占準位の状態密度を調べることができる。一方、IPES では、エネルギーのそろった電子 E_k を試料に照射し、この電子が空準位に緩和する際の発光 $h\nu$ を観測することで、空準位のエネルギー E_b を求める。これにより、空準位の状態密度がわかる。このように、IPES は PES の逆過程とみなすことができる。ただし、PES では電子を取り出すことで試料にプラスの電荷を注入するが、IPES では試料にマイナス電荷をもつ電子を注入するという違いがある。

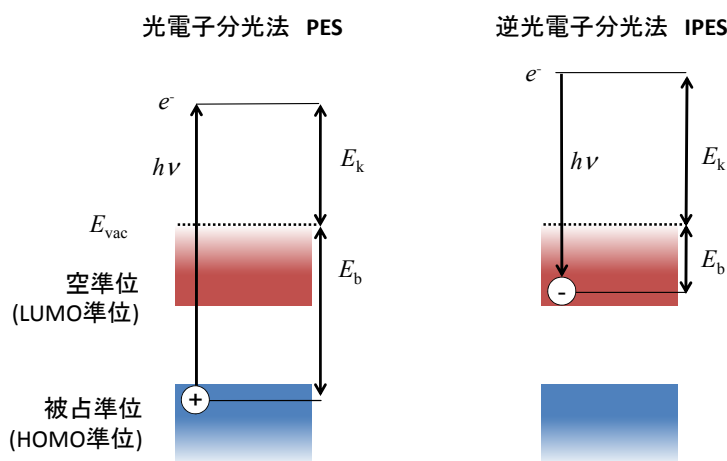


図 1：光電子分光法 (PES) と逆光電子分光 (IPES) の原理を示すエネルギーダイアグラム。

これまでのほとんどの IPES は、Dose が 1970 年代後半に開発したバンドパス検出器を用いて測定されている[4]。この装置の概略を図 2 に示す。電子銃で発生した電子線を試料に照射し、放出光をバンドパス検出器により検出する。電子の運動エネルギーの関数として光の強度を測定することで IPES スペクトルを得る。

この Dose が開発したバンドパス検出器は、ヨウ素ガス I_2 を充填したガイガー・ミュラー管の前段にフッ化カルシウム (CaF_2) 板を設置したものである。図 2(b) の感度曲線に示すように、このガイガー・ミュラー管は、 I_2 のイオン化エネルギー 9.23 eV 以上の光に対して感度をもつ。一方、 CaF_2 は 10.2 eV 以上の光を通さない。この二つを組み合わせることにより、中心エネルギー 9.7 eV (波長 130 nm の真空紫外光)、半値幅 0.8 eV のバンドパス特性が得られる。 CaF_2 をフッ化ストロンチウム (SrF_2 ; 透過光カットオフエネルギー 9.7 eV) に置き換えると、感度は下がるが分解能は半値幅 0.4 eV に改善される。この IPES 測定ではエネルギー約 10 eV の真空紫外光を検出するので、ここでは真空紫外逆光電子分光法 (VUV-IPES) と呼ぶことにする。

その後、バンドパス検出器のフィルター材料やフィルター温度を変える、ガイガー・ミュラー管の充填ガスを変えるなどの工夫により、分解能の向上が図られてきた。また、ガスを充填したガイガー・

ミューラー管は扱いが面倒であるため、アルカリハライドで増感した電子増倍管に置き換えるなどの改良も加えられてきた。しかし、この光検出器の感度特性が、バンドパス検出器を構成する物質の性質で決まるため、分解能や中心波長を変えることは容易ではない。また、分解能を高めると必然的に感度が下がる。現在の実用的なバンドパス検出器の分解能は、0.4 eV 程度である。このため、IPES の分解能は光検出器の分解能により制約を受けており、装置全体の分解能は 0.5 eV 程度である。これは PES に比べて一桁以上も低い。それにもかかわらず、検出感度が高く製作も容易であることから、このようなバンドパス検出器が 30 年以上にわたって基本的な原理を変えることなく使われてきた。

この VUV-IPES を有機半導体に適用すると、もうひとつの深刻な問題が生じる。図 1 の IPES のエネルギーダイアグラムからわかるように、測定する物質の電子束縛エネルギー E_b 、検出光エネルギー $h\nu$ と電子の運動エネルギー E_k にはエネルギー保存則が成り立つ。多くの有機半導体の電子親和力は 2 ~ 5 eV であり、バンドパス検出器の中心エネルギーが約 10 eV であるから、照射電子の運動エネルギーは 5 ~ 15 eV になる。このエネルギーの電子を大量に照射すると、有機試料が損傷を受けてしまう。試料が損傷してしまえば、信頼できる測定はできない。

このように、IPES は空準位を調べる方法として原理的には優れているものの、低い分解能と有機試料の損傷という二つの問題点をかかえている。有機半導体研究に活用するには、これらの問題を解決しなければならない。

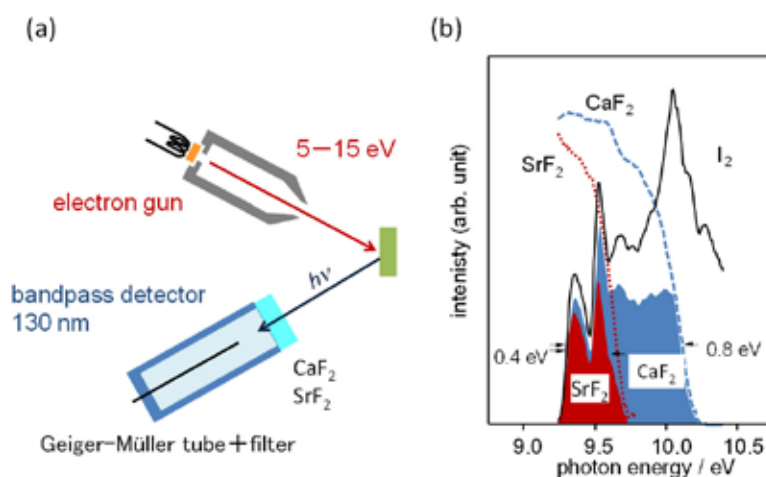


図 2：従来の真空紫外逆光電子分光法。(a) 典型的な実験装置の概略と(b)バンドパス検出器の感度特性[4]。

3. 近紫外逆光電子分光法の開発

我々は、これらの VUV-IPES のもつ問題点を解決し、有機半導体の信頼できる測定が可能な IPES の開発を進めてきた[3]。その結果、照射する電子の運動エネルギーを分子の損傷閾値（有機分子内の共有結合のエネルギー程度）である 5 eV [5]以下に下げることによって、有機試料の損傷をほぼ無視できる程度にまで低減することに成功した。また、電子の運動エネルギーを下げると、エネルギー保存則により放出される光のエネルギーも 5 eV 以下（波長で 250 nm 以上）近紫外光になる。このような近紫外光は、扱いが真空紫外光に比べはるかに容易である。波長を選択するには、誘電多層膜を用いたバンドパスフィルターを検出に使うことができる。このフィルターは、屈折率の異なる 2 種類の物質の

多層膜により光の干渉を用いてバンドパス特性を実現する．このため，中心波長を近赤外から近紫外域で変えられるほか，分解能も自由に選べる．しかもフィルターの透過率は 250～300 nm で 60%以上，300 nm 以上では 80%と高い．このため，光検出に高感度の光電子増倍管と組み合わせることで，高い光検出効率がえられる．

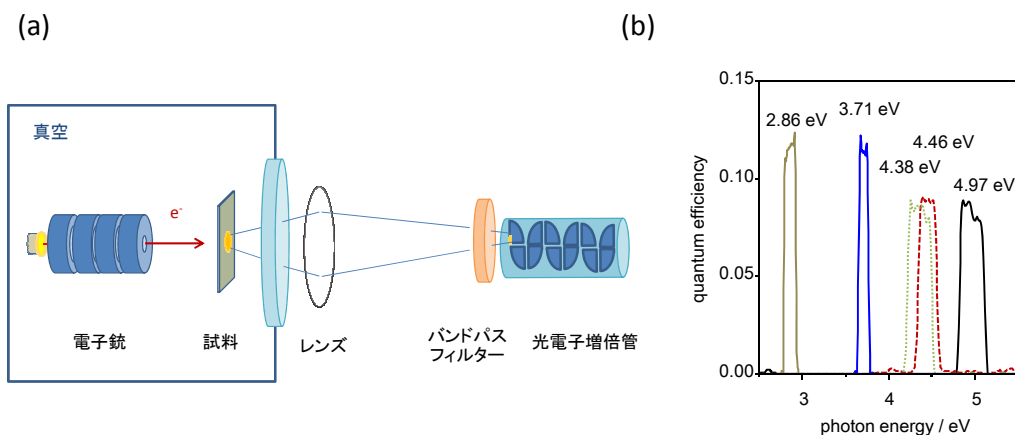


図 3：(a)近紫外逆光電子分光(NUV-IPES)の実験装置概略と(b)バンドパスフィルターと光電子増倍管による検出器の特性．

バンドパスフィルターと光電子増倍管を組み合わせた光検出器の感度曲線を図 3(b)に示す．分解能は 0.1～0.2 eV と図 2 の従来のバンドパス検出器の 2 倍～7 倍に向上している．感度曲線は矩形であり，高い透過特性と分解能を同時に実現する理想的な形状である．本方式では，近紫外光（250 nm～400 nm）を検出するので，近紫外逆光電子分光法（NUV-IPES）と呼ぶことにする．

上記の光検出器を搭載した NUV-IPES 装置の概略を図 3(a)に示す．電子銃で発生した電子を試料に照射し，放出光をレンズにより前述のバンドパスフィルターとホトマルにより構成された光検出器に集める．従来の VUV-IPES では，波長 130 nm の真空紫外光を検出するため使用できる光学部品の選択肢が極めて狭く高価であり，酸素による吸収があるため光検出は真空中で行わなければならなかった．NUV-IPES では近紫外光を観測するため，石英レンズなどの安価で高性能の光学部品が使えるほか，光検出器を大気中に設置できるなど，装置の製作・調整が飛躍的に容易になった．

4. 近紫外逆光電子分光法の性能

図 4 に，測定例として典型的な有機半導体である銅フタロシアニン(CuPc)の NUV-IPES スペクトルを示す[3]．検出光エネルギーに対応してスペクトルがシフトすること，スペクトルの形状が従来の VUV-IPES で測定したもの[6]とよく一致することから，CuPc の空準位が測定できたものと結論できる．

電子親和力は，スペクトルの立ち上がりと真空準位の差として求められる．ここでは，図 4 のスペクトルの立ち上がりエネルギーと検出光波長のプロットに，傾き 1 の直線をフィッティングすることで，電子親和力を 3.09 ± 0.05 eV と決定した．NUV-IPES では，このようにバンドパスフィルターを変えて，異なる光エネルギーで測定することで，系統誤差を大幅に抑えることができる．それに加えて，後述するように，従来法に比べ分解能が 2 倍に向上したこと，試料損傷がきわめて少ないことから長

時間スペクトルを積算できるようになり信号対ノイズ比(SN比)が大幅に向上したことから、スペクトルの立ち上がりを正確に決定できる。その結果、電子親和力を精密に決定できるようになった。

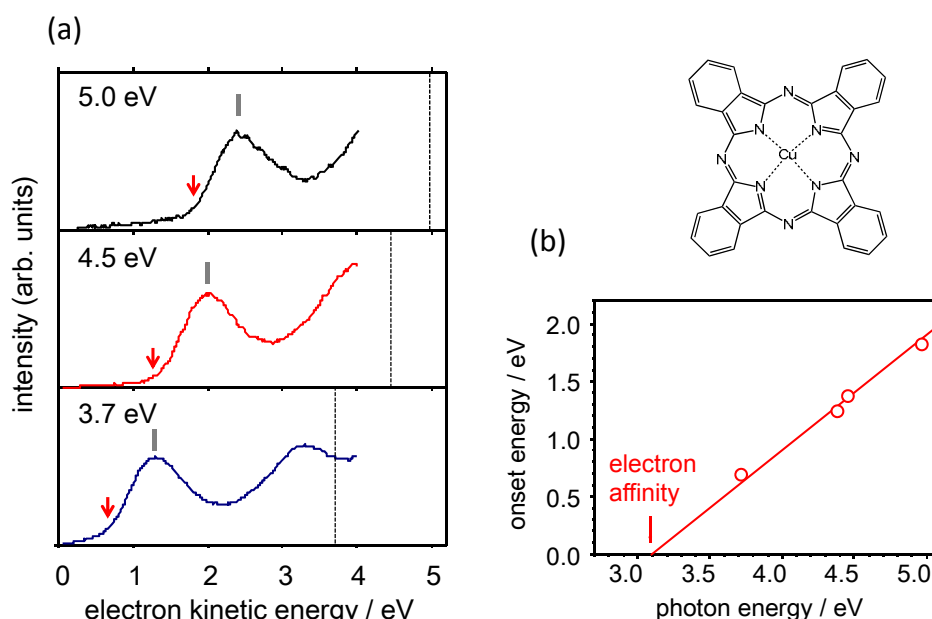


図4：(a) 銅フタロシアニンの近紫外逆光電子スペクトル。スペクトルの立ち上がりを矢印、真空準位を点線で示す。グラフ中の数値は検出光のエネルギー。(b) スペクトルの立ち上がりに対して検出光のエネルギーをプロットすることで、電子親和力を決定する。これにより系統誤差を大きく減らすことができる。

電子線照射による試料の損傷を評価するため、CuPc について 1 回約 1 時間の測定を繰り返してスペクトルの変化を観察した。図 5 に示すように、14 時間の測定後でも試料損傷はほとんど認められない。これに対して、従来の VUV-IPES と同条件の電子照射では、わずか 10 分で試料損傷が起り、通常の測定時間である 30 分から 1 時間後には、試料損傷のためスペクトルの形状が大きく変化していることがわかる。フタロシアニンは、有機分子の中では電子線照射に対して強いことが知られている[7]。他の有機半導体では、さらに電子線照射で損傷を受けやすいことから、従来の VUV-IPES では、試料損傷なく測定することは困難である。

一方、NUV-IPES のエネルギー分解能を評価するため、銀のフェルミ端の測定をおこなった(図 6)。IPES のエネルギー分解能は、光検出器の分解能だけでなく、電子線のエネルギー広がりなどにも左右される。電子線のエネルギー広がり、主に電子源のカソード温度 $T=1100\text{ K}$ で決まり、 k_B をボルツマン定数とすると $2k_B T=0.25\text{ eV}$ と見積もられる。半値幅 0.2 eV のバンドパスフィルターを使って測定したとき、スペクトルの一次微分(図 6(b))から得られた分解能は 0.33 eV であった。この値は、電子線エネルギー幅 0.25 eV とバンドパスフィルターの分解能 0.20 eV の畳み込みと一致する。すなわち、分解能は電子線の熱広がりとバンドパスフィルターの分解能で決まることがわかる。これによれば、バンドパスフィルターに半値幅 0.11 eV のものを使うと、エネルギー分解能は 0.27 eV に向上する。従来の VUV-IPES では、分解能はバンドパス光検出器により制限されていたが、NUV-IPES では光検出器の分解能が大きく向上し、電子線のエネルギー幅により分解能が制限されることが分かった。従来の VUV-IPES の分解能は 0.5 eV 程度であったから、分解能はこれまでの約 2 倍に向上したことになる。

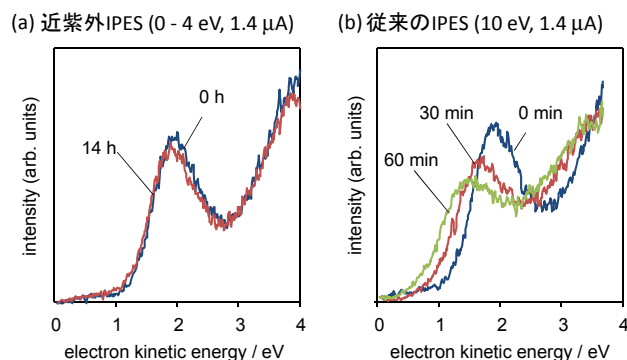


図 5：銅フタロシアニン(CuPc)の近紫外逆光電子スペクトルの測定時間による変化を(a) 近紫外逆光電子分光, (b)従来の真空紫外逆光電子分光法と同じ条件で電子線照射した場合で比較.

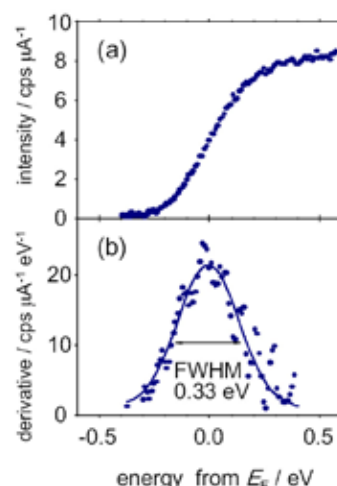


図 6:(a) 銀(Ag)薄膜のフェルミ端付近の逆光電子スペクトルと(b) 一次微分.

5. まとめ

逆光電子分光法 (IPES)は, 固体の空準位の状態密度を調べる方法として, 原理的に優れた方法である. しかし, 従来の IPES は, 分解能が低く, 有機物質に適用すると試料が損傷するという二つの大きな問題点があった.

本研究では, 空準位の新しい測定法として, 4 eV 以下の電子線を使って近紫外光を検出する近紫外逆光電子分光法 (NUV-IPES)を開発した[3]. 電子の運動エネルギーが有機分子の損傷閾値以下であるため, 試料損傷がほとんどない. また, 近紫外光を検出するため, 誘電多層膜バンドパスフィルターを利用することができ, 分解能は従来法の 2 倍である 0.3 eV に向上した. すなわち, 電子の運動エネルギーを下げることで, 従来の IPES の低分解能と試料損傷という二つの問題点を同時に解決することに成功した. それに加えて, 近紫外光は大気中で測定できるうえ, 石英などの安価で高性能の光学部品が利用できるので, 装置の製作や調整が従来に比べ格段に容易である.

このように NUV-IPES では, 有機半導体の電子親和力を 0.1 eV 以上の精度で決めることができる. これにより, 有機半導体デバイス研究で必要とされる精度で試料損傷なく電子親和力を決定することが初めて可能になった.

参考文献

- [1] ホールは被占準位の上端を, 電子は空準位の下端を流れる. 有機半導体は有機分子の集合体であるから, 被占準位の上端は分子の最高被占分子軌道 (highest occupied molecular orbital; HOMO) から, 一方, 空準位の下端は分子の最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) となる. そこで, ホール伝導を担う準位をHOMO準位, 電子伝導を担う準位をLUMO準位とも呼ぶ. これらの準位のエネルギーを真空準位を基準に表したものが, イオン化エネルギーと電子親和力である (ただしエネルギーの低い方を正となるように符号を決める).
- [2] J. B. Pendry, Phys. Rev. Lett. **45**, 1356 (1980); P. D. Johnson and S. L. Hulbert, Rev. Sci. Instrum. **61**, 2277 (1990).

- [3] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 180 (2012).
- [4] V. Dose, Appl. Phys. **14**, 117 (1977); G. Denninger, V. Dose, and H. Scheidt, Appl. Phys. **18**, 375 (1979).
- [5] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, Science **287**, 1658 (2000).
- [6] H. Yoshida, K. Tsutsumi, and N. Sato, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **121**, 83 (2001).
- [7] L. Reimer, in Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer Series in Optical Sciences, edited by P. W. Hawkes (Springer, Berlin, 1997), Vol. 36.

著者略歴



1990年3月 東京大学理学部化学科卒業
 1990年4月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻入学
 1995年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程終了，学位取得
 博士(理学)
 1995年4月 パリ北大学博士研究員
 1995年5月－1996年3月 フランス国立科学研究センター エメコットン研
 究所研究員
 1996年4月－2007年3月 京都大学化学研究所 助手
 2007年4月－現在 京都大学化学研究所 助教 (職名変更により)
 2009年10月－2013年3月
 科学技術振興機構さきがけ「太陽光と光変換機能」研究者 (兼任)

第一原理的アプローチの進展とURu₂Si₂の隠れた秩序

Recent progress on the first-principles approach and hidden order in URu₂Si₂

池田浩章

京都大学大学院理学研究科，物理学・宇宙物理学専攻

H. Ikeda

Department of Physics, Kyoto University,

Recent progress on theoretical approaches based on the first-principles band-structure calculations provides us with efficient tools to investigate the itinerant electronic state in complex multi-orbital systems like the heavy-electron systems. Clarifying a complete set of multipole fluctuations of the itinerant 5f electrons, we successfully unveil the nature of the hidden-order phase transition in URu₂Si₂, which is a long-standing mystery in condensed-matter physics.

1. はじめに

相転移現象は、水が氷になるというごく身近なありふれた現象に始まり、金属の電気抵抗が消失する超伝導のようなミクロな世界、果ては宇宙創世の本質に至るまで、いろいろな場面に登場し、長きに渡り物理学の中心的な研究テーマである。固体物理においては、実験的に温度、圧力、磁場等を変化させることで、比熱のような熱力学量や輸送係数の大きな変化として観測される。それは、一つの均質な相（水）から別の均質な相（氷）への劇的な状態変化を意味し、その本質はそれら2つの相を区別するような秩序変数の存在によって記述される。したがって、ある物質で相転移が見つかったとき、何が秩序化したのか、その秩序変数を明らかにすることは、その相転移を理解する上で非常に重要である。固体において、低温でよく見られる相転移は、構造相転移や磁気転移、そして、超伝導転移などが挙げられる。前2つは、X線や中性子散乱実験から直接その秩序変数が観測されうる。超伝導では、その秩序変数を直接観測する手だてはいまの所存在しないが、ゼロ抵抗やマイスナー効果によって確認される。しかし、秩序変数が既存の実験手段で特定するのが困難な場合、その相転移の本質を捉えるのが非常に困難になる。例えば、超伝導転移もクーパーペアで記述できることが示されるまでに非常に長い時を要した。表題の隠れた秩序はURu₂Si₂という特定の重い電子系物質でおこる相転移現象であるが、四半世紀もの間、未解決のままである。その秩序変数が何であるか、その解明に向けてのプロセスは、我々に相転移に関する新たな知見を与えうる。本稿では、最近の密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算の進展から、その電子状態に内在する情報を詳細に読み解くことで得られた自然な帰結について紹介したい。それはURu₂Si₂の隠れた秩序を解決に導くとともに、その他の強相関電子系における未解決問題に対する、一つのブレークスルーを与えうる[1]。その大きな流れを感じ取って頂ければ幸いである。

2. URu₂Si₂の隠れた秩序

URu₂Si₂は、鉄系高温超伝導体 BaFe₂As₂ で知られた体心正方晶 ThCr₂Si₂ 型(I4/mmm)の結晶構造を持

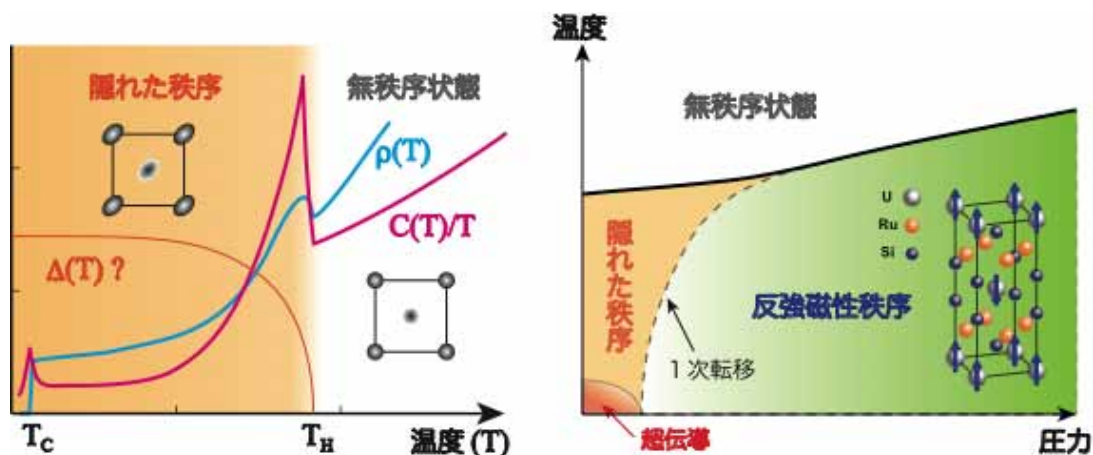


図1 (左) URu_2Si_2 の諸物性. 比熱 $C(T)$ と電気抵抗 $\rho(T)$, 隠れた秩序の秩序変数 $\Delta(T)$. 隠れた秩序では面内の 4 回回転対称性が 2 回に落ちている. (右) URu_2Si_2 の圧力温度相図. 挿入図はその結晶構造と反強磁性状態でのスピンの配置.

つ (図 1 右 挿入図). 1984 年, その多結晶試料の電気抵抗や比熱において, $T_H=17.5\text{K}$ と $T_C=1.4\text{K}$ 付近に 2 つの相転移が観測された[2,3]. その増強された比熱係数から電子間相互作用が重要な重い電子系物質に分類される. 低温側の相転移は非従来型の超伝導によるものであることが同定され, カイラル d 波超伝導の可能性が濃厚であることが示唆されている[4]. この珍しい超伝導状態自身, 非常に興味深い研究対象である. 一方, T_H における相転移では, 2 次相転移の平均場理論でおなじみの教科書的な比熱の飛びが観測されており, 電気抵抗ではスピン密度波の相転移で見られるようなこぶ構造が見られる (図 1 左). これは, 秩序化に伴ってフェルミ面の一部にギャップが開いたと考えられるが, 実際, ホール係数の測定から, この転移以下キャリア数が一桁近く減少することが分かっている[4,5]. 発見当初の中性子散乱実験で反強磁性秩序が観測されたが, 見積もられた秩序モーメントの値は $0.03\mu_B$ と非常に小さく, 副次的な効果と考えられた[6]. 逆に, 加圧下では $0.4\mu_B$ とより明確な反強磁性に転移することや NMR によるミクロな測定の結果などから, 現在, この弱い反強磁性は, 試料の不均一性からくる小さな反強磁性のドメインによるものであり, 隠れた秩序そのものの本質を特徴づけるものではないと考えられている[7,8] (図 1 右). こうして T_H での相転移を記述する秩序変数何なのか謎のままとなり, いわゆる「隠れた秩序」と呼ばれるようになった. その後, 30 を超えるさまざまな理論提案, 500 を超える実験的研究が行われてきたが, ベールにつつまれたまま四半世紀が過ぎた[9]. しかし, ごく最近, 光電子分光技術の発達に伴って, その秩序が反強磁性と同じ倍周期の折りたたみをもつことが分かってきた[10]. また新しい実験的な切り口として, 高精度磁気トルクの測定が行われ, 面内の 4 回回転対称性が破れている可能性が指摘された[11] (図 1 左). これまで面内の 4 回回転対称性は大前提であったので, この発見が外因的要素によるものでないなら, これまでに提案されてきたほぼすべての理論は排除されることになる. こうして現在, 「隠れた秩序」の議論が再び活発になっているのである[9,12].

3. 第一原理的アプローチの進展

重い電子系化合物は, f 電子の持つスピン自由度と軌道自由度が複雑に絡み合った多自由度系であり, 多種多様な興味深い物性を示す宝庫である. しかし, その複雑さ故, その電子状態を記述するバンド構造そのものも非常に複雑であり, 個々の物性を微視的な立場から深く理解する上での大きな障

害となっている。加えて、f 電子間の強い相関効果も問題で、第一原理的バンド計算に強相関効果をどのように取り込むかは、長らく重要な研究テーマであった[13]。重い電子系の物性を理解するためには、複雑なバンド構造に対する理解と電子相関という 2 つの困難を克服する必要がある。この事はしかし、重い電子系の多彩さそのものの現れでもあり、そのバラエティ豊かな物性と表裏をなす。最近の第一原理的な計算手法の発達、この状況を改善しつつある。先人のたゆまぬ努力に計算機の急速な発達も手伝って、第一原理的なアプローチが最近飛躍的に進展しているのである。例えば、DFT+U 法は少なくとも強相関極限での描像を与え、DFT+DMFT(動的平均場近似)は、局所近似ながら強相関と弱相関の間をうまく内挿する[13]。また、ここで紹介するワニエ関数による方法は、バンド計算から実空間表示における多軌道の有効模型を導出することで、複雑に絡まったバンドを各軌道成分に解きほぐすと共に、様々な計算手法との結合を容易にする[14]。これら第一原理に基づく研究手法の発展は、いまや実験結果との定量的な比較を可能にしつつある。実際、海外においては、DFT+DMFT によって具体的な系の一粒子スペクトルを計算し、角度分解光電子分光と比較するという研究が盛んである[15]。このように、第一原理計算に基づいた理論アプローチはますます重要になってきている。

本稿では、ワニエ関数を用いた発展的方法を URu_2Si_2 に適用した結果を紹介する[1]。一般に、2 次相転移では、転移点において秩序変数に対応する相関関数が発散する。したがって、無秩序状態における 2 体相関の発達を調べる事で、系がどのような秩序状態に転移しそうかについての情報を得る事ができる。実際、d 電子系では、相転移の種類を調べる第一ステップとして、バンド計算に基づく(多軌道)ハバード模型において、電荷やスピンの相関関数を乱雑位相近似(RPA)などで評価し、電子相関の効果については、随時、導入して行くという手順で研究が進められる[16,17]。これまで、f 電子系では第一原理計算に則した有効模型を構築するのが大変であったため、その重要なステップは今日まで、なおざりにされてきたのである。こうして、f 電子が遍歴しているという立場に立った時、その遍歴バンド構造に内包された揺らぎに関する情報は、重い電子系研究における長年のミッシングリンクとなっていた。この点をなんとかしようというのが、本稿で紹介する試みである。それは、重い電子系化合物において、その遍歴バンド構造が内包する揺らぎ(2 体相関)の構造を具体的に明らかにした初めての例となる。

4. URu_2Si_2 の電子状態

ご存知のように、結晶中の電子状態はブロッホ波動関数で記述され、そのフーリエ変換としてワニエ関数が定義される。このワニエ関数は原子サイトに比較的好く局在しており、これを基底として系のハミルトニアンはタイトバインディング模型として実空間表示することができる。多軌道系の場合は、軌道の本数だけエネルギーバンドが現れる。この表示の違いは一つのユニタリー変換で結びついている。バンド計算では、各 k 点におけるエネルギー固有値とその基底ブロッホ波動関数が得られる。ワニエ関数の方法では、注目する軌道成分で構成されるバンドを抽出し、それを実空間表示に変換する事で、多軌道のタイトバインディング模型を構築することができる。原理的には簡単に見えるが、実際に多くの絡まったバンドを解きほぐして必要な軌道のワニエ基底を構築する方法論が確立したのはごく最近である。現在では、それをコードしたプログラム Wannier90 が一般公開されている[14]。このような有効模型を得る為に、まず、第一原理バンド計算を実行する必要がある。格子定数、空間群(14/mmm)の情報を基に、ここでは WIEN2k を用いてバンド構造の計算を実行する[18]。スピン軌道相互作用は変分的に求められ、今の場合は 0.24eV くらいである。次に、有効模型を構築するために、構成軌道を選ぶ必要があるが、ここでは、U(5f)、U(6d)、Ru(4d)、Si(3p)の 56 軌道を用いる。

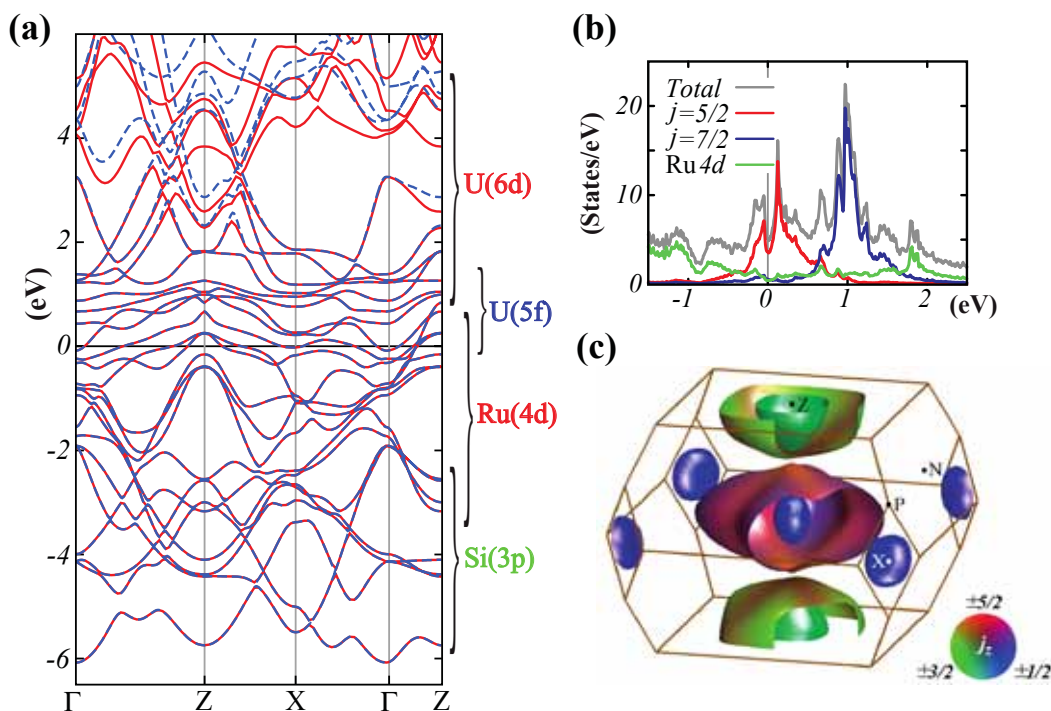


図2 (a) 高い対称性を持つ波数に沿ってのエネルギー分散関係. 第一原理計算の結果 (赤線)とワニエ関数によるフィット(青線). 0(eV)がフェルミ準位. (b) 部分状態密度. フェルミ準位付近はU(5f)の全角運動量 $j=5/2$ の状態に占められている. 大きなスピン軌道相互作用のため, $j=7/2$ の状態は1eV程度上に大きな重みをもつ. (c)第一ブリルアンゾーン内のフェルミ面. j_z 成分の重みによって色分けされている.

Wien2wannier[19]によって, Wannier90 の計算に必要な波動関数の重なり積分を計算する. Wannier90 では, その行列要素を元にして WIEN2k で得られたブロッホ関数からワニエ関数への変換を行う. この一連の作業によって第一原理計算で得られたバンド構造から, その注目するバンドを構成するワニエ軌道による実空間表示, つまり, タイトバインディング模型が手に入る[1,12,20] (図2a). その利点の一つは, 電子状態の情報を引き出し易いことである. たとえば今の場合, フェルミ準位付近のバンドは, 主として, U の 5f 軌道, 全角運動量が $j=l+s=5/2$ の成分から構成されている (図2b). この j_z 成分を重みとしてフェルミ面を描けば, これまでの白黒フェルミ面に比べ, 格段にその情報は増える. よくご存知のように, フェルミ面は「金属の顔」と呼ばれるが, このような解析は「顔の輪郭」だけでなく「顔色」や「厚み」の情報が分かるようになったと言える (図2c). もちろん同様の情報はこれまでのバンド計算においても得られていたはずであるが, このように比較的容易に手に入れられるようになったのは, 最近の進展の一つであろう.

5. 多極子相関関数と隠れた秩序

得られたタイトバインディング模型に f 電子間のオンサイト相互作用を考慮した有効模型 (多軌道の周期的アンダーソン模型) を考えよう. この第一原理計算に則した理論模型に基づいて各種相関関数の情報を引き出すのが, 次のステップである. 単一バンド系では, 通常, 電荷ゆらぎと磁気揺らぎが主たる相関関数である. しかし, 多軌道系においては, その自由度の多さから軌道揺らぎやスピンと軌道が絡み合った多極子の揺らぎが存在しうる. 多極子とは, 簡単にいうと大きな角運動量の変化

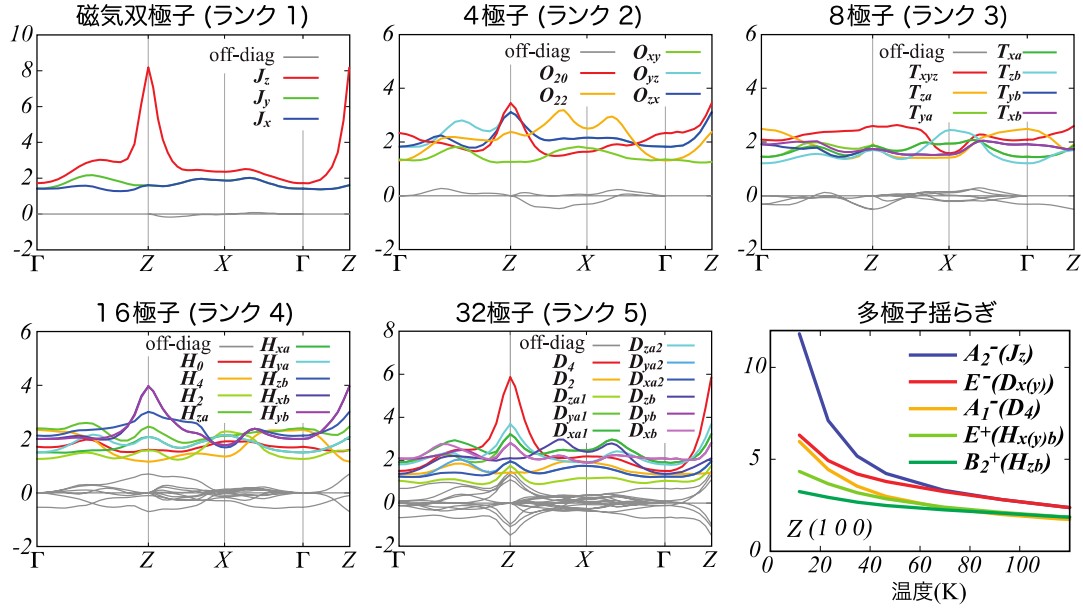


図3 U(5f) $j=5/2$ の状態空間で考える, あらゆる多極子相関関数(RPA)の波数依存性と Z 点において発散の強いいくつかの揺らぎの温度変化(右下). 磁気双極子, 16 極子, 32 極子において Z 点にピーク構造を示す揺らぎが存在する. 磁気双極子 J_z を主成分とする A_2^- 状態は加圧下で観測される反強磁性秩序に対応するので, 次の 32 極子 $D_{x(y)}$ を主成分とする E 状態が隠れた秩序の第一候補となる. (バーテックス補正を考慮した計算では, これら 2 つの揺らぎは, ほぼ縮退して増強することが分かっている)

を伴う高次のモーメントで, 一般に $Q = \sum_{\ell m} Q_{\ell m} (f_{\ell}^{\dagger} f_m)$ で定義される. ここで $f_{\ell}^{\dagger} (f_m)$ は軌道 ℓ (m) の電子の生成(消滅)演算子であり, $Q_{\ell m}$ はその基底における多極子 Q の表現行列を与える.

簡単なケースとしてスピン縮退のない p 軌道系について考えてみよう. この時の基底は, $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ の 3 つの自由度を持つ. したがって, 上の行列 $Q_{\ell m}$ の成分は $3 \times 3 = 9$ つとなる. これはちょうど角運動量の合成の場合のように, 1 つの電気単極子, 3 つの磁気双極子, 5 つの電気 4 極子に分類される. これらは通常いう所の電荷, 磁気, 軌道の自由度に対応する. 前 2 つの表現行列は, 単位行列と L_x , L_y , L_z の 3 つの行列である. 軌道自由度に対応する電気 4 極子は, 等価演算法により $Q_{xy} = (L_x L_y + L_y L_x)/2$ など生成できる 5 つの行列である. ちょうど水素原子様中心力ポテンシャル場中の波動関数のように, s 波, p 波, d 波になぞらえる事ができる. このとき, 角運動量 ℓ に対応するものを多極子のランクという. 各多極子はランクに対応する角運動量の変化を伴う. 電気単極子は単位行列であり角運動量の変化を伴わないランク 0, 磁気双極子は角運動量 1 の変化を伴うランク 1, 電気 4 極子ではランク 2 という具合である. 一般に, 基底の数が n 個のとき, その最大ランクは $n-1$ である[21,22,23].

通常, 高次のモーメント間の相互作用は小さいと考えられており, 多極子といっても 4 極子か, せいぜい 8 極子までがその主たる研究対象であった. しかし, 軌道縮重度の多い多軌道系では必然的に高次の多極子が現れる. 磁気双極子など低次のモーメントに比べて出にくい理由は特になく, 条件によっては, より安定になりうるのである. 一方で, 高次の多極子を直接観測する実験手段がないため, もしそのような高次の多極子が秩序化した場合は, それを同定することはかなり困難になる. こうして, このような高次の多極子は隠れた秩序のもっともらしい候補になっている.

さて、今の場合は 5f 電子の $j=5/2$ 成分がフェルミ準位付近での重要な自由度である。この状態空間を考えると、その z 成分 $j_z=+5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, -5/2$ の 6 つが重要な軌道であり、このときは、ランク 5 までの多極子が活性となる。実際、角運動量の変化の最大値は、 $5/2$ と $-5/2$ の遷移に対応して 5 である。多極子モーメントは全部で $6 \times 6 = 36$ 個あり、これらすべてが隠れた秩序の候補となる。ここで注意すべきなのは、このようなランクによる分類が可能なのは、球対称場のときに限られるという事である。立方対称場中の d 軌道が e_g と t_{2g} に分離するように、実際の結晶中では、対応する結晶場を考慮して、その既約群で分類する必要がある。今の場合、U 原子は正方対称場中にあるので、時間反転に対するパリティを $\pm$ で表して、 $A_1^\pm, A_2^\pm, B_1^\pm, B_2^\pm, E^\pm$ のように分類される[23]。ただし、同じ対称性に分類される多極子は異なるランク間でも互いに混成しうることには注意する必要がある。これらの全自由度を群論的に分類し、その相関関数を計算したのが、図 3 である。Z 点(100)で磁気双極子(J_z)揺らぎが増強しているのが分かる。これは、ちょうど加圧下で出現する反強磁性秩序に対応している。また、同じ Z 点において、ランク 4 や 5 のような高次の多極子揺らぎが増強されている事が図から読み取れる。先に指摘したように、高次の多極子は出現しにくいように思われがちであるが、ここでの結果は、多軌道系においては高次の多極子が自然に出現するという事を示唆している。これら高次の多極子は隠れた秩序の候補となるが、その増強の強さから第一候補はランク 5(32 極子)を主成分とする $E^-(D_x, D_y)$ 状態である。電子相関に対応してバーテックス補正を含めた詳しい計算から、このランク 5 の E^- と先の磁気双極子 J_z が拮抗して出現し、図 4 のような相図が得られる。これは、実験的に得られる圧力温度相図(図 1 右)に酷似しており、それが第一原理的なアプローチに基づく理論計算の自然な帰結として得られるのである。

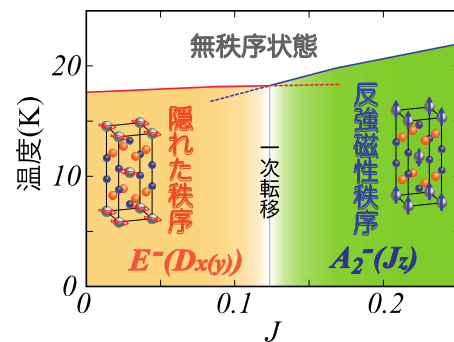


図 4 相互作用パラメータ(J)を変化させて得られた可能な相図。実験的に得られた圧力温度相図をよく説明している。

このランク 5 の E^- 状態をもう少し直感的に捉える為に、擬スピン表示を導入しよう。 $j_z=\pm 5/2$ の状態がこれらの秩序の主成分なので、 $j_z=+5/2$ と $-5/2$ を擬スピンの $\uparrow$ と $\downarrow$ で表す事にすると、多極子 D_x , D_y , J_z の 3 状態はそれぞれ擬スピンの σ_x , σ_y , σ_z (擬スピン空間でのパウリ行列) に対応する。このとき、 $J_z(\sigma_z)$ の秩序は(擬)スピンの c 軸を向いた状態であり、 D_x , D_y (σ_x , σ_y) の秩序は擬スピンの面内を向いた状態である。この状態は面内の 4 重回転対称性と時間反転対称性を破る。これらの事実は、最近観測された磁気トルク実験のネマチックな振る舞い[11]や NMR で昔から観測されてきたわずかな内部磁場の発現[24]とも整合する。こうしてランク 5 の E^- 状態は、これまでに観測されている実験結果を網羅的に説明する尤もらしい秩序変数なのである。ようやく隠れた秩序の本質が垣間見えてきたように感じられる。

6. おわりに

本稿では、第一原理計算に基づいて URu_2Si_2 の有効モデルを構築、その遍歴模型に基づいてあらゆる多極子相関関数を定量的に評価した最新の大規模数値計算の結果について駆け足で紹介した。その自然な帰結として、隠れた秩序の秩序変数がランク 5 の E^- 状態である可能性が提案された。この状態は、

これまでに得られている実験結果を矛盾なく説明する．今後の詳細な検証によって、この新奇な電子状態の直接的な証拠が確認される事が期待される．遍歴 f 電子系における揺らぎの定量的な評価は、この研究領域において、なおざりにされてきた点である．ここに、その長年欠けていたパズルのピースをようやく埋めることができたのではないかと考えている．

同様のアプローチは、重い電子系化合物を始めとする他の強相関電子系における未解決問題に対しても有効であり、重要な情報を含む．それは、これまでに培われてきた強相関電子系における数値計算手法と組み合わせることで、より定量的な理解を可能にするはずである．実験との定量的な比較は、問題点をより浮き彫りにし、さらなる発展を促すであろう．物質依存性などが定量的に理解できるようになれば、マテリアルデザインの可能性を視野に入れて研究できることになる．現在、第一原理的な理論アプローチに基づく研究は、海外にやや遅れを取っているようであるが、今後、ここで紹介した切り口をさらに発展させて、世界に先んじて新しい研究成果を発信して行ければ幸いである．

謝辞

本研究は、鈴木通人、有田亮太郎、瀧本哲也、芝内孝禎、松田祐司ら各氏との共同研究の成果によります．また、上田和夫、M. Sigrist, T.M. Rice, 青木大, J. Flouquet, G. Knebel の各氏には有益なコメント頂きました．この場を借りて厚く御礼申し上げます．この研究は科学研究費補助金、基盤研究、およびグローバル COE プログラム「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」の援助を受けて行なわれました．

参 考 文 献

- [1] H. Ikeda et al., *Nature Phys.* **8**, 528 (2012).
- [2] T.T.M. Palstra et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2727 (1985).
- [3] M.B. Maple et al., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 185 (1986).
- [4] Y. Kasahara et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 116402 (2007).
- [5] K. Behnia et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 156405 (2005).
- [6] C. Broholm et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1467 (1987).
- [7] H. Amitsuka et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 214 (2007).
- [8] E. Hassinger et al., *Phys. Rev. B* **77**, 115117 (2008).
- [9] J. Mydosh & P.M. Oppeneer, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1301 (2011).
- [10] R. Yoshida et al., *Phys. Rev. B* **82**, 205108 (2010).
- [11] R. Okazaki et al., *Science* **331**, 439 (2011).
- [12] 池田浩章, *固体物理* **47**, 693 (2012), および、その関連記事.
- [13] G. Kotliar et al., *Rev. Mod. Phys.* **78**, 000865 (2006).
- [14] N. Marzari & D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997); I. Souza et al., *Phys. Rev. B* **65**, 035109 (2001); A.A. Mostofi et al., *Comput. Phys. Commun.* **178**, 685 (2008).
<http://www.wannier.org/>.
- [15] J.H. Shim et al., *Science* **318**, 1615 (2007).
- [16] K. Kuroki et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [17] H. Ikeda et al., *Phys. Rev. B* **81**, 054502 (2010).
- [18] P. Blaha et al., *WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
- [19] J. Kunes et al., *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1888 (2010).
<http://www.wien2k.at/reg user/unsupported/wien2wannier>.

- [20] 池田浩章, 重い電子系の形成と秩序化 ニュースレター **4**, 28 (2012).
- [21] 松村武, スクッテルダイト夏の学校 講義ノート 273 (2006).
- [22] 楠瀬博明, 物性研究 **97**, 730 (2012).
- [23] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝著, 応用群論 (裳華房).
- [24] S. Takagi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114710 (2012).

著者略歴



池田浩章 (Hiroaki IKEDA)
京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助教

略歴 1997年 大阪大学大学院基礎工学研究科 博士後期課程修了
1997年 オングストロームテクノロジー研究機構(JRCAT)研究員
1998年 京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助手
2007年より現職.

高圧力顕微鏡

High-pressure Microscope

西山 雅祥^{1,2}, 木村 佳文³

¹京都大学 白眉センター, ²京都大学 物質-細胞統合システム拠点,

³同志社大学 理工学部 機能分子・生命科学科

¹The HAKUBI Center, Kyoto University

²Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University,

³Department of Molecular Science and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering,
Doshisha University

Hydrostatic pressure is one of the thermodynamic parameters that characterize the physical and chemical properties of targeted systems. Here, we report a high-pressure microscope that enables us to acquire high-resolution microscopic images up to 150 MPa. The developed device allowed us to study how the pressure affects the properties in the system, e.g. bacterial motility.

1. はじめに

百聞は一見に如かず, という諺が示唆するように, 調べたいものを「みる」ことで多く情報を直接得ることができる. そして, 「みる」ことで得られる情報が分野を問わず重要であることは, 見る, 観る, 覧る, 診る, といった豊かな語彙にもよくあらわれている. 光学顕微鏡は, 手軽にマイクロメートルスケールの物体を「みる」ことができる有用なツールである. 誰しも子どもの頃に一度は触った経験のある身近な道具であり, かつ, 様々な研究開発分野で汎用的に使われている理化学機器でもある. ライフサイエンスの分野では, 細胞などをカバーガラスの間に挟み込むことで, 顕微鏡下で観察を行う. 観測対象を光学窓をもつ金属容器に封入することで, 高圧力をかけながら顕微観察を実施できるようにしたのが, 高圧力顕微鏡である. 高圧力をかけると, タンパク質と水との相互作用が変化するため, 分子構造や酵素活性が変化することが知られている[1, 2]. また, 複雑な構造体であるほど, 反応過程に関与する分子種が多い複雑な生命現象であるほど, 比較的低い圧力で影響が出ることが知られている. 我々は, 高圧力によってタンパク質の構造や機能を変調させ, その応答を計測する事で, タンパク質の動作機構を調べる研究を行ってきた.

高圧力下での顕微観測は歴史が古い. 1880年代後半には, すでに, 深海から採取された海洋小生物を高圧容器に封入し, その挙動についての報告例がみられる [1]. その後も, 大腸菌に代表されるバクテリアや, 酵母, 培養細胞, 筋肉や神経などの生体組織といった, 多種多様な生物サンプルを対象として, 圧力の応答をみる研究が行われてきた[1-4]. 高圧力下にあるサンプルを実時間で観察するため, これまでにも, 顕微観測を目的とした様々な高圧力チャンバーが報告されてきた[5-7]. しかしながら, その多くは, 顕微鏡としての性能を犠牲にしてでも耐圧性能を重視することが多かったのが実状である. 一般に高圧容器の観測窓 (および, その周辺) は, 加圧時に破損しやすい場所であり, 高圧装置

全体の耐圧性能を左右しかねない重要な部位となる[8, 9]. つまり, 耐圧性能を重視すると, 必然的に, 開口径を小さくし, 厚くて硬い光学基盤で塞ぐことになる. これでは, 観測対象から発せられる光を幅広い角度から集めることが困難となり (開口数が狭められ), 解像度が下がることになる. つまり, 吸光光度計や蛍光光度計などの分光装置と異なり, 高圧力チャンバーと顕微鏡の相性は原理的にかなり悪いと言えよう.

筆者らは, 今日に至るまで, 高圧力チャンバーの耐圧性能維持と高解像度の顕微観測という相反する要請を満たす新しい分析装置を開発し, 分子モーターの動作機構を明らかにする研究を行ってきた[10–14]. 本稿では, 筆者らが開発した高圧力下にある分子や細胞を観察できる顕微鏡について, その装置構成と性能評価について紹介する.

2. 高圧力顕微鏡の構成

我々が開発した高圧力顕微鏡は, 研究対象となるサンプルを封入し圧力をかける高圧機器と, 光学顕微鏡から構成されている. 前者は, 光学顕微観測用の高圧力チャンバー (2.1, 図 1 A), 圧力変換器

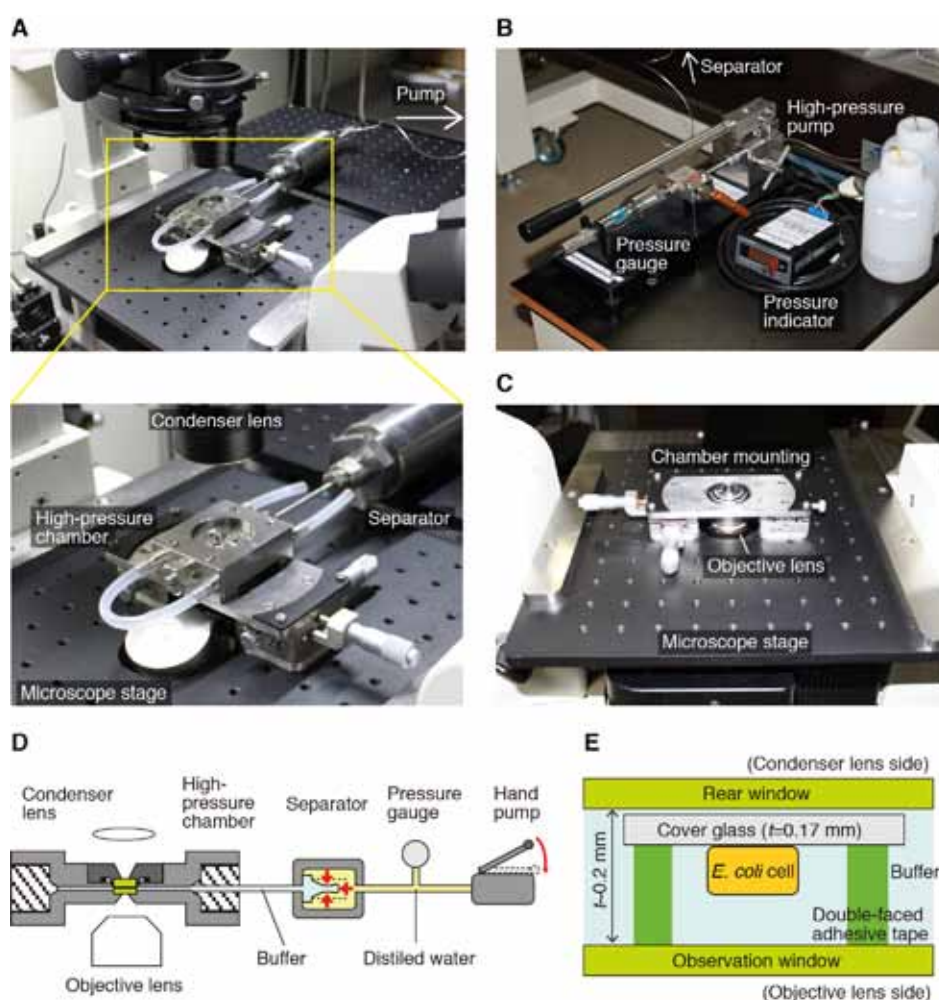


図 1 高圧力顕微鏡 (A)光学顕微鏡にマウントした高圧力チャンバーとセパレーター. (B)高圧ポンプ, 圧力ゲージ, 表示器. (C)自作の顕微鏡ステージ (希望者には部品図を提供いたします). (D) 装置構成図. (E)高圧力チャンバー内部に構築したフローセル. 通常の顕微観測と同様にバッファー交換可能であり, 自由に実験系を構築できる. あらかじめ, カバーガラスの表面処理を行うことで, 細胞なども固定可能となる.

(=セパレーター) (2.2, 図 1 A), 高圧力ポンプと圧力計など (2.3, 図 1 B) に大きくわけられる。これらの高圧装置を市販の倒立型顕微鏡 (2.4, 図 1 C) と組み合わせて、高圧力下においても高解像度の光学顕微観測を行える装置を開発した (図 1D) [12]。

2.1. 高圧力チャンバー

高圧力チャンバーは、高圧力顕微鏡の構築にあたり、最も重要な部品となる。高圧容器として耐圧性能を維持することと、光学顕微鏡として開口数を拡大することを両立させる必要がある。その設計

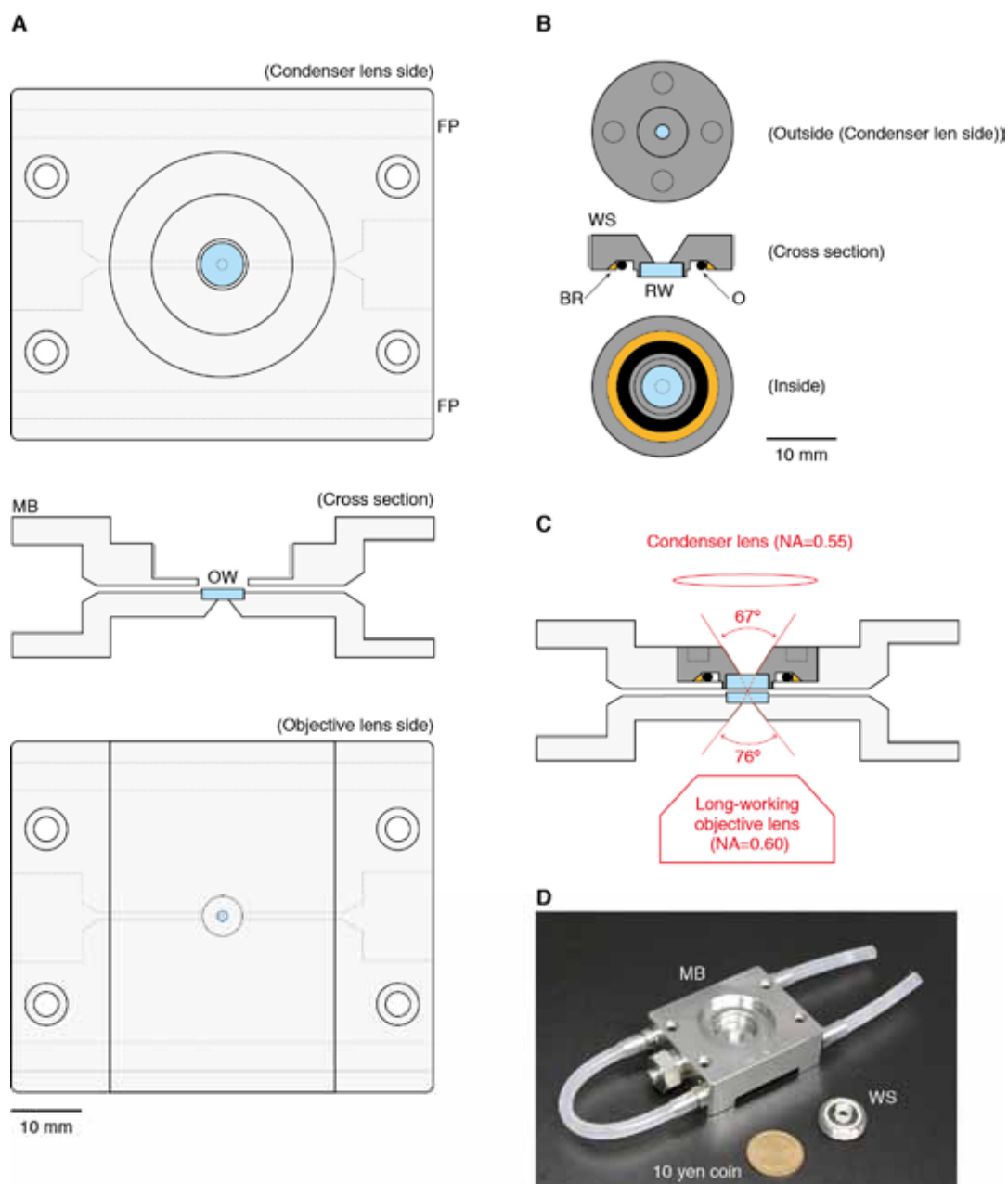


図2 高圧力チャンバー (A) チャンバー本体 (MB) の部品図. OW, 対物レンズ側の光学窓; FP, 流路. (B)コンデンサー側のウィンドウ支持台 (WS) の部品図. RW, 集光レンズ (コンデンサー) 側の光学窓; BR, バックアップリング; O, Oリング. (C)組み合わせ図. (D)高圧力チャンバーの写真.

時には、カバーガラスの厚み補正のある対物レンズの選択からはじめることになる。ここで、重要なのは、まず開口数、次に対応できるガラスの厚み、最後に作動距離となる。なお、倍率については、カメラとの間に中間変倍レンズを入れることで調節できるため重視する必要はない。一般に、生物顕微鏡用の対物レンズは、ガラスの屈折率 ($n_e=1.526$) にあわせて設計されている。そのため、通常の高圧力容器で窓剤として使用される光学基盤 (ダイヤモンド ($n_e=2.424$), サファイヤ ($n_e=1.771$), 石英 ($n_e=1.458$)) とは相性が悪く、結像能の低下を招いてしまう。筆者らは、ガラス基板 (BK7, $n_e=1.519$) を光学窓として採用することで、高解像度の顕微観察を可能とする高圧力チャンバーの開発に取り組んだ。

図2に高圧力チャンバーの部品図と写真を示す[12]。チャンバーは、本体 (MB; $60 \times 50 \times 20$ mm, 図2A) と、集光レンズ (コンデンサー) 側のウィンドウ支持台 (WS, $\phi=20$ mm, $t=5$ mm, 図1B) から構成されており、それぞれ、加圧時に生じる歪みに対して可塑的に変形できるように、ニッケル合金 (Hastelloy C276) を用いて製作した (笹原技研, 京都)。MB と WS の側面にはネジ溝を設けてあり、O-ring (O, P10) とバックアップリング (BR, PEEK) で簡便に圧力シールを施せる仕様とした。チャンバーの内容積は ~ 50 μ l 程度である。MB には、外径 1/4 と 1/8 インチの高圧配管を接続できるように接続ポートを設けた。MB の外縁部に流路をつくり (FP, 図2A), 恒温槽の循環水を通過させることで、チャンバー内部の温度を調節できるようにした。

チャンバーには、対物レンズ側とコンデンサー側には開口部を設けた。対物レンズ側の開口径は 1.5 mm, テーパー角は 76° , コンデンサー側の開口径は 2 mm, テーパー角は 67° とした (図2C)。これらの開口部には、ガラス製 (BK7) の光学窓 (OW, $\phi=6$ mm, $t=1.5$ mm; RW, $\phi=6$ mm, $t=2.0$ mm, 笹原光学, 京都) をエポキシ系樹脂で固定した。光学特性として、チャンバー中央部では、対物レンズ側の開口数は $NA=0.60$, コンデンサー側は $NA=0.55$ となる。このように両側の開口数を上げたことで、従来までの高圧力チャンバーでは困難であった位相差像の取得も可能にした。

高圧力チャンバー内で、OW と RW の間には、光軸に沿って約 0.2 mm の隙間をもうけた。カバーガラス ($t \sim 0.17$ mm) の小片をつくり、2つの両面テープで OW 表面に貼り付けることで、チャンバー内にフローセルを構築できる (図1E)。これにより、通常の生体試料の調整の際によく行う緩衝液 (バッファー溶液) の交換や実験系の構築を簡便に行えるようにした。内挿するカバーガラスは必要に応じて、あらかじめ表面処理が可能なので、例えば、アミノシラン処理を施しておけば、大腸菌などを効率よく表面に固定することができる。通常の顕微観測で行ってきた実験系をそのまま高圧力下に持ち込めることが重要な点である。また、フローセルの構築が必要ない場合は、RW の厚さを少し厚くして、OW と RW 間の距離を狭めれば (現時点で ~ 50 μ m を達成), バックグラウンドを下げることもできる。つまり、顕微観測用の高圧力チャンバーにもとめられるのは、耐圧性能や開口数といった基本スペックのみではない。観測対象をチャンバーに封入してフタをしめればいいのではなく、チャンバー内で、サンプル調整作業を行い、観測に適した実験系を構築することで、本当に見たい現象を見ることが可能となる。

2.2. セパレーター

タンパク質や細胞などの生体試料の実験では、pH やイオン強度などをはじめとする溶液組成の調整が必要不可欠となる。こうしたバッファー溶液を圧力媒体として、高圧力ポンプや圧力ラインに充填し、実験することは不可能ではないものの、貴重な (高価な) 試薬を大量に用意しなければならない

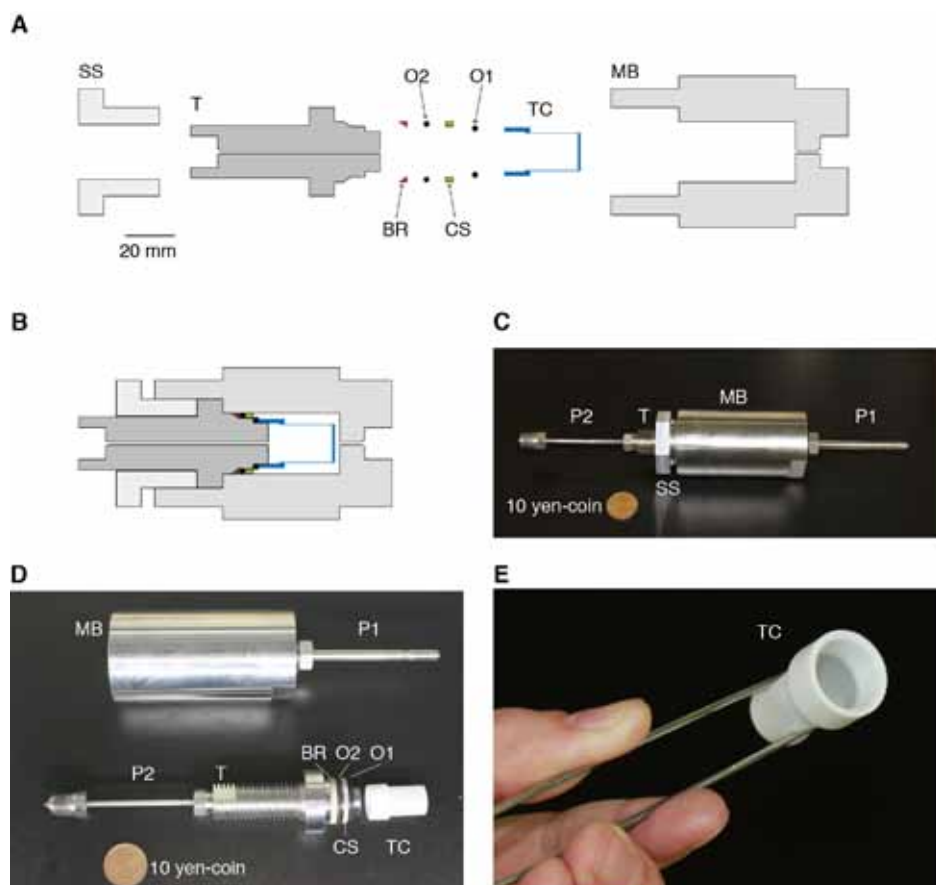


図3 セパレーター (A) セパレーターの部品図. MB, 本体; TC, テフロンキャップ; O1, O-ring; CS, キャップスクリュー; O2, O-ring; BR, バックアップリング; T, トランスデューサー; SS, サポートスクリュー. (B) 組み合わせ図. (C & D) セパレーターの写真. P1, ハンドポンプへの高圧配管; P2, 高圧力チャンバーへの高圧配管. (E) TC の写真. 厚さが 0.2 mm であり, 軽くつまむだけで簡単に変形し, 内部に圧力を伝えることができる.

なる. しかもその大部分は, 顕微観測には関係のない部分 (デッドボリューム) にとどまることとなり, その効率は極めて悪いと言えよう. そこで, 我々は, 圧力ラインに充填するバッファー溶液の量を減らし, 効率的 (経済的) に研究を実施するため, セパレーター (圧力変換器) を作製した.

図3に, セパレーターの部品図と写真を示す[10]. セパレーターは内容積が大きいため, 安全面を考慮して SUS630 に焼きつけ処理を行ってから部品加工を行った. セパレーター本体は円筒形状 (MB, SUS630, $\phi = 50$ mm, $L = 94$ mm) であり, その内部は, うすいテフロン製のキャップ (TC, テフロン, $t = 0.2$ mm, 内容積 ~ 5 ml) で2つの空間に分けられる. TC は, トランスデューサー (T, SUS630, $\phi = 34$ mm, $L = 76$ mm) に取り付けられ, O-ring (O1, P12) でシールされる. これらの部品 (T, TC, O1) は, サポートスクリュー (SS, SUS630) で MB に固定された. セパレーター外部との圧力シールは, キャップスクリュー (CS, SUS630) で T に取り付けられた O-ring (O1, P16) とバックアップリング (BR, PEEK) で行った.

TC と T の内部はバッファー溶液, TC の外部は蒸留水 (後述する高圧力ハンドポンプの圧力媒体) で満たされる. ハンドポンプを用いて加圧することで, 蒸留水がセパレーターへと流入し, TC を外部から押しつぶすことで (図3E), バッファー溶液の圧力へと適切に変換される. 高圧容器内に充填

されるバッファー溶液の大部分は TC 内に存在するため、実験時には~7 ml 程度のバッファー溶液を毎回用意すればよいことになる。

2.3. 高圧ハンドポンプ

高圧力チャンバーとセパレーター以外で、主な高圧器具として、小型高圧ハンドポンプ（HP-150, Max 150 MPa, 蒸留水, シンコーポレーション, 図 1 B）が挙げられる。ハンドポンプは簡便に圧力容器に加圧できる手法として、これまでからよく使用されてきた。我々が使用しているハンドポンプの吐出要量は 1 ストロークあたり約 500 μ l であり、最大 150MPa まで使用できる。圧力媒体として蒸留水を利用しており、その静水圧を圧力ゲージ（PG-2TH, Max 200MPa, 共和電業）で計測し、表示器（WGI-400A, 共和電業）で確認できる。圧力ラインに加圧する際はハンドポンプを動かし、また、減圧時には調節バルブ（710.4341, Max 200 MPa, SITEC）を利用して、高圧ラインの圧力を下げることができる。

2.4. 光学顕微鏡

上述の高圧力チャンバーとセパレーターは、電動倒立型顕微鏡（Ti-E, ニコン）と組み合わせ（図 1 A）、防振台（AS-II 1809TM, 日本防振工業）に据え付けた。ハンドポンプは防振台から分離して設置し（図 1 B）、コイル状に丸めた長い 1/16 インチ高圧配管でセパレーターに連結することで、操作の度に顕微鏡に機械振動が伝わるのを防いだ。高圧力チャンバー内部の観察には、長作動距離の対物レンズ（ELWD ADM40 $\times$ C, NA=0.60, WD=3.6–2.8 mm, カバーガラスの厚み=0–2.0 mm, ニコン）を用いた。高圧力チャンバーの固定と操作を自由に行うため、チャンバーの位置決めを行える自作ステージを作製した（図 1 C）。高圧力チャンバーは、2つの手動 X Y ステージ（BSS23-40A, 駿河精機）を連結させたプレート上に固定する仕様となっている[12]。

図 1 D に、我々が開発した高圧力顕微鏡の概念図を示す。この光学顕微鏡に C C D カメラ（WAT-120N+, 撮像素子 1/2 インチ, WATEC）を搭載させると、高圧チャンバー内の 150 $\times$ 100 μ m 程度の領域を録画できる。当然ながら、対物レンズとカメラの間には中間変倍レンズなどの光学系を内挿することで倍率は変更できる。自作ステージを動かすことで、観察場所を変えることはできるが、チャンバー開口部分の機械的な制約により、位相差観察が可能な範囲は、おおよそ直径 700 μ m 程度の領域に限定される。最後に、今回開発した高圧力チャンバーなどは、市販の正立型顕微鏡とも組み合わせることができることを追記しておく。

3. 高圧力顕微鏡の性能評価

3.1 高圧力容器としての性能評価

ここでは、第 2 章で紹介した高圧力下の顕微観測システムについて、高圧力容器、および、光学顕微鏡としての性能についてまとめる。まず、高圧力チャンバー内に蒸留水を充填し、ハンドポンプの圧力上限値となる 150 MPa まで加圧した所、圧力漏れが生じることなく、長時間にわたって安定して高圧力環境を維持できた[12]。この耐圧性能は、地球上で最も深い場所である太平洋のマリアナ海溝チャレンジャー海淵最深部（10,924 m, 日本の海上保安庁の観測船による測定）の静水圧~110 MPa よりも高い値となっている。つまり、深海で生息する微生物について、採取された際の圧力環境を概ね実験室で再現できることになる。また、一般に、100 MPa の圧力環境では、タンパク質内部のキャビティにまで水分子は侵入せず、タンパク質表面にある親水性や疎水性残基と水分子との相互作用が変

化する程度である。我々の研究では、タンパク質構造を破壊するのではなく、タンパク質構造や機能活性に変調をかけて、その応答を調べることが目的であるため、耐压性能としては十分である。

3.2 光学顕微鏡としての性能評価

次に、今回開発した高圧力顕微鏡について、加圧時における顕微鏡としての性能を評価した[12]。加圧前 (0.1 MPa 時) の段階で、高圧力チャンバーの観測窓のほぼ中央に吸着した直径 $1\ \mu\text{m}$ のビーズにピントを合わせた。ハンドポンプを動かして圧力を増加させたところ、高圧力チャンバーの変形に伴い、フォーカスがずれた。対物レンズの位置を下げて (チャンバーから遠ざける方向に) 再調整したところ、ビーズの顕微観察像は再び正常にフォーカスできた。この圧力変化に伴うフォーカス位置は、圧力に比例してシフトし、100 MPa では $20.6 \pm 0.3\ \mu\text{m}$ (mean $\pm$ SD, $n=5$) に達した。このフォーカスのズレには再現性があるため、あらかじめ圧力変化後のフォーカス位置を予測することも可能である。次に、ビーズの水平方向へのズレについてまとめると、圧力を 0.1 MPa から 100 MPa に変化させた際に、X 方向に $5.6 \pm 2.8\ \mu\text{m}$ 、Y 方向に $0.4 \pm 0.2\ \mu\text{m}$ (mean $\pm$ SD, $n=5$) の変位が見られた。これらの変位量は、CCD カメラの観察範囲 ($\sim 150 \times 100\ \mu\text{m}$) と比べて極めて小さいため、チャンバー内に固定した分子や細胞が圧力に対してどのように応答するのか、ひとつひとつ追跡できる。

次に、加圧時における結像能について精査した。ビーズを観測窓に固定し、同一のビーズについて、100 MPa で明視野、暗視野、位相差、落射蛍光像を取得できた (図 4 A)。暗視野像については、通常の暗視野コンデンサーは利用できないため、コンデンサー側から平行光 (低開口数) でビーズを照明し、その散乱光のうち高開口数側に散乱された光のみをカメラに投影させた[15]。図 4 A で矢印で示したビーズの強度プロファイルをもとめたところ、圧力値に関わらずよく一致した (図 4 B)。これは、高圧力下にあっても結像能に影響はないことを意味する。

最後に、高圧力下での顕微鏡の安定性について調べた。100 MPa 条件下で、ビーズの位相差像を長

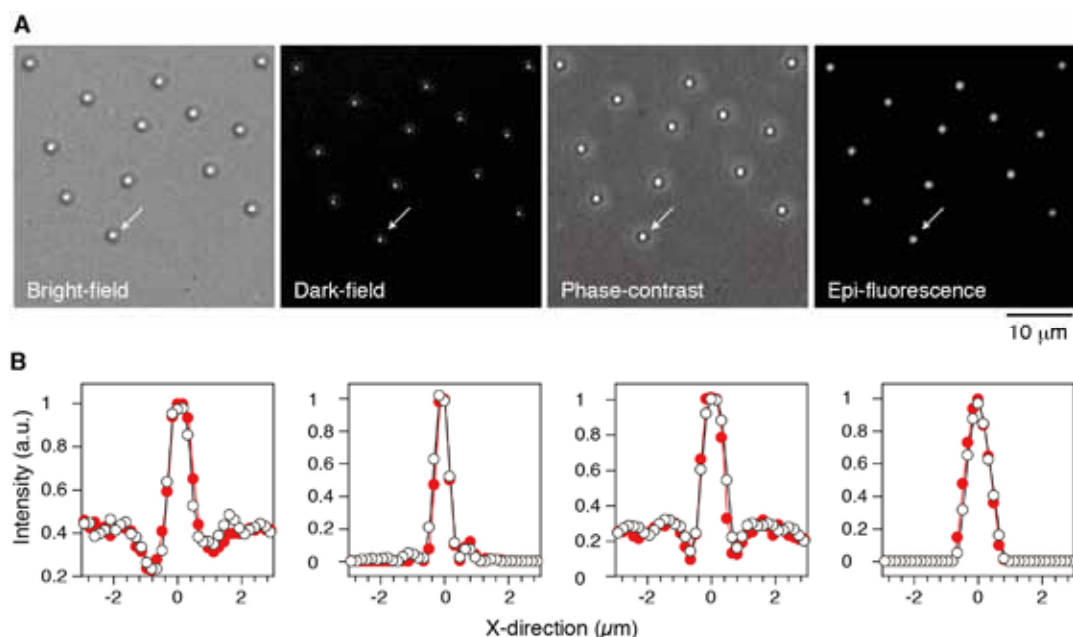


図 4 高圧力顕微鏡の解像度評価。(A)100 MPa 下での各種顕微観察像。(B)ビーズの光強度プロファイル (●, 100 MPa, ○, 0.1 MPa)。図 A において矢印で示したビーズを画像解析し、ピーク強度で規格化を行った。

時間にわたって録画を行ったところ、ビーズの重心位置はほとんど変化しないことが明らかになった (X 方向, $7.9 \pm 4.6 \text{ nm min}^{-1}$; Y 方向, $8.6 \pm 4.4 \text{ nm min}^{-1}$ (mean $\pm$ SD, $n=10$)). 同様の結果は, 0.1 MPa 下でも得られているため, 高圧力によるチャンバーのひずみなどにより, 安定性が損なわれるわけではないことになる. 以上の結果は, 我々が開発した高圧力顕微鏡は, 高圧力下であっても十分な解像度で対象を観察することが可能であり, また, その位置をナノメートルレベルの精度で測定できることを示すものである.

3.3 高圧力下での水溶液の物性変化

3.2 とは異なり, ここでは, 光学顕微鏡下では直接「みる」ことが難しいバッファー溶液の物性変化についてまとめる. 圧力は熱力学的なパラメーターであるため, 観測対象となる分子や細胞のみならず, チャンバー内のバッファー溶液それ自体の性質まで変化させてしまう. 我々は, 100 MPa の圧力条件下で温度, 粘度, pH がどのように変化するかを調べた (表 1) [10, 12]. まず, 高圧力チャンバー内の溶液温度は, 熱電対をチャンバーの空きポートに内挿し測定したところ, 100 MPa の加圧により 0.1 °C 温度が上昇し約 30 秒で緩和した. 次に, 粘度については, 1 μm ビーズのブラウン運動を蒸留水中で観察し, 並進運動における拡散係数の変化から算出した. その結果, 23 °C では, 加圧により (100 MPa) +5 %の粘度上昇がみられた. 最後

に, バッファー溶液の pH については, 10 mM Good's buffer (Tris, PIPES, HEPES, MES (pH 7 at 0.1 MPa))中にある pH 指示薬 (bromothymol blue or *p*-nitrophenol) の吸収スペクトルを測定し, ピーク強度の変化から算出した. Good buffer の pH が +0.1 と変化が小さかったのに対して, 10 mM のリン酸バッファーでは-0.3 と比較的大きな変化が見られた.

Table 1 Pressure-induced changes in buffer solution

Application of 100 MPa of pressure	
Temperature	+0.1 °C
Viscosity	+5 %
pH	+0.1

これらの実験を通じて, 100 MPa の加圧により, バッファー溶液の物性は大きく変化しないことを確認できた. 仮に, 表 1 に示すようなわずかな物性変化が, 観測対象となる分子や細胞に大きな変化を引き起こしてしまう場合は, 高圧力の影響を調べる研究対象としてふさわしくないことになる.

4. まとめと展望

本稿では, 我々が開発してきた高圧力顕微鏡の構成と性能評価について紹介してきた. これまで開発してきた高圧力顕微鏡を用いれば, 体長が 1 μm 程度の大腸菌であっても, その運動機能をはっきりと検出することが可能である. 現在, 大腸菌のべん毛モーターを研究対象として, 高圧力下でどのようにトルク発生過程や回転機構が影響を受けるのかその仕組みを調べているところである[12-14].

残された技術的な課題としては, 圧力ラインのデッドボリュームと開口数の問題が挙げられる. 前者については, 昨年, セパレーター機能を内蔵した高圧力チャンバーを開発し, バッファー溶液の容積を 100 μl にまで減らすことに成功した[13]. ただ, このチャンバーは, コンデンサー側の開口数に大幅な制約を受けており, 顕微鏡としての性能には制約がある. 今後, 改良を加える事により, 本稿で解説したような各種の顕微観察像を取得できる汎用性の高い仕様にできると期待される.

後者の開口数については, 依然として深刻な課題である. 現在の高圧力顕微鏡では, 対物レンズの開口数は 0.6 であり, 特に蛍光観察に際して, 観測対象の選択に大幅な制約を受けているのが実状で

ある。今後、100 MPa 程度の耐圧性能を維持しながら、開口数がより大きな油浸対物レンズを利用できる装置開発に取り組みたい[16]。これが実現すれば、最先端の顕微鏡技術を導入することができる。例えば、光ピンセットを組み合わせれば[17–21]、高圧力チャンバー内部にあっても、分子や細胞を操作し、力学計測を行う事も可能である。また、全反射照明を導入できれば、高圧力によってもたらされる構造変化や機能変調について、1 分子イメージング[22–24]を実施できるようになる。いかにして、高圧力容器の耐圧性能を維持しながら、開口数を広げるのか、高圧力研究の古くて新しい課題がここにある。今後の技術開発の進展に期待したい。

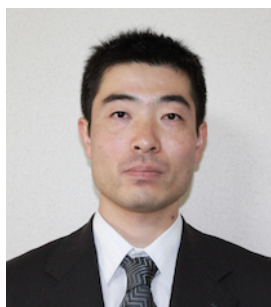
謝辞

本稿を査読してくださり有益なコメントを頂きました海洋研究開発機構の小山純弘主任研究員、加藤千明上席研究員、青山学院大学の阿部文快准教授、京都大学の片山弘一博士にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- [1] 毛利信男 編, 新しい高圧力の科学, 講談社 (2003).
- [2] 阿部文快, 化学と生物, **42**, 573 (2004).
- [3] S. Koyama S, M. Aizawa, *Extremophiles*, **6**, 413 (2002).
- [4] F. Abe, *Biochem. Biosci. Biotechnol.* **71**, 2347 (2007).
- [5] E. D. Salmon, G. W. Ellis, *J. Cell Biol.* **65**, 587 (1975).
- [6] H. Vass, S. L. Black, E. M. Herzig, F. B. Ward, P. S. Clegg, R. J. Allen, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 053710 (2010).
- [7] 出口茂, 辻井薫, 堀越弘毅, 405, 微生物利用の大展開 (今中忠行 監修), NTS (2002).
- [8] 網田富士嗣, 梶本興亜 編著, 高圧力実験装置の設計と工作, 京都大学物理化学研究会 (2005).
- [9] 八木健彦, 超高压の世界, 岩波書店 (2002).
- [10] M. Nishiyama, Y. Kimura, Y. Nishiyama, M. Terazima, *Biophys. J.* **96**, 1142 (2009).
- [11] M. Nishiyama, Y. Shimoda, M. Hasumi, Y. Kimura, M. Terazima, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1189**, 86 (2010).
- [12] M. Nishiyama, Y. Sowa, *Biophys. J.* **102**, 1872 (2012).
- [13] M. Nishiyama, S. Kojima, *Int. J. Mol. Sci.* **9**, 9225 (2012).
- [14] M. Nishiyama, Y. Sowa, Y. Kimura, M. Homma, A. Ishijima, M. Terazima, *J. Bacteriol.* **195**, 1809 (2013).
- [15] T. Masaïke, F. Koyama-Horibe, K. Oiwa, M. Yoshida, T. Nishizaka, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **15**, 1326 (2008).
- [16] 西山雅祥, 光学顕微観察用高圧力試料容器, 特許第 5207300 号
- [17] K. Svoboda, & Block S.M., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **23**: 247 (1994).
- [18] 西山雅祥, 岡本憲二, *LTM センター誌* **7**, 26 (2005).
- [19] A. Ashkin, *Optical Trapping and Manipulation of Neutral Particles Using Lasers: A Reprint Volume With Commentaries*, World Scientific Pub. Co. Inc. (2004).
- [20] 石島秋彦, 井上裕一, *バイオニクス*, **8**, 70 (2006).
- [21] 石島秋彦, 井上裕一, *バイオニクス*, **9**, 68 (2006).
- [22] 御橋廣真 編, 蛍光分光とイメージングの手法, 学会出版センター (2006).
- [23] P. R. Selvin, T. Ha, *Single-Molecule Techniques: A Laboratory Manual*, CSHL Press (2007).
- [24] T. Yanagida, Y. Ishii eds., *Single Molecule Dynamics in Life Science*, Wiley-VCH (2008).

著者略歴



西山 雅祥 (Masayoshi NISHIYAMA) 京都大学 白眉センター 特定准教授
2001 大阪大学博士 (理学)
2001~2002 科学技術振興事業団 国際共同研究 1 分子過程プロジェクト
博士研究員
2002~2007 京都大学 大学院理学研究科 助手
2007~2011 京都大学 大学院理学研究科 助教
2007~2011 (兼任) 科学技術振興事業団 さきがけ研究員
2012~現在 現職
2012~現在 (兼任) 京都大学 物質-細胞統合システム拠点 連携准教授



木村 佳文 (Yoshifumi KIMURA) 同志社大学 理工学部 教授
1992 京都大学博士 (理学)
1992~1995 京都大学理学部助手
1995~2001 京都大学大学院理学研究科助手
2001~2007 京都大学国際融合創造センター助教授
2007~2012 京都大学大学院理学研究科准教授
2012~2013 法政大学生命科学部環境応用化学科教授
2013~現在 現職

第 11 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 11

佐々木豊

京都大学低温物質科学研究センター

Yutaka Sasaki

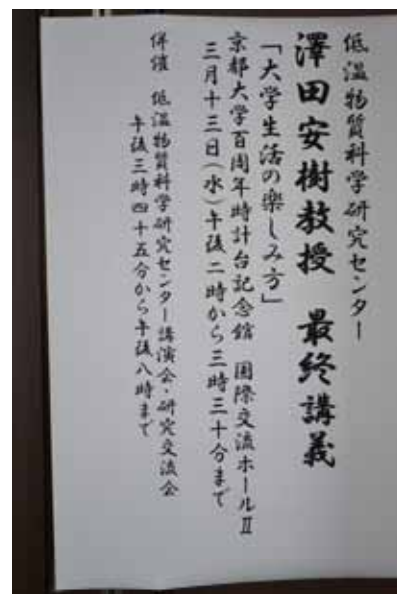
Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Annual meeting of the researchers and students who were affiliated with LTM center was held on March 13, 2013 at Kyoto University Clock Tower Centennial Hall.

平成 25 年 3 月 13 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 11 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。今年度はこれまで 7 年に渡って副センター長を務めていただいた澤田教授のみならず、3 期 5 年に渡ってセンターを率いて来られた前川センター長までも同時に定年退職をお迎えになるという、大きな節目を迎えることとなりました。発足以来専任教授の定年退職はこれで 3 人目となりましたが、とりわけ感慨深い年度末でありました。

講演会に先立ち、澤田教授による最終講義が開催されました。「大学生活の楽しみ方」という魅力的な題目で、学生時代の出来事からセンター在籍中の出来事まで数々のお話と教訓を後進の者に残して下さいました。予定時間を大幅に超過する大熱演でしたが、超低温の世界を探究するために冷凍機を自作し、計測器を自作し、そして新しい物理の世界を探究してきた強者の、実績に裏付けられたお話に感銘を受けた若者も多くいたようです。

講演会では「低温科学の楽しみ方」をテーマに 3 名の講師より広範囲なお話を伺いまし



た。前川センター長からのご挨拶のあと、京都大学大学院理学研究科化学専攻教授の吉村一良氏より「金属の磁性とエキゾチック超伝導の最近の展開」という題目で、極めてスペクトルの広いお話を聞かせていただきました。次々と様々な物質が繰り広げる物理現象を解説していただき、物質科学の広範囲な広がりには驚きを覚えた方も多数おられたことと思います。

続いて、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻教授ならびに東京大学低温センター長の福山寛氏に講演をして戴きました。シンプルかつクリーンな物質であるヘリウムを極低温下で清浄なグラファイト表面に吸着させることにより実現した、理想的な2次元ヘリウム系において面密度に依存して変化する物質の姿について、お話を伺いました。ギャップレスの量子スピン液体状態の存在を初めて見いだしたことやその後の研究の発展について詳しく解説を受け、我々が何故に絶対零度近傍における低温科学の研究に邁進するのか、その気概を感じていただけた聴衆も多数いたのではないかと思います。

最後に、京都大学大学院人間・環境学研究科教授ならびに低温物質科学研究センター長の前川覚氏に講演をして戴きました。人間・環境学研究科において行われた最終講義とは独立に、センター関係者に向けて最終講義を行っていただいたことにもなりますが、スピンプラストラーションのある系でおきる不思議な物理状態の観測を目指して、良質な物質系を準備する段階から様々な努力を重ねて研究を進められてきた歴史を語っていただけました。困難の中にこそ未来への活路があるのだというお言葉に、改めて気が引き締められる思いでありました。

お気づきの方がおられたかも知れませんが、本年度より4代目センター長に就任されました吉村氏を先頭にセンター長揃い踏みという趣向でした。講演会には現役の関係者のみならずOBの先生方もご参加下さり、総勢84名の参加者を得ました。予想通り(?)3氏とも大熱演のため質問時間が全く取れなくなってしまうことを世話人として深くお詫び申し上げます。

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。会場には定年退職を迎えられたお二人を祝福するポスターも掲示され、その前でセンター教職員一同より花束が贈呈され、また参加者一同の盛大な拍手によりお二人のこれまでの多大なる貢献に感謝を表明させていただきました。その後は、いろいろな研究分野の大学院生、研究員、教職員や学外



からの参加者も入り交じって懇親を深めながら、ポスターの前では熱心な研究討議が繰り広げられました。様々な分野の研究者による交流会は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。今後ともに低温物質科学研究センターが学内外の低温物質科学研究者の核となり、研究者の自発的な意思による学問の融合・学際領域の開拓を図っていけたらと願っております。



金属磁性とエキゾチック超伝導の最近の展開

吉村 一良^{1*}, 今井正樹¹, 松元卓也¹, 原口祐哉¹,
Swee K. Goh², 太田寛人³, 道岡 千城¹, 植田 浩明¹

¹京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 化学教室

²Cavendish Laboratory, University of Cambridge, U. K.

³東京農工大学 大学院工学研究院 工学部 システム工学科

*E-mail : kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp



磁性と超伝導の研究は歴史的に相互に密接に関連し合いながら発展してきた。このことは物質探索の面からも言え、超伝導体探索の副産物として、典型的な弱い金属磁性体（遍歴電子磁性体）が発見された経緯がある。このような範疇の物質群は金属磁性（遍歴電子磁性）の発展に大きく貢献し、スピンの揺らぎの概念の大きな発展・展開がもたらされた。超伝導の分野でも、格子振動（フォノン）が電子間引力の起源とする、いわゆる BCS 超伝導体以降、重い電子系超伝導体、有機超伝導体、銅酸化物高温超伝導体が発見され、新物質の探索・

発見が超伝導研究の発展に大きく貢献してきている。このような電子相関の強い系での超伝導では、超伝導相が磁性相と必ず隣接して存在しており（典型的な例を図 1 に示す[1]）、磁気的な相互作用（スピン揺らぎ）を媒介した電子間引力による超伝導機構が提案されている（遍歴電子磁性と密接に関係）。このような従来型（BCS 型）ではない超伝導は、エキゾチック超伝導と言われ、非常に興味を持たれ注目されてきている。その後、パイロクロア系超伝導体や含水層状三角格子コバルト酸化物超伝導体（図 1 参照）が、最近では層状鉄ニクタイトやカルコゲナイドの超伝導体が発見され、この研究分野では次々と多くの新しいエキゾチック超伝導体の発見が相次ぎ賑わっていて（磁気的な相互作用ではなくても、カゴ状化合物のラットリング機構による超伝導なども興味深い[2]）、二次元系での高温超伝導の発現と、それに関連した二次元遍歴電子強磁性体の系の展開が注目される。

本公演では、最近の遍歴電子磁性の展開と問題点、エキゾチック超伝導の最近の動向について、発表者の私見ではあるがレビューしたい。

References (文献)

- [1] H. Ohta, K. Yoshimura, Z. Hu,¹ Y. Y. Chin,¹ H. -J. Lin,² H. H. Hsieh,² C. T. Chen,² and L. H. Tjeng,¹ *Phys. Rev. Lett.* **107**, 066404/1-5 (2011).
- [2] 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, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237008/1-5 (2012).

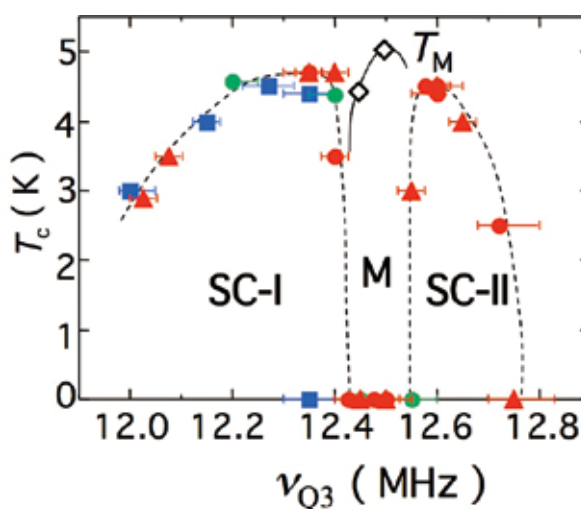


図 1 含水層状三角格子コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の電子相図 [1]. ここで、縦軸 T_c は超伝導転移温度、または、強磁性転移温度、横軸 ν_{Q3} は Co の核四重極共鳴 (NQR) の共鳴周波数を表し、SC-I, II は超伝導相を、M は金属強磁性相を表す。

2次元空間に閉じ込めたヘリウムの量子物性

福山 寛

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻

東京大学 低温センター

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



一般に物質は、低温になるにつれ気体→液体→固体と状態変化する。ヘリウムのように構成粒子の質量が小さい場合、粒子間相互作用に比して量子力学的な零点振動エネルギーが無視できず、常圧下では絶対零度でも固化しない。その結果、低温で量子液体状態が実現し、超流動をはじめ数々の興味深い量子多体現象を示す。本講演では、ヘリウム原子の運動を2次元空間に閉じ込めた物質系が示す新奇な量子現象をいくつか紹介する。

2次元系は近接粒子数が少ないので、運動エネルギーの効果が相対的に大きく、絶対零度で液化すらしない可能性がある。実際、これまでの理論計算は、ヘリウム4 (^4He) の2次元系は自己凝縮するが、ヘリウム3 (^3He) は凝縮せず、基底状態で量子気体にとどまる物質と考えられてきた。ごく最近、我々はグラファイト表面に物理吸着した ^3He 単原子層膜が、ごく小さいが有限の臨界密度 ($\rho_c = 0.6 \text{ nm}^{-2}$) をもつ自己束縛状態を作る(液化する)ことを、フェルミ縮退温度より十分低温の熱容量測定から明らかにした[1]。平均粒子面密度が ρ_c より小さくなると、系は密度 ρ_c の液体とそれよりずっと希薄な気体 ($T = 0$ では真空) に2相分離する(図1)。液体と気体を区別するのは、それ以下の密度が存在しないという ρ_c があるかどうかである。 $\rho_c = 0.6 \text{ nm}^{-2}$ の2次元液体 ^3He は、自然界で最も希薄な(平均粒子間距離が大きな)液体である。理論と実験の不一致が何に起因するのか、いまその検証が進んでいる。ところで、液化するほどの引力があるということは、超低温でBCS転移が観測される期待も膨らむ。

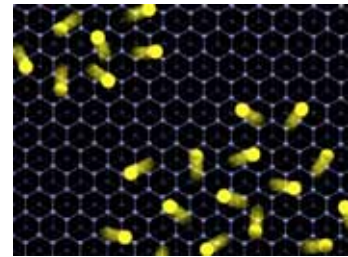


図1 2次元ヘリウム3の自己凝縮。

次に、 ^3He 単原子層の面密度を増してゆくと、下地層の結晶構造に整合な固体相が現れる。これは、下地の周期ポテンシャル、粒子間相関(剛体球斥力)、運動エネルギーの間の微妙なバランスの結果、生ずる非常に低密度な三角格子の量子固体(4/7相)である。そのため多原子のトンネル交換が競合して、ギャップレスの量子スピン液体状態が現れる。それまで1次元の反強磁性鎖の磁気基底状態として理論的にのみ知られていたこのエキゾチックな磁性は、16年前に我々が ^3He -4/7相で初めて実験的に見出したものである[2]。その後、同様の磁性が擬2次元有機物質や3次元ハイパーカゴメ物質などの電子スピン系でも見出され、フラストレーションのある強相関フェルミ粒子系の局在点近傍に現れる普遍的な磁性の可能性も議論されている。

一方、ボース粒子系の ^4He -4/7相は、未発見の「超固体」現象の有力な舞台である。これは、4/7相がようやく局在したフラフラした量子固体だからである。ところが、最も精度が高いと思われる最新の量子モンテカルロ計算では、この ^4He -4/7相は安定化しないと主張されていた。最近我々は、この系の熱容量と蒸気圧測定を行い、4/7相の存在を強く示唆する実験結果を得た[3]。こうした2次元超固体現象の探索実験についても紹介する。

[1] D. Sato, K. Naruse, T. Matsui, and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **109**, 235306 (2012).

[2] K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata, and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **79**, 3451 (1997).

[3] S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, and H. Fukuyama, to be published.

自然界の三角関係：スピンプラストレーションの物理

前川 覚

京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

京都大学低温物質科学研究センター

E-mail : maegawa.satoru.3w@kyoto-u.ac.jp



人間社会において三つどもえの争いは二者間の争いよりもやっかいで、解決が難しい。一方、三人寄れば文殊の知恵といわれるように、三者が協議すると予想もしなかった名案が生まれることがある。自然界にも三角関係が存在し、これまで知られていなかった興味深い新しい状態や現象が出現してくる。

図 1 に示すように正三角形の頂点に位置するスピン間に、互いに反平行に整列しようとする反強磁性相互作用が働いていると、どの二体間もその条件を満足した整列状態は存在し得ない。これは、絶対零度において系は秩序化した唯一の最低エネルギー状態をとり、エントロピーが零になるという熱力学第三法則に反することになる。このように相互作用の競合により、秩序化が抑制される効果は心理学用語を流用してフラストレーション効果と呼ばれている。フラストレーションは図 2 に示すような三角格子、図 3 のかごめ格子、さらに三角形から成る四面体が頂点を共有して連結した図 4 に示すパイロクロア格子等からなる磁性体において実現され、新しい興味深い状態や現象が発見、提案されている。

フラストレート磁性体の理想的モデルでは基底状態に巨視的数の縮退状態が存在しうる。フラストレート磁性体の性質は格子構造の違いの他に、イジング型か、XY 型か、ハイゼンベルグ型かというスピン間相互作用の種類によっても大きく異なる。また、磁気異方性や他の微弱な相互作用が系の秩序化に大きな影響を与える。通常の磁性体では見られない部分秩序や成分秩序をなす中間相を経てフェリ磁性秩序や 120° スピン秩序に到る逐次相転移がその典型例である。

さらに、スピンの $1/2$ の系の場合にはフラストレーション効果に量子効果が加わり、古典ベクトルスピン系とは大きく異なるスピン状態が期待される。実際、量子スピン三角格子反強磁性体においては二つずつのスピンがシングレット対を形成し、格子点を動き回るといふ量子スピン液体が発現すると提案され、注目を集めてきた。

本講演では、これまで我々が核磁気共鳴法を用いてミクロな観点から研究してきた各種フラストレート磁性体におけるスピン状態や秩序化過程、スピン揺動を紹介する。特に我々は最近、有機系量子三角格子反強磁性体において、相互作用の 1 万分の 1 の 20mK までは磁気秩序が起こらず、量子ゆらぎにより量子スピン液体が実現していることを発見した。さらに、1K において核スピン緩和率の大きな変化を見つけ、新たなスピン液体状態に相転移しているものと考えられる [1, 2]。また、パイロクロア格子磁性体においても特異な逐次相転移を見だし、そのスピン状態を解明した [3]。

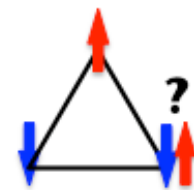


図 1 フラストレーション

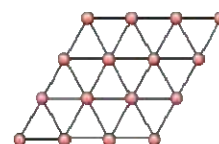


図 2 三角格子

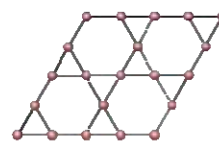


図 3 かごめ格子

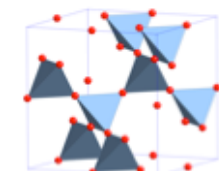


図 4 パイロクロア格子

[1] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, et al., *Phys. Rev. B* **77**, 104413 (2008).

[2] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa and R. Kato, *Nature Phys.* **6**, 673 (2010).

[3] S. Maegawa, A. Oyamada, and S. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011002 (2010).

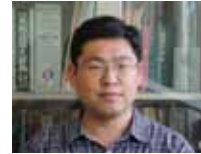
P1 ヘリウム4吸着2層グラフェンの磁気輸送特性

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 大野恭秀^b, 松本和彦^b, 澤田安樹^c, 矢山英樹^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九州大学理学研究院

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



グラフェン中に存在する2次元電子系では、質量ゼロの相対論的ディラック・フェルミオンが活躍する他、2次元電子系を表面から直接観測したり、分子修飾などにより直接変調を加えたりすることのできる興味深い系である。本研究は、グラフェン表面に原子・分子修飾させることにより、2次元電子系に核スピン自由度を付加したり、弱磁場下での局在効果や、強磁場下で変調された量子ホール効果を観測したりすることを目的としている。

本研究では、吸着原子層数を制御して、2層グラフェンの磁気抵抗変化を観測した。図では、温度7 K、ディラック点近傍で、⁴Heガスを1層分グラフェンに吸着させ、磁気抵抗の変化量 ΔR_{xx} をゲート電圧 V_g および磁場 B の関数として観測した。低温・弱磁場で観測される量子振動に対応して、抵抗値がわずかに増減する様子が観測された。また、磁気抵抗の変化量が、吸着層数に応じて増加する傾向にあることも分かった。

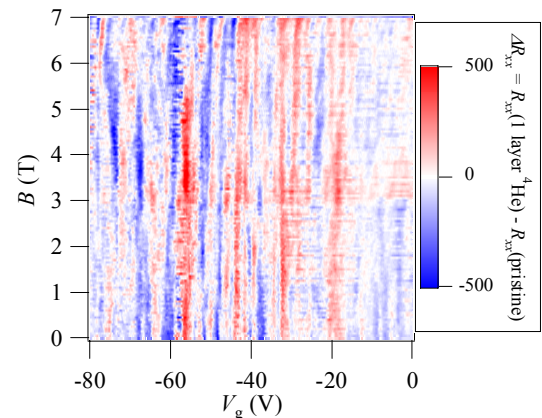


図 ⁴He 吸着下での磁気抵抗の変化 ΔR_{xx} のゲート電圧 V_g –磁場 B 依存性

P2 動的核スピン偏極による量子ホール効果の絶縁体転移

福田昭^a, 津田是文^b, 寺澤大樹^a, 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



動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) を用いて半導体中の核スピンを偏極させることは、量子計算機などのスピントロニクス・デバイスにおいて、大きな興味を集めている。量子ホール系では、 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態でスピン転移があり、転移点付近で大電流を流すことにより、超微細相互作用を通じた電子スピン反転に伴う DNP が生じることが知られている。DNP 後は、巨大な磁気抵抗を伴う状態 (Resistance Enhanced State, RES) になるが、RES の本質的性質及び発生機構については知られていなかった。本研究では、DNP 後にすばやい温度測定を行う手法を開発し、RES での磁気抵抗の温度依存性の測定に初めて成功した。図は、DNP 前後での磁気抵抗の温度依存性であるが、DNP 前は、量子ホール状態の温度依存性を示すのに対し、DNP 後は絶縁体の温度依存性を示していることがわかる。交流会では、アンダーソン局在と RES との関連についても報告する予定である。

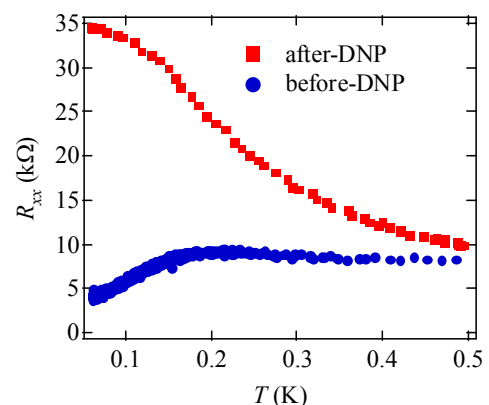


図 $\nu=2/3$ 量子ホール状態で DNP を行う前後での磁気抵抗 R_{xx} の温度依存性

P3 独立2層コンタクト素子の測定と今後の展望

寺澤 大樹^a, 三谷 昌平^b, 福田 昭^a, 澤田 安樹^c,

^a兵庫医科大学 物理学教室 ^b京都大学 大学院理学研究科

^c京都大学 低温物質科学研究センター

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



GaAs/AlGaAs ヘテロ接合による2層系試料は、通常上層と下層がオーミックコンタクトでつながった構造を持つため、それぞれの層の抵抗を独立に測定することは不可能である。しかし、層間コヒーレンスを持つと考えられる2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態などは、2層間に流れる層間のトンネリング電流の測定が重要な実験結果をもたらす。そこで、2層独立にコンタクトを持った試料の作製に成功した Max-Planck 研究所から試料の提供を受け、層間トンネリング電流の測定を目指して測定を行った。

図1は磁気抵抗 R_{xx} およびホール抵抗 R_{xy} の磁場 B 依存性である。オーミックコンタクトの不良により、低温、2T 以上で R_{xx} が発散し、測定できなくなった。発表では試料の構造や課題、期待される結果(AC ジョセフソン効果やシャピロステップ)及び今後の展望について述べたい。

本実験は独国 Max-Planck 研究所 W. Dietsche 教授, L. Tiemann 博士の協力を得て行われた。ここに深く感謝したい。

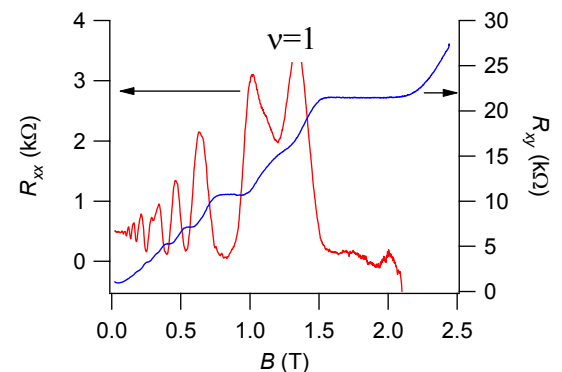


図1 R_{xx} および R_{xy} の B 依存性.

P4 2層グラフェンにおける弱局在効果

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 英樹^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んだ2次元系で、分散関係が線形で質量ゼロの準相対論的 Dirac フェルミオンの特徴を持つ。グラフェンは表面が露出しているため、基板の凹凸による散乱を受けやすく、散乱経路によっては量子補正効果による弱局在を起こし、抵抗値に磁場がゼロのとき極大が現れる。しかし、出現する条件など詳細は不明である。そこで、本研究では酸化膜付き Si 基板上の2層グラフェン試料(移動度約 $2500\text{cm}^2/\text{Vs}$)の弱局在効果について調べた。

図1は縦抵抗のゲート電圧に対する変化について温度を変えながら測定した結果である。Dirac 点(電荷中性点)において抵抗値が極大を示し、冷却によって抵抗が大きくなる絶縁体的な変化を示した。さらに11K以下において抵抗値が振動を繰り返すようになった。この振動は弱磁場で抵抗が下がるという弱局在の特徴を示すこと、振動の極大の方が大きな抵抗減少を示すことがわかった。発表では結果について理論との比較を行う。

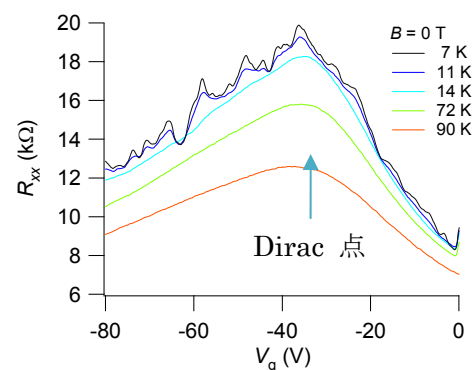


図1 縦抵抗値のゲート電圧依存性の温度変化.

P5 量子ホール状態 $\nu=2/3$ における抵抗増大現象の周波数依存性

津田是文^a, 福田昭^b, 寺澤大樹^b, 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



ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$ 量子ホール状態では, スピンの異なる 2 つの電子状態が縮退する時, 試料内に異なるスピン状態のドメイン構造が形成され, 大電流を流すと磁気抵抗が増大する事が知られている. しかし, 電流を流す事による抵抗増大のメカニズムや, ドメイン構造のダイナミクス等は明らかになっていない. 我々は, 抵抗増大を起こす電流に着目し, 電流の周波数によってどのように抵抗増加が変化するかを測定した. 図は, 60 nA の大電流をさまざまな周波数の方形波で一定時間 (pumping time) 印加し, 5 nA, 37.7 Hz の電流で磁気抵抗値を短時間測定したものである. 交流電流を用いた時は抵抗が単調増加するのに対し, 周波数を小さくすると抵抗増加が弱まり, 特に直流電流を用いた時は抵抗が一度増加した後減少し脈動する極めて特異な様子が見られた. 交流会では電流周波数によって抵抗増加のメカニズムがどのように変わるかについて議論する.

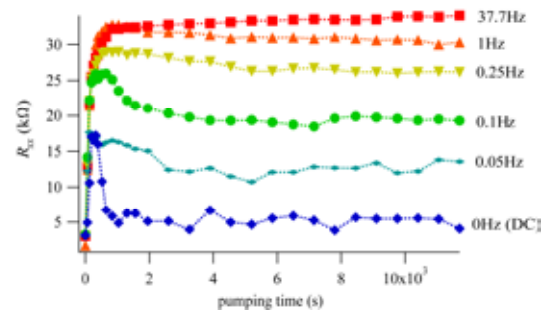


図 量子ホール状態 $\nu=2/3$ においていくつかの周波数の電流を流したときの磁気抵抗値の時間変化.

P6 分数量子ホール効果における磁気抵抗増大状態の占有率依存性

三谷 昌平^a, 津田 是文^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



ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$ 量子ホール効果においては, 電子スピン偏極相と非偏極相との境界付近で大きな電流を流すことにより, 核スピン偏極を伴う磁気抵抗の増大が起こることが知られている.

本研究では, 磁場と電子密度を固定して電流を流し続け, 核スピン偏極が飽和した磁気抵抗増大状態を生成し, この抵抗増大が $0.52 < \nu < 0.72$ という限られた領域でのみ生じることが明らかになった.

また測定電流により温度依存性を判別する方法を開発し, 抵抗増大状態においてさらに素早く電子密度を変化させることで磁気抵抗の占有率依存性を測定した. 交流会では各量子ホール相に別の相のドメインが出現することで不純物となり電子系を局在化させるというメカニズムについて発表する予定である.

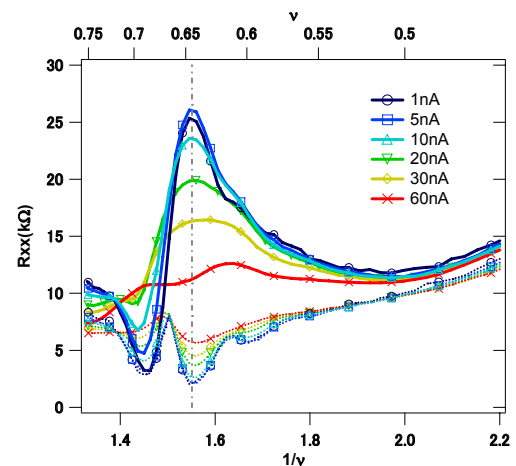


図 1 $\nu=0.64$ での電流ポンプによる偏極前(点線), 後(実線)の磁気抵抗の占有率に対するプロット

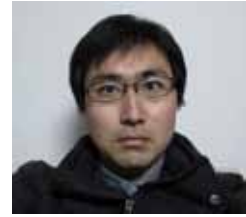
P7 重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 の面内トンネル接合の作製

中村 昌幸^a, 下澤 雅明^a, 安元 智司^a, 綿重 達哉^a, 西山 卓也^a,
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

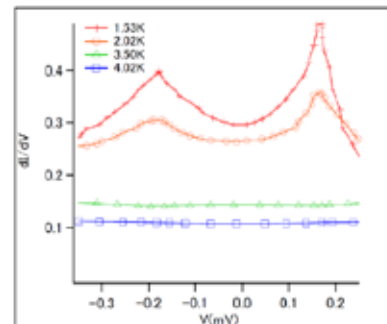
E-mail: nakamura03@scphys.kyoto-u.ac.jp



重い電子系超伝導体である CeCoIn_5 は $T_c = 2.3\text{K}$ で超伝導転移を示す。低温高磁場領域では超伝導相内部に2次相転移が観測され、FFLO状態が実現している可能性が指摘されている。FFLO状態では、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、実空間において周期的にノードが現れることが理論的に指摘されている。このような特異な超伝導状態を持つ物質を理解する上で、その状態密度を直接測定することは極めて重要である。

超伝導-常伝導体で作製されたトンネル接合の電流-電圧特性からは状態密度のエネルギー依存性を直接的に測定でき、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。我々は、 10^{-7}Pa 程度の高真空中での CeCoIn_5 のエピタキシャル薄膜作製に成功しており、微細加工技術を確認することで、様々な接合が可能になると期待される。

今回我々は CeCoIn_5 のエピタキシャル薄膜を加工し、面内方向のトンネル接合を作製した。図にその電流-電圧特性を示す。1.53Kで180 μV 付近に超伝導ギャップを確認できた。当日は作製方法などについて発表する。



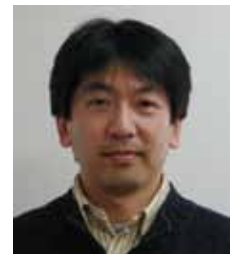
図：面内トンネル接合
 $\text{CeCoIn}_5/\text{MgO}/\text{MgF}_2/\text{Ag}$ の
電流電圧特性

P8 Dynamic nuclear polarization and nuclear spin polarization control in shallow-doped Si:P

藤井裕¹, 光藤誠太郎¹, 水崎隆雄¹, 田中俊大¹, 菊池彦光², 上野智弘³,
松原明⁴, 福田昭⁵, SangGap Lee⁶, Minchan Gwak⁶, Soonchil Lee⁷,
Sergey Vasiliev⁸

¹ 福井大学 遠赤外領域開発研究センター, ² 福井大学 工学部, ³ 京都大学 医学部, ⁴ 京都大学 低温物質科学研究センター, ⁵ 兵庫医科大学 物理学教室, ⁶ KBSI, ⁷ KAIST, ⁸ Turku 大学

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



One of the best practical quantum computer designs reported so far is the system consisting of phosphorus atoms regularly spaced inside silicon crystal as proposed by B. Kane (Nature **393** (1998) 133). Experimental demonstration, however, has not been done yet. In this study, we are going to study ensemble of ^{31}P nuclear spins in phosphorous-doped silicon (Si:P) instead of detecting a state of single ^{31}P nuclear spin like in Kane's model. In Si:P, the donor electrons are well localized around the donor ions if the donor concentration is below the critical doping concentration, n_c , while they are delocalized above n_c . Then, the P atoms in shallow-doped Si:P are in the similar environment with those in Kane's model. We note that, however, ^{31}P -NMR signal in shallow-doped Si:P has not been reported and detailed information including nuclear relaxation rates is almost unavailable at present. In order to observe ^{31}P -NMR signal with a help of dynamic nuclear polarization (DNP), we have been developing ESR/NMR double resonance system. We report here spin dynamics observed by ESR experiments and ESR/NMR double resonance experiments.

P9 超流動ヘリウム3 テクスチャーの MRI による可視化

金本 真知^a, 伊藤 良介^a, 人見 純司^a, 笠井 純^a, 佐々木 豊^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



超流動 ^3He は p 波スピン 3 重項の対凝縮体であり, その状態を表す秩序変数はいくつかの自由度を持つ. A 相の秩序変数は l, d という特徴的な 2 つのベクトルの向きによって表され, その空間分布をテクスチャーと呼ぶ. 秩序変数は基本的にその内部エネルギーを最小とするよう空間分布するが, 場合によってはドメインウォールと呼ばれるトポロジカルな欠陥が発生する. 我々は MRI の手法を利用し, 欠陥形成あるいは安定化のメカニズムについて研究したいと考えている. NMR では秩序変数の情報は観測される共鳴周波数のズレとして得られる. 通常の MRI では勾配磁場によって空間情報は周波数に置き換えて得られる. そのため, 通常の MRI では空間情報とテクスチャーの情報が混じってしまう. この問題を解決するため, 我々は空間情報と周波数情報を分けて画像化する周波数分解 MRI を開発した.

周波数分解 MRI によって超伝導マグネットがつくる静磁場の空間分布を測定したものが右の図 1 である. 中央の白い部分が NMR コイルの測定領域で, 直径は 6mm 程度である. 黒色の濃さが周波数を表しており, 白いほど周波数が高い. 周波数の分解能は 57Hz である. 周波数の分布は 350Hz 程度であり, 磁場勾配なしで得た信号のスペクトルとほぼ一致する.

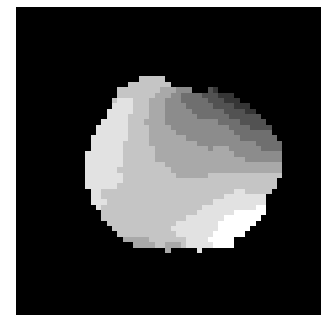


図 1

P10 エアロジェル中液体ヘリウム3の熱輸送

伊藤 良介^a, 人見 純司^a, 笠井 純^a, 金本真知^a, Y. S. Lee^b, 佐々木 豊^{a,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フロリダ大学

^c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



エアロジェルは液体 ^3He に対して適度な不純物効果をもたらすことで知られている. 不純物効果の多くはエアロジェルの空間構造の特徴的長さが ^3He 準粒子散乱の平均自由行程長の上限となることによってもたらされる. このため, バルクの平均自由行程長が構造長を超える低温ではエアロジェル- ^3He 準粒子間の散乱が支配的となり, 有効的な平均自由行程長が温度に依存しなくなることがスピン拡散係数の測定で確認されている[1]. スピンと熱の輸送では準粒子の散乱振幅異方性の違いがあるので, 同一ではないが同様の平均自由行程長に依存する熱伝導率においても温度依存性の変化が期待される[2].

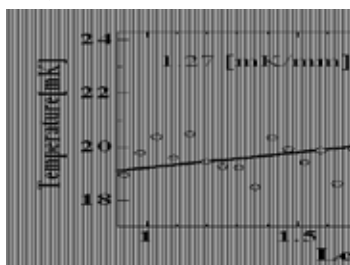


Fig. 1

20mK でのエアロジェル中
液体 ^3He の温度分布

本実験では温度計としてエアロジェルの表面に生成する固体 ^3He 層を利用し, 熱流の方向に印加した磁場勾配下のNMR信号を取得する新規な手法によってエアロジェル中液体 ^3He の温度分布を直接測定した. これによりエアロジェル中液体 ^3He の熱伝導率を得ることができた(Fig. 1).

[1] J. A. Sauls, Yu. M. Bunkov, E. Collin, H. Godfrin, and P. Sharma, Phys. Rev. B **65** 024501 (2002)

[2] J. A. Sauls and P. Sharma, New Journal of Physics **12** 083056(2010)

P11 Investigation of superfluid ^3He in networked confined geometry

人見 純司^a, 伊藤 良介^a, 笠井 純^a, 金本 真知^a, 佐々木 豊^{ab}

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 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 : junji.hitomi@scphys.kyoto-u.ac.jp



私たちは細孔径が超流動 ^3He のコヒーレンス長と同程度である多孔質物質中に閉じ込めた液体 ^3He の超流動相について探索を行った。実験は細孔径が 100nm の多孔質物質を用いて行った。

初めに拡散係数測定により液体 ^3He が存在している空間サイズを推定した (図 1)。空間サイズは 260nm と推定され使用した細孔径と同程度であった。これにより液体 ^3He は適切に充填されていることが確認できた。

超流動相の探索では NMR スペクトルの周波数シフトを測定した。周波数シフトはクーパー対の形成と密接にかかわっている。したがって周波数シフトは超流動転移の指標となる。私たちはこの測定においてバルクの転移温度より高い温度で NMR スペクトルが超流動転移を示す周波数シフトを始める様子を観測した。これはサイズ効果で期待される転移温度の低下とは真逆の結果であり非常に興味深いものである。

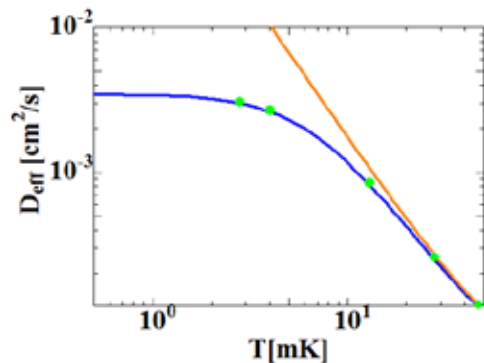


図 1 : 拡散係数と温度。これより細孔径は 260nm と推定される。

P12 エアロジェル中の ^3He - ^4He 混合液

笠井 純^a, 伊藤 良介^a, 人見 純司^a, 金本 真知^a, 佐々木 豊^{ab}

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

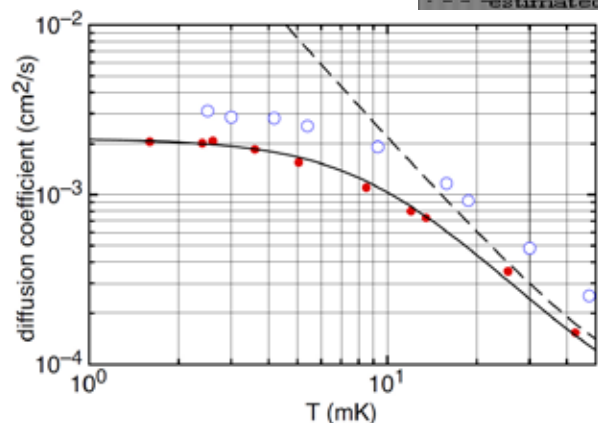
^b京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : kasai.jun@scphys.kyoto-u.ac.jp



エアロジェルは、シリカの細い糸が絡まった空孔率の大きい物質である。このエアロジェル中に液体 ^3He を導入すると、シリカの糸が不純物のように振る舞い、バルクの液体 ^3He とは物理量が変化する。バルクの ^3He - ^4He 混合液は極低温で ^4He に少量の ^3He が溶け込んだ希薄混合相と、純粋な ^3He の相に分離してしまうことが知られている。しかしエアロジェル中では、mK 領域で液体 ^3He に少量の ^4He が溶け込んだ形の、濃厚混合液が存在する可能性が間接的な測定により指摘されていた。

我々はエアロジェル表面に固体 ^3He が生成されるのを防ぐために導入される ^4He を、通常より過剰に導入した場合に、観測されたスピン拡散係数の変化から、フェルミ液体理論のパラメータ F_0 ^a が変化していることを発見した。この結果はエアロジェル中では濃厚混合液が存在している直接的な証拠ではないかと考えている。



P13 ドコサヘキサエン酸の乳がん細胞への作用

佐藤 智^a, 朴貞河^a, 川本純^b, 栗原達夫^b

^a 京都大学 低温物質科学研究センター

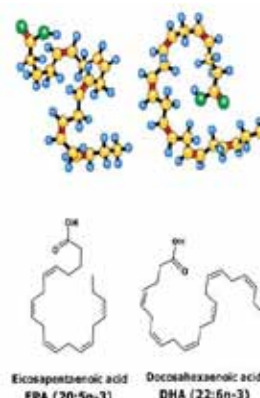
^b 京都大学 化学研究所

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



長鎖多価不飽和脂肪酸(LPUFA=long chain polyunsaturated fatty acid)であるドコサヘキサエン酸(DHA)やエイコサペンタエン酸(EPA)は、がん細胞とがんに付随する血管内皮細胞による血管新生や炎症を制御する作用が注目されている。がん細胞は、細胞増殖の亢進とがん抑制機構の異常とが重なる複数の遺伝子の変異によって確立する。PUFAの作用は、前者に関連すると期待できる。ヒト乳がんの10-15%を占めるHER2-enriched typeは、生体膜の信号伝達の異常が顕著である。我々は、このタイプに属するMDA-MB-453細胞株に対するPUFAの作用に着目した。

我々は、脂肪酸や様々な薬品で処理したMDA-MB-453細胞をN₂にストックし、タンパク質のリン酸化と脂質代謝を系統的に解析している。我々は、細胞の増殖、糖代謝をポジティブに制御し、細胞周期の進行を高め、細胞死の抑制するタンパク質であるAktのリン酸化異常を確認し、DHAがこの異常を抑制することを見出した。Aktは何種類かのタンパク質によってリン酸化されるが、我々の研究はDHAがこれらに共通して必要な条件を阻害していることを示唆した。さらに、我々はGC-MSによって、DHAがリン脂質アラキドン酸プールを偏させることも見出した。アラキドン酸はAktリン酸化を制御するホスホイノシチドを構成する脂肪酸であり、従来からその異常が細胞がん化に関係する可能性が指摘されている。我々は、DHAなどの脂質作用から、がん細胞制御作用の解明を目指している。



P14 Eicosapentaenoic acid attenuates surface expression of Annexin A2 in human umbilical vein endothelial cells

Jungha Park (朴貞河)^a, 佐藤 智^{a*}, 川本純^b, 栗原達夫^b

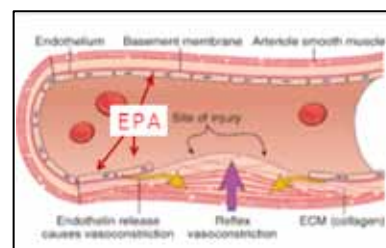
^a 京都大学 低温物質科学研究センター

^b 京都大学 化学研究所

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



Polyunsaturated Fatty Acids (PUFAs) such as EPA (eicosapentaenoic acid) are important molecules for the membrane functions. They can modify various physiological responses in inflammation, angiogenesis and blood circulation. One of its major targets is the endothelium, a thin cell layer that lines the interior surface of blood vessels. It forms an interface between the circulating blood/lymphatic cells and the rest of the vessel wall. Endothelial cells form endothelium and their dysfunction is an initial step in the atherosclerotic process, which often advances in diabetes. EPA has been proposed to control functions of proteins in the cells at transcriptional and post-translational levels. We performed comprehensive analysis of proteins in human umbilical vein endothelial cells (HUVECs) by MALDI-TOF mass spectroscopy. We found that EPA markedly affected the expression of annexin A2, which uniquely translocates from the cytoplasm to the cells surface during inflammation. EPA markedly attenuated this process. Our results suggested that EPA modulates the fibrinolysis, a post-thrombus process.



P15 (EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移過程の時間分解構造解析

矢持 秀起

京都大学 低温物質科学研究センター

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



パルス光照射によって固相の電子状態が変化する光誘起相転移(PIPT)は、光エレクトロニクスへの応用のみならず、動的過程を研究する物性科学の新分野の展開にとって重要な現象である。その解析には 1 ps(10^{-12} 秒)以下の時間分解能を持つ分光学的な方法が主に用いられてきた。しかし、X-線回折法の時間分解能は 100 ps 程度であり、一般には PIPT の初期過程の構造変化を検討する事は困難であった。

発表者らが開拓した標題物質は、280 K で金属-絶縁体転移を起こす。この時、EDO-TTF 分子上の電荷の再配置と共に、結晶内での分子の位置と形状の変化が起きる(図)。この低温相は高効率・超高速な PIPT を示す。分光学的な研究により、その初期過程で起きる分子間での電子移動やその後の緩和に

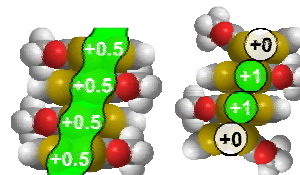


図 標題錯体中での EDO-TTF の電荷と充填様式(左; 室温相, 右; 低温相)

ついての知見が得られていたが、構造については情報が無かった。ごく最近、共同研究者によって約 0.4 ps の時間分解能を持つ電子線回折法が開発され、初期状態の構造が決定された[1]。本発表では、この構造解析の結果を紹介する。

[1] M. Gao, C. Lu, H. Jean-Ruel, L.C. Liu, A. Marx, K. Onda, S. Koshihara, Y. Nakano, X.F. Shao, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Yamochi, R.R. Cooney, G. Moriena, G. Sciaini, R.J.D. Miller, *Nature*, accepted for publication (2013).

P16 フラーレンアニオン層の構造と磁性

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

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^bロシア科学アカデミー

化学物理研究所, ^cロシア科学アカデミー 固体物理研究所,

^d名城大学 農学部

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



C₆₀ アニオンを使って様々なタイプのラジカル塩を作成することができる。C₆₀ アニオンラジカル(C₆₀^{•-})が二次元の層を形成し、かつ、ダイマー化などでラジカルスピンの消失してしまわない状況では、電気伝導性やスピン間相互作用の基底状態に興味を持たれる。

TMP カチオン(図 1), C₆₀^{•-}, ベンズニトリルから成る 1:1:1 のラジカル塩 (**1**)では、C₆₀^{•-} が蜂の巣状に配置したアニオン層を形成し、各 C₆₀^{•-} は 3 種類の異なる分子間重なり積分により、層内で隣接相互作用を及ぼし合っている(図 2)。金属伝導は示さないが、C₆₀^{•-} が層内で比較的密に詰まっているにもかかわらず 1.9 K までダイマー化せず、反強磁性的相互作用を保持する珍しい例である。

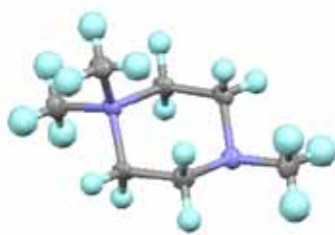


図 1. TMP (*N, N, N'*-trimethylpiperazinium) カチオン

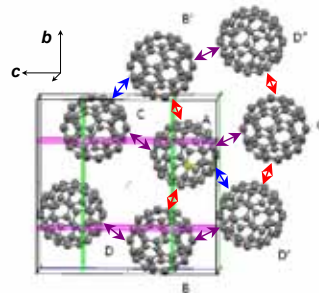


図 2. 120 K の(**1**)層内における C₆₀^{•-} 配置

P17 δ 型分子配列を有する有機導電体(ET)₂C(CN)₃の相転移

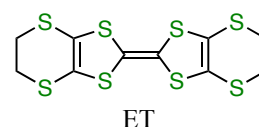
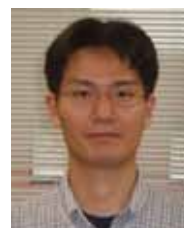
中野義明^a, 石川学^a, 吉田幸大^b, 西駿明^c, 前里光彦^c, 矢持秀起^a,
齋藤軍治^b, 売市幹大^d, 薬師久彌^e, Loïc Toupet^f, Eric Collet^f

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b名城大学 農学部,

^c京都大学大学院 理学研究科 化学専攻, ^d分子科学研究所,

^e豊田理化学研究所, ^fレンヌ第一大学

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



一般に有機導電体の金属状態は不安定で、電子-電子、電子-格子相互作用に由来する相転移やクロスオーバーを起こして絶縁体状態となる。また一方で、このような不安定性に着目し、微弱的な外部刺激に対して迅速・巨大応答を示す物質の探索が行なわれている。有機導電体(ET)₂C(CN)₃は、ET分子が δ 型分子配列[1]をとり、約180 Kで金属-絶縁体転移を起こして、非磁性となる。この相転移はパリエルス不安定性によるものと報告されているが、低温相の構造の詳細は明らかになっていなかった[2]。本研究では、将来、本相転移を光により制御することを目的とし、その熱平衡状態を検討した。ラマン分光法により相転移温度以下でET分子のC=C伸縮モードの分裂が観測され、150 KにおいてET分子は+0.7₅価と+0.2₅価の不均一な電荷を有していることが明らかになった。また、赤外分光法からも同様の結果を得た。さらに低温相のフル構造解析にも成功し、低温相は、格子変調に加えてET分子の電荷が不均一になった電荷秩序状態であることが分かった。

[1] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2011 (1999); [2] M. A. Beno *et al.*, *Inorg. Chem.* **28**, 150 (1989).

P18 新規 κ 型BEDT-TTF塩の結晶構造ならびに電子物性

吉田 幸大^a, 伊東 裕^b, 前里 光彦^c, 平松 孝章^a, 齋藤 軍治^a

^a名城大学 農学部

^b名古屋大学 工学研究科 応用物理学専攻

^c京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : yyoshida@meijo-u.ac.jp



層状分子性固体 κ -(BEDT-TTF)₂X (図1)は、高 T_c 超伝導状態、スピン液体状態、リラクス的な誘電異常など多くの興味深い性質を示す。BEDT-TTFダイマー間移動積分の異方性 t'/t (図2参照)はスピン揺らぎの指標であり基底状態とも密接に関係するが、多くの κ -(BEDT-TTF)₂Xは $t'/t < 1$ であり、 $t'/t > 1$ をもつ物質の開発ならびに物性研究はほぼ未知の領域である。本研究では、四面体陰イオンB(CN)₄⁻を用いた電解酸化により新規 κ -(BEDT-TTF)₂B(CN)₄を得た。10 K級超伝導体X = Cu[N(CN)₂]Brと同じ空間群をもつが、室温伝導度0.5 S cm⁻¹の半導体的挙動(活性化エネルギー0.15 eV)を示し、1.8 GPaの静水圧下でも金属的挙動は観測されなかった。拡張Hückel法から室温での t'/t ($= t_{b2} / (|t_p| + |t_q|)$; 図2左)は1.42と見積もられ(100 Kでは1.61まで増加)、1次元鎖に近い歪んだスピン三角格子(図2右)を形成していると予想される。

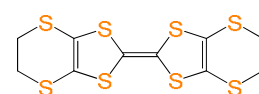


図1 BEDT-TTF分子

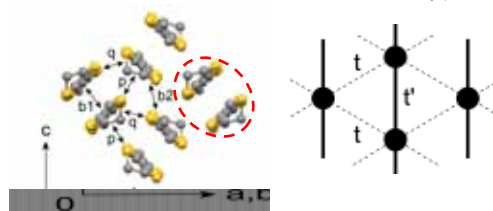


図2 (左) κ -(BEDT-TTF)₂B(CN)₄の結晶構造(赤点線楕円はBEDT-TTFダイマーを表す)、(右)ダイマーモデルに基づいた模式図(黒丸は $S = 1/2$ BEDT-TTFダイマーを表す)

[1] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1-137.

P19 逆ペロブスカイト型(TSF)₃[(Mo₆X₁₄)X](X=Cl,Br)錯体の結晶構造と磁気秩序の相関

平松孝章^a, 吉田幸大^a, 大塚晃弘^b, 矢持秀起^b, 清水康弘^c, 服部祐磨^d, 岸田英夫^d, 伊東裕^d, Kaplan Kirakci^e, Stéphane Cordier^e, Christiane Perrin^e, 齋藤軍治^a

^a 名城大農, ^b 京大低物セ, ^c 名大院理, ^d 名大院工, ^e レンヌ第一大

E-mail: htakaaki@meijo-u.ac.jp

(TTF)₃[(Mo₆X₁₄)Y] (X=Y=Cl; X=Br, Y=Cl, Br) [1]は、ペロブスカイト型酸化物において酸素が占める位置を+1 価のドナー分子 (TTF⁺) (S = 1/2) が占める逆ペロブスカイト構造 (図 1) をとる。各ドナー分子間の相互作用が同等であれば系全体としてスピンフラストレート状態を示すと期待されるが、実際には 6.3~8.2 K で反強磁性転移を起こす。本研究では、各ドナー分子間の相互作用の相対強度を変調し、同時に全体としてより強い分子間相互作用を持たせるため、セレン誘導体である TSF を含む表題の錯体を作製した。

X 線構造解析から、これらの錯体は TTF 錯体と同形であることが確かめられた。また、TSF⁺のスピン (S = 1/2) に由来する磁化率は Curie-Weiss 的な温度変化を示した (Weiss 温度は X = Cl で -1.6 K, X = Br で -6.3 K)。いずれの錯体も反強磁性転移を起こすが、転移温度は TTF 錯体に比べて抑制されていた (X = Cl で 3.0 K, X = Br で 5.5 K)。当日は、分子間相互作用と磁気的挙動の相関について議論する。

[1] P. Batail et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1498.

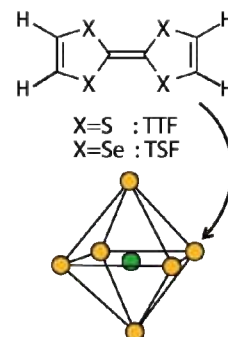


図 1. TTF ならびに TSF 分子 (上) と逆ペロブスカイト型構造中のドナー分子 (橙) とハライド (緑) の位置関係 (下)

P20 (CLEDO-TTF)₂PF₆の相転移挙動と基底状態

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

陽イオンラジカル塩(EDO-TTF)₂PF₆は、多重不安定性による金属-絶縁体転移や高効率・超高速光誘起相転移を示す特異な物質である。本研究ではこの物質に比較的サイズの小さい置換基として塩素原子を導入し、標題の新規相転移物質を得た。

今回は、この物質の構造と物性の詳細を報告する。この物質の電子系の次元性は室温近傍では擬一次元であるが、冷却に伴い約 230 K で二次元へと徐々に変化した。この次元性クロスオーバーに際し、ドナー分子によるダイマー間の相対位置が連続して約 1 Å もの大きな変化を示した (図)。磁化率測定の結果、35 K 以下で非磁性となる磁気転移が観測された。しかし、スピン対形成に際して予測される結晶格子の 2 倍化は 10 K においても観測されなかった。これらの結果から、本物質の基底状態は長距離秩序を持たないスピン一重項状態、即ち Valence Bond Solid であると考えられる。

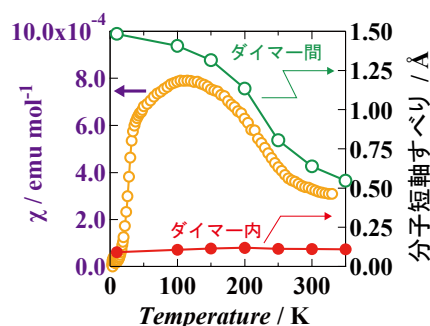
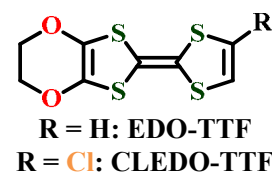


図 (CLEDO-TTF)₂PF₆ の隣接したドナー分子間の分子短軸方向へのすべり、および磁化率の温度変化。磁化率は極低温のキュリー成分を差し引いてある

P21 混晶[(EDO)_{1-x}(CLEDO)_x]₂PF₆の相転移挙動における置換基効果

原口知之^a, 石川学^b, 中野義明^b, 大塚晃弘^b, 賣市幹大^c, 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

^c分子科学研究所

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



(EDO)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. この錯体中のドナーを一部 MeEDO で置換した混晶[(EDO)_{1-x}(MeEDO)_x]₂PF₆ では, $x \geq 0.06$ で転移機構の分離・抑制が見られた. 一方で CLEDO は, 塩素の強い電子吸引力によりそのドナー性が EDO よりも有意に弱くなっている. そのため, CLEDO を用いた混晶ではその相転移機構, 特に CO 転移の発現に影響することが期待される. 本研究では, EDO の一部を CLEDO で置換した標題の混晶を作製し, 相転移挙動に対する置換基効果について検討した. 4 K におけるラマン分光測定 (図 2) において, $x = 0.18, 0.46$ では, +0.5 価のドナー分子由来の振動モードに加えて低波数シフトとブロードニングを伴った+1 価と+0 価の振動モードが共存しており, 電荷不均化が生じている. このような電荷不均化は同等の組成比 x の[(EDO)_{1-x}(MeEDO)_x]₂PF₆ では観測されておらず, 置換基の違いによる転移挙動の変化が明らかとなった.

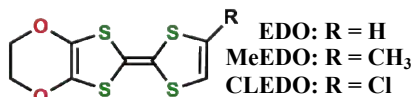


図 1 本発表で扱うドナー分子

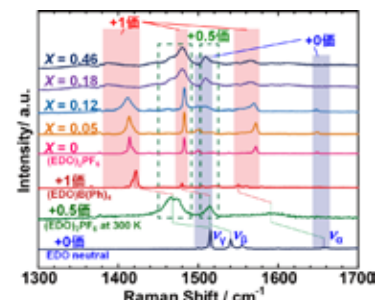


図 2 標題混晶のラマンスペクトル (励起波長 633 nm, 4 K)
 ν_i ($i = \alpha, \beta, \gamma$)は EDO の C=C 伸縮に帰属される振動モード (CLEDO についてもほぼ同じ波数に観測されている)

P22 熱測定による Sr₂RuO₄ の超伝導一次相転移の発見

米澤 進吾, 梶川 知宏, 前野 悦輝

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr₂RuO₄ は, 平行スピンの電子対が超伝導を示すスピン三重項超伝導体の最も有力な候補として盛んに研究されている. 我々はこの物質の超伝導状態が磁場によって壊されて常伝導状態に戻る際の相転移を, 磁気熱量効果および比熱の測定を通じて研究した. 磁気熱量効果とは, 磁場の変化に伴って試料の温度が変化する現象で, エントロピーの磁場微分を求められる実験手法である. 即ち, エントロピーの温度微分を求められる比熱測定と相補的な研究手法である. これらの実験の結果, 磁場が導電面に平行な場合に, 0.8 K 以下において潜熱や過冷却 (過熱) 現象を明確に観測した. これらの結果は, この相転移が, 水が氷になる場合と同じような一次相転移になっていることを強く示している[1].

Sr₂RuO₄ を始めとするほとんどの化合物超伝導体は第 II 種超伝導体であり, 磁場中での超伝導-常伝導転移は二次相転移であることが期待される. 幾つかの例外は知られているが, 本研究で発見された一次相転移はこれらのメカニズムでは理解できない. 従って, Sr₂RuO₄ の一次相転移は, Sr₂RuO₄ の超伝導がこれまで見落とされていた未知の相互作用によって壊されているということを強く示唆している.

[1] S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. 110, 0 077003 (2013).

P23 Switching in Nb/Ru/Sr₂RuO₄ topological junctions

M. S. Anwar^a, Taketomo Nakamura^{a,b}, S. Yonezawa^a, M. Yakabe^c, R. Ishiguro^c, H. Takayanagi^c, and Y. Maeno^a

^a Dep. Phys. Kyoto Univ.

^b ISSP Univ. Tokyo

^c Dep. Appl. Phys. Tokyo Univ. Sci.

Email: anwar@scphys.kyoto-u.ac.jp



Various experiments reveal that superconducting order parameter of Sr₂RuO₄ exhibits the spin-triplet chiral *p*-wave nature with broken time reversal symmetry [1]. Due to two-fold degeneracy of chirality originating from the direction of the Cooper pair angular momentum, chiral domain structure is expected to emerge in Sr₂RuO₄. Chiral domains are separated by chiral domain walls. To investigate its topological aspects, originating from its orbital phase winding and chiral domain structure, we fabricated SNS' micron sized topological junctions consisting of niobium (as an S) eutectic crystals of Ru (as an N) metal inclusions imbedded in Sr₂RuO₄ (as an S') [2]. We report observations of unusual temperature dependence of the critical current *I*_c, anomalous hysteresis with current, and telegraphic noise in voltage. These reflect unusual switching between higher and lower *I*_c states. These phenomena are well reproduced with our calculations based on chiral domain wall motion, as shown in the figure [3,4].

[1] Y. Maeno, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 011009 (2012).

[2] T. Nakamura, *et al.*, PRB 84, 060512 (2011); JPSJ 81, 064708 (2012).

[3] A. Bouhon and M. Sigrist, New J. Phys. 12, 043031 (2010).

[4] M.S. Anwar *et al.*, submitted (2013).

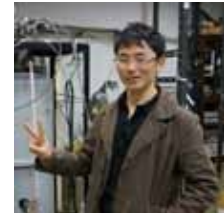
P24 元素置換によるスピン軌道相互作用の変化と超伝導

江口 学^a, D. C. Peets^a, M. Kriener^a, 包桂芝^b, 稲田佳彦^{bc}, 原田翔太^b, 鄭国慶^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

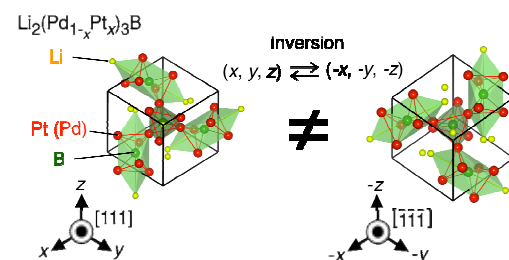
^b 岡山大学自然科学研究科, ^c 岡山大学教育学研究科

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



結晶の空間反転対称性の破れに起因して生じる反対称スピン軌道相互作用は、有効ゼーマン磁場として電子スピンの依存するエネルギー分裂をもたらすだけでなく、結晶の対称性を反映した特異なスピン配列を引き起こす。この状況下での超伝導はスピン一重項-三重項混合状態として表され、様々な新奇現象が起こる舞台として注目を浴びている[1]。

超伝導体 Li₂(Pd_{1-x}Pt_x)₃B は、Pd-Pt 元素置換により反対称スピン軌道相互作用が急激に増大し、*x*=0.9 以上でスピン三重項超伝導状態が支配的になることが知られている[2]。今回我々は、本物質における超伝導特性の変化と密接に関係すると見られる常伝導状態の比熱の異常を発見したので報告する。



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

[2] S. Harada *et al.*, Phys. Rev. B 86, 220502(R) (2012).

図1 Li₂(Pd_{1-x}Pt_x)₃B 結晶における空間反転対称性の破れ。

P25 新奇な強磁性量子臨界性を示す重い電子系

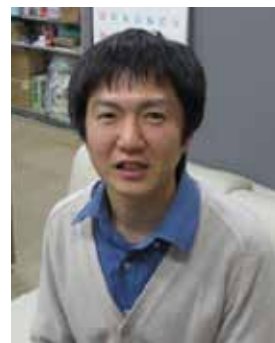
Ce(Ru_{1-x}Fe_x)PO

北川俊作^a, 石田憲二^a, 中村哲郎^b, 的場正憲^b, 神原陽一^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慶応大学

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



CeFePO, CeRuPO は鉄系超伝導体 LaFeAs(O_{1-x}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/molK² 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 $T_{\text{Curie}} = 15$ K, 近藤温度 $T_K \sim 10$ 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 $1/T_1$ の測定を用いて重い電子系 Ce(Ru_{1-x}Fe_x)PO の磁気状態について研究を行っている. 我々はこれまでに Ce(Ru_{1-x}Fe_x)PO において Fe 置換に伴い, 磁気相関の次元性が低下するとともに強磁性転移温度が減少し, $x \sim 0.86$ で特異な強磁性量子臨界点を示すことを明らかにした (図1). 当日は詳細な実験結果を示し, その新奇な量子臨界性について議論する.

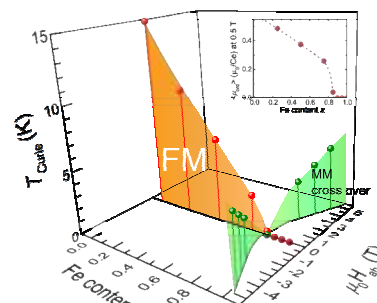


図1 ³¹P-NMR からあきらかにした Ce(Ru_{1-x}Fe_x)PO の磁気相図

P26 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における反強磁性量子臨界点近傍と磁性-超伝導共存相の研究

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 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ における磁性と超伝導の関係について, 核磁気共鳴 (NMR) 測定により調べている. 昨年の結果として, BaFe₂As₂ の As を P に置換していくことで, 内部磁場 (磁気秩序パラメータ) が連続的に抑制され, $x \sim 0.35$ で消失することを明らかにした[1]. このことは $x \sim 0.35$ に磁気量子臨界点が存在することを示している. また, 興味深いことに, 磁性と超伝導の相境界に位置する試料 ($x = 0.25, 0.27$) で, 超伝導転移とともに内部磁場が抑制されることを明らかにした. 本発表では, 本系における量子臨界点の役割と秩序変数の共存/競合状態について議論する. 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.

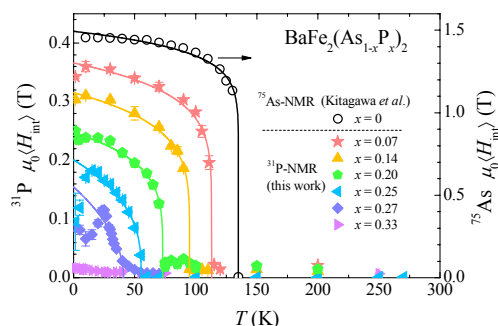


図1. BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の各 P 濃度における内部磁場の温度依存性. 実線は秩序変数の温度依存性を表す関数でフィッティングしたもの.

[1] T. Iye *et al.*, Phys. Rev. B **85** (2012) 184505

P27 ルテニウム酸化物への一軸性圧力効果

谷口晴香^a, 西村佳悟^a, 中村壮智^b, S. K. Goh^c, 米澤進吾^a, 中村文彦^d, 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 東京大学 物性研究所,

^c Univ. of Cambridge, Cavendish Lab., ^d 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。そのため意図的に結晶構造を制御しうる一軸性圧力を用いた研究が電子状態の解明につながると期待できる。しかし、酸化物においては一軸性圧力実験の技術は世界的に見ても確立途上である。

本発表では、我々の開発した一軸性圧力実験法について紹介するとともに、その技術を用いて測定した電気抵抗や磁化の結果をもとにルテニウム酸化物の電子状態について議論する。

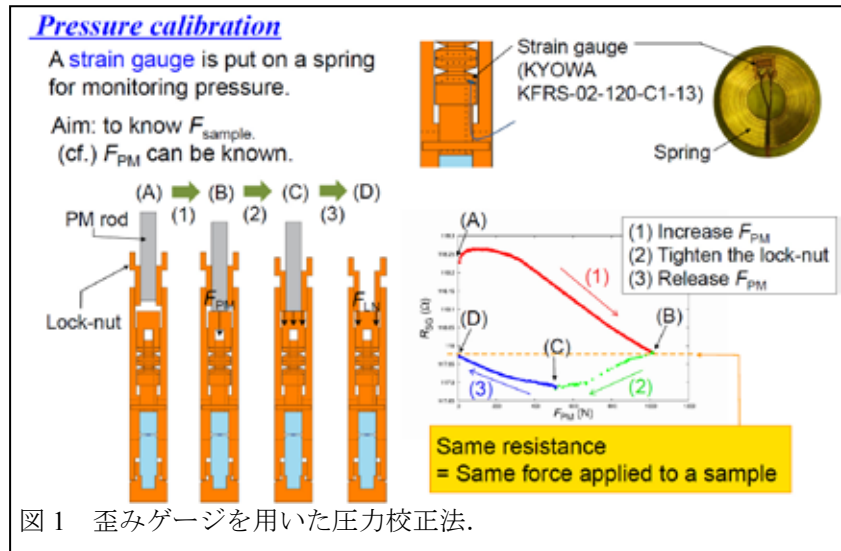


図1 歪みゲージを用いた圧力校正法。

P28 UCoGe における強磁性縦揺らぎが誘起する超伝導

服部泰佑^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。

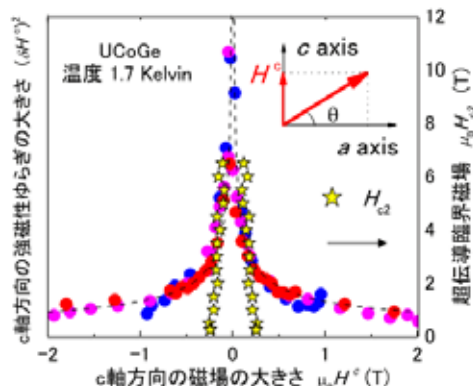


図1. 磁気揺らぎと臨界磁場の磁場依存性

P29 UCoAl のメタ磁性臨界現象のユニバーサリティ

軽部 皓介^a, 服部 泰佑^a, 石田 憲二^a, 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. これは常磁性から強磁性への 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 軸方向の磁場と温度を制御しながら, c 軸方向の磁気ゆらぎを見積もると, 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. また, 臨界指数から UCoAl のメタ磁性臨界現象が, 気体-液体転移と同様の 3 次元イジングユニバーサリティに属することを見出した.

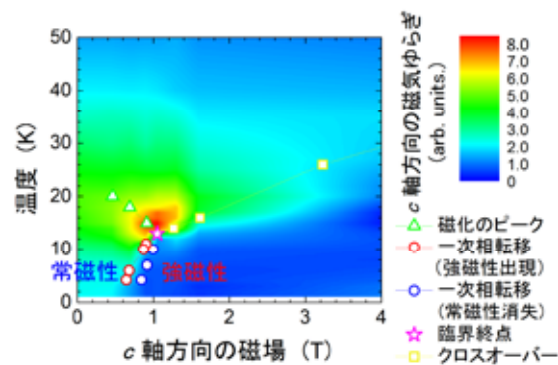


図 : UCoAl のメタ磁性転移の c 軸磁場-温度相図と c 軸磁気ゆらぎの分布

P30 Guest ion dependence of rattling in $A_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$ ($A = \text{Ga}, \text{Al}, \text{La}$); measurement of the rattling frequency

山中 隆義^a, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a, 小野坂 篤^b, 岡本 佳比古^b,

山浦 淳一^b, 廣井 善二^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東大物性研

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



ラットリングは局所的な非調和振動に特徴づけられるイオンや原子の巨大振動で, 様々な物性に影響を与えると考えられており, いくつかのカゴ状構造を持つ超伝導体では超伝導との関連が指摘されている[1]. しかしラットリングと超伝導の関係の詳細は解明されておらず, 両者の関係を理解するため, ラットリングの特性を理解することは重要である.

$A_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$ ($A = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Y}, \text{La}$)は空間群 $\text{Fd-}3\text{m}$ に属し, 16 個の Al 原子からなるカゴに A イオンが内包された構造を持つ. 小さな Ga, Al が A イオンの場合は低温域の一部で電気抵抗・比熱の増大が見られ, ラットリングを示唆する低エネルギー励起が報告されている[2].

我々は $A_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$ におけるラットリングの動的な性質を調べるために様々な A_x について NMR/NQR 測定を行った. その結果 Ga の系でのみ核スピン-格子緩和率($1/T_1$)に異常な温度依存性があることを発見した. さらにこの $1/T_1$ の異常がラットリングに由来するものと考え, 分子運動に基づくモデルで解析した. その結果 $\text{Ga}_{0.5}\text{V}_2\text{Al}_{20}$ におけるラットリングのダイナミクスは MHz 帯の低周波なものであることを見出した.

[1] J. Yamaura *et al.*, J. Solid State Chem. **179**, 336 (2006).

[2] A. Onosaka, *et al.*, JPSJ. **81**, 023703 (2012).

P31 NMR による $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) の不純物効果の研究

川島裕貴^a, 下田愛子^a, 家哲也^a, 北川俊作^a, 石田憲二^a, 笠原成^a,
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 : kawashima@scphys.kyoto-u.ac.jp



鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ は, As を等価数の P に置換することで反強磁性転移温度 T_N が抑制され, 最高の超伝導転移温度 $T_c^{\text{max}} \sim 30 \text{ K}$ ($x \sim 0.35$) を示す超伝導相が現れる. このように鉄系超伝導体は磁性相と超伝導相が隣接することから, 磁性と超伝導の関係性が注目され, 超伝導の発現機構について盛んに研究が行われている.

我々は $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ について ^{31}P 核の NMR を用いて微視的に調べている[1, 2]. 今回我々は $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の不純物置換効果について調べた. Fe サイトに非磁性不純物の Zn, 磁性不純物の Mn をドーピングした試料を作製し, NMR 測定を行った.

図 1 のように, Zn が T_c をほとんど抑制しない一方, Mn は T_c を強く抑制することから, 2 つの不純物の役割が違うことが示唆される. 本講演では, 不純物による磁気励起や超伝導特性の変化について, NMR 測定を通して調べた結果を報告する.

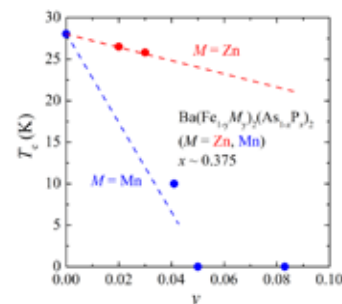


図 1 T_c の不純物濃度依存性.

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

[2] T. Iye *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 184505 (2012).

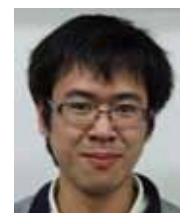
P32 人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ における上部臨界磁場の異常性

下澤雅明¹, Swee. K. Goh^{1,2}, 水上雄太¹, 宍戸寛明^{1,*}, 渡邊大樹¹, 安元智司¹,
山下 穰^{1,†}, 寺嶋孝仁³, 柳瀬陽一⁴, 芝内孝禎¹, A. I. Buzdin⁵, 松田祐司¹

¹京大院理, ²Cavendish Laboratory, University of Cambridge, ³京大低温セ,

⁴新潟大学, ⁵Université Bordeaux I, LOMA

Present address : *阪府大工, †理研 E-mail : shimo@scphys.kyoto-u.ac.jp



これまでに数多くの重い電子系化合物の研究が行われてきたが, その全ては基本的には 3 次元的な特性を示す事が知られている. しかしながらここ最近になって, 分子線エピタキシー法を用いて重い電子系化合物と通常金属を交互に積層した人工超格子を作製することで, 2 次元重い電子系物質を作製することが可能になった. このような重い電子系化合物による超格子構造では, その大きなスピン軌道相互作用とそれぞれの物質の界面での空間反転対称性の破れに基づき, 新奇物性が現れる可能性が理論面で指摘されているが, その実験例はほとんどない.

そこで本研究では, 作製した人工超格子 $\text{CeCoIn}_5(n)/\text{YbCoIn}_5(5)$ の上部臨界磁場の角度依存性($H_{c2}(\theta)$)を測定し, CeCoIn_5 の層数(n)に対する $H_{c2}(\theta)$ の振る舞いの変化を評価することで, 空間反転対称性の破れの重要性を示した.

$n = 3$ の超格子において, 低温では印加した磁場の角度(θ)に対して $H_{c2}(\theta)$ が滑らかに変化することから, この温度領域では上部臨界磁場がパウリ効果によって決まっていることが分かる. 超伝導転移温度近傍では, 超格子の面内方向付近 ($\theta \sim 0$) で $H_{c2}(\theta)$ にカスプが現れるが, このカスプは $n = 4, 5$ の超格子では消失する. このことは, $n = 3$ の超格子では局所的な空間反転対称性の破れの度合いが相対的に大きくなることでパウリ効果による上部臨界磁場が抑制され, 軌道効果による上部臨界磁場が支配的に働くことを示唆している.

P33 重い電子系超伝導体 URu₂Si₂ の隠れた秩序相における放射光測定による研究

利根川 翔^a, 笠原 成^a, 鶴原 悠悟^a, 水上 雄太^a, 渡邊 大樹^a,
福田 竜生^b, 杉本 邦久^c, 芳賀 芳範^d, 松田 達磨^d, 山本 悦嗣^d,
大貫 惇睦^{d,e}, 松田 祐司^a, 芝内 孝禎^a

^a京大院理, ^b原子力機構放射光, ^cJASRI, ^d原子力開発機構,

^e阪大院理

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



重い電子系超伝導体URu₂Si₂ は $T_c=17.5$ K で大きな比熱の異常を伴う二次相転移を示すが、未だに秩序変数が明らかではないことから「隠れた秩序相」と呼ばれている。この隠れた秩序相の秩序変数を調べるにあたって重要であるのが、何の対称性が破れているのかを知ることである。最近、磁気トルクとサイクロトロン共鳴実験により、結晶に保たれている四回回転対称性の破れが発見された。これにより、波数空間における回転対称性の破れは明らかとなったが、実空間における破れはこれまで報告されていなかった。

そこで我々はspring8においてURu₂Si₂超純良単結晶を用いて隠れた秩序相における放射光測定を行った。2θ スキャンの結果によると(880)の回折ピークが17.5Kから低温にかけて二つに分裂していく様子が観察された。これは隠れた秩序相において非常に小さな構造相転移(~100fm)が発現していることを示している。これは磁気トルクとサイクロトロン共鳴実験を支持する結果であり、隠れた秩序相で回転対称性が破れていることを示している。

P34 電子線照射により不純物散乱を制御した鉄系超伝導体 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における超伝導ギャップ構造の変化

水上 雄太^a, 川本 雄太^a, 橋本 顕一郎^a, 笠原 成^a, 松田 祐司^a,
芝内 孝禎^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 : mizukami@scphys.kyoto-u.ac.jp



鉄系超伝導体の発見以後、その超伝導発現機構と密接に関係する超伝導ギャップ対称性の研究が精力的に行われている。鉄系超伝導体 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ は、これまでに磁場侵入長、熱伝導率、核磁気共鳴測定からその超伝導ギャップにラインノードを持つことが明らかになっている。このノードが偶発的なノードであるのか対称性によって要請されたノードであるのか調べることは鉄系超伝導体の超伝導ギャップ対称性を決定する上で重要である。

我々は鉄系超伝導体BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂の $x=0.33, 0.36$ において、電子線照射により点欠陥を導入し不純物散乱の超伝導ギャップに及ぼす影響を調べた。ここで超伝導ギャップは不純物散乱により平均化される。従ってノードが偶発的ならばノードは不純物散乱により消滅し、超伝導ギャップ構造はフルギャップとなることが理論的に指摘されている[1]。これらの試料において、不純物散乱の増大に伴う超伝導ギャップ構造の変化を調べるために準粒子の低エネルギー励起を直接観測可能な磁場侵入長測定を500mKの極低温まで行った。

その結果、両組成において不純物散乱の増大に伴い磁場侵入長は低温で一定となる熱活性型の温度依存性を示した。これはこの系において存在していたノードが偶発的なものであることを示すものである。本発表ではこの結果から考えられる超伝導対称性について議論したい。

[1]V. Mishra *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 094512 (2009).

P35 量子スピン液体の磁気励起の研究

渡邊大樹^a, 千秋義紀^a, 山下穰^{ab}, 利根川翔^a, 大島勇吾^b,
山本浩史^{bc}, 加藤礼三^b, I. Sheikin^d, K. Behnia^e, 寺嶋太一^f,
宇治進也^f, 芝内孝禎^a, 松田祐司^a

^a京大院理, ^b理研, ^c分子研, ^dGrenoble High Magnetic Field Laboratory,
^eEcole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, ^fNIMS

E-mail: d.watanabe829@scphys.kyoto-u.ac.jp



有機モット絶縁体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ はスピン $1/2$ をもつ $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 二量体が 2 次元反強磁性三角格子をなす結晶構造をもつ. この物質は 250 K 程度の大きな交換相互作用 J をもつにもかかわらず, 10 mK の極低温においても磁気的秩序を示さない量子スピン液体であることがいくつかの実験によって示されている. この系の基底状態の性質を明らかにする上で低エネルギー励起の性質を知ることは極めて重要である. これまでの極低温熱伝導率測定からこのスピン液体状態はギャップレス励起があることが明らかになっているが, この励起が磁気的 ($S \geq 1/2$) か, 非磁気的 ($S=0$) かについては明らかではなかった.

そこで, 低エネルギー励起の磁気的性質に敏感な物理量である極低温での磁化率を求めるために, 不純物スピンに影響を受けにくい磁気トルクを $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ とその重水素置換体について極低温 (30 mK), 超強磁場 (32 T) まで測定した. その結果, どちらの試料でも絶対零度極限でスピン磁化率が有限に残ることを見出した. このことはギャップレス励起が磁気的な励起を含んでいることを直接的に示している. また, これらの結果はギャップレススピン液体が相図において量子臨界点ではなく, 有限の広さを持つ安定な相として存在することを示唆しており, モット絶縁体中の新奇量子相の存在を示唆している.

P36 純良試料 URu_2Si_2 の隠れた秩序相における

Giant Nernst Effect

山下 卓也^a, 利根川 翔^a, 鶴原 悠悟^a, 芳賀 芳範^b, 松田 達磨^b,
山本 悦嗣^b, 大貫 惇睦^{bc}, 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

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



1985 年, 重い電子系化合物 URu_2Si_2 において, 隠れた秩序相転移温度 $T_{\text{H0}} = 17.5$ K で大きな比熱の飛びを伴う二次相転移が観測された. 17.5 K の相転移については未だその秩序変数について明確な結論は得られておらず, 4 半世紀が過ぎた現在も「隠れた秩序相」として理論・実験の両面から様々な研究が行われている. 近年, この隠れた秩序相において, ネルンスト係数が増大することが Bel らの研究グループによって報告されている.

ネルンスト係数の増大は渦糸の運動, 銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度以上における超伝導揺らぎによる効果に加えて, 最近では超伝導揺らがない領域での SDW 秩序相, ストライプ秩序相, 多極子秩序相, 磁場誘起の量子臨界点近傍などにおいて確認されている. これらより, ネルンスト係数の測定が固体中の電子状態の変化を捉える上で非常に敏感な手法の 1 つであると考えられる.

今回我々は, 日本原子力研究開発機構で作製された, 先行研究と比べて RRR が桁違いに大きな値をもつ純良な単結晶を用いて, 隠れた秩序相におけるネルンスト効果を 7 T までの磁場範囲で測定した. その結果, ネルンスト係数は先行研究と同様に T_{H0} から増大しはじめたが, 低温領域での値は先行研究より約 10 倍に増加した. これは, 隠れた秩序相においてキャリア密度が激減していることに加え, 純良試料で平均自由時間が長くなったためであると考えられる.

本講演では上記のネルンスト係数に加えて, ゼーバック係数, 電気抵抗率, ホール係数についても合わせて報告する予定である.

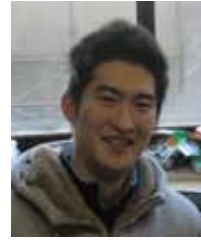
P37 BaFe₂As₂ 薄膜の輸送係数測定

綿重達哉^a, 笠原成^a, 寺嶋孝仁^b, 芝内孝禎^a, 松田祐司^a

^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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



近年、鉄系超伝導体 Ba-122 系の研究が非常に盛んに行われている。その母物質である BaFe₂As₂ は、 $T_N = 135\text{K}$ で反強磁性・構造相転移を起こし電気抵抗に折れ曲がりが見れる。ところが最近、これよりもさらに高温側の $T^* \sim 170\text{K}$ でトルク測定によりネマティック転移が確認された[1]。また ARPES の測定により T^* 以下で擬ギャップ的な状態密度の減少が確認されている[2]。

今回我々は、母物質である BaFe₂As₂ において PLD 法を用い、10nm 程度の超薄膜から 300nm 程度の薄膜まで厚みを様々に変えて作製した。作製した薄膜の電気抵抗の温度依存性を測定したところ、膜厚が 10nm 程度の超薄膜においてもバルクの試料で見られる $T_N = 135\text{K}$ での反強磁性・構造相転移を確認することができた。ただこれらの薄膜の場合、 T_N よりも非常に高温の $T \sim 175\text{K}$ 程度から電気抵抗が徐々に落ち始めるような振る舞いが見られ、これはネマティック転移温度 T^* に近い。また、厚みが 100nm 程度の薄膜で輸送係数の測定も行ったが、過去に行われたバルクの BaFe₂As₂ の輸送係数測定の結果[3]とは、特に $T_N < T < T^*$ の領域で異なるものとなった。

本講演では、BaFe₂As₂ 薄膜の輸送係数測定の実験結果の詳細を報告し、この異常な振る舞いについて議論する予定である。

[1] S. Kasahara *et al.*, Nature **486**, 382 (2012).

[2] 園部竜也 他 日本物理学会 2012 年秋季大会 20aGA-6

[3] S. Ishida *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 184514 (2011).

P38 一次元フラストレート磁性体 LiCuVO₄ における異方的なスピンのゆらぎ

那波 和宏, 吉村 一良, 吉田 誠^a, 瀧川 仁^a, Steffen Krämer^b, Claude Berthier^b, Mladen Horvatic^b

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

^a 東京大学 物性研究所 ^b CNRS グルノーブル強磁場研究所

Email : knawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp



z 強磁性的な最近接相互作用と反強磁性的な次近接相互作用が競合する $S = 1/2$ の一次元フラストレート磁性体ではネマティック状態など特異なゆらぎを示す状態が実現すると予測されている[1,2]。本研究では候補物質 LiCuVO₄ に関して NMR の測定を行い、スピンのゆらぎの磁場変化を研究した。

図に 4 - 34 T の磁場中における ⁵¹V 核の核磁気緩和率 $1/T_1$ の温度変化を示す。核スピン周りの対称性に関する議論から、⁵¹V 核の $1/T_1$ ($H//a$) では磁場に垂直なゆらぎ $\langle S_i^x S_j^x \rangle$ のみを選択的に観測することができると分かる。 T_N 近傍で $1/T_1$ の強い増強が観測される 4 T では垂直なゆらぎが強く発達し、 T_N 近傍で $1/T_1$ が熱活性型の振る舞いを示す 10 - 34 T では垂直なゆらぎにエネルギーギャップが開くことが明らかとなった。観測されたゆらぎの磁場変化は理論的予測と合致しており、マグノンが束縛対を形成していることが示唆された。

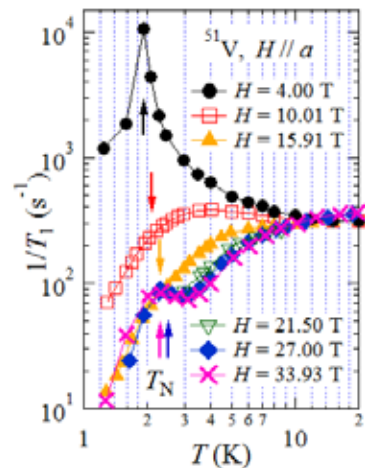


図 ⁵¹V 核の $1/T_1$ ($H//a$)

[1] T. Hikihara, *et al.*, PRB, **78** (2008) 144404.

[2] M. Sato, *et al.*, PRB, **79** (2009) 060406.

P39 混合原子価鉄酸化物 NaFe_2O_3 の相転移

小林 慎太郎, 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

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



電荷の自由度をもつ混合原子価の化合物には、電荷秩序をとともなう相転移を示すものが多く、盛んに研究が行われている。特に、遷移金属イオンが三角格子などの幾何学的にフラストレートした格子を形成しているときには、電荷のフラストレーションの効果も加わり、新奇な基底状態が期待できる。

このような観点から、我々は $\beta\text{-NaFe}_2\text{O}_3$ に着目した。この化合物は層状岩塩型構造を有しており、NaとFeのつくるそれぞれの三角格子が、1:2の割合で、岩塩型構造の[111]方向に規則的に積層している(図1)。ここで、Feは1サイトであり、形式価数が2.5価であるため、電荷のフラストレーションを有している。本物質について合成の報告はあるが[1,2]、物性は明らかになっていない。

そこで本研究では純良な多結晶試料を合成し、物性測定を行った。磁化率には、260 K及び230 K付近に異常を観測した。特に260 K付近では、熱量の授受がみられ、それに伴い構造も変化することが明らかとなった。さらに、この相転移温度で、電気抵抗率が30倍以上増大する。従って、この相転移は電荷秩序の形成に由来するものだと考えられる。

当日はこの化合物の物性を詳細に報告し、それらの結果からこの化合物の電荷秩序の可能性について議論する予定である。

[1] A. M. El Balkhi, *et al.*, J. Solid State Chem. **18**, 293 (1976).

[2] R. Shaun, *et al.*, J. Solid State Chem. **192**, 68 (2012).

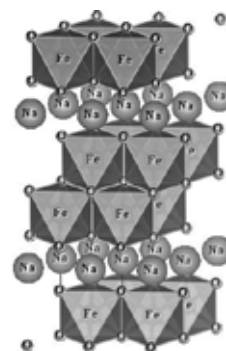


図 1. NaFe_2O_3 の結晶構造.

P40 遍歴電子メタ磁性体 SrCo_2P_2 の NMR 測定

今井 正樹^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 太田 寛人^b, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^b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 ACo_2P_2 (A = alkaline earth, rare earth metal) は Co_2P_2 層と A 層が交互に積層した層状化合物である(図 1)。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、 $A = \text{Ca}$, Ce は反強磁性体である[1]。 SrCo_2P_2 は強磁性に近い金属であり、磁気秩序を示さないが磁化率が Curie-Weiss 則に従う温度変化を示す。さらに SrCo_2P_2 は高磁場を印加することにより常磁性相から強磁性相に転移するメタ磁性転移を示す。

今回我々は SrCo_2P_2 において ^{31}P 核の核磁気共鳴(NMR)を行った。NMR 測定では NMR スペクトルを通して原子核周りの電子や格子の静的な性質および、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を通して電子の動的な性質の情報が得られる。測定の結果、強磁性スピンゆらぎが支配的な物質である事が明らかになった。ポスター発表では NMR 測定の解析結果とスピンゆらぎの詳細について報告する。

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

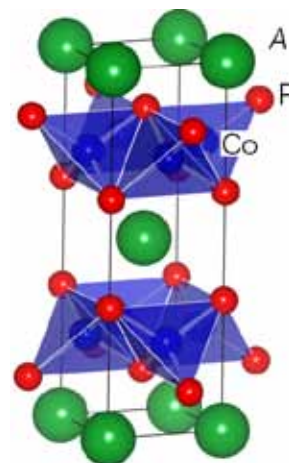


図 1 ACo_2P_2 の結晶構造

P41 軌道の自由度を有するダブルペロブスカイト A_2BMF_6 ($M = \text{Ti, V}$) の構造相転移

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_2BMF_6 ($A = \text{Cs, Rb, K}$, $B = \text{Rb, K, Na}$, $A \neq B$, $M = 3d \text{ metal}$) (図1) は, 磁性イオンである M^{3+} が面心立方格子を形成しており, スピンフラストレーションの存在が期待できる. 一般に A_2BMF_6 は室温では立方晶であるが, 一部の化合物は低温で構造相転移を示す. 構造相転移の有無には, A, B, M に入る元素のイオン半径の違いによって定まる格子の不安定性が深く関係していると考えられている[1]. 前回の交流会では, 軌道の自由度を有する $M = \text{Ti}$ の系について報告した[2]. Ti 系の全ての物質は, ワイス温度が -40K 程度であるが 2K においても磁気秩序を示さず, そのいくつかでは構造相転移が確認された. 新たに合成した V 系の全ての物質はワイス温度が -70K 程度であり, 低温で軌道が関与した特異な磁気秩序が見られた. また Rb_2KVF_6 では構造相転移がある.

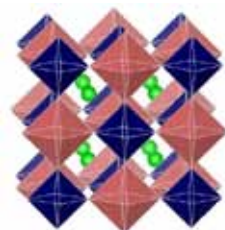


図1 A_2BMF_6 の結晶構造

ところが, Ti 系と V 系では構造相転移の有無や低温の構造の詳細が異なっており, イオン半径から定まる格子の不安定性のみでは説明できない. また, Ti 系では構造相転移の前後で磁化率が大きく変化している. この結果はスピンと軌道の自由度が構造相転移に対して重要であることを示している. そこで $\text{Ti}^{3+}(d^1)$ と $\text{V}^{3+}(d^2)$ の系の構造相転移における軌道の役割を明らかにするため, 軌道の自由度をもたない $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ の系も合成して, 比較を行った. 当日は, 物性の詳細を示すとともに, スピンと軌道の自由度の観点から構造相転移とそれに伴う磁性の変化の関係について議論する予定である.

[1] I.N. Flerov *et al.* Journal of Fluorine Chemistry, 116 (2002) 9-14 .

[2] 後藤真人 他, 第10回 LTM 講演会・研究交流会(2012)

P42 パイロクロア型化合物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_6(\text{O, F})$ の物性

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

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



パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ はパイロクロア型の化合物としては初めて発見された超伝導物質である. フラストレーションが寄与した特異な構造相転移を示すことが知られている. パイロクロア格子の持つフラストレーションの効果が, 超伝導などの遍歴電子物性にどのような影響を及ぼすかを明らかにするため, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$) の合成を試み, 純良な試料を得ることに成功した. これらの試料において帯磁率, 電気抵抗, ゼーベック係数, 低温 X 線回折測定をおこなったところ, T_{s2} が F ドープ量 x に対して系統的に変化することがわかった. また, これらすべての試料において超伝導転移が観測され, 比較的顕著な不純物効果を示した. 講演データでは, この系におけるフラストレーション効果と電子状態の変化との関連性について詳細な議論を加える.

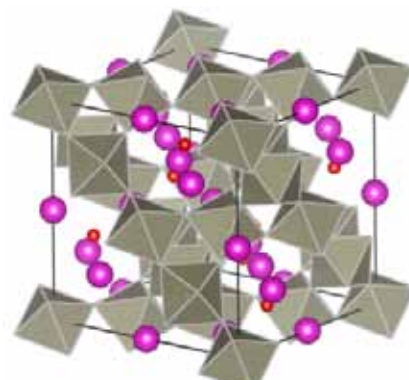


図1 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の結晶構造

[1] H. Sakai *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **13**, L785 (2001).

[2] M. Hanawa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **87**, 187001 (2001).

P43 $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ とその周辺物質の合成と物性

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



$\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ の結晶構造は $\text{Pr}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ 系に分類される, 図 1 に示すような空間群 $Pm\bar{3}n$ の籠状物質で, 転移温度 $T_c = 5 \text{ K}$ の s 波, 強結合超伝導体である[1,2]. また, この物質の常伝導状態に対して, 40 K 付近で磁化率及び電気抵抗率に異常が見出だされ[3], この異常は構造相転移によるものであることが明らかになった[4].

$\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ は電気抵抗率の温度変化において, 低温部で $\rho - \rho_0 = A^* T^n$ ($n=2$) から外れ, $n=1$ に近づくような, 非フェルミ流体的な挙動を示す. 我々は, これと超伝導との関係調べるために, 周辺物質における非フェルミ流体的挙動の有無と, 超伝導転移温度, 及び構造について研究を行った.

この物質系は多様な物質群をもつ. 今回, 化学的圧力をかけるために, $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Sr}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ を, また, 電荷ドーピングの影響を調べるために, $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ について合成及び物性測定をおこなった結果, 超伝導転移温度に対し構造の不安定性が重要な役割を持つことが明らかになった.

- [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).
- [4] L. E. Klintberg *et al.*, Phys. Rev. Lett **109**, 237008 (2012).|

P44 $\text{Cu}(110)$ 表面における NO 分子間共有結合の直接観察

塩足 亮隼, 三井 拓也, 奥山 弘, 八田 振一郎, 有賀 哲也
京都大学大学院 理学研究科 化学専攻
E-mail : shiotari@kuchem.kyoto-u.ac.jp



一酸化窒素 (NO) は, $2\pi^*$ 軌道に不対電子を有する分子であり, 金属表面上における NO の物性や反応は, その不対電子の振る舞いに大きく依存する. 本研究では $\text{Cu}(110)$ 表面に吸着させた NO について, 超高真空・低温における走査トンネル顕微鏡 (STM) および走査トンネル分光 (STS) 測定によって, その吸着構造と電子状態を単分子レベルで調べた.

~40 K 以下の温度で吸着した NO は, 表面に直立した upright 構造となり, その $2\pi^*$ 軌道は分子に局在する. 一方, ~40 K 以上では, 基板と強く相互作用した lying-down 構造となり, $2\pi^*$ 軌道は表面準位との混成により非局在化する. STM/STS は, これらの吸着構造・電子状態の違いを明確に反映している (図 1). さらに, STM による吸着構造変化の頻度測定によって, 2 種類の吸着構造間のポテンシャル図を提唱した.

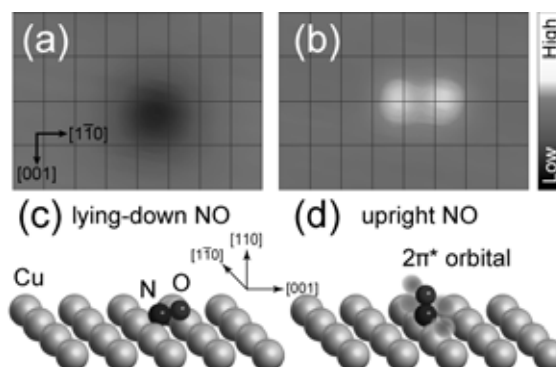


図 1 $\text{Cu}(110)$ 上の (a) lying-down NO と (b) upright NO の STM 像 (2.0 nm×1.1 nm) および, (c, d) それらの吸着構造の模式図.

P45 金属吸着 Ge(111)表面の電気伝導度測定

野間 俊^a, 八田 振一郎^{a,b}, 奥山 弘^a, 有賀 哲也^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b JST CREST

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



近年、半導体表面上の金属単原子層が超伝導を示すことなどからその電気伝導度について関心が高まっている。我々のグループで開発した表面敏感な直流 4 端子法による電気伝導度測定を 8.5 – 350 K の温度範囲において行った。試料として Bi/Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° および Pb/Ge(111)- β ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°を用いた。角度分解光電子分光(ARPES)により、前者は金属的な表面状態を持たない[1]が、後者は金属的な表面状態を持つ[2]と報告されている。今回の測定の結果、前者の電気抵抗率の温度依存性が半導体的であった。すなわち、電気抵抗率は(1)70 K 以下では単調に減少し、(2)70 – 250 K ではほとんど変化せず、(3)250 K 以上では単調に減少した。これらはそれぞれ(1)不純物領域、(2)飽和領域、(3)真性領域における振る舞いに対応していると考えられる。一方、後者の電気抵抗率の温度依存性が金属的であり、電気抵抗率が温度に対しほぼ線形に増加した。8.5 K における電気伝導度は約 10 mS/square であった。さらに、この金属的な Pb/Ge(111)表面において、不純物の吸着により電気抵抗率が増加することを確認した。

[1] S Hatta *et al.*, 2009 *Phys. Rev. B* 80, 113309.

[2] K Yaji *et al.*, 2010 *Nat. Commun.* 1, 17.

P46 Cu(110)表面におけるフェノール単分子による伝導の観測

羽深 智, 北口 雄也, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学専攻

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



フェノール C_6H_5OH は芳香環と OH 基を有する最も基本的な有機化合物である。フェノールは室温において OH 基の水素が脱離したフェノキシ C_6H_5O として Cu(110)表面に吸着することが EELS(電子エネルギー損失分光法)を用いた実験により報告[1]されている。

本研究では Cu(110)表面に吸着したフェノキシに STM(走査型トンネル顕微鏡)の探針を数 Å まで近づけながらトンネル電流を計測することにより、基板と相互作用していたフェノキシの芳香環が探針と相互作用するよう変化する様子を観測した。芳香環と探針が相互作用している状態のトンネル電流は、探針-分子-基板という電気伝導経路を通るものと考えられ、これを芳香環が基板と相互作用しているときのトンネル電流と比較することで、フェノキシ単分子の電気伝導度を考察した。さらに、ダイマー状態のフェノキシ単分子(図 1)の電気伝導を計測した結果、モノマー状態の電気伝導と比べておよそ 3 割弱の電気伝導度の減少が観測された。これは分子間相互作用が、単分子伝導に影響を与えていると考えられる。そこで、STM を用いたマニピュレーションにより分子間距離の異なるダイマーを作製し、ダイマー間での電気伝導度の減少の違いについて考察した。

[1] N. V. Richardson and P. Hofmann, *Vacuum* **1983**, 33, 793

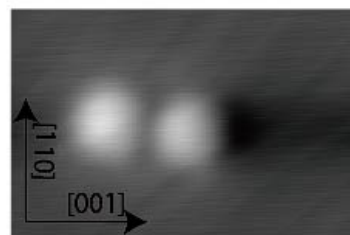


図1 フェノキシダイマーのSTM像
Vs=50mV, I=1.0nA, 29 Å × 19 Å

P47 Remarkably-Enhanced Speed and Capacity of Hydrogen Storage in Metal Nanocrystals Covered with Metal-Organic Framework

Guangqin Li¹, Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Hiroshi Kitagawa^{1,2}

¹Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa-Oiwakecho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

²JST CREST, Sanbancho 5, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075, Japan

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

Metal nanocrystals with concave surfaces have attracted much attention in a wide variety of applications that are related to catalysis and plasmonics. Porous materials, on the other hand, with high surface area are being evaluated for a number of applications, including gas adsorption and storage, separations, catalysis, and drug delivery. Porous materials, particularly, are interesting in the field of hydrogen adsorption and storage in recent years. In this study, we have synthesized metal hybrid material combined porous materials with metal nanocrystals for hydrogen storage.

Figure 1 shows TEM images of metal nanocrystals. TEM image of metal nanocrystals revealed that the nanoparticles have a cubic shape and the mean diameter was estimated to be c.a. 10 nm. The metal nanocrystals were the core in metal hybrid material. The hydrogen-storage properties of metal hybrid material will be discussed.

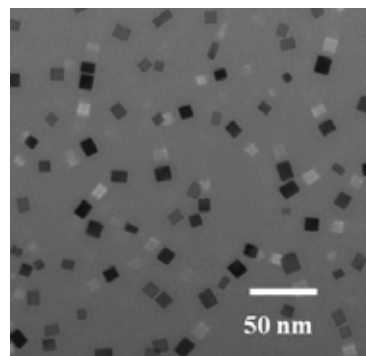


Figure 1. TEM image of metal nanocrystals

P48 短い一次元鎖間距離を有する新規 4 本鎖 MX-tube 白金錯体の構造と電子状態

大竹研一^a・大坪主弥^{a,b}・北川宏^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^bJST-CREST

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

一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)は構成要素の置換により、電子状態を系統的に制御できることが知られている。近年、次元クロスオーバー領域における物性に注目が集まり、複数の一次元鎖を結合した 2 本鎖 ladder 型¹や 4 本鎖 tube 型²の MX 錯体が合成され、鎖の本数に依存した新しい電子状態が報告された。今回我々は、tube を構成する鎖間の相関を強めることを目的として、シアン架橋型四角形ユニットからなる新規 4 本鎖 MX-tube 型白金錯体[(dach)PtBr(CN)]₄(NO₃)₄ (dach = 1,2-diaminocyclohexane)を合成した。単結晶 X 線結晶構造解析 100 K により得られた構造を図 1 に示す。tube 内の最隣接白金-白金間距離が 5.0 Å となり、これまでに報告されている MX-ladder 系や MX-tube 系の中でも最も短い鎖間距離であることから、tube 電子系に強い鎖内相互作用の導入されることが期待される。当日は構造と電子状態の詳細について報告する予定である。

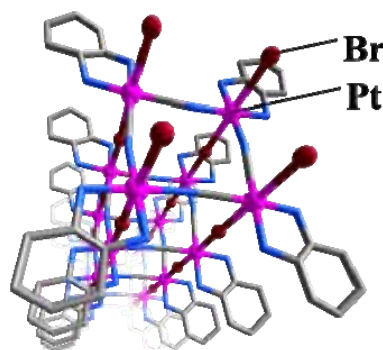


図 1. [(dach)PtBr(CN)]₄(NO₃)₄ の結晶構造



P49 π - d 系有機導体(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}における 系統的な電子状態の制御

川口 玄太^a, 前里 光彦^a, 北川 宏^{a,b}, 今久保 達郎^c, David Graf^d,
Andhika Kiswandhi^d, James S. Brooks^d

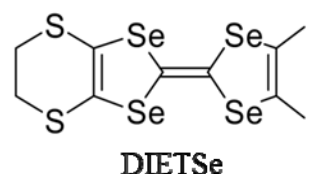
^a京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室, ^bJST-CREST,

^c長岡技術科学大学 工学部, ^dNHMFL

E-mail : k.genta@kuchem.kyoto-u.ac.jp



π - d 系有機導体は、伝導性 π 電子と局在 d 電子スピンの共存し、 d 電子スピンの磁気秩序に伴って、 π 電子系の担う伝導性が大きく変化するなど、磁性と伝導性に相関(π - d 相互作用)が見られる系であり、これまでにさまざまな研究が行われている。その中でも、本研究では、巨大な外場応答による新規物性発現を狙って、パイエルス不安定性を内在する擬一次元系の π - d 系を用いることとした。さらに、同形構造を有しながら、物性が大きく異なる、擬一次元系の π - d 系有機導体(DIETSe)₂FeCl₄と(DIETSe)₂FeBr₄の混晶系を対象とすることで、電子状態を系統的に制御し、磁性と伝導性の相関を詳細に調べることが目的として、研究を行った。



TBA-FeCl₄とTBA-FeBr₄を支持電解質として用いた電解合成により混晶の合成に成功した。単結晶X線構造解析から、母物質と同形であることが確認された。得られた混晶の単結晶を用い、磁場・圧力などさまざまなパラメータを変化させて抵抗測定や磁気トルク測定などを行ったところ、混晶化により、電子状態が系統的に制御できていることが明らかとなった。

P50 多孔性配位高分子ナノ薄膜が示す特異な吸脱着挙動

坂井田 俊¹, 大坪 主弥^{1,2}, 坂田 修身³, 藤原明比古⁴, 北川 宏^{1,2}

¹京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

²JST-CREST, ³NIMS/SPRING-8, ⁴JASRI/SPRING-8

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



【緒言】多孔性配位高分子は結晶内部のナノ細孔におけるゲスト分子の吸着・脱着などの様々な物性を示すことが知られ、基板上に薄膜として構築することで吸蔵や触媒といった複数の機能を集積させた新規材料の開発が期待されている。本研究ではLayer-by-Layer法によりHofmann型多孔性配位高分子Fe(py)₂[Pt(CN)₄] (py = pyridine) (1)を金属基板上に結晶性ナノ薄膜として構築し、さらに*in situ* X線回折(XRD)測定によりゲスト分子の存在下でナノ薄膜が示す特異な構造変化を観測することに成功したので報告する。

【実験・結果】Layer-by-Layer法により過剰量ピリジンの存在下で面内ユニット分子のエタノール溶液に室温で浸漬する操作を1サイクルとし、30サイクル繰り返して積層することで1のナノ薄膜を構築した(図1)。放射光を用いたXRD測定および微小角X線回折(GIXRD)測定により薄膜の構造評価を行い、面内と面外方向に配向性を有する結晶性ナノ薄膜であることを確認した。さらに1の粉末試料は吸脱着挙動を示さないにもかかわらず、作製したナノ薄膜について相対圧を制御したガス雰囲気下での*in situ* XRD測定を行った結果、相対圧の増減に伴って格子の可逆的な膨張/収縮が生じる様子を観測することに成功した。これはナノ薄膜化することによりバルク結晶では見られない特異的なゲスト分子吸脱着を示すことを強く示唆している。

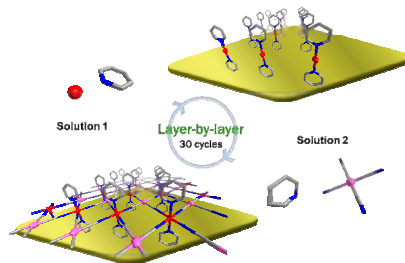


図1 薄膜作製の模式図

P51 新規の三角形環状白金錯体, $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{azpy})]_3(\text{PF}_6)_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

橋口 良太^a, 大坪 主弥^{a,b}, 大津 英揮^c, 北川 宏^{a,b,c}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^bJST-CREST, ^c京都大学 iCeMS

E-mail: ryo-hashii@kuchem.kyoto-u.ac.jp

高い設計性を有する超分子錯体の中でも, 多核環状錯体は最も単純な有限構造を有している点で特に関心を集めている. しかし, 平面四配位構造をとる Pt, Pd を金属種として用いた場合, 構造的な歪みを必要とする三角形環状錯体の構築には特殊な合成戦略が要求され, その結果, 構造まで明らかになっている三角形環状錯体は少数しか存在しない.

今回, 我々は $(\text{tmeda})\text{Pt}^{2+}$ (tmeda = tetramethylethylenediamine) ユニットと azpy (azpy = 4,4'-azopyridine) ユニットの自己集合を用いて, 新規の三角形環状白金錯体, $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{azpy})]_3(\text{PF}_6)_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ を合成した[1]. 自己集合の様子を ^1H NMR スペクトルを用いて追跡し, 1 週間ほどで三角形錯体と他の錯体の成分との平衡状態に達することが観察された. また, 三角形錯体と他の錯体との混合物から, H 字管を用いた単結晶化により三角形錯体のみを分離することに成功し, 単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定した. 結晶構造解析の結果, この錯体は一辺がおよそ 2.1 nm の三角形をしており, およそ 33 Å² の空孔を持つことが示された.

[1] R. Hashiguchi, *et al.*, Chem. Lett., in press.

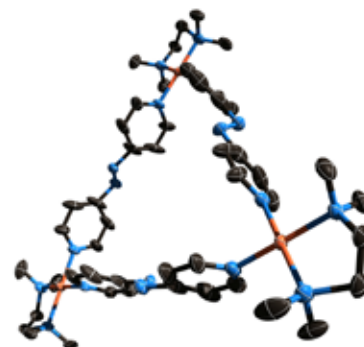


図 2 $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{azp})]_3(\text{PF}_6)_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

P52 Ni ナノ粒子/多孔性配位高分子複合体の合成とその物性

向吉 恵^a, 小林 浩和^{a,b}, 山田 鉄兵^d, 前里 光彦^a, 北川 宏^{a,b}, 久保田 佳基^c, 山本 知一^{b,d}, 松村 晶^{b,d}

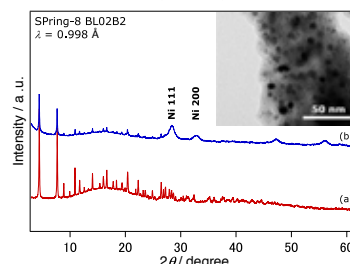
^a京大院理, ^bJST-CREST, ^c阪府大院理, ^d九大院工

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



【緒言】金属イオンと有機配位子からなる多孔性配位高分子(MOF)と金属ナノ粒子を組み合わせた複合体は既存のナノ物質とは異なる化学的・物理的性質を発現することから, 近年注目を集めている. 本研究では MOF の熱分解を用いて Ni ナノ粒子/MOF 複合体を作製し, その物性を調べることを目的とした.

【実験と結果】前駆体として Ni イオンを含む MOF, $\text{Ni}_2(\text{dhtp})(\text{H}_4\text{dhtp} = \text{dihydroxyterephthalic acid})$ を用い, 真空下で加熱して熱分解反応により複合化を行った. 粉末 X 線回折(XRD)測定により, 得られた複合体の構造を調べたところ, $\text{Ni}_2(\text{dhtp})$ と Ni ナノ粒子の両方に由来する回折パターンが観測された(図). 透過型電子顕微鏡(TEM)観察, 走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察およびエネルギー分散型 X 線分光(EDX)により, 粒径 2~5 nm 程度の Ni ナノ粒子が MOF の内部に高分散化していることがわかった. さらに, 加熱温度や時間によって Ni ナノ粒子のサイズや Ni ナノ粒子と MOF の組成比を制御できることが明らかとなった. また磁化率測定から, 得られた複合体は Ni のナノ粒子に特徴的な磁性を有することがわかった. 当日は詳細な物性について議論する.



Ni ナノ粒子/MOF 複合体の XRD パターン
(a) $\text{Ni}_2(\text{dhtp})$, (b) Ni ナノ粒子/MOF 複合体と TEM 像

P53 配位高分子で保護されたヨウ化銀ナノ粒子の合成と相挙動

山本 貴之^a, 山田 鉄兵^b, 小林 浩和^{a,c}, 北川 宏^{a,c,d}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^b九州大学 分子システム科学センター

^cJST-CREST

^d京都大学 物質-細胞統合システム拠点

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



バルクのヨウ化銀 (AgI) は 147 °C 以上で β/γ 相から α 相に構造相転移し, 銀イオンの副格子融解により超イオン伝導性を示す. 最近, 我々は AgI の粒径を 10 nm 程度まで減少させると α 相が室温付近まで安定に保持できることを見出した. 一方, 金属イオンを有機配位子で架橋した多孔性配位高分子 (PCP) は規則的なナノサイズ空間を有し, 特異な機能を発現することができる. 本研究では, AgI/PCP 複合体を作製し, PCP の被覆に伴う AgI ナノ粒子の相挙動について調べた.

合成は液相反応により行った. 得られた AgI/PCP 複合体の粒径と構造について調べるため, 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察, エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) および粉末 X 線回折 (PXRD) 測定を行い, その結果から複合体中にナノメートルオーダーの AgI ナノ粒子が存在していることを確認した. また, 示差走査熱量測定 (DSC) により複合体中の AgI ナノ粒子の相転移挙動を調べた. 詳細は当日報告する.

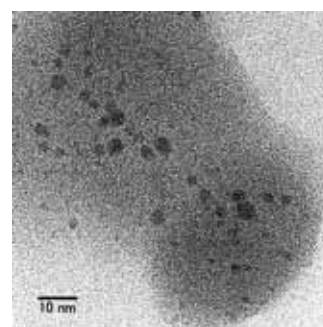


図 AgI/PCP 複合体の TEM 像

P54 パイロクロア型格子磁性体 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の 3 次元フラストレーションが生む新奇逐次相転移

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

^a京都大学 人環・環境学研究科, ^b東京大学 工学系研究科,

^c佐賀大学 理工学部

E-mail : sato.shuichi.68x@st.kyoto-u.ac.jp



$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は, $s = 1/2$ の量子スピンをもつ Cu^{2+} が図 1 のように四面体の頂点に位置し, その各頂点を共有して結合したパイロクロア格子 3 次元フラストレート磁性体である.

$\theta_{\text{CW}} = -190 \text{ K}$ という Weiss 温度に対し, 磁気秩序が低温まで抑制され, 18.1 K と 6.2 K で逐次相転移する. 相転移が逐次的に起こる原因や各相での磁気状態について, 大きな興味と対照的に長らく不明のままであった.

我々は $^1\text{H-NMR}$ 実験を行い, 図 1 のように低温相の磁気構造を詳細に決定した. 中間相では NMR スペクトルから磁気秩序が明確に存在すると同時に, スピン格子緩和率から常磁性的な強いスピン揺らぎが共存することを明らかにした. 更に, 中間相から低温相にかけて, 対称性が回復, または $\text{SU}(2)$ の高い対称性を反映した新奇な対称性の変化を伴う転移をすることも分かった. この逐次転移は図 1 青線で示す Cu1 反強磁性鎖と, 赤線で示す Cu2 および Cu3 の作る強磁性鎖との間で生じるフラストレーションから Cu1 が部分的に揺らぐ特異な中間相を経るものと考えられる.

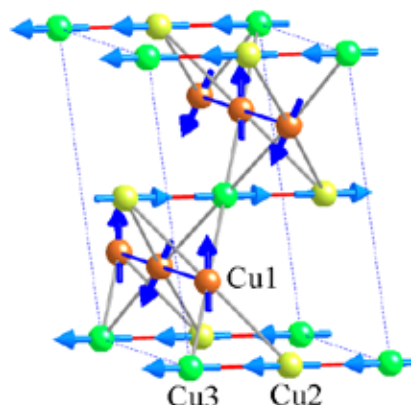


図 1 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
矢印は低温相磁気構造, 青および赤線は関連の強い 1 次元鎖を表わす.

P55 かごめ格子反強磁性体 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ における スピンギャップ状態と磁場誘起スタグガードモーメント

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

^a京都大学 人間・環境学研究科 ^b東京大学 工学系研究科

^c東京工業大学 理工学研究科 ^d大阪府立大学 理学系研究科

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る。かごめ格子が風車状に歪み $J_1 \approx 200 \text{ K} > J_2 > J_3 > J_4 \approx 100 \text{ K}$ の 4 種の最近接交換相互作用を持つために、基底状態はスピンギャップを持つ VBS 状態となっている。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、反対称な相互作用である Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用が存在する可能性がある。我々は Cu-NQR におけるスピン-格子緩和率の温度依存性から、磁化率で観測された 20K のスピンギャップ[1]よりも大きなエネルギーギャップを観測し、スピンギャップよりも高いエネルギー領域に、大きな状態密度を持つトリプレット励起状態が存在することを明らかにした[2]。また磁化率が 20 K 以下でスピンギャップの形成に伴い急激に減少する一方で、 $^{19}\text{F-NMR}$ スペクトルシフトの温度依存性から、低温で急激に増大する、磁化率に比例しない内部磁場の存在を見出し、この内部磁場が DM 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磁場誘起スタグガードモーメントによるものであることを明らかにした。

[1] K. Morita, M. Yano, T. Ono, H. Tanaka, K. Fujii, H. Uekusa, Y. Narumi, and K. Kindo:
J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 043707.

[2] H. Tashiro, M. Nishiyama, A. Oyamada, T. Itou, S. Maegawa, M. Yano, T. Ono and H. Tanaka:
J. Phys.: Conf. Ser. 320 (2010) 012052.

P56 フラストレートしたヘビーフェルミオン磁性体 UNi_4B の 新奇秩序状態

猪原崇生^A, 小山田明^A, 伊藤哲明^A, 前川寛^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



最近フラストレート金属磁性体での異常ホール効果が注目を集めている。実際、スピンカイラリティを起源とする非従来型のホール効果がいくつかの物質で報告されている。5f 電子系三角格子反強磁性体 UNi_4B は金属で、電気伝導性とフラストレーションを併せ持っているために、非従来型の異常ホール効果が期待される物質である。 UNi_4B は、磁性イオンである U^{3+} イオンが三角格子を形成し、強い容易面型の磁気異方性を持っている。転移温度 $T_N = 20\text{K}$ 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。

今回、単結晶試料のホール抵抗率の測定を行った。図 1 にホール抵抗率 ρ_{xy} の温度変化を示す。25K における磁場に比例する ρ_{xy} の振舞いは、正常ホール効果と磁化による従来型の異常ホール効果によるものと考えられる。一方、5K 以下での ρ_{xy} は磁場に比例しない異常を示し、非従来型のホール効果が現れていることを示唆している。核スピン緩和率 T_2 の結果から、 ρ_{xy} の異常と同じく 5K 以下で、スピン凍結が起こることが分かった。

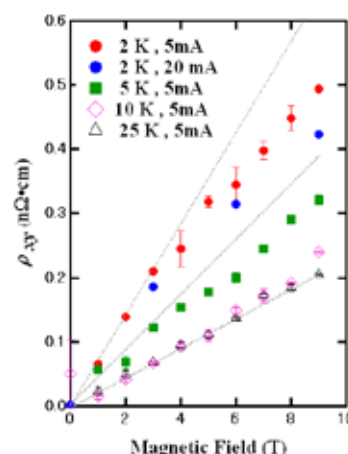


図 3 外部磁場を三角面に垂直に印加し、三角面に平行に電流を流して得られた ρ_{xy} の温度依存性。

P57 スピン液体物質の圧力下 ^{13}C -NMR

渡辺 恵里^a, 伊藤 哲明^b, 前川 寛^a, 宮川 和也^b, 鹿野田 一司^b, 久保 和也^c, 加藤 礼三^d

^a京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

^b東京大学 工学系研究科 物理工学専攻

^c北海道大学 電子科学研究所 ^d理化学研究所

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



二次元三角格子有機物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ が組んだダイマー $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 上にスピン 1/2 の電子が 1 つ存在する Mott 絶縁体である。正三角格子に近い格子をもつため、強いフラストレーション効果により量子スピン液体状態が実現している。この物質の静水圧力下の電気抵抗は 5~6kbar で急激に減少していき、この圧力付近に Mott 転移があると考えられるが、高圧下においても低温でわずかな抵抗の増大が観測されている。この物質の圧力下の電子状態を探るため、圧力下 ^{13}C -NMR 測定を行った。

静水圧下の 300K から 2K 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、 T_1^{-1} は 5kbar 以下の低圧側と 6kbar 以上の高圧側で低温の振る舞いが大きく変わった。低圧側は常圧と同じ振る舞いをし、Mott 転移直前までスピン液体状態が実現していると考えられる一方、高圧側では低温で T_1^{-1} が温度に比例するコリンハ的振る舞いが観測され、MHz 領域のスピンダイナミクスは通常の金属的性質をもっていることがわかった。しかしながら、 T_2^{-1} に関しては低温側で増大していく振る舞いが見られ、kHz 領域の遅いゆらぎが発達しているという特異な振る舞いが実現していることがわかった。

P58 Fe 系 η -カーバイド型窒化物の磁性

安藤 拓矢, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学分野

E-mail : ando.takuya.34w@st.kyoto-u.ac.jp

立方晶 η -カーバイド型化合物は、遷移金属 T が 16d サイトと 32e サイトを占め、T(16d)のパイロクロア格子に T(32e)の正四面体が貫入する星型四面体副格子を有する。我々は、 η -カーバイド型窒化物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ において遍歴電子メタ磁性転移や非フェルミ液体的な挙動を報告している[1]。このことは $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ が強磁性量子臨界点近傍の物質であることを示している。また、Co 置換効果の研究から本系における異常なふるまいは星型四面体格子における幾何学的フラストレーション効果の現れと考えている[2]。

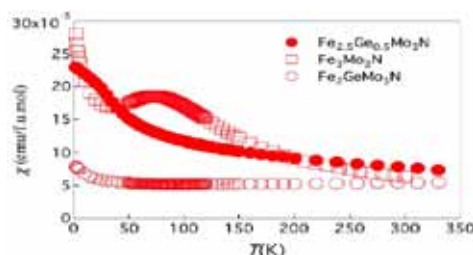
最近、Ge 置換体 $\text{Fe}_2\text{GeMo}_3\text{N}$ において、 $T_N=455\text{K}$ の反強磁性転移が報告された [3]。磁性原子が希釈されているのにも関わらず、磁性が強化されているのが興味深い。

そこで、本研究では $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ および $\text{Fe}_2\text{GeMo}_3\text{N}$ のより深い理解のために Ge 置換系 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ の合成を試み、固溶域を明らかにするとともにその磁性を評価した。粉末 X 線回折を用いた相同定から、 $x=0.33$ まで連続的に Ge が固溶することを明らかにした。また、帯磁率は $x=0$ では 75K 付近にブロードなピークが見られたが、 $x=0.166$ では消失している (図)。 $x=0.33$ の基底状態は反強磁性であるが、 $x=0.166$ の基底状態は不明である。その他、詳細は当日報告する。

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

[2] T. Waki, *et al.*, EPL, 94 (2011) 37004.

[3] Battle, PD *et al.*, J. Mater. Chem., 22 (2012) 15606



P59 M 型 Sr フェライトの La-Co 置換系単結晶の合成と物性

下田 愛子, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻

E-mail : shimoda.aiko.46u@st.kyoto-u.ac.jp



Sr マグネトプランバイト型(M 型)フェライト($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)は, Fe が磁性を示す永久磁石のひとつであり, 低価格・化学的に安定・元素戦略上有利なことから市場の大部分を占めている. Sr と Fe の一部を La と Co に置換すると保持力が向上するが, その機構について明らかでないことが多い. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ には結晶学的に異なる 5 つの Fe サイトが存在し, Co の置換サイトの同定がその解明に重要であるが, 中性子回折やラマン散乱, メスバウア, NMR などの各種測定手段によって, 統一的な見解が得られていないことが問題となっている.

そこで本研究では, より詳細な情報を得るため, La と Co を置換した $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶の作製を試みた. Na_2O フラックス法による単結晶育成を行った結果, La と Co を置換した $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の一連の単結晶を得ることができた. MPMS による測定の結果, マクロな性質として異方性磁界を正確に見積もることができ, 置換とともに増加することを明らかにした. 今後は単結晶試料を用いた微視的な測定から, サイト同定と異方性増大の起源の解明が課題である.

P60 フェリ磁性体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ における逆スピントラッキング効果の観測

山田広信 栗山公威 田畑吉計 和氣剛 中村裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学

E-mail: yamada.hironobu.37v@st.kyoto-u.ac.jp



近年, 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. スピン流は, 絶縁体中を熱損失なく伝わるなど, 電流にはない性質を持っているため, 様々な応用が考えられている. ここ最近の精力的な研究により, スピン流によって横方向に電圧が誘起されるスピントラッキング効果[1]や, 温度勾配によってスピン流が誘起されるスピントラッキング効果[2]といった, スピン流を主役とした新現象が多く発見された.

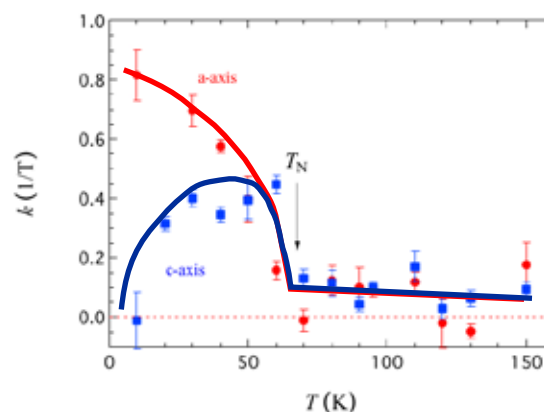
我々は, スピン流により温度勾配が発生するという逆スピントラッキング効果の観測を目標とした研究を行ってきた. スピン流にとって電場と同じ役割を果たす磁場勾配を電荷自由度の無い磁性絶縁体に印加することで純スピン流を流し, そのスピン流によって発生する温度差を観測する試みである. これまでの研究で, 反強磁性絶縁体である MnF_2 において, 磁場勾配による温度差の発生を確認している[3]. 下図は, MnF_2 で観測された温度勾配 $\bullet T/T$ と磁場勾配 $\bullet B$ との比例係数(熱スピン係数 k)の温度依存性を示している. MnF_2 の反強磁性領域(ネール温度 $T_N = 67.19 \text{ K}$ 以下)では, 常磁性領域に比べての値 k が顕著に大きくなっている. また, 異方性があることも分かる.

今回は, フェリ磁性体である $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($T_C = 733 \text{ K}$)を試料とした. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ は自発磁化を持っており, MnF_2 と異なり, 大きな一様磁場を掛けなくても, 温度勾配が見られると期待される.

[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] 栗山公威他, 日本物理学会第 67 回年次大会 24aPS-23



P61 強磁性量子臨界現象を示す遍歴電子磁性体 (Fe_{1-x}Co_x)₃Mo₃N の熱膨張・磁歪測定

井吉悠太^a, 田畑吉計^a, 和氣剛^a, 中村裕之^a

^a京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : iyoshi.yuta.86v@st.kyoto-u.ac.jp



η -カーバイド型化合物である Fe₃Mo₃N は立方晶に属し, 空間群は $Fd\bar{3}m$ である. Fe が 16d 及び 32e サイト, Mo は 48f サイト, N は 16c サイトを占め, 磁性原子である Fe が三角形を基調とした星形四面体格子を組んでいることから, 新たな遍歴電子フラストレート系の候補物質として期待されている. 我々はこれまでに, Fe₃Mo₃N が圧力などのパラメータ調節なしで 3 次元強磁性量子臨界点近傍の異常な振る舞いを示すことや, Fe を Co 置換することで強磁性が発生することなどを報告してきた[1,2]. (Fe_{1-x}Co_x)₃Mo₃N はわずか 5% 程度の Co 置換($x = 0.05$)で強磁性が発生し, $x = 0.20$ で最大の T_C を取り, その後単調に転移温度が減少し, $x = 0.65$ 程度で再び強磁性が消失する. 我々は, Fe₃Mo₃N が強磁性量子臨界点近傍なのは偶然ではなく, 電子相関が強く本来強磁性になるはずが, 星形四面体格子のフラストレーションによって無理矢理抑えられた結果, と考えている.

本研究では, (Fe_{1-x}Co_x)₃Mo₃N の熱膨張・磁歪測定を行い, その強磁性量子臨界現象を調べている. 以前にも Fe₃Mo₃N について熱膨張測定を行ったが[3], 測定精度が不十分であった. そこで今回は, 特に低温での精度を上げる工夫をして測定を行った結果を報告する.

[1] T. Waki et al., JPSJ 79 (2010) 043701.

[2] T. Waki et al., EPL, 94 (2011) 37004.

[3]山本将貴他, 日本物理学会 2011 年秋期大会 21aPS-49

P62 低温環境下の生体膜における長鎖多価不飽和脂肪酸の生理機能

川本 純^a, 水谷 彩乃^a, 佐藤 智^b, 江崎 信芳^a, 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



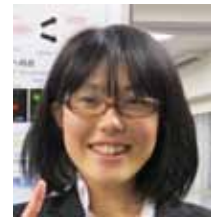
ドコサヘキサエン酸 (DHA) やエイコサペンタエン酸 (EPA) は, 抗炎症作用や抗腫瘍作用など, 人の健康に有益な効果をもたらす生理活性脂質である. これらの脂肪酸はメチル末端から三番目の炭素に二重結合を有することから $\omega 3$ 系多価不飽和脂肪酸と総称される. DHA や EPA は細胞膜を構成するリン脂質のアシル鎖として存在し, 膜の流動性や曲率, 膜圧や弾性など膜の様々な物理化学的特性を変化させることで, 周辺の膜タンパク質の機能を制御していることが予想される. 一方, DHA や EPA の機能発現機構の詳細は明らかでない. 本研究では, EPA 産生性微生物 *Shewanella livingstonensis* Ac10 をモデル生物とし, EPA の生理機能の解明を試みた. 本菌の EPA 生合成遺伝子破壊株 (Δ EPA) において, 外膜チャンネルタンパク質 (Omp74) が野生株とは異なるフォールディングを形成していたことから, Omp74 と EPA 含有リン脂質の相互作用の存在が示唆された. 精製した Omp74 を EPA 含有リン脂質を含む人工膜に再構築した結果, EPA 存在下で可溶化した Omp74 は速やかに人工膜に組み込まれ, 疎水的環境下での二次構造形成が促進されていたことから, EPA は Omp74 の膜内でのフォールディングを促進する分子シャペロン様の機能を有していることがわかった.

P63 低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 の細胞分裂関連タンパク質の機能解析

永久 由利絵^a, 青柳 美穂^a, 川本 純^a, 江崎 信芳^a, 栗原 達夫^a

^a京都大学 化学研究所 分子微生物科学領域

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



グラム陰性菌の細胞分裂は、細胞分裂関連タンパク質群が細胞の中心部位で細胞分裂装置を形成することから開始する。ABC トランスポーターホモログの FtsEX は、細胞分裂装置に含まれるタンパク質複合体である。当研究室では、南極海水から単離されたグラム陰性桿菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 のエイコサペンタエン酸 (EPA) の機能解析を進めている。EPA 生合成遺伝子を破壊した EPA 欠損株は、生育速度が低下し伸長した多核構造を示したことから (図 1), EPA の欠損は細胞分裂に異常をきたすことが明らかとなった。また、EPA 含有リン脂質が細胞分裂サイトへ局在することも明らかにしている。

そこで本研究では、*S. livingstonensis* Ac10 や人工脂質二重膜を用いた FtsEX の膜局在性における EPA の影響を解析することによって、*S. livingstonensis* Ac10 の細胞分裂機構における FtsEX と EPA の相互作用機構の解明を試みた。

その結果、EPA は FtsE の細胞膜局在性を制御していることが明らかになった。一方、EPA は FtsE の *in vitro* 膜結合性には影響しなかったことから、EPA は FtsX の構造形成に関与することで、細胞分裂サイトにおける FtsEX 複合体の形成を制御していることが示唆された。



図 1 多核構造を持つ伸長した EPA 欠損株。DNA 染色 (左), 細胞膜染色 (中央), 重ね合わせ (右)

P64 EPA 生合成遺伝子破壊が低温菌外膜タンパク質の生合成におよぼす影響

杉浦 美和^a, 川本 純^a, 栗原 達夫^a

^a京都大学 化学研究所 分子微生物科学領域

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



【目的】南極海水由来の低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、低温誘導的に高度不飽和脂肪酸の一種であるエイコサペンタエン酸 (EPA) を細胞膜リン脂質のアシル鎖として生産する。本菌の EPA 生合成遺伝子破壊株 (Δ EPA) は、低温での生育速度が低下したことから、EPA は本菌の低温環境適応に重要であることが示された。さらに、外膜チャンネルタンパク質のホモログ (Omp417) の生産量が、 Δ EPA で顕著に低下することがわかった。このことから EPA と Omp417 の相互作用の存在が示唆された。本研究では、Omp417 の生産における EPA の生理的役割の解明を目的とし、Omp417 のフォールディングに EPA 含有リン脂質がおよぼす影響や、Omp417 の遺伝子発現における EPA の生理的役割を解析した。

【方法・結果】 Omp417 のフォールディングにおける EPA 含有リン脂質の影響を解析するため、EPA 含有リン脂質を含むリポソームと含まないリポソームを用いた *in vitro* 再構成実験を行い、リポソームと混合した Omp417 の Trp 蛍光の経時的な測定と、CD スペクトルの測定によってフォールディング状態を解析した。その結果、Omp417 の二次構造形成や Trp 残基周辺環境は EPA 含有リン脂質の有無によって有意に変化しないことが示された。一方、野生株と Δ EPA における *omp417* の転写量を、リアルタイム RT-PCR によって解析した。その結果、 Δ EPA における *omp417* の転写量は、野生株の 100 分の 1 以下に抑制されていることがわかった。しかし、 Δ EPA に EPA を外部添加しても、*omp417* の転写量は回復しなかった。以上の結果から、本菌には EPA の生合成酵素、あるいは生合成中間体による *omp417* の発現調節機構が存在することが示唆された。

P65 スピネル系バリアを有するトンネル磁気抵抗素子 におけるショット雑音および $1/f$ 雑音

田中 崇大^a, 荒川 智紀^a, 知田 健作^a, 西原 禎孝^a, 千葉 大地^a,
小林 研介^b, 小野 輝男^a, 介川 裕章^c, 葛西 伸哉^c, 三谷誠司^c
^a京都大学 化学研究所, ^b大阪大学 理学研究科, ^c物質・材料研究機構
E-mail: t.tanaka@scl.kyoto-u.ac.jp



トンネル磁気抵抗(TMR)素子とは、強磁性体/絶縁体/強磁性体という構造をもち、その抵抗が強磁性体層の相対的磁化配向によって変化する素子のことである。素子抵抗は、強磁性体層の磁化方向が同じ(平行状態)のときに小さく、逆向き(反平行状態)のときに大きい。2004 年に、絶縁体が MgO 結晶である TMR 素子が作製され、巨大な抵抗変化が報告され、電子の運動量とスピンの向きが保存するコヒーレントトンネルが重要な役割を果たしていると言われている。

トンネル過程を定量的に評価する手法として、平均からのずれを測定する電流雑音測定がある。代表的な電流雑音として、ショット雑音がある。ショット雑音は、電子の分配過程に起因するため、その大きさの指標となるファノ因子を見積もることでトンネル過程に関する定量的に評価できる。

本研究は、TMR 素子における電子のトンネル過程の詳細を明らかにすることを目的として、スピネル系バリアを有する TMR 素子について、ショット雑音測定を行った。スピネル MgAl_2O_4 は Fe に対して格子不整合が極めて小さいため(1%以下)、欠陥が非常に少ない素子が作製できるとされ、巨大な TMR 効果も報告された。しかし、スピネル系 TMR においてコヒーレントトンネルが起きることはまだ確認されていなかった。本研究では、スピネル系 TMR 素子においてもコヒーレントトンネルが起きていることを示唆する結果を得た。

P66 電流雑音測定による量子ホール効果ブレークダウン前駆現象の観測

知田健作, 荒川智紀, 松尾貞茂, 西原禎孝, 田中崇大, 町田友樹^A,
小林研介^B, 小野輝男
京都大学化学研究所, ^A東京大学生産技術研究所, ^B大阪大学理学研究科
E-mail: chida@scl.kyoto-u.ac.jp



量子ホール状態における無散逸な電気伝導は電流や電圧の印加により崩壊する。我々はバイアス電圧の印加による量子ホール状態の崩壊を伝導度の量子化値からのずれ、および有限の電流雑音の発生として観測した。また、伝導度が量子化値からずれるよりも小さなバイアス電圧において量子ホール効果ブレークダウンの前駆現象と考えられる有限の電流雑音を観測した。

測定は希釈冷凍機中 50 mK において二次元電子系に垂直に磁場を印加し、長さ 300 μm で幅 20 μm のホールバーを用いて行った。伝導度測定はロックイン法により行った。電流雑音測定では、共鳴回路により取り出された 2.5 MHz の電流雑音を、低温増幅器を用いて増幅した。

図 1 に磁場 4.2 T のもとで 9 mV のバイアス電圧を 20 分間印加したときの伝導度と電流雑音を示す。伝導度が量子化値からずれていないにもかかわらず有限の電流雑音が観測された。また、電流雑音は数分のオーダーで経時変化する。これは局在準位への電子のトンネル過程に起因するものと考えられる。

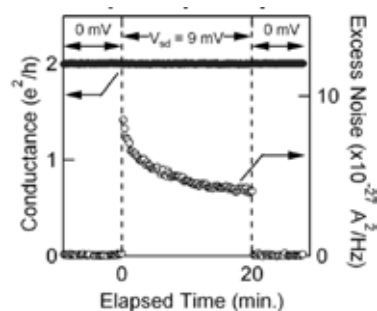


図 1 電流雑音の経時変化

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24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	1,076	1,274	1,141	752	1,434	1,321	6,998
理学研究科・物理学第一	7,469	8,613	6,244	4,991	5,665	3,698	36,680
人間・環境学研究科	2,190	2,139	1,114	120	256	737	6,556
工学研究科	576	368	307	717	731	0	2,699
医学研究科	1,125	452	448	759	412	451	3,647
農学研究科	96	23	93	59	132	18	421
物質－細胞統合システム拠点	390	304	381	282	118	233	1,708
低温物質科学研究センター・研究部門	2,693	3,343	3,112	2,558	1,073	1,818	14,597
同センター・共同利用装置	1,197	759	1,470	1,101	995	811	6,333
合 計	16,812	17,275	14,310	11,339	10,816	9,087	79,639

液体窒素供給量

平成24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)	5,596	6,198	6,163	4,925	4,533	4,439	31,854
理学研究科・物理学第一	1,451	1,379	1,359	1,521	1,850	303	7,863
理学研究科・その他	664	909	893	739	741	895	4,841
人間・環境学研究科	1,462	1,052	1,123	585	637	436	5,295
工学研究科	2,302	2,212	1,859	1,950	1,618	1,002	10,943
医学研究科	689	1,067	1,017	969	592	682	5,016
農学研究科	2,725	2,461	2,539	2,710	2,005	2,102	14,542
エネルギー科学研究科	516	525	307	170	190	396	2,104
情報学研究科	0	0	0	10	20	10	40
生命科学研究所	1,063	961	887	1,020	882	800	5,613
再生医科学研究所	145	298	156	317	230	209	1,355
ウイルス研究所	1,241	1,365	1,099	1,268	1,443	1,308	7,724
高等教育研究開発推進機構	0	120	261	64	81	0	526
環境科学センター	0	0	15	0	5	15	35
放射性同位元素総合センター	313	215	227	318	213	219	1,505
物質－細胞統合システム拠点	882	739	1,189	697	886	914	5,307
低温物質科学研究センター・研究部門	1,014	777	599	730	537	474	4,131
同センター・共同利用装置	294	270	184	283	342	0	1,373
合 計	20,357	20,548	19,877	18,276	16,805	14,204	110,067

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成24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	3506	2620	1581	1513	1491	1293	12004
エネルギー理工学研究所	302	868	126	675	450	128	2549
生存圏研究所	0	58	0	0	0	69	127
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	0	0	0	0	0	0	0
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	69	74	87	56	76	67	429
合 計	3,964	3,614	1,771	2,297	1,941	1,490	15,077

液体窒素供給量

平成24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	4505	3982	3477	3768	3823	3397	22952
エネルギー理工学研究所	1038	1246	1071	1290	1007	1262	6914
生存圏研究所	296	550	455	331	257	313	2202
農学研究科	368	225	265	519	278	372	2027
工学研究科	329	408	350	284	248	223	1842
エネルギー科学研究科	235	484	631	365	166	212	2093
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携センター	29	76	9	9			123
合 計	6800	6971	6258	6566	5779	5779	38153

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成24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
工学研究科・電子工学	572	715	944	798	449	539	4017
工学研究科・材料化学	75	83	277	85	42	61	623
工学研究科・物質エネルギー化学	321	552	378	386	303	285	2225
工学研究科・分子工学	0	0	254	93	0	0	347
工学研究科・高分子化学	0	113	54	0	109	0	276
工学研究科・合成・生物化学	47	192	138	44	108	128	657
工学研究科・化学工学	40	0	0	40	0	0	80
合 計	1055	1655	2045	1446	1011	1013	8225

液体窒素供給量

平成24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
工学研究科・都市環境工学	60	129	52	143	61	83	528
工学研究科・機械理工学	0	0	10	19	59	9	97
工学研究科・マイクロエンジニアリング	0	0	0	11	55	51	117
工学研究科・原子核工学	0	0	0	0	0	130	130
工学研究科・電気工学	2127	1669	812	3664	3751	478	12501
工学研究科・電子工学	8689	8573	10505	11708	8126	6496	54097
工学研究科・材料化学	2430	2032	1942	2113	1562	1654	11733
工学研究科・物質エネルギー化学	1073	1338	724	1212	1007	1073	6427
工学研究科・分子工学	490	610	315	524	514	238	2691
工学研究科・高分子化学	1234	1146	1108	1253	1039	837	6617
工学研究科・合成・生物化学	2794	1961	2349	2206	2241	1883	13434
工学研究科・化学工学	224	442	232	323	311	583	2115
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	99	238	212	206	51	72	878
学際融合教育研究推進センター・先端理工学研究ユニット	134	164	106	49	39	92	584
地球環境学堂	192	150	155	175	149	151	972
合 計	19546	18452	18522	23606	18965	13830	112921

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	佐々木 豊(3755)、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)
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)、掛谷 一弘(桂 2265)、中村 武恒(桂 2221)
	B クラスター・極低温施設	
	C クラスター・液体窒素 CE	

吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2013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 7
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	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 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	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
9	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階015室	和氣 剛	材料工学 5 4 8 6
10	工 学 部	工 学 部 R I 研 究 実 験 棟	1階ヘリウム回収室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
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	小山田 明	大学院人間・環境学 2 9 4 3
14	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	脳機能総合研究 センター(病)4346
15	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25年4月1日

氏 名	職	部屋番号	連 絡 先
佐々木 豊	教 授	総合研究5号館307	T E L 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢 持 秀 起	教 授	総合研究5号館410	T E L 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺 嶋 孝 仁	教 授	総合研究5号館407	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松 原 明	准教授	ダークマター実験棟	T E L 3787 akirai@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐 藤 智	准教授	総合研究5号館303	T E L 7755 sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp
大 塚 晃 弘	助 教	総合研究5号館403	T E L 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中 野 義 明	助 教	総合研究5号館310	T E L 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
春日井 昇	助 手	総合研究5号館311	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25年4月1日

協議員名	所 属	連 絡 先
吉 村 一 良	理学研究科 1号委員	T E L 3989 kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	L T M 2号委員	T E L 3755 sasaki@scphys.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
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
雨 宮 尚 之	工学研究科 3号委員	T E L 15-2220 amemiya.naoyuki.6a@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
横山陽一事務長	幹 事	T E L 3602 yokoyama.youichi.3a@kyoto-u.ac.jp

平成25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25年5月1日現在

Name	E-mail	所 属	TEL
吉 村 一 良	kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理 学	3989
佐々木 豊	sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp	L T M	3755
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
松 原 明	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp	L T M	3787
佐 藤 智	sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp	L T M	7755
大 塚 晃 弘	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp	L T M	4062
松 田 祐 司	matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp	理 学	3790
石 田 憲 二	kishida@scphys.kyoto-u.ac.jp	理 学	3752
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
植 田 浩 明	weda@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理 学	3991
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（横山事務長）	yokoyama.youichi.3a@kyoto-u.ac.jp	理 学	3603

平成25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)"

吉村一良^{1,2}, 編集委員会²

¹京都大学大学院理学研究科, ²京都大学低温物質科学研究センター

K. Yoshimura^{1,2} and Editorial Committee²

¹Graduate School of Science, Kyoto University,

²Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行、英文で書いてください。

1. はじめに

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

2. 原稿の作成要領

A4 用紙（レターサイズではありません）の上下左右に 25 mm ずつマージンをとって，和文表題，英文表題，和文著者・所属，英文著者・所属，アブストラクト（英文），本文，参考文献，著者写真（35mm（幅）×40mm（高さ）），著者略歴の順に記述してください。1 ページ目は，必ず上から 5 cm 程度余白を空けて表題を書いてください。本文 1 行あたり全角 45 文字，1 ページあたり 40 行を基準にしてください。漢字・かな・カナには MS 明朝，英字・数字には必ず Times New Roman，本文中の見出しには MS ゴシック（またはこれらに準じる書体にしてください。ボールドは避けてください。）を使用してください。表題は 14 point，著者・所属は 12 point，本文は 10.5 point，図・表のキャプションは 10 point の文字を用いてください。本文中，物理記号を表す記号は斜体（イタリック），単位記号は立体（ローマン）で表記し，物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを 1 個入れてください。また，章の間にもスペースを 1 行設けてください。句読点は「，」に統一してください。

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

参 考 文 献

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

[1] 寺嶋孝仁，京都大学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）。

低温物質科学研究センター長を仰せつかってから、あっという間に1ヶ月半が経過してしまいました。京都大学は現在、部局改組、ファカルティー制度導入、統合事務等々、大きな改革およびそれに纏わる問題が山積となっていて、何が何だか日々の忙しさに追われるままに時が経ってしまっています。我々のセンターも当然ながらそれらの影響をもろに受けており、まるで嵐の海を右往左往している小舟のごとくの感があります。

さらにそれに追い打ちをかけるかのように、ヘリウムの供給に関しましても、ヘリウムの輸入がままならず全国的に危機的状況であるのは周知の通りですが、業者からのヘリウムガスの購入も価格が高騰し、場合によっては入手そのものが難しい様な状況になっています。しかしながら、このような危機的状況は、我々の低温物質科学研究センターにとって、むしろ好機ととらえるべきでしょう（東大の低温センター長の福山先生もそのように仰っています）。他大学では、液体ヘリウムのストックが底をつき、供給停止を余儀なくされているところが多々あると聞いております。幸い、我が京都大学の低温物質科学研究センターでは、ヘリウム供給・回収のシステムが非常にうまく機能しており、能力の高い液化機とその大容量ストレージ（概算要求が補正予算で通り、吉田地区の古い方の液化器の更新も可能となりました）と、ヘリウムガスの高い回収率のお陰（皆様、更なるご協力、よろしくお願いします）で、現在、液体ヘリウムの料金を多少値上げしなければならない事情はあるものの、他大学に比べても大変うまく機能していると言えます。この流れをさらに全学レベルに拡張し、低温物質科学研究センターの京大における存在意義を大いにアピールしていくチャンスであると考えています。各大学の低温センターとも協力しつつ、当センターを何とか維持し、さらに発展させていくよう、当センター専任教員はじめ関係者一同が一丸となって全力で頑張っていく所存ですので、皆様のご理解・ご協力をお願い致します。

吉村一良

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22号 2013 年 6 月 Volume 22, June 2013

編集委員会：寺嶋 孝仁（編集委員長）、吉村一良、
矢持 秀起、石田 憲二、中村 裕之、
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