

目 次

第 24 号 2014 年 6 月

研究ノート

磁場下の非一様な空間反転対称性の破れた超伝導体..... 青山和司 ... 3

鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$ のフェルミ面と超伝導ギャップ異方性.... 吉田鉄平... 10

金属錯体を用いたナノメートルスケールの階層的構造構築
..... 大坪主弥, 北川 宏... 17

特 集

2013 年度低温物質科学研究センター研究交流会開催報告..... 矢持秀起... 26

— 発表要旨集より 28

運営委員会より

寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス 59

寒剤供給関係業務担当者, ヘリウムガス回収中継所責任者 61

専任教員, 協議員, 運営委員..... 62

投稿案内..... 64

編集後記..... 65

Table of Contents

Research Reports

Inhomogeneous non-centrosymmetric superconductors in a magnetic field
..... Kazushi Aoyama ...3

Fermi surfaces and superconducting gaps of iron-based superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$
..... Teppei Yoshida ...10

Hierarchical structural fabrications based on transition-metal complexes
in the nanometer scale Kazuya Otsubo, Hiroshi Kitagawa ...17

Featuring Article

Report on LTM Center Exchange Meeting 2013Hideki Yamochi...26

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus59

Staffs Contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations ..61

Research Staffs of the LTM Center, Member of the Committees : Steering Committee and
Organizing Committee62

Call for Manuscript64

Editor's Note65

磁場下の非一様な空間反転対称性の破れた超伝導体

Inhomogeneous non-centrosymmetric superconductors in a magnetic field

青山和司^{1,2}

¹京都大学 白眉センター, ²京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

K. Aoyama^{1,2}

¹The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University,

²Department of Physics, Kyoto University

The effect of spatial inhomogeneity on the properties of non-centrosymmetric superconductors in an in-plane magnetic field is investigated, as it can be realized in LaAlO₃-SrTiO₃ interfaces. We demonstrate that the spatial variation of Rashba spin-orbit coupling (RSOC) yields a local magnetic flux pattern due to the field-induced inhomogeneous helical phase. For sufficiently strong fields, vortices perpendicular to the applied field can nucleate at inhomogeneities of the RSOC.

1. はじめに

1911年Kamerlingh Onnesによって低温で電気抵抗が消失する超伝導現象が初めて発見された。約100年が経過した現在までに様々な超伝導物質が数多く見つかり、超伝導現象に共通の性質としてゼロ抵抗とともにマイスナー効果という完全反磁性が出現することが知られている。現在では、マイスナー効果こそが超伝導の基本的な指標であると認識されており、実際、ゼロ抵抗（伝導度無限大）はマイスナー効果によって説明することができる。また、完全反磁性と関連して、中空円筒形状の超伝導体に閉じ込められた磁束は、磁束量子 Φ_0 の整数倍をとることが確認されており、この磁束の量子化も超伝導体に特有の現象である。超伝導状態は、1957年にBardeen, Cooper, Schriefferによって提唱されたBCS理論によってその微視的電子状態が記述されており、互いに反対向きのスピンと運動量をもつ2電子がCooper対 ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) と呼ばれるペアを構成し最低エネルギー状態に集団で凝縮した状態であると理解されている。一方、外部磁場にはCooper対を破壊する効果があり、電子の有する二つの自由度、軌道の自由度(運動量 \mathbf{k})とスピンの自由度 (スピン \uparrow or \downarrow) に対する磁場効果を反映して二種類のCooper対破壊効果が存在する。一つは、電子に働くLorentz力に起因した軌道対破壊効果であり、もう一方は、電子スピンの偏極すなわちZeeman効果に起因したパウリ常磁性対破壊効果である。通常の超伝導体においては、軌道の自由度つまり軌道対破壊効果が支配的であることが知られている。磁場を増大させてゆくと超伝導は破壊され通常金属に戻るようになるが、第II種超伝導体と呼ばれる物質群においては、超伝導体を部分的に破壊し磁束を内部に侵入させることで、なるべく高磁場まで超伝導状態を保とうとする性質をもつ。侵入した磁束の中心では超伝導は完全に破壊され通常金属状態となっているため、上記の中空円筒超伝導体の場合と同様に、貫く磁束は Φ_0 に量子化されており、外側では磁束を中心として渦電流が発生している。つまり、外部磁場に沿った方向に伸びる単位磁束量子 Φ_0 をもつ渦糸が超伝導相中に形成されることになる。磁場の増大に伴い渦糸の数は増え続け、渦糸間の距

離がCooper対のサイズ程度になるまで渦糸が増えると超伝導は破壊される。この超伝導が破壊される磁場は上部臨界磁場 H_{c2} 、一本の渦糸が侵入する磁場は下部臨界磁場 H_{c1} と呼ばれている。一方、パウリ常磁性対破壊効果は、スピン自由度に起因しているため、電子の運動方向が限られていたり、固体中を電子が遍歴しにくかったりと、軌道自由度に制限がある状況下で顕著に表れる。具体的には、平行磁場下の超伝導薄膜や重い電子系と呼ばれる電子の有効質量が極端に大きい物質群などで、パウリ常磁性効果が支配的となることが知られている。パウリ常磁性対破壊効果は、Cooper対を構成する2電子の互いに反平行なスピンを揃えようとする機構なので、この対破壊効果によって渦糸が生じることはない。代わりに、Zeeman効果によるFermi面のシフトをキャンセルする様に重心運動量 q をもつようなCooper対状態 ($k \uparrow, -k+q \downarrow$) を形成し、より高磁場まで超伝導状態を保とうとする。この有限の重心運動量を持つCooper対状態は、提唱者の名前からFulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO)状態と呼ばれている [1,2]。本稿では、磁場下の空間反転対称性の破れた超伝導体において、軌道対破壊効果が存在しない状況であっても、パウリ常磁性対破壊効果と以下に述べるスピン・軌道相互作用によって超伝導渦糸が現れること、そしてその渦糸は通常とは異なり外部磁場に垂直であることを明らかにする。

2. 空間反転対称性の破れとスピン・軌道相互作用

スピン・軌道相互作用 (SOC) は、相対論的效果に起因した相互作用であり、一般にポテンシャル勾配 ($\nabla V(r)$) が存在すれば現れる効果である。通常、巨視的なレベルでは、電荷のスクリーニングによって、その効果が顕著に現れることはない。ところが、異なる物質の接合面や固体の単位胞内で原子配置に非対称性があるなど、空間反転対称性が破れている場合には、SOC効果が強く物性に反映される可能性がある。それは、空間反転対称性の破れはポテンシャル勾配の存在を意味しており、また、接合面や単位胞内においては電荷のスクリーニングが十分には効かないため、SOCがアクティブになっているからである。実際、古くから半導体界面に誘起される二次元電子系で、また、今世紀に入ってから重い電子系超伝導体 CePt_3Si の発見を契機として反転対称性の破れた超伝導体で [3,4]、SOCに起因した特異な物性が議論されてきた。SOCは、空間反転の破れ方すなわち電場の方向によっていくつかのタイプが存在するが、ここでは、典型的な例として、一軸性のポテンシャル勾配 ($\nabla V(r) \parallel z$) によって生じる Rashba タイプのスピン・軌道相互作用 (RSOC) [5]に注目することにしよう。先の CePt_3Si においても、鏡面对称性が破れているために RSOC が有効に働いていると考えられている。RSOCは $\alpha(z \times k) \cdot \sigma$ の形で表され (α : 結合定数, k : 運動量, σ : スピン), 結合定数の大きさはポテンシャル勾配の大きさ $|\nabla V(r)|$ に、その符号は勾配の向きに依存している。

3. 磁場下の空間反転対称性の破れた超伝導体

ここまで、磁場による Cooper 対破壊効果とポテンシャル勾配の存在に起因したスピン・軌道相互作用の説明を行ってきた。では、磁場下の RSOC を有する超伝導体においては一体何が起こるのだろうか? 素朴に考えると、磁場による Zeeman 効果がスピン偏極をもたらし、そのスピン偏極は RSOC を通じて軌道自由度の効果として現れるのではないかと予想される。実際、ポテンシャル勾配に垂直な磁場中 ($H \perp z$) の超伝導体では、Zeeman 効果によるスピン偏極が RSOC を経由して、磁場と垂直方向の軌道効果を生み出すことになる。ここで、超伝導体における軌道効果とは、例えば、軌道対破壊効果の結果現れる渦電流のように、超伝導電流に関わる物理現象である。今の場合、RSOC 由来の軌道効果は、磁場と垂直方向の電流が存在すること、つまり、超伝導ギャップが位相因子 $e^{iq \cdot r}$ ($q \perp H$)

を獲得することを意味している。この磁場印加により RSOC を通じて超伝導電流が駆動される現象は、磁気電気効果と呼ばれている [4,6]。磁気電気効果によって位相が特定の方向に空間変調したこの FFLO に似た超伝導状態は Helical 超伝導相と呼ばれており [7], Helical モード \mathbf{q} は, “ $\mathbf{q} = (\alpha/v_F^2) (z \times \mu_B \mathbf{H})$ ” で与えられ, 磁場と結合定数の大きさと同様に方向に直接依存している。この様子を表したのが, 図 1 である。まず, ゼロ磁場において RSOC によって Fermi 面は分裂し, スピンは各 Fermi 面において図 1(a) のような構造をとる。そこに xy 面内の磁場を加えると, スピンが磁場と平行になっている部分では Zeeman 効果によりエネルギーが下がるため Fermi 面は広がり, 反対にスピンが磁場と反平行であれば Fermi 面は小さくなる。その結果, 図 1(b) のように x 方向の磁場に対し, Fermi 面が外側では上方向に, 内側では下方向にシフトする。Cooper 対は同じ Fermi 面上の 2 電子で形成されているので, Fermi 面の上下のシフトは, Cooper 対が y 方向の重心運動量を獲得することを意味している。そして, 外内両方の Fermi 面全体で平均した Cooper 対の重心運動量が, 上記の式で与えられる Helical モード \mathbf{q} を与えている。ここまでの議論ではゲージ場 (ベクトルポテンシャル) を特に考慮していなかったが, 量子力学において磁場下で微分演算子 $-i\nabla$ が共変微分 $-i\nabla - e\mathbf{A}$ に置き換えを受けると, 今の場合にも一般的には, 重心運動量 \mathbf{q} は $\mathbf{q} + 2e\mathbf{A}$ と書かれることになる。従って Helical モードの大きさはゲージ不変ではなく, “ $\mathbf{q} + 2e\mathbf{A} = (\alpha/v_F^2) (z \times \mu_B \mathbf{H})$ ” で決まることになる。この関係式から分かるように, 結合定数 α や磁場 H が空間的に非一様な場合には, それに応じて, Helical モード \mathbf{q} やベクトルポテンシャル \mathbf{A} も非一様な空間分布を示すことが期待される。

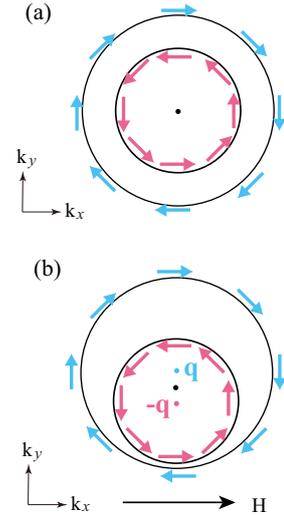


図 1 : Rashba スピン・軌道相互作用によって分裂した 2 つの Fermi 面. (a) ゼロ磁場, (b) x 方向の磁場がある場合.

4. 空間的に非一様な RSOC が誘起する外部磁場に垂直な磁束

本研究では, RSOC の強さが空間変化を示す系として, 近年実現された 2 種類のバンド絶縁体 $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ の界面に誘起される二次元超伝導状態に着目する [8]. この系では, 界面を構成する上下の物質が異なっているため界面に対して空間反転対称性が破れ, RSOC が有効に働いている。Rashba タイプの二次元の空間反転対称性の破れた超伝導体の典型例として, $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ 界面超伝導状態は今注目を集めている。この界面超伝導体の特徴の一つは, 界面に垂直方向に電場を加えることによって, ポテンシャル勾配の大きさ, すなわち, RSOC の強さを制御できる点にある [9]. 加えて, 最近の実験研究から, 界面に平行なモーメントを持つ強磁性ドメインが超伝導と共存していることも明らかになってきた [10]. これらの実験結果は以下のことを示唆している: (1) 局所的に電場を印加することで RSOC に空間変化をもたらすことができる, (2) そもそも界面自体が不均一であり, それに伴って RSOC も非一様である。以上をふまえて, 界面に平行な磁場あるいは磁気モーメントが存在する場合の, 空間的に非一様な RSOC が二次超伝導体に及ぼす効果について考察を行う。

二次元系において面内に磁場を印加した場合には, 通常バルク物質とは異なり, 最初から面に垂直方向の電子の運動が禁止されているため軌道対破壊効果すなわち渦糸は存在せず, Zeeman 効果によるパウリ常磁性対破壊のみが働いている。この面内に磁場を印加した状況下で, 空間的に非一様な

RSOC とパウリ常磁性対破壊効果がどのような量子現象を生み出すのだろうか？本研究においては、最も簡単なモデルとして図 3(a)に示すように、RSOC が左反面で弱く右反面で強い 2 ドメインから成る系を考えることにする。磁場は x 軸方向に印加されている。この 2 ドメイン系で現れる現象について、以下では、最初に直観的な説明を与えた後、理論解析の結果を紹介する。

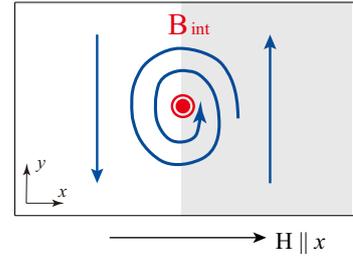


図 2：左右で符号の異なる RSOC を有する 2 ドメイン系。磁気電気効果によって左右で反平行の超伝導電流が駆動され、その結果、ドメイン境界で渦電流が生じる。

理解しやすい様に、まずは、左右のドメインで RSOC の符号が異なる場合を考えてみよう。このとき、外部磁場は左右で異なる向きの位相変調をもたらす、ドメイン境界では、異なる符号の位相すなわち互いに反平行な超伝導電流が接することになる。その結果、図 2 に示すようにドメイン境界で位相差に対応する渦電流が発生し、その渦電流によって二次元面を貫く磁束が超伝導体内に侵入すると期待される。ここで興味深いのは、界面に平行な磁場下で、通常の磁場に平行な渦糸が存在しない代わりに、界面に垂直つまり磁場と垂直な渦糸が出現するという点である。この議論では、左右のドメインで RSOC の符号が異なると仮定したが、原理的には、符号が同じでもドメイン境界で Helical モードのズレ (位相差) さえあれば、この新しいタイプの渦糸が出現してもよい。以下では、Ginzburg-Landau (GL) 理論に基づいた解析結果について報告を行う。一般に、空間反転対称性の破れた超伝導体では、スピン一重項と三重項の混成が起きることが知られているが [4]、簡単のため、本研究ではスピン一重項 s 波超伝導状態を仮定して解析を行った。

GL 方程式を適切な境界条件の下、数値的に解くことで出現可能な超伝導状態を求めることができる。いまの 2 ドメイン系においては、左右の RSOC の大きさの差 $\delta\alpha$ に応じて 2 タイプの超伝導状態が存在することが分かった：(A) Helical モード q_R のみをもつ y 方向に一樣な超伝導相、(B) q_L と q_R の重ね合わせで記述される y 方向に非一樣な Helical 超伝導相。ここで、 $q_L(q_R)$ は、左 (右) のドメインのみが存在すると仮定したときに“ $\mathbf{q} = (\alpha/v_F^2) (\mathbf{z} \times \mu_B \mathbf{H})$ ”で決まる Helical モードである。これら 2 タイプの Helical 超伝導相における、超伝導ギャップ及びゲージ場のフーリエ成分の空間依存性をそれぞれ、図 3(b), (c) に示した。一樣な Helical 相 A では、左右のドメインの相対的な位相差に対応する量 $\delta R = \delta\alpha \mu_B H / v_F^2$ は、位相のズレとしてではなくゲージ場の空間変化に反映されており、図 3(b) から分かるように、ドメイン境界でゲージ場は急激な変化を示している。一方、非一樣な Helical 超伝導相 B

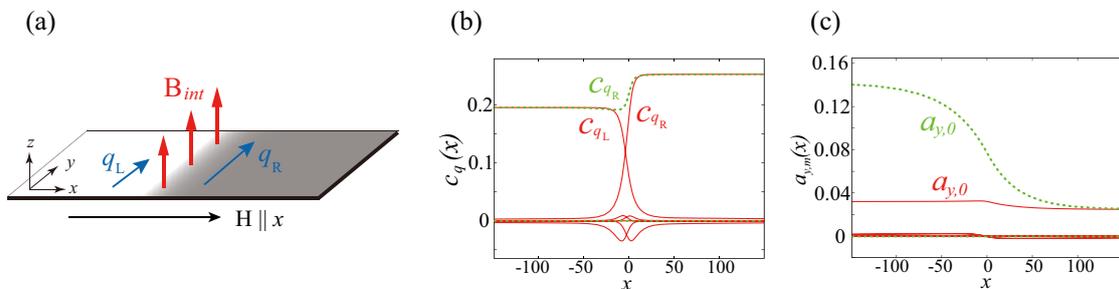


図 3：右反面 (左反面) で RSOC が強い (弱い) 2 ドメイン系の (a) システムセットアップ、(b) 超伝導ギャップ関数及び (c) ゲージ場のフーリエ成分の空間分布の一例。緑点線、赤線はそれぞれ y 方向に一樣、非一樣な超伝導相での振る舞いを表している。

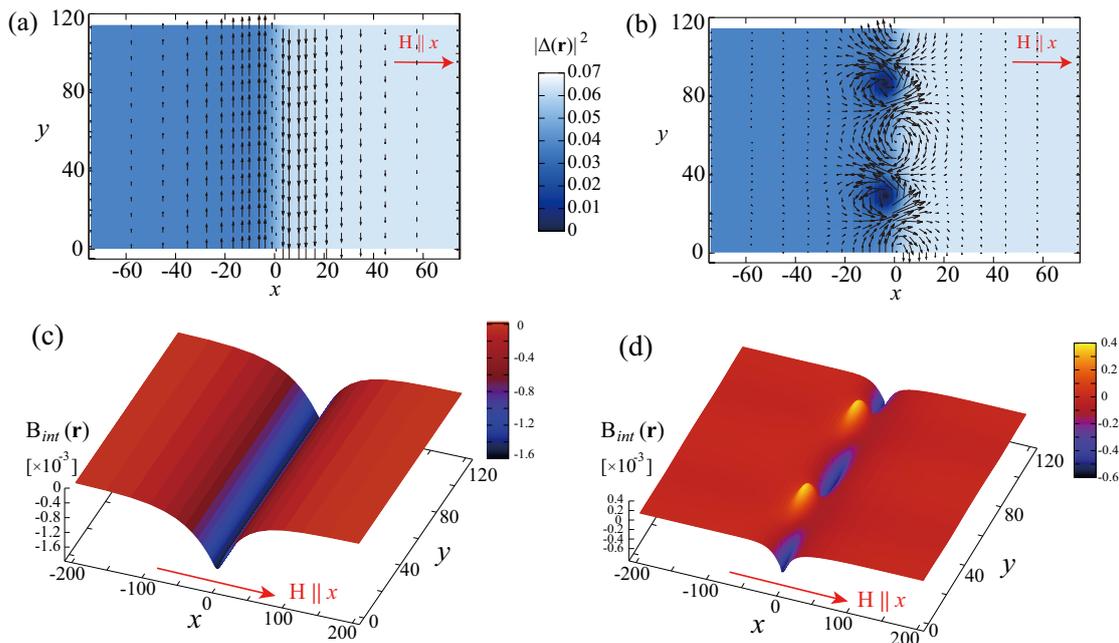


図4: 左右でRSOCの強さの異なる2ドメイン系で実現する y 方向に一樣な(非一樣な)超伝導状態の超伝導ギャップ関数のプロファイル(a) (b)と内部磁場の空間分布(c) (d). 面内磁場に対し, 面に垂直方向の磁束がドメイン境界に現れる [11].

では, ゲージ場が空間変化を示さない代わりに, Helical モードの差に δR が反映され, ドメイン境界で超伝導位相のミスマッチが生じている. 2タイプの超伝導相 A, B における超伝導ギャップの空間変化および超伝導電流の空間分布を図 4(a) (b) に示した. y 方向に一樣な超伝導相 A では, 超伝導ギャップは右から左へゆるやかに変化するが, ドメイン境界を境にして左右で反平行の電流が発生していることが分かる. 超伝導ギャップの大きさが左右で異なるのは, RSOC はパウリ常磁性対破壊効果を弱める働きがあるため [7], RSOC の強い右反面で対破壊が弱く超伝導ギャップが潰れずに残っているからである. 一方, 左右で反平行な超伝導電流はゲージ場の空間変化によるものである. 非一樣な Helical 超伝導相 B では, ドメイン境界で生じる位相のミスマッチによってトポロジカル欠陥が生じ, 中心で超伝導ギャップがゼロとなるような渦電流を伴う超伝導渦糸状態がドメイン境界に沿って実現している. 図 4 (c)(d) に示したのが, 一樣, 非一樣な超伝導相における内部磁場分布である. (c) では, ドメイン境界に沿ってピーク状の内部磁場が, (d) では渦中心に磁束が侵入し渦間領域に反対向きの内部磁場が誘起されていることが分かる. いずれの場合も空間的に非一樣な RSOC によって外部磁場に垂直な磁束が発生しており, この奇妙な内部磁場の発生機構が本研究で得られた反転対称性のない超伝導体の新たな側面である [11].

次に, どのような場合に(A)一樣、(B)非一樣な Helical 超伝導相が出現するのかを調べるため, 両者のエネルギーの δR 依存性を評価しよう. ピーク状の内部磁場をもつ超伝導相 A では, δR がゲージ場の急激な空間変化を通じて磁気エネルギーの損失につながるため, δR^2 で系のエネルギーが増大する. 一方, ドメイン境界に渦糸が並んだ超伝導相 B では, 位相差 δR が渦糸の数に反映されるため, この場合のエネルギー損失“渦糸エネルギー \times 渦の数”は δR に比例することになる. A と B 両者のエネルギーを比較すると, δR が大きい, つまり, 空間的非一樣性が大きいほどそして磁場が増大すればするほど, ドメイン境界に渦糸が並んだ超伝導状態が現れやすくなることが分かる. この高磁場下の通常と

異なる機構で現れる磁場と垂直な渦糸は、LaAlO₃-SrTiO₃ 界面において実際に実現している可能性もあり [10], 理論・実験両側面から意義深い結果であると考えている. 本研究では RSOC の強さの空間変化に着目したが, これまでの議論から分かるように重要なのは左右のドメインで位相差につながる量 $\delta R = \delta\alpha \mu_B H / v_F^2$ なので, RSOC の強さの違い $\delta\alpha$ の代わりに磁場 H が非一様な場合にも, 同様な効果が現れることも指摘しておくことにしよう.

5. おわりに

本研究では、外部磁場 H 方向に空間変化した RSOC が誘起する H と垂直な内部磁場に注目したが、 H に垂直な面内で RSOC が非一様であるような三次元系においても磁気電気効果を通じて興味深い物性が現れる. 図 5 に示したような、RSOC の向きが互いに異なる二種類の双晶系を考え、その双晶界面に平行な磁場下で超伝導の安定性を調べると、図 5(a) のタイプでは臨界磁場がバルクの値よりも増大し、図 5(b) のタイプでは抑制されることが分かった [12]. この積層順序による臨界磁場の違いは、磁気電気効果に起因した内部磁場が外部磁場を実効的に(a)では弱め、(b)では強めているからである. 本結果は、格子欠陥として結晶ドメインを有するような Rashba タイプの超伝導体では、双晶界面という微小な超伝導領域を敏感に感知するプローブから得られる臨界磁場が、バルク測定から見積もられる H_{c2} (H_{c1}) よりも高(低)磁場側にあることを示唆しており、今後こうした振る舞いが実際に観測されるのではないかと期待している.

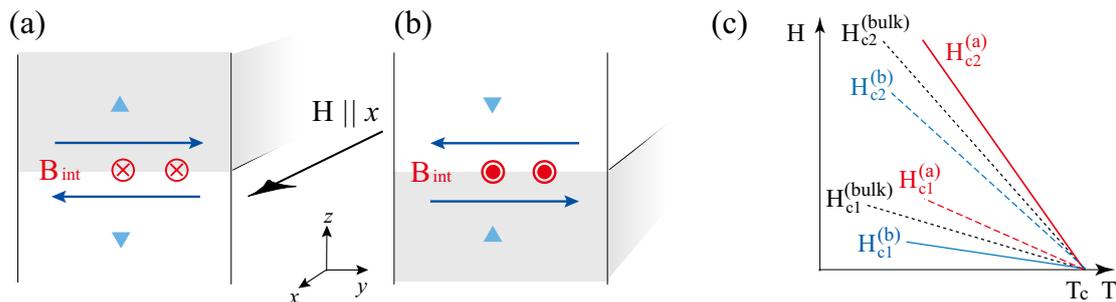


図 5 : RSOC の符号が互いに異なる二種類の双晶系(a)(b)と、各双晶系における上部・下部臨界磁場の模式図(c). (a)と(b)では、磁気電気効果によって発生する内部磁場の向きが異なる. その結果、バルクの値に比べ、 H_{c1} , H_{c2} 共に双晶界面(a)では増大し(b)では抑えられる [12].

謝辞

本稿の内容は、Manfred Sigrist 氏との共同研究の成果によっており、御領潤氏には有益なコメントをいただきました. この場を借りて厚く御礼申し上げます. なお、本研究の一部は科学研究費補助金 (No:25800194) の援助を受けて行われました.

参考文献

- [1] P. Fulde and R. A. Ferrell, Phys. Rev. **135**, A550 (1964).
- [2] A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP **20**, 762 (1965).
- [3] E. Bauer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 027003 (2004).
- [4] *Non-Centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview (Lecture Notes in Physics)*, edited by E. Bauer and M. Sigrist, Springer 2012.

- [5] E. I. Rashba, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 1109 (1960).
[6] S. Fujimoto, *Phys. Rev. B* **72**, 024515 (2005).
[7] R. P. Kaur, D. F. Agterberg, and M. Sigrist, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137002 (2005).
[8] N. Reyren *et al.*, *Science* **317**, 1196 (2007).
[9] A. D. Caviglia *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 126803 (2010).
[10] J. A. Bert *et al.*, *Nature physics* **7**, 767 (2011).
[11] K. Aoyama and M. Sigrist, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237007 (2012).
[12] K. Aoyama, L. Savary, and M. Sigrist, arXiv:1402.6027 (2014).

著者略歴



2004年3月 京都大学理学部 卒業
2004年4月 京都大学大学院理学研究科
物理学・宇宙物理学専攻入学
2009年3月 同上 博士課程 修了, 博士(理学)取得
2008年4月～2010年3月 日本学術振興会特別研究員(DC2→PD)
2010年4月～現在 京都大学 白眉センター 特定助教
2011年4月～12月 スイス ETH Zurich 客員研究員
2012年3月～12月 アメリカ合衆国
Louisiana State University 客員研究員

鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$ のフェルミ面と超伝導ギャップ異方性

Fermi surfaces and superconducting gaps of iron-based superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$

吉田鉄平

京都大学大学院人間・環境学研究科

T. Yoshida

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,

Fermi surfaces and superconducting gaps of iron-based superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P})_2$ have been investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. We found that one of the hole Fermi surfaces has highly three-dimensional shape. Moderately strong electron mass enhancement has been identified for both the electron and hole Fermi surfaces. As for the superconducting gaps, strongly anisotropic gap has been found only in the electron Fermi surface while the gap on the entire hole Fermi surfaces are nearly isotropic. These results can be theoretically reproduced by considering both spin and orbital fluctuations. This suggests that both fluctuations are equally important for the high- T_c superconductivity in this system.

1. はじめに

鉄系超伝導体と銅酸化物高温超伝導体は、どちらも 2 次元的な伝導面（鉄系超伝導体の場合 FeAs 面）で超伝導が発現する点が類似している。相図も両者はよく似ており、どちらも反強磁性母物質にキャリアをドーピングして、反強磁性状態を抑制することで超伝導が発現する。一方、両者の大きな違いは、図 1 の相図に示すように、鉄系超伝導体では母物質の鉄サイトを Co などの他の遷移金属に置換することでキャリアをドーピングし、超伝導を引き起こせることである[1]。更には図 1 のように As を同じ原子価の P で置換して化学的に圧力を加えても超伝導相が現れる [2]。これらの置換は FeAs 面のポテンシャルを乱すので、超伝導を破壊しそうだが、むしろ超伝導を誘起している点に興味深い。わずかに数%の不純物置換で超伝導が消失する銅酸化物とは対照的で、鉄系超伝導体では不純物に強い超伝導が発現していると言える[3]。

母物質が反強磁性体であることから銅酸化物と同様、反強磁性スピン揺らぎがクーパー対の媒介をする理論が数多く提唱されている[4-6]。ス

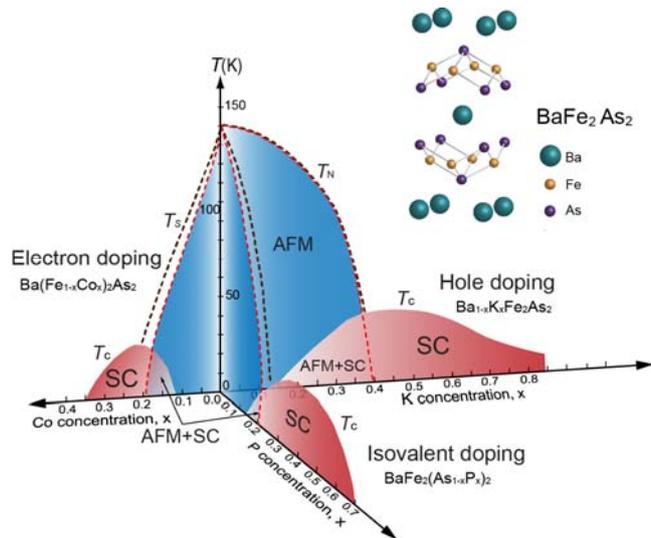


図 1: BaFe_2As_2 (結晶構造) の FeAs 面を元素置換した場合の相図。反強磁性相 (AFM) を元素置換すると超伝導相 (SC) が出現する。

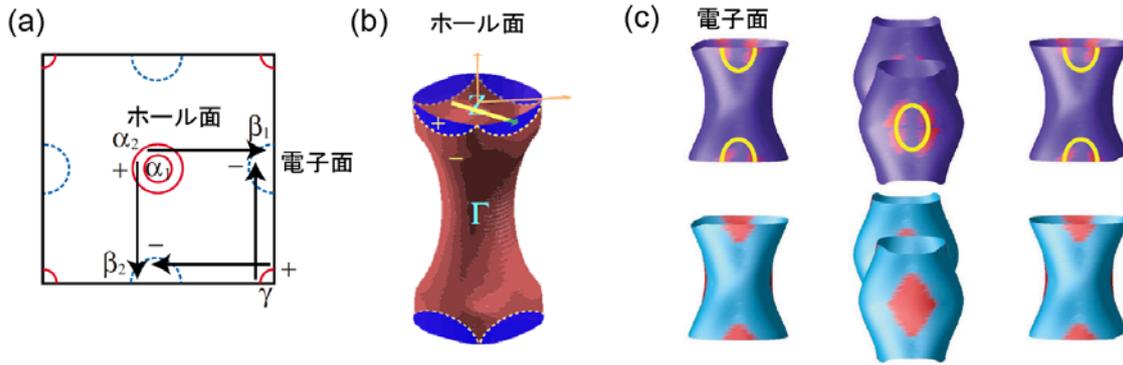


図2 : (a) 鉄系超伝導体のホールのフェルミ面と電子的フェルミ面 (2次元面内) [4]. 色の違いは超伝導秩序パラメータ Δ の符号の反転を表している(s±波超伝導). (b) ホール面のZ点付近の水平ノード[10]. (c) 電子面上のループ状ノード[12].

ピン揺らぎ媒介の理論では、図 2(a)に示すように電子フェルミ面上とホールフェルミ面上で超伝導秩序パラメータ Δ が符号を変える s±波がもっとも自然に実現される。しかし、符号反転のある超伝導は、銅酸化物の d-波超伝導と同様に、不純物散乱に対して弱く、前述した鉄系超伝導の特徴と矛盾する。最近、ホール面を持たないにも関わらず T_c が高い KFe_2Se_2 などが発見され[7]、スピン揺らぎ機構のみでは説明できない実験事実が増えてきており、超伝導発現機構を巡る議論は決着していない。

鉄系超伝導体の多くの実験報告では、フェルミ面全体に等方的に超伝導ギャップが開いており [8] スピン揺らぎ機構の予測するs±波と矛盾しない。ところが KFe_2As_2 ($T_c \sim 3\text{K}$) などの一部の物質は超伝導ギャップにノード (節) が存在している[9]。スピン揺らぎ機構の理論では、電子状態に $3z^2-r^2$ 軌道成分が増加することでノードが生じ、 T_c が低くなる [4]。しかし、等原子価置換の $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ では、ノードを持つにもかかわらず比較的高い $T_c \sim 30\text{K}$ が達成されている[2]。そのため、この物質のノードの運動量空間での分布は鉄系超伝導体の超伝導機構解明に重要な情報を与えると考えられる。

スピン揺らぎに基づく理論計算によれば、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の超伝導ギャップノードは、図2(b)に示すように3次元性の強いホール面のZ点付近が $3z^2-r^2$ 軌道成分を持つため、ほぼ水平方向のノードが入ることが予測されている[10,11]。一方、電子面にループ状にノードが入るという提案[12]があり[図2(c)]、角度分解熱伝導率の実験結果は、電子面にノードが入る説を支持している[13]。理論的には水平ノードとループ状ノードは、それぞれ異なるクーパー対散乱のプロセスで生じるため、両者が共存する可能性もある。

このような運動量空間の電子構造の情報を調べるには、角度分解光電子分光(ARPES)は有力な実験手法である。これまでにレーザー励起ARPESで $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ のZ点付近の3枚のホール面には、超伝導ギャップが等方的に開いている様子が観測された[14]。この結果は水平ノード説[10,11]と矛盾する結果である。しかし、中国の研究グループは放射光を用いて水平ノードの観測を報告し、スピン揺らぎ媒介の理論を支持しており[15]、実験データはまだ収束していない。本稿では放射光ARPESで観測した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ のフェルミ面と超伝導ギャップについて[16,17]、我々の研究の現状を紹介する。

2. フェルミ面の3次元形状

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ においてAsをPに置換することが電子状態にどのような変化をもたらすだろうか？バンド計算の予測では BaFe_2As_2 のAsをPに置換すると、Feの正方格子面からのニクトゲンの高さが減少するため、フェルミ面形状はより3次元的になる[2]。ARPESの測定では励起光エネルギーは、試料表

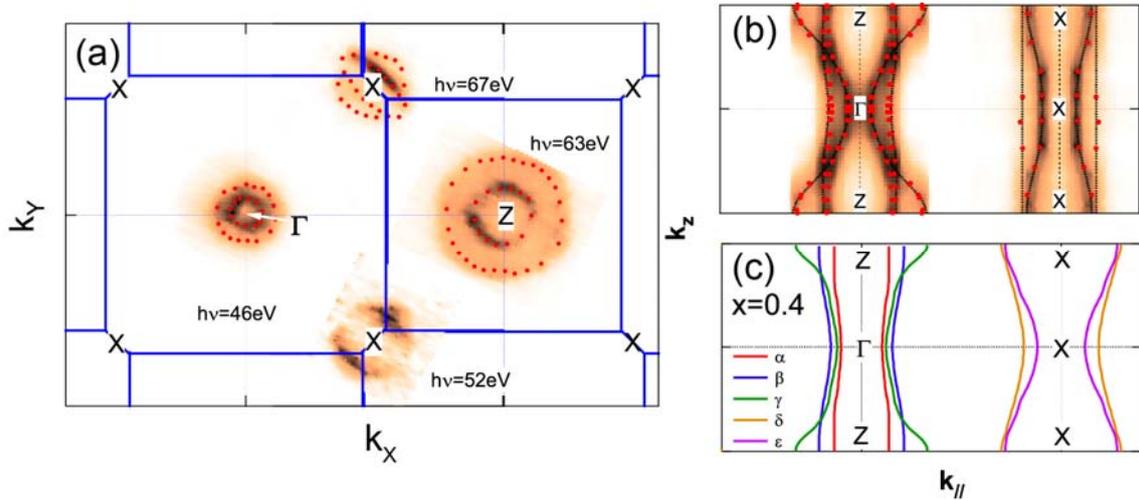


図3 : BaFe(As_{1-x}P_x)₂ (x=0.38)のフェルミ面 (a) ARPESスペクトル強度の k_x - k_y 面内マッピング. (b) $k_{//}$ - k_z 面内のマッピング. 赤丸はARPESスペクトルのピーク位置を示す. (c) バンド計算によって予測されたフェルミ面形状.

面に垂直方向の運動量 k_z に対応するため、放射光のエネルギー可変性を利用すればフェルミ面形状を3次元的に測定することができる。まず我々は、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ (x=0.38)の放射光ARPESを行い、3次元運動量空間におけるフェルミ面の形状を決定した[16].

フェルミ準位におけるARPESのスペクトル強度を運動量空間にマップすることでフェルミ面の形状を実験的に得ることができる。図3(a)にZ点と Γ 点を含む、表面に平行な k_x - k_y 平面のフェルミ面マッピングの結果を示す。Z点の周りの外側のホールフェルミ面は Γ 点の周りのものよりかなり大きく、3次元性があることが分かる。励起光エネルギーを変化させることで、表面に平行($k_{//}$)および垂直(k_z)方向の運動量を含む面にマップしたフェルミ面を図3(b)に示す。このマップは筒状の擬2次元のフェルミ面を縦方向に切断した断面に対応する。ホール面の形状は、Z点付近の外側のフェルミ面および Γ 点付近の内側のフェルミ面が大きく畝っており強い3次元性を示している。また、電子面についてもバンド計算[図3(c)]と定性的に一致する3次元性が観測された。特に3次元性の強いホールフェルミ面はZ点付近で $3z^2-r^2$ 軌道の成分が多いと考えられ、スピン揺らぎ媒介の理論ではここにノードが入ると予想されている[11].

一方、バンド計算との相違も認められた。電子面の大きさはde Haas-van Alphen (dHvA)効果による結果[18]と定量的に一致しているが、図3(b)と図3(c)の比較から分かる通り、バンド計算の予測よりも明らかに小さい。さらに、観測されたバンド分散から電子有効質量を決定したところ、バンド計算の値の2-4倍の値が得られ、これもdHvA効果の結果と定量的に一致していた。dHvA実験によれば、電子有効質量はPの組成に強く依存し、 T_c が最も高い組成付近で、有効質量が最も大きくなることから、重い電子系の超伝導と同様に、量子臨界点があることが指摘されている[19].

3. 超伝導ギャップの異方性

ノードの運動量空間での位置を明らかにするために、我々が行ったBaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ (x=0.30, $T_c=30$ K)の高分解能放射光ARPESの結果を紹介する[17]. 図4に水平ノードが入ると予測されている $k_z=Z$ 付近のホールバンドのスペクトルを示す。先行研究[7]と同様に励起光エネルギー $h\nu=35$ eVを用いて測定した。フェルミ分布関数の温度ボケの効果を取り除くために図4(a)ではスペクトルをフェルミ準位に関して対称化してある。対称化スペクトルから分かるように、少なくとも2枚のホールバンドが観測され、低

温ではフェルミ準位付近が窪んでエネルギーギャップが開いていることが分かる。また、図4(b1)(b2)のフェルミ面上のエネルギー分布曲線(EDC)からも低温でギャップが開く様子が分かる。良く見ると、 T_c 以上においてもギャップが開いており、銅酸化物高温超伝導体と同様に「擬ギャップ」が存在している[20]。 T_c 以下のギャップを超伝導ギャップとして異方性を調べると、 k_x - k_y 面内でほぼ等方的に開いており、レーザーARPES [14]と同様の結果となった。さらに図5に示すように励起光エネルギーを変化させてギャップサイズの k_z 依存性も調べたところ、すべての k_z 領域で各フェルミ面はほぼ同程度の大きさの超伝導ギャップを示し、ホール面にはノードが観測されなかった。これらの結果は、中国のグループの実験結果[15]とは異なるが、レーザーARPESの実験結果[14]と一致していると言える。

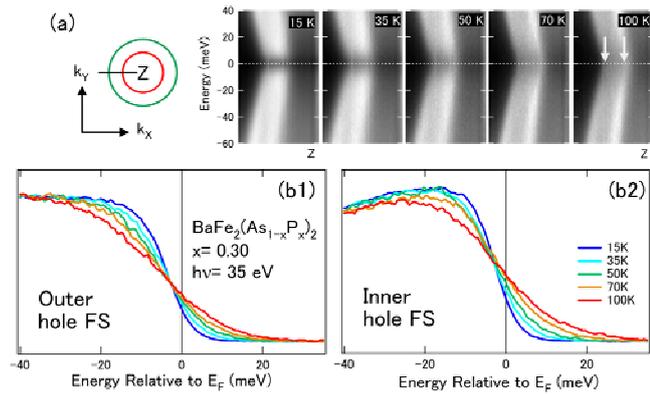


図4 : BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ ($x = 0.30$, $T_c = 30\text{K}$)のホール面Z点付近の超伝導ギャップ。(a) 左図のカットに対応する対称化された ARPES スペクトルの温度変化。(b1)(b2)外側および内側のフェルミ面上のエネルギー分布曲線(EDC)

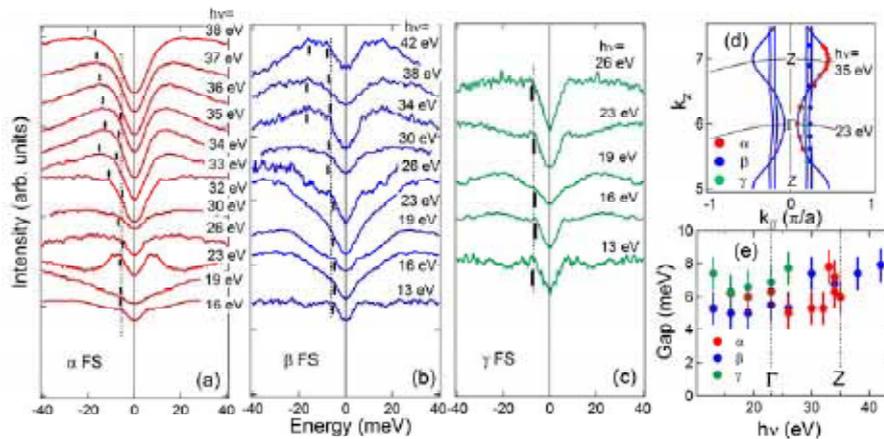


図5 : BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ ($x = 0.30$, $T_c = 30\text{K}$)の3枚のホール面における超伝導ギャップの k_z 依存性。(a)-(c)フェルミ面上の対称化された EDC。(d) 運動量空間における測定点。(e) 超伝導ギャップの励起エネルギー依存性。

一方、電子面のエネルギーギャップ構造はどのようになっているだろうか？ 図6に電子面の内側、外側フェルミ面上の T_c 上下のスペクトルを示す。図6 (a)に示すように、内側のフェルミ面では、図中で定義されたフェルミ角度 θ_F が 80° , 103° のEDCで明瞭なギャップが見られる一方、 170° と 22° ではシフトが小さく、超伝導ギャップに強い異方性があることを示している。図6(c)(d)では、 T_c 上下のスペクトルが交わる点およびEDCのピーク位置から超伝導ギャップの大きさを見積もった。これらのプロットは、内側フェルミ面のギャップがフェルミ面の端 ($\theta_F \sim 0^\circ, 180^\circ$) で小さくなることを示している。X点付近で超伝導ギャップが最も大きく、X点から離れるにしたがって、超伝導ギャップが小さくなることを見出した。ギャップが完全に閉じる場所は観測されなかったが、ARPESでは k_z 方向の角度分解能があるため、ある程度 k_z 方向の情報が積分されておりギャップが完全に閉じていないと考えられる。

このような電子面における強いギャップ異方性は、鉄系超伝導体のARPESではこれまでに報告されていない。しかし、3次元的にループ状ノードが電子面に入る説と一致しており[12]、電子面の軌道対称性や、形状の異方性を考慮すると、理論的に自然な結果である[21]。観測されたギャップサイズをフェルミ面上での強度分布でまとめたのが、図7(a)である。いずれのホール面も、等方的で k_z 依存性のない超伝導ギャップを持つが、電子面では超伝導ギャップの異方性が強く、フェルミ面が3次元的に尖った部分で、ノードかギャップの最小がある。

このように、超伝導ギャップがホール面でフルギャップになり同時に電子面でループノードをもつ状態は、スピン揺らぎ媒介の理論のみでは説明できない。電子面のノードはスピン揺らぎ媒介理論ではホール面の枚数が2枚に減少しているときに発現しているが[4]、ARPESではホール面は3枚すべて観測されている。また、水平ノード[11]が存在しない理由も説明できない。一方、軌道秩序近傍で軌道偏極の揺らぎが発達した状態である「軌道揺らぎ」を、スピン揺らぎと共に考慮した計算[22-24]では、図7(b)のような電子面のループノードを導くことができ、本研究で観測されたホール面と電子面の超伝導ギャップ分布を同時に説明することができる。母物質では軌道偏極状態がARPESで観測されており、軌道自由度が鉄系超伝導体の一つの重要な特徴として挙げられる[25]。この結果は、レーザーARPESの結果と同様、鉄系の超伝導をスピン揺らぎのみでは説明できず、軌道揺らぎの必要性を支持するものである。

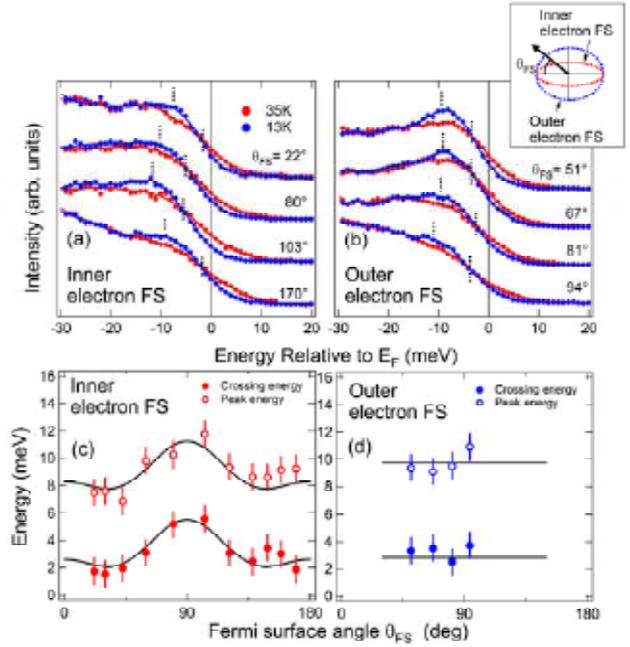


図6 : BaFe(As_{1-x}P_x)₂ (x= 0.30, T_c= 30K)の2枚の電子面における超伝導ギャップの異方性 ($h\nu=40\text{eV}$). (a)(b) T_c以上(T=35 K)及びT_c以下(T=13 K)で観測されたEDC. (c)(d) EDCのピークエネルギーおよびT_c上下のスペクトルの交点のエネルギー。超伝導ギャップの大きさを反映している。

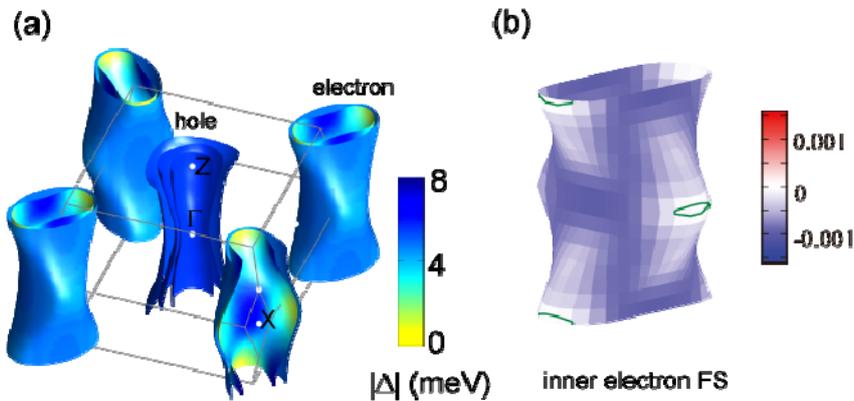


図7 : BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂の超伝導ギャップサイズ $|\Delta|$ (a) ARPESにより観測された $|\Delta|$ の運動量分布. (b) スピン揺らぎと軌道揺らぎを考慮した理論により計算された内側電子面の超伝導ギャップ異方性[23]. 緑線はノードを表している。

4. まとめ

鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子構造と超伝導ギャップを、我々のARPESの結果[16,17]を中心に考察した。電子状態の3次元性や電子相関による電子有効質量の増大が明らかになった[16]一方、電子面にループ状ノードの存在を示唆する結果を得た[17]。現状では、研究グループ間のデータが収束していないが、その原因は、反強磁性揺らぎや軌道揺らぎの影響が、おそらく組成に依存しており、わずかな組成の違いにより、ギャップ構造が大きく変化するのではないかと推測している。今後は、超伝導ギャップの組成依存性を整理することで、スピン揺らぎと軌道揺らぎの役割が明らかになってゆくだろう。鉄系超伝導体の高い T_c は、スピン揺らぎと軌道揺らぎのどちらに由来するのか、両者の相乗効果によるものか、今後の研究によって明らかになることが期待される。

謝辞

角度分解光電子分光の実験はPhoton Factory BL-28A (課題番号: 2009S2-005, 2012S2-001, 2012G075) およびHiSOR BL-9 (課題番号: 10-B-27, 11-B-1)で行われたものである。本研究は以下の方々との共同研究である。この場をかりて深く感謝申し上げます。出田真一郎, 藤森淳, 下志万貴博, Walid Malaeb, 辛埴, 井野明洋, 笠原成, 芝内孝禎, 松田祐司, 中島正道, 内田慎一, 永崎洋, 池田浩章, 有田亮太郎, 大成誠一郎, 紺谷浩 (敬称略)

参考文献

- [1] P. C. Canfield *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 060501 (2009).
- [2] S. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010).
- [3] Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76**, 684 (1996).
- [4] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).
- [5] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, Reports on Progress in Physics **74**, 124508.
- [6] A. V. Chubukov, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **3**, 57 (2012).
- [7] Y. Zhang *et al.*, Nature Mater. **10**, 273 (2011).
- [8] H. Ding *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 47001 (2008).
- [9] K. Okazaki *et al.*, Science **337**, 1314 (2012).
- [10] K. Suzuki, H. Usui, and K. Kuroki, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 013710 (2011).
- [11] S. Graser *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 214503 (2010).
- [12] I. I. Mazin *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 180502 (2010).
- [13] M. Yamashita *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 060507 (2011).
- [14] T. Shimojima *et al.*, Science **332**, 564 (2011).
- [15] Y. Zhang *et al.*, Nature Phys. **8**, 371 (2012).
- [16] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 117001 (2011).
- [17] T. Yoshida *et al.*, arXiv:1301.4818.
- [18] H. Shishido *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057008 (2010).
- [19] K. Hashimoto *et al.*, Science **336**, 1554 (2012).
- [20] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 045101 (2014).
- [21] S. Maiti *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 224505 (2011).

- [22] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
[23] T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, Phys. Rev. B **82**, 144510 (2010).
[24] S. Onari and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **109**, 137001 (2012).
[25] T. Shimojima *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057002 (2010).

著者略歴



吉田 鉄平 (Teppei YOSHIDA) 京都大学大学院 人間・環境学研究科 准教授
1997 年 東京大学理学部 物理学科 卒業
2002 年 東京大学大学院 理学系研究科 博士課程修了
2002 年 日本学術振興会 海外特別研究員 (スタンフォード大学)
2004 年 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 助手
2007 年 東京大学大学院 理学系研究科 助教
2013 年より現職

金属錯体を用いたナノメートルスケールの階層的構造構築

Hierarchical structural fabrications based on transition-metal complexes in the nanometer scale

大坪 主弥^{1,2}, 北川 宏²

¹京都大学 大学院理学研究科 化学専攻

K. Otsubo¹ and H. Kitagawa¹

¹Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

Nanomaterials based on the coordination chemistry are made from bottom-up assembly of metal ions and organic ligands. These materials provide high degrees of structural designability and tunability derived from substitutions of structural components. Here we describe the successful fabrications, structural characterizations, and physical properties of porous metal-organic nanotubular assembly and three-dimensional crystalline-oriented porous coordination polymer nanofilm on the metal substrate.

1. はじめに

物質の内部に無数の細孔を有する多孔性材料は、その細孔内に分子を取り込み吸着する性質を持つことで注目され、盛んに研究が行われている。多孔性物質は、内部に有する細孔の大きさにより、マクロ孔(> 50 nm)、メソ孔(2~50 nm)、ミクロ孔(< 2 nm)に分類される。近年、従来の活性炭やゼオライトに次ぐ新しい多孔性材料として、多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)や金属-有機構造体(MOF: Metal-Organic Framework)と呼ばれる多孔性の金属錯体に注目が集まり、爆発的に大きな研究領域を形成している[1-3]。金属イオンと有機配位子の自己集合により生成するこれらの材料は、従来の多孔性材料と比較して高い空隙率や結晶性を有していること、さらには設計性や物質群としての多様性にも優れていることで、細孔のサイズ、三次元的な形状や性質を構成要素の置換によりコントロールすることが出来るということが大きな特徴である。本研究ノートでは、金属錯体を基盤として組み上げた多孔性のナノチューブや、三次元構造を持つ多孔性配位高分子ナノ薄膜に焦点を当て、その構築から特性について紹介する。

2. 四角柱型金属錯体ナノチューブ

カーボンナノチューブ[4]は多孔性材料の中でも最も有名な例の一つである。カーボンナノチューブは内部に分子を取り込む性質だけではなく、チューブの巻き方に依存した電気伝導性の変化や、その高い耐久性から、エレクトロニクスなどの機能性材料への応用が期待されている物質である。その一方で、カーボンナノチューブの合成にはアーク放電、レーザーアブレーション、そして化学的気相成長法(CVD)等を用いる必要があり、チューブのサイズや形状、そして物性を精密に制御し作製することが困難である。このような背景から、本研究では、新しいナノチューブの作製法として金属錯体を構成要素として用いたボトムアップ法に着目した[5]。合成法は極めてシンプルであり、四角形型の錯体のヨウ素(I₂)を用いた酸化反応により、四角形錯体をポリマー化する方法である。基本となる金属錯

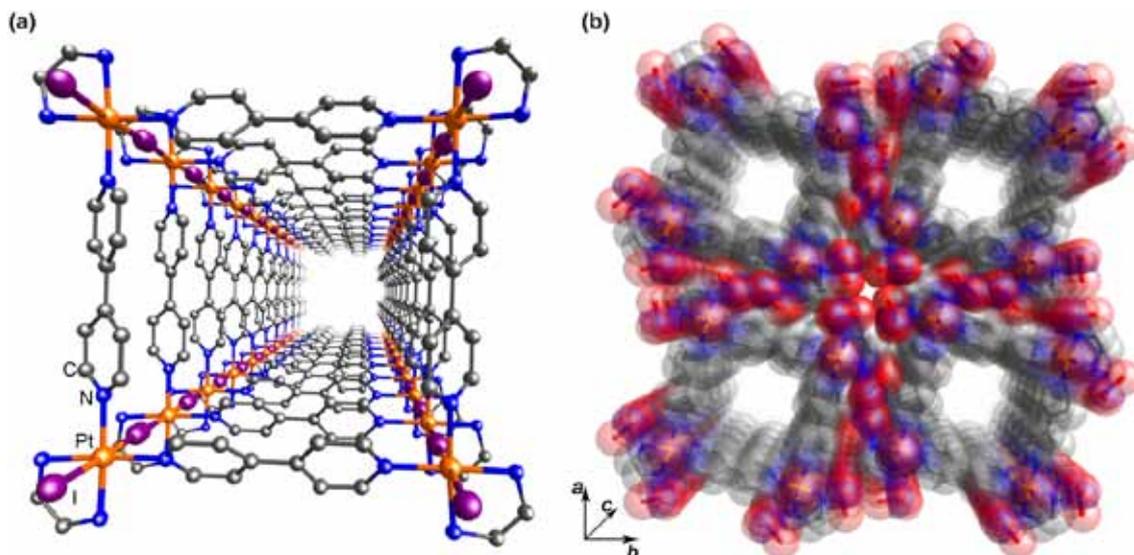


図 1 (a) 単結晶 X 線結晶構造解析により得られた錯体 **1** ($[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造 (NO_3^- イオン, H_2O 分子は省略) (b) 結晶構造中にみられる錯体 **1** の細孔構造 (H_2O 分子は省略)

体として Pt イオンと 4,4'-ビピリジン (bpy), エチレンジアミン(en)から構成される正方形の Pt 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [6]を用いた. この錯体と I_2 を室温で 4 週間反応させることにより, 目的物 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**1**) の単結晶を得た. 単結晶 X 線結晶構造解析の結果, 正方形錯体の各 Pt イオンがヨウ化物イオン (I^-) により架橋され MX-chain 型 [7-11] と呼ばれる一次元の共有結合鎖を形成し, 四本の MX-chain が bpy により束ねられた明瞭な四角柱型のナノチューブを形成していることが確認された (図 1a). 各種の光学測定の結果から, チューブ内の一本の MX-chain 内においては二価, 四価の Pt イオンが交互に配列した混合原子価の電荷密度波 (CDW: Charge-Density-Wave, ...Pt²⁺...I-Pt⁴⁺-I...) 状態が実現している. 三次元的には, 図 1b に示すように各ナノチューブが束ねられたようなバンドル状の結晶構造を有していることが確認できる. また, チューブ内部には $5.9\text{\AA} \times 5.9\text{\AA}$ の一次元の細孔が存在している. なお, ナノチューブの周りにはカウンターイオンとなる硝酸イオン (NO_3^-) が取り囲んでおり, チューブ内, 及びチューブ間の間隙に存在する H_2O と水素結合ネットワークを形成することで構造を安定化させていると推測される.

3. 金属錯体ナノチューブの吸着特性

得られた **1** は, 内空間 (細孔) を持ったナノチューブであることが確認されたので, 次に分子の吸着特性について検討した. そこで, 合成時に取り込まれている H_2O を真空乾燥し取り除いた状態の錯体 **1a** に対して, H_2O , メタノール (MeOH), エタノール (EtOH), 及び窒素 (N_2) の蒸気を用いたガス分子の吸着組成等温線測定を行った. 図 2a に得られた吸着組成等温線を示す. H_2O , MeOH, EtOH については蒸気圧の増加とともに顕著な吸着特性を示し, **1a** の単位組成 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ 当たりそれぞれ最大で 16, 10, 7 分子吸着したのに対し, N_2 に対しては吸着を示さなかった. この選択的な吸着特性について調べるために, 放射光を用いた粉末 X 線回折 (XRPD) 測定を行った (図 2b). 真空乾燥し H_2O を取り除くことにより, 顕著な X 線回折パターンブロードニングが見られたことから, 結晶の長距離秩序が消失していることが分かる. この長周期秩序の消失の原因については, 赤外吸収スペクトル, X 線吸収微細構造測定の結果からチューブの骨格構造は壊れておらず大きな変化がないことから, 合成時に取り込まれている H_2O が取り除かれ水素結合ネットワークが寸断されたことによる

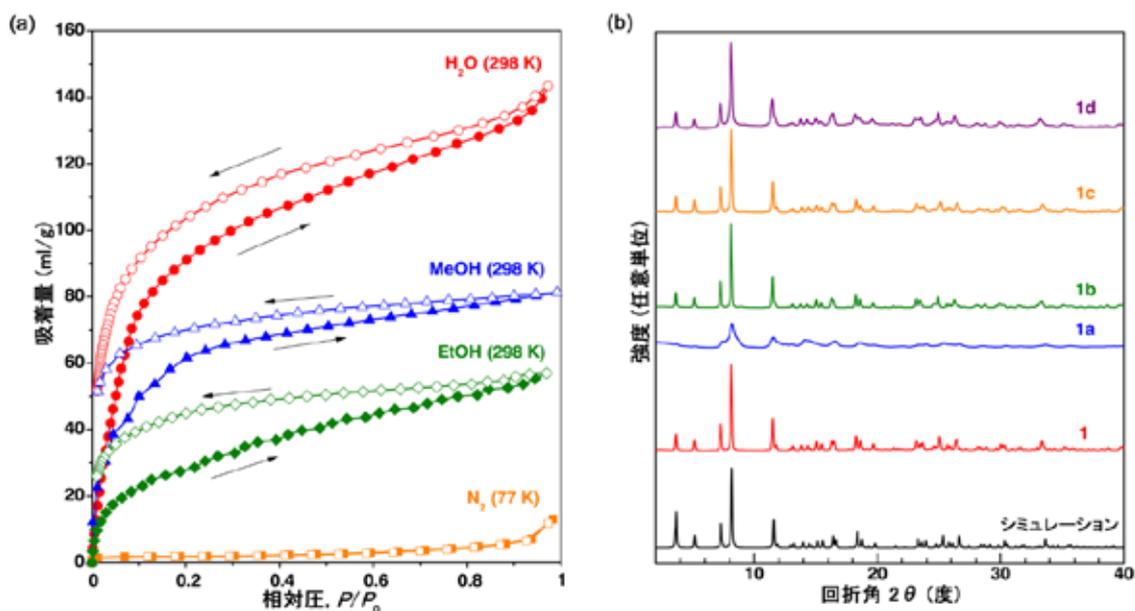


図2 (a) H₂O, MeOH, EtOH, N₂に対する錯体 **1a** の吸脱着組成等温線 (b) 放射光を用いた錯体 **1**~**1d** の XRPD パターン ($\lambda = 1.203 \text{ \AA}$, 一番下は結晶構造解析から得られたシミュレーションパターン)

ものと考えられる。しかし, **1a** に H₂O, MeOH, EtOH の蒸気をさらすことにより, 合成直後の **1** と同様の回折パターンへと変化した (**1b**, **1c**, **1d**)。 **1** の結晶構造解析の結果から, NO₃⁻と取り込まれた H₂O の間に水素結合ネットワークが形成されていることから, このナノチューブは水素結合ネットワークの構築を伴って吸着質を取り込んでおり, H₂O や OH 基を有するアルコール分子は NO₃⁻と水素結合を形成し吸着できるが, N₂は水素結合を形成し得ないため吸着されないものと考えられる。

4. 金属錯体ナノチューブの電子状態

次に **1** がどのような電子状態にあるのかを検討した。1.で述べたようにナノチューブを構成する一本の MX-chain は混合原子価の CDW (...Pt²⁺...I-Pt⁴⁺-I...)状態にあるが, 束ねられた四本の鎖内や結晶内でどのような配列をとるのかは興味深い。北大の山本らによる理論計算から, 今回のようなナノチューブ型の四本鎖型の MX 錯体では図 3a に示すように特徴的な四種類の電荷配列(A-D タイプ)が潜在的に出現することが指摘されている[5,12]。いずれも CDW 状態を基本として隣接する四本の鎖間で電荷が秩序化する従来の化合物には見られない特徴的な電子状態である。図 3b に **1** の単結晶光学伝導度スペクトルを示す。1 eV 付近に特徴的なダブルピーク型の吸収帯(図中の Peak 1 及び 2)が観測された。この吸収帯は, MX-chain 錯体の先行研究から Pt 二価から Pt 四価への原子価間電荷移動 (Inter-Valence Charge-Transfer: IVCT) 吸収帯に帰属できる。しかし, このような明瞭なダブルピーク型の IVCT 吸収帯はこれまでに報告例がなく, **1** が新しい電子状態を有していることが強く期待された。図 4a に **1** の 100 K における X 線振動写真を示す。MX 鎖方向に対応する c*軸方向にブラッグ点の間に線状の弱い回折線(散漫散乱)が観測されている。この散漫散乱はちょうど c 軸の二倍周期位置に観測されていることから, ...Pt²⁺...I-Pt⁴⁺-I...を繰り返し周期とする CDW の二倍周期電荷秩序に由来し, 架橋ハロゲンの位置が三次元的に(長周期の)秩序化をしておらず, 短距離で秩序化していることを示している。

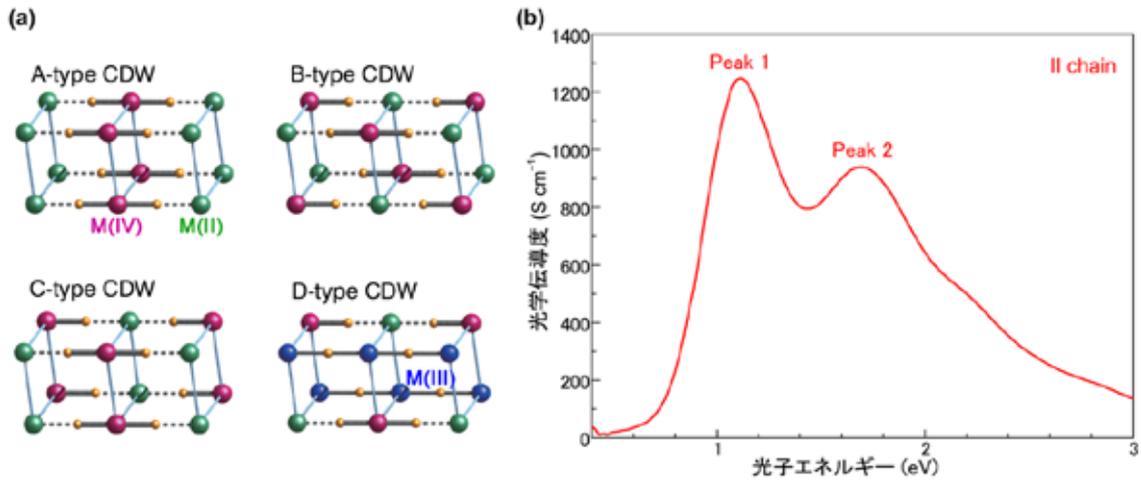


図3 (a) 理論計算により出現が予想された電荷配列 (b) 単結晶試料を用いた**錯体1**の光学伝導度スペクトル

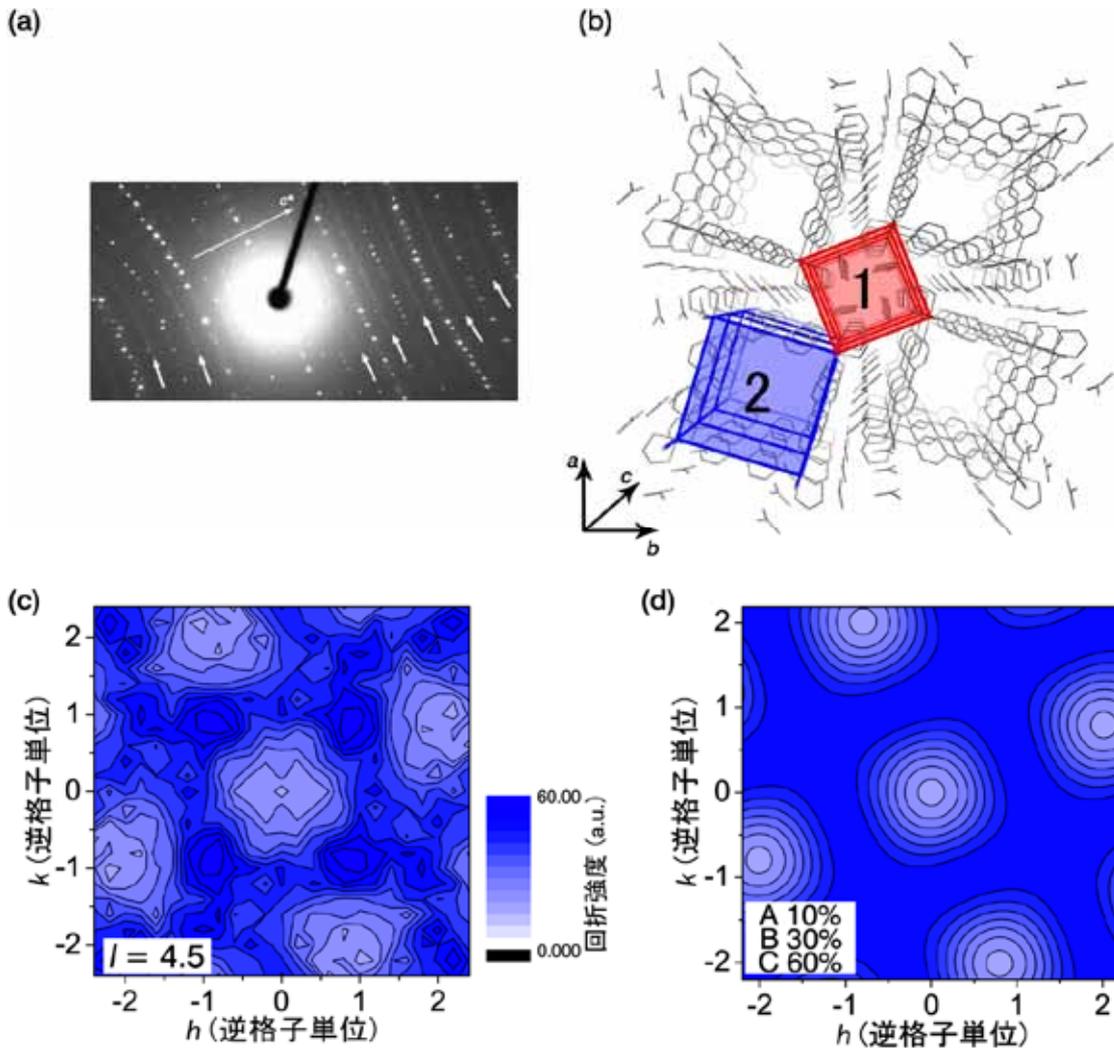


図4 (a) 100 Kにおける**錯体1**のX線振動写真(小矢印は散漫散乱を示す。)(b) **錯体1**の結晶構造中における隣接する四本鎖の組の模式図(最近接はチューブ間の四本組(図中①の領域)、一次元鎖間距離は約 8.7 Å)であり、チューブ内は第二近接の四本組(図中②の領域、一次元鎖間距離は約 11.2 Å)となっている。(c) 実測の hk 面内 ($l = 4.5$) における**錯体1**の散漫散乱の強度分布。(d) 図4aの各モデルに対する計算から求められる散漫散乱の強度分布。

その秩序化の様子について、チューブの断面方向(MX 鎖に垂直方向の ab 面内)の散漫散乱の強度分布を測定することで検討を行った。結晶構造内で隣接し相互作用する可能性のある四本鎖の組としては図 4b に示すようにチューブ内(青部分)とチューブ間(赤部分)の二種類ある。図 4c に得られた ($hk4.5$)における散漫散乱の強度分布を示している。このように hk 面内には特徴的な強弱を伴った強度分布が観測できることから、隣接する MX 鎖間に何らかの短距離の相互作用(電荷秩序)があることが示唆される。そこで、図 3 に示した各電子状態についてのモデル計算[5,13]から得られる強度分布と実験で得られた強度分布を比較したところ、最も隣接しているチューブ間(図 4b)での B タイプと C タイプの混合型を仮定した場合のモデル計算と非常に良く一致し(図 4d)、結晶内において最近接のチューブ間の四本鎖間で B タイプと C タイプの CDW 状態が弱いながらも短距離で揺らぎながら実現していることが示唆された。なお、ハートリー・フォック(HF)法、配置間相互作用(CI)法を用いた理論計算からも B タイプと C タイプの混合を仮定して光学伝導度スペクトルの吸収帯の特徴を再現できる結果が得られている。

5. 金属基板上における結晶配向性配位高分子ナノ薄膜の作製

はじめに述べたように PCP は高い空隙率、結晶性が特長であり、設計性や物質群としての多様性に優れ、構成要素の置換による細孔のサイズや形状、細孔壁の親水性・疎水性の制御が可能である。近年、 CO_2 を選択的に高効率で吸着する多孔性錯体が数多く報告され、脱着時のエネルギーが小さいことから、炭酸ガス除去材料として盛んに研究が行われている。さらに、多孔性材料を用いた膜分離プロセスは、蒸留法などに比べて省エネルギーな分離法であることから、カーボン膜やシリカ膜、ゼオライト膜などが熱分解法、CVD 法や水熱合成法により作製されている。この点から、PCP を薄膜化し応用化に繋げる技術が注目されている[14-16]。しかし、PCP を薄膜化し応用するには、素機能の集積化や細孔を効率的に利用する観点から、ナノサイズで一層ごとに精密に膜厚、成長方向を制御し組み上げる技術が必要となる。初期に報告された PCP ナノ薄膜の構築は、基板を構成要素となる金属イオンと配位子の溶液に単純に浸漬させるだけの手法であり、この手法で得られる薄膜は多結晶状態であるため、成長サイズや成長方向を制御することは不可能であった[17]。このような背景から、PCP ナノ薄膜の逐次的成長だけでなく、成長方向も制御することができる手法として、いくつかの手法が近年報告されている。その一つが Layer-by-Layer (LbL)法であり、目的の PCP を組み上げる際のアンカーの役割を果たす有機分子の自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)をあらかじめ金属基板上に構築しておき、次に、構成要素となる金属イオン、有機配位子の溶液に順番に浸漬することで基板上に導入し組み上げていく方法である[18,19]。LbL 法はナノ薄膜の成長速度や成長方向(結晶配向性)をコントロールできるだけでなく、膜成長の様子を分光学的な手法でモニターできることが大きな特徴である。最近我々は、新しい結晶配向性の PCP ナノ薄膜の作製手法として、二次元ネットワーク構造を形成するのに優

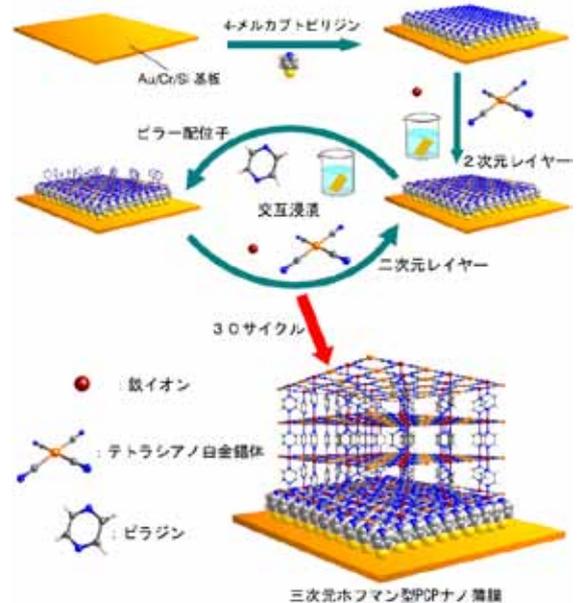


図 5 LbL 法を用いた三次元ホフマン型 PCP ナノ薄膜の構築法の模式図

る。初期に報告された PCP ナノ薄膜の構築は、基板を構成要素となる金属イオンと配位子の溶液に単純に浸漬させるだけの手法であり、この手法で得られる薄膜は多結晶状態であるため、成長サイズや成長方向を制御することは不可能であった[17]。このような背景から、PCP ナノ薄膜の逐次的成長だけでなく、成長方向も制御することができる手法として、いくつかの手法が近年報告されている。その一つが Layer-by-Layer (LbL)法であり、目的の PCP を組み上げる際のアンカーの役割を果たす有機分子の自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)をあらかじめ金属基板上に構築しておき、次に、構成要素となる金属イオン、有機配位子の溶液に順番に浸漬することで基板上に導入し組み上げていく方法である[18,19]。LbL 法はナノ薄膜の成長速度や成長方向(結晶配向性)をコントロールできるだけでなく、膜成長の様子を分光学的な手法でモニターできることが大きな特徴である。最近我々は、新しい結晶配向性の PCP ナノ薄膜の作製手法として、二次元ネットワーク構造を形成するのに優

れた Langmuir-Blodgett(LB)法と、分子の積層と逐次構築に優れた LbL 法を組み合わせた手法を開発し、薄膜の成長方向が面内方向、面外方向に完全に制御された二次元層状(レイヤー)構造の多孔性配位高分子ナノ薄膜を構築することに成功している[20,21]。しかしながら、この手法が適用できる多孔性配位高分子の例は主に二次元レイヤー構造に限られており、剛直な三次元骨格を有し、かつ完全な結晶配向性を有するような多孔性配位高分子ナノ薄膜の報告例はこれまでに報告例がなかった。今回は最近我々が注目している LbL 法を用いた三次元ホフマン型 PCP[22,23]^(注1)ナノ薄膜の構築について簡単に紹介する。

6. 三次元ホフマン型 PCP ナノ薄膜の構築

本研究では、ナノ薄膜を作製する PCP として、外場やゲスト分子により誘起されるスピントロニクスオーバー転移や分子吸着特性など高い機能性に注目を集めているものの、バルクサイズの単結晶が得られにくいことが知られているホフマン型 PCP、 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_\infty$ (**2**; pz = pyrazine)に注目した[24,25]。この PCP は、 Fe^{2+} イオンと $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンからなる正方格子状の二次元層状(レイヤー)構造が、柱(ピラー)となる Fe^{2+} に配位した pz 配位子によって支えられた、ピラードレイヤー型と呼ばれる剛直な三次元構造を有している。具体的なナノ薄膜の構築は LbL 法に従い以下の手順で行っている(図 5)[26]。まず、4-メルカプトピリジンのエタノール溶液に金を蒸着した単結晶シリコン基板(Au/Cr/Si)を浸すことでまずアンカーとなる SAM を基板上に作製し、その後、構成要素となる鉄イオン、テトラシアノ白金錯体、ピラジンを含むエタノール溶液に一定時間間隔で次々に浸していく。これらの手順を 30 サイクル繰り返すことで二次元レイヤー構造と、柱を構築するピラジンが交互に基板上へ導入されることになり、**2**のピラードレイヤー構造が基板上に生成する。このナノ薄膜の成長は赤外反射吸収(IRRAS)法により観測することが可能である。図 6 に 1~10 サイクル LbL 法を繰り返した際の IRRAS スペクトルを示すが、サイクル数の増加に伴い、二次元レイヤー内におけるシアノ基の伸縮振動のピークの吸光度は直線的に増加し、目的の配位高分子が基板上に LbL 法で一層ごとに成長していることが示唆された。また、Raman スペクトルにおいてもバルクと同様のスペクトルが得られることも確認している。

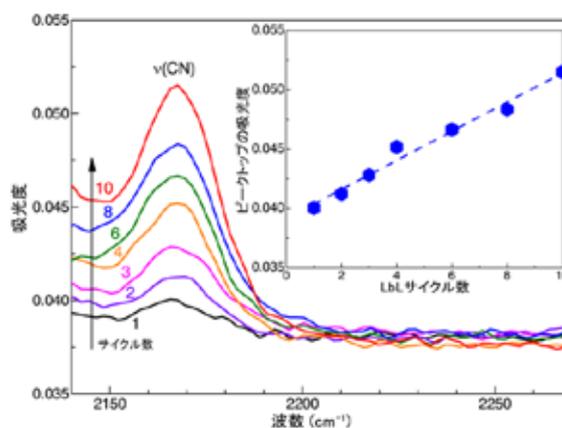


図 6 IRRAS スペクトルから追跡したホフマン型 PCP ナノ薄膜の膜成長の様子

7. 三次元ホフマン型 PCP ナノ薄膜の構造評価

先に述べたように、PCP ナノ薄膜の応用には、基板上において薄膜の配向性をコントロールし作製することは非常に重要である。これらは通常 X 線回折(XRD)を用いて評価されるが、これまでに報告例のある PCP ナノ薄膜は基本的に多結晶状態のものが多く、基板に平行方向(in-plane, 面内)、垂直方向(out-of-plane, 面外)で明確に結晶配向性を有する PCP ナノ薄膜の例は非常に少なく[27]、また、剛直な三次元構造を持つ PCP ナノ薄膜で完全な結晶配向性が実証された例はこれまでになかった。さらに、試料が薄膜であることから、サンプルの薄さと低い電子密度により実験室系の X 線を用いた構造評価は一般的に難しいことも多い。

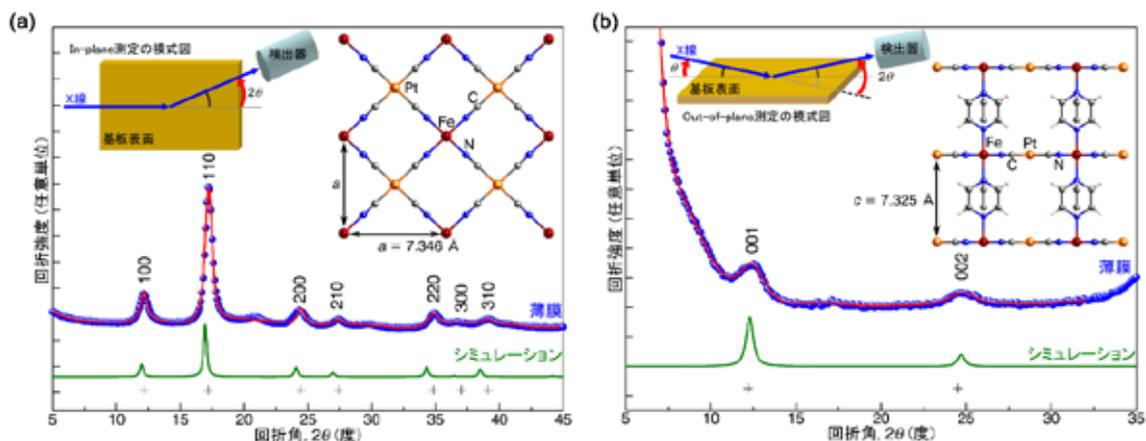


図 7 (a) in-plane 配置, (b) out-of-plane 配置における放射光 X 線回折パターン(挿入図左: 測定配置の模式図, 挿入図右: 各回折パターンから得られる周期構造)

本研究で我々は、得られた **2** のナノ薄膜について、SPring-8 の BL13XU ビームラインにて放射光 XRD を使用し基板上における結晶構造について検討した。結果を図 7 に示すが、基板面に平行方向の情報を含む in-plane 配置、基板面に垂直方向の情報を含む out-of-plane 配置の両方で明瞭な回折ピークが観測され、得られたナノ薄膜が面内方向、面外方向共に結晶性であることが明らかとなった。また、バルクの結晶構造のシミュレーションパターンとこの実験で得られた XRD パターンを比較することで、in-plane で観測される回折線は $hk0$ に指数付けされることから Fe^{2+} イオンと $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンからなる二次元レイヤー内の周期性のみを反映し(図 7(a))、一方の out-of-plane で観測される回折線は $00l$ に指数付けされ、柱となる pz を介した二次元レイヤー間の周期性のみを反映している(図 7(b)) ことから、得られたホフマン型配位高分子ナノ薄膜が完全な結晶配向性を有していることが明らかとなった。この結果は、剛直な三次元構造を持つ PCP ナノ薄膜の完全な結晶配向性を実証した初の例であるといえる [26]。また、ベンゼンの蒸気雰囲気下でのナノ薄膜の構造変化についても検討を行っており、ベンゼンの蒸気圧の増加に伴い、二次元レイヤー間において可逆的な距離の増加/減少(伸び/縮み)が起こっていることが明らかとなり、**2** がナノ薄膜状態においてもゲスト分子の吸脱着が起こっていることが確かめられた。

8. おわりに

本研究ノートでは、金属錯体を基盤とした新しいナノチューブ材料、結晶配向性のホフマン型 PCP ナノ薄膜の構築から諸性質について紹介した。金属錯体ナノチューブは細孔に種々のゲスト分子を選択的に取り込む性質を有している。また、その IVCT 吸収帯は半導体領域に位置し、シリコンに近い半導体的なバンドギャップを有しており、構成する一次元鎖間で特異な電荷配列が実現している。今後はこれらの機能を生かし、種々のガス分子に対して応答するセンサー材料や、キャリアドーピング等により導電性を発現させ、ガス吸着能と導電性を併せ持つような多機能な電子デバイスへと繋げることを期待している。また、バルク状態で多彩な磁気特性やゲスト吸着能を示すホフマン型 PCP を LbL 法により金属基板上にナノ薄膜を配向成長させ、高輝度放射光を用いた XRD を使用することで完全な結晶配向性を実証した。今後は結晶配向性の PCP ナノ薄膜のバリエーションを増やし、異種の PCP の接合(ヘテロ接合)による素機能の集積化、それを用いたデバイス作製へと発展させていきたいと考えている。

謝辞

本研究を行うにあたって、ご助言をいただきました多くの方々に感謝を申し上げます。特に金属錯体ナノチューブについて共同研究を行った若林祐助先生(大阪大学)、山本昌司先生、大原潤先生(北海道大学)、岡本博先生、松崎弘幸先生(東京大学)、宇留賀朋哉先生、新田清文先生(JASRI/SPRing-8)、また、ホフマン型 PCP ナノ薄膜について共同研究を行った、原口知之氏(京都大学)、坂田修身先生(NIMS/SPRing-8)、藤原明比古先生(JASRI/SPRing-8)には多くのご協力を賜りました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。最後に日々の我々の研究を行う上で、低温物質科学センターからの安定した寒剤供給は必要不可欠であります。この場を借りて深く感謝申し上げます。

(注1) A. K. Hofmann らによって合成が報告され(文献22)、1949年にその構造が初めて明らかにされた(文献23)、シアノ基により架橋された種々の金属イオンと各種配位子から生成するフレームワーク構造を持つ一連の化合物の総称。プルシアンブルー化合物と並んで最古のPCPの例として知られている。

参考文献

- [1] O. M. Yaghi *et al.* *Nature* **423**, 705 (2003).
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- [3] G. Férey *Chem. Soc. Rev.* **37**, 191 (2008).
- [4] S. Iijima *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] K. Otsubo, H. Kitagawa *et al.* *Nat. Mater.* **10**, 291 (2011).
- [6] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura *Chem. Lett.* 1031 (1991).
- [7] H. J. Keller, D. S. Martin Jr. in *Extended Linear Chain Compounds* (ed. J. S. Miller), vol. 1, 357–448 (Plenum, New York, 1982).
- [8] S. Takaishi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12080 (2008).
- [9] D. Kawakami *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7214 (2006).
- [10] A. Kobayashi and H. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12066 (2006).
- [11] K. Otsubo, A. Kobayashi, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa *Inorg. Chem.* **53**, 1229 (2014).
- [12] J. Ohara and S. Yamamoto *Europhys. Lett.* **87**, 17006 (2009).
- [13] Y. Wakabayashi *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn* **68**, 3948 (1999).
- [14] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1081 (2011).
- [15] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 176 (2011).
- [16] A. Bétard, R. A. Fischer *Chem. Rev.* **112**, 1055 (2012).
- [17] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13744 (2005).
- [18] O. Shekhah *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15118 (2007).
- [19] H. K. Arslan *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8158 (2011).
- [20] R. Makiura and H. Kitagawa *et al.* *Nat. Mater.* **9**, 565 (2010).
- [21] S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5640 (2011).
- [22] A. K. Hofmann, F. Höchtlen *Ber.* **36**, 1149 (1903).
- [23] H. M. Powell, J. H. Rayner *Nature* **163**, 566 (1949).
- [24] V. Niel, J. M. Martínez-Agudo M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real *Inorg. Chem.* **40**, 3838 (2001).
- [25] M. Ohba *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 4767 (2009).
- [26] K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9605 (2012).
- [27] B. Liu *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 807 (2012).

著者略歴



大坪 主弥 (Kazuya Otsubo)

京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 助教

[略歴]

2010年 九州大学 大学院理学府 凝縮系科学専攻 博士後期課程 修了, 博士(理学)取得

2010年 京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 特定研究員

2012年 京都大学 大学院理学研究科 特定助教

2013年より現職



北川 宏 (Hiroshi Kitagawa)

京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 教授

[略歴]

1991年 京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 博士後期課程 単位取得退学

1992年 博士(理学)取得

1991年 分子科学研究所 助手

1994年 北陸先端科学技術大学院大学 助手 材料科学研究科 材料物性科学専攻 助手

2000年 筑波大学 化学系 助教授

2003年 九州大学 大学院理学研究院 化学部門 教授

2009年から現職.

第 12 回 低温物質科学研究センター講演会・研究交流会 開催報告書

Report on LTM Center Workshop 12

矢持 秀起

Hideki Yamochi

京都大学低温物質科学研究センター

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Annual meeting for researchers and students working on low temperature and materials sciences is held at February 10, 2014 in Kyoto University Clock Tower Centennial Hall. More than 60 attendants including 42 students enjoyed three lectures and 55 poster presentations.

2014年2月10日(月)の午後、京都大学百周年時計台記念館国際ホールにて第12回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会が開催された。講演会に62名、研究交流会には67名の参加があり、これらの内、学生参加者が42名であった。

15時に開始された講演会では、吉村 センター長のご挨拶のあと、今回の主題である『低温とナノサイエンス』に関する3件の講演が行われた。



“MEMS-based Probe for the Study of Superfluid

³He Films”を標題とするフロリダ大学物理学科 Yoonseok Lee 教授による御講演では、室温からミリケルビン桁の極低温までの広い温度範囲で動作する Micro-Electro-Mechanical System (MEMS)が紹介された。このデバイスは2枚の平板から構成されており、一方がバネによって支えられ他方の平板から浮いた状態になっている。この隙間に液体状態の⁴Heや³Heを挟み、バネで支えられた可動平板を外部から交流電場をかける事により振動させる構造となっている。可動平板が共鳴的に振動する周波数を測定することにより、クーパー対がp波スピンの三重項状態であるがために多様な状態を示し得る³Heの超流動状態の解析などに使用されている。



第2の御講演は、“MEMS技術の応用：SQUIDに迫る原子磁気センサー”を表題として工学研究科 田畑 修 教授よりお話をいただいた。ガス状のアルカリ金属原子をガラスセルに封止し静磁場の印加によりスピンの方向をそろえたデバイスについて解説された。このスピンは脳から発生される微弱な磁気ノイズにも応答し、磁気モーメントのずれ（歳差運動）を分光学的に検出することが出来る。ただし、このデバイスの大きさは微細加工の範囲よりやや大きく、同教授のグループが最も得意とするサイズではなかったとお話もされた。御講演の最後には、同教授が運営責任者をお努めにな





っている，ナノハブ拠点 微細加工ナノテクノロジープラットフォームについてのご紹介も行われた。

これに続き，本センター専任教員寺嶋 孝仁 教授より“ナノ構造制御による物質創製の新領域への挑戦”と題する講演が行われた。局在性の強いf電子と相互作用することにより有効質量が極端に大きくなった伝導電子を持つ物質，即ち，重い電子系について紹介があった。これらでは Fermi エネルギーをはじめとする各種のエネルギースケールが小さく，電子相関（同種電荷同士の静電反発）が強く物性を支配する。同教授のグループでは，通常の結晶の原子層1層ごとを任意に取出して積み重ねた形を持つ人工超格子と呼ばれる構造を作製している。重い電子系の人工格子について，2次元超伝導状態などを例として低温下での電子物性が紹介された。また，本公演の最後にはLTMセンターのクリーンルームに設置された共同利用機器についての紹介もあった。

各先生方の御講演の後には活発な質疑応答がなされた。難題とも言える質問に対して，聴衆側からコメントが与えられるなど，専門的な内容を含む議論の中にも和やかさが感じられた。



講演会終了後，休憩時間を挟んで，研究交流会が行われた。ここではポスター発表が行われた。センター利用者や学外から55件の発表申込があり，1件が発表中止となった一方で1件の飛び入り参加があった。

ここでは学生参加者による発表が多数を占め，若い世代による研究成果の紹介と研究情報の交換が行なわれた。中には，一旦ボードから外して片付けようとしているポスターについて，あらぬ場所で質疑応答が始まった例もあり，興味ある発表が数多くなされた。

講演会で御発表いただいた3名の先生方やポスター発表を行って下さった方々をはじめとし，御参加いただいた皆様のご協力により，円滑に講演会・研究交流会が開催できたことに感謝しております。また，低温物質科学にかかわる広範な研究分野について，気楽な雰囲気の情報交換を行える機会を設けることの大切さを再確認させていただきました。今後とも本センターの講演会・研究交流会の開催にご支援をいただけることを願っております。

MEMS-based Probe for the Study of Superfluid ^3He Films

Yoonseok Lee

National High Magnetic Field Laboratory and Department of Physics,
University of Florida, Gainesville, FL, USA

E-mail : yoonslee@phys.ufl.edu



One of the most distinct properties of unconventional superfluids/superconductors is the extreme fragility of Cooper pairs against any types of impurity or disorder. The surface scattering in these systems readily breaks Cooper pairs and consequently induces quasi-particle bound states near the surface within the coherence length, often called Andreev surface bound states. This generic nature of the unconventional order parameter near the boundaries becomes prominent in a film. This property combined with the exotic symmetries in the superfluid phases of ^3He with *p-wave* spin triplet pairing is at the heart of many fascinating phenomena in confined geometry: crystalline superfluid phase, Majorana fermionic excitations, and helical spin current in the B-phase, and the edge current and the chiral edge state in the A-phase, many of which are of topological origin. Superfluid ^3He in confined geometry is indeed a treasure box that only a few groups have just started to probe experimentally. However, it has been an experimental challenge to form thin films and to make sensitive measurements on them. We have developed a Micro-Electro-Mechanical System (MEMS) based probe for this purpose. Using a commercial micro-machining process, MEMS oscillators were designed, manufactured, and characterized. Each device consists of a pair of parallel plates with a well defined gap which defines the thickness of the film when immersed in liquid. The top mobile plate (orange), suspended above the bottom substrate (blue) by serpentine springs, can be actuated for shear motion through a set of comb-drive electrodes. The property of the surrounding liquid is investigated by studying the resonant behavior of the top plate. We will discuss the design and the operation of the device, and will present results obtained using these devices in air, liquid ^3He [1] and also in liquid ^4He [2] in a wide range of temperature down to submillikelvin range. Our work demonstrates great potential of the device in a wide range of experiments in quantum fluids.

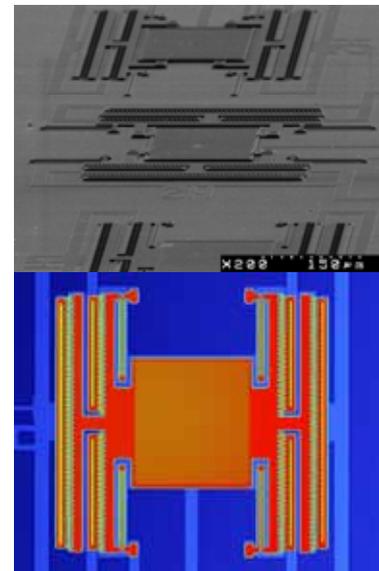


Fig.1 SEM image (Top) and Topography of a MEMS device.

[1] M. Gonzalez *et al.*, Rev. Sci. Instr. **84**, 025003 (2013).

[2] M. Gonzalez *et al.*, J. Low Temp. Phys. **171**, 200 (2013).

MEMS 技術の応用：SQUID に迫る原子磁気センサー

辻本和也, 平井義和, 田畑 修

京都大学大学院 工学研究科 マイクロエンジニアリング専攻

E-mail : tabata@me.kyoto-u.ac.jp



近年, MEMS 加工技術を応用したチップスケールの原子時計 (CSAC) や原子磁気センサー (CSAM) などの Atomic MEMS が注目されている. Atomic MEMS のデバイス性能は, アルカリ金属蒸気とバッファガスを封入したアルカリ金属蒸気セル (ガスセル) に大きく依存する. 我々は新規なアルカリ金属発生源 (AMST) と犠牲マイクロ流路気密封止技術を提案し, 原子磁気センサー用ガスセルを MEMS 技術で実現する研究を進めている.

提案するガスセルは, AMST を保持するソースホルダーと, アルカリ金属を封入するガラス製センサヘッドから成り, 接合界面にはアウトガス排気用の犠牲マイクロ流路が形成されている. センサヘッドには 14mm 角ガラスキューブを使用し, 低抵抗率 Si 製ヒータをガラスフリットにより接合した. ソースホルダーはサンドブラストで貫通孔を開けたガラス基板に 2 枚の Si 基板を陽極接合して作製した. 片方の Si 基板にはフォトリソグラフィと KOH 異方性ウェットエッチングにより開口幅および深さ 15 μm の犠牲マイクロ流路を 15 μm 間隔で加工した.

図 2 にガスセル作製プロセスフローを示す. まずソースホルダー内の AMST から生成したアルカリ金属を, センサヘッド内の天井に付着させ, アルカリ金属生成中のアウトガスは接合界面の犠牲マイクロ流路から排気する. AMST は, 比表面積の大きい多孔質アルミナに, 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下でアルカリ金属を生成する BaN₆ と KCl の混合試薬を析出させて形成する. 120-150 $^{\circ}\text{C}$ で BaN₆ が Ba と N₂ に分解し, 200-300 $^{\circ}\text{C}$ で Ba が KCl から K を還元する. 続いてバッファガスを犠牲マイクロ流路からガスセル内に充填した後, 接合界面の Si 製ヒータによりガラスフリットをリフローさせて犠牲マイクロ流路を封じ切り, ガスセルを気密封止する. 犠牲マイクロ流路封止は 10⁻¹²Pam³/s の気密性能を有していた. カリウム吸収波長 770.108nm における吸光度測定から推定したガスセルのカリウム蒸気密度 (180 $^{\circ}\text{C}$) は 4.2 $\times 10^{-19}\text{m}^{-3}$ であった. 磁気ノイズは約 50 pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ を達成した. 今後, 理論限界磁気ノイズである fT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ の実現に向けてプロセス, 構造の改善を進める.

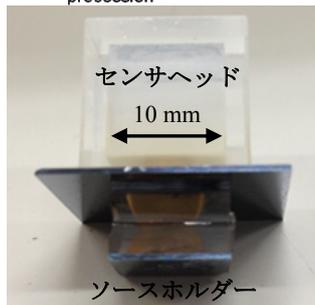
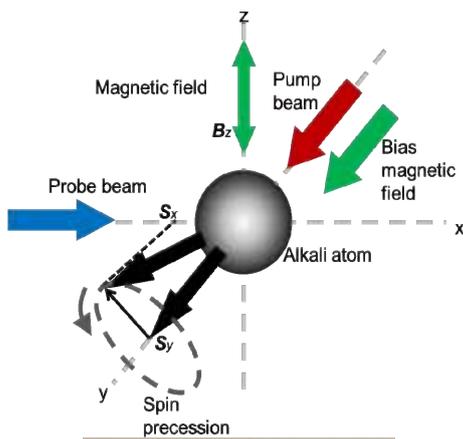


図 1 測定原理(上)とガスセル(下)

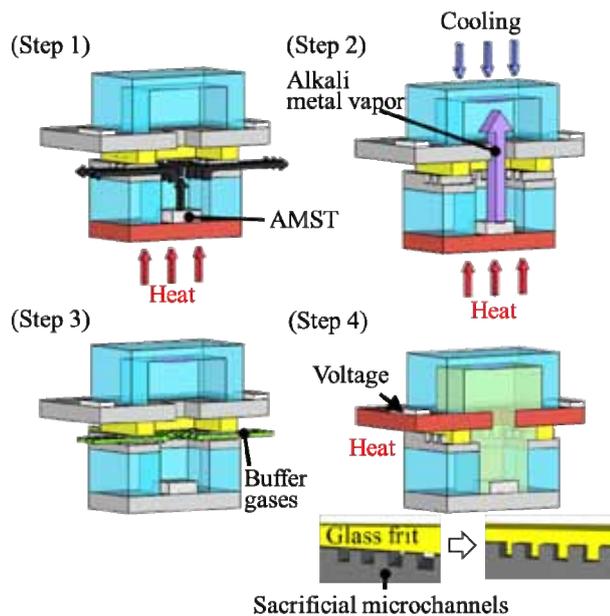


図 2 ガスセル作製プロセスフロー

ナノ構造制御による物質創製の新領域への挑戦

寺嶋孝仁

京都大学低温物質科学研究センター

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



低温物質科学研究センター（LTM センター）では 2008 年 3 月のセンター研究棟の竣工時に約 200m² の規模のクリーンルームを設置し、基礎科学に重点を置いたナノサイエンスを実施している。特に新物質の創製を目指した試料作製と微細加工による素子化を施設内で一貫して実現できることが大きな特徴である。現在、LTM センターおよび理学研究科（物理、化学）、工学研究科、化学研究所等の教員、学生が LTM センタークリーンルームで研究を展開している。

LTM センターのナノサイエンス研究で重点的に取り組んでいる対象の一つが重い電子系と呼ばれる希土類元素を含む物質群である。重い電子系は希土類元素に含まれる f 電子と伝導電子が絡み合って生じる超伝導、磁性を初めとする多彩な物性を示す物理学的に興味ある分野で、そのナノサイエンスを実施しているのは世界的に見てもユニークである。

重い電子系の特徴としてフェルミエネルギーを初めとしたエネルギースケールが小さいことが挙げられる（例えば典型的な物質では数十 eV）。これは応用的には不利な面もあるが、基礎科学的な観点からは極低温環境と組み合わせることで、多彩な電子相関現象の深淵を探ることが可能になるという有用な意味がある。

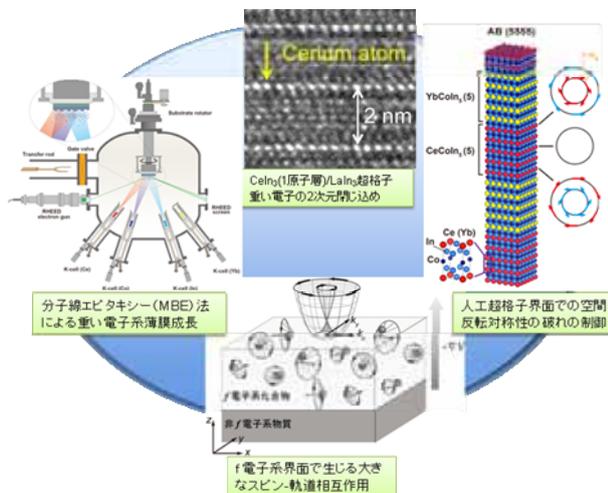
現在、原子層単位での薄膜成長が可能な分子線エピタキシー（MBE）法により重い電子系においてエピタキシャル薄膜や人工超格子を作製し、新奇な電子状態・超伝導現象の創製を目指した研究を行っている。

講演では重い電子系超伝導体で初めてとなる 2 次元超伝導の実現、量子臨界現象の制御、ナノ構造制御による空間反転対称性の人工的制御による新奇超伝導状態の発現について紹介し、将来の展望について概観する予定である。

- [1] H. Shishido et al., Science, **327**, 980 (2010).
- [2] Y. Mizukami et al., Nature Phys., **7**, 849 (2011).
- [3] S. K. Goh et al., Phys. Rev. Lett., **109**, 157006 (2012)



LTM センタークリーンルームと設備



重い電子系におけるナノ構造・界面制御と新奇電子状態・超伝導状態の創製

P1 エアロジェル中液体 ^3He の熱伝導に関する研究

笠井 純^a, 木崎 泰英^a, 金本 真知^a, 本田 弦^a, Yoonseok Lee^c, 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

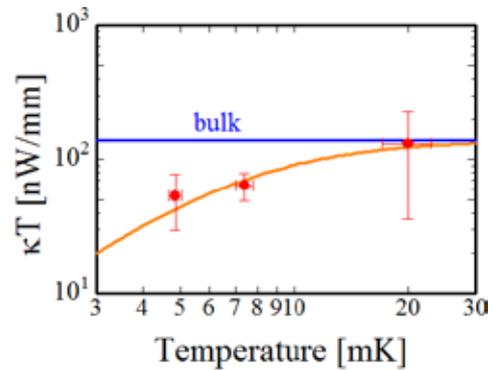
^c米国フロリダ大学 物理教室

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

極低温における液体 ^3He は Fermi 縮退した量子多体系で、不純物や格子欠陥のない極めてクリーンな物質系を実現できる。そのバルクでの性質は、多くの実験と理論によって非常に良く理解されている。そのため人為的に不純物を導入したり、制限空間中に閉じ込めるなどした場合の影響を精密に研究することに適している。

エアロジェルという物質は液体 ^3He に対して不純物として振る舞うことが知られる。その内部に ^3He を充填し、液体 ^3He の熱伝導率 κ を測定した。エアロジェルの糸表面には少量の ^3He 原子が吸着され、固体 ^3He を生成する。

固体 ^3He の磁化は、低温でキュリー則で増大する。これは NMR の信号強度の変化として測定できるため、エアロジェル内部のローカルな温度計として利用できる。我々は NMR/MRI の技術を使い空間ごとの磁化の大きさを測定し、エアロジェル内部の ^3He の温度分布を直接測定することに成功した。これによって得られた熱伝導率が右の図である。また、この実験には NMR 測定感度の安定性が重要であるが、我々はエレクトロニクスを室温の変動から隔離することで、安定度を 0.5%以下まで向上させることに成功した。



図：熱伝導率の温度変化

P2 MRI を用いた超流動 ^3He テクスチャーの研究

金本 真知^a, 笠井 純^a, 木崎 泰英^a, 本田 弦^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を観測される共鳴周波数のシフトとして得る。通常の MRI では勾配磁場によって空間情報を周波数に置き換えて得る。そのため、周波数シフトのある超流動 ^3He に MRI 法は適用できない。この問題を解決するため、我々は空間分布と周波数分布を同時に取得する周波数分解 MRI, MRSI を開発した。平行平板中液体 ^3He を用いてセル内の磁場分布を MRSI 法で測定したものが図 1 で、横と奥行きが空間方向で縦が周波数になっている。この測定では MRI マグネットによって xyz 軸の 1 次の磁場勾配を打ち消しており、残留する 2 次の鞍型磁場分布が示されている。

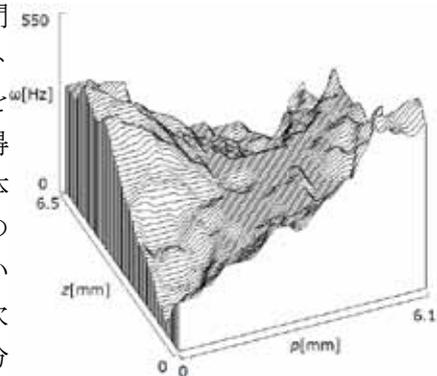


図 1

P3 省ヘリウム大型希釈冷凍機の開発

木崎 泰英^a, 笠井 純^a, 本田 弦^a, 金本 正知^a, 佐々木 豊^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : kizaki.yasuhide@scphys.kyoto-u.ac.jp



極低温における実験測定中のヘリウムトランスファーによる外乱の除去を目指し、また昨今のヘリウムガス供給量の逼迫を鑑みて、大型希釈冷凍機を運転する際のヘリウム消費量の改善を試みた。装置の省ヘリウム化は単に経済的な利益を生むだけでなく、低温研究全体の課題であろう。

希釈冷凍機とは、同位体であるヘリウム3とヘリウム4の混合液からヘリウム3を選択的に蒸発させて循環させることで冷却能力を得る冷凍機である。希釈冷凍機単体で 10mK 程度まで、核断熱消磁を併用すると 100 μ K まで冷却することができる。既設の大型希釈冷凍機では、一日当たり 26L の液体ヘリウムを消費していた。

この大型希釈冷凍機においては、液体ヘリウム温度部分への主な熱流入の原因は、デュワー単体の断熱性能によるものの他に主要な配管や、断熱消磁に用いる超伝導マグネットへ大電流を流す銅の電流線に原因があると思われた。

よって、この熱流入による液体ヘリウムの蒸発を低減させるべく、設備の改造を行った。これらの対策を施した上で、大型希釈冷凍機のテスト運転を行った結果について報告する。

P4 バルク超伝導体を用いた革新的アンジュレータの開発

紀井 俊輝^a, 全 炳俊^a, 大垣 英明^a

^a京都大学 エネルギー理工学研究所



E-mail : kii@iae.kyoto-u.ac.jp

最先端の放射光施設ではコヒーレントな超高輝度 X 線ビームが生成され、広い分野において基礎研究・産業利用等が推進されている。放射光の特性は、電子ビームを蛇行させるアンジュレータと呼ばれる周期磁場生成用の磁石列の性能と電子ビーム特性で決まるが、特に短波長光の特性は、永久磁石や超伝導電線の特性に起因する周期磁場の短周期・強磁場性能が制限因子となっている。

この限界を打破するために、我々はバルク超伝導体を応用する革新的な新方式を考案し、原理検証、磁場生成試験を継続して行ってきた。図 1 に新方式アンジュレータの原理図を示す。このアンジュレータは、ソレノイド中にバルク超伝導体を周期的に配置した構造をもち、外部磁場を変化させた際にバルク超伝導体に自発的に励起される超伝導遮蔽電流により周期磁場を生成する。

このアンジュレータは、ソレノイド中にバルク超伝導体を周期的に配置した構造をもち、外部磁場を変化させた際にバルク超伝導体に自発的に励起される超伝導遮蔽電流により周期磁場を生成する。

これまでに周期 10 mm, 磁極間隔 4 mm の条件で、0.85 T の周期交替磁場の生成を達成している。

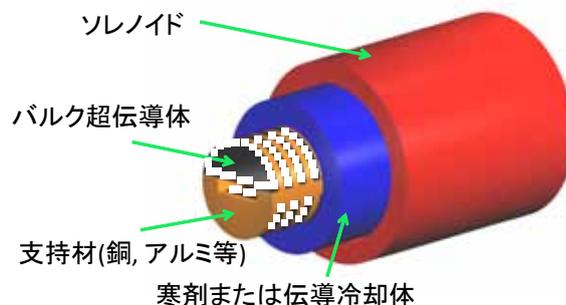


図 1 新型アンジュレータ模式図

P5 第5回冷却試験での冷却過程と長時間通電実験

河原 敏男^a, 渡邊 裕文^a, 浜辺 誠^a, 山口 作太郎^a, 江本 雅彦^b

^a中部大学 超伝導・持続可能エネルギー研究センター

^b核融合科学研究所 高温プラズマ物理研究系

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



超伝導送配電システムは自然エネルギーと組み合わせたスマートグリッド構築の基盤技術となるものであるため、強く実用化が求められている。そこで、我々は 200 m 級超伝導直流送電実証実験装置(CASER-2)を用いて、熱侵入低減のための各種パラメータを評価してきた。本講演では、システム安定性の観点から長時間通電実験での熱侵入測定結果を議論する。また、冷却時の各種環境を考慮したコミュニケーションシステムについても述べる。初期冷却時は、圧力・温度をモニターしながらクライオスタットの中央部から液体窒素を導入した。図に示すようにシステム情報のモニターを的確に行い 3 日程の冷却期間で超伝導状態を達成した。一方、CASER-2 の端末 A, B に対して冷凍機側とケーブル配管側の温度差は端末部の熱侵入量を与える。また、配管の両端の温度差が断熱配管部の熱侵入量を与える。第5回冷却試験では、超伝導ケーブルに長時間通電を行い温度差のデータを取得した。その結果、長時間通電時でも安定した温度差を保ち、システムが安定稼働していることが分かった。

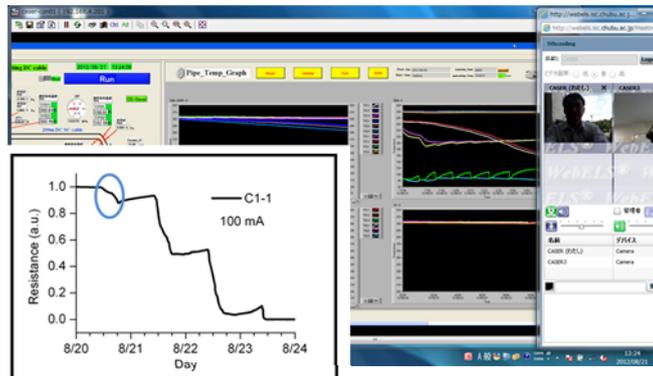


図1 初期冷却過程の様子

P6 $\nu=2/3$ 量子ホール状態における動的核スピン偏極の影響

寺澤 大樹^a, 津田 是文^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



Landau 準位占有率 ν が $2/3$ の量子ホール状態では、磁気抵抗に大きなヒステリシスを伴う抵抗増大が観測され、同時に 2 次元伝導層を構成する原子が動的核スピン偏極(DNP)を起こす。この現象は異なるスピン状態 (スピン偏極状態と非偏極状態) を持つドメインが形成されるために起こると考えられていたが、ドメインの形状と核スピンの偏極率など、未確認の事柄も多かった。

図1は磁気抵抗 R_{xx} およびホール抵抗 R_{xy} の $1/\nu$ 依存性である。DNPにより R_{xx} が増大し、それと同時に R_{xy} もプラトーからずれることが分かった。

また、 R_{xx} の温度変化は絶縁体的であることも観測された。発表では、詳しい実験結果をもとに、DNP の R_{xx} と R_{xy} への影響と、内部磁場の変化について議論する。

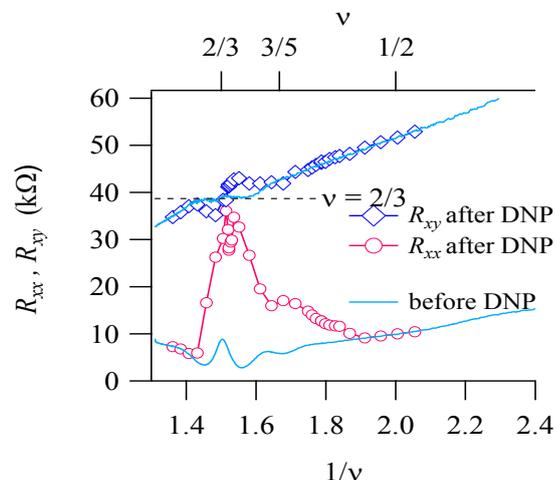


図1 DNPによって変化した R_{xx} と R_{xy} .

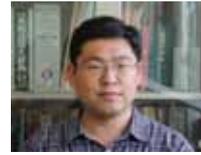
P7 量子ホール系の動的核スピン偏極におけるエッジの役割の解明

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 津田是文^b, 澤田安樹^c, 橋本義昭^d, 勝本信吾^d

^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, ^d東京大学物性研究所

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



ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態では, 磁場や電子密度を変化させることで, 電子スピンの非偏極 (UP) の状態から偏極状態 (PP) へとスピン転移を起こすことができ, スピン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動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) が生じることが知られている. これまでの我々の研究では, DNP 後に生じる巨大な磁気抵抗を伴う状態は, DNP 後にすばやい磁気抵抗の温度依存性測定を行うことにより, 非常に電子散乱が大きくなった新奇な量子状態であることが分かってきた. また, DNP を引き起こす電流の周波数を, 交流から直流に徐々に下げていくことにより, 磁気抵抗が DNP の継続に対して単調に増加する抵抗増強状態から, 抵抗が一旦増加した後再び減少する奇妙な状態へと変化することが分かってきた. このことは, 核スピン偏極の進行に伴い, 電子スピンの UP 領域と PP 領域からなるドメインが, 複雑に変化していることを示唆しているが, ドメイン変化や電子散乱に, 量子ホール状態において主要な電流を担うエッジ状態がどのように関連しているか分かっていない. 交流会では, DNP 電流の直流効果によるドメイン変化について報告するとともに, エッジを分離するために, 通常のホール・バー構造ではなくコルビノ電極を用いた DNP 実験の準備状況などを報告する予定である.

P8 量子スピンホール絶縁体における光学応答

遠藤 伸明起, 吉田 恒也, 川上 則雄

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



近年, トポロジカル絶縁体が物質の新しい量子相として発見され, 多様な物性が報告されている. 最近では電子相関の強い $d-f$ -電子系でのトポロジカル相の実現が注目を集めている[1]. また, トポロジカル相の一つである整数量子ホール相での量子ホール効果を, 光学現象であるファラデー効果, カー効果により計測する理論が提案され[2], 実際にテラヘルツ光を用いて磁場中の GaAs/AlGaAs ヘテロ構造[3]やグラフェン[4]で観測された. 光を用いた量子ホール効果の観測は新しい測定方法として興味深く, またトポロジカル相の動的応答という面からも興味を持たれる. 加えて, 光ホール効果での電子相関効果の影響はよく分かっていない. 本研究では, 量子スピンホール絶縁体である Kane-Mele 模型に, Hubbard 型のオンサイトのクーロン相互作用をいれた Kane-Mele-Hubbard 模型での交流スピンホール伝導度を理論的に調べた. 相互作用の効果は動的平均場理論を用いて数値計算した. 結果として, 交流領域でもスピンホール伝導度が有限の値を持ち, 相互作用によりスピンホール伝導度の構造が低周波数側にシフトするのを確認した. さらに交流領域の高周波数側にスピン軌道相互作用とクーロン相互作用による特徴的な構造を見いだした.

[1]A. Shitade et al., Phys. Rev. Lett. 102, 256403 (2009).

[2]T. Morimoto et al., Phys. Rev. Lett. 103, 116803 (2009).

[3]Y. Ikebe et al., Phys. Rev. Lett. 104, 256802 (2010).

[4]R. Shimano et al., Nat. Commun. 4, 1841 (2013).

P9 磁気スキルミオンの合体過程に伴う電磁現象

高嶋 梨菜, 藤本 聡

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 : takashima@scphys.kyoto-u.ac.jp



渦などのようにトポロジカルに安定な構造をもつ物体のダイナミクスは、多様な現象を引き起こすことが知られている。磁性体中で観測されているスキルミオンもトポロジカルな構造をもつが、最近、カイラル金属磁性体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ 中でスキルミオンが消失するダイナミクスが報告された。そこでは、スキルミオンが合体して数を減らす様子が試料表面で観測され、合体過程にモノポールを伴う様子がバルク内部の数値計算により示された。

本研究では、モノポールが空間移動し、二つのスキルミオンが合体する磁気ダイナミクスを考え、それにより誘起される電流や有効的な電磁場を計算した。このとき、伝導電子のハミルトニアンには、磁気構造との交換結合に加えて、結晶構造の空間反転対称性の破れから生じるスピン軌道相互作用を考慮した。これは、スキルミオンが観測されている $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ や MnSi が遍歴磁性体であり、カイラル磁性体ではそのようなスピン軌道相互作用から生じる Dzyaloshinskii-守谷相互作用の存在が重要だからである。結果、スキルミオンの合体過程によって無散逸の断熱流が誘起されることを明らかにした。また、動的なモノポールが、有効的な磁荷と電荷の両方をもつ、ダイオンのようにみなせることなども明らかにした。

P10 磁壁移動の電界制御に関する研究

柿塚悠^A, 山田貴大^A, 河口真志^A, 島村一利^A, 千葉大地^{B,C}, 小野輝男^A

^A 京都大学 理学研究科 化学専攻 ナノスピントロニクス分科

^B 東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

^C JST さきがけ

E-mail : h.kaki@scl.kyoto-u.ac.jp



ゲート電極／絶縁体／材料というコンデンサのような構造を用いて材料に電界を印加することによって材料中の電子密度を変調し、その結果、材料の物性が変化する効果を電界効果という。電界効果の研究は今日の電界効果トランジスタ等への応用にもつながっており、大きな成功を収めてきた。近年、強磁性金属においても電界効果によって磁性が変化することが発見された。

磁性体中の磁化の揃った領域を磁区と呼び、異なる向きの磁化を持った磁区の境界には磁壁と呼ばれる磁化の遷移領域が存在する。本研究ではゲート電極として透明かつ導電性を有する酸化インジウムスズを用いて、ゲート電極直下の磁壁移動を光学顕微鏡によって観察した(図 1)。磁壁移動速度のゲート電圧や外部磁場に対する依存性について系統的に調査したので、その結果について報告する。

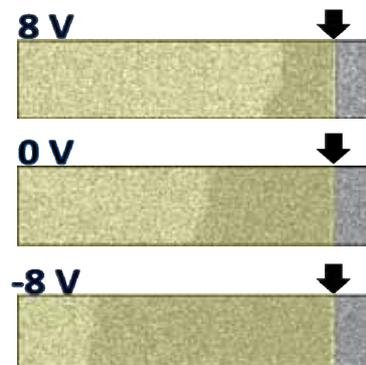


図 1. 異なるゲート電圧の印加下において下向き矢印の位置から磁壁が移動し始めて等しい時間経過後に撮影した画像

P11 Co 超薄膜における磁気異方性の電界変調

山田 貴大^a, 柿塚 悠^a, 河口 真志^a, 島村 一利^a,
千葉 大地^b, 小野 輝男^a

^a京大化研, ^b東大院工

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



材料に印加された電界がその物性を変化させる現象は一般に電界効果と呼ばれ、身近なところでは電界効果トランジスタ(FET)等で応用されている。磁性における電界効果は希釈磁性半導体において初めて報告され、近年その舞台は強磁性金属まで広がりを見せている。本研究では、強磁性金属 Co を用いた系である MgO/Co/Pt を対象にして磁気異方性の電界変調に関して調査を行った。MgO(2 nm)/Co(0.4 nm)/Pt(1.1 nm)をホールバー状に加工を行い、細線上には絶縁層 HfO₂(50 nm)とゲート電極層 Au(53 nm)/Cr(3 nm)を積層した。細線部分はコンデンサ構造になっており、ゲート電圧を印加することで Co 層の電子密度を変調することができる。異常ホール効果を利用した電氣的な測定により、200 K - 320K の温度範囲でゲート電圧 $V_G = \pm 10$ V 印加時における MgO/Co/Pt の磁気異方性を定量評価した(図 1)。磁気異方性エネルギーが、低温領域(250 K 以下)では正の電界で減少し、高温領域(250 K 以上)では正の電界で増加するという大変興味深い結果が得られた。当日は、各温度領域における磁気異方性の変調とその逆転の起源について議論を行う予定である。

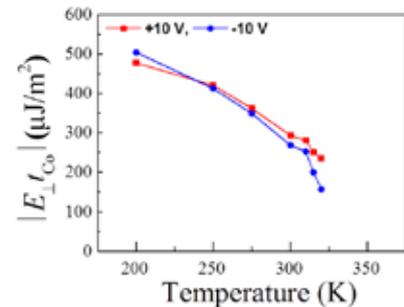


図 1 (ゲート電圧は Co の電子密度が増加する符号を正として定義した。)

P12 フェリ磁性体 SrFe₁₂O₁₉ における磁場勾配誘起スピン流による逆スピントラップ効果の観測とその評価

妹尾 岳彦, 山田 広信, 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 磁性物理学研究室

E-mail : senoo.takehiko.43v@st.kyoto-u.ac.jp



スピン角運動量の流れであるスピン流は、絶縁体中を熱損失なく流ることが可能、量子情報を伝達できる、といった電流にはない有用な性質を持つため、将来の情報技術や省エネルギー技術への応用が期待されている。我々は、絶縁体中におけるスピン輸送現象の一般的な理解を目的として、スピンに対する共役な外場である「磁場勾配」を利用した実験を行ってきた。本発表では逆スピントラップ効果(磁場勾配による温度差の誘起)について紹介する。現在は、フェリ磁性体である SrFe₁₂O₁₉ での測定を行っている。図 1 は、磁場勾配をかけた際に発生した温度差の、磁場勾配に対する比例係数 η (熱スピン係数 $(dT/dx) = \eta(dB/dx)$) の一様磁場依存性を示したものである。どの温度でも熱スピン係数 η は一様磁場 1 T 以上でほぼ飽和しており、磁化とよく似た振舞をしている。各温度における η を 10 K の磁化とその温度 T における磁化との差 $\Delta m_T = m_{10K} - m_T$ に対してプロットすると、 η が Δm_T の増大に対応して上昇していることが分かった。 Δm_T は、磁化の熱ゆらぎの大きさに対応した量であるので、これは、観測された温度差が磁化の熱ゆらぎ、即ち、温度上昇により生じるマグノンキャリアとするスピン流によって誘起されたものであることを示している。

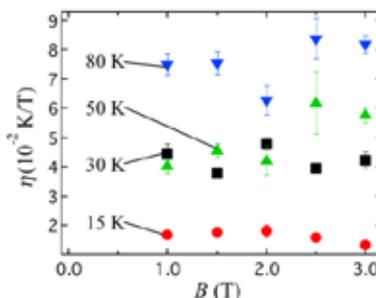


図 1 : η の一様磁場依存性

P13 長距離相互作用イジングスピングラス $\text{Dy}(\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{Si}_2$ の臨界現象

松岡駿介, 高尾健太, 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 磁性物理学研究室
E-mail: matsuoka.shunsuke.57w@st.kyoto-u.ac.jp



スピングラスの数ある未解明な問題の一つに、スピングラス秩序が平均場理論によって示されたレプリカ対称性の破れた(RSB)状態なのか、(強磁性や反強磁性同様の)レプリカ対称(RS)な状態なのかという問題がある。これまでのところ、短距離相互作用系のイジングスピングラスに関しては、有限磁場中におけるスピングラス相の不安定さから、RSスピングラス状態が実現しているという結果が実験 [1] および数値計算 [2] によって得られている。一方、我々は最近、長距離のRKKY相互作用が働くイジングスピングラス $R_x\text{Y}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($R = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}$) において、磁場中スピングラス相の存在からRSB状態が実現している事を示す結果を得た [3]。

今回我々は、磁性原子の希釈ではなく、リガンドのRuサイトをCoで置換する事で、上記の試料と同様のRKKYイジングスピングラス $\text{Dy}(\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{Si}_2$ を作成した。この試料をFC及びZFC磁化率測定、非線形磁化率測定、AC磁化率測定を行い、臨界現象を観測したので報告する。例として、零磁場での特性緩和時間 τ の臨界発散を調べた実験を紹介する。特性緩和時間 τ と、還元温度 t の両対数プロットを行い、スピングラス転移温度 $T_g = 9.7 \text{ K}$ 、動的臨界指数 $z\nu = 2.26$ という結果を得た。この $z\nu$ の値は、当研究室で研究している希釈系のRKKYイジングスピングラスで得られている値 ($z\nu \sim 3$) に近く、同一のユニバーサリティクラスに属する事が伺える。発表当日は、磁場中での測定結果についても報告する。

- [1] J. Mattsson et al., PRL 74, 4305 (1995)., P. E. Jönsson et al., PRB 71, 180412(R) (2005).
- [2] 例えば, M. Sasaki et al., PRL 99, 137202 (2007).
- [3] Y. Tabata et al., J. Phys.:Conf. Series 320, 012051(2010)., 田畑吉計他 日本物理学会 67回 年次大会 24aAF-11

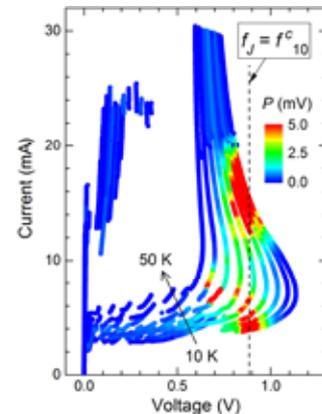
P14 高温超伝導 THz 光源の温度分布イメージング

辻本 学, 神原 仁志, 前田 圭穂, 吉岡 佑介, 中川 裕也, 掛谷 一弘
京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学講座
E-mail : tsujimoto@sk.kuee.kyoto-u.ac.jp



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 固有ジョセフソン接合を用いたテラヘルツ (THz) 光源は、開発が遅れている THz 帯の光源素子の候補として注目されている[1]。最近、低温走査レーザー顕微鏡による電磁場応答の実験から、素子内の局所的な温度上昇 (ホットスポット) が固有接合間の位相同期を引き起こしていることが指摘された[2]。発振機構の理解を深めるためには素子の温度分布を計測することが必要であり、また分布を最適化することで、素子性能の大幅な向上も期待できる。

我々は電極を複数有する素子を作製し、印加する電流の空間分布を変化させることで、温度分布と発振特性の制御を試みた。温度分布は蛍光イメージング法[3]で測定する。右図で示すように、発振は二つの特徴的なバイアス領域で起こる。今回、電極を介した排熱を工夫することで過剰な温度上昇を防ぐことができ、発振強度を最大 20% 増大させることに成功した。



- [1] U. Welp et al., Nat. Photonics 7, 702 (2013).
- [2] H. Wang et al., Pys. Rev. Lett. 105, 057002 (2010).
- [3] P. Kolodner and J. A. Tyson, Appl. Phys. Lett. 40, 782 (1982).

図：電流電圧特性の熱浴温度依存性。カラープロットは THz 光検出強度。

P15 鉛ビスマス系新規高温超伝導薄膜の成長と評価

小森 祥央^a, 掛谷 一弘^a

^a京都大学 工学研究科 電子工学専攻

E-mail : komori@sk.kuee.kyoto-u.ac.jp



Pb 系高温超伝導体 $\text{Pb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ (PbBi1212) は、低異方性高温超伝導線材として用いられている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と類似した 90 K 級の超伝導転移温度が期待できる結晶構造を有しており、毒性が少なく安価な元素で作製できる物質である。この物質は合成が難しく単結晶作製の報告がなかったが、我々はスパッタ法と熱処理を組み合わせることで $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上へのエピタキシャル成長に成功した。図 1 および図 2 に PbBi1212 薄膜の X 線回折図形と抵抗率温度依存性を示す。現段階では 50 K 以上で超伝導転移する薄膜が得られている。本研究会では PbBi1212 エピタキシャル薄膜の元素置換による特性変化、磁場中での輸送特性、固有ジョセフソン特性などの基礎的な性質について報告したい。

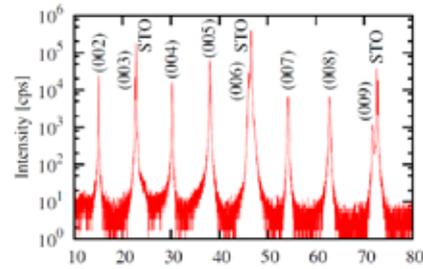


図 1 X 線回折図形

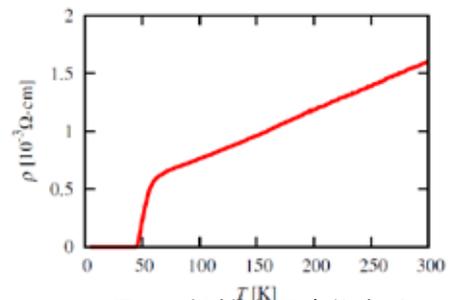


図 2 抵抗率温度依存性

P16 f 電子系における異方性の大きい量子スピン

小山田 明^a, 前川 寛^a,

芳賀 芳範^b, 加藤 健一^c, 北澤 英明^d, 落合 明^e

^a京都大学 人間・環境学研究科, ^b原子力研究開発機構,

^c防衛大応物, ^d物質・材料研究機構, ^e東北大理,

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



f 電子系化合物では、スピン軌道相互作用が大きいために一般に磁気異方性が大きい。実際には、結晶場分裂による基底状態がどんな波動関数かによって、等方的なハイゼンベルグ系から異方性の大きい XY 系や Ising 系が実現する。基底状態の波動関数がクラマースダブルレットと呼ばれる 2 重縮退である場合は、スピン自由度が 1/2 であり量子スピンであると考えられる。このような場合に、スピンの量子性と大きな異方性が共存することが f 電子系化合物の特徴である。また、f 電子はまわりのイオンとの相互作用が小さくヤンテラー効果のような結晶の歪みを生じることが少ない。つまり、三角格子のようなフラストレーションを内在する構造が低温まで保たれた状態で量子スピン系が実現する舞台として興味深い。

現在、明らかな量子性を示す f 電子系化合物として、スピンのダイマー形成によるスピンギャップを示す三角格子ハイゼンベルグ系 YbAl_3C_3 , XY 型の三角格子 CeZn_3P_3 , Ising 型の YbCuGe について、核磁気共鳴を中心に実験を進めている。 CeZn_3P_3 では、量子揺らぎとフラストレーションの影響を強く受けた磁気構造が実現していることがわかってきたが、スピンの大きさは半分以下に縮んでおり、量子効果を取り入れた理論的アプローチが必要であることを示している。 YbCuGe でもスピンはかなり小さくなっている。

P17 NMRによる人工超格子 CeCoIn₅/YbCoIn₅の研究

山中 隆義^a, 石田 憲二^a, 下澤 雅明^a, 水上 雄太^a, 芝内 孝禎^a,
松田 祐司^a, 宍戸 寛明^b, 寺嶋 孝仁^c

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b大阪府立大 工学研究科 電子・数物系専攻 量子物性 研究グループ

^c京都大学 低温物質科学研究センター

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



非従来型超伝導は強相関電子系において見られ、中でも f 軌道の電子を持つ重い電子系化合物はとりわけ強い電子相関を持つが、通常の結晶ではおおむね 3 次元的な電子状態をとり、より電子相関が増強されると期待される低次元系重い電子化合物の報告はなかった。しかし近年、重い電子系超伝導体 CeCoIn₅ と典型金属 YbCoIn₅ を c 軸方向に単位格子でそれぞれ n 層、5 層ずつ積層した人工超格子が作成された。この積層構造により重い電子が CeCoIn₅ 層で 2 次元的な状態をとると期待されている[1]。ところがこれまで報告されてきたのは巨視的な測定に基づいた実験結果のみであり、微視的な観点からの報告はなかった。

そこで我々は微視的な測定手段である核磁気共鳴(NMR)を CeCoIn₅(5 層)/ YbCoIn₅(5 層)の超格子と CeCoIn₅ 単層膜、YbCoIn₅ 単層膜に対して行った。今回 NMR スペクトルを比較することで、超格子内の CeCoIn₅ 層、YbCoIn₅ 層に由来する信号を分けて得ることに成功した。

発表では、スペクトルに関する詳細な情報と超格子の各層におけるスピン - 格子緩和率がバルクの場合とどのように異なるかを紹介し、超格子の電子状態について議論する。

[1] Y. Mizukami, et al., Nature Phys. 7, 849(2011).

P18 CeCoIn₅/YbCoIn₅人工超格子における空間反転対称性の破れの制御

遠藤 僚太^a, 下澤 雅明^a, Swee K. Goh^{a,b}, 小林 遼^a,
戸田 琳太郎^a, 吉川 正基^a, 水上 雄太^a, 宍戸 寛明^c,
池田 浩章^a, 柳瀬 陽一^d, 寺嶋 孝仁^e, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^a

^a京大院理, ^bUniversity of Cambridge, ^c 阪府大工,

^d新潟大理, ^e京大低温セ

E-mail : endou0314@scphys.kyoto-u.ac.jp



従来の超伝導体は結晶構造の空間反転対称性が保たれているが、近年空間反転対称性の破れた超伝導体が見つかっており[1,2]、その超伝導状態は特異な性質を示す事が理論的に示唆されている[3]。

そこで今回分子線エピタキシー法を用いて超格子を作り、人工的に空間反転対称性の破れの度合いを制御することを試みた。

我々が作製した超格子は、超伝導体 CeCoIn₅ 層(A 層)の厚み n を 5 原子に固定し($n = 5$)、非磁性金属 YbCoIn₅ 層(B 層)の厚み m に空間変調を加えた ABAB'型(nmm' 型)超格子である。この超格子は超伝導層を基準に見ると空間反転対称性が破れている(図)。この

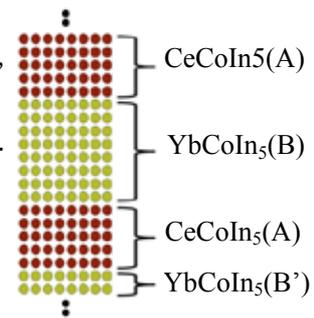


図 : ABAB'型(5852 型)超格子の模式図

超格子の上部臨界磁場を評価したところ、パウリ効果の抑制が観測された。これは空間反転対称性の破れの度合いが強くなるとパウリ効果の抑制が期待されていることから、ABAB'型超格子に空間反転対称性の破れを導入できたことを示唆している。

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

[2] N. Kimura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 247004 (2005).

[3] S. Fujimoto, JPSJ **76**, 51008 (2007).

P19 ネルンスト係数測定による重い電子系化合物 URu₂Si₂ の 特異な超伝導揺らぎの研究

山下 卓也^a, 利根川 翔^a, 鶴原 悠悟^a, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^a,
芳賀 芳範^b, 山本 悦嗣^b, 松田 達磨^c, 大貫 惇睦^d

^a京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b日本原子力研究開発機構, ^c首都大学東京大学院 理工学研究科, ^d琉球大学 理学部

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



重い電子系化合物 URu₂Si₂ では $T_{HO} = 17.5$ K で二次相転移が観測されるが, T_{HO} 以下の相は未だに秩序変数が定まっていないことから「隠れた秩序相」と呼ばれている. この隠れた秩序相内において $T_{SC} = 1.4$ K 以下で時間反転対称性の破れた異常な超伝導状態が実現していると示唆されており[1], 非常に興味を持たれている. 我々はこの系における超伝導状態を研究するため, 残留抵抗比(RRR)が先行研究($RRR \sim 20$)[2]と比べて 50 倍程度大きな URu₂Si₂ の超純良単結晶($RRR \sim 1000$)を用いたネルンスト係数測定を行った. 測定の結果, $\sim 3T_{SC}$ 以下で先行研究では見られていない急激なネルンスト係数の増大が観測された. この振舞いはゼロ磁場極限で T_{SC} に向かい発散することから, 超伝導揺らぎが原因であると考えられる.

しかし通常の Gauss 型の超伝導揺らぎを考えると, 試料の純良性が増すほどネルンスト係数は抑制されることが知られている. したがって本研究でみられた巨大ネルンスト係数は, これと逆の振舞いを示すことから通常の超伝導揺らぎでは説明できないことになる.

[1] Y. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 116402 (2007).

[2] R. Bel *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 220501 (2004).

P20 STS 測定から見た FeSe 純良単結晶の超伝導ギャップ構造

綿重達哉^{1,2}, 花栗哲郎², 幸坂祐生², 岩谷克也², 付英双², 笠原成¹,
池田浩章¹, 渡辺大樹¹, 水上雄太¹, 三上拓也¹, 川本雄太¹, 蔵田聡¹,
芝内孝禎¹, 松田祐司¹, A. Böhmer³, T. Wolf³, C. Meingast³, H. v. Löhneysen³

¹京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

²独立行政法人理化学研究所 CEMS

³Karlsruhe 工科大学

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



我々は蒸気輸送法を用いて作製した純良な FeSe の単結晶[1]において走査型トンネル顕微鏡および走査トンネル分光測定(STS)を用いて超伝導ギャップ構造の研究を行った. 双晶境界を横切る直線上で STS 測定を行ったところ, 双晶境界から離れた領域では状態密度スペクトルがノードの存在から期待される V 字形をしているのに対し, 双晶境界に近づいてくるとスペクトル形状がフェルミエネルギー近傍に平坦な領域を持つ U 字型へと徐々に変化するという, 振る舞いがみられた. このことは双晶境界近傍で FeSe の超伝導ギャップのノードが消失してフルギャップになっていることを示している. さらに 30 nm 程度の非常に狭い間隔で 2 本がペアになって平行に走っている双晶境界についても同様の STS 測定を行った. すると非常に面白いことに, この双晶境界に挟まれた領域では, 双晶境界の外の領域で開いていたものよりもはるかに大きい ± 0.4 meV 程度のギャップが開くことがわかった. この異常な振る舞いの原因としては, 双晶境界近傍で時間反転対称性の破れた超伝導が実現している可能性が考えられる[2].

本測定は理化学研究所花栗グループの STM システムを用いて行ったものです.

[1] A. E. Böhmer *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 180505(R) (2013).

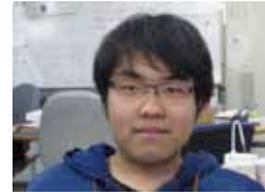
[2] M. Sigrist *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 2835 (1996).

P21 磁場侵入長からみた $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A=\text{Cs}, \text{Rb}$) の超伝導ギャップ構造

下山 祐介^a, 水上 雄太^a, 川本 雄太^a, 蔵田 聡信^a, Philipp Burger^b,
Anna Böhmer^b, Frédéric Hardy^b, Thomas Wolf^b, Christoph Meingast^b,
Hilbert von Löhneysen^b, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^a

^a京大院理, ^bKarlsruhe Institute for Technology

E-mail : shimoyama.yuusuke.64a@st.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な関わりをもつ超伝導ギャップ構造が精力的に研究されている. 中でも KFe_2As_2 はフェルミ面がホール面のみで構成されているなど特異な電子状態を持つことから精力的に研究されており, その超伝導ギャップ構造は磁場侵入長, 熱伝導率, 光電子分光, 比熱測定からゼロ点 (ノード) を持つことが報告されている[1-5]. KFe_2As_2 の K を同族置換した $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) は, KFe_2As_2 と類似する性質を持っていると考えられ, それらの超伝導ギャップ構造を明らかにすることは KFe_2As_2 の超伝導発現機構を解明する上で有効である.

今回我々は, $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) の純良単結晶試料の磁場侵入長測定を 80 mK の極低温まで行った. 磁場侵入長測定は低エネルギーにおける準粒子励起を直接観測できるため超伝導ギャップ構造の解明に有効な手法である. その結果どちらの試料の磁場侵入長においても低温で T のべき乗 (T^α , $\alpha = 1.4\sim 1.5$) の温度依存性が見られた. これらは超伝導ギャップ構造がノードを持つことを示唆するものである.

- [1] K. Hashimoto *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 014526 (2010).
- [2] J. K. Dong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 087005 (2010).
- [3] D. Watanabe *et al.*, arXiv:1307.3408
- [4] K. Okazaki *et al.*, Science **377**, 1314 (2012).
- [5] S. Kittaka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 013704 (2014).

P22 鉄ヒ素系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の電子ドーピングによる反強磁性—超伝導—超伝導—反強磁性相転移

藤原直樹^a, 桜井亮介^a, 飯村荘史^b, 松石聡^b, 細野秀雄^b, 山川洋一^c, 紺谷浩^c

^a京都大学 人間・環境学研究科,

^b東京工業大学 フロンティア・応用セラ研,

^c名古屋大学 理学研究科

E-mail : naoki@fujiwara.h.kyoto-u.ac.jp



$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ は, 鉄ヒ素系高温超伝導体の代表物質である $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の姉妹物質であり, H 置換により過剰な電子ドーピングが可能であることから最近注目されている. 図1のように, 二つの超伝導 (SC) ドームが現れてから, 更に H を過剰にドーピングすることにより, 反強磁性 (AF) 相が逐次的に現れる [1]. この AF 相の核磁気共鳴法による実験結果, 及び発現機構の理論について紹介する.

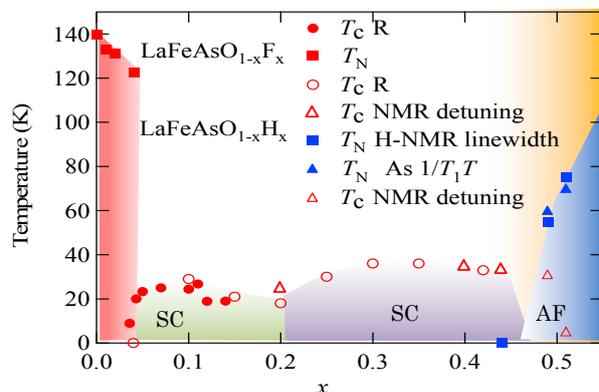


図1 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の相図

- [1] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 097002

P23 Ferromagnetic epitaxial thin film of SrRuO₃ deposited on the superconducting Sr₂RuO₄ crystal



M.S. Anwar^a, Y. Shin^b, S. Lee^b, S. Yonezawa^a, T. W. Noh^b and Y. Maeno^a

^a Department of Physics, Kyoto University, Japan

^b Department of Physics, Seoul National University, Korea

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

Among junctions between a superconductor and a metal, junctions between a spin-triplet superconductor (T) and a ferromagnetic (F) metal are of particular interest. Such T/F junctions will provide important information of the spin-triplet superconducting order parameter. Indeed, it is theoretically predicted that the charge and spin supercurrent of a T/F junction is strictly associated with the angle between superconducting order parameter of the spin triplet superconductor and the magnetization of the ferromagnet [1-2].

The absence of good thin films of spin triplet superconductors is the main issue toward realization of T/F junctions. Therefore, we develop an "inverse" technique: We deposit SrRuO₃ ferromagnetic thin films on a Sr₂RuO₄ superconductor as a substrate by Pulsed Laser Deposition. We observed that the SrRuO₃ films exhibit Curie temperature of 160 K and the out-of-plane (*c*-axis) the easy axis. Transport properties reveal that SrRuO₃/Sr₂RuO₄ interface has a good electrical contact. Our preliminary results will stimulate the investigations of proximity effect in T/F junctions.

[1]Brydon, Phys. Rev. B **83**, 180504(R) (2011).

[2]Gentile, Phys. Rev. Lett. **111**, 097003 (2013).

P24 モット絶縁体 Ca₂RuO₄ への一軸性圧力効果の面内異方性

谷口晴香^a, 西村佳悟^a, 石川諒^a, 米澤進吾^a, Swee K. Goh^{b,c}, 中村文彦^{d,e}, 前野悦輝^a

^a 京都大学, ^b Univ of Cambridge, ^c The Chinese Univ. of Hong Kong,

^d 広島大学, ^e 久留米工業大学

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

反強磁性モット絶縁体 Ca₂RuO₄ では軌道状態が結晶構造と密接に結合しており, 等価数元素置換・静水圧・薄膜・電場などの外場によって電子状態が劇的に変化することが知られている. 例えば, 0.5 GPa 以上の静水圧下では金属相が誘起されるのだが, これは結晶中の RuO₆ 八面体の面間方向の収縮歪みが解消され, Ru の 4d 電子の *xy* 軌道と *yz,zx* 軌道のエネルギー差が縮まるためである. 我々はこの関係に着目し, 面内方向に一軸性圧力 (一軸圧) を印加すれば, 伸ばしたい面間方向に結晶がフリーなため静水圧の場合よりも低圧で金属化を起こせるのではないかと考えた. また, 一軸圧ならではの利点として, 圧力方向によって異なる電子状態を作り出せる可能性もあると考えた.

以上の期待のもと, 面内 Ru-O ボンドに平行な方向 ([100]_T) ・そこから 45° ずれた方向 ([110]_T) の 2 種類の面内一軸圧のもとで Ca₂RuO₄ の電気抵抗および磁化を測定した. その結果, [100]_T, [110]_T 方向の一軸圧を用いるとそれぞれ 0.4 GPa, 0.2 GPa 以上で強磁性金属相を誘起できることを明らかにした. これらの臨界圧力が静水圧の場合よりも小さいことは, 一軸圧が軌道自由度を持つ系の電子状態を変えるのに有効であることを示している. また, 強磁性・B 型反強磁性の臨界圧力および磁化の強磁性成分の圧力依存性が, 面内一軸圧の方向によって異なることも明らかにした. これらの結果は, Ca₂RuO₄ の斜方晶格子歪みと試料中のツインドメインの存在を考慮することで理解できる.

P25 スピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 の高感度比熱測定

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 Sr_2RuO_4 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が、磁場が導電面に平行かつ 0.8 K 以下の場合において、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発見した[1]。 Sr_2RuO_4 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、 Sr_2RuO_4 の一次相転移は、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。

我々は、この物質の超純良な単結晶試料の高感度の比熱測定を行った。その結果、著伝導転移が一次相転移になる条件下では、超伝導の比熱や上部臨界磁場に導電面内磁場異方性が現れることが分かった[2]。さらに、比熱の導電面内磁場方向依存性にも、1.3 T 付近で複雑な構造が現れることがわかった。これらの異常な面内異方性は、一次相転移のメカニズムと重要な関連があると考えられる。

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

[2] S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno, *in preparation* (2014).

P26 Electric double layer transistor based on $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$

M.P. Jimenez S.^a, Y. Sugimoto^a, N. Yoshikawa^a, K. Tanaka^a S.

Yonezawa^a, T. Nojima^b, K. Ueno^c, Y. Maeno^a

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

^b Institute for Materials Research, Tohoku University.

^c Department of Basic Sciences, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo.

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



Charge carrier accumulation in materials is one of the key for controlling electronic behavior of materials. High carrier accumulation can provoke phase transitions, such as magnetic ordering and superconductivity. High carrier accumulation has been achieved by the electric double layer (EDL) method that consists of a solid-electrolyte interface (see Fig. [1]). Because ions in the electrolyte can be very close to the surface (~ 1 nm), the electric field in the substrate surface is bigger than the one that could be originated by a parallel plate used in field-effect transistors (FET). Devices based on EDL method using $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ have already been studied [1]. It has been revealed that superconductivity in $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ is induced by electric field with EDL.

The main goal of our project is to compare the behavior between $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ and $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ devices. In this poster we will present our advances in the device fabrication.

[1] K. Ueno *et al.* *Nature Mater.*, **7**, 855 (2008)

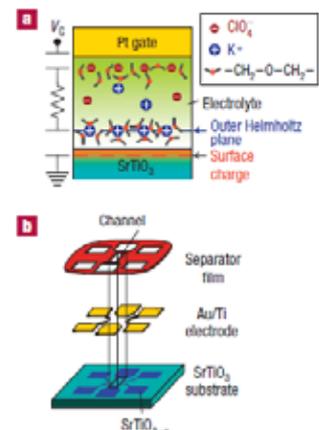


Fig. [1]

P27 Sr₂RuO₄の超伝導状態における磁化の増大

石田憲二^a, 杉本大輔^a, 軽部皓介^a, 山中隆義^a, 家哲也^a, 深澤英人^a, 毛志強^a, 三宅和正^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トヨタ理研

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



超伝導体 Sr₂RuO₄は、T_c以下の Knight-shift の測定[1,2]や、偏極中性子散乱実験[3]により、超伝導状態でスピン帯磁率に変化が見られないことから、スピン三重項超伝導体であると考えられている。

我々は今回、希釈冷凍機と横磁場超伝導磁石を組み合わせた装置と単結晶試料を用い、磁場を正確に RuO₂面に平行に印加した状態で ⁹⁹Ru核と ⁸⁷Sr核の NMR測定を行い共鳴線のシフトや広がりやを 0.9 テスラ以上の広範囲な磁場領域で測定を行った。⁹⁹Ru核では Ru-4d電子の影響を受け大きな Knight-shiftを示すのに対し、⁸⁷Sr核ではスピン密度が小さいことを反映して Knight-shiftの値は小さい。したがって二つの異なる核の結果を比較することにより、スピンによる寄与と超伝導電流による反磁性の効果を分離できる。

今回、面内に 0.9 テスラの磁場を印加し測定したところ ⁹⁹Ruのナイトシフトの絶対値が常伝導状態の値に比べて数パーセント増大することを見出した。この結果は、磁場中超伝導状態で磁化が増大していることを示す。発表では実験の詳細と、超伝導状態で磁化が増大する機構について議論する予定である。

[1] K. Ishida *et al.* Nature **396**, 658 (1998), [2] K. Ishida *et al.* Phys. Rev B **63**, 060507 (2001).

[3] J. A. Duffy *et al.* Phys. Rev. Lett. **85**, 5412 (2000).

P28 NMRを用いた鉄系超伝導体 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂における不純物効果の研究

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



2008年に発見された鉄系超伝導体の超伝導発現機構を解明するため、この系における超伝導ギャップの対称性が盛んに研究されている。鉄系超伝導体における不純物効果を正しく理解することは、超伝導ギャップの対称性を解明する上でも有用であると考えられる。

我々は鉄系超伝導体 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ (T_c = 30 K) について ³¹P核の NMRを用いて微視的に調べている[1, 2]。今回我々は BaFe₂(As_{1-x}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をドーピングした単結晶試料を作製し、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。

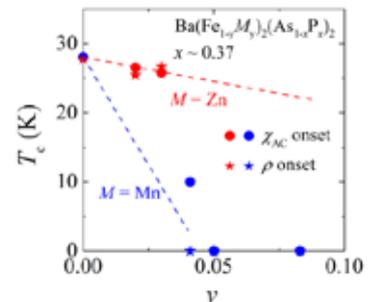


図1 T_cの不純物濃度依存性.

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

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

P29 NMR study for magnetic field and uniaxial pressure response in strongly anisotropic metamagnet UCoAl

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 物理学専攻

^c東北大学 極低温科学センター

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



UCoAl の基底状態は常磁性(PM)であるが、わずかな磁場や圧力で強磁性(FM)に転移する、非常に不安定な状態に位置する。常圧では c 軸方向に磁場を掛けると強磁性へ一次相転移(メタ磁性転移)を起こす。一方、 c 軸方向に一軸性圧力を加えるとゼロ磁場でも強磁性が現れることが知られている(図)。我々は、NMR 測定を用いて、先行研究の結果を再現し、強磁性臨界点の磁気ゆらぎの振舞いを調べるために、単結晶 UCoAl に対して、 c 軸方向の磁場、および、 b , c 軸方向の一軸性圧力を制御しながら Al 核の NMR 測定を行った。ポスター発表では、これらの結果を報告する。

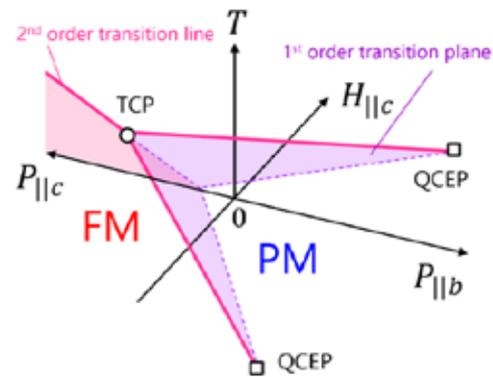


図. UCoAl の温度(T) - c 軸磁場($H_{\parallel c}$) - 一軸性圧力($P_{\parallel b,c}$) 相図。
○は三重臨界点(TCP),
□は量子臨界終点(QCEP)を表す。

P30 UCoGe における強磁性揺らぎが誘起する三重項超伝導

服部泰佑^a, 軽部皓介^a, 井原慶彦^a, 石田憲二^a,

出口和彦^b, 佐藤憲昭^b, 山村朝雄^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



私たち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 (NMR) により研究しています。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ました。加えて、この特殊な超伝導の発現メカニズムは磁石になるとうとする性質(磁気揺らぎ)そのものであることを指摘しました。これは、磁気揺らぎを外部磁場で制御することで、超伝導が磁気揺らぎの大きなところで生じていることを見出したことによります(図)。発表では、NMR ナイトシフトの測定結果から超伝導下における電子のスピン磁化率についての実験結果も紹介し、強磁性縦揺らぎが誘起するスピン三重項超伝導の実現について議論します。

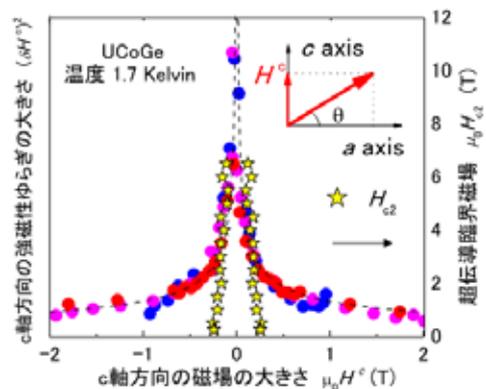


図1. 磁気揺らぎと臨界磁場の磁場依存性

P31 強磁性超伝導体 UCoGe の ^{59}Co 核四重極共鳴を用いた試料依存性の研究

杉本 大輔^a, 服部 泰佑^a, 軽部 皓介^a, 石田 憲二^a, 出口 和彦^b, 佐藤 憲昭^b, 山村 朝雄^c, 水戸 毅^d

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b名古屋大学 理学研究科 物質理学専攻

^c東北大学 金属材料研究所

^d兵庫県立大学 物質理学研究科

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



ウラン化合物 UCoGe は強磁性と超伝導が微視的に共存している興味深い物質である。超伝導と強磁性の関係を調べることで、超伝導の新たな側面が見えてくることが期待できる。我々は、UCoGe の物性を ^{59}Co 核四重極共鳴 (NQR) を用いて調べている。

核四重極共鳴 (NQR) とは、周囲の電荷の作る球対称でない電場勾配により原子核のエネルギー準位が分裂することを利用した共鳴のことで、対象の原子核とその周りの動的、静的なマイクロな情報を得ることができる。NMR のように大きな外部磁場をかけなくてよいため、磁場に弱い超伝導や、内部磁場の情報を調べるのに適している。

UCoGe は試料依存性が大きいことが報告されており、単結晶試料においても、内部磁場の大きさに違いがあったり、超伝導は示すが強磁性は示さない試料が存在する。強磁性と超伝導の関係を調べる上で、試料依存性を調べておくことは重要である。

そこで我々は UCoGe の試料依存性を核四重極共鳴を用いてマイクロな観点から調べている。当日は、核四重極共鳴と、 ^{59}Co 核四重極共鳴を用いて得られた結果について紹介する。

P32 ACo_2P_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$) の ^{31}P -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



ACo_2P_2 ($A = \text{アルカリ土類金属}, \text{希土類金属}$) は ThCr_2Si_2 型構造 ($I4/mmm$) の層状化合物であり、辺共有した Co_2P_2 四面体層と A サイト層が交互に積層している。 A 層を挟んだ Co_2P_2 層間に P-P 結合が生じ、相互作用が三次元的な collapsed tetragonal (cT) 構造および P-P 結合が弱く相互作用が二次元的な uncollapsed tetragonal (ucT) 構造に分類される (図 1)。これらの化合物は Co_2P_2 面内での相互作用が強磁性的であり、 $A = \text{La}$ (ucT 構造) では強磁性体、 $A = \text{Ca}$ (cT 構造) では A 型反強磁性体であり、いずれも秩序層では Co_2P_2 面内で磁気モーメントが強磁性的に揃っている [1, 2]。また、 $A = \text{Sr}$ (ucT 構造) 強磁性スピンゆらぎが支配的な Nearly ferromagnetic metal であり、60 T の高磁場下で常磁性体から強磁性体へ転移する遍歴電子メタ磁性転移を示す。今回 ACo_2P_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$) の単結晶試料を合成し、 ^{31}P 核の NMR 測定により微視的な物性測定を行った。いずれの物質でも強磁性スピンゆらぎが支配的であった。発表ではそれぞれの物質のスピンゆらぎの大きさや、異方性について比較し、議論する予定である。

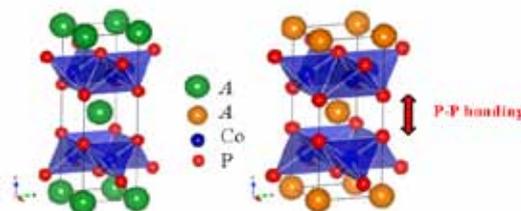


図 1. ACo_2P_2 の ucT 構造 (左) および cT 構造 (右)。

[1] M. Reehuis, W. Jeitschko *et al.*, Journal of Alloys and Compounds **266**, 54 (1998).

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

P33 $S=1/2$ クラスタ磁性体 $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ における逐次相転移と磁気相図

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 : chiuyuya@kuchem.kyoto-u.ac.jp



$\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ は、形式価数 5.5 価の Re 原子が金属結合による二量体を形成している。二量体間の d 軌道の混成により縮退のない分子軌道的な d 電子クラスター軌道を持ち、クラスターあたりで 3 つの d 電子を有している。その結果、1 つの不对 d 電子を持ち、クラスター 1 つあたりで $S=1/2$ の物性を担っている^[1]。 $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ の純良な試料を合成し、物性測定を行ったところ、低温で磁場依存性の強い逐次相転移を示すことが明らかになり、磁化過程においても二段階のスピンフロップ的な相転移を観測した。これらの結果から温度-磁場相図を作成すると、2 本の一次転移線と 2 本の二次転移線が合わさる非自明な多重臨界点が現れることが明らかになった。この多重臨界点は、通常の二重臨界点や

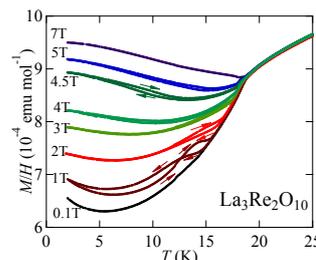


図 1: $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ の磁化率の温度依存性。

四重臨界点のように競合する 2 つの秩序変数がある場合でのランダウの相転移の理論^[2,3]で説明することができず、複数の自由度のカップリングによりもたらされたのではないかと考えられる。

- [1] H. L. Cuthbert, *et al.*, *Inorg. Chem.* **46**, 8739 (2007). [2] K. S. Liu and M. Fisher, *J. Low Temp. Phys.* **10**, 655 (1973).
[3] M. E. Fisher and D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1350 (1974).

P34 Yb 化合物 $\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$ の価数転移の x 依存性

中東 太一^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 松尾 晶^b, 金道 浩一^b, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^b東京大学 物性研究所

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



YbInCu_4 は価数転移を示す物質として盛んに研究が行われてきた。この物質は高温部においてキュリーワイス型の常磁性を示し、このとき Yb はほぼ 3 価である。温度を下げていくと転移温度 $T_v = 42$ K において、パウリ常磁性体へと一次相転移を示し、Yb は約 2.8 価の価数揺動状態にある [1]。低温相のパウリ常磁性状態における磁化過程の測定により、転移磁場 $H_v = 33$ T ($T = 4.2$ K) で約 2.8 価からほぼ 3 価へ価数転移することが観測されている[2]。

YbInCu_4 は In サイトに Yb が固溶した $\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$ が存在することが知られているものの、その物性の詳細については明らかになっていない。そこで、我々は仕込み組成において $x = 0$ から 0.5 までの試料を合成し、磁化率の温度依存および磁化過程について系統的に調べた。固溶量 x の増加に伴い近藤温度に対応すると考えられる磁化率の極大値が高温側にシフトし、一方で転移は不明瞭になった。さらに x を増やした試料では、近藤効果による極大値や転移は消滅し、強磁場パルスマグネットを用いた磁化過程の測定においても磁化率の温度変化における結果と対応するような結果を得た。近藤温度の変化から、固溶量の増加により価数揺動状態が不安定となることが示唆され、このことは転移の挙動とも一致していると考えられる。

- [1] J. Felner *et al.*, *Phys. Rev. B* **33**, 617 (1986). [2] K. Yoshimura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 851 (1988).

P35 多重自由度を有するダブルペロブスカイト A_2BTiF_6 における多様な相転移

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



ペロブスカイト型化合物は、構成イオン間に隙間が生じることによる格子の不安定性と磁性イオンの軌道の占有の自由度に起因して、強誘電転移や軌道秩序などの興味深い物性を示す。そこで我々は、ペロブスカイトの派生の化合物でスピンの幾何学的フラストレーションも有するダブルペロブスカイト型フッ化物 A_2BMF_6 に着目した。 A_2BMF_6 は A , B サイトには Na , K , Rb , Cs の4種類のアルカリ金属, M サイトには三価の全ての $3d$ 遷移金属が入る非常に多彩な化合物群であるが、物性の報告はこれまでにほとんどない。

本化合物群に属する化合物には様々な自由度が存在する。一つ目はペロブスカイトと同様の格子の不安定性が存在することである。格子の不安定性は、イオン間の隙間の大きさなどによって変化し、 A_2BMF_6 では主に A , B の組み合わせによって格子の不安定性が変化する。二つ目は M^{3+} が正三角形を基調とした面心立方格子を形成しており、スピンの幾何学的フラストレーションが期待できることである。さらに、 $M^{3+} = Ti^{3+} (d^1)$, $V^{3+} (d^2)$ などの化合物は軌道の自由度を有している。そこで本研究では、 A , B , M の組み合わせを変えることによってスピン・軌道・格子の自由度を系統的に変化させながら、多重自由度の絡み合いが織りなす新奇物性の探索を行った。前回までの学会で Ti 系 ($S = 1/2$) と V 系 ($S = 1$) の基礎物性を報告した[1, 2]。 A_2BTiF_6 に属する五つの化合物は室温ではすべて立方晶であるが、低温で様々な相転移を起こす。例えば K_2NaTiF_6 は低温で逐次構造相転移を示す。今回我々は Ti 系 ($S = 1/2$) の物性を格子の不安定性で整理し、多様な相転移に対する解釈を試みた。また、これらの相転移が多重自由度の競合が織りなすものであるかをNMR測定によって調べた。 [1, 2] 後藤真人 他, 第11, 10回 LTM講演会・研究交流会(2013, 2012).

P36 秩序型 ReO_3 構造を有する $3d$ 遷移金属フッ化物 $MZrF_6$ のフラストレーション効果

田口篤史^a, 植田浩明^a, 道岡千城^a, 松尾晶^b, 金道浩一^b, 吉村一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

^b東京大学 物性研究所

E-mail : a.taguchi@kuchem.kyoto-u.ac.jp



ダブルペロブスカイト化合物 A_2BTiF_6 ($A = Cs, Rb, K$; $B = Rb, K, Na$; $A \neq B$) は $-40K$ 程度のワイス温度をもち、面心立方格子のスピンフラストレーションや軌道の自由度、格子の不安定性の競合により多彩な物性を示すことが報告されている^[1]。そこで、我々はダブルペロブスカイト構造の A サイトを取り除いた構造である秩序型 ReO_3 構造を有する $3d$ 遷移金属フッ化物 $MZrF_6$ に着目した。この構造は隙間が大きく、この構造をもつ物質の多くは室温付近で構造相転移を起こすため低温部で格子の不安定性はほとんど存在しないと考えられる。したがって低温ではフラストレーションと軌道の自由度の競合により基底状態が決定していると考えられる。

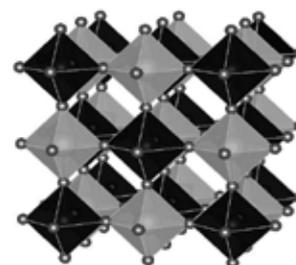


図 1. $MZrF_6$ の結晶構造

我々は秩序型 ReO_3 構造を有する $3d$ 遷移金属フッ化物 $MZrF_6$ のうち、 $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ の8つの化合物の合成に成功した。その中で $M = V, Cr, Mn, Fe, Cu$ はワイス温度が $-10K$ 以下の弱い反強磁性相互作用を持ち、磁化に異常は見られない。一方、 $NiZrF_6$ は $-11K$ のワイス温度を持ち $3K$ で反強磁性秩序を形成する。また、 $TiZrF_6$ および $CoZrF_6$ はそれぞれ $-75K, -49K$ のワイス温度を持ちながらも $2K$ 以上で磁化に異常を示さない。

本発表では $MZrF_6$ の8つの化合物の物性を系統的に考察し、 M サイトの磁性原子依存性を議論する。

[1] M. Goto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82** 104709 (2013).

P37 異常原子価の Cr をもつ層状物質 CrSe₂ 及び周辺物質の物性

小林慎太郎, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良

京都大学 理学研究科 化学専攻

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



一般に, 3 価の Cr は, t_{2g} 軌道が半閉殻である安定な電子状態をもつが, 4 価の Cr は, 不安定な状態であることが知られている. 従って, 4 価の Cr を含む化合物は, その不安定な価数状態に由来した特異な電子状態をとり, 新奇な物性が期待できる. また, Cr^{4+} は 3 重縮退した t_{2g} 軌道に 2 個の d 電子を有しており, 軌道の自由度をもつ. これらの観点から我々は, 異常原子価の 4 価の Cr をもち, 価数不安定性と軌道自由度を合わせ持つ層状物質 CrSe₂ に着目し研究を進めている. これまでの研究で, 我々は CrSe₂ が逐次構造相転移を示し, それに伴い磁化率, 電気抵抗率が大きく変化することを明らかにした. これらの挙動は, 化合物中の一部の Cr が軌道秩序を起こし, 残りの Cr の価数が 4 価から 3 価に変化したことを示唆している.

今回, 我々は Se よりも電気陰性度の高い S を Se サイトに固溶させることで, Cr の価数不安定性を制御し, 物性を系統的に研究した. ドープによって相転移の挙動が変化していき, S を 4%程度固溶させた化合物において母体と異なる基底状態が実現した. これは S ドープにより 4 価の Cr の価数状態が安定化されたことを示唆している. 詳細は当日報告する.

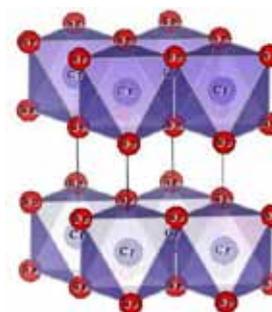


図 1. CrSe₂ の結晶構造.

P38 YbCuAs₂ の合成と物性

中村 祐太, 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 : nakamura.yuuuu@kuchem.kyoto-u.ac.jp

YbCuAs₂ は, 図 1 に示されるような HfCuSi₂ 型構造をもつ[1]. これまで HfCuSi₂ 型の結晶構造をもつ化合物において, 電荷密度波(CDW) 転移[2]や多段メタ磁性転移[3]が観測されており, その 2 次元構造に起因する特異な物性に興味を持たれている.

YbCuAs₂ についてはこれまで多結晶試料の物性が報告されており[4], de Gennes scaling 則から外れる高い T_N をもつことが知られている. また, $RCuAs_2$ ($R = Sm, Gd - Dy$) が T_N より高温領域で電気抵抗に極小をもつものに対し, YbCuAs₂ ではこういった振る舞いが見られない. 近藤効果に対して RKKY 相互作用が優勢であると期待される Gd 系などで電気抵抗極小が見られ, 近藤効果が優勢であると期待される Yb 系で電気抵抗極小が見られないのは通常とは異なった現象であり, 注目を集めている.

今回 LiCl/KCl フラックス法を用いて, YbCuAs₂ の単結晶試料を合成することに成功した. この試料について電気抵抗測定を行ったところ, 新たに $T = 235 \sim 250$ K にかけて 1 次転移的な異常を観測した. この高温における異常が, 低温の特異な物性の発現に関わっている可能性がある.

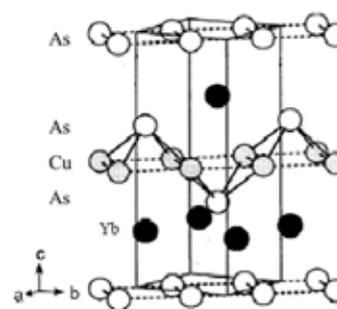


図 1 : YbCuAs₂ の結晶構造.

[1] J.-P. Jemietio *et al.*, J. Alloys. Comp. 338 (2002) 93.

[2] C. Song *et al.*, Phys. Rev. B 68 (2003) 035113.

[3] K.D. Myers *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 205 (1999) 27.

[4] E.V. Sampathkumaran *et al.*, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 036603.



P39 半導体表面上における金属超薄膜の電気伝導

野間 俊, 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 : noma.t@kuchem.kyoto-u.ac.jp



半導体表面上における金属超薄膜は低次元系であり特異な物性を示す。その例として、スピン軌道相互作用によりゼロ磁場でスピンの縮退が解けることが挙げられる。電子状態についての研究は主に角度分解光電子分光(ARPES)を用いて行われてきたが、その測定の困難さゆえに電気伝導に関する研究はあまり進んでいないのが現状である。そこで、当研究室において超高真空下で作成した超薄膜の電気伝導度を *in situ* で測定できる装置を開発した。この装置では、広い温度範囲(8.5-370 K)での安定な測定が可能である。

スピン分裂した電子構造を有する系(Pb/Ge)の電気抵抗が高温では温度に比例し、低温では残留抵抗に収束する振る舞いを見せた。これは金属的な電気抵抗の温度依存性であり、ARPES 結果を定性的に満足する。一方、その伝導度は(11.2 mS/□)であり、電子構造からドルーデモデルを用いて評価した値(1.1 mS/□)よりも大きかった。この値はPb 薄膜 8 層分に相当する。これらは Pb/Ge の電子構造に伝導度が高くなる特徴があることを示唆している。そこで、電子格子結合定数 λ を評価することで電子構造と輸送現象の関係性を調べた。ARPES スペクトルのバンド幅の温度依存性から $\lambda_{\text{PES}}=0.3-0.6$ を得た。さらに、抵抗の温度依存性から輸送現象における電子格子結合定数 $\lambda_{\text{tr}}=0.14$ を得た。 λ_{tr} が λ_{PES} よりも有意に小さいことは後方散乱が抑制されていることを示唆しており、電子構造のスピン分裂を反映している可能性があるという点で非常に興味深い。

P40 多孔性配位高分子と多孔性配位高分子被覆ヨウ化銀ナノ粒子の合成

山本 貴之^a, 小林 浩和^{a,b}, Kosmas Prassides^c, 北川 宏^{a,b}

^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

^cDepartment of Chemistry, Durham University

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



金属イオンが有機配位子の架橋により形成される多孔性配位高分子(MOF/PCP)は、規則的なナノ空間を有する多機能材料として盛んに研究が行われている。本研究では最も古くから知られている MOF であるプルシアンブルーの類縁体 $\text{Ag}_3[\text{B}(\text{CN})_6]$ および $\text{A}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ を合成し、その結晶構造を調べた。

近年、MOF とナノ粒子それぞれの利点を積極的に利用し、複合材料を作製することで機能が向上することが見出されている。本研究ではヨウ化銀に着目した。バルクのヨウ化銀は常温ではイオン伝導性に乏しい β/γ 相として安定に存在しているが、147 °C以上の高温では α 相に構造相転移し、 1 S cm^{-1} を超える非常に高い銀イオン伝導性を発現する。しかしながら、 α 相は 147 °C以上の高温でしか存在できず、実用化には大きな課題となっている。一方、有機ポリマーを保護剤として用いてヨウ化銀を 10 nm 程度までナノサイズ化することで α 相が室温付近まで安定化することがわかってきた。しかし、これまでに数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子の報告例はなく、この粒径範囲での相挙動は明らかになっていない。本研究では MOF で被覆することにより数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子を作製し、ナノサイズ化が物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

P41 金属ナノ粒子/多孔性配位高分子複合物質の新規作製法とその物性

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

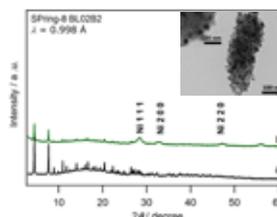
^a京大院理, ^bJST-CREST, ^c九大 CMS, ^d阪府大院理, ^e九大院工

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, Ni₂(dhtp)(H₄dhtp = dihydroxyterephthalic acid)を用い、真空下で加熱して熱分解反応により複合体を行った。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、Ni₂(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)Ni₂(dhtp), (b)Ni ナノ粒子/MOF 複合体)と TEM 像

P42 Ni 二核錯体の合成とこれを鋳型とした 2 本鎖 MX-ladder 合成の試み

橋口 良太, 大坪 主弥, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻

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

一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体, MX-chain は遷移金属イオンがハロゲンにより架橋され交互に並んだ一次元構造をしている金属錯体である。近年では 2 本鎖 MX-ladder, 4 本鎖 MX-tube などの一次元, 二次元, 三次元の境界領域(次元交差領域)にある MX 型金属錯体が合成され, その特異な電子状態が注目を集めている。しかし現在までに合成されている次元交差領域の MX 型金属錯体は Pt 錯体のみでありスピンを持たない。

今回我々は次元交差領域の MX 型金属錯体にスピンを導入し新奇の磁気物性を探索することを目的として, Ni を用いた 2 本鎖 MX-ladder の構築を目指し研究を行った。現在までに出発物質の溶液に Br₂を拡散させることで, 2 本鎖 MX-ladder の基盤となる 2 種類の新規のニッケル二核錯体, [(dien)Ni(H₂O)₂]₂(azpy)Br₄ (dien: diethylenetriamine, azpy: 4,4'-azopyridine, 図 1) と [(dien)NiBr(H₂O)]₂(ppda)Br₄ (ppda: *p*-phenylenediamine, 図 2)の合成に成功した。今回はこれらのニッケル二核錯体の合成と, これらを鋳型とした 2 本鎖 MX-ladder 合成の展望について紹介する。

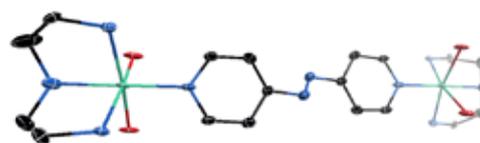


図 1 [(dien)Ni(H₂O)₂]₂(azpy)Br₄ の構造

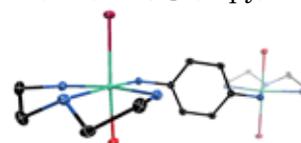


図 2 [(dien)NiBr(H₂O)]₂(ppda)Br₄ の構造

P43 三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子ナノ薄膜が示すガス吸着挙動および構造変化



原口 知之^a, 大坪 主弥^{a,b}, 坂田 修身^c, 藤原 明比古^d, 北川 宏^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^bJST-CREST, ^cNIMS/SPring-8,

^dJASRI/SPring-8

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

多孔性配位高分子はゲスト分子の吸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. これまでに我々は, 三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子: $\text{Fe}(\text{pz})\text{M}(\text{CN})_4$ (pz = pyrazine; M = Ni, Pd, Pt) について, 結晶配向性のナノ薄膜を金基板上に構築することに成功している[1]. 今回我々は, 種々のゲスト分子を対象に吸着挙動と構造変化について検討した. $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 膜について, 水晶発振マイクロバランス測定から得られた重量変化を各ゲスト分子の相対圧に対してプロットすることで図に示す吸着等温線を得た. 比較的分子サイズが小さい EtOH, MeCN, H_2O では可逆的な分子の吸脱着が観測され, EtOH については幅広いヒステリシスが観測された. 一方で, これら 3 種のゲスト分子よりも分子サイズの大きなベンゼンとトルエンでは吸着がほとんど観測されず, 分子サイズに応じた吸着の選択性が発現していることが示唆された. 構造変化を含めた詳細は当日報告する.

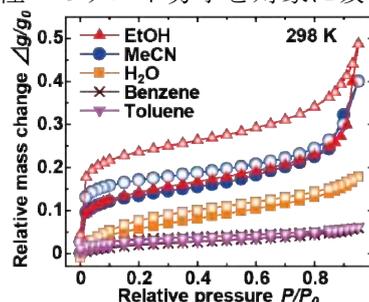


図 $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 膜の吸着等温線
中塗りは吸着過程, 白抜きは脱離過程

[1] K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 9605.

P44 TCNQ 保護 Pd ナノ粒子の合成及び水素圧力下 *in situ* 固体 NMR を用いた Pd 中の水素固溶状態に関する研究



出倉 駿^a, 小林 浩和^{a,b}, 池田 龍一^{a,b}, 前里 光彦^a,

Lahcène Ouahab^c, 北川 宏^{a,b}

^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,

^cInstitute de Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS,

Université de Rennes 1

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

パラジウム(Pd)は白金族元素の一つであり, 水素化触媒や水素の貯蔵・精製・同位体分離など幅広い分野で研究が行われている重要な元素である. Pd に水素圧力を加えていくと, 金属表面で解離した水素原子が金属格子中に侵入し, Pd と水素の固溶体相(α 相; Pd + H)を形成する. さらに圧力を加えていくと, Pd と水素原子が化学結合した水素化物相(β 相; Pd-H)に一次相転移することが知られている. しかしながら, 現在まで Pd と水素の相互作用に関する研究は水素化物相に関するものが殆どであり, 固溶体相に関する報告例は無い. 本研究では, 水素圧力下 *in situ* 固体 ^1H -NMR 測定により固溶体相を詳細に調べることを目的とした. 一方, Pd をナノサイズ化していくと, 比表面積の増大や電子状態の離散化によりバルクとは異なる対水素反応性を示すことが知られている. 例えば, サイズの減少に伴い, 水素分子の解離能力は高くなるものの, 水素を吸蔵させる能力は減少する. そこで, 本研究では Pd ナノ粒子の水素吸蔵能を向上させるために, 電子アクセプター分子である TCNQ とその誘導体を保護剤として用いた Pd ナノ粒子を合成した. 詳細は当日報告する.

P45 π - d 系有機導体(DIETSe)₂MBr_{4x}Cl_{4(1-x)} [M = Fe, Ga]の強磁場物性

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



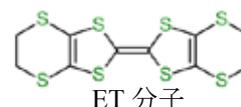
(DIETSe)₂MX₄ [M = Ga, Fe ; X = Br, Cl]は、同形構造を有する擬一次元有機導体であり、 π 電子のスピンドensity波 (SDW) 不安定性に加えて、M = Fe の場合には、 d スピンの反強磁性 (AF) 秩序が共存する系である。これまでに、M = Fe のハロゲン混晶系 (DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}において、Br 濃度が増加するにつれ、SDW 転移が抑制され、AF 転移温度が上昇することから、Br の増加が π 電子系の2次元性、 π - d 相互作用の増大に対応することが明らかとなった。今回、我々は、磁場強度や圧力、温度などをパラメータとして混晶の電子状態について詳細に調べる目的で、FeCl₄ 塩と FeBr₄ 塩の中間の電子状態にあると考えられる FeBr₂Cl₂ 塩と、新たに合成した非磁性対照物質の GaBr₂Cl₂ 塩を用いて、45 T までの強磁場物性測定を行った。その結果、両混晶で、約 4 kbar の圧力下、磁場誘起 SDW (FISDW) 転移を観測した。さらに、GaBr₂Cl₂ 塩では、磁気量子振動が観測され、30 K においても振動が明瞭に見られたことから、この系が非常に小さな有効質量を有することが示唆された。また、FeBr₂Cl₂ 塩において、1 K 以下の低温で磁気抵抗、磁気トルクに、混晶特有のヒステリシス現象を見出しており、当日、併せて議論する予定である。

P46 κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃の構造と量子スピン液体状態

平松 孝章^a, 佐藤 健治^b, 清水 康弘^b, 吉田 誠^c, 瀧川 仁^c, 前里 光彦^d, 大塚 晃弘^e, 矢持 秀起^e, 吉田 幸大^a, 齋藤 軍治^a
^a名城大学 農学部, ^b名古屋大学 理学研究科, ^c東京大学 物性研究所,
^d京都大学 理学研究科, ^e京都大学 低温物質科学研究センター
E-mail : htakaaki@meijo-u.ac.jp



κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃は、32 mK まで磁気秩序化を示さず量子スピン液体の有力な候補の一つである[1]。この錯体では ET 二量体が $S = 1/2$ のスピンを持つ三角格子を形成している。格子点間の移動積分は t と t' の二種があるがスピンプラストレーションの目安となる t'/t は 1.09 と正三角形格子に近い状態にある。また電子相関の目安となるオンサイトクーロン相互作用とバンド幅の比、 U/W は 0.93 であった。



本研究では Cu をより原子サイズの大きい Ag に置き換えた表題錯体を新たに得ることに成功したので報告する。二次元ポリアニオン層 [Ag₂(CN)₃]⁻ の空隙の形は、六角形の Cu 錯体とは異なり、ほぼ長方形であった。このため陰イオンとの相対配置は異なるが、やはり ET 二量体からなる三角格子を形成していた。その異方性 t'/t は 0.97 と 1 に近くスピンプラストレーションが期待され、また U/W は 1.04 と Cu 錯体に比べて電子相関の強い Mott 絶縁体と考えられる。¹H NMR の結果から最低温の 0.19 K まで長距離磁気秩序化はなく、本物質が量子スピン液体の良い候補であることが明らかになった。導電挙動は、常圧下では半導体的であるが、約 1 GPa の静水圧を印加すると Mott 転移を起こして、金属的になり、さらに低温の 5 K 付近で超伝導転移を示した。

[1] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 107001.

P47 コロネンを用いた等方的3次元 π 伝導体の開発

吉田 幸大^a, 前里 光彦^b, 水野 元博^c, 岸田 英夫^d, 久保園 芳博^e, 大塚 晃弘^f, 矢持 秀起^f, 齋藤 軍治^a

^a名城大学 農学部, ^b京都大学 理学研究科, ^c金沢大学 理工研究域, ^d名古屋大学 工学研究科, ^e岡山大学 理学部附属界面科学研究施設, ^f京都大学 低温物質科学研究センター

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

グラフェンの部分構造である D_{6h} 対称コロネン (Cor) は, BCS 型高温超伝導が期待される軌道縮重系平面 π 分子である (図 1). その陰イオンラジカル固体は超伝導体 $K_3(\text{Cor}^{\cdot-})$ を含め数種報告されているが, 陽イオンラジカル固体の報告例はない. 本交流会では, O_h 対称クラスター陰イオン $\text{Mo}_6\text{X}_{14}^{2-}$ (X: Cl, Br) を用いた電解酸化法により得た初の陽イオンラジカル固体 $(\text{Cor}^{2/3+})_3\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ の結晶構造, 分子回転挙動, 電荷状態, 電子物性について報告する.

両物質 (立方晶 $Pm\bar{3}m$) において, Cor は各結晶軸の midpoint に位置し (立方晶ペロブスカイト型酸化物の酸素に対応), 6 つの Cor で囲まれた 1000 \AA^3 程度の大きな空隙が原点付近に存在する.

Cor が merohedral disorder することにより疑似 4 回回転軸を実現しており, ラマンや ^2H NMR 測定から Cor の電荷不均一状態が確認された. Face-to-face π 積層を形成していないことにも起因して 2.0 GPa 静水圧下においても半導体的挙動を示したが, 室温伝導度は高く (1.7 S cm^{-1}), 等方的な 3 次元 π 電子ネットワークの形成を確認した.

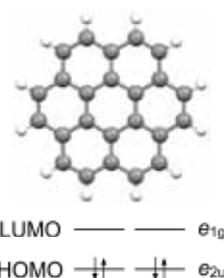


図 1 コロネンの分子構造ならびに分子軌道

P48 3 回対称性を利用した有機導電材料の設計と合成

中野 義明^a, 高橋 佑輔^b, 矢持 秀起^a, 内田 太郎^c, 大澤 雅俊^c

^a京都大学 低温物質科学研究センター

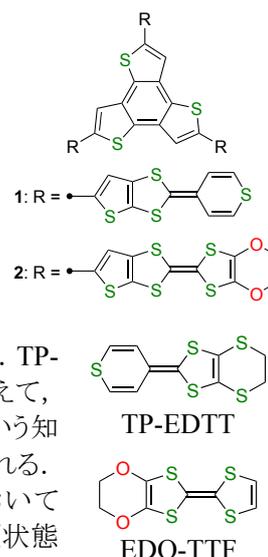
^b京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

^c北海道大学 触媒化学研究センター

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

分子性導体の発展を電子状態の次元性という観点から眺めると, 次元性の向上に伴って超伝導転移温度 (T_C) が上昇している. また BCS 理論によれば, フェルミ準位での状態密度が増大すれば T_C が上昇すると予想される. 分子性物質で最も高い C_{60} 系超伝導体の T_C は, 高次元性と C_{60} 分子の縮退軌道と関連していると考えられる. しかしながら, C_{60} 錯体は化学的安定性等に問題があり, 他の分子系で高次元性を実現する方法論の確立が望まれる. 一般的に 3 回対称性 π 共役系分子は, Jahn-Teller 効果による構造歪みが大きくない場合には, フロンティア軌道近傍に (擬) 縮退軌道を有しており, この特性を利用することで, 高い T_C を有する分子性超伝導体が得られると期待される.

本研究では, 新規有機導電材料として 3 回対称性分子 **1**, **2** を設計した. TP-EDTT の錯体では, TP-EDTT 分子同士が積層方向, 分子短軸方向に加えて, チオピラン環の硫黄原子を介して分子長軸方向にも相互作用できるという知見が得られており, この性質を利用することにより次元性の向上が期待される. 分子 **1** について B3LYP 法による解析を行なったところ, 中性状態において HOMO と LUMO が 2 重縮退していた. またトリカチオン $\mathbf{1}^{3+}$ は, 基底四重項状態であり, 3 つの SOMO が擬縮退状態となっていることが分かった. 当日は, 分子 **1** に加えて, 特異な相転移を示す有機導電材料である EDO-TTF の骨格を有する分子 **2** の合成と分子軌道計算の結果について報告する予定である.



P49 結晶性向上のための電解条件検討により得られた新規結晶

石川 学^a, 中野 義明^a, 大塚 晃弘^a, 矢持 秀起^a

^a京都大学 低温物質科学研究センター

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

有機導電体となるラジカル塩の作製方法として、導電性成分分子の溶液を電気分解する電解結晶成長法が用いられている。図 1 の様に、共通した部分構造を持つ平面形 π 共役系を持つ電子ドナー、BEDT-TTF および TP-EDTT について、それぞれ 4

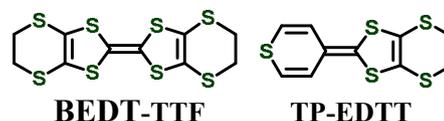
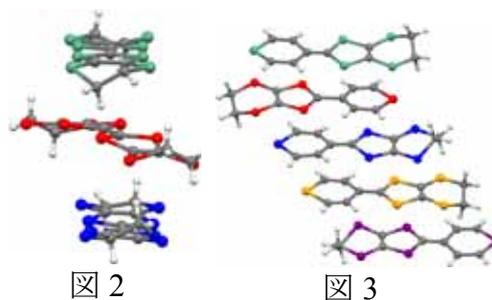


図 1 用いたドナー分子

面体形陰イオンである CoBr_4^{2-} および ReO_4^- との陽イオンラジカル塩が得られていた。これらの既知化合物の結晶構造解析の精度向上のため、より結晶性の高い試料が得られる電解条件の検討を行っていた所、予期しない新規結晶が得られた。そこで今回、新規結晶が成長した条件および新規化合物の結晶構造について報告する。新規結晶 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CoBr}_4$ 中では、図 2 の様に BEDT-TTF の分子長軸が互いにねじれた積層カラム構造が観測された。また、新規結晶 $(\text{TP-EDTT})_5(\text{ReO}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 中では、図 3 の様にドナーの head-to-tail 型と head-to-head 型の積層形態が混在したカラム構造が形成されていた。図 2 および図 3 において、結晶学的に独立なドナーの硫黄原子を色分けして示してある。



P50 (EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移過程における電子状態と結晶構造の変化

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

$(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ 中で EDO-TTF は分子面を重ね合わせた積層構造を形成している。この錯体は 270 K で 3 種の機構の共同による特異な金属-絶縁体転移を起こす。高温(金属)相では総ての EDO-TTF 分子が +0.5 価の電荷を持ちほぼ平面的な形状を示すが、低温相ではほぼ電荷を持たない湾曲した形状の分子とほぼ +1 価に帯電した平面的なものが共存し [0110] 型の電荷秩序が形成されている。この低温相に時間幅 0.1 ps のレーザーパルス光を照射し、時間分解分光法による測定を行うと、時間的に位置が揺らぐ [0101] 型の電荷秩序を持つ準安定状態が生成し、その後、均一な電荷分布を持つ高温相と同等な状態に至る事が判った(右模式図参照).[1] 一方、時間分解電子線回折法を用いてこの光誘起過程を追跡すると、平面的な EDO-TTF の並進が起きた後に湾曲分子の平坦化が起きることが判った.[2] 本発表では、これら発表者所属グループと東京工大、Toronto 大、名城大の共同研究によって解析された、光誘起過程での電子状態と結晶構造の変化の詳細を紹介する。

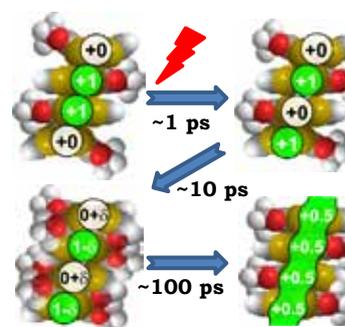
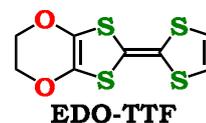


図 光照射による標題錯体中のドナー分子上の電荷分布様式の時間変化。

[1] N. Fukazawa et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**(9), 5892-5899 (2012).

[2] M. Gao et al., *Nature*, **496**(7445), 343-346 (2013).

P51 水の拡散強調信号による脳の機能的 MRI (DfMRI)

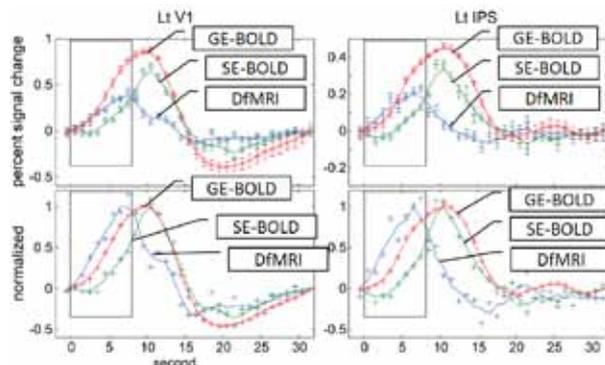
麻生 俊彦, 福山 秀直

京都大学 医学研究科 附属 脳機能総合研究センター

E-mail : toaso@kuhp.kyoto-u.ac.jp



現行の MRI 装置は, 水分子の水素の原子核に起こる核磁気共鳴現象を利用しており, 水の画像化ということができる. 脳の働きを観察する手段として, すでにいくつかの機能的 MRI 法があるが, いずれも血液に含まれる水分子が主なターゲットであり, ニューロンの活動そのものではなく代謝現象を測定する間接的なものにすぎなかった. このため細胞代謝や血管の応答性といった介在機構に由来する個体間や部位間でのばらつきが大きく, 電気生理などの直接的な手法と同列には扱われていない. 例えば最もポピュラーな BOLD 法では, 信号変化が最も高くなる部位は脳組織ではなく静脈であることが知られている. そこで我々は拡散強調画像を用いた機能的 MRI の開発研究を行った. これは神経活動に伴って即座に起こる細胞の形態的な変化をターゲットとし, 実際に従来法よりも早い信号変化として脳活動を検出しえた (図は視覚野と頭頂葉の応答. 下段は振幅を正規化). こうした微細な形態変化は光学的な手法ですでに知られており, 我々の観察は, 拡散強調画像法が水のブラウン運動を通して一時的な脳虚血など軽微な病変に極めて鋭敏であるという経験的な知見とよく一致した.



P52 ヒトの随意運動を開始する意思の脳機構

松橋 眞生^a, 文室 知之^b, 美馬 達哉^a, 福山秀直^a

^a京都大学 医学研究科附属脳機能総合研究センター

^b京都大学 医学研究科てんかん・運動異常生理学講座

E-mail : matuhasi@kuhp.kyoto-u.ac.jp

【目的】ヒトの随意運動意思の認識に関わる脳部位を明らかにする.

【方法】19名の右利き健常人を対象. 被験者は自己ペースで指定されたボタン押しを行いながらランダムな信号音を聞き, その瞬間にボタンを押そうという意思を持っていれば指定ボタンとは異なるボタンを押し, そうでなければ信号音を無視した. 200回以上のボタン押し試行を行って運動開始に先立つ脳活動(運動準備磁場)を求め, 空間フィルタ法によりパワー比の脳内分布を推定した. これと意思の平均認識時間(T時間)および信号音を聞いても押すボタンを変更できないP時間との相関係数の分布を求めた.

【結果】T時間は平均1.4秒, P時間は平均0.25秒ボタン押し時刻より早かった. 運動前に左の頭頂葉縁上回で優位に高いT時間との相関を認め, P時間は有意な創刊するクラスターを認めなかった.

【結論】これらの結果は随意運動の意思の認識と遂行に左頭頂葉を含むネットワークが関わっていることを示すものであると考えられた.

P53 細菌の低温環境適応にける 1-acyl-*sn*-glycerol-3-phosphate acyltransferase の機能解析

趙 賢南^a, 川本 純^a, 栗原 達夫^a

^a京都大学 化学研究所 分子微生物科学研究領域

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



南極海水より単離されたグラム陰性細菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、0 °C 付近でも生育できる低温適応細菌である。本菌は、低温誘導的にエイコサペンタエン酸 (EPA) を誘導生産する。本菌において、EPA は生体膜リン脂質の *sn*-2 位に存在する。細菌において、*sn*-2 位のアシル化は、1-acyl-*sn*-glycerol-3-phosphate acyltransferase (PlsC) によって触媒される。*S. livingstonensis* Ac10 には 5 つの *plsC* 遺伝子 (*plsC1*~*plsC5*) が存在するが、大腸菌の温度感受性 *plsC* 欠損株をもちいた相補実験から、PlsC1 は、EPA-CoA を含む多様なアシル-CoA を基質とする PlsC 活性を有することがわかった。一方で、*S. livingstonensis* Ac10 の *plsC1* 遺伝子破壊株 (Δ *plsC1*) では、EPA 含有リン脂質の生産量が顕著に低下し、本菌の EPA 欠損株と同様に、低温での生育速度が低下し、伸長した細胞を形成した。以上の結果から、本菌において PlsC1 が EPA 含有リン脂質の *de novo* 合成を担う主要な酵素であることが示された。さらに、 Δ *plsC1* に PlsC1、もしくは大腸菌由来の PlsC を発現したとき、両株で EPA 含有リン脂質が合成されていたが、大腸菌由来の PlsC は Δ *plsC1* の低温での生育速度の低下と細胞分裂異常を抑制しなかった。両変異株における PlsC1 および大腸菌 PlsC の細胞内局在を解析した結果、PlsC1 は本菌の細胞分裂部位に局在していた。以上の結果から、EPA 含有リン脂質合成を担う酵素の細胞内局在性が本菌の低温環境適応に重要であることが示された。

P54 低温誘導性ポーリンタンパク質の構造形成における エイコサペンタエン酸の影響

杉浦 美和^a, 水谷 彩乃^a, 川本 純^a, 栗原 達夫^a

^a京都大学 化学研究所 分子微生物科学研究領域

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



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) は、細菌からヒトに至る様々な生物の生体膜にリン脂質のアシル鎖として存在しているが、その生理機能や機能発現における詳細な分子機構は明らかではない。南極海水由来の低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、低温誘導的に EPA 含有リン脂質 (EPA-PLs) を生産する。本菌の EPA 生合成遺伝子を破壊したところ、一部の膜タンパク質の量に変動したことから、EPA-PLs が特定の膜タンパク質の生合成に影響していることが示唆された。本研究では、本菌において低温誘導的に生産される主要な外膜ポーリンタンパク質 Omp74 と EPA-PLs の相互作用を解析することとした。Omp74 は、大腸菌の外膜タンパク質 OmpA のホモログであることから、 β バレル構造から成る N 末チャンネルドメインと、膜から露出してペプチドグリカン層と結合していると考えられる C 末ドメインから構成されると予測される。Omp74 の構造に対する EPA-PLs の影響を解析するために、リポソームを用いた Omp74 の *in vitro* 再構築実験を行った。精製した Omp74 をリポソームに再構築した結果、EPA-PLs 存在下で、Omp74 の構造形成が促進されることがわかった。さらに、再構築した Omp74 の立体構造を解析するために、トリプシンによる限定分解を行った結果、EPA-PLs 存在下では、Omp74 の C 末ドメインがより速やかに消化された。以上の結果より、EPA-PLs 存在下では、Omp74 の C 末ドメインがより親水的な環境に露出していることが示唆された。また、Omp74 の C 末ドメインには、ペプチドグリカン結合モチーフが存在していることから、EPA-PLs は、Omp74 とペプチドグリカンの結合性に影響している可能性が示された。

P55 長鎖多価不飽和脂肪酸による血管内皮細胞の制御

佐藤 智^a, 朴貞河^a, 山浦貴之^b, 川本純^b, 栗原達夫^b

京都大学 ^a低温物質科学研究センター, ^b化学研究所

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



地球上の低温環境に住む生物は、膜リン脂質に炭素数/二重結合数が 20/5 あるいは 22/6 の長鎖多価不飽和脂肪酸 (PUFA, それぞれ eicosapentaenoic acid; EPA と docosahexaenoic acid; DHA) を自ら合成し備えている。これより高温環境に住む動物はこれらの PUFA を摂取し生存する。ヒトでは EPA/DHA が血管系を健全化するなどのメリットがあるが、その詳細は長く不明である。我々は細胞構成タンパク質への作用を明らかにするため、MALDI-TOF を用いる peptide mass finger-printing 法によって EPA, DHA のヒト血管内皮細胞に対する作用を解析した。その結果、annexin A2 の発現が著しく影響されることを見出した(朴ら, 昨年度交流会)。本年度、我々は、annexin A2 が細胞表面に発現し、血栓溶解(fibrinolysis)と炎症反応に関与する酵素プラスミン(plasmin)を活性化することを確認した。さらに annexin A2 はプラスミンと血中の免疫細胞が傷害や炎症によって放出するキモトリプシン様酵素によって分解されることを見出した。次いで、EPA と DHA が細胞内における annexin A2 のリン酸化を制御することを見出した。我々の研究結果は annexin A2 が血管内酵素系と EPA/DHA による二重の制御を受け、細胞/血管内環境のインターフェースとなって健全な状態を維持する重要なタンパク質であることを示唆している。今後は、EPA/DHA による傷害/炎症の管理の背景を、細胞の急速凍結などを応用して研究することを計画している。

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25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	1,161	907	1,278	1,329	1,069	1,002	6,746
理学研究科・物理学第一	6,699	6,125	5,937	5,075	4,679	4,671	33,186
理学研究科・共同利用装置	72	0	0	0	62	58	192
人間・環境学研究科	996	1,141	422	252	564	441	3,816
工学研究科	590	642	376	575	361	262	2,806
医学研究科	813	403	412	402	396	413	2,839
農学研究科	17	15	93	15	16	82	238
物質－細胞統合システム拠点	113	205	136	239	260	167	1,120
低温物質科学研究センター・研究部門	3,560	2,584	2,789	2,743	2,086	3,069	16,831
同センター・共同利用装置	1,117	872	943	1,173	702	1,219	6,026
合計	15,138	12,894	12,386	11,803	10,195	11,384	73,800

液体窒素供給量

平成25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)	5,275	4,246	4,788	4,399	4,951	4,712	28,371
理学研究科・物理学第一	2,703	2,228	2,320	2,195	2,012	827	12,285
理学研究科・その他	1,026	1,062	1,344	1,071	883	833	6,219
人間・環境学研究科	1,025	989	912	752	472	466	4,616
工学研究科	1,846	1,933	1,615	1,250	1,583	1,023	9,250
医学研究科	1,237	1,038	1,055	1,192	996	957	6,475
農学研究科	2,828	2,629	2,700	2,660	2,385	1,931	15,133
エネルギー科学研究科	467	967	780	391	510	235	3,350
情報学研究科	10	0	10	0	0	6	26
生命科学研究所	949	814	944	920	869	788	5,284
地球環境学堂	30	19	31	47	26	10	163
再生医科学研究所	353	197	243	234	270	120	1,417
ウイルス研究所	1,338	1,448	1,115	1,078	1,490	1,110	7,579
国際高等研究院	108	116	96	103	100	113	636
環境科学センター	4	11	13	1	6	0	35
放射性同位元素総合センター	330	248	242	359	235	225	1,639
物質－細胞統合システム拠点	1,006	658	1,217	866	1,109	755	5,611
低温物質科学研究センター・研究部門	598	959	738	651	590	514	4,050
合計	21,133	19,562	20,163	18,169	18,487	14,625	112,139

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成25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	1,505	1,199	1,416	1,340	1,198	1,131	7,789
エネルギー理工学研究所	49	217	121	394	105	77	963
生存圏研究所	78	0	0	0	81	0	159
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	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	145	86	147	80	148	0	606
合計	1,777	1,502	1,684	1,814	1,532	1,208	9,517

液体窒素供給量

平成25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	3,871	3,427	3,077	3,173	3,244	2,541	19,333
エネルギー理工学研究所	1,343	1,433	1,054	1,362	1,242	1,240	7,674
生存圏研究所	401	390	417	487	374	219	2,288
農学研究科	246	458	352	223	202	146	1,627
防災研究所	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	148	311	397	226	444	160	1,686
エネルギー科学研究科	0	0	36	309	225	210	780
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	19	0	0	0	0	0	19
合計	6,028	6,019	5,333	5,780	5,731	4,516	33,407

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成25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・原子核工学専攻	49	92	85	108	42	52	428
工学研究科・電子工学	728	1,044	1,609	1,012	807	653	5,853
工学研究科・材料化学	90	0	60	120	0	61	331
工学研究科・物質エネルギー化学	328	449	310	360	418	312	2,177
工学研究科・分子工学	95	0	0	226	0	272	593
工学研究科・高分子化学	237	36	50	59	0	113	495
工学研究科・合成・生物化学	0	183	34	167	188	0	572
工学研究科・化学工学	41	0	0	40	0	0	81
物質-細胞統合システム拠点	50	0	34	0	34	0	118
合計	1,618	1,804	2,182	2,092	1,489	1,463	10,648

液体窒素供給量

平成25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	104	67	99	83	123	34	510
工学研究科・機械理工学	139	122	168	216	46	20	711
工学研究科・マイクロエンジニアリング	48	65	74	38	25	32	282
工学研究科・原子核工学	283	214	276	131	108	203	1,215
工学研究科・電気工学	850	539	1,290	343	1,260	942	5,224
工学研究科・電子工学	11,386	8,522	9,582	8,784	5,551	8,434	52,259
工学研究科・材料化学	2,024	2,188	1,729	2,553	2,709	1,603	12,806
工学研究科・物質エネルギー化学	1,011	1,021	825	1,410	892	642	5,801
工学研究科・分子工学	351	410	329	367	720	664	2,841
工学研究科・高分子化学	1,415	1,304	1,087	1,323	1,004	874	7,007
工学研究科・合成・生物化学	2,257	2,095	1,828	2,245	1,982	1,996	12,403
工学研究科・化学工学	289	352	476	285	284	139	1,825
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	387	468	395	239	74	74	1,637
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	239	57	260	70	155	126	907
物質-細胞統合システム拠点	19	18	12	0	0	0	49
地球環境学堂	193	152	144	231	182	140	1,042
合計	20,995	17,594	18,574	18,318	15,115	15,923	106,519

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) 五十嵐 聡(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 (2014年4月現在)

No.	部局	中継所名	設置場所	責任者	所属 電話
1	大学院理学研究科	理学部 5 号館	5号館地階 南西隅	石田 憲二	物理学・宇宙物理学 3752
2	放射性同位元素 総合センター	R I センター	R Iセンター 分館地階	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
3	大学院農学研究科	農学部	農学部総合館地階 S-014室	上高原 浩	森林科学 6257
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 3991
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 3755
6	大学院理学研究科	構造生理学	電気第一分館地階 A-002室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
7	大学院工学研究科	機械理工学	2号館地階017室 ドライエリア	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
8	大学院工学研究科	材料工学	工学部総合校舎地階 008号室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
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 5486
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 4055
11	大学院人間・ 環境学研究科	吉田南 3 号館	地階南端階段下	渡邊 雅之	大学院人間・環境学 6797
12	総合人間学部	総合人間学部棟	地階 1 B 0 2 室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
13	大学院人間・ 環境学研究科	人間・環境学研究科棟	地階東端階段下	小山田 明	大学院人間・環境学 2943
14	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 0 0 9 号室	廣理 英基	iCeMS 89839

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成26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	准教授	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26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26年4月1日～平成28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26年4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26年4月1日～平成28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よう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)。

まずは、寒剤ユーザーの一人としてこの編集後記の場を借りて LTM センターの寒剤供給に対する不断の努力に感謝の意を表しておきたいと思います。

さて、現在、海外の某所で久しぶりにガラスデュワーを使ったヘリウム実験をしています。私の研究室ではガラスデュワーを使わなくなって久しく、今の学生が実際にヘリウムの液体を目にしたり、超流動状態への転移を自分の目で実際に見るという体験ができなくなってしまいました。全てのデュアーがメタルや FRP に置き換わりましたが、真空管が半導体におき換わったようなもので、避けられない変化とあきらめていました。しかし、これは教育の面では明らかにマイナスだったと反省しています。寒剤の取扱いに関して昔では考えられないような失敗を見聞きすることが増えてきましたが、これは偏に液体ヘリウムを自分の目で見たことがないからではないかと推察します。今回、ガラスデュアーを久しぶりに使ってみてガラスデュアーの優れた点を改めて再認識しました。私の研究室でも（特に教育のために）近いうちにガラスデュアーをぜひ復活させたいと思っています。ガラスデュアーを作れる人が減っているのもう後がないという話をよく聞きますが本当でしょうか。守るべきところはコストをかけても変化に抗う必要があるのではないかと考えはじめています。

H.N.

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24号 2014 年 6 月 Volume 24, June 2014

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

