

目 次

第 26 号 2015 年 6 月

研究ノート

- 幾何学的フラストレーションが誘起する量子臨界現象 常盤欣文... 3
- 高純度アモルファス氷表面における水素分子のオルト-パラ転換 ... 杉本敏樹...10
- 遍歴メタ磁性体 UCoAl に見られる強磁性臨界現象 軽部皓介...18

サロン

- 体験学習用資料 “電気を流す有機物”
..... 矢持秀起, 大塚晃弘, 中野義明, 常見俊直, 川添達朗...26

特 集

- 2014 年度低温物質科学研究センター講演会・研究交流会開催報告.... 寺嶋孝仁...36
- 発表要旨集より 38

運営委員会より

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス 73
- 寒剤供給関係業務担当者, ヘリウムガス回収中継所責任者 75
- 専任教員, 協議員, 運営委員..... 76

投稿案内..... 78

編集後記..... 79

Table of Contents

Research Reports

Quantum critical phenomena induced by geometrical frustration	Yoshifumi Tokiwa ...3
Ortho-Para Conversion of Molecular Hydrogen Physisorbed on Highly-pure Amorphous Solid water surfaces.....	Toshiki Sugimoto ...10
Ferromagnetic critical phenomena in itinerant-electron metamagnet UCoAl	Kosuke Karube ...18

Salon

Instructional Aids for Experienced-based Learning Course, “Conducting Organic Materials”	Hideki Yamochi, Akihiro Otsuka, Yoshiaki Nakano, Toshinao Tsunemi, Tatsuro Kawazoe ...26
---	---

Featuring Article

Report on LTM Center Exchange Meeting 2014.....	Takahito Terashima ...36
---	--------------------------

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus	73
Staffs Contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations . .	75
Research Staffs of the LTM Center, Member of the Committees : Steering Committee and Organizing Committee	76

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

Editor’s Note	79
----------------------------	----

幾何学的フラストレーションが誘起する量子臨界現象

Quantum critical phenomena induced by geometrical frustration

常盤欣文^{1,2}

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

Y. Tokiwa^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kyoto University,

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

Quantum criticality can be induced by quantum fluctuations due to geometrical frustration. I show the evidence of quantum criticality in frustrated magnets and the characteristic behavior of a system at frustration-induced quantum critical point.

1. はじめに

絶対零度での量子相転移に起因した揺らぎは、広い温度領域で物性に影響を与え、その異常な振る舞いは多くの注目を集めている。磁性体の量子臨界現象の多くの実験研究は Ce や Yb などといった、f 電子を含む物質において行われ、多くの物質の量子臨界点近傍で非フェルミ液体の振る舞いが観測された。これまでは、ドニアックの相図に対応する形で、磁気秩序が近藤効果によって抑制されるところで起きる量子相転移が研究されてきた。そこでは、磁気秩序とフェルミ液体との間で相転移が起こる。一方、フラストレーションなどによる量子揺らぎの増大によっても、磁気秩序は抑制されるため、量子臨界現象が誘起される可能性がある[1,2]。その場合は、磁気秩序とスピン液体の間での量子相転移が発生する。

本稿では、フラストレーションが関連していると考えられる、量子臨界現象の実験研究を紹介する。我々は、絶縁体でスピン液体の候補物質である、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ [3]、半金属で近藤効果が弱いと思われる量子スピンアイス $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [4]、近藤効果の強い近藤カゴメ格子 YbAgGe [5] と CeRhSn [6] の研究を行った。ここでは、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と CeRhSn の研究結果を紹介する。

2. 二つのグリューナizen比

ここで紹介する、二つのグリューナizen比により、量子臨界点を特徴づける、臨界指数に関する情報を得ることが出来る。これらの量の決定は量子臨界現象を理解する上で重要な情報をもたらす。この二つのグリューナizen比によって何が明らかになるか、どのように決定するかを、以下に簡単に述べる。

通常のグリューナizen比は体積熱膨張係数 β を比熱 C で割った量である。そして、磁化の温度微分 $\partial M / \partial T$ を C で割った量はグリューナizen比の磁気アナログであるため、磁気グリューナizen比と呼ばれる。グリューナizen比 (Γ) と磁気グリューナizen比 (Γ_H) はそれぞれ圧力誘起と磁場誘起の量子臨界点において発散することが知られている[7-9]。それらを以下に式として表すと、

$$\Gamma = \frac{\beta}{C} = \frac{1}{V_m} \frac{\partial V / \partial T}{C} = - \frac{1}{V_m T} \frac{\partial S / \partial p}{\partial T} = \frac{1}{V_m T} \frac{\partial T}{\partial p}$$

$$\Gamma_H = - \frac{\partial M / \partial T}{C} = - \frac{1}{T} \frac{\partial S / \partial H}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial H}$$

ここで、 V_m はモル体積、 S はエントロピー、 p は静水圧力である。

量子臨界点では Γ と Γ_H は、それぞれ $T^{-1/\nu z}$ と $T^{-2/\nu z}$ で発散する。ここで、 ν は相関長指数、 z は動的臨界指数である。このような臨界指数は、量子臨界点を特徴づける重要な量であり、その積 νz を、 Γ もしくは Γ_H の温度依存性の測定から求めることが出来る。スピン密度波と関係した量子臨界点の場合は、これらの臨界指数は理論的に得られているが[7], Kondo break down と呼ばれる、 f 電子局在と遍歴の相を分ける量子臨界点での臨界指数は不明である。後に述べる、我々の実験によって得られた臨界指数の積 νz の値は、量子スピンアイス、スピン液体のみならず、重い電子系物質 CeCoIn_5 [10]でも、スピン密度波の臨界指数では説明できない。それらの臨界指数の実験値に対する理論的理解は、今のところ得られていない。

臨界点近傍では、臨界自由エネルギーが物理量決定に支配的となり、自由エネルギーから導出される諸物理量は、スケーリングという性質を示す可能性がある。ここで注意したいのは、物理量によっては、バックグラウンド（臨界自由エネルギー以外）の寄与が無視できず、それを差し引く必要があることである。例えば、3次元の反強磁性スピン密度波では、 C/T はゼロ温度に向かって発散しない[7]。このようなパラメータ依存性の小さい物理量を選んでしまうと、バックグラウンドの寄与が大きくなり、差引きが必要となることがある。一方、2つのグリューナイズン比は量子臨界点で、必ず温度のべき乗で発散するため、スケーリング解析に適した物理量である。ここでは Γ_H が量子臨界点近傍において、どのように振る舞うのかを紹介する。

スケーリング理論から得られた一般的な量子臨界自由エネルギーから[7], 高温領域では

$$\Gamma_H h \sim \left(\frac{T}{h^{\nu z}} \right)^{-2/\nu z}$$

の Γ_H の磁場、温度依存性が予想される。ここで、 $h = H - H_c$ で、 H_c は量子臨界磁場である。そして、常磁性相で $T \rightarrow 0$ では、

$$\Gamma_H = \frac{G_r}{h}$$

となる。 G_r は臨界指数や系の空間次元数などから決まる定数である[7]。これらの二つの式から、少なくとも低温と高温領域では、実験データを $h\Gamma_H$ vs T/h^ε の形でプロットすれば、データが一つの曲線上に乗ることが分かる。ここで、得られた指数は、 $\varepsilon = \nu z$ である。このようなスケーリングを用いて、非BCS超伝導相などに隠れた量子臨界点（ここでは H_c ）の場所を特定することも出来る[10]。

上記の結果は、臨界点との距離が相対的に近い場合（ $H - H_c \ll H_c$ ）であるが、そうでない場合はスケーリングから得られた指数の意味が変わる[4]。例えば、ゼロ磁場の量子臨界点（ $H_c = 0$ ）の場合は、 $\varepsilon = 2\nu z$ となり、臨界点では Γ_H が $T^{-1/\nu z}$ で発散し、高温領域で

$$\Gamma_H H \sim \left(\frac{T}{H^{2\nu z}} \right)^{-1/\nu z}$$

となる。

実験的にグリューナイズン比を求めるには、熱膨張と比熱の2種類の測定を行うか、断熱状態で微小な圧力変化に対する温度変化の測定を行う必要がある。後者は、断熱状態で圧力を変化させる必要がある

り、技術的に難しい。一方、磁気グリューナイズン比は、磁気カロリック効果 $\partial T/\partial H|_S$ を温度で割った量である。この磁気カロリック効果を正確に測定することが出来れば、1つの測定で磁気グリューナイズン比が直接求まる。この磁気グリューナイズン比を詳細かつ精密に測定するため、我々は磁気カロリック効果の磁場変調法測定という手法を開発し、精度よく同効果を決定することが出来た[11]。

3. 量子スピナイス $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の量子臨界性

古典スピナイスと呼ばれる物質では、パイロクロア格子の正四面体の頂点に位置している、イジング性を持った磁気モーメントが、アイスルールとよばれる 2-in 2-out の構造をとる。この 2-in 2-out 構造の取り方は複数あり、高温ではそれらの間で遷移を起こしている。そして、温度低下とともに、異なる 2-in 2-out 構造の間の遷移がなくなり、有限のエントロピーを持ったまま凍結する。量子揺らぎの大きい、量子スピナイスと呼ばれるいくつかの物質では、極低温までその遷移が持続し、液体状態になっていると考えられている。

量子スピナイス $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は半金属的電気伝導性を持つ[12]。また、Pr の結晶場基底状態は非クラマース二重項で、励起準位とは 162K 離れている[12]。帯磁率から求められたワイス温度は-20K[12]、そして最隣接強磁性相互作用は 1.4K と見積もられているが[13]、極低温まで磁気秩序が起きないのはフラストレーションのためと考えられる。そして、[111]の磁場方向でのみメタ磁性が観測されることから、このメタ磁性が 3-in-1-out への転移と考えられ、この物質がスピナイスの性質を持っていることが分かる。

図 1 に、金属量子スピナイス $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の比熱から得られたエントロピーの温度変化を示す。ここで、エントロピーは、飽和している 20 K で $R\ln 2$ になると仮定している。温度低下とともにエントロピーは減少し、Pauling のエントロピー $(R/2)\ln(3/2)$ あたりで肩を持つ。0.4 K あたりで Pauling のエントロピーに達することから、この温度で、全ての四面体において、最低エネルギーの 2-in 2-out 構造が形成されていると考えられる。逆に言うと、この温度以上ではエネルギーの高い 3-in-1-out 構造、つまり磁気モノポールが熱的に励起されている。0.4 K 以下では、エントロピーは Pauling の値か

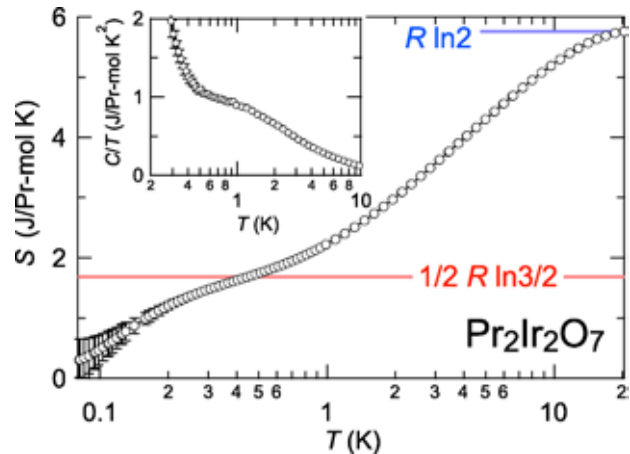


図 1 : $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のエントロピーの温度変化. インセットは C/T の温度依存. 原子核、格子、結晶場励起による寄与は差し引かれている。(参考文献 4 から抜粋)

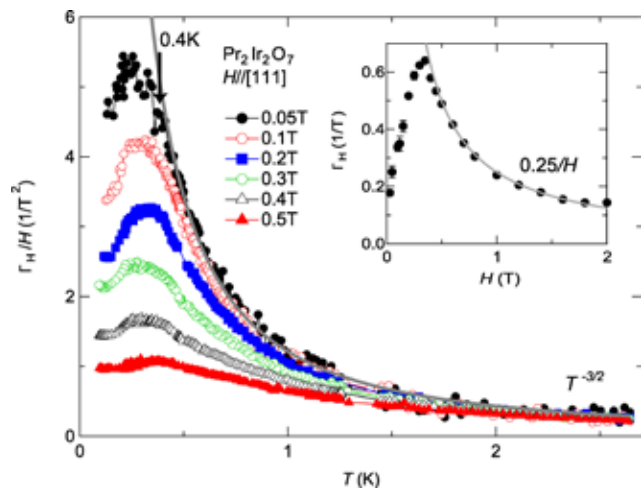


図 2 : $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の Γ_H/H の温度依存性. 灰色の実線は $T^{-3/2}$ のべき乗発散を示す. 矢印は発散傾向から外れる温度 0.4 K を示す. インセットは低温極限での Γ_H の値の磁場に対するプロット. 実線は $0.25/H$ の磁場依存性を示す。(参考文献 4 から抜粋)

らさらに減少して、ゼロに向かう。このことから、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では、磁気モーメントが有限な自由度を持ったまま、スピンアイスに凍り付くような状況にはなっていないことが分かる。このとき、 C/T は0.4 K以下で異常増大する。しかし、明らかな相転移は見られないことから、スピン液体状態が実現しているのかもしれない[14].

そして、磁気グリューナイズ比 Γ_H は温度減少に対して発散傾向を示し、量子臨界点の存在を示唆している(図2). エントロピーが Pauling の値からさらに減少する0.4 Kあたりで、 Γ_H は発散傾向からずれる。このような発散傾向の消失は、多くの場合は磁気モーメントの秩序化や超伝導状態の出現などによる、磁気モーメントの自由度の消失により引き起こされる。例えば、量子臨界点に近く、反強磁性転移温度が非常に低い($T_N = 0.07\text{K}$)重い電子系物質、 YbRh_2Si_2 では、量子臨界点の影響のため、常磁性状態では Γ_H が発散傾向を示す。そして、 T_N をまたいで dM/dT が符号反転するため、 Γ_H も常磁性での正の値の発散的な振る舞いから、 T_N 以下での負の値に符号反転し、発散傾向も無くなる(筆者の未発表の実験結果より)。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の場合は、0.4 Kにおいて、はっきりとした相転移は見られないが、何らかの原因で臨界揺らぎが抑制されていることが考えられる。

図2のインセットに示されているように、低温極限での Γ_H の値を磁場に対してプロットすると、その磁場依存性は $1/H$ で発散し、ゼロ磁場での量子臨界点を示唆している。

Γ_H のデータは $H\Gamma_H$ vs $T/H^{4/3}$ の形でプロットすると、低温低磁場領域を除き、データは共通の曲線に乗る(図3)。データがスケールリングの振る舞いから外れる領域は、図4に示されている。この結果から、量子臨界磁場がゼロであり、この物質がパラメータの調整なしに臨界状態にあることが分かる。このようなパラメータの調整なしで量子臨界状態にあるストイキオメトリックな物質は、ごく最近見つかった、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ [15]と $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のみである。これら

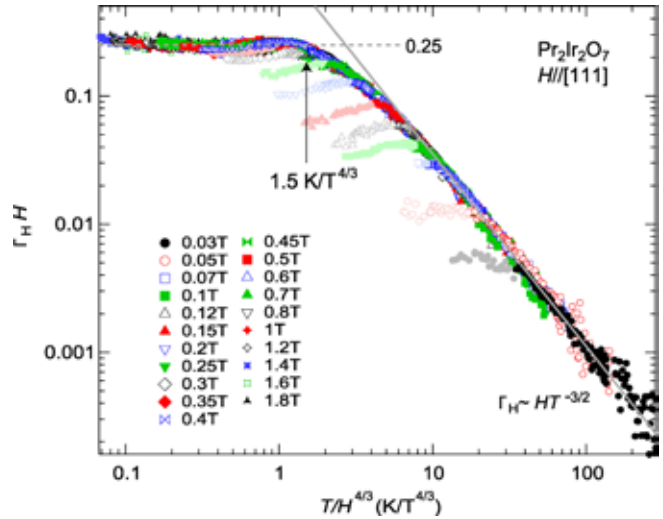


図3: Γ_H のスケールリングプロット。スケールリングからずれるデータ点は薄い色でプロットされている。例えば、図2で示すように、 $H=0.05\text{T}$ において、0.4K以下の温度領域では、データがスケールリングからずれる。灰色の実線は高温領域での、 $\Gamma_H \sim HT^{-3/2}$ の依存性を示す。低温領域での、 $\Gamma_H H = 0.25$ は灰色の点線で示されている。矢印で示された、 $1.5 \text{ K}/T^{4/3}$ は低温と高温領域の間のクロスオーバーを示している。(参考文献4から抜粋)

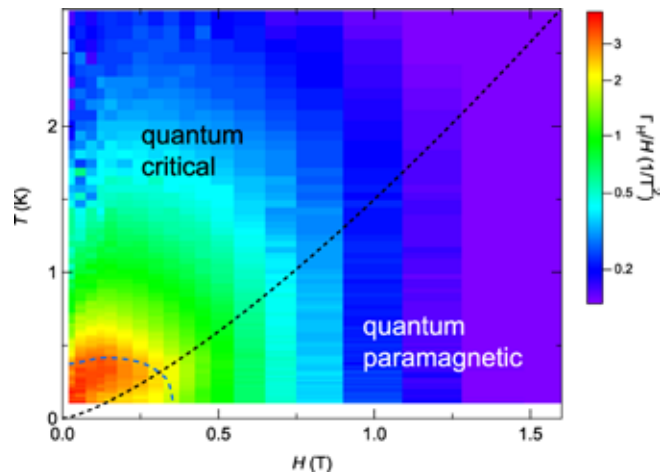


図4: Γ_H/H のカラーコードプロット。青い点線に囲まれた低温低磁場領域では、 Γ_H のデータが図3のスケールリングの振る舞いからはずれる。黒い点線は二つの領域、 $\Gamma_H \sim HT^{-3/2}$ と $\Gamma_H H = 0.25$ を分ける $T = 1.5H^{4/3}$ の境界線。(参考文献4から抜粋)

の報告以前は、量子臨界点に近い物質を、磁場、圧力などによって量子臨界点へと微調整する必要があった。重い電子系の数多くの物質に関する研究において、 YbRh_2Si_2 や CeCu_6 など是最も量子臨界点に近い物質であったが、これらにおいても僅かな圧力や化学的圧力が必要であった。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ が偶然ぴったり量子臨界点に位置していると言われればそれまでであるが、そうではなくて、量子臨界状態を安定化する機構があるのかもしれない。そして、臨界指数の積は $\nu z = 2/3$ と求められた。当然かもしれないが、これはスピン密度波と関連した量子臨界現象の臨界指数では説明できない。

4. 一軸圧力依存性

相互作用のフラストレーションは、磁気モーメントの幾何学的な配置に起源を持つので、結晶格子を異方的に歪ませる一軸圧力は、フラストレーションが起源となる現象に大きな影響を及ぼす可能性がある。例えば、図5のような六方晶を組む CeRhSn の Ce の準カゴメ格子の第一隣接相互作用はフラストレートしている。そのカゴメ面内方向の一軸圧力は三角形を歪ませるため、そのフラストレーションを解くが、面に垂直な方向の圧力はフラストレーションを解かない。もし、フラストレーションが誘起する量子相転移があった場合、図5のような格子では、 P_a は量子相転移に対する有効なパラメータであるが、 P_c はそうではない。静水圧力が有効なパラメータの場合の量子臨界点では、 $\Gamma \propto \beta/C$ が発散するため、 C/T がゼロになる場合を除き、 β/T は発散する。ここで $\beta/T = \partial S/\partial P$ はエントロピーの静水圧力微分とも表される。この類推から、 P_a が量子相転移に対する有効なパラメータであるときは a 軸方向の熱膨張係数 α_a を温度で割った、 $\alpha_a/T = \partial S/\partial P_a$ は発散し、 P_c は有効なパラメータではないため $\alpha_c/T = \partial S/\partial P_c$ は発散しないと考えられる。

このような筆者の考えの下、我々は CeRhSn の実験研究を行った。 CeRhSn と同じ結晶構造を持つ、 YbAgGe [5]や CePdAl [16]では、相互作用の幾何学的フラストレーションに起因する特異な振る舞いが観測されており、この結晶構造を持つ物質におけるフラストレーションの重要性を示している。

CeRhSn は、バルク測定から、 $T_K \sim 200\text{K}$ の価数揺動系であると考えられている[17]。しかし、帯磁率の低温での振る舞いや、電気抵抗の非フェルミ液体的な振る舞いは、高い温度で既に近藤一重項が形成されているという描像では説明できない[15]。さらに、 C/T は図6のように温度減少に対して発散する。磁場 2T の下での測定で核比熱が観測されなかったため、ゼロ磁場の発散の振る舞いは核

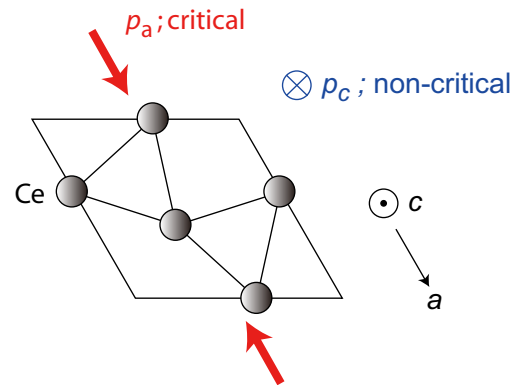


図5： CeRhSn の Ce が組む準カゴメ格子。Ce が作る三角形は歪んでいないので、第一隣接相互作用はフラストレートしている。カゴメ格子面内の一軸圧力 P_a は三角形を歪ませ、フラストレーションを解くが、垂直な方向の圧力 P_c は三角形を等方的に広げるため、フラストレーションを解かない。

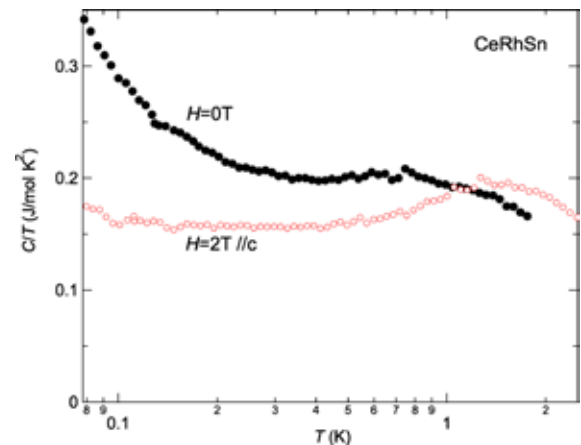


図6： CeRhSn の C/T の温度依存性。データは生データであり、電子以外の寄与の差引きは行っていない。

比熱のものではないと考えられる．このような発散は，量子臨界点の存在を示唆しているのかもしれない．

図7に示すように，磁気グリュウナイゼン比も発散し，その量子臨界点の存在を裏付けている．その発散は，ゼロ磁場に近づけば近づくほど強くなるため，ほぼゼロ磁場が量子臨界点であることが分かる[18]．

図8に示すように， a 軸方向の α_a/T は低温に向って発散する一方， c 軸方向の α_c/T は低温で一定値を取るフェルミ液体のように見える．このような，測定方向によりフェルミ液体，非フェルミ液体のそれぞれに見える熱膨張の振る舞いは，筆者の知る限り，これまで報告されていない． YbRh_2Si_2 や CeNi_2Ge_2 での，どの方向でも見られる発散とは対照的である[19,20]．このような，熱膨張の極端な異方性から，我々は，この物質がフラストレーションが誘起する量子臨界点に位置していると考えている．

結晶場による単一イオンの磁気異方性により熱膨張が異方的になる場合がある．例えば，そのような異方性によって，熱膨張係数が c 軸方向ではほぼゼロである場合，その量子臨界性による寄与も小さくなり測定にかからない可能性がある．しかし CeRhSn の場合， c 軸方向のフェルミ液体的な量子臨界性以外の寄与 ($\alpha/T = \text{定数}$) は a 軸のものより大きい．このことから，単一イオンの極端な異方性では我々の結果は説明できない．

この物質の低温での異常な振る舞いは，過去に，格子の欠陥と関連して議論された[17]．しかしながら，NMR の実験から，非フェルミ液体の振る舞いは格子欠陥によるものではないと結論された[21]．さらに，熱膨張は原子核の準位分裂を検出しないことが知られており，独立した不純物や欠陥を検出しない．そして，格子欠陥が原因となり発生する量子 Griffiths 相によるグリュウナイゼン比の異常は $\log T$ の発散である[22]．一方，我々の測定から得られた，グリュウナイゼン比[6]と磁気グリュウナイゼン比はべき乗で発散している．したがって，我々が観測した量子臨界的な振る舞いは格子の欠陥や不純物が起源となるものではないと考えている．

5. 終わりに

本稿では，フラストレーションが関係していると考えられる量子臨界現象の研究結果を紹介した．量子スピンアイス $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と，フラストレートした近藤格子 CeRhSn の我々の研究結果を紹介した．

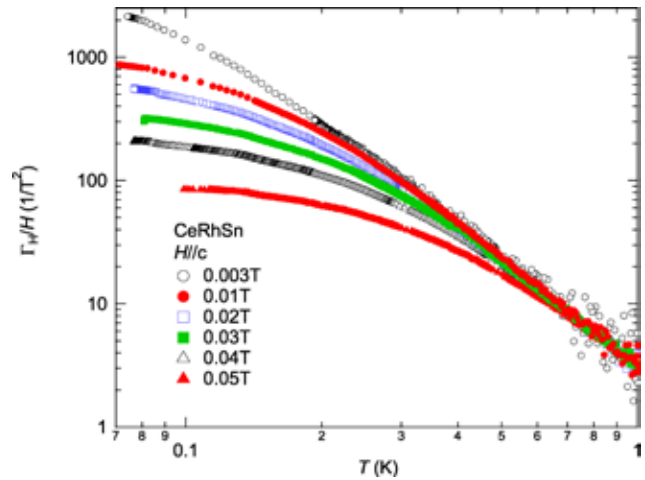


図 7 : CeRhSn の Γ_H/H の温度依存性.

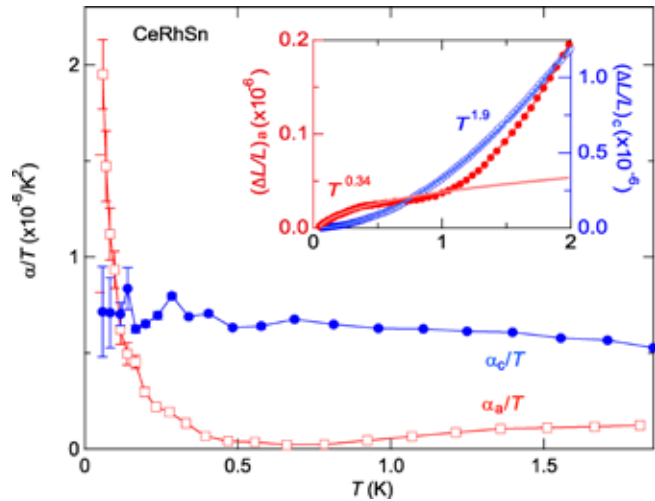


図 8 : CeRhSn の α_a/T と α_c/T の温度依存性. インセットは熱膨張， $\Delta L/L$.

これらの量子臨界現象においては、分かっていない事柄が多い。例えば、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の臨界現象を誘起している秩序パラメータ、 $\nu z = 2/3$ の意味、 Γ_H のデータがスケーリングからずれる低磁場低温領域で何が起きているか、などである。この物質は非常に多くの注目を集めているため、今後の研究により、これらの事柄が明らかにされることを期待したい。そして、 CeRhSn の α/T が、期待していた通り異方的な発散を示したのは驚きであった。このような、異方的な一軸圧力効果や、それに起因する熱膨張の異方性はフラストレートした磁性体一般に成り立つ議論であり、他のフラストレートした物質における一軸圧力下での測定や熱膨張測定がどのような結果を示すのか興味深い。そして、なぜこれらフラストレートした物質が、ゼロ磁場の量子臨界点を示し、全くパラメータの調整を必要としないのか、今のところ分かっていない。これらのことが、今後明らかになることが期待される。

参 考 文 献

- [1] M. Vojta, *Phys. Rev. B* **78**, 125109 (2008).
- [2] P. Coleman, A. H. Nevidomskyy, *J. Low Temp. Phys.* **161**, 182-202 (2010)
- [3] Y. Singh, Y. Tokiwa, J. Dong, P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **88**, 220413 (2013).
- [4] Y. Tokiwa, J. J. Ishikawa, S. Nakatsuji, P. Gegenwart, *Nature Materials*. **13**, 356-359 (2014).
- [5] Y. Tokiwa, M. Garst, P. Gegenwart, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 116401 (2013).
- [6] Y. Tokiwa, C. Stingl, T. Takabatake, P. Gegenwart, Submitted.
- [7] L. Zhu, M. Garst, A. Rosch, Q. Si, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066404 (2003).
- [8] R. K  chler, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066405 (2003)
- [9] Y. Tokiwa, T. Radu, C. Geibel, F. Steglich, P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 066401 (2009)
- [10] Y. Tokiwa, E. D. Bauer, P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 107003 (2013).
- [11] Y. Tokiwa, P. Gegenwart, *Rev. Sci. Instr.* **82**, 013905 (2011).
- [12] S. Nakatsuji, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **96**, 087204 (2006).
- [13] Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama, T. Sakakibara, *Nature* **463**, 210–213 (2010).
- [14] M. J. P. Gingras, P. A. McClarty, *Rep. Prog. Phys.* **77** 056501 (2014)
- [15] Y. Matsumoto, *et al.*, *Science* **331**, 316-319 (2011)
- [16] A. D  nni *et al.*, *J. Phys. Cond. Matt.* **8**, 11213-11229 (1996).
- [17] M. S. Kim *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 054416 (2003).
- [18] M. Garst, A. Rosch, *Phys. Rev. B* **72**, 205129 (2005)
- [19] R. K  chler *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066405 (2003).
- [20] P. Gegenwart *et al.*, *J. Low. Temp. Phys.* **161** (2010) 117.
- [21] H. Tou, M. S. Kim, T. Takabatake, M. Sera, *Phys. Rev. B* **70**, 100407 (2004).
- [22] T. Vojta, *Phys. Rev B* **80**, 041101 (2009).

著者略歴



常盤欣文 (Yoshifumi Tokiwa)
 京都大学低温物質科学研究センター 特任准教授
 2002 年 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 博士 (理学)
 2002 年 ドイツ Max-Planck 研究所 ポスドク
 2005 年 アメリカ Los Alamos 国立研究所 ポスドク
 2008 年 ドイツ Goettingen 大学 リサーチアソシエイト
 2014 年 京都大学低温物質科学研究センター 特任准教授 (現職)

高純度アモルファス氷表面における水素分子のオルトーパラ転換

Ortho-Para Conversion of Molecular Hydrogen Physisorbed on Highly-pure Amorphous Solid Water Surfaces

杉本敏樹

京都大学大学院理学研究科化学専攻

Toshiki Sugimoto

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University,

Molecular hydrogen is classified into ortho (total nuclear spin $I=1$, rotational quantum number $J=\text{odd}$) and para ($I=0$, $J=\text{even}$) species. Although interconversion between the nuclear spin modifications is forbidden for isolated states, it is significantly promoted by inhomogeneous magnetic fields, such as those present on the surfaces of magnetic materials. Nuclear-spin conversion on diamagnetic and insulating solid substances, on the other hand, is generally considered improbable to date. Here we present our first observation of nuclear-spin flips of H_2 occurring on diamagnetic amorphous-solid-water surfaces with time constants of ~ 410 s. To explain this unexpected conversion processes, we propose a novel model of electric-field-induced nuclear-spin flips. The conversion time estimated by this theory is in good agreement with the present experimental result.

1. はじめに

水素分子は核スピン $1/2$ を持つ 2 個の陽子（フェルミ粒子）から成り，合成核スピン $I=1$ の状態をオルト水素， $I=0$ の状態をパラ水素と呼ぶ．同種原子核（フェルミ粒子）交換に対する波動関数の反対称性から，電子基底 $^1\Sigma_g^+$ 状態において，パラ水素は分子回転量子数 $J=\text{even}$ ，オルト水素は $J=\text{odd}$ をとる[1]（図 1）．これらの核スピン異性体（オルトーパラ）間の転換は気相の孤立系では禁制であるが[2]，磁性体や金属の表面吸着相においては転換が促進される[1,3]．固体表面－吸着子間の微細相互作用を研究する基礎的重要性，及び水素の液化貯蔵の際にはパラ水素化が必須であるという工業的要請¹から，オルトーパラ（O-P）転換触媒に関する研究が精力的に行われてきた．既存の物理モデルにおいて，磁性体表面上での O-P 転換は表面の不均一磁場による磁気双極子相互作用，

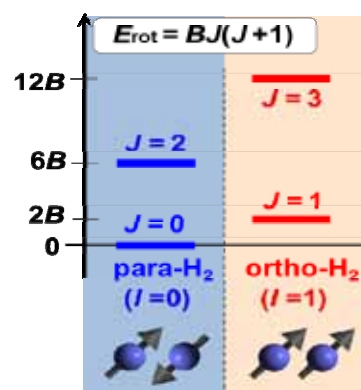


図 1. パラ・オルト水素分子の合成核スピン状態，回転エネルギー準位の模式図． I は合成核スピン量子数， J は回転角運動量子数， B は回転定数で値は約 7.5 meV [1]．

¹ 液体水素・固体水素においては，オルト水素同士の磁気相互作用により数日の時間スケールで O-P 転換が生じる [4]．O-P 転換 ($J=1 \rightarrow 0$) 時に散逸される約 15 meV の回転エネルギーにより，長時間に亘って貯蔵水素の蒸発が誘起される．したがって水素を効率的に低温貯蔵するには，冷却時に O-P 転換触媒を使用しなければならない[1,3]．

金属表面上での O-P 転換は表面電子系との電子交換を介したフェルミ接触相互作用によって説明されてきた[1,3].

一方、水素は宇宙の星間分子雲において最も豊富な分子種であり[5]、この分子雲中で星間塵を覆う主要な固体物質は水分子が凝集したアモルファス氷 (ASW) である[6]. 近年、分子雲中での水素分子の回転温度とオルト/パラ異性体比から求まる核スピン温度の不一致が赤外観測によって多数報告されている[7]. 水素分子の O-P 転換は気相の孤立系では禁制であるため[2]、分子雲でのこれらの観測結果は ASW 表面上での水素分子の O-P 転換を示唆していると考えられる. しかし、極低温の超高真空下で ASW を再現し、その表面に吸着させた微量の水素分子のオルト/パラ比を測定する有効な実験手法が未確立であったことから、定量的に転換の有無を検証できた実験例がなかった. また、氷のような反磁性絶縁体の表面における O-P 転換を説明する物理モデルも存在しなかった[1,3]. したがって、分子雲における核スピン温度と回転温度の不一致、並びに ASW 表面における O-P 転換の有無は宇宙科学のみならず凝縮系物理学における未解決課題であった.

本稿では、磁性不純物を含まない高純度 AWS の作製・評価方法や多光子共鳴イオン化法を用いた H₂ 分子の O-P 状態別検出法の紹介を交え、高純度 ASW (反磁性絶縁体) 表面においても H₂ 分子の O-P 転換が促進されることを初めて捉えた我々の実験結果と新しい転換機構を紹介する[8].

2. Ag(111) 基板の清浄化とアモルファス氷の作製

我々は、水素分子の O-P 転換を促進する酸素分子や水酸基ラジカル等の磁性不純物²を含まない氷試料を作成するべく超高真空装置を構築し[1]、定量的に水分子線蒸着を行なうためのガスドーズーの設計・開発を行なってきた[9]. 清浄 Ag(111)表面には水分子が解離吸着しないことが報告されているため[10]、超高真空中 (ベース圧力: 2×10^{-8} Pa) で ASW 薄膜を作成する基板として Ag(111) 表面を用いた. Ag(111)表面はアルゴンスパッタリング及び 800 K アニールリングにより清浄化を行い、低速電子線回折(LEED), 及びオージェ電子分光法(AES)を用いて表面の構造と化学組成を評価した. LEED パターンは面心立方結晶の(111)表面の 3 回対称性を反映した 1×1 パターンを示し(図 2(a)), 電子の入射エネルギー 2 keV において測定した AES スペクトルには 260, 304, 356 eV 付近に Ag 固有の MNN オージェ電子[11]が見られ、酸素原子に固有の 507 eV 付近の KLL オージェ電子[11]は観測されなかった. Ag 表面のクリーニング処理が不十分である場合、表面には酸素原子が不純物として存在することが知られており[12]、この不純物酸素原子は Ag(111)表面で水分子の解離吸着を誘起する[13]. したがって、AES スペクトルから、清浄化処理後の Ag(111)試料は確かに化学的に清浄な表面であることが確認できた.

次いで 10 K に冷却した Ag(111)基板上に、ガスドーズーを通じて水分子線を照射・急冷させアモルファス氷薄膜を作製した. 単位時間当たりの水分子線の照射量は 0.06 BL/s である³. 図 3(a) に、Ag(111)表面に作製した 0.8, 1.5, 3.3 BL の ASW 氷を、昇温速度 1.2 K/s で測定した昇温脱離 (temperature programmed desorption: TPD) スペクトルを示す. これらのスペクトルは低温側に共通の立ち上がりを持ち、初期被覆率が増加するにつれてピーク温度が高温側にシフトするという 0

² 不純物として酸素原子や解離ラジカル種が存在すると、これらの電子磁性に起因した不均一磁場による磁気双極子相互作用で水素分子のオルト-パラ転換が数秒のオーダーで促進される[14]. 反磁性絶縁体表面上で O-P 転換を観測している先行研究が存在するが、磁性不純物の混入が原因であると考えられてきた[15].

³ 本稿では、典型的な氷の表面科学の先行研究に習い、結晶氷 1h の一層 (1 bilayer (BL)) あたりの水分子数 $1 \text{ BL} \sim 1.1 \times 10^{15} \text{ molecules/cm}^2$ [10]を単位として、アモルファス氷の堆積量を表現する.

次の脱離スペクトルを示した。また、立ち上がり領域の Arrhenius プロットから ASW の脱離の活性化エネルギーは 495 ± 15 meV と見積もられた。これは、水分子間の水素結合に起因する約 520 meV の氷の昇華エネルギー[10]とよく一致した。挿入図に、0.8 BL の ASW に対して測定した TPD スペクトルの 300 K 近傍の拡大図を示す。300 K 付近において水分子の脱離スペクトルは観測されなかった⁴。Ag 表面に酸素原子が存在する場合、酸素原子に解離を誘起された水分子は 300 K 近傍で再結合脱離反応を起こすことが知られている[13]。したがってこれらの TPD スペクトルからも、磁気的に O-P 転換を誘起してしまう酸素原子不純物は表面に存在しておらず、Ag(111)表面上で水分子は確かに非解離吸着していることを確認できた。また、氷吸着後の LEED 像には明確なスポットが現れず、一様なバックグラウンドのみが観測された(図 3(b))。この結果から、氷表面には明確な長距離秩序が存在しておらず、Ag(111)基板は ASW で覆われていることが分かった。

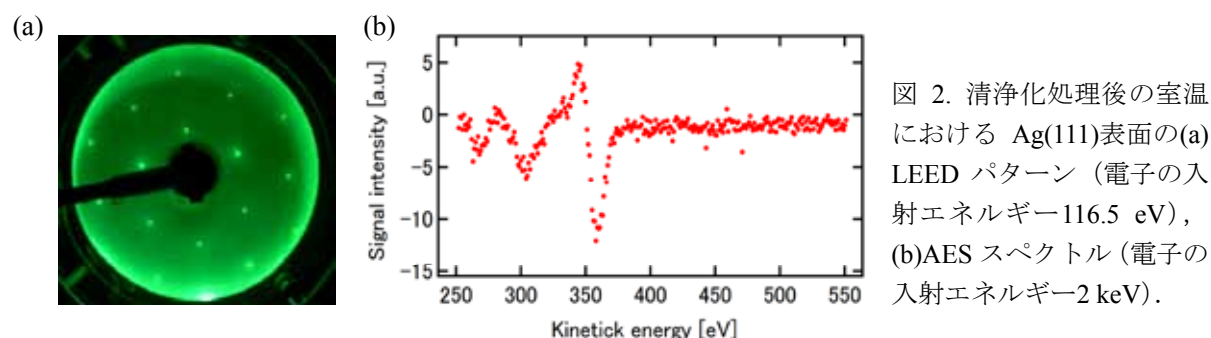


図 2. 清浄化処理後の室温における Ag(111)表面の(a) LEED パターン (電子の入射エネルギー 116.5 eV), (b)AES スペクトル (電子の入射エネルギー 2 keV)。

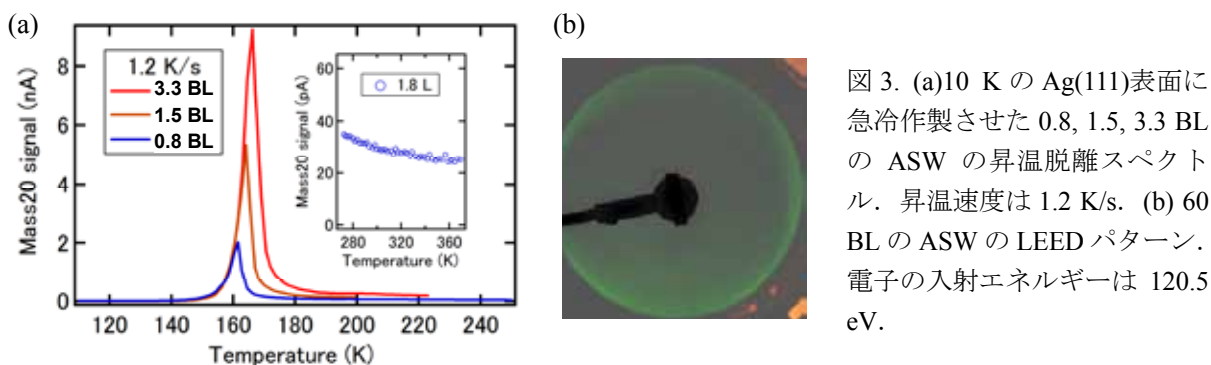


図 3. (a)10 K の Ag(111)表面に急冷作製させた 0.8, 1.5, 3.3 BL の ASW の昇温脱離スペクトル。昇温速度は 1.2 K/s. (b) 60 BL の ASW の LEED パターン。電子の入射エネルギーは 120.5 eV.

3. 多光子共鳴イオン化法による水素分子のオルト・パラ状態選択的検出

水素分子は等核二原子分子であるため、図 1 に示すように回転量子数の偶・奇状態が核スピンのパラ・オルト状態と対応する。したがって、回転分光によりオルト・パラ異性体別に水素分子を観測することができる。我々は、数ナノメートルオーダーの厚さの氷薄膜試料に吸着した微量の水素分子のオルト・パラ比を求めるために、数分子に対して検出感度を持つ多光子共鳴イオン化法 (Resonance enhanced multiphoton ionization: REMPI) を用いて水素分子の回転分光を行った[8]。

図 4(a)に、 $X^1\Sigma_g^+(\nu=0, J) - E^1\Sigma_g^+(\nu'=0, J'=J)$ 状態間の Q-枝⁵の 2 光子励起を用いた(2+1)-REMPI⁶

⁴ TPD スペクトルのメインの脱離ピークよりも高温側で観られるバックグラウンドの単調減少は、メインピークで Ag(111)から脱離しチャンバー内の全圧の上昇 (5×10^{-8} Pa オーダー) に寄与した水分子の排気曲線である。真空チャンバー内の残留水分子の排気には、一般に長時間を要する[14]。

⁵ 回転角運動量に変化しない ($\Delta J=0$) 遷移を Q-枝と呼ぶ。

⁶ n 光子吸収による共鳴励起を伴う 1 光子イオン化を($n+1$)-REMPI という。

による水素分子の回転状態弁別の模式図を示す. 電子基底 $X^1\Sigma_g^+$ 状態と電子励起 $E^1\Sigma_g^+$ 状態での回転定数の違いから, Q-枝の 2 光子共鳴励起波長に J 依存性が生じていることがわかる. 励起レーザー光の波長を選択し $X^1\Sigma_g^+$ 状態の水素分子を J 選択的に共鳴励起イオン化させ, マイクロチャンネルプレート (Micro channel plate: MCP) でイオン信号を増幅して検出する[1]ことで高感度に回転分光が可能である (図 4(b)).

(2+1)-REMPI におけるイオン信号強度は, $X^1\Sigma_g^+(v=0, J)$ 状態の分子数, $E^1\Sigma_g^+$ 状態への 2 光子励起確率, 及び $E^1\Sigma_g^+$ 状態からの 1 光子イオン化確率に比例する. 一般に, 2 光子励起確率, 及び 1 光子イオン化確率は回転量子数 J に依存する. しかし水素分子の J が小さい回転状態においては, これらの遷移確率の J 依存性が無視できることが報告されている[17]. したがって, 室温以下の温度領域で主に占有される $J \leq 3$ の REMPI 信号強度比は電子基底状態にある水素分子の回転状態分布を反映する.

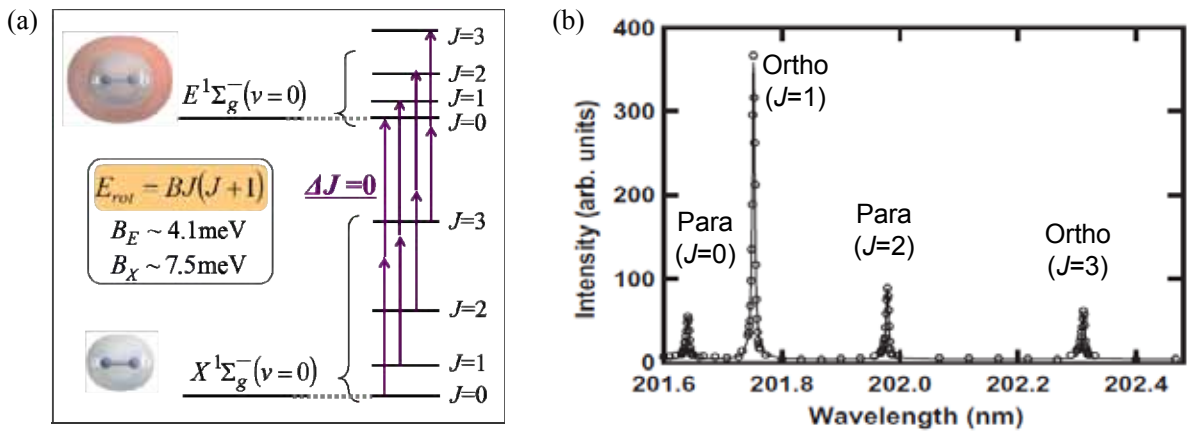


図 4. (a)水素分子の電子基底 $X^1\Sigma_g^+(v=0, J)$ 状態, 及び電子励起 $E^1\Sigma_g^+(v=0, J'=J)$ 状態間の (2+1)-REMPI の概念図. $X^1\Sigma_g^+(v=0)$ 状態, 及び $E^1\Sigma_g^+(v=0)$ 状態の回転定数の違いから, 2 光子共鳴励起波長に J 依存性が生じる. (b) $E^1\Sigma_g^+(v=0, J'=J)$ 状態への 2 光子共鳴励起を介した室温のノーマル水素の典型的な回転分光結果[18]. 図の横軸は, 2 光子励起に用いた波長可変紫外光 [1]の波長である. 各ピークの高さから求めたノーマル水素の回転状態分布は室温のボルツマン分布に概ね従い, オルト/パラ比は核スピン縮重度比は約 3 である.

4. アモルファス氷表面における水素分子のオルト-パラ転換

ASW 表面における水素分子の O-P 転換の有無を明らかにするべく, 我々は Ag(111)表面上に作製した 30 BL の ASW を 10K に冷却し, その表面に H_2 分子を吸着させた後に(2+1)-REMPI をプローブとして TPD スペクトルの測定を行った(図 5(a)). なお, ASW 試料は測定前に 55 K で 1 分間アニールされており, 水素の脱離のために必要な 10 K から 35 K にかけての昇温時に誘起されうる ASW の構造緩和は既に完了させている.

図 5(b)に, 1.5×10^{-7} Pa のノーマル H_2 を真空チャンバー内に約 10 秒間導入し, 導入停止から約 20 秒後に 3 K/s で 35 K まで ASW を昇温させた際の $J=0$ (p- H_2), 及び $J=1$ (o- H_2)の REMPI シグナルを示す. ノーマル H_2 導入時のチャンバー内の H_2 圧力上昇に伴う REMPI シグナルの立ち上がり, ASW 表面からの H_2 の昇温脱離に起因した REMPI-TPD シグナルが観測された. 同様のノーマル H_2 導入停止から約 600 秒後に ASW を昇温した際の REMPI-TPD シグナルを図 5(c)に示す. 導入停止から約 20 秒後の脱離に比べ, $J=0$ のピーク強度は増加し, $J=1$ のピーク強度は減少している.

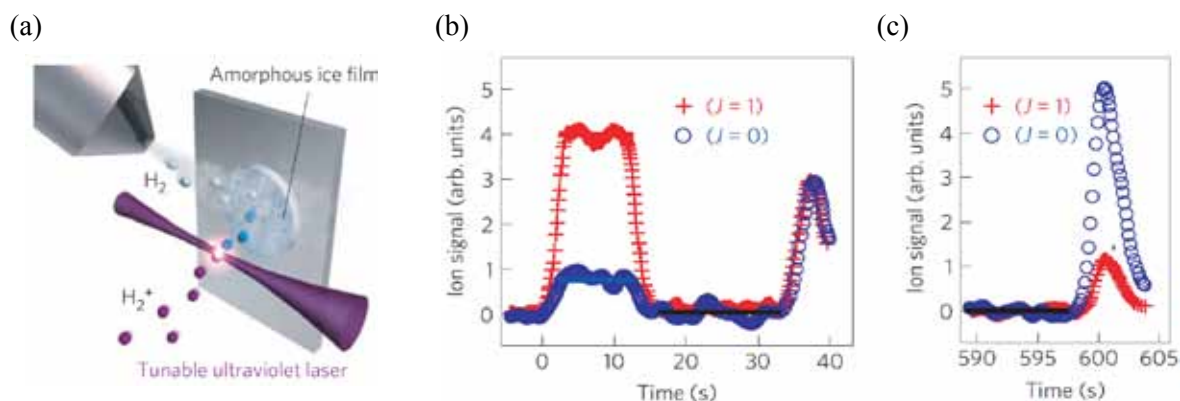


図5. (a) 水素分子のO-P転換の有無を検証するためのREMPI-TPD実験のセットアップの模式図[8]. H_2 分子は、真空チャンバー内へのガス導入時とASW表面からの昇温脱離時に(2+1)-REMPIの紫外レーザーで $J=0$ (para)あるいは $J=1$ (ortho)状態別に選択的にイオン化され、MCPで検出される. ノーマル H_2 を真空チャンバー内に約10秒間導入し、10 KのASW表面に H_2 を吸着させてから((b))約20秒後、(c)約600秒後に3 K/sで35 KまでASWを昇温することで H_2 を脱離させた際の $J=0$ (p- H_2), 及び $J=1$ (o- H_2)のREMPIシグナルの経時変化. 時間原点はガス導入の開始時刻にとっている. それぞれのシグナルは、 $J=0$, $J=1$ のいずれかのREMPIレーザー光でノーマル H_2 導入から昇温脱離までの一連のプロセスをプローブした結果である[8].

これは、10 KのASW表面に吸着している間に H_2 分子のO-P転換が促進されていることを示している⁷.

ASW表面における H_2 分子のO-P転換時間を明らかにするため、ノーマル H_2 導入停止からASWの昇温開始までの待機時間を変えてREMPI-TPDスペクトルを測定し、その強度の経時変化を詳細に調べた. 図6に、ASW表面におけるpara- H_2 ($J=0$)・ortho- H_2 ($J=1$)の存在比の経時変化を示す. 水素がASW表面に吸着している時間が増すにつれortho- H_2 の存在量は単調減少し、para- H_2 の存在量は単調増加した. また、($J=0$)+($J=1$)が誤差の範囲で一定となることから、10 KのASW表面においてortho- H_2 とpara- H_2 の全量は保存されており、昇温開始までの待機時間に H_2 はASW表面から脱離していないことが確かめられた. 信頼度95%で $J=1$ のシグナル減衰を指数関数でフィッティングした結果、10 KのASW表面におけるO-P転換の時定数として 410_{-70}^{+160} 秒を得た.

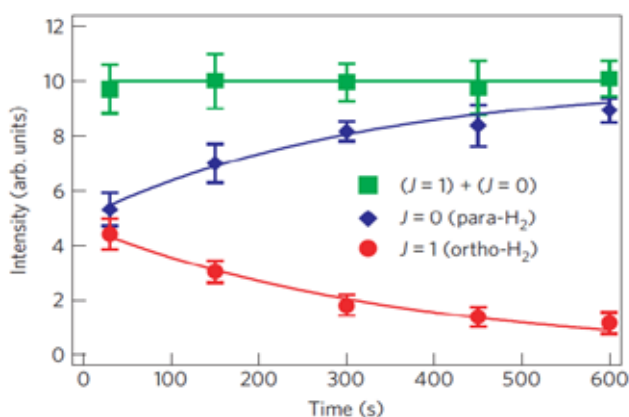


図6. 10 KのASW氷表面に吸着させた $J=0$ (para- H_2), $J=1$ (ortho- H_2)のTPDスペクトル強度の経時変化[8]. 横軸は水素の曝露停止から昇温脱離開始までの待機時間で、水素がASW表面に吸着していた時間を表す. 実線は $J=0$, $J=1$ を指数関数で、($J=0$)+($J=1$)を直線(定数)でフィッティングした結果である.

⁷ 10 Kにおいて $J=1$ 状態は準安定回転状態であり、ここで観られたO-P転換とは核スピン多重度の変化を伴った最安定回転状態 $J=0$ への緩和である. 核スピン多重度の変化を誘起する相互作用が全く存在しなければ、o- H_2 は $J=1$ 状態で10 KのASW表面に存在し続けることになる.

水分子の電子基底状態は閉殻であり、非解離で水分子が凝集した ASW は電子的に反磁性の絶縁体⁸であるにもかかわらず、その表面において H₂ 分子はサブピコ秒のオーダーで O-P 転換可能であることが明らかになった[8].

5. 電場誘起オルト-パラ転換

O-P 転換が促進されるためには電子基底 $X^1\Sigma_g^+$ 状態の ortho-H₂ と para-H₂ 間の波動関数の直交性を破る摂動が必要である[1-3]. しかし、磁性体表面における磁気双極子相互作用⁸、及び金属表面の自由電子との電子交換を介したフェルミ接触相互作用等の、表面から受ける磁氣的相互作用に立脚した既存の転換モデルでは、電子的に反磁性の絶縁体である ASW 表面で観測されたサブピコ秒オーダーの O-P 転換を説明することはできない. そこで我々は発想を転換し、表面から受ける(分子外)磁氣的相互作用ではなく、表面との相互作用によって分子内に誘起されうる磁気相互作用を模索し、新しいコンセプトの転換理論の構築に挑んだ.

水素分子は ASW 表面において双極子が誘起されて赤外活性となることから[15]、表面-吸着子間の相互作用として ASW 表面の不均一強電場[19]が重要な寄与を果たしていると考えられる. そこで我々は、表面の不均一強電場(10^{10} - 10^{11} V/m の電場強度, 10^{20} - 10^{21} V/m² の電場勾配[19])による誘起静電相互作用に焦点を当て、吸着水素分子内に誘起される波動関数の混合を高次摂動論を用いて考察した. その結果、ASW 表面の不均一強電場によって吸着水素分子内に磁気相互作用(スピン軌道相互作用及びフェルミ接触相互作用)が誘起され、O-P 状態間の直交性が破れることを見出した[8].

このモデルの詳細な説明は著者の論文[1,8]に譲るとして、以下ではモデルのエッセンスを紹介する. 我々が提唱する電場誘起 O-P 転換モデルでは、不均一電場によるシュタルク結合 (Stark coupling: SC), 分子内フェルミ接触結合 (Intramolecular Fermi contact coupling: IFCC), 分子内スピン軌道結合 (Intramolecular spin-orbit coupling: ISOC) の 3 つの効果がキーとなる. 図 7 に O-P 状態混合経路の一つを示す. 気相の孤立状態を非摂動系にとり、ASW 表面電場による誘起双極子相互作用(シュタルク結合)を 5 次の摂動計算で考慮した. 気相の孤立状態において、IFCC により電子励起 $^1\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^+$ 間で ortho-para 状態混合(電子と核スピンの同時 singlet-triplet 状態混合)が、ISOC により $^3\Pi_g - ^1\Pi_g$ 間の混合(電子スピンのみ singlet-triplet 状態混合)が起こっている. そこに、不均一強電場による 5 次の SC がこれらの非摂動状態間の電子・核スピン異重項混合を誘起する(図 7). その結果として電子基底 $X^1\Sigma_g^+$ のオルト状態とパラ状態の波動関数の直交性が破れ、O-P 転換が促進される. 10^{11} V/m オーダーの強電場を想定すると、このメカニズムにより $X^1\Sigma_g^+$ 状態の

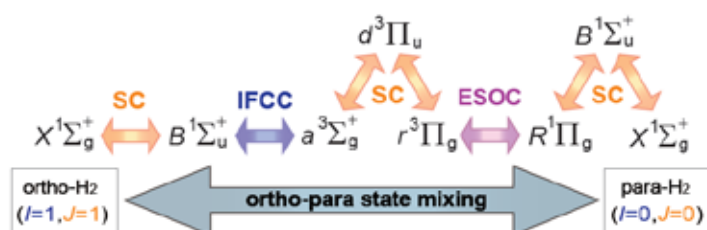


図 7. 強電場下で可能となる $X^1\Sigma_g^+$ のオルト-パラ状態混合経路の一つ. この状態混合は、分子内フェルミ接触結合 (IFCC), 分子内スピン軌道結合 (ISOC), 及び 5 次のシュタルク結合 (SC) によって誘起される[8].

⁸ 水分子はプロトンが核スピン 1/2 を持つため、ortho-H₂O には核磁性が存在する. しかし、核磁性による磁気双極子相互作用に誘起される H₂ の O-P 転換の時間スケールは 10^5 - 10^6 s と見積もられ[1,4,8], 観測された 10^2 - 10^3 s の時間スケールの H₂ の O-P 転換には ASW の核磁性は寄与し得ない.

ortho-para 間の状態混合は混合係数 $\sim 10^{-9}$ のオーダーで誘起され、その結果として 10^2 - 10^3 s オーダーの O-P 転換が予測される。したがって、この電場誘起転換機構により、ASW 表面上で観測されたサブキロ秒オーダーの O-P 転換を説明可能であることが明らかになった。

6. 終わりに

水素分子を回転状態（オルト・パラ）別に分光可能な多光子共鳴イオン化法（REMPI）を昇温脱離のプロブとして用いることで、ASW 薄膜表面に吸着した水素分子の O/P 比の経時変化を明らかにすることに成功した。ASW は電子的に反磁性の絶縁体であるが、10 K の表面に吸着した H_2 分子は $\sim 10^2$ 秒のオーダーで O-P 転換が誘起されていることが明らかになった。

水素の液化貯蔵の際にはパラ水素化が必須であり、表面電場を利用した O-P 転換触媒の設計は次世代エネルギー媒体としての水素利用の新しい基礎技術を開拓するものである。本研究の実験結果・理論的考察から、 NH_3 や $NaCl$, CaF_2 , Al_2O_3 , TiO_2 等の従来転換に寄与しないと考えられていた閉殻の極性分子・イオン性固体の表面も表面電場の効果で水素分子の O-P 転換触媒として機能する可能性が示唆された。今後の研究では、これらの反磁性物質の表面電場強度と転換時間の直接的な相関解明が望まれる。

また、本研究で明らかにした ASW 表面での転換時間は、分子雲中で観測された H_2 の回転温度とオルト/パラ異性体比から求まる核スピン温度の不一致の起源を紐解くキーファクターとなる。ASW 表面における O-P 転換を考慮したネットワーク計算による解析で分子雲の熱履歴等が解明され、宇宙科学の更なる発展が期待される。

謝辞

本研究ノートは、著者が東京大学生産技術研究所基礎系部門の福谷研究室に所属していた際の研究成果を紹介したものです。当時の指導教員である福谷克之教授に深く感謝致します。

また現在、新学術領域研究「宇宙における分子進化」の公募研究として、星間アモルファス氷の強誘電性と触媒機能を解明する分光研究に従事しております。この研究の推進には寒剤が必要不可欠であり、日頃から寒剤の安定供給にご尽力頂いている京都大学低温物質科学研究センターの方々に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- [1] K. Fukutani & T. Sugimoto, Prog. Surf. Sci. **88**, 279 (2013).
- [2] K. Pachucki, & J. Komasa, Phys. Rev. A **77**, 030501 (2008).
- [3] E. Ilisca, Prog. Surf. Sci. **41**, 217 (1992).
- [4] K. Motizuki, T. Nagamiya, J. Phys. Soc. Jpn. **11**, 93 (1956).
- [5] E. L. Gibb *et al.*, Astrophys. J. Suppl. Ser. **151**, 35 (2004).
- [6] E. Habart *et al.* Space Sci. Rev. **119**, 71 (2005).
- [7] D. A. Neufeld *et al.*, Astrophys. J. Lett. **506**, L75 (1998)., B. P. Bonev *et al.*, Icarus, **196**, 241 (2008).
- [8] T. Sugimoto & K. Fukutani, Nature Phys. **7**, 307 (2011).
- [9] T. Sugimoto, T. Okano & K. Fukutani, J. Vac. Soc. Jpn. **52**, 141 (2009).
- [10] P.A. Thiel & T.E. Maday, Surf. Sci. Rep. **7**, 211 (1987).
- [11] P. W. Palmberg *et al.*, Handbook of Auger electron spectroscopy: A Reference book of standard data for identification and interpretation of Auger electron spectroscopy data. (Physical Electronics

Industries, 1976). 表面科学的手法に関する入門書としては, 例えば「岩澤康裕 他著, ベーシック表面化学 (化学同人)」が参考になる.

- [12] A. W. Czandema, C. J. Powell & T. E. Madey, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization, (Plenum Pub. Corp, 1998).
- [13] E. M. Stuve & R. J. Madix, Surf. Sci. **111**, 11 (1981)., M. Klaua & T. E. Madey, Surf. Sci. **136**, L42 (1984).
- [14] K. Niki *et al.*, Phys. Rev. B, **79**, 085408 (2009).
- [15] H. G. Hixson *et al.*, J. Chem. Phys. **97**, 753 (1992).
- [16] T. Sugimoto. K. Takeyasu & K. Fukutani, J. Vac. Soc. Jpn. **56**, 322 (2013).
- [17] A. E. Pomerantz *et al.*, Can. J. Chem. **82**, 723 (2004).
- [18] K. Niki *et al.*, Chem. Phys. Lett. **504**, 136 (2011).
- [19] C. Girardet & C. Toubin, Surf. Sci. Rep. **44**, 159-238 (2001).

著者略歴



杉本敏樹 (Toshiki Sugimoto)

京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教 (工学博士)

2007年 京都大学理学部 卒業

2009年 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 修士課程修了

2011年 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士課程修了

2012年~ 京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教 (現職)

遍歴メタ磁性体UCoAlに見られる強磁性臨界現象

Ferromagnetic critical phenomena in itinerant-electron metamagnet UCoAl

軽部 皓介

京都大学大学院理学研究科物理学第一分野

Kosuke Karube

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

In order to investigate the static and dynamic magnetic properties around a critical endpoint (CEP) and a tricritical point (TCP) in itinerant ferromagnetic systems, we have performed nuclear magnetic (quadrupole) resonance measurements for an itinerant metamagnet UCoAl. We observed the development of magnetic fluctuations around the CEP and TCP.

1. はじめに

遍歴強磁性体は古くから盛んに研究されてきたが、近年、従来では考えられないような物理現象が次々と発見され、再び注目を集めるようになった。例えば、2000年にブレイクスルーとなった UGe_2 [1]を始め、 URhGe [2]、 UCoGe [3]等のウラン系物質では、本来相反するはずの強磁性と超伝導が共存することが明らかになってきた。このような新奇な物理現象は d 電子や f 電子が持つ強い電子相関（強相関効果）が原因と考えられているが、それぞれの物質が非常に個性に富んでいるため、その物理を理解するには各々の複雑な強相関効果を明らかにする必要がある。では、もっとシンプルかつ統一的に理解することはできないだろうか？

その手がかりとして注目されているのが、Belitz ら[4]が理論的に提唱した、遍歴強磁性体に普遍的な温度-磁場-圧力の三次元相図である（以下、単に「三次元相図」と呼ぶ。）。図1に模式的に示した三次元相図では、圧力を加えるなど電子相関パラメータを大きくしていくと、強磁性転移が通常の二次転移から一次転移に変化する。この境界点を「三重臨界点(TCP)」と呼び、一次転移のまま絶対零度の「量子相転移点(QTP)」に落ち込む。磁場を加えると TCP と QTP を結ぶ一次転移線から有限磁場に向かって一次転移面が出現する。この面をよぎることは、磁場によって常磁性相から強磁性相へ一次転移（メタ磁性転移）することを意味する。また、TCP から有限磁場に延びる二次転移線は、一次のメタ磁性転移の「臨界終点(CEP)」となっており、最終的に絶対零度の「量子臨界終点(QCEP)」に落ち込む。

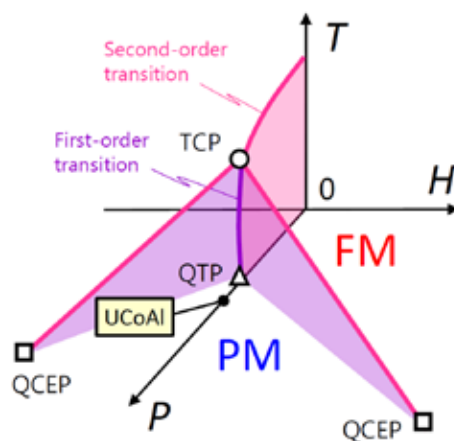


図1. Belitz らによる、遍歴強磁性体に普遍的な温度(T)-磁場(H)-圧力(P)の三次元相図。ピンク色の線は二次転移線（臨界線）、紫色の面は一次転移面を表す。UCoAl は QTP 近傍に存在すると期待されている。

実際に、MnSi[5], ZrZn₂[6], UGe₂[7]等で実験的に三次元相図が報告されている。しかしながら、相図上の臨界点近傍における詳細な臨界現象はほとんど知られていない。その理由は、ほとんどの場合、高い磁場や圧力が必要となるためである。一方、本研究で扱う遍歴メタ磁性体 UCoAl は、わずかな磁場や圧力で強磁性が誘起されることから、三次元相図における臨界点近傍の振る舞いを調べるのに適した物質と期待されている。

2. 遍歴メタ磁性体 UCoAl

UCoAl は、図 2 のように ZrNiAl 型の六方晶の結晶構造を持っており、U-Co(1)層と Co(2)-Al 層が c 軸方向に交互に重なっている。U 原子は ab 面内に歪んだカゴメ格子を形成しており、空間反転対称性が破れている。電気抵抗は低温で金属的な振る舞いを示し、Co の $3d$ 電子スピンの効果は小さく、U の $5f$ 電子スピンの支配的な遍歴電子系である。UCoAl の基底状態は常磁性であるが、 c 軸方向にインジグ的な強い磁気異方性を持ち、図 3 に示すように、低温で c 軸方向にわずか $\mu_0 H_c \sim 0.6$ T の磁場を加えるだけで $0.3\mu_B/U$ 程度の磁化の跳びを伴った一次のメタ磁性転移を示す[8 - 11]。一方、 ab 面内に磁場を掛けてもメタ磁性転移は起きない。また、 c 軸方向の磁化率は $T_{\max} \sim 20$ K にブロードなピークを持ち、メタ磁性体に特有な状態密度を反映している[10, 11]。UCoAl に静水圧を掛けるとメタ磁性転移磁場が上昇し強磁性から遠ざかるが[10, 11]、 c 軸方向の一軸圧を掛けると、メタ磁性転移磁場が減少し、わずか 40 MPa 程度でゼロ磁場でも強磁性が現れる[12]。また、元素置換、例えば、Co サイトにわずか 1% の Fe, Ru を置換するだけでも強磁性が現れる[13]。

このように、UCoAl は“ほんのひと押し”で強磁性に突入する物質であり、三次元相図における QTP 近傍に基底状態が存在していると期待されている。

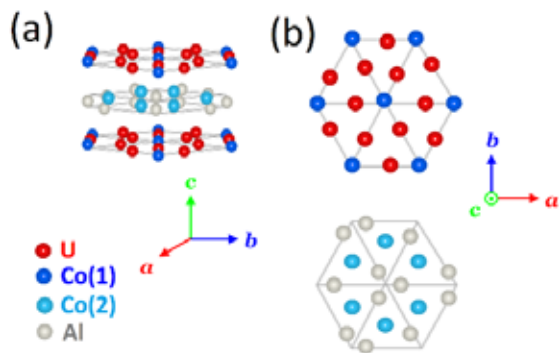


図 2. (a) UCoAl の ZrNiAl 型結晶構造。
(b) c 軸から見た U-Co(1)層と Co(2)-Al 層。

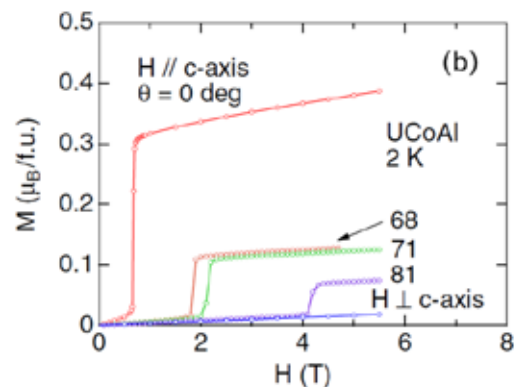


図 3. UCoAl における各磁場方向の磁化 M の磁場 H 依存性[11]。

3. UCoAl の強磁性臨界点

UCoAl が三次元相図に従うとすれば、いくつかの強磁性臨界点が存在するはずである。

まず、 c 軸磁場(H_c)を掛けたときのメタ磁性転移には図 4(a)のように CEP が存在し、CEP を超えると一次転移からクロスオーバーに変わるはずである。実際に、最近のマクロ測定[11, 14]により、CEP が $(T, \mu_0 H_c) \sim (12 \text{ K}, 1 \text{ T})$ に存在することが報告されている。この一次相転移と CEP の相図は、図 4(b) のように、我々の日常生活でも親しみのある気体液体転移によく似ている。気体液体転移では、粒子数密度ゆらぎが CEP で発達する臨界現象が古くから知られている。ところが、メタ磁性転移における CEP 近傍の磁気ゆらぎの振る舞いはほとんど知られていない。

また、一軸圧や元素置換などの負の圧力による強磁性転移には TCP が存在し、TCP より手前では強磁性転移は一次転移になっているはずである。ところが、実験的に TCP の存在を示唆する報告はなく、磁気ゆらぎの振る舞いも知られていない。

このように、UCoAl は三次元相図に従うと期待されているものの、臨界現象の性質など未知な部分が多いのが現状である。これらを解明することが本研究の目的である。

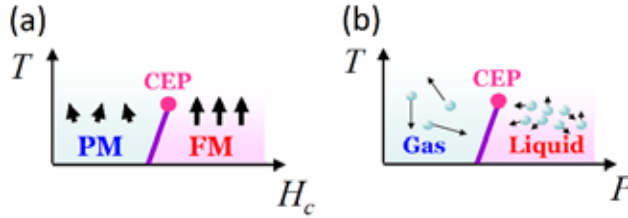


図 4. (a) UCoAl におけるメタ磁性転移の温度(T) – c 軸磁場(H_c)相図.

(b) 気体-液体転移の温度(T) – 圧力(P)相図.

4. 実験方法

本研究には、東北大学理学研究科の木村憲彰氏、小松原武美氏によってチョクラルスキー法で作成された UCoAl の単結晶試料を用いた。また、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室にて合成した Fe 置換物質 $U(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ の多結晶試料を粉末状に砕いたものを用いた。

これらの試料に対し、温度、磁場、一軸圧を制御しながら核磁気共鳴測定を行った。特に、スプリット型の超伝導磁石で発生させた横磁場中で試料を角度回転させることで、磁場と結晶軸の角度を精密に制御した。

5. 核磁気共鳴測定

本研究の測定手段である核磁気共鳴法 (NMR) について簡単にまとめる。

NMR の一般的なハミルトニアンは原子核スピン $\mathbf{I}$ と局所磁場 $\mathbf{H}$ の相互作用 $\mathcal{H}_Z$ (ゼーマン相互作用) と、核電気四重極モーメントと電場勾配の相互作用 $\mathcal{H}_Q$ (電気四重極相互作用) の和で次のように与えられる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} + \frac{\hbar \nu_{zz}}{6} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (1)$$

ここで、 ν_{zz} は電場勾配の主軸方向の共鳴周波数、 η は電場勾配の主軸周りの非対称性を表すパラメータである。 $\nu_{zz} \neq 0$ の場合は、磁場を掛けなくても電気四重極相互作用のみで共鳴現象が起こる。この場合を特に、NMR と区別して核四重極共鳴 (NQR) と呼ぶ。

(1) 式の $\mathbf{H}$ は外部磁場 $\mathbf{H}_0$ と電子が核位置に作る内部磁場 $\Delta\mathbf{H}$ の和 ($\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \Delta\mathbf{H}$) であり、この $\Delta\mathbf{H}$ の存在によって、共鳴磁場が設定周波数からシフトする。このシフトをナイトシフト K と呼び、次のように、超微細相互作用定数 A で電子スピンの静的磁化率 $\chi(\mathbf{q} = 0, \omega = 0)$ と結びついている。

$$K \equiv \frac{\Delta H}{H_0} = A \chi(\mathbf{q} = 0, \omega = 0) \quad (2)$$

また、 $\Delta\mathbf{H}$ は時間的にゆらいでおり、そのゆらぎ部分 $\delta\mathbf{H}(t)$ が、いわゆる緩和率を与える。核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は、次のように、量子化軸 (z 軸) と垂直方向の磁気ゆらぎで表すことができる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_{-}(t) \delta H_{+}(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (3)$$

また、(3)式は、電子スピンの動的帯磁率 $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ と結びつく磁気ゆらぎ S を用いて次のように書き直すことができる。

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_z = S_x + S_y, \left[S_i \equiv \frac{\gamma_n^2 k_B}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|A_{\mathbf{q}}^i|^2 \chi_i''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \right] \quad (4)$$

一方、核スピン-スピン緩和率 $1/T_2$ は、次のように、量子化軸と平行方向の磁気ゆらぎに対応する。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_z(t) \delta H_z(0) \rangle dt \quad (5)$$

ただし、 $1/T_2$ はその名の通り核スピン間の双極子相互作用など他の効果にも依存してしまうことが多いので、結果の解釈には注意が必要である。

このように、NMR/NQR は原子核をプローブとしてミクロな視点から電子を見ることができるため、相分離などマクロ測定では検出困難な情報まで得ることができる。しかも、動的な磁気ゆらぎの情報まで検出できることが大きな強みである。

本研究で扱う UCoAl は、NMR に有効な ^{59}Co 核および ^{27}Al 核を含んでおり NMR に好都合な物質である。磁場下での測定では、最も信号強度の大きい ^{27}Al 核の NMR を、ゼロ磁場下での測定は、 ν_{zz} が 4.3 MHz と比較的大きい $^{59}\text{Co}(2)$ 核の NQR 測定を行った。

6. イジング型の強い磁気異方性

図 5 に、UCoAl の結晶軸の a 軸および c 軸方向に磁場を掛けたときのナイトシフトと $(T_1 T)^{-1}$ の温度依存性を示す。ナイトシフトは c 軸方向が a 軸方向に比べはるかに大きい。これは、 c 軸方向にイジング的な磁化 ($M_c \gg M_a$) を持っていることを意味する。一方、 $(T_1 T)^{-1}$ は a 軸方向が c 軸方向に比べはるかに大きい。これは、(4)式のように $(T_1 T)^{-1}$ が磁場方向と垂直方向の磁気ゆらぎを検出するためであり、磁気ゆらぎも c 軸方向にイジング的な強い異方性 ($S_c \gg S_a$) を持つことを意味する。また、 $(T_1 T)_a^{-1} \sim S_c$ は $T_{\max} \sim 20$ K にブロードなピークを持ち、バルク磁化率の温度依存性[11]と良くスケールする [$S_c \propto \chi(\mathbf{q}=0)$]。これは、三次元強磁性ゆらぎが支配的であることを意味している。また、 $(T_1 T)_a^{-1} \sim S_c$ は a 軸方向の磁場の大きさに依らないことも確認した。

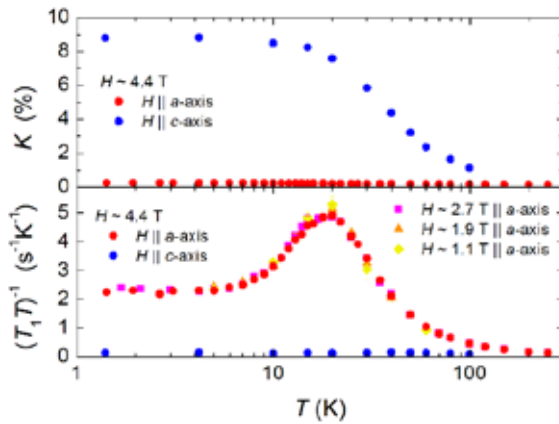


図 5. 磁場を a 軸方向(赤), c 軸方向(青)にかけたときの、ナイトシフトと $(T_1 T)^{-1}$ の温度依存性。

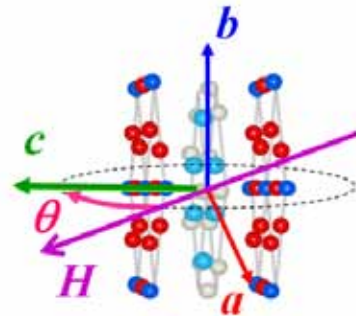


図 6. 横磁場中で UCoAl を ac 面内で角度回転させる様子。

7. メタ磁性臨界終点における臨界現象

異方性の測定から、秩序パラメータとそのゆらぎは、 c 軸方向の磁化 M_c 、 c 軸方向の磁気ゆらぎ S_c であることが分かった。次に、これらの c 軸方向の磁場 H_c 依存性から、メタ磁性転移の臨界現象を調べる。そのために、 c 軸方向に掛けた磁場の大きさを変えていく方法が考えられるが、これでは、 $(T_1T)^{-1}$ は常に ab 面内の磁気ゆらぎを見ることになり、肝心の S_c を検出することができない。そこで我々は、図 6 のように磁場の大きさ H は変えずに磁場と c 軸方向の角度 θ を回転させることで $H_c (= H \cos \theta)$ を制御した。 a 軸方向の磁場成分 $H_a (= H \sin \theta)$ も存在するが、 M_c と S_c が a 軸方向の磁場の大きさに依らないことを既に確認しているので問題にならない。むしろ、 H_a が存在するおかげで、 $(T_1T)^{-1}$ から S_c を検出することができる。角度 θ のときのナイトシフト $K(\theta)$ と $(T_1T)^{-1}(\theta)$ から、 M_c と S_c は具体的に次の計算式で与えられる。

$$M_c = K_c \cdot H_c = \frac{K(\theta) - K_a \sin^2 \theta}{\cos \theta} \cdot H \quad (6)$$

$$S_c = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left\{ (T_1T)^{-1}(\theta) - \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} (T_1T)^{-1}_c \right\} \quad (7)$$

図 7 に温度を固定したときの ^{27}Al -NMR スペクトルの角度 θ (c 軸磁場 H_c) 依存性を示す。 $T = 10 \text{ K}$ では、常磁性スペクトルと強磁性スペクトルが相分離されており、 $\theta \sim 78^\circ$ ($\mu_0 H_c \sim 0.9 \text{ T}$) 付近で両者が共存している。これは一次相転移の振る舞いである。一方、 $T = 20 \text{ K}$ では、スペクトルが連続的にシフトしている。これはクロスオーバーの振る舞いである。このように、NMR スペクトルを見ると一次相転移とクロスオーバーを簡単に見分けることができる。このようにして、様々な (T, H_c) に対してナイトシフトと $(T_1T)^{-1}$ を測定し、(6)(7)式から見積もった M_c と S_c を (T, H_c) 相図上にカラープロットした結果が図 8 である。 M_c の振る舞いからメタ磁性転移の CEP が $(T, \mu_0 H_c) = (12 \text{ K}, 1.0 \text{ T})$ に存在し、更に、CEP で S_c が大きく発達していることが分かる。これは、気体-液体転移における粒子数密度ゆらぎが CEP で発散する臨界現象と同じ振る舞いである。また、CEP 近傍での振る舞い ($m_c \sim |h_c|^{1/\delta}$, $m_c \sim |t|^\beta$, $S_c \sim |t|^\gamma$: ここで m_c, h_c, t は CEP を基準とした M_c, H_c, T) から臨界指数を求めると $(\delta, \beta, \gamma) \sim (5.4, 0.26, 1.2)$ となり、臨界ユニバーサリティクラスのうちの「三次元イジング」の臨界指数 $(\delta, \beta, \gamma) \sim (4.8, 0.33, 1.2)$ と近い値になっている。これは、

UCoAl の持つイジング性と三次元強磁性ゆらぎから考えても自然な結果である。実は、この三次元イジングクラスは気体-液体転移の臨界現象でも成り立つことが古くから知られており[15]、近年、 V_2O_3 におけるモット転移[16]でも報告されている。すなわち、UCoAl のメタ磁性臨界現象は、全く異なる系である気体-液体転移やモット転移の臨界現象と普遍的に理解できることを意味している[17]。

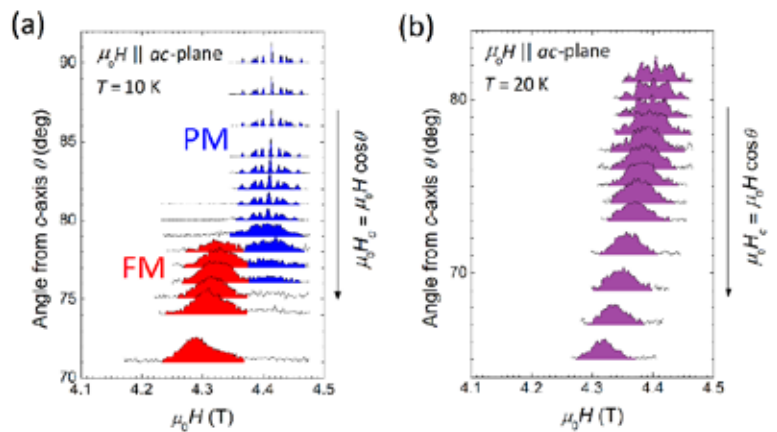


図 7. 温度を(a)10 K (b) 20 K に固定したときの ^{27}Al -NMR スペクトルの角度 θ (c 軸磁場 H_c) 依存性. (a)では常磁性、強磁性のスペクトルをそれぞれ青、赤で示している。

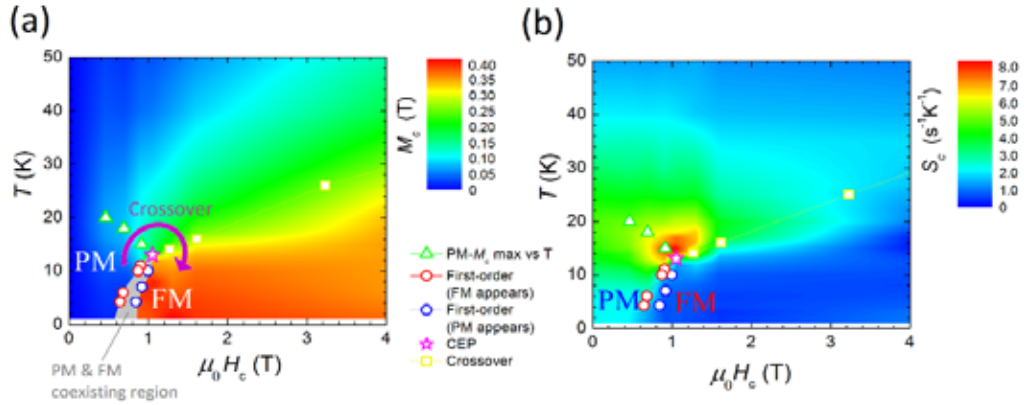


図 8. (a) 秩序パラメータである c 軸磁化 M_c と(b)そのゆらぎである c 軸磁気ゆらぎ S_c の (T, H_c) 相図上でのカラープロット.

8. 強磁性三重臨界点における臨界現象

次に、強磁性転移の TCP を探るため、 $\text{U}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ ($x = 0, 0.5, 1, 2\%$) について外部磁場ゼロの下で $^{59}\text{Co}(2)\text{-NQR}$ 測定を行った. まずスペクトルを見ると、図 9 に示すように、 $x = 1, 2\%$ では、シャープな常磁性スペクトルに加え、ブロードな強磁性スペクトル (内部磁場 $\mu_0 \Delta H \sim 1$ T) が出現する. 注目すべきは、常磁性スペクトルに連続的なシフトは観測されず、強磁性スペクトルと相分離 (共存) していることである. これは、強磁性転移は二次転移ではなく、一次転移であることを意味している.

次に磁気ゆらぎの測定を行った. 今の NQR では、量子化軸は電場勾配の主軸 (および内部磁場) 方向、すなわち c 軸方向である. そのため、 $1/T_1$ では c 軸方向の磁気ゆらぎ S_c を検出できない. そこで、この NQR では $1/T_2$ を測定することで S_c を見積もった. その結果、 $1/T_2$ には $T_{\max} \sim 20$ K に、磁化率 χ や NMR の $(T_1 T_a)^{-1}$ で見られたブロードなピークに対応する異常が観測され、 x を大きくするにつれ、異常の大きさが増大していくことを観測した.

これらの結果を (T, x) 相図上にまとめると図 10 のようになる. 注目すべきは、 $T_{\max}$ の線と一次転移線 (強磁性スペクトルが出現する温度) を外挿すると $(T, x) \sim (20 \text{ K}, 2.5\%)$ で交わり、ここに向かって $1/T_2$ が増大していることである. 次に紹介する Yamada 理論によると、実は、この交差点が TCP であることが分かる.

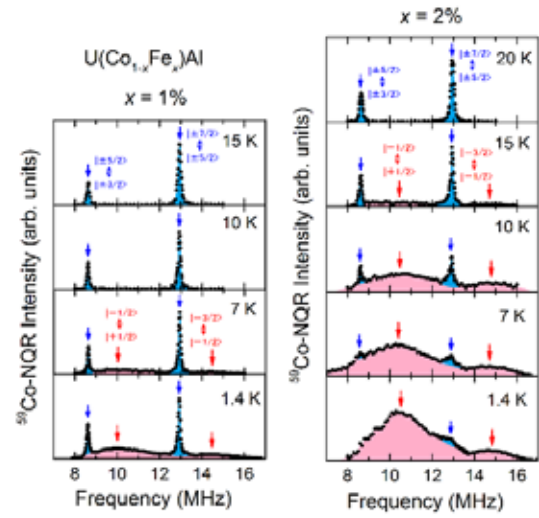


図 9. $\text{U}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ ($x = 1, 2\%$) の ^{59}Co -NQR スペクトルの温度依存性.

常磁性、強磁性のスペクトルをそれぞれ青、赤で示している.

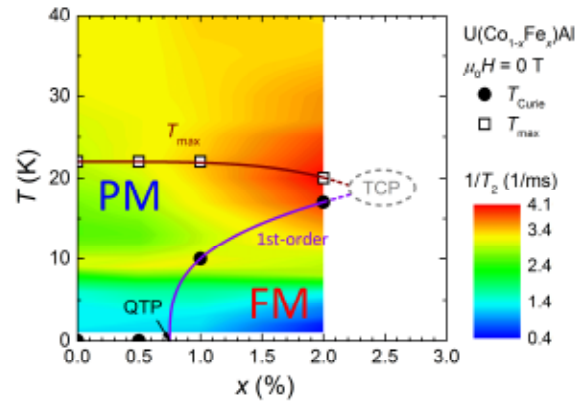


図 10. $\text{U}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 2\%$) における (T, x) 相図と $1/T_2$ のカラープロット. 10 K 付近に x に依存しない異常があるが、これは磁気ゆらぎとは別の T_2 固有の起源によるものと思われる.

Yamada は、遍歴強磁性における Landau 展開を 6 次まで拡張し $[F_0(M) = (a_0/2)M^2 + (b_0/4)M^4 + (c_0/6)M^6]$, スピンゆらぎの効果を取り入れて有限温度に拡張することで, Belitz らの三次元相図と定性的に同じ結果を既に示している[18]. このとき, 圧力に相当する電子相関パラメータは $\Gamma \equiv a_0 c_0 / b_0^2$ で与えられ, イジング系の場合[10]には $\Gamma = 3/20 (= 0.15)$ のときに TCP が現れる. 興味深いことに, 図 11 に示すように, 磁化率が最大となる温度 $T_{\max}$, 一次転移線, 二次転移線がこの TCP で集結する. 更に, 磁化率の最大値 $\chi(T_{\max})$ は次式で与えられ, TCP に近づくにつれ ($\Gamma \rightarrow 3/20$) 発散的に増大する.

$$\chi(T_{\max}) = \chi(0) \frac{\Gamma}{\Gamma - 3/20} \quad (8)$$

このように, NQR から得られた図 10 の (T, x) 相図は図 11 の Yamada 理論の相図と定性的に一致しており, TCP の存在とその近傍での磁気ゆらぎの発達を強く示唆している[19]. このような, ゼロ磁場において “有限温度” の TCP で臨界性が現れる描像は, $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ ($x \sim 0.1$)[20]などの反強磁性体でよく見られる “絶対零度” の量子臨界点で臨界性が現れる描像とは大きく異なる.

また, 詳細は省くが, 筆者は単結晶 UCoAl に対し c 軸方向の一軸圧下での ^{27}Al -NMR 測定も行っており, 図 12 に示すように, $(T_1 T_a)^{-1}$ から見積もった磁気ゆらぎにも同様の増大が観測されている[21]. このように, UCoAl には, 負の圧力として働くパラメータの種類に依らず, 普遍的に TCP が存在していると考えられる.

9. おわりに

以上の研究結果から, UCoAl には確かに三次元相図が存在し, UCoAl に支配的な三次元イジング型の強磁性ゆらぎが, 相図上の CEP や TCP 等の臨界点で発散的に増大していると結論づけることができる. 今回, UCoAl に限定して強磁性臨界現象を調べたが, 三次元相図の普遍性から, このような臨界的性質は他の遍歴強磁性体にも普遍的に成り立つと期待することができる. 筆者は, この特徴的な三次元相図に存在する強い強磁性臨界ゆらぎが, 例えば UGe_2 に見られる強磁性と共存可能な超伝導など, 新奇な物理現象の原因になっていると期待している.

10. 謝辞

この研究は, 筆者が京都大学理学研究科に在籍していたときの成果です. 研究にあたり, 指導教官である石田憲二教授, 試料を提供していただいた東北大学理学研究科の木村憲彰准教授および小松原武美名誉教授には大変お世話になりました. 更に, 筆者の所属研究室の前野悦輝教授, 米澤進吾助教,

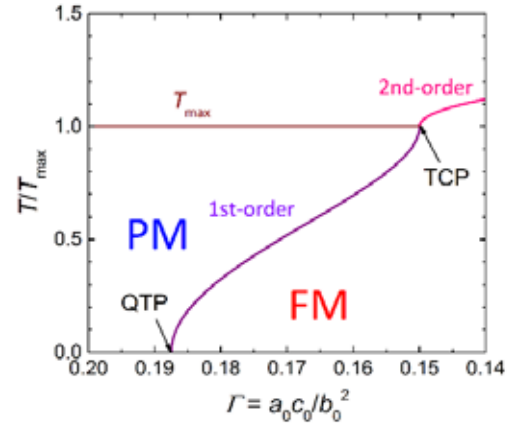


図 11. Yamada 理論[10,18]による, $T_{\max}$ で規格化した温度 ($T/T_{\max}$) と電子相関パラメータ ($\Gamma \equiv a_0 c_0 / b_0^2$) の相図上での強磁性転移曲線.

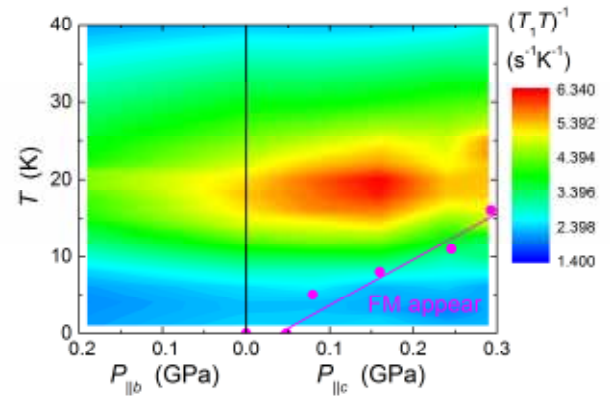


図 12. UCoAl における温度 (T)- $c(b)$ 軸方向の一軸圧 ($P_{\parallel c(b)}$) 相図と $(T_1 T_a)^{-1}$ のカラープロット. 磁場は a 軸方向に掛けており, $H_c = 0$ である.

北川俊作氏，服部泰佑氏，谷口晴香氏，また，東北大学金属材料研究所の青木大教授，神戸大学理学研究科の小手川恒准教授，チェコ科学アカデミーの A. V. Andreev 氏には有意義なご意見をいただき，本研究を進めることができました．また，本研究の低温実験は LTM センターが供給する液体窒素と液体ヘリウムなしでは成り立たないものでした．この場をお借りして感謝申し上げます．

参 考 文 献

- [1] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet, *Nature* **406**, 587 (2000).
- [2] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J-P. Brison, E. Lhotel, and C. Paulsen, *Nature* **413**, 613 (2001).
- [3] N. T. Huy, A. Gasparini, D. E. de Nijs, Y. Huang, J. C. P. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Gorlach, and H. v. Lohneysen, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067006 (2007).
- [4] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, and J. Rollbühler, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247205 (2005).
- [5] C. Pfleiderer, S. R. Julian, and G. G. Lonzarich, *Nature* **414**, 427 (2001).
- [6] M. Uhlarz, C. Pfleiderer, and S. M. Hayden, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256404 (2004).
- [7] V. Taufour, D. Aoki, G. Knebel, and J. Flouquet, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 217201 (2010).
- [8] A. V. Andreev, R. Z. Levitin, Yu. F. Popov, and R. Yu. Yumaguzhin, *Sov. Phys. Solid State* **27**, 1145 (1985).
- [9] T. D. Matsuda, Y. Aoki, H. Sugawara, H. Sato, A. V. Andreev, and V. Sechovsky, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3922 (1999).
- [10] N. V. Mushnikov, Y. Aoki, H. Sugawara, T. Goto, K. Kamishima, H. Yamada, A. V. Andreev, Y. Shiokawa, A. Iwao, and V. Sechovsky, *Phys. Rev. B* **59**, 6877 (1999).
- [11] D. Aoki, T. Combier, V. Taufour, T. D. Matsuda, G. Knebel, H. Kotegawa, and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 094711 (2011).
- [12] Y. Ishii, M. Kosaka, Y. Uwatoko, A. V. Andreev, and V. Sechovsky, *Physica B* **334**, 160 (2003).
- [13] A. V. Andreev, L. Havela, V. Sechovsky, M. I. Bartashevich, T. Goto, and K. Kamishima, *J. Magn. Magn. Mater.* **169**, 229 (1997).
- [14] H. Nohara, H. Kotegawa, H. Tou, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Haga, Z. Fisk, Y. Onuki, D. Aoki, and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 093707 (2011).
- [15] L. Kadanoff, W. Gotze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, and J. Swift, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 395 (1967).
- [16] P. Limelette, A. Georges, D. Jerome, P. Wzietek, P. Metcalf, and J. M. Honig, *Science* **302**, 89 (2003).
- [17] K. Karube, T. Hattori, S. Kitagawa, K. Ishida, N. Kimura, and T. Komatsubara, *Phys. Rev. B* **86**, 024428 (2012).
- [18] H. Yamada, *Phys. Rev. B* **47**, 11211 (1993).
- [19] K. Karube, T. Hattori, K. Ishida, and N. Kimura, *Phys. Rev. B* **91**, 075131 (2015).
- [20] A. Schroder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H. v. Lohneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili, and P. Coleman, *Nature* **407**, 351 (2000).
- [21] K. Karube, S. Kitagawa, T. Hattori, K. Ishida, N. Kimura, and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 084706 (2014).

著者略歴



軽部 皓介 (Kosuke Karube)

2006年 栃木県立真岡高等学校 卒業
2010年 京都大学理学部 卒業
2012年 京都大学大学院理学研究科修士課程 修了
2015年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程 修了

体験学習用資料 "電気を流す有機物"

Instructional Aids for Experienced-based Learning Course, "Conducting Organic Materials"

矢持 秀起¹, 大塚 晃弘¹, 中野 義明¹, 常見 俊直², 川添 達朗³

京都大学 低温物質科学研究センター

京都大学大学院 理学研究科 学術推進部 社会交流室

京都大学 学際融合教育研究推進センター 高大接続科学教育ユニット

Hideki Yamochi¹, Akihiro Otsuka¹, Yoshiaki Nakano¹, Toshinao Tsunemi², Tatsuro Kawazoe²

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

² Research Advancement Division, Graduate School of Science, Kyoto University

³ Education Program for Laureate Students with a Cross formed by Academic Curiosity and Science, Kyoto University

In these days, many universities open the enlightening courses for the youth. Graduate School of Science, Kyoto University offers the course for the high school students, in which not only the lectures but also the experiences of experiments are provided. This document shows the instructional aids for a course carried out in the fiscal year 2014. In this class, the basic concepts to understand the conducting organic materials are explained and then the trainees prepared the metallic charge-transfer complex (TTF)(TCNQ) along with the insulator, (TTF)(Chloranil) which changes the color by cooling in liquid nitrogen.

1. はじめに

近年, 大学入学以前の若い世代への啓蒙活動として, 公開講座などを開講する大学が増えています. 京都大学でも, 受講生自らが実験を行う体験型学習講座を開講しています. この文書では, 低分子量有機物が導電性を示す物質群 (分子性導体) を扱う研究室が提供した学習講座で用いた資料を紹介します.

2. 最先端科学の体験型学習講座(ELCAS)について

本記事に対応する公開講座は, 京都大学大学院理学研究科が高校生を主な対象とした取組みとして催しているELCASの一環として, 受講生を研究室に配置して実施されたものです. ELCASでは理数分野に関して卓越した才能のある生徒について, さらに意欲・能力を伸ばす体系的教育プログラムの開発および実施を行っています. また, この活動を通して, 小中高等学校の先生方や保護者の方に理系職業や進路の魅力を伝える事業でもあります. ELCASの活動によって, 「自然科学の基礎体系の深い習得とそれを創造的に展開する能力」および「個々の知識を総合化し新たな知的価値を創出する能力」を有した優れた研究者あるいは責任ある職業人を育てて行きます.

3. 学習講座と資料概要

受講生が高校生であることから, 実験に先立ち, 原子や分子の概念から出発し分子間を遍歴する伝導電子を発生させる電荷移動錯体の概念までを説明する講義を行いました. 当日は使用したスライドを2枚でA4版1ページになるように縮小コピーしたものを配布しました. 本稿では, 1ページ当たり8枚に縮小したものを掲載しています.

この講義時間を使って, テトラシアノキノジメタン(TCNQ)の精製を演示実験として行いました. 本来は24時間程度かけて真空昇華を行うのですが, 講義開始前に粗成生物を受講生に見せ, 2時間弱の講義中に昇華を行い, そして講義終了直後に昇華を停止するという短時間でのデモンストレーションを行いました. 従って, 昇華されないままの試料が多量に残った状態で, 昇華された部分のみを使う手荒な実験になってしまいました. 予定通りの事とはいえ, 受講生には原料試薬を無駄遣いする場面を見せることになってしまいました.

受講生自身にテトラシアフルバレン(TTF)とクロラニル(QCl₄)、および、TTFと演習実験で精製したTCNQを用いた電荷移動錯体の作製を行わせ、導電性や温度変化に伴う色変化の観察を行ってもらいました。手順は本稿の最後に掲載した通りです。今回の学習講座では割り当て時間の都合により、最後の"[5] 紫外-可視-近赤外スペクトルの測定"を体験してもらう事は出来ませんでした。参考のために本稿に含めておきます。

受講生に実験を行ってもらおうと、導電性測定はろ紙上の沈澱にテスター（マルチメーター）の端子を突き刺す手荒なやり方ではありましたが、(TTF)(TCNQ)錯体の測定を行った際には、電気が流れるものを作ったことを直感的に理解できたことを喜んでくれたようでした。一方で、実験を計画した側としては(TTF)(QCl₄)錯体を液体窒素で冷却した際の色変化についても驚いてくれることを期待していましたが、濃緑色から黒褐色への変化は派手さに欠けるためか、(TTF)(TCNQ)錯体の導電性に比べると受講生の感動は弱かった印象があります。

なお、事後に提出してもらった感想文からは、講義内容の理解については、矢張り、興味を持って聞いてくれた受講生と難解であったと感じた受講生が混在していました。一方で、実験については、全受講生が興味を持ってこれを行ってくれた事が分かりました。

この記事が、同様な体験学習型の公開講座を実施される研究者の皆様の参考になれば幸いです。本記事では縮小コピーとなっていますが、使用しましたスライドの原版は下記URLで公開しています。適宜御参照下さい。

<http://mms.ltm.kyoto-u.ac.jp/yamochi/jpn/index.html#elcas>

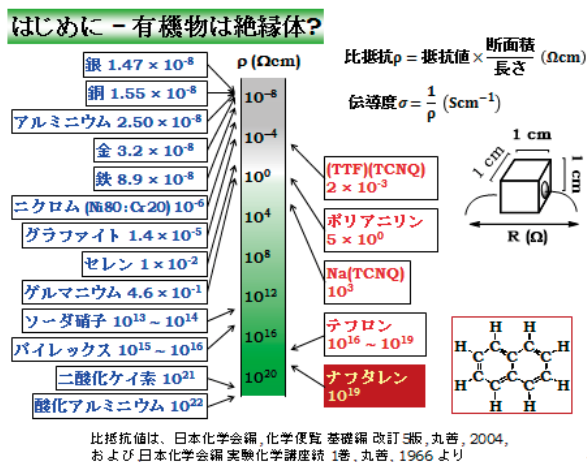
京都大学大学院理学研究科 最先端科学の体験型学習講座(ELCAS)

電気を流す有機物

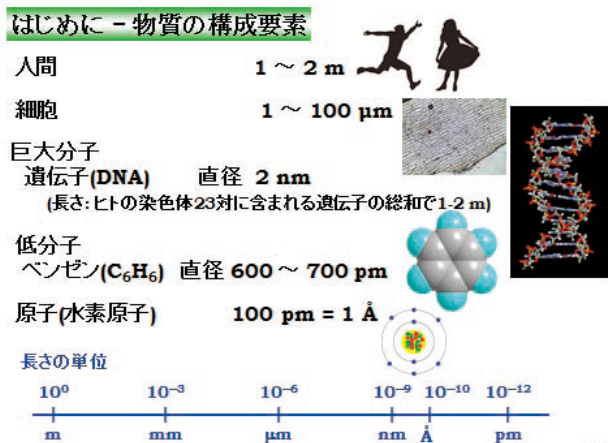
〈低温物質科学研究センター〉分子性材料分科
<http://mms.ltm.kyoto-u.ac.jp/index.html>
<http://mms.ltm.kyoto-u.ac.jp/yamochi/jpn/index.html>

はじめに
 原子の構造
 イオン結合と共有結合
 共有結合
 分子のイオン化と多重結合
 芳香族性
 電気を流す有機物
 何故ナフタレンは電気を流さない?
 電荷移動錯体
 (TTF)(TCNQ)
 絶縁化の抑制
 最近楽しんでいること

- 1 -



- 2 -

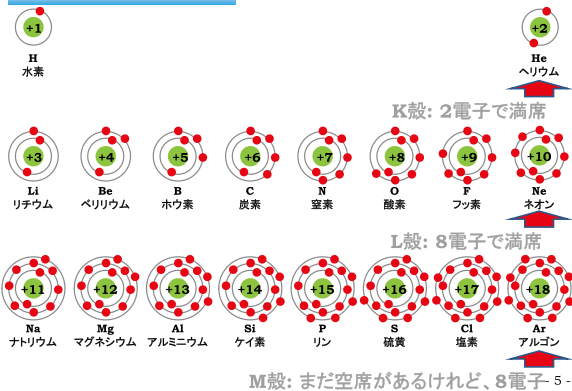


- 3 -



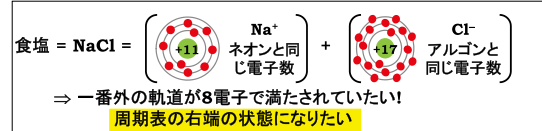
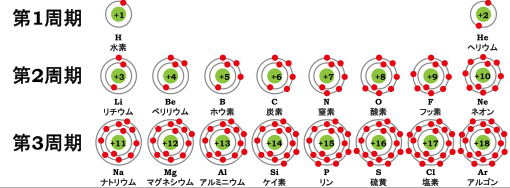
- 4 -

原子の構造 - 周期律

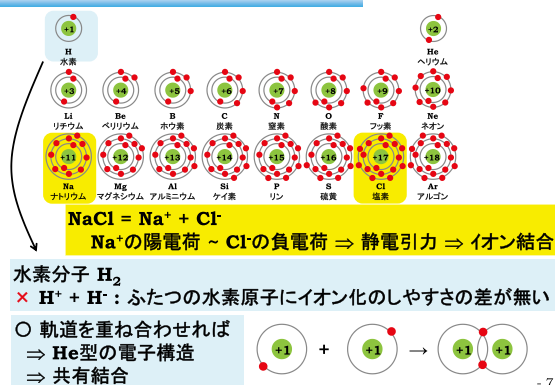


原子の構造 - オクテット則

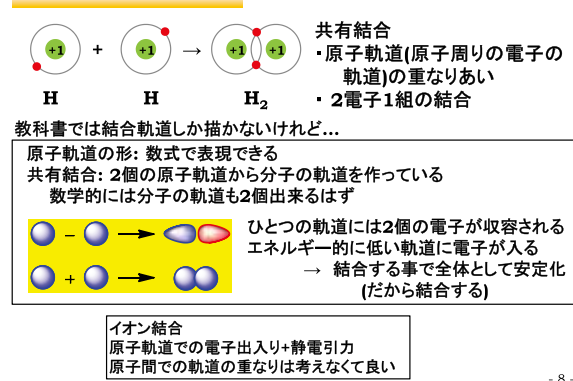
原子が電子を失う(受取る)と... 電荷を持った粒子(イオン)となる
電子を放出しやすい原子: リチウム, ナトリウム, ...
電子を受取りやすい原子: フッ素, 塩素, ...



イオン結合と共有結合 - オクテット則

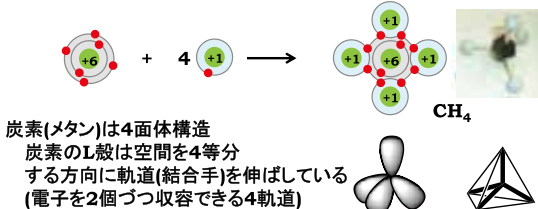


共有結合 - 電子の軌道



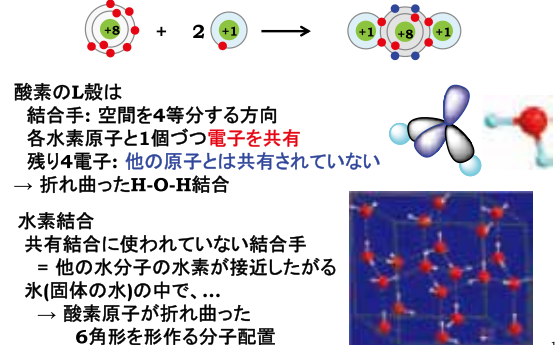
化学結合 - 共有結合の方向性

メタン分子 = 炭素(C) 1個 + 水素(H) 4個; 最も単純な炭化水素



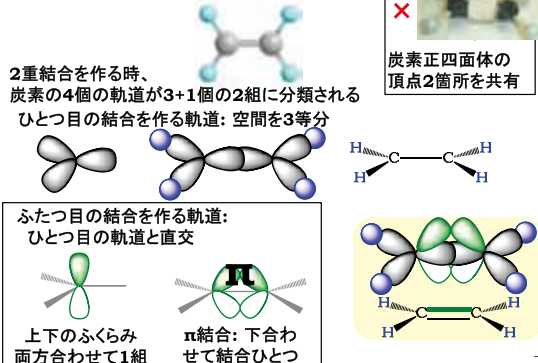
ちょっと寄り道 - 水分子の形

水分子 = 酸素(O) 1個 + 水素(H) 2個



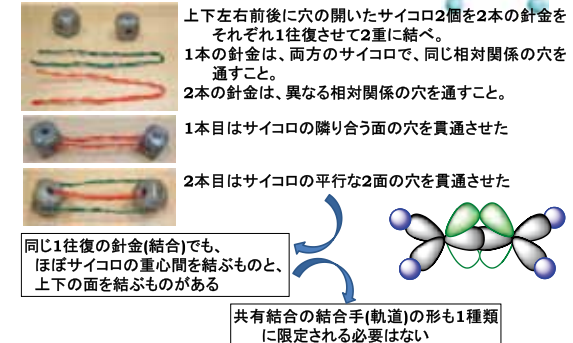
化学結合 - 多重結合

エチレン C_2H_4 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) は平面分子



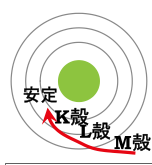
化学結合 - 多重結合

2重結合のイメージ (直感的に)



分子のイオン化 - 多重結合

原子軌道

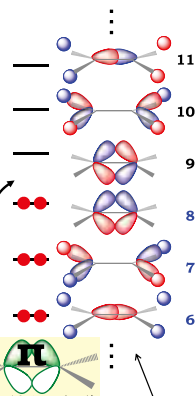


電子は K→L→M 殻の順に詰まる
収容電子数
K殻 2個
L殻 8個
M殻 18個
イオン化 通常は最外殻軌道

分子軌道

分子軌道の形
原子軌道の足し合せ
収容電子数
どの軌道も2個まで

エチレン分子の軌道
水素 K殻 1軌道 × 4原子
炭素 K殻 1軌道 × 2原子
L殻 3軌道 × 2原子 (ひとつ目の結合用)
L殻 1軌道 × 2原子 (ふたつ目の結合用)
合計 = 14軌道
電子の数: 水素 1 × 4
炭素 6 × 2
合計 = 16電子

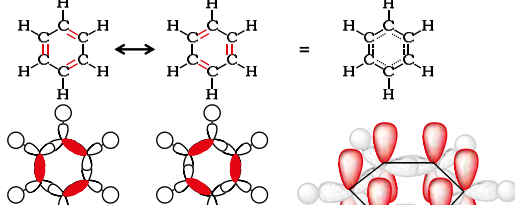


注: この分子軌道の図は正確ではありません。原子軌道の特徴を強調しすぎた図になっています。 - 13 -

芳香属性

ベンゼン C_6H_6

平面分子、炭素-炭素結合は総て同じ長さ
隣合の炭素どうしに反応性の差は無い



極限構造式: ふたつの間を共鳴
軌道: $C=C$ と $C-C$ に区別なし
電子: 環状の軌道中を自由に運動している (非局在化)

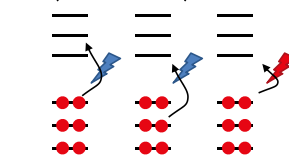
ちょっと寄り道 - 物質の色とは?

光 = エネルギーの波: 波長がある ($nm = 10^{-9} m$)

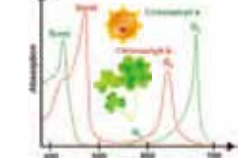


高エネルギー ← γ線 ← X線 ← 紫外線 ← 可視光 ← 近赤外線 → 赤外線 → 遠赤外線 → 電波
低エネルギー →

軌道のエネルギー差 = 光のエネルギー
→ 光が吸収され電子がより不安定な (高いエネルギーの) 軌道に移る



クロロフィル(葉緑素)



緑色の領域だけが吸収されない
→ 緑色に見える

- 14 -

芳香属性 - 環状軌道の収容電子数

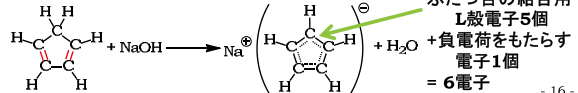
ベンゼン C_6H_6 中のひとつの炭素(6電子)を見ると



芳香属性 環状に単結合と二重結合が交互に並んだ時

$4n+2$ の電子なら環全体に非局在化(居心地が良い)

芳香属性を獲得しようとする反応例



- 16 -

ここまでのまとめ

物質 ... 分子 ... 原子 ... 原子核 + 電子

原子軌道: 原子中の 電子の軌道

K殻(2電子収容), L殻(8電子収容), M殻(18電子収容)

オクテット則: 最外殻は周期表の一番右の状態になりたい

イオン結合: 電子の放出, 収容による原子のイオン化

→ 静電引力

共有結合: 原子軌道を重ね合わせ、電子を共有する

→ オクテット則の実現

分子軌道: 分子中で電子が収容される軌道

原子軌道の足し合わせ、各軌道2電子を収容

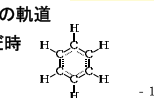
2重結合: ひとつ目の結合とふたつ目の結合(π結合)は別格

電子の入っていない一番安定な軌道と

入った一番不安定な軌道 ... π結合の軌道

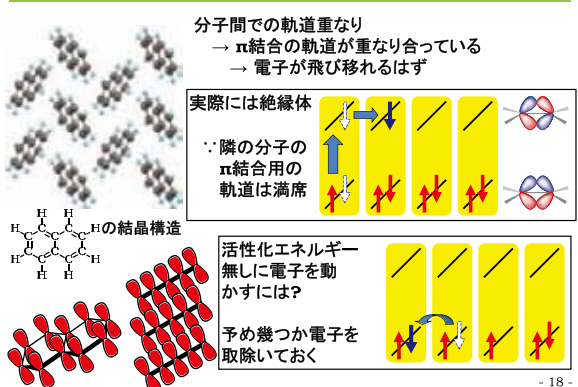
芳香族性: 環状に単結合と二重結合が交互に並んだ時

$4n+2$ の電子があるのが安定



- 17 -

何故ナフタレンは電気を流さない? - 動く電子とその経路



- 18 -

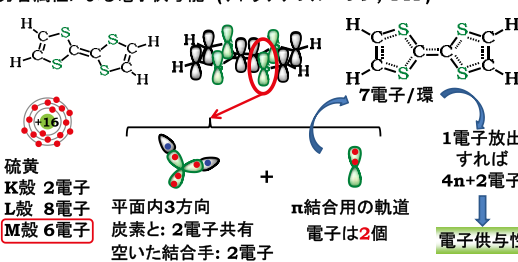
電荷移動錯体 - 電子供与体

ナトリウム: 電子を放出し易い (電子供与体)
塩素: 電子を受取り易い (電子受容体)

有機分子どうしても電子授受のし易さに差を付けられる? → Yes

置換基(分子の中の部分構造)の電子押し・取込み能力を使う

芳香属性による電子供与能 (テトラシアフルバレン, TTF)



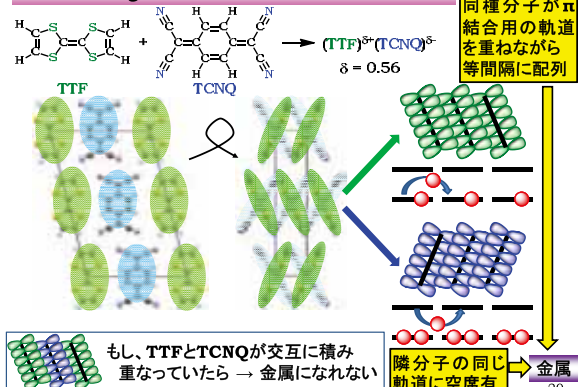
硫黄
K殻 2電子
L殻 8電子
M殻 6電子

平面内3方向
炭素と: 2電子共有
空いた結合手: 2電子
π結合用の軌道
電子は2個

1電子放出
すれば
 $4n+2$ 電子
電子供与性

- 19 -

TTF・TCNQ - 最初の金属的電荷移動錯体

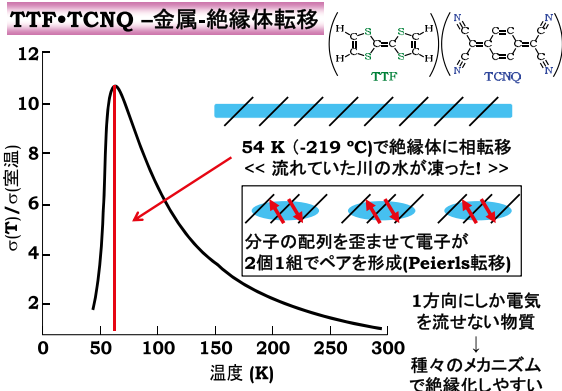


同種分子がπ結合用の軌道を重ねながら等間隔に配列

もし、TTFとTCNQが交互に積み重なっていたら → 金属になれない

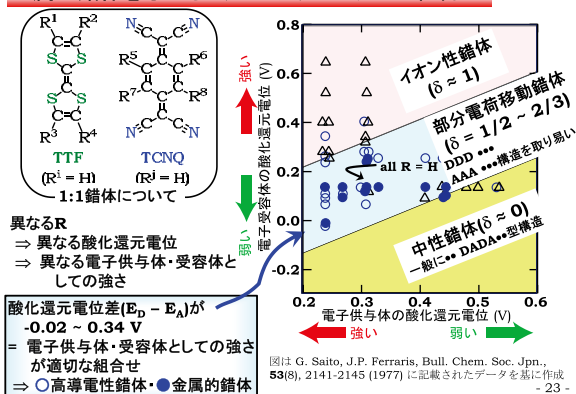
隣分子の同じ軌道に空席有 → 金属

- 20 -

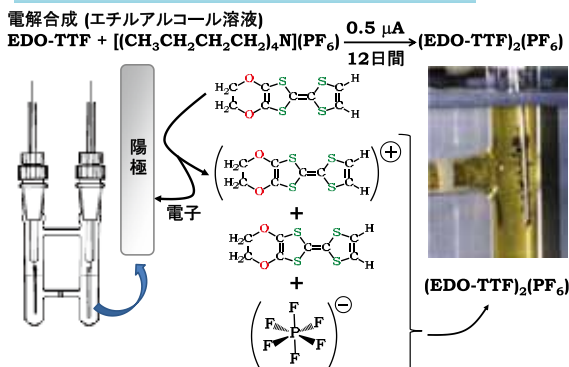


図は P.M.Horn, D. Guidotti, Phys. Rev. **B16**(1), 491-501 (1977) に記載されたデータを基に作成 - 21 -

金属的錯体を与えるドナー・アクセプターの組合せ



最近楽しんでいること - EDO-TTF錯体 (作製)



A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, J. Mater. Chem., **12**, 2600 (2002)

- 25 -

電気を流す有機物

(有機)分子の多様性
 → 多様な錯体 → 多様な物理現象
 超伝導の種類も色々、奇妙な相転移を起す物質

物質開拓 → 新現象探索 → 新学問分野

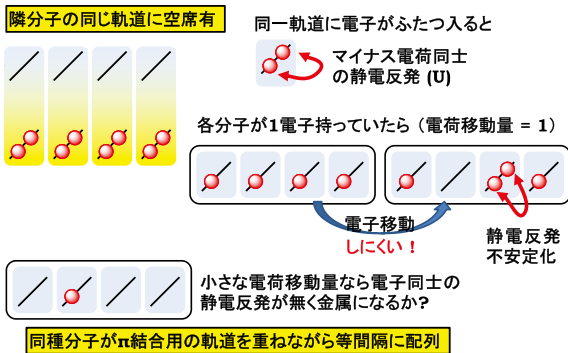
金属と絶縁体の中間傍傍に位置する物質
 これまでに知られていなかった相転移現象
 微弱な刺激に迅速・巨大な応答
 ⇒ 動的挙動の科学, 実用材料の基

電気を流す有機物を研究するには、...
 化学 (有機化学, 物理化学, 分析化学)
 物理学 (物性物理学; 実験, 理論)
 ... 広い範囲の科学
 研究協力者・好奇心



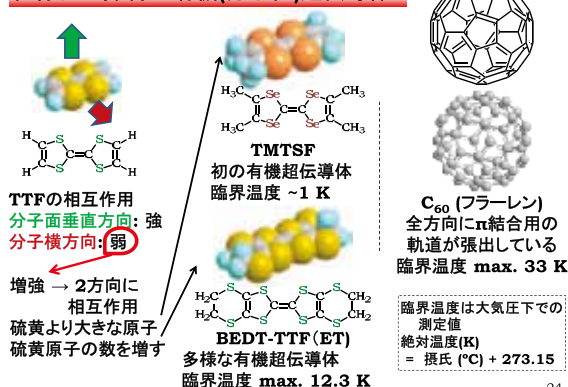
- 27 -

絶縁化の抑制 - その前に - 金属的錯体を作るには



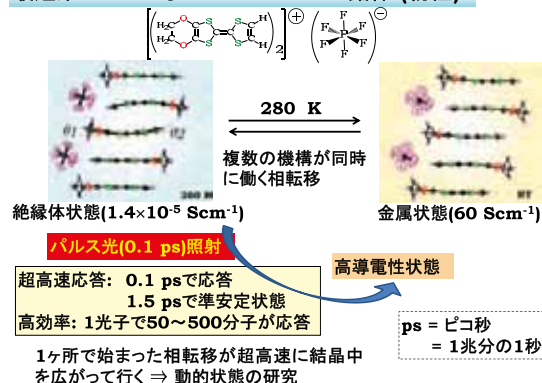
の条件を満たせるならば金属になり得るが、... - 22 -

絶縁化の抑制 - 有機(分子性)超伝導体



- 24 -

最近楽しんでいること - EDO-TTF錯体 (物性)



- 26 -

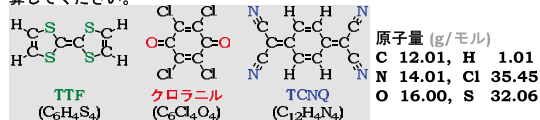
実験に向けて

TTFとクロラニルの錯体を作製する
 TTFとTCNQの錯体を作製する
 錯体の電気伝導性を測定する

白衣、保護メガネを必ず持参する事
 貴重品を身に付けられる服装で出席する事

実験手順・宿題

- ・ TTFとクロラニル、TTFとTCNQはそれぞれ1:1の物質質量比で混合します。
- ・ いずれの錯体作製でも、TTFは0.10 g使用します。
- ・ 物質質量比を1:1とするために必要なクロラニル、および、TCNQの質量を計算してください。



ヒント: TTFの分子量は、 $12.01 \times 6 + 1.01 \times 4 + 32.07 \times 4 = 204.38$
 従って、0.10 gのTTFは、物質質量に換算すると $0.10 \div 204.38$ モル

- 26 -

Experienced-based Learning Course for Advanced Science (ELCAS)

日時：

2015 年 1 月 10 日(土) 14:00~18:00

実験内容：

実験は A グループ(4 人)、B グループ(3 人)に分かれて行う。それぞれ、電子供与体である Tetrathiafulvalene (TTF) と電子受容体である Chloranil (QCl₄)、Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)を用いて、下記の実験を行なう。ティーチングアシスタント(TA) 2 名が、実験器具の使い方等のサポートを行なう。

- [1] (TTF)(QCl₄)錯体の作製
- [2] (TTF)(QCl₄)の電気抵抗の測定と温度変化による色変化の観察
- [3] (TTF)(TCNQ)錯体の作製
- [4] (TTF)(TCNQ)錯体の電気抵抗の測定
- [5] 紫外－可視－近赤外スペクトルの測定 (今回は時間の都合で実施しない)

注意！

- ・薬品を用いるので、白衣、保護メガネ、手袋を着用する。
- ・薬品が目に入ったり、皮膚についた場合は、すぐに大量の水で洗い流す。
- ・使用した溶媒等の実験廃棄物は、TA の指示に従って廃棄する。

実験手順：

[0] TCNQ の昇華精製 (TA が行なう)

真空下で TCNQ を昇華精製する。昇華条件は、浴温 180 - 210°C / 27-40 Pa (0.2 - 0.3 mmHg)である。

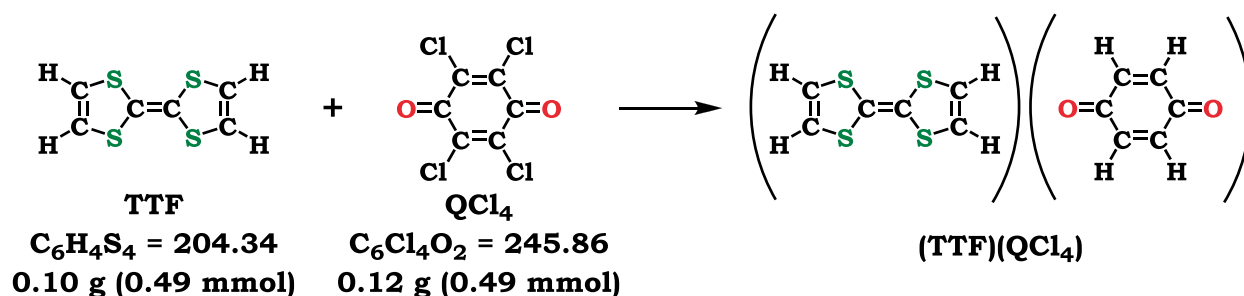
・テフロン容器に粗製 TCNQ 1 g を測り取り、容器を傾けた時に内容物がこぼれ出さないように、テフロンシートをひも状に引き伸ばしたもので蓋をする。空冷型の昇華装置を用い、昇華物が硝子と接触しないよう装置内側をテフロンシートでカバーしておく。

また、真空ポンプを保護するため、液体窒素トラップと昇華装置の間にアルカリトラップ(粒状 KOH を充填した硝子管)を挟んでおく必要がある。

報告されている TCNQ の物性値

融点 289-291°C [D.S. Acker, W.R. Hertler, Journal of the American Chemical Society, vol. 84, No. 17, pp. 3370-3374 (1962)]

[1] (TTF)(QCl₄)錯体の作製

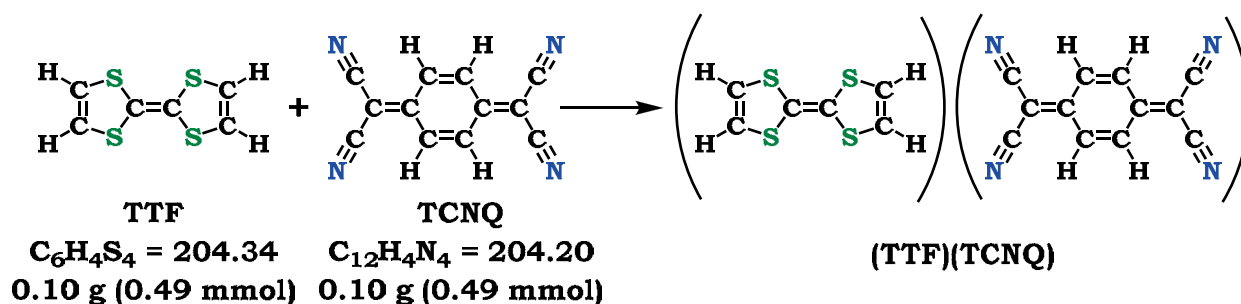


1. 市販の TTF 0.10 g を 30 mL 三角フラスコに入れ、10 mL のアセトニトリルを加える。
2. ホットプレート上に三角フラスコを置き、TTF を加熱溶解する。ただし、アセトニトリル(沸点 82°C)を沸騰させないようにする。
3. 市販の QCl₄ 0.12 g を 50 mL 三角フラスコに入れ、アセトニトリル 15 mL に加熱溶解する。
4. 三角フラスコをホットプレートから降ろし、QCl₄の溶液に TTF の溶液を加えて、攪拌する。
5. TTF と QCl₄ の混合液を氷水で冷やす。
6. 析出した沈殿を、21 mm 径の桐山漏斗(濾紙 No.4)を用いて吸引ろ過して集める。
7. 集めた沈殿を少量のアセトニトリルで洗浄する。
8. 漏斗上で吸引を続けて溶媒を除く。集めた沈殿をろ紙に挟み、上から押さえつけることにより、余分な溶媒を取り除く。沈殿はできるだけひと塊となるようにまとめる。約 70 mg の緑色沈殿が得られる。

[2] (TTF)(QCl₄)の電気抵抗の測定と温度変化による色変化の観察

1. (TTF)(QCl₄)粉末の塊にテスターをあて、電気抵抗を測定する。
2. (TTF)(QCl₄)粉末をカバーガラスに挟み、粉末がこぼれないように周囲にテフロンテープを巻く。
3. (TTF)(QCl₄)粉末をカバーガラスごと液体窒素(沸点-196°C)に浸し、色の変化を観察する。

[3] (TTF)(TCNQ)錯体の作製



1. 市販の TTF 0.10 g を 30 mL 三角フラスコに入れ、10 mL のアセトニトリルを加える。
2. ホットプレート上に三角フラスコを置き、TTF を加熱溶解する。ただし、アセトニトリル(沸点 82°C)を沸騰させないようにする。
3. 昇華精製した TCNQ 0.10 g を 50 mL 三角フラスコに入れ、アセトニトリル 15 mL に加熱溶解する。
4. 三角フラスコをホットプレートから降ろし、TCNQ の溶液に TTF の溶液を加えて、攪拌する。
5. TTF と TCNQ の混合液を氷水で冷やす。
6. 析出した沈殿を、21 mm 径の桐山漏斗(濾紙 No.4)を用いて吸引ろ過して集める。
7. 集めた沈殿を少量のアセトニトリルで洗浄する。
8. 漏斗上で吸引を続けて溶媒を除く。集めた沈殿をろ紙に挟み、上から押さえつけることにより、余分な溶媒を取り除く。沈殿はできるだけひと塊となるようにまとめる。約 130 mg の黒色沈殿が得られる。

[4] (TTF)(TCNQ)錯体の電気抵抗の測定

1. TTF の粉末を固め、テスターをあてて電気抵抗を測定する。
2. TCNQ の粉末を固め、テスターをあてて電気抵抗を測定する。
3. (TTF)(TCNQ)粉末の塊にテスターをあて、電気抵抗を測定する。

[5] 紫外－可視－近赤外スペクトルの測定 今年度は実施しない

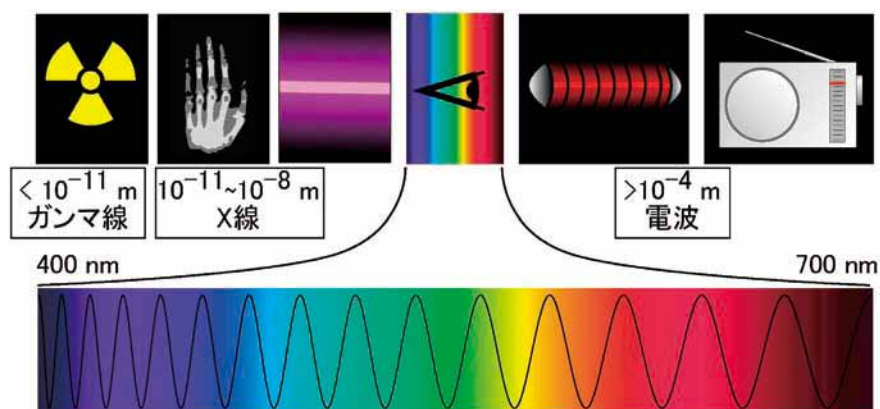
紫外－可視－近赤外分光計を立ち上げ、装置の安定化のため 30~60 分待つ。

PC を立ち上げ、250~1300 nm の範囲でベースライン補正を行なう。

1. 市販の TTF 10.2 mg を 50 mL のメスフラスコに入れ、アセトニトリルを加えて 50 mL の溶液を調製する。
2. 2 mL のホールピペット、20 mL のメスフラスコを用いて、1 の溶液を 10 倍に希釈する。これで、濃度 0.1×10^{-3} mol/L の TTF 溶液となる。
3. 0.1×10^{-3} mol/L の TTF 溶液を石英セルに入れ、スペクトルの測定を行なう。
4. 昇華した TCNQ 10.2 mg を 50 mL のメスフラスコに入れ、アセトニトリルを加えて 50 mL の溶液を調製する。
5. 2 mL のホールピペット、20 mL のメスフラスコを用いて、4 の溶液を 10 倍に希釈する。これで、濃度 0.1×10^{-3} mol/L の TCNQ 溶液となる。
6. 0.1×10^{-3} mol/L の TCNQ 溶液を石英セルに入れ、スペクトルの測定を行なう。
7. 作製した(TTF)(TCNQ) 5 mg を 20 mL のメスフラスコに入れ、アセトニトリルを加えて 20 mL の懸濁液(完全には溶解しない)とする。
8. (TTF)(TCNQ)の懸濁液の上澄みをパスツールピペットを用いて石英セルに移し、スペクトルの測定を行なう。すなわち、(TTF)(TCNQ)の飽和溶液の測定を行なうことになる。
9. 時間があれば、(TTF)(TCNQ) 2 mg を 50 mL のメスフラスコに入れ、アセトニトリルを加えて 50 mL の溶液を調製する。この濃度 0.1×10^{-3} mol/L の (TTF)(TCNQ)溶液についてスペクトルの測定を行なう。

・可視光線

人間の目に光として感じる波長範囲の光。波長範囲の下限は 360~400 nm、上限は 760~830 nm である。可視光線の波長は、nm(ナノメートル)単位で表されることが多い。 $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ 。波長によって異なる色感覚を与え、紫(380~450 nm)、青(450~495 nm)、緑(495~570 nm)、黄(570~590 nm)、橙(590~620 nm)、赤(620~750 nm)として認識される。



(数値データと図の元版は日本語版ウィキペディアより)

著者略歴

矢持 秀起



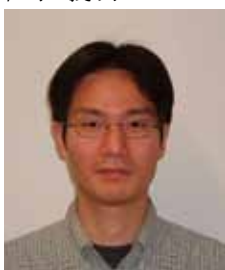
1957年生
1979年 神戸大学理学部化学科卒業
1984年 大阪大学大学院理学研究科博士課程後期課程単位修得退学後、
学位取得(理学博士)
1984年 東京大学物性研究所助手
(この間、1988年4月から1年間は、米国で博士研究員)
1990年 京都大学理学部化学科助手、1995年 理学研究科化学専攻への配置換え
1995年 京都大学理学研究科化学専攻助教授
2004年 京都大学低温物質科学研究センター教授(現職)。

大塚 晃弘



1963年生
1986年 上智大学理工学部化学科卒業
1991年 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了(理学博士)
1991年 京都大学理学部 教務職員(極低温研究室勤務)
1995年 京都大学大学院理学研究科 助手(同上)
2002年 京都大学低温物質科学研究センター 助手
2007年 同センター 助教
2014年 同センター 准教授(現職)
この間、1998年2月から1年間(米国テンプル大)及び2003年9月から3ヶ月間
(米国アラバマ大)は、文部(科学)省在外研究員

中野 義明



1977年生
2000年 京都大学工学部工業化学科卒業
2005年 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了
京都大学博士(工学)
2005年 京都大学低温物質科学研究センター 教務補佐員
2005年 同センター 研究員
2008年 京都大学物質－細胞統合システム拠点 研究員
2009年 京都大学低温物質科学研究センター 助教(現職)

常見 俊直



1976年生
1999年 京都大学理学部卒業
2001年 東京大学大学院理学系研究科修士課程修了
2005年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
2005年 大阪大学核物理研究センター 教務補佐員
2006年 京都大学大学院物理学・宇宙物理学専攻 研究員
2011年 京都大学大学院理学研究科 社会連携室 研究員
2011年 京都大学大学院理学研究科 学術推進部 社会交流室 研究員
(10月に組織改組)
2012年 京都大学大学院理学研究科 学術推進部 社会交流室 講師(現職)

川添 達朗



1981年生
2006年 宮城教育大学教育学部生涯教育総合課程卒業
2008年 京都大学大学院理学研究科生物科学専攻修士課程修了
2014年 京都大学大学院理学研究科生物科学専攻博士課程単位取得退学
2014年 京都大学大学院理学研究科生物科学専攻教務補佐員 (現職)
2014年 京都大学学際融合教育研究推進センター 高大接続科学教育ユニット
研究員(現職)

第13回 低温物質科学研究センター講演会・研究交流会 開催報告 Report on LTM Center Workshop 13

寺嶋 孝仁

Takahito Terashima

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 on February 10, 2015 at Kyoto University Clock Tower Centennial Hall. More than 100 attendants including 57 students enjoyed three lectures and 63 poster presentations.



2015年2月10日(月)、京都大学百周年時計台記念館国際ホールにて第13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ました。講演会には108名、研究交流会には学生57名を含む96名の参加があり、63件のポスター発表が行われました。

今年度の講演会のテーマは『水素社会に向けて』で、15時に開始された講演会では、吉村センター長の挨拶に続き、3件の講演が行われました。

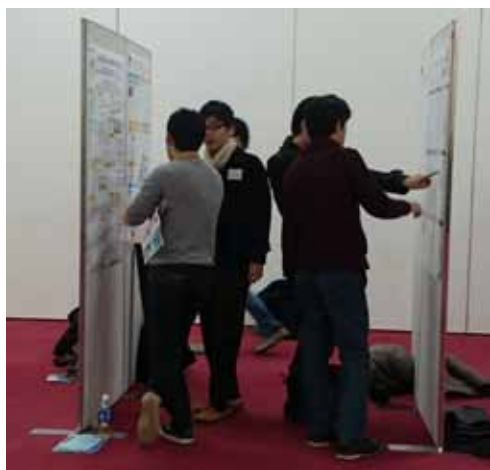
最初の講演は川崎重工業の神谷祥二氏による“水素社会に向けた低温技術”で、大規模な水素の生成から貯蔵・輸送までをカバーする広範な「水素エネルギーシステム」が紹介されました。燃料電池車の市販に象徴されるように、いよいよ現実化する水素社会の実現に向けた産業界の取り組みについて具体的な例を上げて説明をしていただきました。特にオーストラリアの炭田で産出される褐炭により、現地でCO₂を排出せず、液体水素を直接製造し、大型タンカーで日本まで移送する壮大な事業計画に興味深く拝聴いたしました。



続いて、“水素・電力協調エネルギーインフラを目指した液体水素冷却超電導機器”と題して、エネルギー科学研究科の白井康之教授による講演が行われました。貴重な資源であるHeを冷媒とする従来型超電導体に比べ、資源的な制約のない、液体水素を冷媒とする高温超電導体の利用は今後大いに期待の持たれる超電導の応用分野です。秋田県能代にあるJAXAの防爆施設での具体的な実験について紹介していただき、超電導のさらなる発展を予感させてくれる講演でした。



最後に、理学研究科の北川宏教授による“金属と水素”と題する講演がありました。物質中における水素原子の量子性に焦点を当てた、基礎的な物理から幅広い化学に及ぶ興味あふれるお話でした。特に従来のエレクトロニクス基礎となる電子の持つ自由度に水素の自由度を加えた新しい融合技術となる「プロトエレクトロニクス」の提案が印象的でした。



講演会の終了後、ポスター発表と懇親会からなる研究交流会が行われました。約3時間というかなり長時間に亘る交流会でしたが、最後まで活発な議論が続く熱気に溢れる会になりました。学生を主体とするポスター発表はさまざまな分野間の交流を深める効果があり、本センターの共同利用部局としての価値を確認する意味でも意義のあるものでした。さらに、前センター長の前川先生をはじめ、多くのOBの先生方も参加され、旧交を温める良い機会にもなりました。

講演をしていただいた3名の講師の先生をはじめ、積極的にポスター発表を行って下さった方々、参加いただいた皆様のご協力により、本年度も盛会のうちに講演会・研究交流会が開催できたことを感謝いたします。今後とも引き続き、本センターの講演会・研究交流会にご支援・ご協力をいただけますようお願いいたします。

水素社会に向けた低温技術

神谷 祥二^a

^a 川崎重工業（株） 技術開発本部 技術企画推進センター

E-mail : kamiya_s@khi.co.jp



1. 水素エネルギー社会

昨年末、燃料電池自動車(FCV)が一般向けに販売され、それを受け商用水素ステーション建設も加速されている。また、わが国の「エネルギー基本計画」に初めて水素社会に向けた取組みが明示され、いよいよ水素社会が現実になりつつある。水素社会は持続可能なエネルギーを使用でき、且つ環境に優しいことから半世紀以上前から提唱されてきた。水素は電気と同じ二次エネルギーであるが、以前より「エネルギー変換の十字路」と呼ばれ、大量に化学、製鐵分野で合成、触媒等にも使用されてきた。

図1に予想される短中長期の水素エネルギーシステム¹⁾を示す。水素システムは、地域の産業構造、需要規模、利用系で異なるが、国内では、家庭用FC、FCV等の民生向け利用系が先行し、タービン発電分野に拡大する。短期的には水素は製油所等の副産物から製造される。化石燃料の水素源でCO₂排出量の制約が課せられると、CCS（二酸化炭素回収貯留）及び再生可能エネルギーの利用がシナジー的にシステム構築に貢献する。長期的にCO₂フリーの水素需要が増加すると海外の安価な水素を輸入する海外システムの構築が期待される。水素需要は、2020年と2050年のCO₂排出量を夫々、1990年比15%、50%削減を仮定すると、2030年で約250億Nm³/年、2050年で約3,500億Nm³/年が試算されている（エネルギー総合工学研究所試算）。

2. 低温技術

水素社会に向けて低温技術への期待は大きい。例えば、大量水素の貯蔵・輸送は、重量・容積効率が高く、貯蔵充填・放出に要するエネルギー消費が小さいことが要求されるが、この点から液体水素（LH₂、沸点-253℃）は他の水素媒体（圧縮ガス、水素吸蔵合金、化学等）に比較して有利である。またLH₂はロケット燃料、及び産業の半導体分野等に消費されているが、水素社会では、更に経済性、安全性を高めることが重要である。過去に宇宙分野以外の輸送機器（車、航空機等）への適用が検討された。

当社は、豪州で未利用炭の褐炭から水素を製造、液化し、需要地の日本まで海上輸送する計画を進めている。水素ガス化で発生するCO₂は豪州でCCS処理する。2025～2030年頃にLH₂タンカー（図2²⁾）でLH₂商用チェーン（LH₂輸送量約238,500t/年、27億Nm³/年）の実現を目指している。これは、資源国の天然ガスを冷却液化したLNGを海上輸入するチェーンに匹敵する。

LH₂は超電導応用機器の優れた冷媒にもなることから水素エネルギーと超電導技術が融合した新しいシステムの開発が期待される。

（参考文献）

- 1) 神谷祥二：「水素エネルギーシステムと液体水素システム」燃料電池, Vol112 PP 58, 2012
- 2) 川崎重工パンフレット：「Kawasaki Hydrogen Road」FC EXP0(2014)

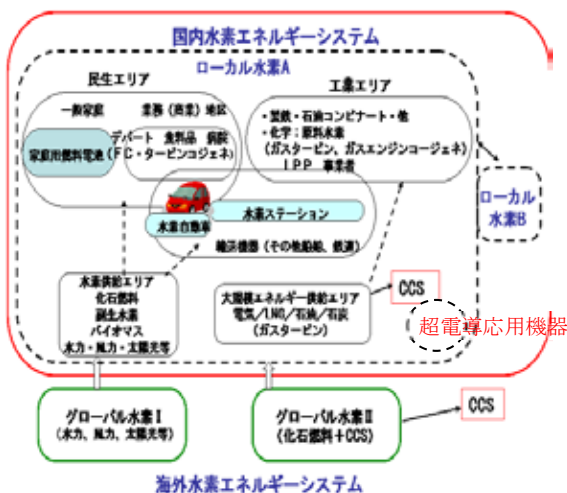


図1 短中期の水素エネルギーシステム



図2 大型 LH₂ 運搬船

水素・電力協調エネルギーインフラを目指した 液体水素冷却超電導機器

白井 康之^a, 達本 衡輝^b, 稲本 芳史^c, 成尾 芳博^c, 小林 弘明^c,
野中 聡^c

^a 京都大学 エネルギー科学研究科・エネルギー応用科学専攻

^b 日本原子力研究開発機構 JAEA, ^c 宇宙航空研究開発機構 JAXA

E-mail: shirai@energy.kyoto-u.ac.jp



1. 概要 科学技術振興機構 JST-ALCA のプロジェクトとして、電力・水素協調エネルギーインフラをめざした液体水素冷却超電導機器に視点をのいた実験研究を、京大、JAEA、JAXA のグループで進めている。ここでは、液体水素の冷媒としての特性把握から、高温超電導機器冷却形態の検討とその冷却システムの設計、および、冷却システム要素技術開発、さらに、液体水素中での高温超電導線材特性、導体設計までを視野に入れている。また、液体水素を民生応用のステージに持ってくる上の安全性、関連法規による規制などの課題・問題点を、超電導電力機器冷媒の観点から明らかにしたいと考えている。

2. 実験装置 図1示すように、熱流動試験を主に実施する「液体水素熱伝達試験装置」と磁場下の液体水素冷却超電導材料の特性測定試験を目的とした「液体水素冷却超電導材料特性試験装置」を製作した。実験装置は、JAXA 能代ロケット実験場の防爆実験室に設置している。液体水素クライオスタット2台と流調弁付トランスファーチューブ、液体ヘリウムと水素のハイブリッドクライオスタット、液体水素供給ライン、水素ガス加圧ライン、ベントラインからなる。試験用電源・バルブの制御などの制御装置およびデータ監視計測装置は、光 LAN による遠隔運用としている。

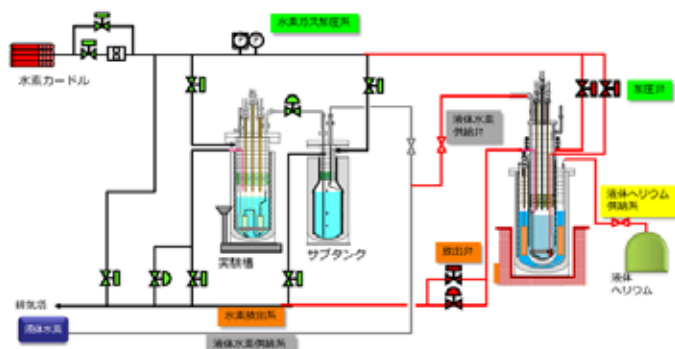


図1 液体水素超電導材料冷却特性実験装置の概要図

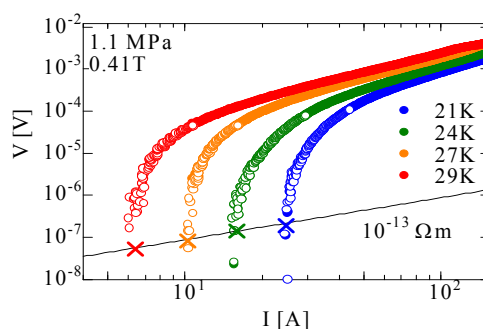


図2 液体水素冷却 MgB2 短尺線の磁場下 V-I 特性 (0.41T)

3. 実験例 実験結果の一例として

て、MgB2 短尺試料の磁場下での通電特性試験結果を紹介する。液体水素試験槽は 14 K から 31 K の温度範囲を設定でき、外側に設けた液体ヘリウム冷却超電導マグネットによって外部磁場を印加する。図2は外部磁場が 0.41T (線材に垂直方向) の時の実験結果である。実験条件は圧力 1.1MPa とし、液温は 21, 24, 27, 29K とした。

4. まとめ 高温超電導材料の液体水素冷却に関して、液体水素の熱流動特性、液体水素冷却超電導材料の特性などの測定実験ができる実験設備を紹介した。これから基礎データと積み上げ、液体水素冷却超電導大容量機器の開発、実用化へつなげたいと考えている。

5. 発表論文(例えば)

1) Yasuyuki Shirai, et.al., 2014 J. Phys.: Conf. Ser. 507, DOI:10.1088/1742-6596/507/2/022031

金属と水素

北川 宏^{a, b}

^a 京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^b JST-CREST

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



水素は、宇宙で最も豊富に存在し、地球上の至るところに存在する元素である。水素の科学においても、物質、材料にとどまらず、宇宙誕生から惑星形成、生命現象までの広い範囲を研究の対象にしている。また軽水素の原子構造は、陽子と電子が一つずつと最もシンプルである。このように最もシンプルで豊富に存在する水素は単純明解と思われがちだが、核が量子波動性を帯びることに加えて複合準粒子として振る舞うため、実は極めて複雑で難解な未解決の問題が山積している。逆に研究者にとっては大変魅力的な研究対象と言える。

物質中の水素は、図 1 に示すように、①原子核の量子効果、②荷電自由度、③環境（格子・電子）との結合、という性質を有する。①は大きな零点振動とトンネル効果として現れ、量子拡散として顕在化する。②は水素の電気陰性度が中程度であるが故に、 $H \rightarrow H^+ + e^-$ として電子を供与したり、 $H + e^- \rightarrow H$ として電子を受容したりすることで、変幻自在な化学的活性を示す一方、③はセルフトラップとして、誘電分極を担う。これまで、これら 3 つの現象は異なる分野において個別に取り扱



図 1 水素複合状態の支配要素

われたものの、体系的な議論や研究はなされてこなかった。最近、物質中・表面での水素の構造と存在状態に関する実験と理論が進み、水素の重心位置が核の量子効果で決まるとともに、核のトンネル効果の影響で水素は空間的に広がって存在することが明らかとなってきた。このことは、表面反応における量子効果としても認識され始めた。さらに水素は、周囲の格子・電子と強く結合する結果、常識を覆す構造変化を引き起こしたり、 H^- （ヒドリド）となることで母物質の電子構造を大きく変え、新奇な水素-電子相や転移温度の高い超伝導相をもたらすことが見いだされ、大きな注目を集めている。これらの現象を解明すべく、水素・電子・格水素・電子・格子を統一的に扱う理論的な取り組みが、世界的にも活発に行われつつある。

以上述べたように、水素は最も軽く量子波動性を有することから、電子の自由度（電子・正孔・ポーラロン・バイポーラロン・電子スピンなど）に加えて、水素の自由度（プロトン・プロチウム・ヒドリド・核スピンなど）が利用できれば、より自由度に富み柔軟性のある新しい融合技術「プロトエレクトロニクス」が誕生することになる。

本講演では、ナノ金属格子中に存在する水素に関する我々の最新の研究を紹介する。

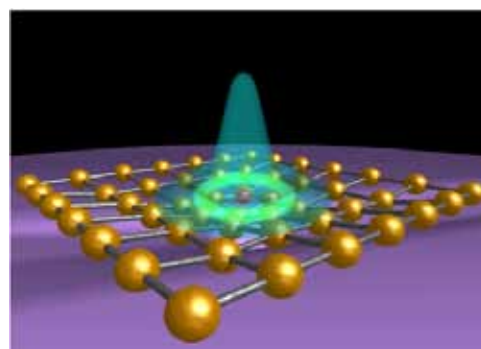


図 2 水素複合準粒子状態の概念図

P1 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^b, 佐々木 豊^{a,b}

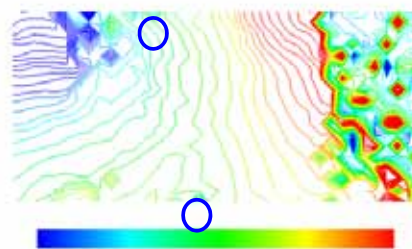
^a 京都大学 低温物質科学研究センター

^b 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : 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ち, その空間分布をテクスチャーと呼ぶ. 秩序変数の情報は NMR で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. 超流動 A 相の様なテクスチャーに対しても同様の測定を行い, 全体が一様に周波数シフトしている結果が得られた. さらに急冷することにより NMR スペクトルがわずかに変化した準安定な状態を作り出すことに成功し, MRSI 測定において一部に異常が確認された (右図の青丸). 右図は周波数を等高線プロットしており (刻み 50Hz), 青が低周波数で赤が高周波数を示している. 異常箇所のローカルスペクトルには 2 つのピークが存在することが分かり, テクスチャーの局所的な乱れを観測できたことを示唆している.



厚さ 100 μm の平行平板中超流動 ^3He の MRSI 像(6mm $\times$ 13mm)

P2 エアロジェル中液体 ^3He の熱伝導測定

笠井 純^a, 伊藤 良介^a, 木崎 泰英^a, 金本 真知^b, 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

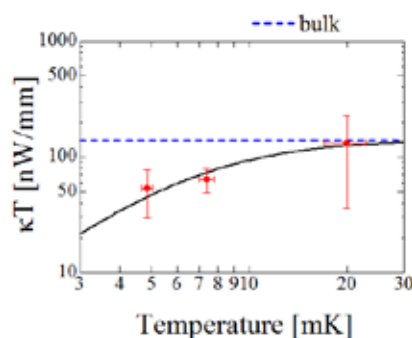
^b 京都大学 低温物質科学研究センター

^c 米国フロリダ大学 物理教室

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



液体 ^3He は量子力学的性質が強く表れることから量子液体と呼ばれ, 凝縮系における量子多体現象の基礎を研究するのに最適な系である. バルクの液体 ^3He はあらゆる不純物を含まないことから, 理論と実験の対応が非常に精度よくわかっている. そこで, 液体 ^3He の中に擬似的な不純物を積極的に導入して, その効果を調べるという試みが近年盛んに行われている. 我々はこの不純物としてよく用いられるエアロジェルという多孔質構造体の内部に充填した液体 ^3He について, その局所的な温度分布を測定する新たな方法を開発し, それによって熱伝導率の温度変化を測定した. (上図)



^3He 準粒子の拡散現象を考えると, スピン情報とエネルギーは異なる散乱過程によって運ばれる. 我々の熱伝導の測定結果と他のグループによるスピン拡散の測定^[1]の比較から, Saulsらによる準粒子散乱のモデル^[2]と一致する結果となった.

[1] J. A. Sauls, Y. M. Bunkov, E. Collin, H. Godfrin, and P. Sharma, Phys. Rev. B, **72**, 024507 (2005)

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

P3 平行平板中の超流動 ^3He のテクスチャ

本田 弦^a, 笠井 純^a, 木崎 泰英^a, 岡本 耀平^a, 宮岡 慧^a, 金本 真知^b,
Stephane Faure^b, 高木 丈夫^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福井大学 工学研究科

E-mail : honda.gen@scphys.kyoto-u.ac.jp



超流動 ^3He には A 相や B 相といった異なる凝縮相が現れる。A 相では異方性からいくつかの物理量も異方的な性質を示す。A 相の状態を特徴づける秩序変数は $\mathbf{l}$ や $\mathbf{d}$ といった単位ベクトルを用いて表されるが、これらの空間的な構造はテクスチャと呼ばれる。超流動 ^3He -A のエネルギー・ギャップは異方的であり、そのため $\mathbf{l}$ ベクトルが壁に対して垂直に配向するという境界条件が存在する。これらに加えてエネルギー・ギャップの大きさよりもはるかに微小な自由エネルギーによってテクスチャの形が決定される。

低温物理学研究室において、間隔 $100\mu\text{m}$ の平行平板状の容器に閉じ込めた液体 ^3He を冷却して、超流動 A 相のテクスチャを MRSI を用いて測定された。MRSI とは MRI を発展させたもので、共鳴周波数の空間分布を測定する技術である。A 相転移すると、NMR の共鳴周波数が常流動状態のものから均一にシフトするが、その実験では局所的に周波数シフトが異なる部分が存在することが観測された。これは特異点的にテクスチャが不均一になっている欠陥が生成されているものではないかと考えている。そこで本研究ではそうしたテクスチャの構造を数値計算によるシミュレーションを参考にして解明することを志した。

P4 多孔質ガラス中の超流動ヘリウム 3

木崎 泰英^a, 岡本 耀平^a, 笠井 純^a, 本田 玄^a, 宮岡 慧^a, 金本 真知^a,
Faure Stephane^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 低温物理学研究室

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



超流動ヘリウム 3 は、不純物のない非常にクリーンな物理系を作ることができ、理想的な量子多体系として、盛んに研究されている。Bulk での超流動ヘリウム 3 の物性は理論・実験の両面で理解が進んでいるが、ヘリウム 3 のコヒーレンス長程度の制限空間による物性への影響は今後の研究が期待されている。本実験では、径がコヒーレンス長程度の細孔が複雑なネットワーク構造を作っている、多孔質ガラス SPG を用いた。そのような狭空間では、超流動転移温度の低下や容器形状を反映した新奇の超流動相が期待される。本研究室の先行実験において、細孔表面を変化させると転移温度が変化することが観測された。しかし、セルの欠陥により細孔中以外の Bulk の信号が混入していた。よって、その欠陥を改善したセルの設計・製作し、より明瞭な信号を得ようとした。NMR 測定したところ、Bulk の信号強度を全体の 8 % 程におさえ、信号の特徴的な温度変化から大部分の信号は SPG 細孔内のヘリウム 3 のものであると確認された。

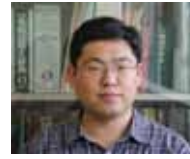
P5 分数量子ホール効果における電流誘起動的核スピン偏極機構の解明

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



動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) は, スピンの関わるさまざまな種類の磁気共鳴感度の飛躍的な向上が見込まれるため, 多くの分野で注目を集めている. 半導体中の2次元電子系では, 例えばランダウ準位占有率 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態において, 電子スピンの非偏極状態と偏極状態とが縮退しており, 容易にスピン転移を起こすことができる. この縮退状態に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電流誘起 DNP を生じさせることができるという際立った特長を持つ. これまでの我々の研究から, DNP 後に生じる巨大な磁気抵抗を伴う状態は, 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新奇な状態へと変化することが分かってきた. これは, DNP の進行に伴い, 電子スピンの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 電流の周波数効果によるドメイン変化についての解析結果を報告すると共に, 通常のホール・バー構造のみならずコルビノ電極を用いた新しい DNP 実験の試料作製状況などを報告する予定である.

P6 単層グラフェンにおける伝導度ゆらぎと谷間散乱時間の関係

寺澤 大樹^a, 福田 昭^a, 藤元 章^b, 大野 恭秀^{c,d}, 松本 和彦^d

^a兵庫医科大学 物理学教室, ^b大阪工業大学 応用物理, ^c徳島大学大学院
ソシオテクノサイエンス研究部, ^d大阪大学 産業科学研究所

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



普遍的伝導度ゆらぎとは, 散逸的な電気伝導特性を示す系において観測される現象で, 伝導度が e^2/h 程度の振幅とランダムな周期を示すことで知られる. この他にも散逸的な系では弱局在と呼ばれる現象が知られており, どちらも量子干渉効果に起因すると考えられている. 我々は以前 2 層グラフェンにおいて弱局在効果の研究を行った結果を報告したが, 本研究では, 単層グラフェンにおける普遍的伝導度ゆらぎと弱局在効果を調べ, それらの関係について考察した.

剥離法を用いてデバイス化した単層グラフェンを GM 型冷凍機により冷却し, 2 端子法により抵抗を測定した. 図 1(a)は 5.9 K, 0 T におけるグラフェンの伝導度ゆらぎ δg をゲート電圧 V_g に対してプロットしたグラフである. この状態に磁場を加えると, 抵抗が減少する弱局在効果が現れる. この変化をグラフェンの弱局在の理論を用いて解析すると, 運動量空間の異なる谷間の散乱時間 τ_i がゆらぎの極大と極小に応じて変化していることが確認された. 発表では 2 層グラフェンとの違いについても議論する.

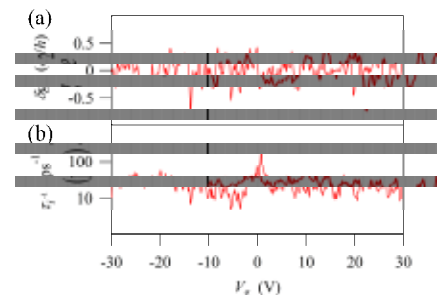


図 1 (a)伝導度ゆらぎ δg と (b)谷間散乱時間の逆数 τ_i^{-1} のゲート電圧 V_g 依存性.

P7 Rydberg 原子による高質量暗黒物質アクシオンの探索実験

今井 憲一^a, 松木 征史^b, 松原 明^b, 水崎 隆雄^c, 野代 翔平^d,
小川 泉^d, 澤田 安樹^b, 高橋 成企^e, 時安 敦史^f, 鷲野 将臣^d,

for the CARRACK Collaboration

^a 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

^c 福井大学 遠赤外領域開発研究センター

^d 福井大学 工学研究科

^e 福井大学 工学部 物理工学科

^f 大阪大学 核物理研究センター

E-mail : ogawa@u-fukui.ac.jp

暗黒物質の探索は素粒子・宇宙物理学における未確認の最重要問題の一つである。近年の宇宙観測結果から、我々はその正体を比較的高質量 (~ 0.1 meV 程度) のアクシオンであると想定し、リドベルグ原子を用いた単一光子検出装置(CARRACK)による探索実験を行うことを目指している。現在、ダークマター実験棟に設置された

CARRACK のターゲット質量 (当初 0.01 meV を想定) を変更すべく改良を行っている。レーザー系・共振空洞および周波数調整機構・フィールドイオン化検出部・原子ビーム発生装置などの改良・開発の現状について報告する。

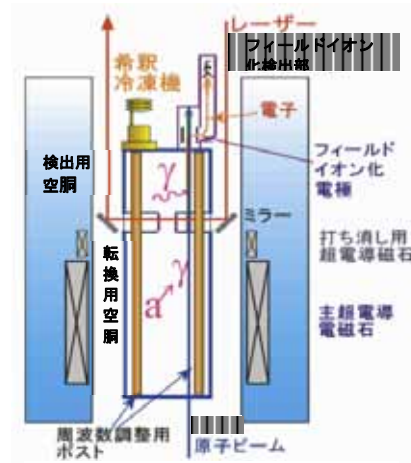
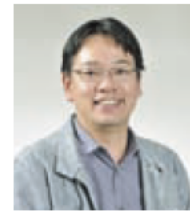


図 CARRACK の概要図

P8 Au-Al-Yb 系準結晶の ^{27}Al NMR による研究

服部 泰佑^a, 石田 憲二^a,

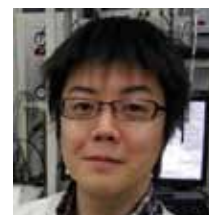
松川 周矢^b, 出口 和彦^b, 佐藤 憲昭^b, 石政 勉^c

^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 北海道大学 大学院工学研究院 応用物理学専攻

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



準結晶は、通常の結晶では許されない回転対称性と準周期性を持つことで特徴づけられる。周期性を持たないために、通常の結晶におけるブロッホの定理は成立しない。そのため、準周期性特有の電子状態が実現していると期待される。実際、希土類元素 Yb を含み磁性を示す Au-Al-Yb 系準結晶において、量子臨界現象が確認された^[1]。この量子臨界現象は、準結晶特有の電子状態に由来するものであると注目されている。

そこで我々は、この量子臨界現象の詳細を明らかにするため、Au-Al-Yb 系準結晶において ^{27}Al 核の核磁気共鳴法による研究を行っている。核磁気共鳴法は、対象核周辺の対称性によって選択的に電子状態を測定できるため、準周期性と電子物性の関連を調べる上でも有用と考えられる。準結晶における、NMR スペクトルと核スピン緩和時間 T_1 の測定結果を報告する。

[1] K. Deguchi *et al.*, Nature materials 11, 1013 (2012).

P9 New low-temperature spin-glass like phase in SrRuO₃

Chanchal Sow^{a,c}, D. Samal^a, A. K. Bera^b, S. M. Yusuf^b and P. S. Anil Kumar^a

^aDepartment of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India.

^bSolid State Physics Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400085, India.

^cDepartment of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan.

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



SrRuO₃ (SRO) is a well-known itinerant ferromagnet with many intriguing characteristics. Surprisingly, remarkable memory effect is observed from ac magnetic susceptibility study, a distinct characteristic of glassy behavior, at low temperatures (spin-glass ordering temperature, $T_{SG} \sim 50$ K). Moreover, our transport study suggests a crossover from Fermi-liquid to non-Fermi-liquid behavior near T_{SG} . Most strikingly, the temperature-dependent magnetoresistance reveals the possibility for an additional magnetic ordering (~ 50 K) apart from the ferromagnetic ordering ($T_{FM} \sim 160$ K) [1]. In addition, the temperature-dependent coercive field shows a plateau around T_{SG} . In order to understand the origin of such unusual low-temperature magnetic features, temperature dependent (5-250 K) neutron diffraction is performed. A freezing of the octahedral tilt near T_{FM} and unusual changes (near T_{SG}) in the structural parameters (unit-cell lattice parameters, octahedral tilt etc.) are noticed [2]. A reduction of the ordered magnetic moment and a decline in total integrated magnetic intensity are also observed below T_{SG} . Hence it is believed that the low-temperature spin-glass like response is closely intertwined with the lattice-parameter change.

[1] C. Sow, D. Samal, P. S. A. Kumar, A. K. Bera, and S. M. Yusuf, Phys. Rev. B **85**, 224426 (2012).

[2] C. Sow, D. Samal, A. K. Bera, S. M. Yusuf and P. S. A. Kumar, J. Appl. Phys. **113**, 17E122 (2013).

P10 Ferromagnetic critical behavior in itinerant-electron 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

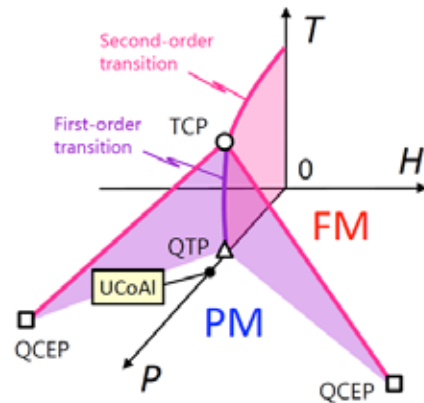
^c東北大学 極低温科学センター

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



UCoAl は絶対零度まで常磁性であるが、わずかな磁場で強磁性に一次相転移（メタ磁性転移）する。また、一軸圧や元素置換でも強磁性が誘起されることから、理論的に提唱されている、遍歴強磁性体に普遍的な温度-磁場-圧力の三次元相図に従うと期待されている（図）。しかしながら、この三次元相図に関する詳細な実験報告はほとんどない。我々は、UCoAl に三次元相図が存在すること、また、臨界点近傍の磁気ゆらぎの振る舞いを調べるため、UCoAl に対し、温度、磁場、一軸圧、Fe 置換量を制御パラメータとして、核磁気共鳴測定を行った。発表では、これらの結果について報告する。

（図）遍歴強磁性体に普遍的に存在すると考えられている、温度（ T ）-磁場（ H ）-圧力（ P ）の三次元相図。三重臨界点（TCP）で強磁性転移が二次から一次に変わる。磁場下では、メタ磁性の一次相転移面が出現する。UCoAl の常磁性基底状態は、一次の量子相転移点（QTP）近傍に存在すると期待されている。



P11 NMR でみる人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ の界面状態

山中 隆義^a, 下澤 雅明^b, 水上 雄太^c, 芝内 孝禎^{a,c},
宋戸 寛明^d, 寺嶋 孝仁^e, 松田 祐司^a, 石田 憲二^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b東京大学 物性研究所, ^c東京大学 新領域創成科学研究科

^d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

^e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



近年, Y. Mizukami, *et al.*, は重い電子系化合物 CeCoIn_5 と通常金属 YbCoIn_5 を単位格子にして数層ずつ積層した重い電子系人工超格子の作製に成功し, 新たな研究領域を開拓した [1]. 超格子の特徴的な構造を考えると, Ce 層と Yb 層の電子・磁気状態を分けて測定することは物性を考える上で重要である. そこで我々は微視的な測定手段である核磁気共鳴 (NMR) を人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ に応用した. CeCoIn_5 のみ, YbCoIn_5 のみの薄膜と, 超格子での NMR スペクトルを比較することで, 超格子における Ce 層, Yb 層由来の信号の同定に成功し, さらに Ce 層の厚みが異なる超格子でも比較することで Ce 層の信号は層の界面に近い部分の信号と遠い部分の信号に分けられることが分かった. 現在この界面の効果が重い電子系超格子の物性に大きく寄与するのではないかと考えている.

発表では, 上記の実験結果の詳細を紹介し, 超格子の界面が NMR でどのように観測されるのか, 電子状態にどのように影響を及ぼすのかを議論する.

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

P12 Honeycomb-lattice ruthenate: crystal growth and magnetic properties

Marco P. Jimenez S., A. Ikeda, S. Yonezawa, Y. Maeno

Department of Physics, Graduate School of Science,

Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

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



Since the discovery of the uncommon phase transition around 540 K [1] in the honeycomb-compound Li_2RuO_3 , the interest in this compound has been growing. Several scenarios have been proposed; dimerization among ruthenium atoms at low temperature through a bond-dimer formation [2], a transition between dimer-solid and dimer-liquid at low and high temperature respectively [3], and the formation of spinless dimers by magneto-elastic mechanism [4].

Although single-crystalline work has also been reported recently [5], the structure and magnetic properties of their samples are different from all previous reports on polycrystalline samples [1,3,6].

In the present work, we succeeded in growth Li_2RuO_3 single crystals by two different methods: self-flux method and floating-zone method. The crystal structure was analyzed with X-ray powder diffraction. In this work, we will present the growth methods and crystal structure analysis of single crystals. Additionally, we will show our results of magnetic measurements.

[1] Y. Miura, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 033705 (2007).

[2] Y. Miura, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 094706 (2009).

[3] S. A. J. Kimber, *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 081408 (2014).

[4] G. Jackeli and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 147203 (2008).

[5] J. C. Wang, *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 161110 (2014).

[6] H. Lei, *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 020409 (2014).

P13 熱過程から探る Sr_2RuO_4 の交流磁化率と渦糸状態

柴田 大輔^a, 田中 秀宣^a, 米澤 進吾^a, 野島 勉^b, 前野悦輝^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b東北大学 金属研究所

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

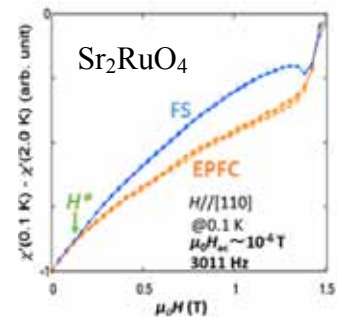


層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 はカイラル p 波スピン三重項超伝導体の有力な候補物質である。この物質では、そのクーパー対の状態ベクトルがスピンと軌道の自由度を持つため、異なる秩序変数で特徴付けられる複数の超伝導状態が磁場下で発現する可能性が指摘されている。一方、秩序変数の変化による相とは別に、通常の第 2 種超伝導体であっても転移温度に近づくにつれ渦糸間の相互作用に起因した多彩な渦糸状態が生じる。よってスピン三重項性に起因した超伝導相の変化と vortex-matter に起因した超伝導相の変化を区別できるように、 Sr_2RuO_4 の渦糸状態の詳細な研究が必要とされている。

我々は通常の磁場掃引(FS)過程に加えて各磁場での測定の前に熱的に超伝導を壊す各点磁場中冷却(EPFC)過程を導入し、これら 2 つの方法によって交流磁化率を測定した。

EPFC で測定した交流磁化率は FS でのそれとは全く違ったブランチを取り、磁場のわずかな変化で FS に変わる準安定状態であることが分かった。この 2 つの方法の比較によって、磁場を面内に平行にかけたとき、低磁場領域に熱/磁場過程の違いに依存しない渦糸相を見出し、 Sr_2RuO_4 の新たな vortex 相図を得た。

D. Shibata *et al.*, submitted to Phys. Rev. B; arXiv:1411.6112.



P14 強磁性超伝導体 UCoGe の静水圧力下における

⁵⁹Co 核四重極共鳴

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



ウラン化合物強磁性超伝導体 UCoGe は、強磁性と超伝導が微視的に共存していると考えられている興味深い物質である。この物質は常圧で超伝導を示し ($T_{\text{SC}} \sim 0.6$ K), 強磁性転移温度が一番低いことから ($T_{\text{Curie}} \sim 3$ K), 量子臨界点に近い物質であると考えられている。我々は核磁気共鳴 (NMR) ・核四重極共鳴 (NQR) を用いて、磁場によって強磁性ゆらぎを制御し、強磁性と超伝導との関係を調べてきた。

UCoGe の強磁性と超伝導の関係をさらに調べる上で、これらの圧力依存性を調べることは有効であると考えられる。これまでに交流磁化率・電気抵抗測定によって得られた温度・圧力相図が報告されている[1]。圧力によって強磁性は抑制され、低温で強磁性超伝導相から UCoGe 特有の相である常磁性超伝導相へ変化する。

我々は超伝導と強磁性の関係をさらに調べるため、また、強磁性臨界現象に関係する振舞いを探索するため、強磁性の圧力による変化を ⁵⁹Co-NQR を用いて微視的観点から調べたので、その結果について紹介する。 Ref. [1] E. Slooten, *et al.*, PRL, **103**, 097003 (2009).

P15 強磁性体 SrRuO_3 薄膜とスピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 のハイブリッド構造の磁気および伝導特性

杉本 雄亮^a, M. S. Anwar^a, 米澤 進吾^a, Y. J. Shin^b, S. R. Lee^b,
石黒 亮輔^{c,d}, 田野 佑典^c, 高柳 英明^d, T. W. Noh^b, 前野 悦輝^a

^a 京都大学 理学研究科, ^b Seoul National University,

^c 東京理科大学 理学部応用物理学科, ^d 理化学研究所 創発物性科学研究センター

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

スピンと軌道の自由度をもつ超伝導体であるスピン三重項超伝導体(TSC)は、強磁性体(FM)と接するとき近接効果によって数多くの興味深い現象が起こると理論的に提唱されている。しかし適切な FM/TSC 構造を得るのが難しく、この実験はほとんどなされていない。

ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は転移温度およそ 1.5 K の TSC である[1]。我々は Sr_2RuO_4 単結晶の ab 面に、キュリー温度およそ 160 K の遍歴 FM である SrRuO_3 薄膜をエピタキシャル成長させて、 $\text{SrRuO}_3/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ハイブリッド構造を得た[2]。この構造は、 SrRuO_3 と Sr_2RuO_4 の界面で高い伝導性を持ち[2]、FM と TSC における新奇な近接効果を研究する舞台として期待される。

本発表では $\text{SrRuO}_3/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ハイブリッド構造の磁気および電気伝導特性について報告する。

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

[2] M. S. Anwar *et al.*, *Appl. Phys. Express* **8**, 015502 (2015).

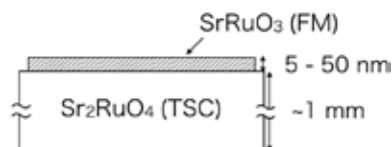


図 1: スピン三重項超伝導体(TSC) Sr_2RuO_4 の結晶に強磁性体(FM) SrRuO_3 の薄膜を載せた概略図。

P16 Sr_2RuO_4 の超伝導状態における ^{101}Ru -NQR 核スピンスピン緩和率測定

真砂 全宏, 服部 泰佑, 山中 隆義, 石田 憲二,

毛 志強, 深澤 英人, 前野 悦輝

京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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

層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 は、超伝導状態で微弱的な内部磁場が生じ、 μon スピン緩和測定や Kerr 効果の測定から時間反転対称性が破れていると考えられている[1, 2]。また、 ^{17}O -核四重極共鳴 (NQR) 核スピンスピン緩和率 ($1/T_1$) 測定[3]から、超伝導状態における異常な c 軸方向の揺らぎの存在が報告されている。これらの現象は互に関連していると考えられるが、起源はいまだに解明されておらず、さらなる測定から内部磁場や揺らぎの情報を得る必要がある。

今回我々は Sr_2RuO_4 の ^{101}Ru -NQR 核スピンスピン緩和率 ($1/T_2$) 測定を行い、これらの異常の検出を試みた。NQR はゼロ磁場下で行うので、微小な異常を検出するのに有効である。また、 $1/T_2$ には電子系の揺らぎや電子を介した核スピンスピン間の間接相互作用も反映されるので、今回の目的に適していると考えられる。

本ポスター発表では、 Sr_2RuO_4 の測定結果を報告するとともに、他の超伝導体や Ru 金属の $1/T_2$ の結果を紹介する。

References

[1] G. M. Luke, *et al.*, *Nature (London)* **394**, 558 (1998).

[2] J. Xia, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 167002 (2006).

[3] H. Mukuda, *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 132507 (2002).



P17 スピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 微小リングを用いた半整数量子フラクソイドの研究

安井 勇気^a, Kaveh Lahabi^b, 中村 有志^b, 山岡 義史^a,
Muhammad Shahbaz Anwar^a, 米澤 進吾^a, 寺嶋 孝仁^c, Jan Aarts^b, 前野 悦輝^a

^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University

^c 京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : y-yasui@scphys.kyoto-u.ac.jp

Sr_2RuO_4 は多くの実験からスピン三重項超伝導体と確実視されており, そのクーパー対のスピン状態は $|\uparrow\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\downarrow\rangle$ の重ね合わせの equal spin pairing (ESP) 状態であると考えられている[1]. 一般的に超伝導体では, 波動関数の一価性のためにフラクソイドは磁束量子 ϕ_0 で量子化される (integer-quantum fluxoid, IQF). 一方, スピン三重項 ESP 超伝導体では波動関数に自由度が2つあることから, フラクソイドは磁束量子の半整数倍の値を取ることが許される (half-quantum fluxoid, HQF).

我々は輸送特性から HQF を観測することを目指している. そこで, Sr_2RuO_4 微小リングを作製し(図 1), 磁気抵抗を測定した. この磁気抵抗測定で得られた振動は理論から予想されるものとよく一致しており, IQF の観測に成功したものと考ええる. 現在は更なる測定を進め, HQF の実現を目指している.

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

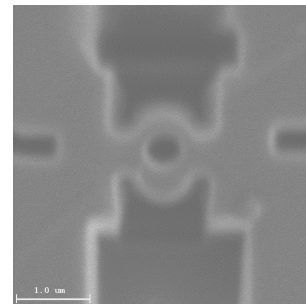


図 1 京都大学低温センターで作製した Sr_2RuO_4 微小リング.

P18 Ce 系化合物 CeCoSi の核磁気共鳴による研究

西宮 大輔^a, 服部 泰佑^a, 山中 隆義^a, 軽部 皓介^a, 石田 憲二^a,
N. Caroca-Canales^b, C. Geibel^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 Max-Planck-Institute Dresden

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

Ce 化合物系結晶である CeCoSi は正方晶の結晶構造を持つ. E. Lengyel *et al.* によりこの物質の基礎物性と圧力効果は調べられ, この物質は常圧で 9.5 K で反強磁性体へと転移し, ネール温度 T_N は圧力を印加することで上昇することが確認された [1]. また, さらに圧力を印加すると電気抵抗に新たな異常が発現し, 複雑な P - T 相図を持つことが明らかにされた.

我々はこの CeCoSi の物性を微視的観点から調べるために ^{59}Co -NMR による測定を行った. ^{59}Co -NMR スペクトルを観測したところ, 図 1 に示すように 9.5 K より低温の 5 K のスペクトルでは反強磁性を示唆するブロードな ^{59}Co -NMR スペクトルが観測された. また, このスペクトルから得られる値をもとに ^{59}Co 核の核四重極共鳴信号も測定を行った. 今回その結果について報告する.

Reference

[1] E. Lengyel *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 155137 (2013)

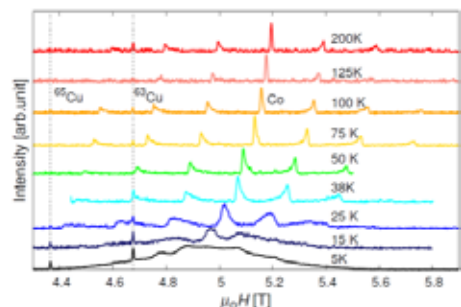


図 1 ^{59}Co -NMR スペクトルの温度依存性. 5 K では反強磁性を示唆するブロードなピークが観測された.

P19 MBE-STM システムを用いた重い電子系化合物 CeCoIn₅ 薄膜の観測

花岡 洋祐^a, 綿重 達哉^a, 笠原 成^a, 笠原 裕一^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 : hanaoka@scphys.kyoto-u.ac.jp



重い電子系化合物 CeCoIn₅ は、電子の有効質量が自由電子の質量の 1000 倍となる特異な電子状態となっており、強相関電子系物理の重要な研究対象の一つとして盛んに研究がおこなわれている。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は物質表面の電子状態を高分解能で観測できるプローブであり、現在までに CeCoIn₅ の STM 観測は報告されている [1][2]。しかし、これらの測定はすべてバルク試料を用いたもので、清浄な表面状態の観測は試料の特性上たいへん困難であった。

そこで我々は分子線エピタキシー法を用いて作製した CeCoIn₅ を、大気曝露することなく真空容器中で移動させ、走査型トンネル顕微鏡でその場観測するシステムを構築した。これにより、純良試料のクリーンな表面の観測を容易に実現できるようになった。

今後は近藤ホールまわりの電子状態や高磁場下で発現することが予想されている特異な超伝導相である FFLO 状態の直接的な証拠の観測を目指す。

[1] M.P.Allan, *et al.*, Nature Physics **9** (2013) 2671.

[2] B.B.Zhou, *et al.*, Nature Physics **9** (2013) 2672.

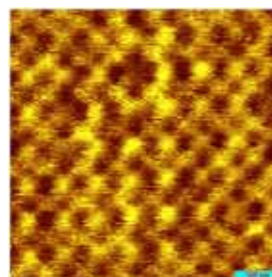


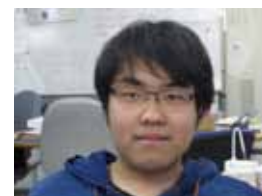
図 1 CeCoIn₅ の原子像

P20 FeSe のネルンスト係数の測定

下山 祐介^a, 山下 卓也^a, 遠藤 僚太^a, 綿重 達哉^a,
笠原 成^a, 小林 遼^a, Thomas Wolf^b, Hilbert von Lönneysen^b,
芝内 孝禎^c, 松田 祐司^a

^a京大院理, ^bKarlsruhe Institute for Technology, 東大院新領域^c

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



鉄系超伝導体の発見以後、その超伝導発現機構は精力的に研究されてきた。中でも鉄カルコゲナイド系超伝導体 FeSe は鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を有しているため、FeSe の超伝導発現機構を解明することは鉄系超伝導体の超伝導発現機構を解明する上で重要である。しかしながら、これまでは純良な単結晶試料の作製が難しく、この系の本質的な物性を知ることが困難であった。最近になって、純良単結晶試料の作製が可能となり [1]、この系の興味深い物性が報告されている。例えば、FeSe に対するゼーベック係数測定 [2] や、SdH 振動測定 [3] から、フェルミエネルギー E_F が小さく、超伝導ギャップと同程度の大きさであることが報告されている。これは鉄系超伝導体において、この系が BCS-BEC クロスオーバー領域に初めて存在する可能性を示唆するものである。

今回我々は、FeSe の単結晶試料を用いて、ネルンスト係数測定を行った。ネルンスト係数は超伝導揺らぎを敏感にとらえるため、この系の特異な超伝導状態を調べる上で有効である。その結果、非常に大きなネルンスト係数が測定された。加えて、 T_c 近傍で期待されるネルンスト係数の発散的な振る舞いが見られなかった。本セッションでは測定された特異な振る舞いについて詳細を報告し、FeSe の電子状態について議論したい。

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

[2] 遠藤僚太 他 : 日本物理学会 **2014** 年次大会 **30aCE-7**

[3] T. Terashima *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 144517 (2014).

P21 重い電子系人工超格子 $\text{CeRhIn}_5/\text{YbRhIn}_5$ の量子臨界性制御

戸田 琳太郎^a, 遠藤 僚太^a, 花岡 洋祐^a, 下澤 雅明^b

山下 卓也^a, 下山 祐介^a, 笠原 成^a, 常盤 欣文^c, 笠原 裕一^a

芝内 孝禎^d, 寺嶋 孝仁^c, 松田 祐司^a

^a京大院理, ^b東大物性研, ^c京大低温センター, ^d東大院新領域

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



絶対零度において圧力等の非熱力学的なパラメータを変化させることによって引き起こされる相転移は、量子相転移と呼ばれている。その相境界は量子臨界点と呼ばれ、量子臨界点近傍では量子的な揺らぎのために、有限温度においても特異な物性が現れる。最近我々の研究グループは、重い電子系物質と非磁性金属の超格子を作製することにより重い電子を2次元面内に閉じ込めることに成功し、この2次元閉じ込めによって量子臨界性が制御可能であることを明らかにした[1]。

今回我々は、 m 層($m=2,3,4,5,9$)の CeRhIn_5 と 7 層の非磁性金属 YbRhIn_5 を積層させた $\text{CeRhIn}_5/\text{YbRhIn}_5$ 人工超格子を作製し、この超格子について量子臨界点近傍の特異な物性を観測することを試みた。その結果、 m が小さくなるに従って反強磁性転移温度が抑制され、また $m=3$ 近傍に量子臨界点が存在することを確認した。さらに、 $m=3$ の超格子に対し H/c の磁場を印加したところ、 $H=2\text{T}$ 近傍の低温域において電気抵抗率の α 値の非フェルミ液体的な振る舞いが観測され、次元性及び磁場による量子臨界点への精密制御の成功が示唆される結果が得られた。本セッションでは、次元性と磁場に対する量子臨界性についてより詳細な報告を行い、それについて議論したい。

[1]H.Shishido *et al.*, Science **327**,980(2010), [2]H.Hegger *et al.*, Phys.Rev.Lett.**84**,4986(2000)

P22 量子スピナイス $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の磁歪測定

寺澤 大樹^a, 山下 卓也^a, 常盤 欣文^{a,b}, 安井 幸夫^c,

芝内 孝禎^d, 松田 祐司^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 低温物質科学研究センター

^c明治大学 理工学部 物理学科

^d東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

E-mail : egoist403@gmail.com



$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は量子揺らぎの影響が大きく、 T_c 以上の常磁性状態でスピナイスの相関を持つことが知られており[1]、量子スピナイス状態を研究する上で有用であると考えられる。この量子スピナイス状態の素励起がどのような振舞いをするのかは未だ解明されていない。またスピナイス中の磁気単極子は、電気双極子モーメントを誘起する[2]と理論的に予想されており、それにより磁気単極子と結晶格子の歪みの結合が期待される。

我々は $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の素励起の性質を調べるため、[111]方向に磁場をかけ、[111]方向の磁歪 $\Delta L/L$ を測定した。それによると $T > 2J_{zz} = 4\text{K}$ の高温領域では、磁場とともに $\Delta L/L$ が単調増加する。しかし 4K より低い温度では、低磁場領域で磁場印加とともに $\Delta L/L$ が大きく減少し高磁場領域で増加する非単調な振舞いを示す。[111]方向に磁場をかけていくと 3in-1out 構造が安定となり、十分高磁場で磁気単極子の数が増えていく。これと全温度領域における高磁場での $\Delta L/L$ の増加から、磁気単極子は結晶を伸ばす働きをすることがわかる。したがって低磁場での $\Delta L/L$ の減少は磁気単極子の数が減少していることを示している。古典的磁気単極子の低磁場での減少では今回の結果を定量的に説明することは難しい。このことは、この系の素励起が古典的磁気単極子とは異なる、量子揺らぎの影響を受けた新たなものであることを示唆している。

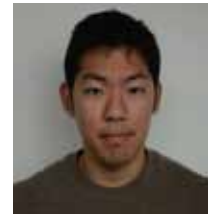
[1] L. J. Chang *et al.*, Nat. Comm. **3**, 992 (2012).

[2] D. I. Khomskii, Nat. Comm. **3**, 904 (2012).

P23 光格子中冷却イッテルビウム原子の高分解能イメージング

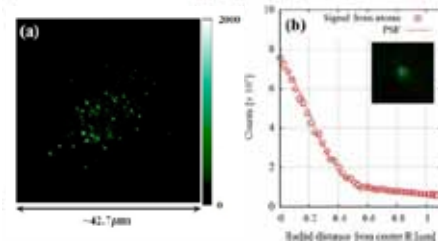
久野 拓馬^a, 山本 隆太^a, 小林 淳^a, 高橋 義朗^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野



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

固体表面の原子を個別に観測する手段として Scanning Tunneling Microscope (STM) が挙げられるが、光格子中の冷却気体原子を観測する STM に相当するものとして 2009 年 Quantum Gas Microscope (QGM) が初めて開発された。QGM とは光格子という光で形成された周期ポテンシャル中に極低温 (数 10nK) まで冷却した気体原子を導入し、高分解能の光学顕微鏡を用いて単一格子点の分解能で観測する装置である。QGM の利点は光学顕微鏡を用いて気体原子を観測するため同時刻の原子を観測でき、物理的な時間発展を直接見ることができる点である。そのため様々な応用が考えられるが、現在ボーズ粒子のルビジウム原子でしか実現されていない。本研究ではイッテルビウム (Yb) 原子を用いた QGM に注目した。Yb 原子は 5 種のボゾン安定同位体と 2 種のフェルミ安定同位体を持ち、フェルミ-フェルミ混合系やフェルミ-ボゾン混合系など様々な興味深い異種混合系が実験できる。我々は格子間隔 266nm の二次元光格子中に閉じ込めたボゾン粒子である ¹⁷⁴Yb の単一原子の観測に成功した。(図(a)) 10 点の孤立した原子の画像を平均し、空間分解能を求めると 212(4)nm となりこれは理想値の 1.83(3)倍である。(図(b)) 以上の研究成果は強相関量子多体系を単一原子で観測するという今までにない実験方法であり、さらなる発展が期待されている。



図(a):二次元光格子中の原子の発光イメージ

図(b):10 個の孤立した原子の画像を平均した場合の発光分布

P24 鉄砒素系超伝導体 LaFeAsO_{1-x}H_x (x=0.2) の高圧 (3GPa) 下における NMR 測定

河口 尚登^a, 藤原 直樹^a, 飯村 壮史^b, 松石 聡^b, 細野 秀雄^b

^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

E-mail : kawaguchi.naoto.65w@st.kyoto-u.ac.jp



LaFeAsO_{1-x}H_x は H ドープ量 x が増えると、反強磁性(AF)相に続いて 2 つの超伝導(SC)ドームが現れ[1], さらに過剰ドープ領域において再び AF 相が現れるユニークな特性を有する[2]. また, 3.0GPa の圧力下では, 右図の点線のように T_c は $x \sim 0.2-0.3$ で約 45K まで達する. 今回の測定では, T_c の圧力効果を確かめることを目的として H20%の試料において 3.0GPa 下での核磁気共鳴(NMR)測定を行った.

今回は NMR の測定結果を紹介し, スピン揺らぎや T_c の上昇などについて議論する.

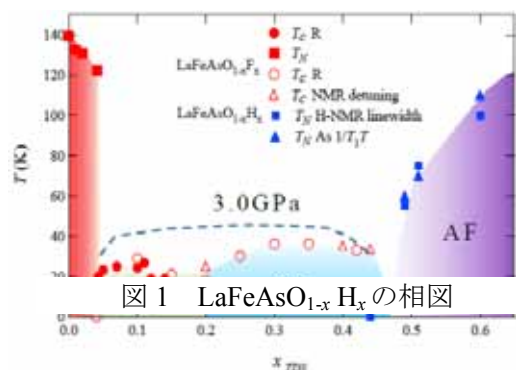


図 1 LaFeAsO_{1-x}H_x の相図

[1] S. Iimura *et al.*, Nat. Commun. 3 (2012) 943

[2] N. Fujiwara *et al.*, PRL 111 (2013) 097002

P25 人工反強磁性体における磁化とスピン流の相互作用の研究

田中 健勝^a, 森山 貴広^a, 永田 真己^a, 水野 隼翔^a, 関 剛斎^b,

高梨 弘毅^b, 千葉 貴裕^b, 高橋 三郎^b, Gerrit E. W. Bauer^{b,c}, 小野 輝男^a

^a京都大学 化学研究所, ^b東北大学 金属材料研究所,

^cKavli Institute of Nanoscience, Delft University of Technology

E-mail : tanaka.kensho.47u@st.kyoto-u.ac.jp



反強磁性材料は、高い共鳴周波数のために高周波スピントロニクス材料として期待されている。我々は、反強磁性磁化ダイナミクスをスピン流で制御すべく、スピン流が反強磁性結合した磁化に与える影響を研究している。

人工反強磁性体 Fe(2)/Co(1) / [Cu(1) / Co(1)]₁₀ / Pt(4) 多層膜 (単位 nm) を細線状に加工し、磁気共鳴実験を行った。Pt 層に電流が流れると、スピンホール効果により、下層の人工反強磁性体にスピン流が注入される。これにより、共鳴状態にある試料にスピン流を注入することができる。

共鳴測定の結果、隣り合う磁性層の位相差ゼロの歳差運動 (音響モード, 図 1 左) と、位相差 π の歳差運動 (光学モード, 図 1 右) の二つの磁化ダイナミクスを励起できることが明らかとなった。また、光学モードの線幅は相互スピポンピング効果により音響モードの線幅よりも常に大きくなることがわかった。

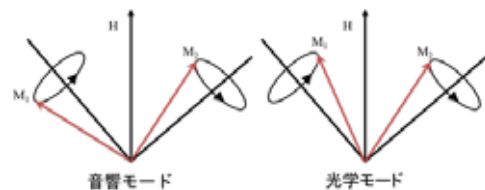


図 1 音響モードと光学モード

さらに、スピン流注入下では、光学モードの共鳴周波数がスピン流の注入量に応じて変化した。この結果は、反強磁性結合した磁化をスピン流によって制御可能であることを示唆している。本講演では、これらの実験結果について発表・議論する。

P26 スピンホール効果による磁壁クリープ現象の研究

谷口 卓也, 東野 隆之, Kim Kab-Jin, 森山 貴広, 小野 輝男

京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : taniguchi.takuya.47z@st.kyoto-u.ac.jp



近年、スピン軌道相互作用から生じるスピンホール効果 (SHE) による磁壁駆動が報告されており、次世代磁気記録素子への応用が期待されている。磁壁移動デバイスの熱安定性は、磁壁クリープ現象と呼ばれる熱活性による確率的な磁壁移動を調べることで、詳細に知ることができる。しかし、SHE による磁壁クリープ現象を調査した報告例は未だ少なく、その移動機構も明らかになっていない。そこで本研究では、SHE による磁壁クリープ現象に着目し、磁壁移動機構の理解に取り組んだ。

Co/Ni 細線を用いて、磁壁を磁場または電流により駆動し、磁壁移動時間 (t) を測定した。磁壁駆動実験を繰り返し行い、各駆動方法における磁壁移動時間の分布を調査した (図 1)。分布の広がりやの違いは、各駆動方法によって移動後の磁壁粗さが異なることを示唆しており、磁壁クリープ現象の物理的な機構が駆動方法によって異なることを意味している。

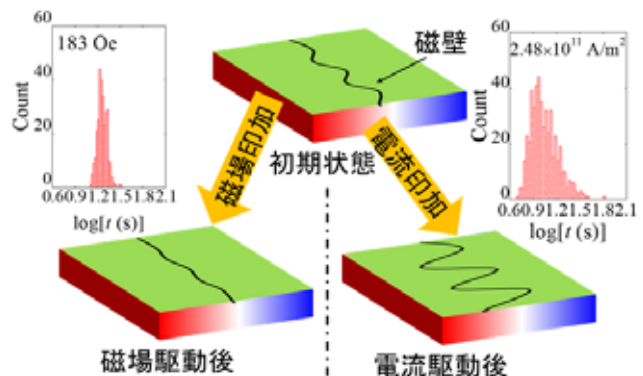


図 1. 磁場及び電流駆動の磁壁移動時間の分布、及び各駆動方法による移動後の粗さの違い

P27 異常原子価の Cr をもつ三角格子物質 1T-CrSe₂ のアニオン置換効果と静水圧効果

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



異常原子価である Cr⁴⁺を含む化合物は、以下に示す特徴的な 2 つの自由度をもつ。1 つ目は、3 重縮退した t_{2g} 軌道を 2 個の d 電子が占有することにより生じる軌道占有の自由度である。2 つ目は、Cr⁴⁺イオンがアニオンから電子を奪って、半閉殻である t_{2g}^3 の Cr³⁺となる価数の不安定性である。我々は、このような 2 つの自由度をもつ化合物として三角格子物質 1T-CrSe₂ に着目し、研究を進めている。これまでの研究で、1T-CrSe₂ が逐次構造相転移を示し、それらの相転移には Cr⁴⁺のもつ軌道の自由度および価数の不安定性が深く関係していることを明らかにした[1]。本系では、これらの 2 つの自由度は強く競合していると考えられるため、そのバランスを変化させることで新しい秩序相が現れることが期待される。そこで、この競合状態を変化させ、それに伴う物性の変化を調べることを目的に、アニオン置換および静水圧効果を研究した。

Se を電気陰性度の大きい S に置換すると、アニオンから Cr への電荷移動が抑制され、Cr⁴⁺の価数状態が安定化すると考えられる。実際、Se サイトに S を 4%程度置換すると、Cr³⁺への価数変化が抑制され、母物質と異なる基底状態が実現する。また、S 置換の組成・温度相図は CrSe₂ の圧力・温度相図と対応しない。このことも、本系での S 置換においては、化学圧力の効果だけではなく Cr⁴⁺の価数状態を安定化させる効果が重要であることを示唆している。詳細は当日報告する。

[1]小林慎太郎 他 第 12 回 LTM 講演会・研究交流会(2014).

P28 SrCo₂P₂ およびその置換物質の遍歴電子メタ磁性転移

今井 正樹^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 : m.imai@kuchem.kyoto-u.ac.jp



SrCo₂P₂ は Sr 層と Co₂P₂ 層が交互に積層した ThCr₂Si₂ 型構造の擬二次元構造の増強されたパウリ常磁体である。磁化率の温度変化 $\chi(T)$ に 25 K と 115 K に 2 つの極大が見られるが磁気秩序は示さない。磁化率の極大は遍歴電子メタ磁性を示す物質でしばしば見られる現象であり、SrCo₂P₂ の強磁場磁化過程においても 25 T でヒステリシスのない磁化の異常、60 T で一次転移的な遍歴電子メタ磁性転移を示す[1]。我々は本系における量子臨界現象およびメタ磁性の発現機構を明らかにするため SrCo₂P₂ の置換物質を合成し、磁化過程を系統的に調べてきた。Ca 置換により正の化学圧力を加えた Sr_{1-x}Ca_xCo₂P₂ では $x \leq 0.5$ 領域で x の増加に伴いメタ磁性転移磁場が減少した[1]。遍歴電子強磁性体の LaCo₂P₂ との固溶系 Sr_{1-x}La_xCo₂P₂ や強磁性量子臨界点の存在が報告されている固溶系 SrCo₂(P_{1-x}Ge_x)₂ [2]では少量の置換によりメタ磁性転移がみられなくなった。このことから本系のメタ磁性転移がキャリア数の変化の影響を受けやすいと言える。発表では上記の固溶系について磁化過程の詳細を示し、本系のメタ磁性転移の発現機構について議論する予定である。

[1] M. Imai *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 014407 (2014).

[2] S. Jia *et al.*, Nat. Phys., **7**, 207 (2011).

P29 $S=1/2$ 三角格子クラスター磁性体の合成と磁気的性質

原口 祐哉^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 吉村 一良^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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

クラスター磁性体は、クラスター内の分子軌道上に存在する不対電子により局在スピン系に近い磁性を示すが、クラスター内の金属結合を反映した微視的な電荷揺らぎにより、新しい電子状態が実現することが期待される。しかし、その効果を解明する上で大きな障害となっているのは研究対象となる物質が少ないことである。我々は、Mo 三量体が三角格子を形成する(Fig.1)新規フラストレート系クラスター磁性体 $\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{In}, \text{Sc}$) および $\text{Na}_3\text{A}_2(\text{MoO}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{In}, \text{Sc}$) の開発に成功した。

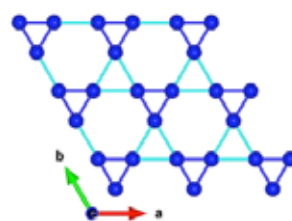


Fig. 1 Mo 三量体三角格子.

$\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{In}, \text{Sc}$) は、帯磁率測定によりクラスター 1 つあたりで $S=1/2$ の Curie-Weiss 的な振る舞いを示し、Weiss 温度は $\text{A} = \text{In}, \text{Sc}$ で -249 K, -129 K であることから強い反強磁性相関があることがわかった。また、 $\text{A} = \text{In}$ では $T_N=12$ K で磁気秩序する一方、 $\text{A} = \text{Sc}$ では 0.5 K まで磁気秩序を示さないことがわかった。 $\text{Na}_3\text{A}_2(\text{MoO}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{In}, \text{Sc}$) でも強い反強磁性相関があるにもかかわらず (Weiss 温度は $\text{A} = \text{In}$ で -48 K, $\text{A} = \text{Sc}$ で -98 K), 0.5 K まで磁気秩序を示さない。磁気秩序状態が抑制されている起源として、クラスター内の電荷揺らぎに起因する電荷ガラス状態が実現しているのではないかと考えている。

P30 $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体 $\text{A}_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$ の物性

後藤 真人, 道岡 千城, 植田 浩明, 吉村 一良

京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

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

$S=1/2$ のカゴメ格子反強磁性体は、強いスピンプラストレーションと量子ゆらぎの効果により非磁性で特異な基底状態を示すことが理論的に予測されており、近年非常に注目を集めている。最近我々は $S=1/2$ のカゴメ格子を有する 3 つの新物質 $\text{A}_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$ (A, B : アルカリ金属) を発見した。 $S=1/2$ のカゴメ化合物としては、Vesignieite ($\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$) [1] や $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ [2] などの Cu 系の化合物が有名である一方、 Ti^{3+} を含む $S=1/2$ のカゴメ格子化合物は我々の知る限り $\text{A}_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$ が初めてである。

我々は三つの新物質 $\text{Cs}_2\text{KTi}_3\text{F}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{NaTi}_3\text{F}_{12}$, $\text{Rb}_2\text{NaTi}_3\text{F}_{12}$ の単結晶の合成に成功した (図 1)。単結晶の構造解析の結果、 $\text{A}_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$ は変型パイロクロア $A'M_2\text{F}_6$ のパイロクロア格子を形成する M' サイトに A と Ti が 1:3 に秩序化した構造であり、歪みはあるものの Ti^{3+} がカゴメ格子を形成していることが明らかになった。また、 A, B を占めるアルカリ金属のイオン半径が大きいほど、カゴメ格子の歪みが小さいという傾向が見られる。

単結晶を用いた磁化測定により、 $\text{A}_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$ は全てワイス温度が -40~-60 K 程度で反強磁性的相互作用が支配的であることが判明した。また、磁気異方性は弱く 2 K まで磁気秩序の兆候は見られない。ただし、低温での磁化率や比熱の温度依存性は三つの化合物で大きく異なる。

講演では物性の詳細を示すとともに、カゴメ格子におけるスピンプラストレーションの効果や、カゴメ格子の歪みが与える物性への影響などを議論する予定である

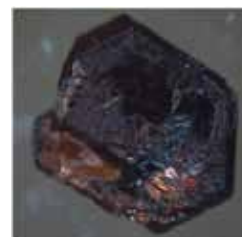


図 1. $\text{Cs}_2\text{KTi}_3\text{F}_{12}$ の単結晶

[1] Y. Okamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2009) 033701.

[2] T. Ono *et al.*, Phys. Rev. B **79** (2009) 174407.

P31 層状化合物 $\text{KCo}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ の遍歴電子強磁性

菅野 豊, 今井 正樹, 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 : kanno@kuchem.kyoto-u.ac.jp

KCo_2X_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) は ThCr_2Si_2 型構造 (空間群 $I4/mmm$) の層状化合物であり, それぞれキュリー温度 $T_C = 78 \text{ K}, 127 \text{ K}$ の遍歴電子強磁性体である[1]. この系は K 層と CoX ($\text{X} = \text{Se}, \text{S}$) 層が交互に積層した構造を有しており, CoX 層間が長く X-X 原子間の相互作用が弱いため, 磁性を担う CoX 層内で二次元的な相互作用が働くと考えられる. 二次元の遍歴電子強磁性体の物性は報告例が少なく, 本系の研究はその一例となることが期待される.

これまでに KCo_2Se_2 , KCo_2S_2 の多結晶および KCo_2Se_2 の単結晶が合成され, それらの物性が既に報告されている[1][2]. 今回, 我々は KCo_2S_2 および固溶体 $\text{KCo}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ の単結晶の合成に成功したため, 磁化測定を行った. 磁化測定の結果から Arrott プロット (M^2-H/M プロット) および M^4-H/M プロットを行い, そこから高橋のスピンゆらぎ理論のパラメータ[3]を評価した.

[1] G. Huan *et al.*, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **26**, 193 (1989).

[2] J. Yang *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 064406 (2013).

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

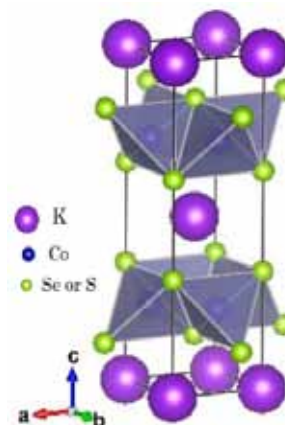


図 1 : KCo_2X_2 の構造

P32 パイロクロア弗化物 $\text{Cd}_{2+x}\text{Mn}_{2-x}\text{F}_6\text{S}$ の超構造と磁性

山川 智大, 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 金相学研究室

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

パイロクロア格子上的反強磁性的な相互作用を持つスピンは, スピンフラストレーションの舞台として理論と実験の両面から盛んに研究されている. 我々はその中でもパイロクロア弗化物 $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{S}$ (図 1) についての研究を行ってきた. このうち $M=\text{Mn}$ である $\text{Cd}_2\text{Mn}_2\text{F}_6\text{S}$ については, 合成が困難であり, その詳細は未だ明らかになっていない. これを明らかにするために多結晶および単結晶試料を合成し, それらの物性測定を行った. その結果, $\text{Cd}:\text{Mn}$ の比が 2:2 ではなく 2.5:1.5 であること, および Mn イオンのいくつかは Cd イオンで置き換えられた, スピンフラストレーションを有する新奇な格子が形成されていることが明らかになった. 発表では, 単結晶 X 線回折構造解析により明らかにした $\text{Cd}_{2.5}\text{Mn}_{1.5}\text{F}_6\text{S}$ の詳細な構造および磁化測定の結果について報告する.

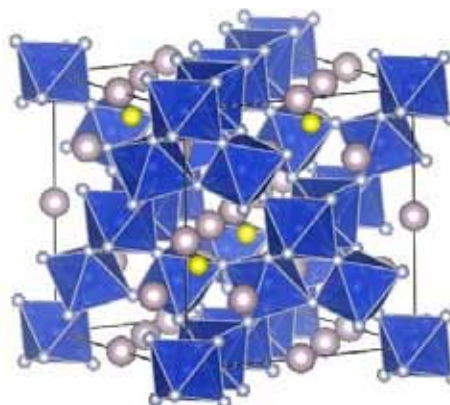


図 1. $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{S}$ の結晶構造

P33 Y-Co-Sn 3 元系の物質探索

谷奥 泰明^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : y.tanioku@kuchem.kyoto-u.ac.jp

$\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ に代表されるような $A_3T_4\text{Sn}_{13}$ (A =アルカリ土類金属, T =遷移金属) では, 多くの物質で超伝導転移を示し, また A サイトに入る元素により特徴的な物性を示すことが報告されている. 例として $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ では, 転移に伴うピーク効果が観測され, それらの関連性について研究が行われた[1]. 代表として取り上げた $\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ では構造相転移を示し, 圧力を加えることにより相転移温度の値に変化が現れる事が報告されている[2]. さらに $A_3T_4\text{Sn}_{13}$ の特徴としては, 1 個の Sn 原子が周りの 12 個の Sn 原子に取り囲まれており, カゴのような形の格子を作る. この格子内の Sn 原子はまわりとの相関のない振動をし, この振動が超伝導と関係があると言われている. このような格子を持つ化合物としては Nb_3Sn や, AOs_2O_6 [3], $\text{A}_5\text{T}_6\text{Sn}_{18}$ 等があり, 様々な研究が行われている.

今回我々は Y, Co, Sn を用いてのカゴ状物質の合成を試みた. その結果として得られた $\text{Y}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$, $\text{Y}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$ の単結晶について詳細に紹介する.

[1]Hideyuki Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3175 (1995).

[2]Lina E. Klintberg *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 237008 (2012).

[3]Zenji Hiroi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011012 (2012).

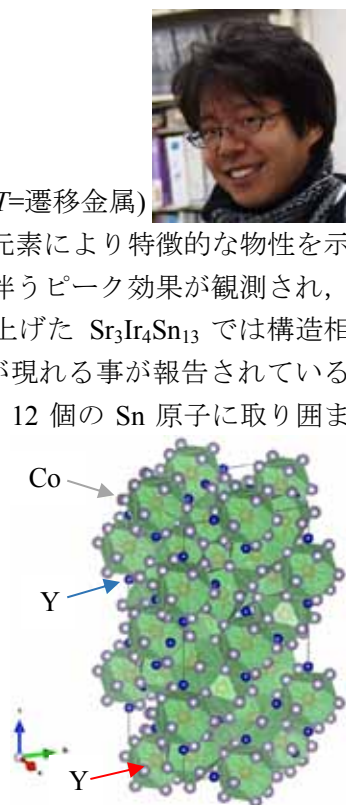


図 1 $\text{Y}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$ の結晶構造

P34 三角格子フッ化物反強磁性体 $\text{LiA}^{\text{II}}\text{VF}_6$ の合成と物性

篠原 翔, 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 金相学研究室

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

三角格子で反強磁性的相互作用をもつ物質はスピンの幾何学的フラストレーションにより, 興味深い物性を示すことが知られている. 二次元的な三角格子をもつ系として, 多様な物質群をもつ $\text{LiA}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ に我々は着目した. $\text{LiA}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ 系の多くは図 1 のように, ハニカム格子に Li と M が秩序化した M の三角格子をとる層が, イオン半径の比較的大きい A で隔たれた構造をとる. A サイトと M サイトに様々なイオンを入れることができる^[1]が, その合成手法や物性についてはほとんど報告されていない.

我々は $M=\text{V}$ に注目して, $A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ の三つの物質の合成とその物性の測定を行った. これらは負の Weiss 温度を示し, 反強磁性的相互作用をもつ. 特に LiCaVF_6 では純良な単結晶の育成にも成功し, 低温で一般の反強磁性転移とは異なる興味深い転移を示すことが明らかになった. 当日は合成手法と合わせて物性測定の結果を報告する.

[1] Alexander A. Merkulov *et al.*, Acta Cryst. C **64**, i66-i68 (2008).

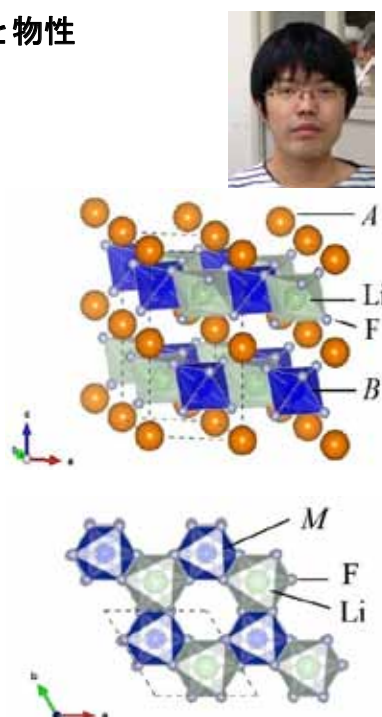


図 1. LiAMF_6 の結晶構造

P35 六方晶フェライト $M\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶合成とその物性

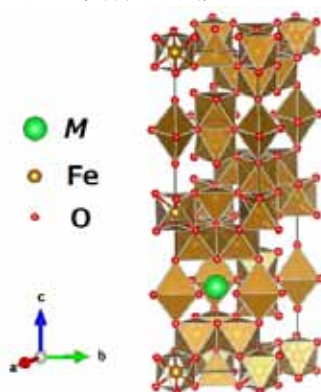
安藤 冬希, 植田 浩明, 道岡 千城, 吉村 一良
京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

E-mail : ando1227fu@kuchem.kyoto-u.ac.jp

一般に、磁気異方性の強い物質を用いると保磁力の高い磁石を作ることができる。特に、M 型六方晶フェライト $M\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ は強い磁気異方性を持ち、永久磁石として広く用いられている。M サイトには 2 価の Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} が入るが、中でもイオン半径の小さい Sr^{2+} において最も強い磁気異方性が現れる。そこで、さらにイオン半径の小さい Ca^{2+} で $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の Sr サイトを置換すると磁気異方性の向上が期待できる。また、イオン半径と磁気異方性の関係性を調べることで、本物質系における磁気異方性の起源を解明できる可能性もある。

以上の目的から、我々は $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶を合成し、磁気天秤による T_c 測定、粉末 X 線回折測定、磁気異方性測定等を行った。単結晶の育成法としては Traveling Solvent Floating Zone 法を採用し、様々な条件下で育成を行った結果、M 型構造と X 型構造($M_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{47}$)の単結晶を得ることに成功した。

発表では、M 型と X 型の単結晶試料の磁気異方性等を報告し、M サイトのイオン半径との関係性を議論する予定である。



P36 多重不安定性を持つ混晶 $(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{MeEDO-TTF})_x\text{PF}_6$ の低温相・高温相と中間状態の構造比較

矢持 秀起^a, 平松 孝章^b, 齋藤 軍治^b

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b名城大学 農学部

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

標題混晶の母物質($x = 0$)は、電子状態の多重不安定性に基づく金属 - 絶縁体転移を起こす。¹ 低温相では、平面的なドナー分子 (F: ほぼ+1 価に帯電) と湾曲構造のドナー分子 (B: ほぼ電荷を持たない) が積層し [0110] の電荷秩序を形成している。室温相への転移に伴い、分子の並進と変形が起こり、全ドナー分子が結晶学的に等価な +0.5 価の状態となる。低温相にパルス光を照射すると、数ピコ秒の内に F, B の分子を構成する原子が高温相での位置に向けてそれぞれ約 50%, 20% 移動した光誘起相に移行し、さらに 100 ピコ秒後には、高温相と同等な状態に変化する。

標題の混晶 ($x = 0.06 - 0.08$) では、低温相 ($x = 0$ と同形構造) を加熱すると、一旦、電荷秩序のない中間状態を経て、母物質と同形の高温相に変化する。今回 $x = 0.06_2$ の混晶の中間状態で、F, B 各分子を構成する原子の位置を検討したところ、高温相構造に向けて各々約 91%, 85% の移動が起きていた。混晶化によっても母物質の温度変化に伴う相転移では得られない "隠れた状態" を発現させ得ることが判り、また、その結晶構造の光誘起相との差異を比較できた。

¹ K. Onda *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **47**(12), 3494-3503 (2014)

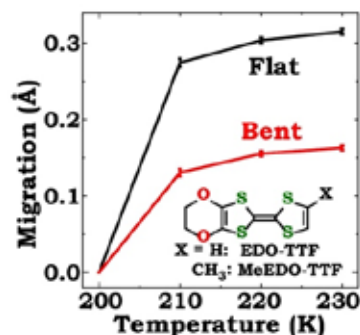


図: 低温相(200 K)から高温相(230 K)への変化に伴う F, B 各分子を構成する原子の平均位置の変化

P37 ヨウ素結合能を有する EDO-TTF-I 分子の理論的解析とその陽イオンラジカル塩の構造と物性

中野 義明^a, 高橋 佑輔^{a,b}, 石川 学^a, 矢持 秀起^a, 売市 幹大^c

^a京都大学 低温物質科学研究センター,

^b京都大学 理学研究科 化学専攻, ^c分子科学研究所

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

ヨウ素は炭素よりも電気陰性度が小さいため, ドナー分子にヨウ素を導入しても著しくドナー性を低下させることはない. また, ヨウ素は C-I 結合の結合軸方向にヨウ素結合と呼ばれる非共有結合性相互作用を示すことから, 結晶構造の制御に利用されている. 本研究では, 有機導電体の構成成分となる含ヨウ素ドナー分子 EDO-TTF-I の理論的解析とその陽イオンラジカル塩の構造と物性の検討を行った.

B3LYP 法により EDO-TTF-I の静電ポテンシャルを計算したところ, ヨウ素上の電荷分布は異方的で, C-I 結合の延長上に σ ホールが存在し, ヨウ素結合の形成が期待された (図 1). そこで, (EDO-TTF-I)₂XF₆ (X = P, As, Sb), (EDO-TTF-I)₂ClO₄, (EDO-TTF-I)₂Cl を作製し, X 線構造解析を行ったところ, EDO-TTF-I と陰イオンとの間でヨウ素結合が形成されていることが分かった. 物性評価を行った結果, (EDO-TTF-I)₂XF₆ (X = P, As, Sb) は極低温まで半導体的挙動を示した. 一方, (EDO-TTF-I)₂ClO₄ では室温付近で半導体的挙動が観測されたが, 冷却すると, 190 K で相転移して金属的挙動を示した後, 絶縁体へのクロスオーバーが観測された.

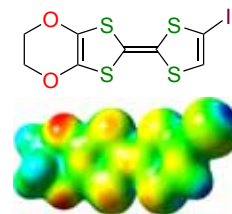


図 1 EDO-TTF-I の化学構造式 (上) と静電ポテンシャルマップ (下). 青色が正, 赤色が負電荷の領域を示す.

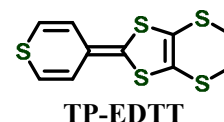
P38 TP-EDTT の陽イオンラジカル塩中での構造多様性

石川 学^a, 中野 義明^a, 大塚 晃弘^a, 矢持 秀起^a

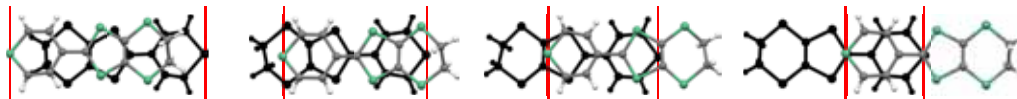
^a京都大学 低温物質科学研究センター

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

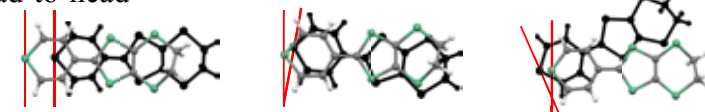
平面形 π 共役系を持つ電子ドナー, TP-EDTT について, 形状および価数の異なる種々の陰イオンとの陽イオンラジカル塩を作製してきた. 低対称ドナーである TP-EDTT は, その積層カラム中において head-to-tail 型および head-to-head 型の積層様式を形成する. これら 2 つの典型的な分類の中で, ドナー分子間の相対配置には並進, および回転の自由度が生じている (下図). さらに, TP-EDTT では 1 つの陰イオンに対して組成の異なる化合物が複数得られたり, 結晶溶媒の有無によっても組成や配列が変化する等, 構造自由度の大きさが示された. そこで今回, 現在までに得られている錯体の組成や構造についてまとめ, 紹介する.



head-to-tail



head-to-head



チオピランの S 原子に分子短軸方向に伸びる赤い補助線を付けた

P39 C_{3h} , D_{6h} , D_{4h} 対称性分子におけるヤーン・テラー歪み, および電子構造に関する理論的解析

大江 佳毅^{a,b}, 中野 義明^a, 高橋 佑輔^{a,b}, 大塚 晃弘^a, 矢持 秀起^a, 吉田 幸大^c, 齋藤 軍治^c, Dmitri V.

Konarev^d, Rimma N. Lyubovskaya^d

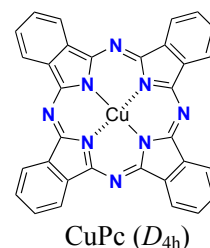
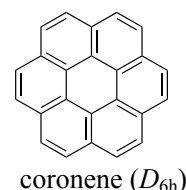
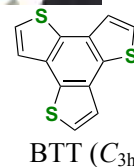
^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b京都大学大学院 理科学研究科 化学専攻, ^c名城大学 農学部, ^dロシア科学アカデミー

E-mail: yoshiki.o@kuchem.kyoto-u.ac.jp

対称性が高く縮退軌道を持つ分子は, 導電・磁性材料の成分として特異な物性, 例えば, Hund 則による高スピン状態の形成, フェルミ準位近傍における状態密度の増大, キャリアの局在化・非局在化を決めるモットの基準の緩和等を示す. また縮退系では, 振電相互作用に起因するヤーン・テラー歪みにより, 相転移が引き起こされることもある. 今回は, 既に実用例のある BTT (C_{3h}), coronene (D_{6h}), CuPc (D_{4h})について, ヤーン・テラー歪み, およびその電子状態について理論的に解析した.

BTT⁺は, 分子面内で歪んだ Y 型の C_3 対称性の構造が最安定となった. スピン密度はチオフェン環の α 位で最大で, α 位を起点とする重合機構を提案した. coronene⁺は, 分子面内・面外に歪んだ C_i 対称性の構造が最安定となった. また, 電子スペクトルの計算を行い, 実測を良く再現することを示した. CuPc⁺は, C_{2h} 対称性が最安定構造で基底三重項状態となった. しかしながら, 実験において CuPc⁺が面外に歪み, 反強磁性的相互作用 ($\theta = -4$ K) を示す例が報告されており^[1], 現在さらに理論的検討を行っている.

[1] D. V. Konarev *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 21, 1014 (2015)



P40 閉殻陰イオン部位を持つ, 新規 EDO-TTF 系ドナーの合成

上中 敬太, 石川 学, 中野 義明, 矢持 秀起

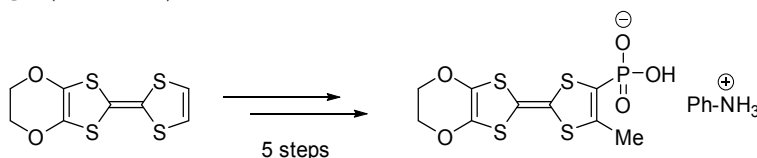
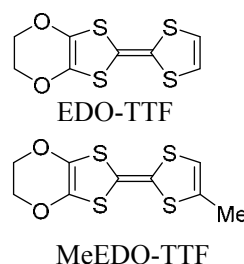
京都大学 低温物質科学研究センター

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

発表者は, 結晶中の電子状態の自由度を増大させることによって, 新規な機構に基づく電子相転移を発現させようと考えている.

そのため, 過去に報告された混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ (成分分子の化学構造は右図) の様な, 複数種のドナー分子が共存する電荷移動錯体を作製し, 母物質には見られなかった新規な相転移現象を示す物質の合成を試みている.

今回の研究は, 異種ドナー分子間での電荷の分配割合の変化を含む新規な相転移現象の発現を目的とし, 閉殻陰イオン部位を持つドナー分子と第二のドナー分子の錯体を得ることを目標としている. 陰イオン部位を持つ具体的な候補として [EDO-TTF-PO(OH)O]⁻ を標的化合物とした. 現在, 類似既知化合物の合成法に従って, そのアニリニウム塩である [PhNH₃⁺][EDO-TTF-PO(OH)O]⁻ の合成を行っている (Scheme 1).



Scheme 1. [PhNH₃⁺][EDO-TTF-PO(OH)O]⁻ の合成.



P41 Syntheses and Properties of the Novel Palladium-Ruthenium Solid Solution Alloy Nanoparticles

草田 康平^{a, b}, 北川 宏^{a, b}

^a 京都大学 理学研究科, ^b JST-CREST

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



$\text{Pd}_x\text{Ru}_{1-x}$ solid solution alloy nanoparticles (NPs) were successfully synthesized over the whole composition range through a chemical reduction method, although Ru and Pd are immiscible at the atomic level in the bulk state. From the XRD measurement, it was found that the dominant structure of $\text{Pd}_x\text{Ru}_{1-x}$ changes from fcc to hcp with increasing Ru content. The structures of $\text{Pd}_x\text{Ru}_{1-x}$ NPs in the Pd composition range of 30–70% consisted of both solid solution fcc and hcp structures, and both phases coexist in a single particle. In addition, the reaction of hydrogen with the $\text{Pd}_x\text{Ru}_{1-x}$ NPs changed from exothermic to endothermic as the Ru content increased. Furthermore, the $\text{Pd}_x\text{Ru}_{1-x}$ NPs demonstrated enhanced CO-oxidizing catalytic activity; $\text{Pd}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ NPs exhibit the highest catalytic activity. This activity is much higher than that of the practically used CO-oxidizing catalyst Ru and that of the neighboring Rh, between Ru and Pd.¹⁾

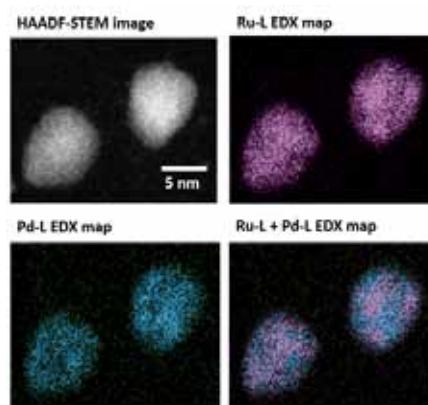


Fig : HAADF-STEM image and EDX mapping images of $\text{Pd}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$

1) K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1864-1871 (2014)

P42 プロトン付加中性 tto 架橋 2 核ニッケルジチオレン錯体の物性

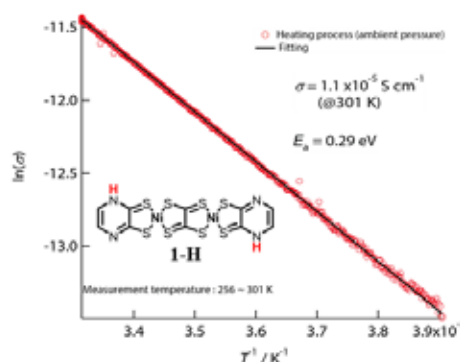
林 幹大, 前里 光彦, 北川 宏

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

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



閉殻電子構造を有す分子からなる伝導体は、その伝導性機構や電子構造に由来する安定性から興味が持たれ、熱心に研究されてきた。その分子設計において重要な点は、拡張された分子間接触の導入と、小さい **HOMO-LUMO** エネルギーギャップの導出にある。そこで我々はテトラチオオキサレート骨格 (**tto**) に着目した。例えば **tto** で架橋されたニッケル複核錯体は固体中で有効な分子間相互作用を発現し、高い電気伝導を示すことが知られている。しかし、その合成の難度から報告例は少なく、2 核錯体ですらその電子構造は十分に議論されていない。今回我々は、末端にプロトンの授受が可能なピラジンジチオール配位子 (**pdt**) を用いた **tto** 架橋ニッケル錯体 2 核 (錯体 1) を合成し、その電子状態がドナーアクセプタードナー (D-A-D) 連結型であることを明らかとした。また、プロトン付加により電荷を中性化した錯体 1-H は、互いに水素結合と π スタッキングを利用した密に詰まった結晶構造を有し、圧縮成形したペレットの電子伝導挙動は室温下で $1.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 程度の半導体的であることを明らかとした。常圧下での活性化エネルギーは 0.29 eV 程度であり、キュービクアンビルセルを用いた高圧下 (8.8 GPa) においては 0.13 eV 程度まで減少した。伝導機構を含めた詳細は当日報告する。



P43 擬一次元 π - d 系有機導体の特異な電子状態

川口 玄太^a, 前里 光彦^a, 小松 徳太郎^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, ^dNHML

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



(DIETSe)₂MX₄ [M = Fe, Ga ; X = Br, Cl]は, 同形の擬一次元有機導体であり, π 電子のスピン密度波 (SDW) 不安定性を有する. 加えて, M = Fe の場合には, d スピンの反強磁性 (AF) 秩序が共存し, SDW と AF の相互作用による異常な磁気抵抗が見られる. 我々は, この系の磁性と伝導性の相関や詳細な電子状態について系統的に理解するため, ハロゲン混晶系(DIETSe)₂MBr_{4x}Cl_{4(1-x)} [M = Fe, Ga]の研究を行っている. これまでに, 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. また, 最近, 各混晶を用いて多重極限下での物性測定を行っており, 混晶化誘起の磁気ヒステリシスや, 磁場誘起相転移, 磁気量子振動などの興味深い物性現象を発見している. 当日は, 最新の結果である, FeBr₂Cl₂, FeBr₃Cl 塩の強磁場物性を中心に議論する.

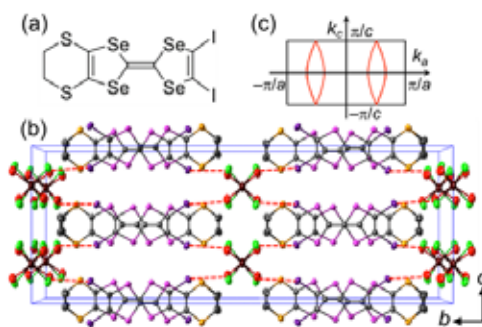


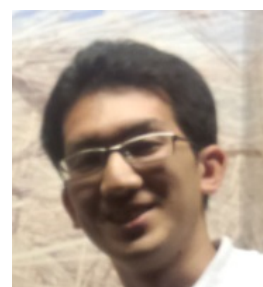
図 DIETSe 分子(a), (DIETSe)₂FeBr₂Cl₂ の結晶構造(b), Fermi 面(c)

P44 4 本鎖 MX-tube 型白金錯体のプロトン伝導性

大竹 研一^a・大坪 主弥^{a,b}・北川 宏^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 ^bJST-CREST

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



疎水性空間に取り込まれた水分子における水素結合ネットワークでのプロトンの輸送現象は, 生体膜のイオンチャネルにおけるプロトン移動のモデルとして注目されており, カーボンナノチューブや超分子結晶細孔を用いて, 理論・実用両面で盛んに研究されている. 今回我々は, 疎水性の空孔を持ち, かつ, 高い設計性を有する系として 4 本鎖 MX-tube 錯体に着目した. 4 本鎖 MX-tube 錯体 [Pt(dach)(bpy)Br]₄(SO₄)₄·28H₂O (dach = 1,2-diaminocyclohexane; bpy = 4,4'-bipyridine) (1)は, 4 本の金属-ハロゲン鎖(MX-chain)が有機分子 bpy により架橋された 4 本鎖の tube 構造を有している(図 1). tube 内部は, 結晶水が存在しており, 水素結合ネットワークを形成していると期待される. 本研究では, 一次元細孔を有する 4 本鎖 MX-tube 錯体におけるプロトン伝導特性を評価することを目的とした. 当日は詳細について報告する.

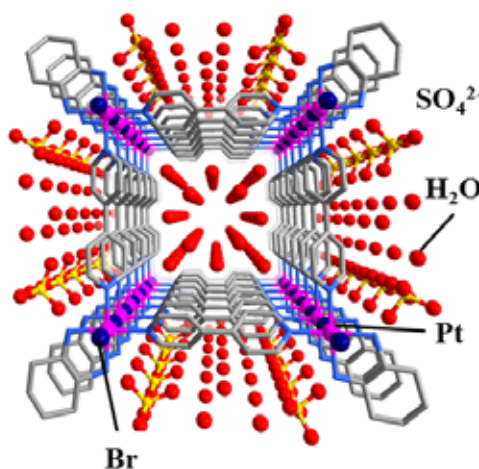


図 1. 4 本鎖 MX-tube 錯体(1)の結晶構造

P45 Proton conductivity of a MOF under High Pressure CO₂

Hiromu Tsukada^a, Jared M Taylor^a, Hiroshi Kitagawa^{a, b}

^a Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

^b JST CREST

E-mail : hiromu.tsukada@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Proton conducting materials have been attracting much attention because of their importance as electrolytes in fuel cells. Among them, metal-organic frameworks (MOFs) are prominent for their crystalline, designable and porous nature. Recently, efforts have been devoted in seeking highly proton-conductive and widely applicable MOFs. In this work, we focused on carbonic acid as a proton source, which can be generated from the reaction of CO₂ with pore water.

We chose to introduce high pressure CO₂ into the highly porous MIL-100(Cr) (Cr₃OF_x(OH)_{1-x}(C₆H₃(CO₂)₃)₂•28H₂O) and measured AC impedance to investigate its proton conductivity. The measurement was performed using high pressure gas sorption measurement system BELSORP-HP customized to measure electrical property under high pressure CO₂. Before introducing CO₂, the impedance of the sample was measured. Under CO₂, up to 1 MPa, resistivity was too high to measure (Fig.1(a)), and the impedance of the sample recovered after equilibration in air (Fig.1(b)). The sample quality was maintained before and after measurement. It seems that loss of water as a proton carrier under pure CO₂ hindered proton conduction.

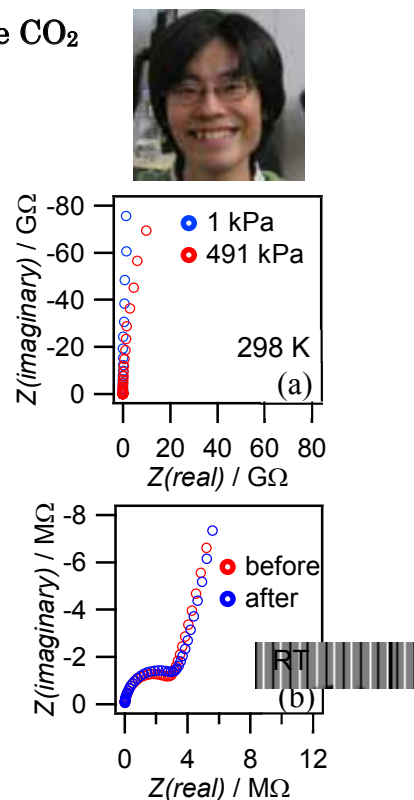


Fig.1 Cole-cole plot of MIL-100(Cr), (a) under CO₂, (b) in air.

P46 ヨウ化銀量子ドットの合成と相挙動

山本 貴之^a, 小林 浩和^{a, b}, 北川 宏^{a, b}

^a 京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^b JST-CREST

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

近年、全固体電池の実現へ向けての研究が盛んに行われている。固体電解質に用いられるイオン伝導体の候補の一つとして、ヨウ化銀は古くから精力的に研究がなされている。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するヨウ化銀は 147 °C 以上の高温で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、実用化の際にα相が高温でしか安定に存在しないことが問題になっている。一方、ナノメートルサイズの粒子では量子サイズ効果によりバルクとは異なる相挙動を示すことが知られている。近年、有機ポリマーを保護剤として用いてヨウ化銀のサイズを 10 nm 程度まで小さくすることでα相が室温付近まで安定に存在することがわかってきた。しかしながら、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。そこで、本研究では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、相転移挙動とイオン伝導性を明らかにすることを目的とした。

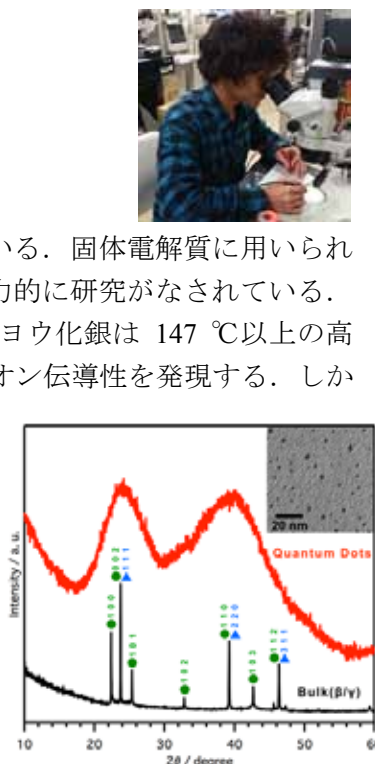


図. ヨウ化銀量子ドットの PXRD パターンと TEM 像

P47 水素圧力下 in situ 固体 NMR 測定による Pd ナノ粒子の水素吸蔵状態に関する研究

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

^c大阪府立大学大学院理学研究科

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

パラジウム(Pd)は古くから知られている水素吸蔵金属であり、水素圧力の上昇に伴い α 相と呼ばれる水素固溶相(Pd+H)から β 相と呼ばれる水素化物相(Pd-H)へと一次相転移することが知られている。一方、Pd の粒子径をナノサイズまで減少させると、 α 相と β 相の二状態間の相転移挙動が不明瞭になることが報告されているが、その特異な相平衡の詳細は明らかとなっていない。本研究では水素圧力下 in situ 固体 NMR 測定により、Pd ナノ粒子の水素吸蔵に伴う相挙動を詳細に調べた。Pd ナノ粒子の水素圧力下 in situ 固体 ^2H NMR 測定を行った結果(右図), バルクとは異なりナノ粒子においてはより低水素圧力で Pd 格子内部の水素に由来するブロードなシグナルが低磁場側に観測された。また脱着過程の真空中においてもこのシグナルは観測された。この結果から、Pd ナノ粒子では α 相の電子状態が、 β 相に非常に近い状態であることが示唆された。

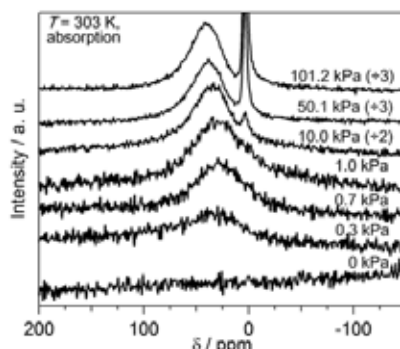


図 Pd ナノ粒子の in situ ^2H NMR スペクトル(吸蔵過程)。

P48 液体アンモニアによる金属有機構造体へのアルカリ金属導入

杉浦 佑^a, 大坪 主弥^{a,b}, 北川 宏^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^bJST-CREST

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

金属イオンと有機配位子からなる金属有機構造体(MOF)は、規則的なナノ細孔を持つことから気体の貯蔵等の内空間を利用した研究が盛んであるが、金属伝導を示すものは報告されていない。一方、液体アンモニアを用いたアルカリ金属導入は、絶縁体を超伝導体とするなど有機分子の物性を劇的に変化させる手段として知られている。本研究では、アンモニアへの高い安定性を持つ MOF-76(Y) (Y(btc); btc = 1,3,5-benzenetricarboxylate)に対して、液体アンモニアを用いて細孔中へのアルカリ金属導入を行い、その構造及び物性の変化を調べることを目的とした。

リチウム導入を行った試料において、MOF-76(Y)は無色から赤褐色へ変化し、UV-vis スペクトルに新たなピークが観測された。また ESR 測定の結果、不対電子によるシグナルが現れ常磁性となることが明らかとなった(右図)。g 値が 2.002 であることから、リチウム由来の電子が有機配位子にドーピングされて有機ラジカルとなったことが示唆された。詳細は当日報告する予定である。

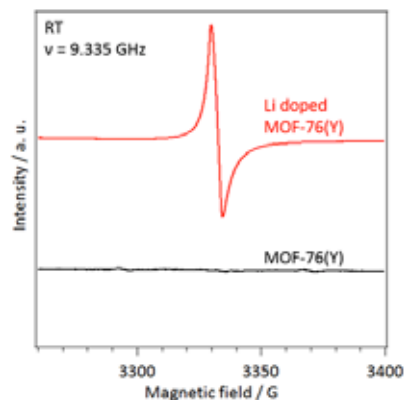


図 リチウム導入前後の ESR スペクトル



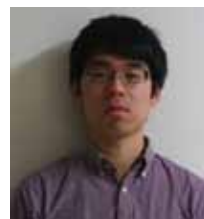
P49 配位高分子におけるプロトン伝導性の圧力応答

浅川 裕太^a, 前里 光彦^a, 大川 尚士^a, 北川 宏^{a,b},

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b JST-CREST

E-mail : y.asakawa22@kuchem.kyoto-u.ac.jp



高圧力は直接原子間距離を連続的に変化させることができるため、新規物性探索及び物性制御において有用な手法である。しかしながら、配位高分子のプロトン伝導性に対する詳細な圧力効果は研究されていないため、本研究ではその圧力効果を明らかにすることを目的とした。試料にはシュウ酸架橋配位高分子 $\text{LaCr}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ox} = \text{oxalate}$)を用いた(図)。この物質は、チャンネル中に存在する水分子が形成する水素結合ネットワークによりプロトン伝導性を示すことが知られている*。

文献*に従って合成した粉末試料をペレット状に成型し、二層式ピストンシリンダー型高圧セルを用いて高圧下での交流インピーダンス測定を行った。室温で約 2.5 GPa まで圧力を印加したところ、プロトン伝導度は徐々に低下し、2 GPa 付近に急激な伝導度の減少が観測された。減圧後、伝導度は加圧前の値まで戻らなかったが、PXRDの結果では測定前後での不可逆的な構造変化は観測されなかった。また、圧力下での温度可変インピーダンス測定の結果から活性化エネルギーの上昇が圧力に伴う伝導度減少の一因になっていることが分かった。

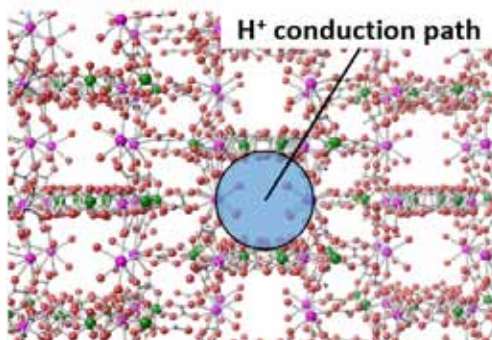


図 $\text{LaCr}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

* 大川 他, 錯体化学会第 61 回討論会 2Fb-07

P50 Cu(110)表面上における水分子による NO 還元反応の誘起

塩足 亮隼, 奥山 弘, 八田 振一郎, 有賀 哲也

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

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



金属表面上における一酸化窒素 (NO) の物性を理解することは、排ガスを無毒化するための不均一触媒のメカニズムを解明するうえで重要な課題である。NO は、 $2\pi^*$ 軌道に不対電子を有する分子であり、金属表面上における NO の物性や反応は、その不対電子の振る舞いに大きく依存する。本研究では、NO と水分子を Cu(110)表面に共吸着させ、超高真空・低温 (5 K) における走査トンネル顕微鏡 (STM) によって観察した。STM 探針操作によって水単分子を NO 単分子に接近させることで、NO- H_2O 間水素結合を誘起した。STM による電子状態測定によって、基板からの電子移動によって水素結合が増強されていることが示された。更にもう 1 つの水分子を接近させると、最終的に N-O 結合が切断された。以上の NO 還元反応は、15 K 以下でも自発的に進行する極めて活性化障壁の低い反応であることが分かった。

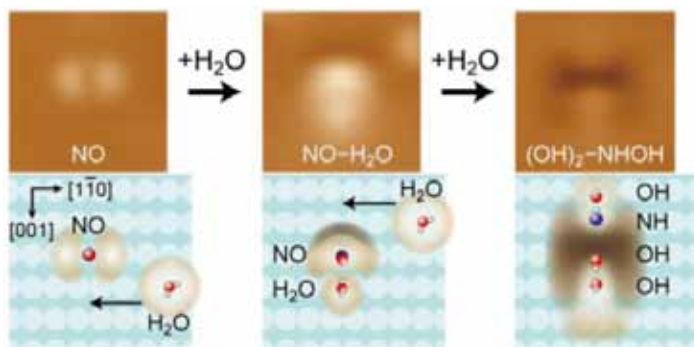


図 1 Cu(110)表面上において、NO 分子が水 2 分子と反応する過程における STM 像 (上) とその模式図 (下)。

P51 ドコサヘキサエン酸(DHA)の血管内皮細胞への作用

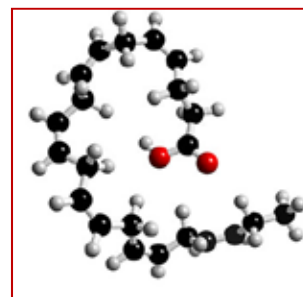
佐藤 智

京都大学 低温物質科学研究センター

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



長鎖多不飽和脂肪酸 long chain polyunsaturated fatty acid の1種であるドコサヘキサエン酸(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosahexaenoic acid, DHA (下図)は, ある種のがんリスクの低下, 血管形成促進や炎症抑制への関与が長く注目されている. 我々は, 細胞機能に対する寄与を物質科学レベルで明らかにすることを目指し, ヒト大腸がん細胞, 乳がん細胞, 血管内皮細胞を研究し, 細胞増殖を制御する Akt (PKB タンパク質キナーゼ B) や細胞応答を制御する PKC α (タンパク質キナーゼ C α) に影響を与えることを報告した. ところが DHA の作用は持続性がある一方, Akt や PKC α の作用は過渡的であるので, 細胞のより根幹的な特徴制御に DHA が関与する可能性が想起される. 多くのがん細胞は, あえてミトコンドリアによる ATP 産生を行わず, ほんの少量の ATP しか産生しない解糖系反応のみが活発である. ところが, この特徴は, 免疫や筋肉, 消化器細胞を除く, 血管内皮細胞をはじめとする他の多くの細胞や発生分化の過程にも当てはまるものが分かってきた. この特徴には, 核酸, 脂肪酸合成の材料を確保する意義を推定できるとともに, ミトコンドリアなどが作る活性酸素 reactive oxygen species を細胞活動の制御に用いていることも指摘されている. 我々は, 血管内皮細胞の糖や酸素の代謝に依存する細胞運動の制御を評価する実験系を組み, DHA 作用との関連性を解析する作業に従事している.

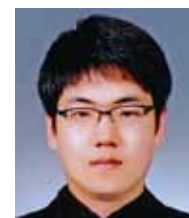


P52 Subcellular localization of 1-acyl-*sn*-glycerol-3-phosphate acyltransferase in *Shewanella livingstonensis* Ac10 and regulation of its enzymatic action *in vivo*

CHO Hyun-Nam, KAWAMOTO Jun, KURIHARA Tatsuo

Institute for Chemical Research, Kyoto University

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



Shewanella livingstonensis Ac10, a psychrotrophic bacterium isolated from Antarctic seawater, produces eicosapentaenoic acid (EPA) as a fatty acyl chain of phospholipids at low temperatures. It has five genes coding for proteins homologous to *Escherichia coli* 1-acyl-*sn*-glycerol-3-phosphate acyltransferase (named PlsC1 through PlsC5). The amount of phospholipids containing EPA was remarkably decreased in $\Delta plsC1$ mutant strain, suggesting that PlsC1 is responsible for incorporation of EPA into phospholipids. The *in vitro* enzyme assay showed that all the acyl-CoAs tested served as the substrate for PlsC1 and *E. coli* PlsC, indicating that these enzymes have a broad substrate specificity. We expressed PlsC1 and *E. coli* PlsC in $\Delta plsC1$ to compare the *in vivo* function of these two enzymes. Lack of EPA-containing phospholipids and defect in cell division observed in $\Delta plsC1$ were suppressed by expression of PlsC1. In addition, the phospholipid composition of this strain was similar to that of the wild-type strain. In contrast, when *E. coli* PlsC was expressed in $\Delta plsC1$, the cells remained filamentous though EPA-containing phospholipids were produced. We found that the phospholipid composition of this strain was different from that of the wild-type strain, suggesting that the *in vivo* action of this enzyme is different from that of PlsC1. By immunofluorescence microscopy, we found that PlsC1 was localized at the middle of the cells. On the other hand, this localization was not observed for *E. coli* PlsC in $\Delta plsC1$. These results suggest that *in vivo* function of PlsC1 is affected by its subcellular localization. At the middle of the cells, where EPA synthase is localized, PlsC1 is probably devoted to the synthesis of EPA-containing phospholipids, whereas *E. coli* PlsC diffused in the cells is supposed to promiscuously incorporate various fatty acyl chains into phospholipids.

P53 *Shewanella livingstonensis* Ac10 における新規アシルトランスフェラーゼ PlsC4 の基質特異性と細胞内機能の解析

豊竹 洋佑^a, 趙 賢南^a, 川本 純^a, 江崎 信芳^a, 栗原 達夫^a

^a京都大学 化学研究所 分子微生物科学領域

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



1-アシル-*sn*-グリセロール-3-リン酸アシルトランスフェラーゼ (PlsC)

は、細菌細胞膜リン脂質の *sn*-2 位に、アシル CoA 由来の脂肪酸鎖を導入する。大腸菌を含む多くの細菌は、1 種類のみ PlsC を有しており、本酵素が多様な脂肪酸鎖を含むリン脂質の生合成を担っている。一方で、南極海水由来の低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、5 つの PlsC ホモログを有していた。本研究では、本菌の PlsC ホモログのうち、飽和脂肪酸を特異的に膜リン脂質に導入する PlsC4 を見いだした。膜リン脂質由来の脂肪酸を GC-MS で分析した結果、本菌は、炭素数 13 の分枝鎖飽和脂肪酸、11-メチルラウリン酸を生産することが分かった。また、抽出した膜リン脂質を ESI-MS に供することで、*plsC4* 破壊株では 11-メチルラウリン酸含有リン脂質の生産量が野生株に比べ著しく低下し、相補株では回復することがわかった。ホスホリパーゼ A2 によるリン脂質の加水分解産物を ESI-MS に供したとき、*plsC4* 破壊株ではリン脂質の *sn*-2 位に由来する 11-メチルラウリン酸が顕著に低下した。また、*in vitro* で His タグ融合型 PlsC4 のアシル鎖転移活性を調べた結果、炭素数 12 から 14 までの飽和脂肪酸に活性を示したが、炭素鎖長 16 以上の脂肪酸には活性を示さなかった。以上の結果から、PlsC4 は鎖長の短い脂肪酸に対して基質特異性を有し、*in vivo* においては 11-メチルラウリン酸含有リン脂質の生合成を担う PlsC であることが分かった。

P54 電気穿孔法を用いた in-cell NMR 法の検討

榎園 能章^a, 猪股 晃介^b, 白川 昌宏^c, 朽尾 豪人^a

^a京都大学 理学研究科 生物科学専攻 生物物理学教室 構造生理学

^b理化学研究所

^c京都大学 工学研究科 分子工学専攻 生体分子機能化学講座

E-mail : enokizono.yoshiaki.7e@kyoto-u.ac.jp



In-cell NMR 法は、細胞内環境を保持した状態で、その中の特定のタンパク質を NMR で非侵襲的に測定し、その相互作用や構造・ダイナミクスを詳細に解析する手法である。真核細胞の in-cell NMR 法において、安定同位体標識タンパク質を細胞内へ導入する際には、それぞれの手法には欠点がありながらもマイクロインジェクションや膜透過性ペプチド、SLO 処理などが用いられてきた。ところで電気穿孔法は、接着細胞や浮遊細胞などの区別なく同時に核酸や薬剤を細胞内に導入する手法として広く活用されており、スケールアップも容易である。そのため、多くのタンパク質にとって簡便な細胞内導入手法となる可能性がある。そこで、電気穿孔法を用いて観測タンパク質の生細胞内への直接導入法を検討したので報告する。

ユビキチン変異体を用いて細胞内導入条件を検討したところ、電気穿孔法を用いて短時間で簡便にタンパク質を生細胞内に導入できることが確認された。また 1 時間未満の NMR 測定時間で、詳細な解析を行うのに十分な S/N 比の NMR シグナルを得ることに成功した。さらに、ユビキチン変異体の in-cell NMR 測定において生細胞内という特異な環境の影響を受けて幾つかのシグナルに化学シフト摂動変化があることも明らかとなった。現在、種々のタンパク質、細胞でも検討を進めている。

P55 カゴメ格子遍歴電子磁性体 $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ の異常ホール抵抗

伊藤 光祐, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学中村研究室

E-mail : ito.kosuke.36x@st.kyoto-u.ac.jp



磁性体であれば, ホール抵抗は通常, ローレンツ力による磁場に比例する正常ホール抵抗と, 電子のスピン軌道相互作用に起因する磁化に比例する異常ホール抵抗の足し合わせで表される. また最近ではこれらに加え, 磁化ではなくスピнкаイラリティ $\chi_{ijk} = \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$ に比例する異常ホール抵抗が存在する事も知られるようになった. この事から, ホール抵抗測定は通常の方法では捉える事の出来ないスピнкаイラリティを観測する手段として利用されている.

$\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ は $x < 0.8$ では強磁性転移を示す遍歴電子磁性体であるが, 磁性原子である Co がカゴメ格子を(001)面で形成していることから^[1], その磁気秩序は単なる強磁性ではなく, 磁気フラストレーションによるカイラリティ秩序である可能性がある. そこで, $x = 0, 0.52, 0.9$ の組成で 5 - 240K の温度範囲でホール抵抗測定を行い, その当否を調べた. その結果, $x = 0, 0.9$ の異常ホール抵抗は磁化に比例する項だけで説明出来るが, 磁氣的臨界濃度に近い $x = 0.52$ においては, 異常ホール抵抗の磁場変化が磁化だけでは説明出来ず, スピнкаイラリティによる寄与がある事が分かった.

[1] W. Schnelle et al., Phys. Rev. B, **88**, 144404 (2013)

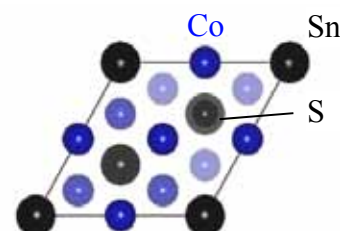


図1 : [001]方向から見た $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の原子配置

P56 CaM フェライトの安定相探索と単結晶育成

宇治 克俊, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : uji.katsusoshi.35m@st.kyoto-u.ac.jp



マグネトプランバイト型 (M 型) フェライト ($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) は, Fe が磁性を担う永久磁石の一つであり, 低価格・化学的に安定・元素戦略上有利などの理由から市場の大半を占めている. 特に A を La, Fe を Co で一部置換すると, 磁気異方性が増大し, 保持力が向上することが知られている. 現状の最高性能のフェライト磁石は, $A = \text{Ca}$ の LaCo 置換体である[1]. 非置換の $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は安定相として存在せず, La をいくらか添加することによって初めて CaM フェライトが安定になることが知られているが[2,3], 安定相が得られる組成領域は未だ不明であり, LaCo 置換 CaM フェライトの開発には重要な知見である.

そこで本研究では, La 置換 CaM フェライトの正確な La 固溶範囲を明らかにするために, 安定相が得られる組成領域を大気中と酸素雰囲気中で調査した. また, フラックス法を用い単結晶の育成も試みた.

[1] Y. Kobayashi et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **55**, 7-541(2008).

[2] B. Philips et al., J. Am. Ceram. Soc. **41**, 445 (1958)

[3] N. Ichinose et al., J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 1700(1963).

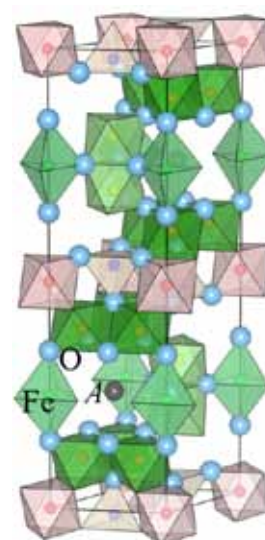


図1 $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ の結晶構造 ($P6_3/mmc$)

P57 Mn_4Si_7 の磁気相図

梶原 崇至, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : kajiwara.takanori.63w@st.kyoto-u.ac.jp



近年, スカーミオンと呼ばれるナノメートルスケールの渦状の磁気構造が, カイラル金属磁性体 MnSi で, 磁場中中性子散乱により発見された^[1]. 円錐型磁気構造は強磁性交換相互作用とジャロシンスキー-守谷相互作用の兼ね合いで発現するが, 通常, スカーミオンは磁場中でこれらの相互作用が競合することで誘起される. 我々は, MnSi と同様に, ゼロ磁場で円錐型磁気構造を有するとされる正方晶 Mn_4Si_7 においてもスカーミオンが励起されるのではないかと期待している.

そこでまず多結晶試料を用いた磁化測定により磁気相図の再現を試み(図1), 以前の報告と同様の相図^[2]が得られた. MnSi では conical 相と paramagnetic 相の境界付近でスカーミオン相が観測されているが, Mn_4Si_7 多結晶試料では, その付近で磁化に明確な異常は観測されなかった. テトラーク炉を用いたチョクラルスキー法で単結晶試料の作製に成功したため, 今後は単結晶を用いた磁気相図の作成を行う予定である.

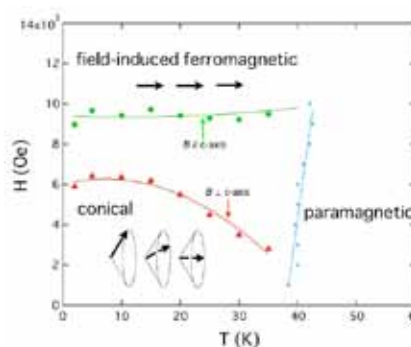


図1 多結晶 Mn_4Si_7 の磁気相図

[1] S. Mühlbauer *et al.*, *Science*. **323**, 915-919 (2009)

[2] U. Gottlieb *et al.*, *Science. Compd.* **361**, 13 (2003)

P58 鉛系銅酸化物超伝導体の低散逸固有ジョセフソン接合

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



【はじめに】 銅酸化物高温超伝導体の固有ジョセフソン接合のデバイス応用を考えた場合, 高い臨界電流密度を実現するために, 異方性が小さい物質で散逸の少ない固有ジョセフソン接合を有する物質を見つけることが重要である. 今回, 我々は異方性の小さい $\text{PbSr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ (Pb1212) の c 軸電流電圧特性に超伝導体/絶縁体/超伝導体 (SIS 型) の低散逸な固有ジョセフソン特性を観測することができたので, これについて報告する.

【実験】 高周波マグネトロンスパッタ法によって SrTiO_3 (100) 基板上に Pb1212 をアモルファス状で堆積させ, それを Pb1212 のバルク多結晶ペレットで囲み, 970°C で 6 時間加熱することによって Pb1212 のエピタキシャル薄膜を作製した. フォトリソグラフィと Ar イオンミリングによって, 薄膜上にメサ構造を形成し, c 軸の輸送特性を評価した.

【結果】 Pb1212 の c 軸電流電圧特性は異方性の高いビスマス系の物質と同様に深いヒステリシスを示す結果となった. ヒステリシスおよびブランチ構造は, 超伝導転移温度付近まで観測することができ, これに関しても異方性の低い超伝導体というよりはビスマス系の物質に見られる低散逸型の振る舞いを示している. ジョセフソン電流の温度依存性は, Ambegaokar-Baratoff の理論曲線に一致し, 理想的な SIS 型の特性を示すことがわかった.

P59 固有ジョセフソン接合の巨視的量子トンネルにおける相互作用に関する研究

野村 義樹, 神原 仁志, 中川 裕也, 掛谷 一弘

京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学研究室

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



銅酸化物高温超伝導体の一種である Bi 系高温超伝導体は結晶構造にジョセフソン接合を含んだ固有ジョセフソン接合と呼ばれる構造をしている。固有ジョセフソン接合では超伝導層、絶縁層が数 nm のオーダーと非常に薄いため隣接する固有ジョセフソン接合が相互作用することが指摘されている。近年、相互作用の影響を示唆する現象として巨視的量子トンネル(Macroscopic quantum tunneling, MQT)が注目されている。MQT はジョセフソン接合が零電圧状態から有限電圧状態へスイッチする際の量子揺らぎに相当する。MQT を観測するためにはスイッチング確率分布と呼ばれる、接合が有限電圧状態へスイッチする電流値に関するヒストグラムを様々な温度で測定する必要がある。

本研究ではスイッチング確率分布を $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) の 3 種類の Bi 系高温超伝導体を用いて測定した。これらの物質は超伝導層の厚さのみが異なる物質群であり、相互作用の影響に関して超伝導層の厚さを変えることで系統的に変化させることができる。スイッチング確率分布を測定した結果、超伝導層が 0.3 nm よりも薄い Bi2201 と Bi2212 では、すでに一つの接合が有限電圧状態へスイッチしている場合の別の接合のスイッチに関して、MQT に起因する揺らぎが増大したと考えられる結果を得たが、超伝導層が 0.65nm 程度の Bi2223 ではこのような現象は観測されなかった。

P60 テラヘルツ時間領域分光法を用いた $\text{PbSr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導特性の評価

鵜沢 旭^a, 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 集積機能工学研究室

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



$\text{PbSr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ は (Pb1212) は、1 枚のブロック層を有する 1212 系銅酸化物高温超伝導体である。単結晶化が困難なことから、Pb1212 の超伝導特性に関しては未だ不明瞭な点が多い。しかし近年、本研究室で Pb1212 エピタキシャル薄膜の作製に成功したことで[1], 低異方性にも関わらず、明瞭なブランチが観測できるといった、他の銅酸化物高温超伝導体には見られない興味深い物性が明らかになってきている。そこで本研究では、透過型テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いて Pb1212 の超伝導特性の評価を行った。

高周波マグネトロンスパッタ法およびポストアニールにより、 $\text{LaAlO}_3(001)$ 基板上に 70nm の Pb1212 エピタキシャル薄膜を育成した。抵抗率温度依存性から、超伝導転移温度 T_c はオンセットで 48 K であることが分かった。

THz-TDS 測定から得られた複素導電率は、室温まで非ドローデ的振る舞いをしており、室温での擬ギャップの存在を示唆している。また位相スティフネス温度の温度依存性はベレジンスキー・コステリッツ・サウレス転移理論による振る舞いに一致し、超伝導ゆらぎは T_c オンセットより約 8 K 高い温度まで観測された。

[1] S. Komori *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 174509 (2014).

P61 3次元トポロジカル絶縁体表面状態のスピンの電氣的検出

安藤 裕一郎^a, 濱崎 高宏^a, 佐々木 聡^b, 瀬川 耕司^b, 安藤 陽一^b, 白石 誠司^a

^a京都大学 大学院工学研究科 電子物理工学講座

^b大阪大学 産業科学研究所

E-mail : ando@kuee.kyoto-u.ac.jp

3次元トポロジカル絶縁体とは材料内部は半導体の性質を示す一方、材料表面は金属の性質を示す新奇な物質です。この表面金属部分では電子が極めて早く移動できるほか、情報伝播にエネルギーを消費しない永久スピン流が流れていると予測されています。更に電流の印加方向によってスピンの向きを制御できるスピン流も生成できると期待されており、スピンを用いた新しいエレクトロニクスデバイスへの応用が期待されています。今回の研究ではトポロジカル絶縁体の金属状態に電流を流して生成したスピン流を通常の金属薄膜内（ニッケル鉄合金）に電氣的に取り出すことに成功しました。また電流の印加方向によってスピンの向きを制御することにも成功しました。

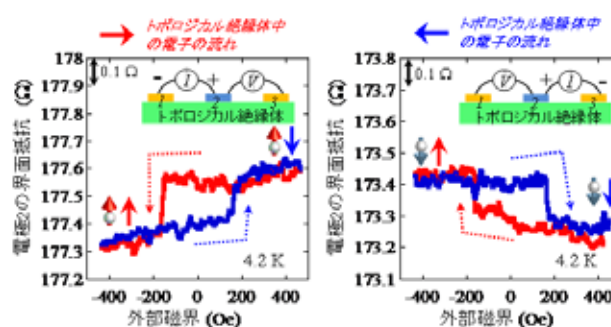


図 強磁性体/トポロジカル絶縁体接合における界面抵抗の外部磁界依存性。矩形信号がトポロジカル絶縁体のスピン流に起因。

P62 ヒドリドを活用した新規酸窒化物合成

竹入 史隆^a, 矢島 健^b, 吉宗 航^a, 山本 隆文^a, 小林 洋治^a, 陰山 洋^a

^a京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

^b東京大学 物性研究所

E-mail : takeiri.fumitaka.85r@st.kyoto-u.ac.jp

水素は化合物中においてプロトン(H^+)として存在することが多いが、アニオン種、すなわちヒドリド(H^-)としても存在する。我々が最近報告したペロブスカイト型酸水素化物 $BaTiO_{3-x}H_x$ ($0 < x \leq 0.6$) では、アニオンサイトを占める O^{2-} の一部が H^- で置換されている[1]。この $BaTiO_{3-x}H_x$ 中のヒドリドは、固体中においても高い移動度、反応性が示唆されており、その化学反応特性にも興味を持たれている。一方、酸窒化物は新たな機能物質群として、光触媒や誘電体の分野で注目を集めている。それらは一般的に、酸化物前駆体の高温 NH_3 気流処理によって得られるが、その強い還元雰囲気は、元素の選択肢を大幅に狭めており、生成物の組成や構造、物性に大きな制限を課してきた。

以上の背景を踏まえ、我々は酸水素化物 $BaTiO_{3-x}H_x$ ($0 < x \leq 0.6$) を前駆体とした、トポケミカルな酸窒化物合成法を開発した。 $BaTiO_{3-x}H_x$ 中のヒドリドが有する高い移動度を活用することで、 $500^\circ C$ 以下という、従来に比べ大幅に低い温度での窒化反応を実現し、新規酸窒化物 $BaTiO_{3-x}N_{2x/3}$ ($0 < x \leq 0.6$) の合成に成功したので報告をする。

まず $BaTiO_3$ を CaH_2 で還元し、前駆体となる濃青色の酸水素化物 $BaTiO_{2.4}H_{0.6}$ を得た。それに $400^\circ C$ 前後で NH_3 処理を施すと、水色の三種混合アニオン系 $BaTiO_{2.4}H_xN_y$ が、また $500^\circ C$ では緑色の酸窒化物 $BaTiO_{2.4}N_{0.4}$ が得られた。生成物の組成、およびバルク内部までの均一性は、X線回折、中性子線回折、元素分析等で確認した。反応による体積の減少と局在磁性の消失は、 $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ の酸化反応を支持している。

[1] Kobayashi, Y. *et al. Nat. Mater.* **11**, 507-511 (2012). [2] Ebbinghaus, S. G. *et al. Prog. Solid State Chem.* **37**, 173-205 (2009), Fuertes, A. J. *Mater. Chem.* **22**, 3293-3299 (2012).



P63 FeNi 細線における強磁性共鳴のオンチップ測定

^a神屋 道也 ^a永田 真己 ^a森山 貴広 ^a小野 輝男

^a京都大学 化学研究所

E-mail : kamiya.michinari.63c@st.kyoto-u.ac.jp



近年，強磁性共鳴に伴ってスピン偏極電流や直流電圧が発生する現象であるスピンプンピングやスピン起電力が活発に研究されている．我々はオンチップ測定という方法を用いることで，これらの正確な見積もりを目指した研究を行っている．オンチップ測定は，磁性細線に近接した導波路により局所的な高周波磁場を発生させ，磁性体に強磁性共鳴を引き起こす手法である．この測定法では，磁性共鳴の測定時に発生するその他の寄与を取り除き，スピンプンピングやスピン起電力に由来する電圧を測定可能であると期待される．この手法で試料の磁気的性質を正しく評価できることを確認するため，磁気的性質のよく知られた FeNi 薄膜について測定を行った．

図1に作製した素子構造を示す．細線の太さ w (0.3 μm , 0.6 μm , 3 μm)，磁性細線と導波路の間の距離 d (1.0 μm 2.5 μm)を変化させ，サンプル構造が測定結果に与える影響を調査した．今回の測定では，導波路に一定の周波数の高周波電流を流しながら，面内の磁場強度を掃引し，各周波数で磁性細線に発生する電圧を測定した．

高周波電流の周波数をピークにおける磁場に対してプロットすると，キッテル方程式でうまくフィッティングすることができた．発表ではこれらの結果に加え，細線の太さ w と距離 d が測定結果に与える影響やオンチップ測定のスピンプンピング，スピン起電力の観測に対する有用性について議論する．

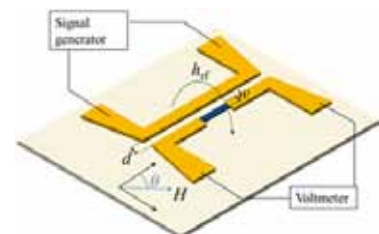


図1 オンチップ測定素子構造

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26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	1,524	1,080	1,099	1,074	802	872	6,451
理学研究科・物理学第一	5,891	5,359	5,922	6,174	5,656	4,851	33,853
理学研究科・その他	0	0	60	0	69	0	129
人間・環境学研究科	1,179	1,700	1,249	1,292	1,086	325	6,831
工学研究科	669	596	720	459	307	180	2,931
医学研究科	834	443	439	424	428	452	3,020
農学研究科	63	74	60	98	81	30	406
物質－細胞統合システム拠点	312	58	119	262	122	0	873
低温物質科学研究センター・研究部門	801	1,082	1,801	1,111	1,400	1,363	7,558
同センター・共同利用装置	1,058	920	939	1,265	519	832	5,533
合 計	12,609	11,312	12,408	12,421	10,470	8,905	68,125

液体窒素供給量

平成26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)	5,358	5,224	5,239	4,477	5,472	4,568	30,338
理学研究科・物理学第一	1,943	2,259	2,399	2,465	2,571	855	12,492
理学研究科・その他	1,154	977	1,056	775	1,031	927	5,920
人間・環境学研究科	727	628	689	549	560	352	3,505
工学研究科	1,417	1,745	1,860	1,411	2,038	1,122	9,593
医学研究科	952	1,286	1,277	963	1,031	1,010	6,519
農学研究科	2,824	2,593	2,833	2,679	2,533	2,123	15,585
エネルギー科学研究科	364	497	796	537	427	254	2,875
情報学研究科	10	0	0	0	20	4	34
生命科学研究所	1,102	988	1,024	811	946	1,064	5,935
地球環境学堂	29	20	48	27	56	48	228
再生医科学研究所	225	328	417	226	236	284	1,716
ウイルス研究所	1,151	1,339	1,284	882	1,600	1,156	7,412
国際高等研究院	113	0	112	0	0	122	347
環境科学センター	4	10	36	38	32	0	120
放射性同位元素総合センター	288	262	310	237	260	277	1,634
物質－細胞統合システム拠点	1,194	822	1,170	947	1,044	769	5,946
低温物質科学研究センター・研究部門	318	926	1,164	807	1,340	445	5,000
合 計	19,173	19,904	21,714	17,831	21,197	15,380	115,199

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成26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	1,599	1,577	1,676	1,515	1,540	1,377	9,284
エネルギー理工学研究所	183	282	232	267	365	299	1,628
生存圏研究所		64		212	47		323
農学研究科							0
理学研究科							0
工学研究科							0
エネルギー科学研究科							0
低温物質科学研究センター							0
産官学連携本部	151	77	152	76	163		619
合 計	1,933	2,000	2,060	2,070	2,115	1,676	11,854

液体窒素供給量

平成26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	3,724	2,779	3,032	3,177	2,984	2,696	18,392
エネルギー理工学研究所	1,565	1,262	1,394	1,430	1,097	1,339	8,087
生存圏研究所	361	410	357	308	374	205	2,015
農学研究科	430	361	261	466	411	195	2,124
防災研究所							0
理学研究科							0
工学研究科	363	564	289	244	257	290	2,007
エネルギー科学研究科	187	193	256	227	149		1,012
低温物質科学研究センター							0
産官学連携本部	218	79	11	23	489		820
合 計	6,848	5,648	5,600	5,875	5,761	4,725	34,457

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成26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	0	0	12	66	0	0	78
工学研究科・電子工学	660	841	940	1,239	812	674	5,166
工学研究科・材料化学	74	53	49	94	61	0	331
工学研究科・物質エネルギー化学	433	354	288	404	354	343	2,176
工学研究科・分子工学	67	200	69	126	77	230	769
工学研究科・高分子化学	100	38	0	107	0	40	285
工学研究科・合成・生物化学	39	179	0	105	191	38	552
物質-細胞統合システム拠点	0	38	0	0	36	0	74
合 計	1,373	1,703	1,358	2,141	1,531	1,325	9,431

液体窒素供給量

平成26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	79	71	59	70	28	50	357
工学研究科・機械理工学	56	98	64	113	77	110	518
工学研究科・マイクロエンジニアリング	60	43	54	47	31	56	291
工学研究科・原子核工学	274	162	140	84	117	97	874
工学研究科・電気工学	1,546	490	343	298	206	624	3,507
工学研究科・電子工学	6,818	5,020	6,776	8,567	12,989	14,068	54,238
工学研究科・材料化学	1,979	2,117	1,578	2,040	1,934	1,215	10,863
工学研究科・物質エネルギー化学	1,003	813	1,063	944	884	757	5,464
工学研究科・分子工学	753	474	1,028	975	854	1,162	5,246
工学研究科・高分子化学	1,290	959	970	955	986	898	6,058
工学研究科・合成・生物化学	2,597	1,937	2,165	1,837	1,597	1,859	11,992
工学研究科・化学工学	296	318	479	369	278	43	1,783
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	386	575	689	375	97	43	2,165
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	160	164	140	173	162	41	840
物質-細胞統合システム拠点	40	30	20	20	50	220	380
合 計	17,337	13,271	15,568	16,867	20,290	21,243	104,576

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（2015年4月現在）

No.	部 局	中 継 所 名	設 置 場 所	責 任 者	所 属 電 話
1	大学院理学研究科	理 学 部 5 号 館	5 号館地階 南西隅	石田 憲二	物理学・宇宙物理学 3 7 5 2
2	放射性同位元素 総合センター	R I セ ン タ ー	R I センター 分館地階	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
3	大学院農学研究科	農 学 部	農学部総合館地階 S-014 室	上高原 浩	森林科学 6 2 5 7
4	大学院理学研究科	理 学 部 6 号 館	6 号館南校舎 地階 B 0 8 室	道岡 千城	化学 3 9 9 1
5	低温物質科学研究 センター	総合研究 5 号館	総合研究 5 号館 地下 B 0 4 室	佐々木 豊	低温物質科学研究 センター 3 7 5 5
6	大学院理学研究科	構 造 生 理 学	電気第一分館地階 A-002 室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
7	大学院工学研究科	機 械 理 工 学	2 号館地階 0 1 7 室 ドライエリア	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
8	大学院工学研究科	材 料 工 学	工学部総合校舎地階 0 0 8 号室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
9	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階 0 1 5 室	和氣 剛	材料工学 5 4 8 6
10	工 学 部	工 学 部 R I 研 究 実 験 棟	1 階ヘリウム回収室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
11	大学院人間・ 環境学研究科	吉 田 南 3 号 館	地階南端階段下	渡邊 雅之	大学院人間・環境学 6 7 9 7
12	総合人間学部	総合人間学部棟	地階 1 B 0 2 室	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4 0 5 5
13	大学院人間・ 環境学研究科	人間・環境学研究科棟	地階東端階段下	小山田 明	大学院人間・環境学 2 9 4 3
14	大学院医学研究科	高次脳機能総合 研究センター	旧産科病棟 1 階ガスバッグ室	松橋 眞生	脳機能総合研究 センター(病) 4346
15	物質－細胞統合 システム拠点	iCeMS 研究棟 Complex2	iCeMS 研究棟 地階 0 0 9 号室	廣理 英基	iCeMS 8 9 8 3 9

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成27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27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
北 川 宏	理学研究科 3号委員	T E L 4035 kitagawa@kuchem.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
掛 谷 秀 昭	薬学研究科 3号委員	T E L 4524 hkakeya@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27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27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27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）。

編集後記

本書に記載されている寒剤供給状況を見ると、多量の寒剤が様々な研究拠点に供給されていることを理解することができます。寒剤が広範な科学系研究において必要不可欠なものの一つであることを実感できるのではないのでしょうか。我々の研究が進められるのも LTM センターの安定した供給体制が整っているからこそであり、ユーザーの一人として感謝したいと思います。

最近、アメリカの某有名大学で研究する機会を得ました。昨今の需供状況もあり、多量の備蓄ヘリウムを有しているアメリカでも、液体ヘリウムの価格はかなり高騰しているそうです。低温物性研究においても有名な大学ですが、蒸発ヘリウムガスを回収してはいるものの、液体ヘリウムは外部から購入しており、本学と比べると数倍高いと伺いました。いかに本学の供給体制が優れ、恵まれた環境にあるかを実感し、それに見合うだけの成果を発信せねばならないと身を引き締める思いです。一方で、安価な供給を維持するためには、貴重な資源であるヘリウムを損失しないよう、ユーザーが普段から心がけねばならないことも再認識させられます。ユーザーである教員・学生の相互意識を高めることはもちろんのこと、関係者各位とこのような認識を共有する一助を本誌が提供できれば幸いと存じます。

Y. K.

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26号 2015 年 6 月 Volume 26, June 2015

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、

笠原 裕一、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