

目 次

第 34 号 2019 年 6 月

研究ノート

- 多環芳香族炭化水素分子を用いた電子機能性物質の開拓
..... 吉田幸大 … 3
- FeGe ナノ粒子中に捕捉された skyrmion の実空間観察
..... 新津甲大 … 12

サロン

- Boltzmann 定数の歴史
..... 多田康平 … 19

特集

- 2018 年度物性科学センター講演会・研究交流会 開催報告 …… 佐藤 智 … 27
- 一発表要旨集より …… 30

運営状況

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス …… 59
- 寒剤供給関係業務担当者，ヘリウムガス回収中継所責任者 …… 61
- 環境安全保健機構併任教員 …… 62
- 環境安全保健機構低温物質専門委員会委員 …… 63

投稿案内 …… 64

編集後記 …… 65

Table of Contents

Research Reports

- Exploration of Electronic Functional Materials Based on Polycyclic Aromatic
Hydrocarbon Molecules Y. Yoshida ... 3
- Real-space observation of skyrmions confined in FeGe nanoparticles K. Niitsu ... 12

Saron

- History of the Boltzmann constant Kohei Tada ... 19

Featuring Article

- Report on LTM Center Exchange Meeting 2018 27

From Organizing Committee

- Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus
..... 59
- Staffs contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations
..... 61
- Concurrent Staffs of the LTM Center 62
- Member of the Committee 63

Call for Manuscript 64

Editor's Note 65

多環芳香族炭化水素分子を用いた電子機能性物質の開発

Exploration of Electronic Functional Materials
Based on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules

吉田幸大

京都大学大学院理学研究科

Y. Yoshida

Graduate School of Science, Kyoto University

Highly symmetric π -conjugated molecules are promising candidates for stable ferromagnets and BCS-type high- T_c superconductors. In this report, recent developments in the arena of charge-transfer complexes composed of highly symmetric polycyclic aromatic hydrocarbon molecules are highlighted with emphasis on the structural, physical, and dynamic properties.

1. はじめに

1954年に赤松・井口・松永によって、臭素ドープしたペリレン(図1)が高い電気伝導性(室温伝導度:約 1 S cm^{-1})を示すことが報告[1]されて以降、「有機導電体」の開発研究は黎明期を迎えた。その後の世界的な開発競争のなかで、ポリアセチレンやポリチオフェンに代表される導電性ポリマー、硫黄などのカルコゲン原子を含むテトラチアフルバレン(TTF)系、第3の炭素同素体であるフラーレン系、など多岐にわたる導電性有機材料が開発された。それに対し、上記ペリレンのような炭素と水素のみから形成される多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; 以降, PAH)分子を用いた物質開発は低迷しているのが現状である。電界効果トランジスタや有機EL素子を指向した物質開発は盛んであるが、これらは外場下でのキャリア注入や光励起状態を利用しており、例えばバルク超伝導体の報告例は(perylene)₂Au(mnt)₂ ($T_c = 0.3 \text{ K @}0.5 \text{ GPa}$; ペリレンの形式価数: +0.5) [2]の1例のみである。最大の理由は、本来閉殻であるPAH分子を用いて電子材料を開発するためにはキャリアを導入する必要があるが、PAH分子は概して電子供与/受容能が極めて低く、そのため安定なイオンラジカル状態を形成し難いためである(得られたとしても大気中で不安定)。1986年から巻き起こった銅酸化物超伝導体フィーバーや、1991年に30 Kを超える T_c を持つアルカリ金属ドープC₆₀が開発されたことも、PAH分子を用いた導電体開発が停滞した遠因だと思われる。しかしながら、平面性が高く剛直で、豊富な π 電子を有するPAH分子は、分子間 π - π 相互作用に基づく π 電子ネットワークの構築に適している。さらに、C₃よ

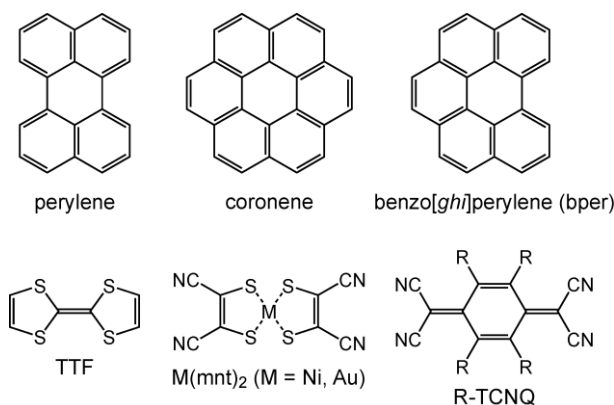


図1 本研究ノートで登場する主な分子

り高い対称性を有する PAH 分子においてはフロンティア軌道が縮退する [3] ため、固体中においてもこの高対称性を保持することができれば、McConnell の第 2 モデル [4] に基づく強磁性秩序状態や、BCS 理論に基づく高 T_c 超伝導状態 ($T_c \propto \exp[-1/N(E_F)V]$; $N(E_F)$: フェルミ準位での状態密度, V : Cooper 対を形成する 2 電子間の引力エネルギー) の発現が期待できる. 本研究ノートでは, 著者らが初めて開発に成功した D_{6h} 対称コロネン分子から成る陽イオンラジカル塩の結晶構造や電子状態, 電荷移動 (CT) 固体中におけるコロネン分子の面内回転挙動, コロネン類縁分子を用いた CT 錯体の開発等について紹介する [5].

2. 積層構造を有するコロネン陽イオンラジカル塩の開発 [6-8]

コロネンは, 最小の芳香族炭化水素分子であるベンゼンと様々な電子デバイスへの応用研究が推進しているグラフェンを繋ぐ, 最小の D_{6h} 対称 PAH 分子である. カルパチア石と呼ばれる有機鉱物として産出し, 土星の衛星タイタンにも存在する, 熱力学的に非常に安定な分子である. 電子材料への応用の視点から見ると, 代表的な電子供与分子である TTF ($E_{1/2}(0/1+) = 0.35$ V vs. SCE) に比べれば弱いながらも電子供与性 ($E_{1/2}(0/1+) = 1.23$ V vs. SCE) を有する.

著者らは, O_h 対称 Lindqvist 型クラスター $M_6O_{19}^{2-}$ 陰イオン ($M = Mo^{VI}, W^{VI}$) 存在下での電解酸化により, コロネン陽イオンラジカル塩 $(coronene)_3M_6O_{19}$ の単結晶試料を得た [6]. これらは同形構造 (空間群 $P\bar{1}$) を有するため, 以下では主に $(coronene)_3W_6O_{19}$ に焦点を絞り, 研究成果を紹介する.

図 2a に示すように, 結晶学的に独立な 2 種類のコロネン分子 (A, B) が, ...AABAAB... の順に整列した π 積層を構築する. A-A 対ではグラファイトや Bernal 積層 2 層グラフェンと同様の ring-over-atom 型重なり様式が確認された. 2 分子の π 共役平面はほぼ平行で, 面間距離は 3.16 Å と見積もられた. この距離は, グラファイト (3.35 Å), コロネン単体固体 (3.43 Å), 密度汎関数理論 (DFT) 法を用いて最適化した中性コロネン二量体内の面間距離 (3.34–3.51 Å) より短く, 酸化により電子欠損

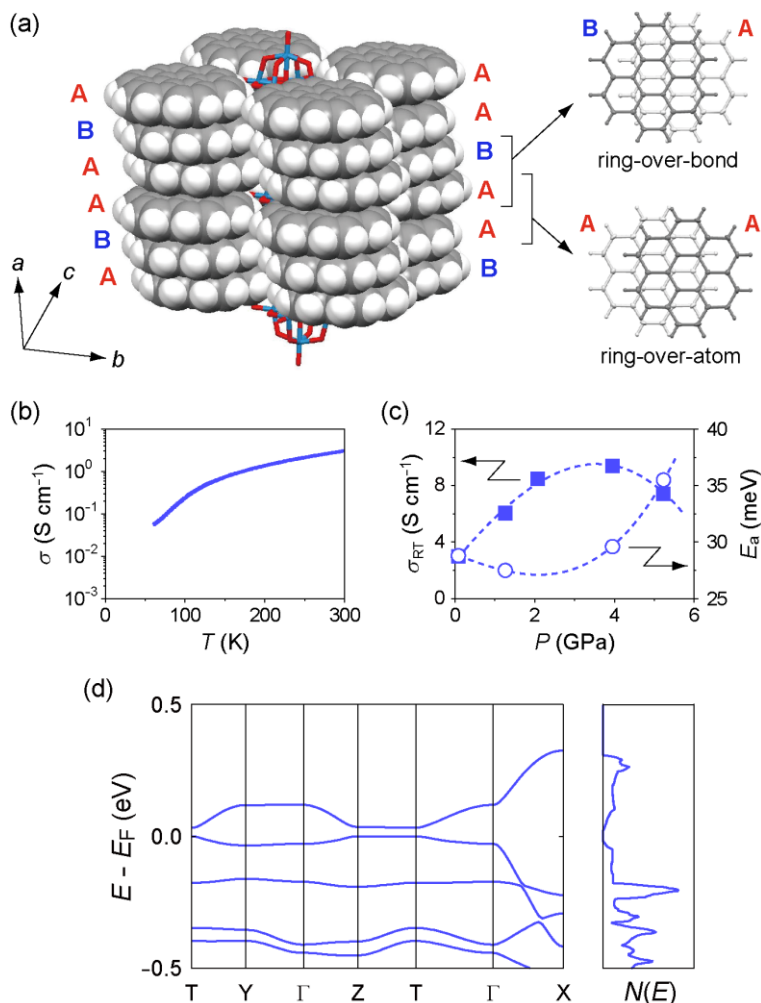


図 2 $(coronene)_3W_6O_{19}$ の (a) 結晶構造, (b) 常圧下での伝導度 (σ) の温度依存性, (c) 室温伝導度 (σ_{RT}) と活性化エネルギー (E_a) の圧力依存性, (d) 結晶構造データを用いて計算したバンド分散 (左) と状態密度 ($N(E)$; 右)

した HOMO 軌道が二量体化により安定化するためだと考えられる。一方、**A–B** 対は ring-over-bond 型重なり様式を有し、2 分子の π 共役平面は平行ではない(二面角: 2.6°) ものの面間距離は約 3.21 \AA と見積もられた。結晶構造解析や Raman 散乱スペクトルから分子 **A** と分子 **B** の間に電荷不均一は確認されず、各 coronene 分子は部分電荷状態(形式価数: $+2/3$)を有することが分かった。

$(\text{coronene})_3\text{W}_6\text{O}_{19}$ は半導体的挙動を示すものの、活性化エネルギーは小さく (24 meV)、高い室温伝導度 (3.0 S cm^{-1}) をもつ (図 2b)。静水圧印加により室温伝導度は上昇し、活性化エネルギーは低減するが、 5.2 GPa まで金属的挙動は観測されなかった (図 2c)。DFT 法に基づく第一原理バンド計算から、フェルミ準位付近で小さいながらもエネルギーギャップ (23 meV) が形成しており (図 2d)、 $(\text{coronene})_3\text{W}_6\text{O}_{19}$ は格子の周期性に起因したバンド絶縁体であることが分かった。

coronene 分子の高分称性が電子状態に与える影響について検討するために、coronene からベンゼン環を 1 つ除去した benzo[ghi]perylene (以下, bper) を用いて $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 単結晶を作成した [7]。上記 $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ と同形構造を有するが、伝導度の活性化エネルギー (0.18 eV) は $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (0.04 eV) より大きい (図 3a)。**A–A** 対と **A–B** 対 (図 2a 参照) の面間距離は 3.14 \AA 、 3.28 \AA と見積もられた。後者は $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ の対応する距離 (3.19 \AA) に比べ長く、電荷不均一状態を示唆している。第一原理 DFT 計算から分子 **A** と分子 **B** の価数は $+0.82$ と $+0.37$ と見積もられ、charge-rich な **A–A** 二量体と charge-poor な **B** 単量体が π 積層を構築しているとみなすことができる。隣接分子との相互作用について見てみると、分子 **A** においてのみベイ領域(ベンゼン環が欠損した箇所)で $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ と $\text{C–H}\cdots\text{O}$ 四重水素結合を形成しており (図 3b)、この静電相互作用により分子 **A** は charge-rich 状態をとると考えられる。

図 3c に $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ の、図 3d に $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ のバンド分散を示す。 $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ における Jahn-Teller 分裂 (約 0.59 eV) は $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (約 0.10 eV) より大きく、HOMO と HOMO-1 軌道の縮重はほぼ完全に解けている。これに関連して、フェルミ準位におけるエネルギー

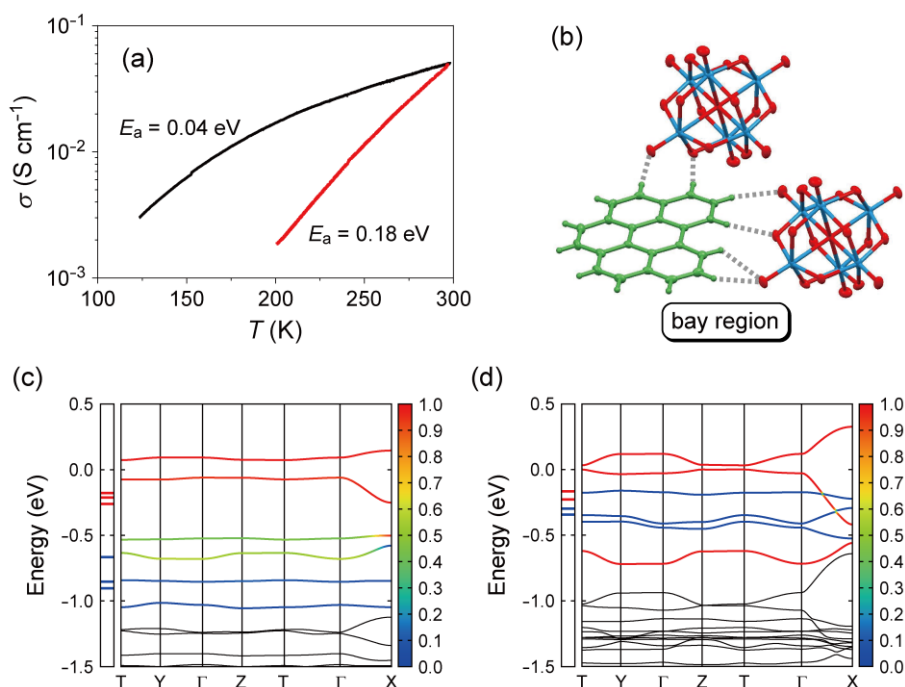


図 3 (a) $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (黒線) ならびに $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (赤線) の伝導度の温度依存性, (b) $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ における分子 **A** と隣接 $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ 間の $\text{C–H}\cdots\text{O}$ 水素結合, (c) $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ のバンド分散, (d) $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ のバンド分散 (赤色分枝は HOMO 由来, 青色分枝は HOMO-1 由来. フェルミ準位を基準零点としている)

図 3c に $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ の、図 3d に $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ のバンド分散を示す。 $(\text{bper})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ における Jahn-Teller 分裂 (約 0.59 eV) は $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (約 0.10 eV) より大きく、HOMO と HOMO-1 軌道の縮重はほぼ完全に解けている。これに関連して、フェルミ準位におけるエネルギー

ギーギャップ (0.12 eV) は (coronene)₃Mo₆O₁₉ (0.03 eV) より 4 倍大きく、これが伝導度測定で確認された大きな活性化エネルギーの主要因だと考えられる。逆に、(coronene)₃Mo₆O₁₉ の Jahn-Teller 分裂はバンド幅より小さく、固体中においてもコロネン分子の HOMO 軌道の縮重は保たれているとみなすことができる。

四面体 GaCl₄⁻ 陰イオン存在下での電解酸化により、2 種類の陽イオンラジカル塩 (coronene)(GaCl₄) と (coronene)₃(GaCl₄)₂ を得た [8]。いずれの塩においてもコロネン分子は π 積層を構築している。組成から、1:1 塩におけるコロネン分子の電荷は +1 価だと推測されるが、室温伝導度は 0.4 S cm⁻¹ とかなり高く、活性化エネルギー (0.11 eV) も小さい。一方、5:2 塩においては、結晶構造解析 (4 章参照) や Raman 散乱スペクトルから、charge-rich 二量体と charge-poor 二量体が交互に並んでおり、積層の横に位置するコロネン分子はほぼ中性であることが分かった。つまり、同様の π 積層構造を形成しながらも対陰イオンや組成の違いにより、

- (coronene^{2.3+})₃(Mo₆O₁₉²⁻) (M = Mo^{VI}, W^{VI}) : 電荷均一 (部分 CT 状態)
- (coronene⁺)(GaCl₄⁻) : 電荷均一 (完全 CT 状態)
- [(coronene^{δ+})₂(coronene^{(1-δ)+})₂(coronene⁰)](GaCl₄⁻)₂ : 電荷不均一 (δ ≈ 1)

のようにコロネン分子が多彩な電子状態をとることを見出した。

3. 逆ペロブスカイト型コロネン陽イオンラジカル塩の開発 [9]

O_h 対称モリブデンハライドクラスター Mo₆X₁₄²⁻ 陰イオン (X = Cl, Br) 存在下での電解酸化により、(coronene)₃Mo₆X₁₄ 単結晶を得た。これらは同形構造を有するため、以下では (coronene)₃Mo₆Cl₁₄ に焦点を絞り、研究成果を紹介する。

(coronene)₃Mo₆Cl₁₄ は、分子性固体としては稀有な立方晶系 (空間群 *Pm* $\bar{3}$ *m*) をとる (図 4a)。コロネン分子は各結晶軸の midpoint に位置し、最近接の 8 つのコロネン分子 (重心間距離 : 9.6 Å) を

通して等方的な三次元 π 電子ネットワークを構築している。各サイトでは、互いに分子面内に 90° 回転した 2 種類のコロネン分子が等確率で存在する (図 4b)。コロネン分子自体は 4 重回転軸をもたないが、この“merohedral disorder”のために、空間群から要請される疑似的な 4 重回転軸を形成している。Mo₆Cl₁₄²⁻ は単位格子の中心に位置し、原点には 6 つのコロネン分子に囲まれた細孔径 1 nm 程度のマイクロ孔が存在する。Raman 散乱測定から

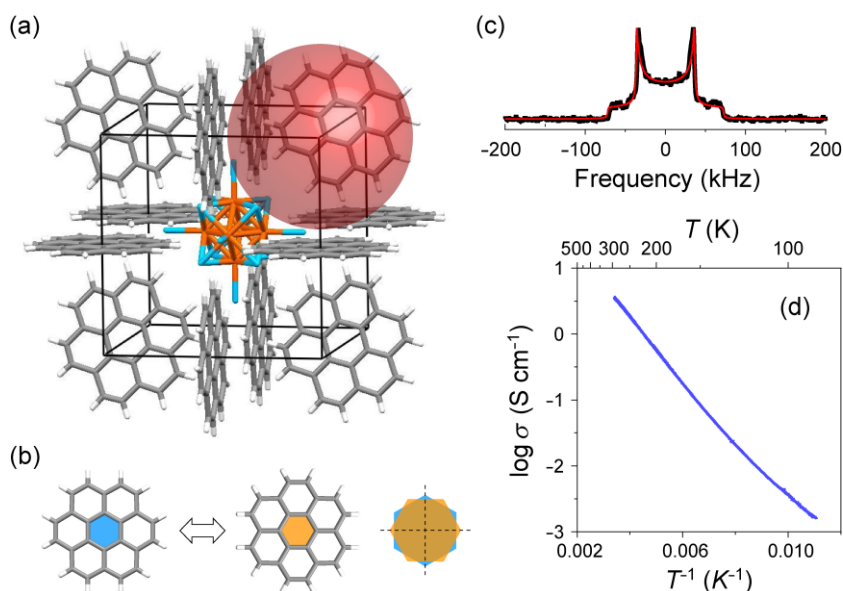


図 4 (a) (coronene)₃Mo₆Cl₁₄ の結晶構造 (コロネン分子は 1 種類の配向のみを示している)。赤色半透明球はコロネン 6 分子に囲まれた細孔を示す、(b) コロネン分子の merohedral disorder, (c) (d₁₂-coronene)₃Mo₆Cl₁₄ の 163 K における固体 ¹H NMR スペクトル (赤色実線はシミュレーション結果), (d) (coronene)₃Mo₆Cl₁₄ の 2.0 GPa 静水圧下における伝導度の温度依存性

A_{1g} モードの分裂が観測され、コロネン分子の電荷不均一状態を示唆している。

重水素化コロネン ($C_{24}D_{12}$; d_{12} -coronene) を用いて作成した $(d_{12}\text{-coronene})_3Mo_6Cl_{14}$ の 163 K での固体 2H NMR スペクトルを図 4c に示す。 $I = 1$ 核スピン由来の核四極子分裂を示唆する粉末パターンが確認された。 60° フリップ運動を仮定したシミュレーション解析により、結晶中でコロネン分子は面内回転しており、回転速度の異なる 2 つの回転種が存在することが分かった。回転速度は 5 MHz と 300 MHz と見積もられ、各々の回転種は charge-rich ならびに charge-poor コロネン分子に帰属できる。 Arrhenius 的挙動を仮定すると、コロネン分子は室温で約 10 GHz の超高速回転していることが分かった。

$(\text{coronene})_3Mo_6Cl_{14}$ は常圧下で 1.7 S cm^{-1} と比較的高い室温伝導度を示す。半導体的挙動を示すが、良導電体だと判断できる。 2.0 GPa 静水圧下での伝導度測定も行ったが、金属化には成功していない(図 4d)。非整数の形式価数 (+2/3) にもかかわらず金属挙動が観測されなかった理由として、有意な分子間 π - π 相互作用が存在しないことや電荷不均一状態をとることがあげられる。

4. コロネン陽イオンの静的 Jahn-Teller 歪みの実験的観測 [6]

コロネン分子が酸化されると、Jahn-Teller 効果により HOMO (e_{2u}) の縮退が解けて a_u と b_{3u} 軌道に分裂する(図 5a)。このとき、分子の対称性は D_{6h} から D_{2h} に低下する。 100 K における結晶構造データを用いて、各コロネン分子の中心から外側 12 個の炭素原子までの距離 d_i ($i = 1-12$; 図 5b) について、それらの平均値からのズレ Δd_i ($= d_i - \Sigma d_i / 12$) を評価した。 DDA 型交互積層を有する中性 CT 錯体 $(\text{coronene})_2(\text{F}_4\text{TCNQ})$ (図 5c) では各炭素原子の Δd_i に大きな差異はなく、コロネン分子はほとんど歪んでいないのに対し、 $(\text{coronene})_3M_6O_{19}$ ($M = Mo^{VI}, W^{VI}$) 中のコロネン分子(図 5d,e) は、DFT 計算から構造最適化された D_{2h} 対称コロネン陽イオン(図 5f)と同程度に歪んでいる。この結果は、 $(\text{coronene})_3M_6O_{19}$ 中のコロネン分子が確かに酸化されていることを示すとともに、コロネン陽イオンの固体中での静的 Jahn-Teller 歪みを実験的に初めて観測することに成功した証左である。

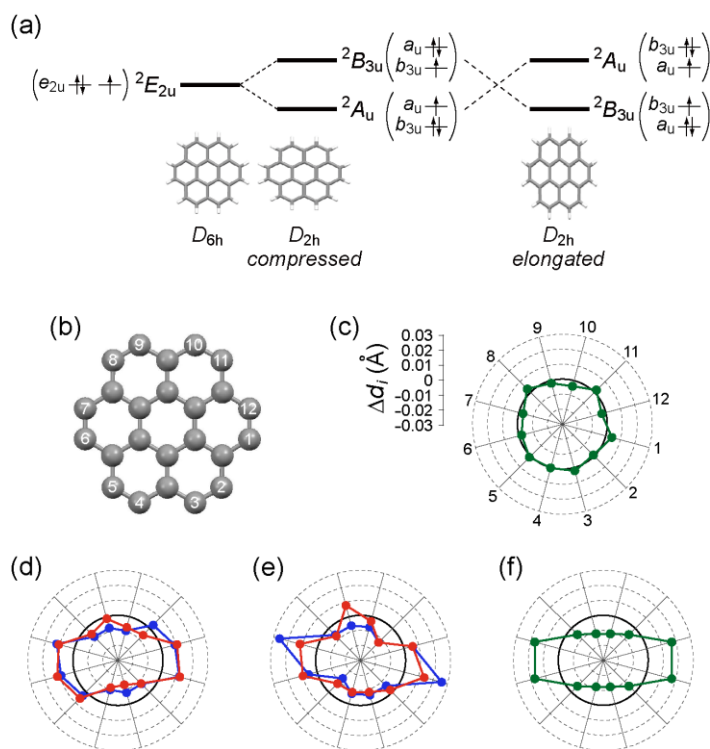


図 5 (a) コロネン分子の HOMO 軌道の Jahn-Teller 歪み, (b) コロネン分子(外側 12 個の炭素原子に付けた番号 $i = 1-12$ は, (c) のレーダーチャート周辺の番号に対応). (c) $(\text{coronene})_2(\text{F}_4\text{TCNQ})$, (d) $(\text{coronene})_3Mo_6O_{19}$ (赤色: 分子 A, 青色: 分子 B), (e) $(\text{coronene})_3W_6O_{19}$ (赤色: 分子 A, 青色: 分子 B), (f) DFT 計算で構造最適化されたコロネン陽イオン (D_{2h} 対称), における Δd_i のレーダーチャート (Δd_i については本文を参照). 最大の Δd_i を示す炭素原子を $i = 1$ とした.

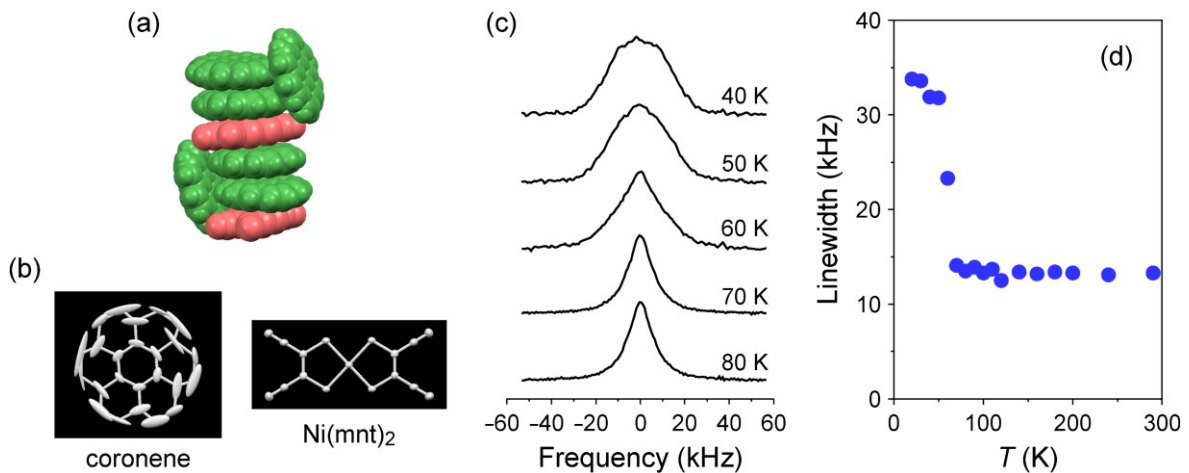


図6 (coronene)₅[Ni(mnt)₂]₂(CH₂Cl₂)₂における (a) 分子配列 (緑色: コロネン, 赤色: Ni(mnt)₂), (b) DDA 交互積層内のコロネン分子と Ni(mnt)₂ 分子 (50% 確率楕円体@ 100 K), (c) 固体 ¹H NMR スペクトルの温度依存性, (d) NMR 線幅の温度依存性

5. 低温駆動する超分子ローターの開発 [10]

平面型錯陰イオン Ni(mnt)₂⁻ を用いた電解酸化により, 中性 CT 錯体 (coronene⁰)₅[Ni(mnt)₂⁰]₂-(CH₂Cl₂)₂ を得た (コロネンではなく Ni(mnt)₂⁻ が酸化). 結晶中でコロネン分子は DDA 型交互積層を形成しており, π 積層の横にもコロネン分子が存在する (図 6a). 積層内のコロネン二量体は ring-over-bond 型重なり様式を有し, π 共役平面は平行ではなく 4.7° 傾いている. この抑制された π-π 相互作用に起因して, コロネン分子は 100 K においても面内分子回転を示唆する大きな熱揺らぎを示す (図 6b).

図 6c に固体 ¹H NMR スペクトルの温度依存性を示す. 低温では線幅が 30 kHz 以上のブロードなバンドが観測されるが, 昇温により約 60 K 以上で motional narrowing に由来する線幅の急激な減少が確認された (図 6d). これはコロネン分子の回転が 60 K まで維持されていることを意味しており, X 線回折測定で観測された大きな分子面内熱揺らぎとも合致する. すなわち, (coronene)₅[Ni(mnt)₂]₂(CH₂Cl₂)₂ 中のコロネン分子は低温でも安定に駆動する前例のない CT 型超分子ローターである. なお, この結晶中の中性コロネンの酸化電位 (1.23 V vs. SCE) と中性 Ni(mnt)₂⁻ の還元電位 (約 1.1 V vs. SCE) は同程度であり, 外場 (温度や圧力) 印加による中性 - イオン性相転移の発現が期待される.

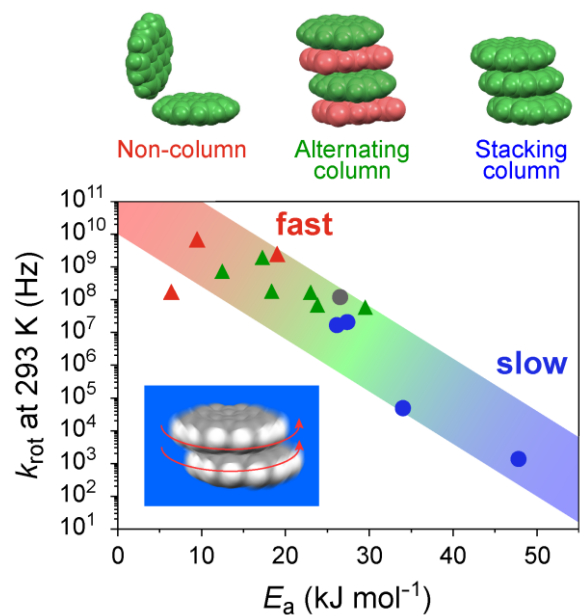


図7 固体中のコロネン分子の 293 K における回転速度 (k_{rot}) と活性化エネルギー (E_a) の相関 (▲: 非π積層, ▲: 交互積層, ●: 分離積層, ●: コロネン単体固体)

6. コロネン分子の面内回転挙動と分子配列の相関 [10–12]

^2H NMR 測定から算出した、単体固体、6 種類の中性 CT 錯体、3 種類のイオン性 CT 錯体中の重水素化コロネン分子の 293 K における回転速度 (k_{rot}) と活性化エネルギー (E_a) の相関を図 7 に示す。両パラメータ間には明確な相関があり、分離積層内ではコロネンの分子回転が著しく抑制されることが分かった。逆に、隣接分子との π - π 相互作用をもたないコロネン分子 ((coronene) $_3$ TCNQ[10] における積層横のコロネン分子や、(coronene) $_3$ Mo $_6$ Cl $_{14}$ [9] におけるコロネン分子) は、GHz オーダーの超高速回転を行う。つまり、コロネンという同一の回転子を用いながら、集合様式(主に分子間相互作用)によりその回転速度を 6 桁以上制御できることを明らかにした。

7. コロネン類縁分子を用いた電荷移動錯体の開発 [13,14]

コロネン類縁分子は、図 8a に示すようにサイズ・平面性・対称性の違いに大別できる。以下では、「平面性」に焦点を絞り、ボウル型 PAH 分子コランニュレンならびにらせん型 PAH 分子 [6]ヘリセンと TCNQ から成る中性 CT 錯体の開発ならびに結晶構造について紹介する。

コランニュレンは、コロネンとは異なり「表裏」を持つ分子である。さらに、フラーレンやカーボンナノチューブとは異なり、凸曲面と凹曲面の両方が開放されている。著者らは、コランニュレンの両曲面における平面 π 共役分子との分子間相互作用について知見を得るために物質開発を推進し、共昇華法により (corannulene) $_2$ TCNQ 単結晶の作成に成功した [13]。図 8b に示すように、コランニュレンのみから構成される分離積層と、コランニュレンと TCNQ が交互に並んだ交互積層の 2 種類の π 積層が共存する。結晶構造データを用いた DFT 法から交互積層内の [TCNQ–corannulene–TCNQ] 三量体の HOMO 軌道を計算したところ、図 8c に示すように凸曲面側の TCNQ 分子でのみ HOMO 係数が観測された (LUMO 係数は凹曲面側の TCNQ 分子でのみ

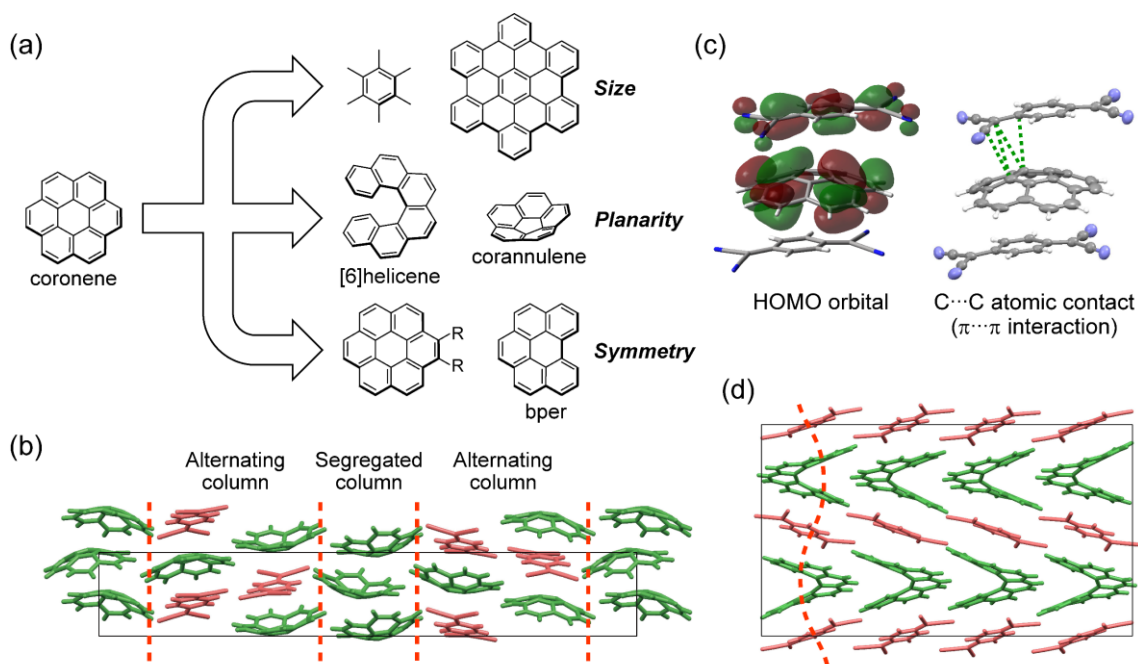


図 8 (a) コロネン類縁分子の分類, (b) (corannulene) $_2$ TCNQ の結晶構造, (c) [TCNQ–corannulene–TCNQ] 三量体の HOMO 軌道分布 (左) とコランニュレン中心 5 員環と隣接 TCNQ 分子間の C...C 原子間接触 (右), (d) ([6]helicene)(TCNQ) の結晶構造

観測). これは, コランニュレン分子の中心5員環と凸曲面側 TCNQ 分子間の π - π 相互作用に起因しており, コランニュレン分子の表裏で CT 相互作用, すなわち電子供与能に差異があることを示唆する結果を得た.

1,1,2-Trichloroethane 溶液の自然蒸発により ([6]helicene)(TCNQ) 単結晶を作成した [14]. 結晶はラセミ体であり, 単斜晶系 (空間群 $P2_1/c$) に属する. TCNQ 誘導体 (Me_2TCNQ , F_2TCNQ , F_4TCNQ) との CT 錯体も全てラセミ体である. 図 8d に示すように, ([6]helicene)(TCNQ) 錯体は $[\cdots(P)\text{-[6]helicene}\cdots\text{TCNQ}\cdots(M)\text{-[6]helicene}\cdots\text{TCNQ}\cdots]$ をユニットとする交互積層を形成しており, [6]ヘリセン分子の非平面性に起因して特異な波状の積層構造を有することを見出した.

8. おわりに

本研究ノートでは, 主に D_{6h} 対称コロネンを用いた物質開発について紹介した. 硫黄等のヘテロ原子を含まないために分子間相互作用が弱く, そのため多彩な積層様式を示す. しかしながら, 剛直な π 共役平面を有するために, 圧力印加による構造ならびに電子状態変化は鈍感であり, 現在までのところ金属ならびに超伝導挙動は観測されていない. 低対称コロネン類縁分子を用いて作成した同形陽イオンラジカル塩との比較により, コロネン分子の軌道縮重が固体中でもかなり保たれていることが確認できた. 高い $D(E_F)$ に起因した BCS 型高 T_c 超伝導体を実現するためには, まず空間ならびに電荷状態が均一な π 積層を構築しなければならない. 軌道が縮退した唯一の分子性超伝導体である A_3C_{60} (A: アルカリ金属) に比べ, 大気に安定で, 単結晶育成が可能なコロネン陽イオンラジカル塩は, 対陰イオンの選択肢も豊富であり, 今後合目的的な陰イオン種開発も包含した物質設計・開発を推進していきたいと考えている.

謝辞

本研究ノートで紹介した内容の大半は, 著者が名城大学に在籍 (平成 21–28 年度) していた期間での成果であり, 研究の推進にあたっては, 岸田英夫先生, 中村優斗先生, 清水康弘先生 (名古屋大学), 前里光彦先生, 矢持秀起先生, 大塚晃弘先生, 中野義明先生 (京都大学), 水野元博先生 (金沢大学), 武田定先生 (北海道大学), 是常隆先生 (東北大学), 坂田雅文先生 (大阪大学), 齋藤軍治先生 (名城大学, 京都大学) をはじめとする多くの方々のご協力をいただきました. また, 本研究は科研費基盤研究 (B)「コロネンを用いたエキゾチック分子集合体の開拓」(平成 25–27 年度) ならびに科研費基盤研究 (B)「軌道縮重系多環芳香族炭化水素分子を利用した高次機能性分子集合体の創成」(平成 28–30 年度) の援助のもと行われました. この場を借りて厚く御礼申し上げます.

参考文献

- [1] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954).
- [2] D. Graf *et al.*, *Europhys. Lett.*, **85**, 27009 (2009).
- [3] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 927 (1982).
- [4] H. M. McConnell, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, **11**, 144 (1967).
- [5] Y. Yoshida *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 304001 (2016).
- [6] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **22**, 6023 (2016).
- [7] Y. Yoshida *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, **2**, 1165 (2018).
- [8] Y. Yoshida *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 5994 (2016).

- [9] Y. Yoshida *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3871 (2014).
[10] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **19**, 12313 (2013).
[11] Y. Yoshida *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 1389 (2015).
[12] Y. Yoshida *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 5513 (2015).
[13] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Lett.*, **44**, 709 (2015).
[14] Y. Yoshida *et al.*, *CrystEngComm*, **19**, 3626 (2017).

著者略歴



吉田 幸大 (Yukihiro Yoshida)

京都大学 大学院理学研究科 特定准教授

[略歴]

2001年に京都大学大学院理学研究科化学専攻にて博士号(理学)を取得。京都大学, 仏レンヌ第1大学, 名城大学での博士研究員を経て, 2009年より名城大学助教。2018年より現職

FeGe ナノ粒子中に捕捉された skyrmion の実空間観察

Real-space observation of skyrmions confined in FeGe nanoparticles

新津甲大^{1,2}

¹ 京都大学大学院工学研究科, ² 理化学研究所創発物性科学研究センター
K. Niitsu^{1,2}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

² Center for Emergent Matter Science (CEMS), RIKEN

Magnetic skyrmion is an exotic vortex-like magnetic structure stabilized by the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in chiral-lattice helimagnets. This magnetic-phase object is one of the most favored products with an extremely low critical current density for driving their motion and have recently been captured in association with significant advancements in magnetic imaging techniques. On the other hand, their intrinsic stability in three-dimensions remains elusive due to technical difficulties. Consequently, their robustness in three-dimensions is not fully understood, while they have been intensively studied in two- and one-dimensions. In this study, we identify the topologically non-trivial magnetic structures in skyrmion-hosting FeGe nanoparticles via tomographic electron holography. The electron holography observations from multiple projections hold an exclusive advantage in visualizing three-dimensional forms of magnetic structures confined in nanoparticles.

1. はじめに

スキルミオン(スカーミオン, Skyrmion)は場の理論における位相欠陥の一種であり, トポロジーの概念の下に安定化した渦構造である. そのモデルは1962年, Skyrmeによって提案された[1]が, スピンの位相におけるスキルミオン(磁気スキルミオン)の実験的観測に成功したのはごく近年のことである[2,3]. スキルミオン安定化の物理的機構についての詳細は割愛するが, ごく簡単にはDzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用[4,5]による長周期らせん磁性(図1a)の並進ベクトルが複数交わる, 言わば複数の位相が揃った状態がスキルミオン構造(図1b)となりうる. 図1bから分かるようにこのスキルミオンは面直方向に異方性を持たない円柱状の構造をしており, 二次元薄膜や一次元(的)線材内でより安定に存在することができる. スキルミオンの優れた熱的安定性[7]や極めて小さい駆動電流[8]などが見いだされて以来, 基礎・応用の両面から盛んに研究されており, 現在までに様々ならせん度・渦度を持つスキルミオン[9-12]や, その亜種構造ともいえるHedgehog[13]やMeron[14]などが次々に発見されている.

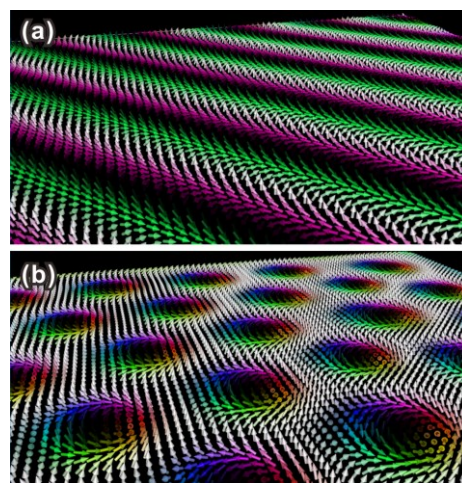


図1. (a) らせん磁性および(b)スキルミオン(Bloch型)のスピンの構造[6]

スキルミオンはその特徴的な構造異方性のため、同じ物質であっても試料形状に応じて安定性が全く異なってくる。特にバルク内ではスキルミオン相は極めて限定的な温度・磁場下でのみ安定であり、無磁場下や基底状態で安定化させる物質は現在まで見つかっていない。加えて複雑形状の試料内での磁気構造を三次元的に把握することは技術的に困難であるため、これまでの研究は薄膜やナノワイヤーを対象としたものがほとんどであった。三次元的に等方的な試料中では、三次元の形状異方性、スキルミオンの構造異方性、らせん磁性の並進ベクトルという3つの異なる次元の異方性が競合することから、安定化される磁区構造には粒子サイズや物質によって多様な選択が許される。

筆者らは近年、電子線ホログラフィーを用い、複数視野からトモグラフィー的に観察することにより Skyrmion 相を平衡相に有する物質である B20 型 FeGe[15] の四面体ナノ粒子内の磁気構造を可視化し、無磁場状態で捕捉されたスキルミオンを観察することに成功したので本稿にて報告する。電子線ホログラフィーという技術はまだ知名度が低く馴染みのない読者が多いと思われるが、電磁場分布・歪分布を実空間で可視化する技術のため、磁性や超伝導の分野で強力な研究ツールとなりうる。本稿を読んで興味を持っていただけたら幸いである。

2. 電子線ホログラフィー

電子線ホログラフィー法とは、透過型電子顕微法 (TEM) の一種である。近年発展の目覚ましい走査透過型電子顕微法 (STEM) が電子線のプローブ性 (分解能) に指向したものであるのに対し、電子線ホログラフィーは電子の『波』としての性質を活用した技術である。TEM 鏡筒内を横貫するバイプリズムに電圧をかけることで電子波を偏向させ重畳もしくは分離させる。複数のバイプリズムを駆使することで所望の試料領域や真空領域を透過した電子波を干渉させ、ホログラム (図 2a) を得る。ホログラムの縞間隔の変調は2領域間で透過した電子波の位相差についての情報を有しており、位相再生することでこれを可視化することができる。一般的には一方の領域を真空領域 (すなわち位相変化 0) とし、もう一方の領域を試料の目的視野とすることで試料を透過した電子波の位相変化を可視化する手法が広く用いられている。この時、電子波の位相差 ϕ は次式で表される。

$$\phi = C_E \int V_0 dz - \frac{e}{h} \iint B_S dS dz$$

ここで C_E , V_0 , e , h , B_S はそれぞれ定数、内部ポテンシャル、電荷素量、ディラック定数、x-y 面内磁束密度であり、電子入射方向を z 方向としている。右辺第一項は結晶自体が持つ内部ポテンシャルによる位相変化であり、第二項は面内磁化による位相変化である。したがって非磁性

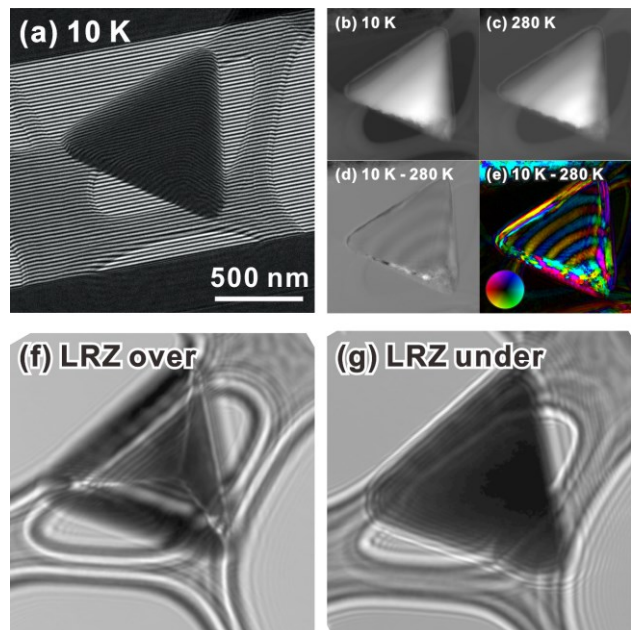


図 2. (a) 10 K での四面体粒子のホログラム像. (b) 10 K および (c) 280 K での位相再生像. (b), (c) の (d) 差分像と (e) その $\nabla \phi$ マップ. 同視野にて 10 K で得た (f) over focus および (g) under focus での Lorentz 像.

もしくは常磁性状態の導体では第二項の寄与は無く，試料内の V_0 が均一であると仮定すれば第一項による ϕ 分布は z 方向の透過厚さの分布と定性的に一致する．また磁気転移点 (T_c : FeGe では 280 K[15]) 以下での面内磁束分布を見たい場合は， T_c 以下と以上の温度で ϕ 分布をそれぞれ再生 (図 2b,c) し，両者を差し引けば第二項の成分のみが可視化される (図 2d,e) (第一項の温度依存性は概して非常に小さい)．

なお，磁束分布を可視化する手法としては Lorentz TEM 法がより一般的であるが，本研究で対象とするような複雑形状の試料を観察対象とする場合，強烈なフレネルコントラストが磁気コントラストに重畳する (図 2f,g) ため，磁気情報を正確に抽出することは困難である．電子線ホログラフィー法でも試料端部など透過厚さが急激に変化する場所では位相再生や画像の差し引きがうまくいかず，アーティファクトや第一項の残渣が残ることがあり注意が必要である (図 2d,e 右下部)．

本研究では 300kV-TEM (HF-3300S) と液体 He 冷却ホルダーを用い 10 K ~ 300 K の温度にて $[0\bar{1}0]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}]$ の 3 方向からホログラフィー観察を行った．干渉光学条件はダブルバイプリズム法 [16] に基づき設計した．磁束由来の位相変化は内部ポテンシャルによる位相変化に対して非常に小さい (概ね 5% 以下) ため，十分な位相定量精度・分解能を担保するため各照射条件化で 10 sec/frame の露光条件で 10 枚以上のホログラムを取得し，それぞれを位相再生した後重ね合わせることで S/N 比の十分大きい位相像を得ている．

3. 試料形状と結晶構造の決定

化学気相輸送 (Chemical Vapour Transport : CVT) 法により 100 nm ~ 1mm のサイズの FeGe 粒子を合成した [17]．その SEM 像 (図 3a) および TEM 像 (図 3c-e) から分かる通り，粒子は対称性の高い四面体形状を呈しており，稜辺には 10 ~ 20 nm 程度の厚さの非晶質層を有している．様々なサイズ

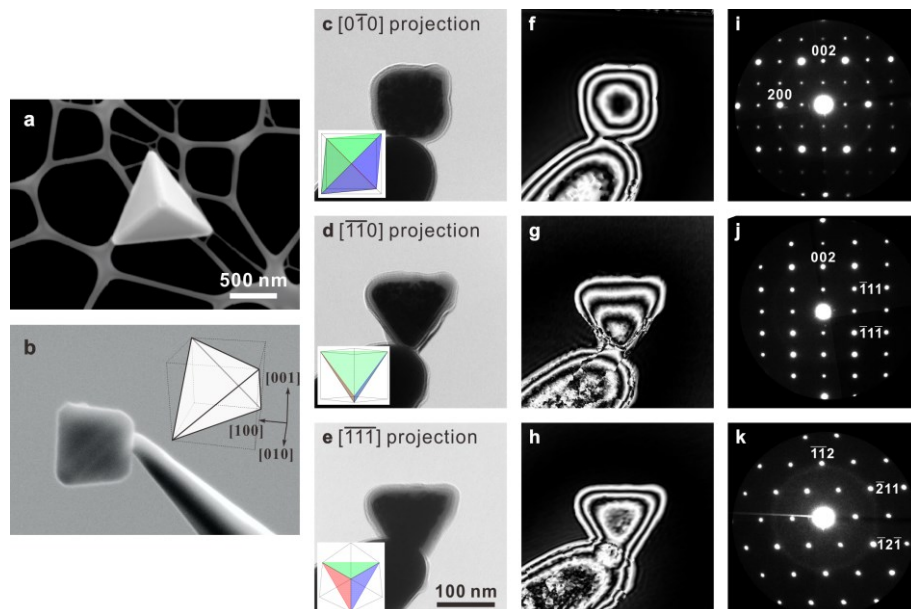


図 3. (a, b) CVT 法により合成された FeGe 四面体粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像． $[0\bar{1}0]$ 方位から得た (c) TEM 像，(f) 位相再生像，(i) ナノビーム回折像． $[1\bar{1}0]$ 方位から得た (d) TEM 像，(g) 位相再生像，(j) ナノビーム回折像． $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方位から得た (e) TEM 像，(h) 位相再生像，(k) ナノビーム回折像．(f-h) では位相 ϕ を $\cos(\phi)$ の形式で表示している．図 2f-h は常磁性状態での位相変化をマップしたものであるため透過厚さのマップと定性的に一致する [18]．

の四面体粒子をピックアッププローブ先端に担持させ(図 3b), 室温にて複数方位から像観察(図 3c-e), 電子線ホログラフィー観察(図 2f-h), ナノビーム電子回折(図 3i-k)を行った. その結果, 結晶構造は B20 型であり, $\{111\}$ 面が四面体のファセットとなっていることが分かった.

4. 四面体粒子内の磁気構造

粒子サイズ 145 nm の四面体粒子の $[01\bar{1}0]$, $[01\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}\bar{1}]$ 投影での TEM 像と 10 K における磁気位相像をそれぞれ図 4a-c, d-f に示す. $[01\bar{1}0]$ 方向から見ると反時計回りに巻いた渦状構造が確認できる. 同様の FeGe 四面体粒子(サイズ 205 nm) に対し Micromagnetic シミュレーションを行った結果を図 4g-i に示す. このシミュレーションには MuMax3 コード [19] を用い, 得られた三次元磁化分布を画像シミュレーション (ELFIN/ELF-MAGIC コード [20]) にモデルとして組み込み, $[01\bar{1}0]$, $[01\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}\bar{1}]$ から電子が透過した際の磁気由来の位相変化を要素積分法により計算し画像化している.

シミュレーション像についても $[01\bar{1}0]$ 方向からの投影において, C 形状のドメインがあるものの, 実験同様に反時計回りの渦状構造が確認された. また他の方位での結果も実験結果の特徴をよく再現している. (ただし $[01\bar{1}0]$ 以外の方位では C 形状ドメインの磁束成分が重畳してくるため完全には一致しない.) より詳細な磁束分布を見るため, $[01\bar{1}0]$ 投影での (101) 面内成分, および面直成分の磁束分布を図 4j, k にそれぞれ示す. 面内渦状構造を跨いで面直成分の磁化方向は逆転しており, スキルミオンの特徴を備えていることが見て取れる. なお, 実験条件と同じ粒子サイズ 145 nm ではスキルミオンは最安定構造ではなかった. スキルミオンを基底状態で安定化させる粒子サイズには実験とシミュレーションで若干の差異があったが, これはシミュレーション条件に三次元の表面異方性による静磁エネルギーへの影響を正しく組み込めていないことによると考えられる.

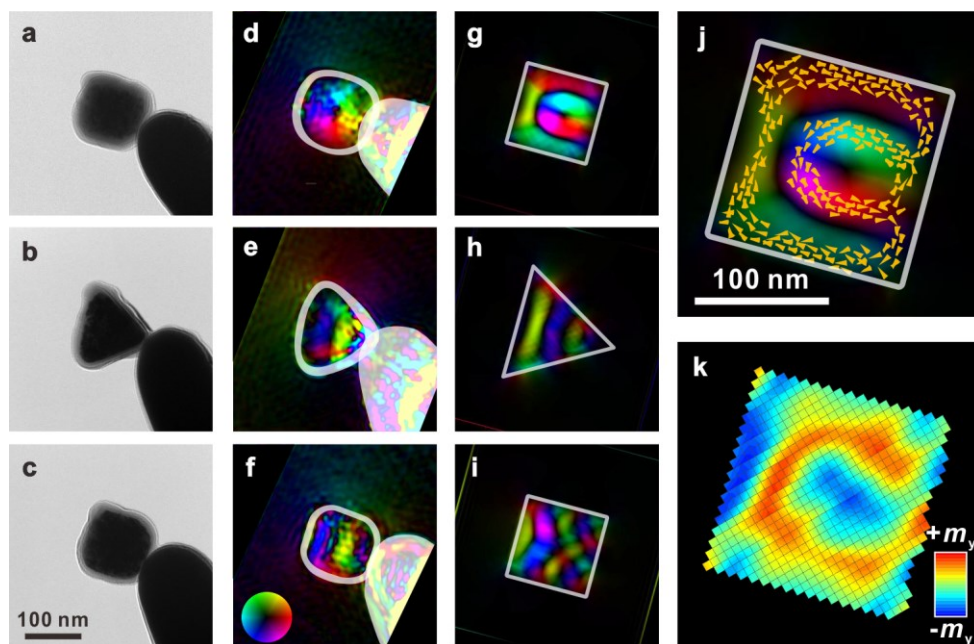


図4. 粒子サイズ 145 nm の $[01\bar{1}0]$, $[01\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}\bar{1}]$ 投影での (a-c) TEM 像と (d-f) 10 K における磁気位相像. (g-i) 粒子サイズ 205 nm の Micromagnetic シミュレーションによって得られた同方位からの磁気位相像. シミュレーション結果における $[01\bar{1}0]$ 投影での (j) (101) 面内磁束分布と (k) 面直磁束分布 [18].

同様にして粒子サイズ 185 nm の四面体粒子の $[0\bar{1}0]$, $[01\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}]$ 投影で 10 K における磁気位相像と粒子サイズ 261 nm の四面体粒子の Micromagnetic シミュレーションによる磁気位相像それぞれ図 5a-c, d-f に示す. サイズこそ違うものの, いずれの投影においても実験とシミュレーションで極めてよく再現されており, 3つの Closure domain が確認される. シミュレーション結果を三次元的に再構築した画像(図 5g)より (110) 面内で渦巻く 3つのスキルミオンが共存していることが分かる.

ここまでの結果より, 200 nm を下回る粒子サイズではスキルミオン状態が安定化されることがわかった. これは無磁場・極低温での FeGe の安定磁気構造が薄膜・バルク問わずらせん磁性(らせん波長 ~ 70 nm[15])であるという報告と異なっており, 三次元の形状異方性がスキルミオンを有意に安定化させていることを示唆している. 本稿では紙面の都合で割愛するが, より小さい粒子サイズではスキルミオンを収容することができず, 並進ベクトルが異なる 4つの $\langle 111 \rangle$ 方向を向いたマルチドメイン状態になっていると思われる観察結果を得ている. さらに小さくなると最終的には長周期磁気秩序を保つことができず超常磁性状態になるとと思われる.

一方で, らせん波長に対し粒子サイズが十分に大きくなってくると本来安定であるはずの磁気構造がエネルギー的に優位になってくる. 200 nm を超える粒子サイズにおける観察結果を図 6 に示す. いずれの粒子サイズにおいても 1つまたは複数の投影条件にてらせん磁性を示唆するストライプ状の組織が見えるのに対し, スキルミオン様の渦状構造は確認できない. これらの観察結果を再現しうる磁気構造を特定するため, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ の様々な並進ベクトル \vec{q} (等価なものを除くと 13通り) を持つらせん磁性のモデルを構築し, それぞれに対し $[0\bar{1}0]$, $[01\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}]$ 投影での磁気位相像を計算した(図 7).

粒子サイズ 255 nm (図 6g-i) および 300 nm (図 6j-l) の観察結果はシミュレーション結果の図 7c1-c3 および図 7i1-i3 と一貫して類似していることから, 両粒子内の磁気構造は確かにらせん磁性であり, その \vec{q} は $[001]$, $[11\bar{1}\bar{1}]$ であることが分かる. また粒子サイズ 210 nm, 235 nm の結果についてはそれぞれ図 6a が図 7b1 と, 図 6e が図 7l2 と似た特徴を有していることが分かる. すべての投影条件でよく再現できていないのは, \vec{q} が一様に一定の方向を向いていないためと考えられる. 実際に粒子サイズがらせん波長の 2~3 倍程度と十分に大きくない場合, \vec{q} が蛇行したようなイレギュラーならせん磁性が現れることを Micromagnetic シミュレーションでも確認してい

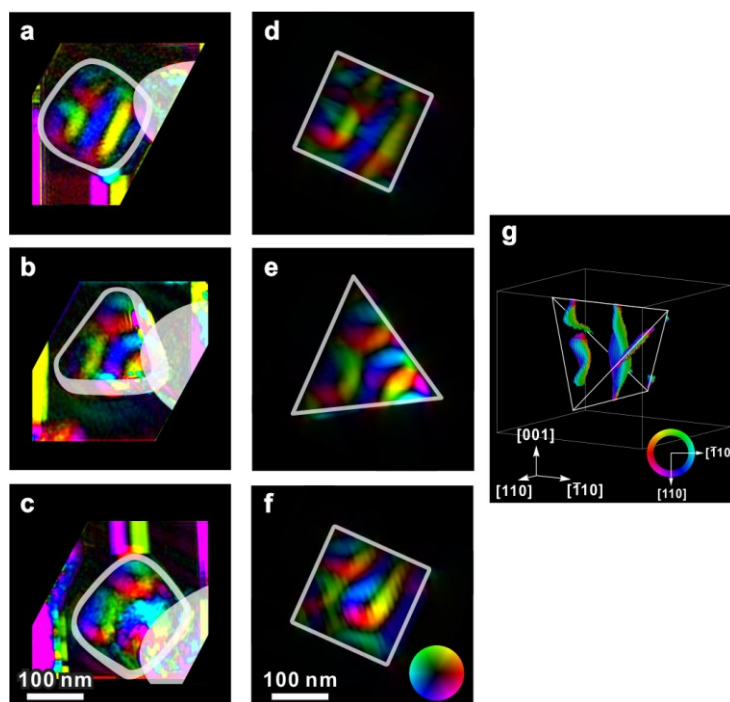


図 5. (a-c) 粒子サイズ 185 nm の $[0\bar{1}0]$, $[01\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}]$ 投影での 10 K における磁気位相像と (d-f) 粒子サイズ 261 nm の Micromagnetic シミュレーションによって得られた同方位からの磁気位相像. (g) シミュレーション結果の三次元像 [18].

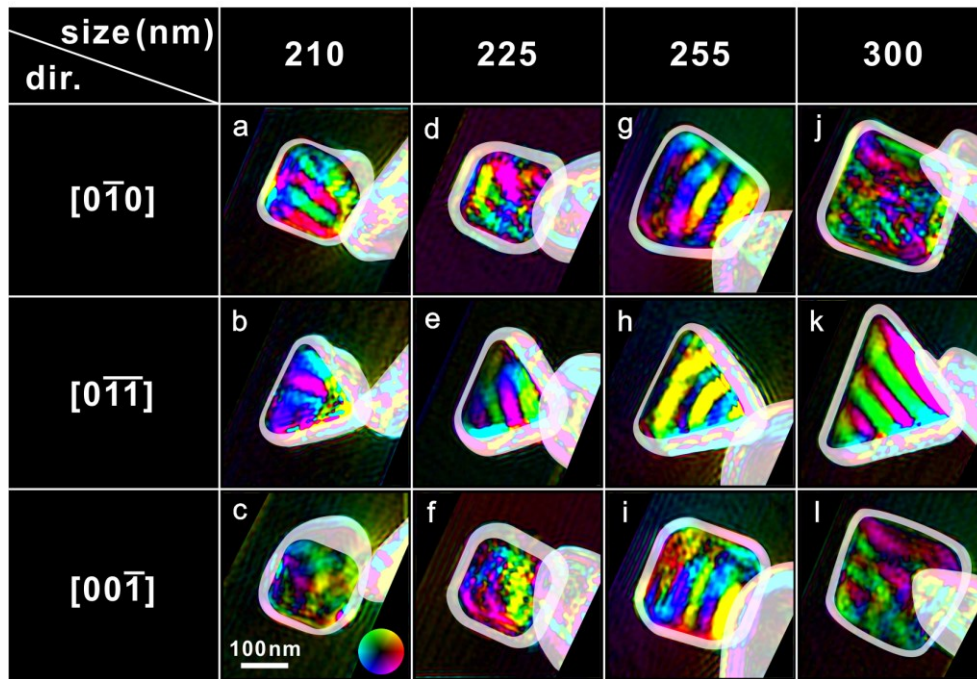


図6. 210 ~ 300 nm サイズの粒子における $[0\bar{1}0]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}]$ 投影での 10 K における磁気位相像 [18].

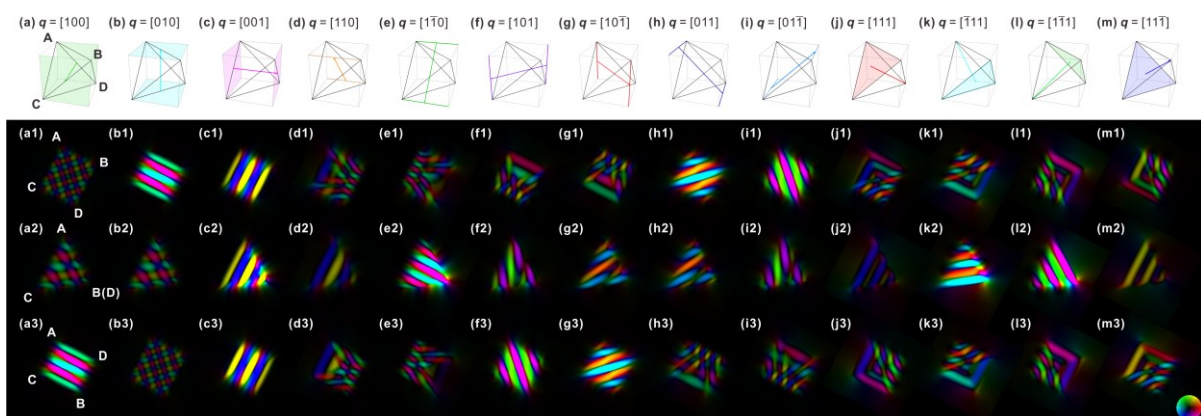


図7. 250 nm サイズの粒子における様々な \vec{q} を持つらせん磁性の $[0\bar{1}0]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[00\bar{1}]$ 投影での磁気位相像 [18].

る. 他方で粒子サイズが十分大きく (255 nm 以上) になると $\vec{q}=\langle 111 \rangle$ 以外の状態は観察されず, バルクでの最安定構造と一致する結果が得られた.

5. まとめ

四面体粒子という三次元的な形状異方性の下で安定化されたスキルミオン・らせん磁性の実空間観察について紹介した. 四面体粒子内では, 二次元・一次元(的)構造体内でのスキルミオンとは全く異なる安定性を有することが分かった.

従来, バルクはもとよりこのような複雑形状体内の磁気構造の可視化は困難とされてきた. 電子線ホログラフィー法においても電子波が入射方向の磁束変化には不感であることから三次元的な磁束分布の解析はそのままでは不可能であるが, 今回, 多方向からの投影とシミュレーション結果との整合性から三次元構造を決定することが可能となった. 本稿で紹介したスキルミオン・らせん磁性に限らず, 三次元的な形状異方性下での磁区構造についてはまだ多分に研

究の余地があると思われる．今後のさらなる技術的・学術的な展開を期待する．

謝辞

本研究の一部は、科研費補助金(若手研究(B))および村田学術振興財団の研究助成により支援されている．本研究は理化学研究所創発物性科学研究センターの十倉好紀センター長、于秀珍チームリーダー、進藤大輔チームリーダー、ニューハンプシャー大学のJ. Zang 助教、A. C. Booth 博士、中国科学院のY. Liu 博士、ウィスコンシンマディソン大学のS. Jin 教授、M. J. Stolt 博士、N. Mathur 博士との共同研究である．

参考文献

- [1] T. Skyrme, *Nuc. Phys.* **31**, 556 (1962).
- [2] S. Muhlbauer, *et al. Science* **323**, 915 (2009).
- [3] X. Z. Yu, *et al. Nature* **465**, 901 (2010).
- [4] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1259 (1957).
- [5] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [6] Spirit - Atomistic Spin Code: <https://spirit-code.github.io/index.html>
- [7] Y. Tokunaga, *et al. Nat. Commun.* **6**, 7638 (2015).
- [8] X. Z. Yu, *et al. Nat. Commun.* **3**, 988 (2012).
- [9] I. Kézsmárki, *et al. Nat. Mater.* **14**, 1116 (2015).
- [10] K. Shibata, *et al. Nat. Nanotechnol.* **8**, 723 (2016).
- [11] D. Morikawa, *et al. Phys. Rev. B* **88**, 024408 (2013).
- [12] A. K. Nayak, *et al. Nature* **548**, 561 (2017).
- [13] N. Kanazawa, *et al. Phys. Rev. Lett.* **106**, 156603 (2011).
- [14] X. Z. Yu, *et al. Nature* **564**, 95 (2018).
- [15] X. Z. Yu, *et al. Nat. Mater.* **10**, 106 (2011).
- [16] K. Harada, *et al. Appl. Phys. Lett.* **84**, 3229 (2004).
- [17] M. J. Stolt, *et al. Nano Lett.* **17**, 508 (2017)
- [18] K. Niitsu, *et al.* submitted.
- [19] A. Vansteenkiste, *et al. AIP Adv.* **4**, 107133 (2014).
- [20] <http://www.elf.co.jp/>

著者略歴



新津 甲大 (Niitsu Kodai)

2014年4月

理化学研究所創発物性科学研究センター 特別研究員

2017年10月(現職)

京都大学大学院工学研究科 助教

理化学研究所創発物性科学研究センター 客員研究員

Boltzmann 定数の歴史

History of the Boltzmann constant

多田康平^{1,2}¹ 京都大学 大学院工学研究科 附属桂インテックセンター,² 京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門Kohei Tada^{1,2}¹ Katsura Int'tech Center, Graduate School of Engineering, Kyoto University;² Division for Low Temperature and Materials Sciences,
Agency for Health, Safety and Environment, Kyoto University.

On 20th May 2019, the revision of the International System of Units (SI) becomes effective. For the thermodynamic temperature, which is one of the most important physical quantities in low temperature physics and materials sciences, the new definition is given by means of the Boltzmann constant as a defined value: $k = 1.380\,649\text{ J K}^{-1}$. In this article, the history of the Boltzmann constant leading to this defined value is described.

1. はじめに

2019年5月20日に、SI単位系の大規模な定義改定が実施される。この定義改定の1番の目玉は質量の単位キログラムの改定で、1889年から130年間キログラムの基準とされてきた国際キログラム原器が廃止され、Planck定数をキログラムの新たな基準とすることとなった。また、Avogadro定数を定義値とすることも大きな変革である。熱力学温度はとくに物性科学や低温物理学の分野では最も重要な基礎物理量のひとつであり、今回の定義改定で熱力学温度の単位ケルビンも改定されることとなった。これまでは水の三重点の温度 $T_{\text{tpw}} = 273.16\text{ K}$ を基準としてケルビンが定義されていたが、今後は定義値とされた Boltzmann 定数でケルビンを定義することとなった。この定義改定に際して Boltzmann 定数は不確かさを持たない量として $k = 1.380\,649 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$ という値に定められたのであるが、本稿では、この値に至るまでの歴史について種々の文献を通じて調べたので紹介する。

2. Boltzmann 定数の歴史

Boltzmann は 1877 年に発表した論文 [1] で熱力学第二法則に確率的解釈を与え、エントロピーを統計的に説明したのであったが、この論文中にはまだ今日よく知られているような microscopic な定数は姿を現してはいない。今日 Boltzmann 定数と呼ばれる物理定数の数値をあらわに計算したのは Planck [2] が最初であった。Planck は黒体輻射についてのこの論文の中で、Planck 定数を $h = 6.55 \times 10^{-34}\text{ J s}$ 、Boltzmann 定数を $k = 1.346 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$ と報告した。ここで驚くべきこととしては、約 120 年前から Boltzmann 定数を表す記号として一貫して「 k 」が用いられていること、また、Planck の計算した数値と現在の数値とのずれがわずか 2.5% であること

が挙げられる。ただし、Planck の論文 [2, 3] の中ではこの定数を物理学者 Boltzmann とあらわに結びつけているようには見えず、単に“Naturconstanten” (物理定数) や“Strahlungsconstanten” (輻射定数) などと呼んでいる。表 1 には、1901 年の Planck の報告以降の Boltzmann 定数の数値の変遷をまとめている。

この「 k 」で表される定数に Boltzmann の名前を冠したのは Millikan が最初のものである。Millikan は、油滴の実験から電気素量と Avogadro 数を決定した 1913 年の論文 [4] の中で、 $k = 1.372(2) \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ なる定数を報告し、これを“the Boltzmann entropy constant defined by $S = k \log W$ ” や“constant of the entropy equation” と呼んだ。なお、この論文では Avogadro 数は $N_A = 6.062(12) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と報告されている。Boltzmann 定数は分子 1 個あたりの気体定数と考えることができるから、これらの k および N_A の値を用いるとモル気体定数は $R = kN_A = 8.32(3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と計算することができる。このように、Boltzmann 定数・モル気体定数・Avogadro 定数の間には密接な関わりがあるため、表 1 にはモル気体定数および Avogadro 定数の数値の変遷も併せてまとめることとした。

Millikan は油滴の実験の論文を 1911 年にも発表している [5]。この論文では Boltzmann 定数 k はあらわには報告されていないが、 k の $3/2$ 倍に相当する“the constant of molecular energy”は $2.106 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ と報告されており、この値から $k = 1.404 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ と計算することができる。また、Avogadro 数が $N_A = 5.922 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と報告されていることから、モル気体定数は $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と計算できる。Brown 運動から Avogadro 定数の決定を試みた Perrin の論文 [6] では、Avogadro 定数を $N_A = 7.05 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、Boltzmann 定数の $3/2$ 倍に相当する“la constante d'énergie moléculaire” (“the constant of molecular energy”) を $1.77 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ と報告した。この値から Boltzmann 定数は $k = 1.18 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ と計算される。

Planck や Millikan は各自で利用できる実験データからそれぞれ独立に物理定数の精密決定を試みたのであるが、多数の研究者によってこのような実験データが蓄積されるようになると、特定の物理定数に対して複数の報告値を統計的に扱うことで、最も確からしい値に調整 (adjust) する作業が行われるようになった。初期の調整としては、1920–1940 年代に Birge によってなされたもの [7-9] が代表的である。初期の頃 [7] には、大気圧・水の凝固点・その温度での気体のモル体積から理想気体状態方程式を用いてモル気体定数を求め、また、電気化学的手法を用いて決定した Faraday 定数・真空中の光速・電気素量から Avogadro 数を求めて、最終的に Boltzmann 定数を決定している。1929 年時点では各種測定精度が比較的悪いためにその誤差が伝播したことで、モル気体定数 R 、Avogadro 定数 N_A 、Boltzmann 定数 k とともに高精度に決定されたとは言いがたい。

1941 年の調整 [8] では、Avogadro 定数 N_A の数値は大きく改善しているように見受けられる。1929 年の調整 [7] では Millikan [5] の求めた電気素量を用いて Avogadro 定数を計算していたのに対し、1941 年 [8] ではカルサイト (CaCO_3) の X 線構造解析から得られた Avogadro 定数を採用した。1929 年と 1941 年の Avogadro 定数の数値は 0.7% ほどずれており、これは Millikan [5] の電気素量の値 ($e = 4.774 \times 10^{-10} \text{ esu} \sim 1.591 \times 10^{-19} \text{ C}$) と X 線構造解析で得た Avogadro 定数を用いて計算した電気素量 ($e = 1.602\,03(34) \times 10^{-19} \text{ C}$) [8] のずれによく一致する。X 線を用いれば結晶構造解析が可能となることは 1912 年に Bragg 親子によって報告されたものであり [10, 11] この当時「新しい」技術が Avogadro 定数の精密測定にも活用され始めたということである。

1940 年代頃からは、特定の物理定数の精密測定について複数の測定手法が用いられるようになってきた。また、多数の物理定数について精密測定が広く行われるようになったため、

最小二乗法を用いて、多数の実験データから多数の基礎物理定数について辻褃の合う組合せ (consistent set) を決定しようとする流れとなった。代表的なものは Wensel によるもの [12] や DuMond や Cohen によるもの [13-18] があり、他にも複数の報告 [19-21] がある。新たな物理現象が発見されると、それを応用して基礎物理定数をさらに高精度に決定しようとする試みもなされてきた。上述した X 線結晶構造解析を用いた Avogadro 定数決定はその一例であるし、他にも、Josephson 効果 [22-24] や量子 Hall 効果 [25-27] を利用することで、これらの現象から測定される Josephson 定数 $K_J = 2e/h$ や von Klitzing 定数 $R_K = e^2/h$ を通して Planck 定数や電気素量、微細構造定数の決定が試みられてきた (例えば電気素量は Faraday 定数を介して Avogadro 定数と関連付けられるため、Josephson 定数や von Klitzing 定数の精密決定も Boltzmann 定数の決定に影響を及ぼしうる)。また、1960 年代以降のレーザーの開発と発展は常に精密測定に寄与し続けており、近年では光周波数コムや光格子時計、レーザー干渉計などが物理定数の精密測定にも広く用いられている。新しい物理現象を応用するなどして測定手法が開発されてきたことは熱力学温度についても例外ではなく、Johnson ノイズ温度測定 (Johnson noise thermometry, JNT) [28, 29] や誘電率気体温度測定 (Dielectric constant gas thermometry, DCGT) [30] は 1970 年代に開発されて以来、近年の高精度な Boltzmann 定数の決定に大きく寄与している。こうして物理定数の精度が向上してくると、十分精度よく決定されたと判断された物理定数の中には不確かさのない値として定義値とされるものも出てくるようになる。よく知られた例は長さの基準に用いられる真空中の光速度であり、1983 年にこの値は $c = 299\,792\,458\text{ ms}^{-1}$ と有効数字 9 桁で不確かさのない量として定義された [31, 32]。このように、基礎物理定数は、その時々で最新の科学技術を積極的に取り込みながら、また時には定義値とされながら、高精度化を続けてきた。

Boltzmann 定数の決定に関しては、原子量の定義についても注意すべきことがある。原子量は、1960 年に国際純正および応用物理連合 (International union of pure and applied physics, IUPAP) および 1961 年に国際純正および応用化学連合 (International union of pure and applied chemistry, IUPAC) によって ^{12}C を基準とすることが定められたが、それ以前は酸素原子を基準とした時期がある。酸素原子には質量数が 16, 17, 18 の 3 種類の同位体が存在する。化学の分野ではこれら 3 種類の同位体の原子量をその存在比で平均したものを 16 と定め (化学的原子量)、物理学の分野では、3 種類の同位体のうち質量数 16 のものの原子量を 16 と定めていた (物理的原子量)。すなわち、 ^{16}O の原子量は化学的にはおよそ 15.995、物理的には正確に 16 とされ、両者の間には約 0.03% の差があったことになる [17, 33, 34]。この時代に調整された物理定数 [13, 19, 35] を見てみると、2 種類 (化学的および物理的) の Avogadro 定数が報告されているものがあり、Boltzmann 定数の決定には化学的原子量による Avogadro 定数の数値が用いられていることが多いようだ。表 1 では、化学的原子量による Avogadro 定数を表中に示し、物理的原子量によるその値は参考として欄外に示した。

基礎物理定数を取りまとめる機関としては、1966 年に科学技術データ委員会 (Committee on data for science and technology, CODATA) が設立された。CODATA は国際学術連合会議 (International council of scientific unions, ICSU) に所属する特別委員会であり、「全世界における科学技術データの評価、収集、流通を促進し、この分野での国際協力を育てる」ことを目的とする機関である。CODATA 設立以降、その基礎物理定数作業部会 (Task group on fundamental physical constants) は定期的に基礎物理定数の調整を行い、推奨値を学術誌 (Journal of Physical

and Chemical Reference Data, Reviews of Modern Physics, および Metrologia) に公表してきた [36-50].

熱力学温度の定義は、これまで半世紀以上も水の三重点を基準にしてきた。1954年の第10回国際度量衡総会 (General conference on weights and measures, CGPM) では、水の三重点を基礎的な定点として選び、それに厳密に 273.16 K という温度を付与することによって熱力学温度目盛を定義することを決定した。第13回 CGPM では、第10回 CGPM の決議の中にある熱力学温度の単位の定義をより明示的な記述で表現することが有用であることを考慮し、この定義を「熱力学温度の単位ケルビンは、水の三重点の熱力学温度の $1/273.16$ である。」と表現することを決定した [51]。2001年から2005年の間、国際度量衡委員会 (International committee on weights and measures, CIPM) 傘下の測温諮問委員会 (Consultative committee for thermometry, CCT) が主催して、世界22機関の水の三重点の温度値の国際比較を実施したところ、 $100 \mu\text{K}$ 程度ではあるが、水の三重点の温度が水素および酸素原子の同位体組成に有意に依存することが確認された。当初の定義では、同位体組成という意味で「水」の定義が曖昧だったのである。この結果を受け、2005年に CCT は水の三重点の同位体組成について議論し、CIPM への定義の見直しの勧告を進めた。そして、CIPM は2005年の会議でケルビンの定義に使用する水の同位体組成を次のように確定した；「補足：この定義は、下記の物質量の比により厳密に定義された同位体組成を持つ水に関するものである：1モルの ^1H あたり $0.000\ 155\ 75$ モルの ^2H , 1モルの ^{16}O あたり $0.000\ 379\ 9$ モルの ^{17}O , 及び1モルの ^{16}O あたり $0.002\ 005\ 2$ モルの ^{18}O 」。[52, 53] 同位体比まで指定することで、とりあえずは水の三重点のばらつきを抑えることができることにはなったが、特定の物質を SI 基本単位の定義に用いることの危うさを露呈する形となったことは否めない。キログラムの基準である国際キログラム原器の質量の不確かさが重大な問題として認識されるようになったのもこの頃である。そのため、磨耗や破損の恐れのある特定の人工物や、不純物の影響・同位体組成などが問題となる特定の化学物質に依存することなく、基礎物理定数から SI 基本単位を再定義しようとする機運が高まることとなった。そして、キログラム・アンペア・ケルビン・モルの4個の基本単位をそれぞれ Planck 定数 h ・電気素量 e ・Boltzmann 定数 k ・Avogadro 定数 N_A を定義値として再定義することが提案された [54-57]。このような流れを受け、2011年に開催された第24回 CGPM では、SI 基本単位のうちこれら4個の単位について、これらの4個の基礎物理定数による再定義を実施する方向性が定められた。そして CODATA では、2019年の定義改定を見据え、2017年7月1日までに受理された論文に報告された値に基づき、これら4個の基礎物理定数と不確かさを決定することとした。2011年以降これらの基礎物理定数の高精度決定に向けた研究はそれまで以上に世界中で盛んに行われ、報告された高精度な実験データをもとに、2017年、CODATA による特別調整が実施された [48-50]。

Boltzmann 定数の決定法は、かつてはその計算に Faraday 定数が利用されるなど、電気化学的な手法が利用されるのが主流の時代もあったが、近年では音響気体温度測定 (Acoustic gas thermometry, AGT) [58-61] や DCGT あるいは JNT を用いるのが主流である。また、高分解能分子分光によって得られたスペクトル線形の Doppler 広がりを利用した Boltzmann 定数の決定も複数報告されている [62, 63]。2017年の CODATA 特別調整に用いられたデータの大部分は AGT により求められたものであったため、ここでは AGT のみ簡単に紹介する。AGT は、寸法がよく分かっている擬球形の共振器に気体を封入し、音響測定により共鳴周波数から音速を求

表 1. モル気体定数 R , Avogadro 定数 N_A , Boltzmann 定数 k の計算値・推奨値の変遷.
括弧内の数字は標準偏差 (1σ) を表す.

年	$R / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$N_A / 10^{23} \text{mol}^{-1}$	$k / 10^{-23} \text{J K}^{-1}$	文献
1901			1.346	[2]
1909	8.32 ^a	7.05	1.18 ^a	[6]
1911	8.314 ^a	5.922	1.404 ^a	[5]
1913	8.32(3) ^a	6.062(12)	1.372(2)	[4]
1929	8.313 6(10)	6.064(6)	1.370 9(14)	[7]
1939	8.314 2(10)	6.034(9) ^a	1.378(2)	[12]
1941	8.314 36(38)	6.022 8(11)	1.380 47(26)	[8, 9]
1947	8.314 36(38)	6.023 5(4) ^b	1.380 32(11)	[13]
1948	8.314 4(7)	6.023(4) ^c	1.380(1)	[35]
1950	8.314 36(38)	6.024 02(17) ^d	1.380 20(7)	[19]
1950	8.316 62(42) ^a	^e	1.380 26(6)	[14]
1951	8.314 39(34)	6.023 80(16)	1.380 257(67)	[20]
1952	8.316 62(38)	^f	1.380 42(10)	[15]
1955	8.316 96(34)	^g	1.380 44(7)	[16]
1964	8.314 33(44)	6.022 5(7) ^a	1.380 54(9)	[21]
1965	8.314 34(35)	6.022 52(9)	1.380 54(6)	[17, 18]
1969	8.314 34(35)	6.022 169(40)	1.380 622(59)	[24]
1973	8.314 41(26)	6.022 045(31)	1.380 662(44)	[36]
1986	8.314 510(70)	6.022 136 7(36)	1.380 658(12)	[37, 38]
1998	8.314 472(15)	6.022 141 99(47)	1.380 650 3(24)	[39]
2002	8.314 472(15)	6.022 141 5(10)	1.380 650 5(24)	[40]
2006	8.314 472(15)	6.022 141 79(30)	1.380 650 4(24)	[41, 42]
2010	8.314 462 1(75)	6.022 141 29(27)	1.380 648 8(13)	[43, 44]
2014	8.314 459 8(48)	6.022 140 857(74)	1.380 648 52(79)	[45, 46, 47]
2017	8.314 472 1... ^h	6.022 140 758(62)	1.380 649 03(51)	[48, 49]
2019	8.314 462 618 ... ⁱ	6.022 140 76 (exact)	1.380 649 (exact)	[48, 49, 50]

^a 文献に報告されている他の物理定数から筆者が計算した値.

^b 化学的原子量による値. 物理的原子量による値は $6.025 1(4) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$.

^c 化学的原子量による値. 物理的原子量による値は $6.024(4) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$.

^d 化学的原子量による値. 物理的原子量による値は $6.025 66(16) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$.

^e 物理的原子量による値は $6.025 44(11) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ と報告されている.

^f 物理的原子量による値は $6.024 72(36) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ と報告されている.

^g 物理的原子量による値は $6.024 86(16) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ と報告されている.

^h CODATA の推奨値として直接与えられていないようである. k 及び N_A の推奨値から筆者が計算した値.

ⁱ 定義された k および N_A から計算した値であるため, 不確かさのない値である.

め、音速と熱力学温度の関係： $w^2 = \gamma kT / m_{\text{gas}}$ を用いて温度を測定する方法である。ここに w は音速、 γ は比熱比（定圧熱容量と定積熱容量の比）、 m_{gas} は試料気体の平均分子質量を表す。この式は理想気体の場合には厳密に成立するが、実在気体の場合には分子は点ではなく有限の体積を持ち、また、分子間相互作用が存在するために、分子数密度のビリアル展開により補正される必要がある（ただし AGT の概要を説明するには、この理想気体で成立する式で充分である）。既知の γ と m_{gas} とを持った気体試料を用い、熱力学温度に水の三重点 $T = T_{\text{tpw}}$ を選んだ上で音速を測定すれば、 T_{tpw} を基準として Boltzmann 定数を決定できる。擬球形共振器の有効寸法は、内部にマイクロ波を照射してその共鳴周波数と伝播速度から求められる。気体試料としては、分子の内部自由度（振動・回転）がなく、比熱比が良く知られている（理想気体の場合 $\gamma = 5/3$ である。）ため、希ガス、特に He や Ar がよく用いられる。

2017 年の CODATA 特別調整までには、AGT、DCGT、JNT など異なる手法で得られたデータであっても、不確かさの範囲で一致するまでになった。例えばそれぞれ代表的なものを示すと、容積 3 L の擬球形共振器に ^4He を封入して観測した AGT の実験からは Boltzmann 定数が $k = 1.380\,648\,78(83) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ と求められ [64]、DCGT の実験からは $k = 1.380\,648\,2 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ と求められ [65]、また、JNT の実験からは $k = 1.380\,649\,7(37) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ と求められた [66]。これらの値を含む多数の高精度の報告値を用いて特別調整を実施した結果、Boltzmann 定数の推奨値は $k = 1.380\,649\,03(51) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ と決定された。CCT は 8 桁目（小数点以下 7 桁目）まで採用することを推奨したが [67]、8 桁目の数字が「0」であったためこの桁を落とし、最終的に Boltzmann 定数の定義値としては 7 桁（小数点以下 6 桁）で採用されることとなった。こうして、Boltzmann 定数の定義値は不確かさのない定義された値として、 $k = 1.380\,649 \text{ J K}^{-1}$ と定められた [49, 68]。

3. おわりに

Boltzmann 定数について、Planck の報告から不確かさを持たない値として 2019 年に定義値とされるまでの歴史を見てきた。本稿では Boltzmann 定数に注目したが、この定数は独立に高精度化してきたのではなく、他の物理定数とも密接に関係しながら精度が高められてきたのであり、また、その背景に多くの metrologists の努力があることも分かった。SI 単位系が構築され始めた時代には人が直接的に認識できるものが基準とされていたが、現代物理学の発展に伴い、より「ふへん」（普遍・不変）なものを求めて基礎物理定数を基準とするようになった。Planck 定数、Boltzmann 定数、Avogadro 定数、電気素量という、いずれも原子のスケールに関係する定数を用いて今回の SI 基本単位の定義改定が実施されたことは、原子論がまだ広く受け入れられていたわけではなかった Boltzmann の時代には想像できなかったことではないだろうか。今回の SI 基本単位の改定により、とうとう人工物に依存する SI 基本単位はなくなったが、いまだ特定の物質に依存する単位は残されている（時間の単位である秒は、 ^{133}Cs の超微細構造準位間遷移周波数で定義されている。）こともあり、これからも SI 基本単位の見直しや改良は続けられていくものと予想する。今後も SI 単位系に注目していきたいと考えている。

参考文献

- [1] L. Boltzmann, Wiener Berichte, **76**, 373 (1877).
- [2] M. Planck, Annalen der Physik, **309**, 553 (1901).

- [3] M. Planck, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **2**, 237 (1900).
- [4] R. A. Millikan, *Physical Review*, **2**, 109 (1913).
- [5] R. A. Millikan, *Physical Review (Series I)*, **32**, 349 (1911).
- [6] J. Perrin, *Annales de Chimie et de Physique*, **18**, 5 (1909).
- [7] R. T. Birge, *Reviews of Modern Physics*, **1**, 1 (1929).
- [8] R. T. Birge, *Reports on Progress in Physics*, **8**, 90 (1941).
- [9] R. T. Birge, *Reviews of Modern Physics*, **13**, 233 (1941)
- [10] W. H. Bragg, *Nature*, **90**, 219 (1912).
- [11] W. L. Bragg, *Nature*, **90**, 410 (1912).
- [12] H. T. Wensel, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **22**, 375 (1939).
- [13] J. W. M. DuMond and E. R. Cohen, *Reviews of Modern Physics*, **20**, 82 (1948); Erratum: *Reviews of Modern Physics*, **21**, 651 (1949).
- [14] J. W. M. DuMond and E. R. Cohen, *Physical Review*, **82**, 555 (1951).
- [15] J. W. M. DuMond and E. R. Cohen, *Reviews of Modern Physics*, **25**, 691 (1953).
- [16] E. R. Cohen, J. W. M. DuMond, T. W. Layton, and J. S. Rollett, *Reviews of Modern Physics*, **27**, 363 (1955).
- [17] E. R. Cohen and J. W. M. DuMond, *Reviews of Modern Physics*, **37**, 537 (1965).
- [18] "New values for the physical constants," *Physics Today*, **17**(2), 48 (1964).
- [19] J. A. Bearden and H. M. Watts, *Physical Review*, **81**, 73 (1951); Erratum: *Physical Review*, **83**, 457 (1951).
- [20] F. D. Rossini, F. T. Gucker Jr., H. L. Johnston, L. Pauling, and G. W. Vinal, *Journal of the American Chemical Society*, **74**, 2699 (1952).
- [21] F. D. Rossini, *Pure and Applied Chemistry*, **9**, 453 (1964).
- [22] B. D. Josephson, *Physics Letters*, **1**, 251 (1962).
- [23] B. D. Josephson, *Advances in Physics*, **14**, 419 (1965).
- [24] B. N. Taylor, W. H. Parker, and D. N. Langenberg, *Reviews of Modern Physics*, **41**, 375 (1969).
- [25] K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, *Physical Review Letters*, **45**, 494 (1980).
- [26] K. von Klitzing and G. Ebert, *Metrologia*, **21**, 11 (1985).
- [27] B. N. Taylor, *Metrologia*, **21**, 37 (1985).
- [28] R. A. Kamper and J. E. Zimmerman, *Journal of Applied Physics*, **42**, 132 (1971).
- [29] D. R. White, R. Galleano, A. Actis, H. Brixly, M. De Groot, J. Dubbeldam, A. L. Reesink, F. Edler, H. Sakurai, R. L. Shepard, and J. C. Gallop, *Metrologia*, **33**, 325 (1996).
- [30] D. Guggan and G. W. Michel, *Metrologia*, **16**, 149 (1980).
- [31] J. Terrien, *Metrologia*, **11**, 179 (1975).
- [32] P. Giacomo, *Metrologia*, **20**, 25 (1984).
- [33] 西原浩, 佐々木信行, 高尾将臣, *化学と教育*, **35**, 266 (1987).
- [34] 倉本直樹, *計測と制御*, **53**, 368 (2014).
- [35] U. Stille, *Zeitschrift für Physik*, **125**, 174 (1948).
- [36] E. R. Cohen and B. N. Taylor, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **2**, 663 (1973).
- [37] E. R. Cohen and B. N. Taylor, *Reviews of Modern Physics*, **59**, 1121 (1987).
- [38] E. R. Cohen and B. N. Taylor, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 1795 (1988).
- [39] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *Reviews of Modern Physics*, **72**, 351 (2000).
- [40] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *Reviews of Modern Physics*, **77**, 1 (2005).
- [41] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, *Reviews of Modern Physics*, **80**, 633 (2008).
- [42] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **37**, 1187 (2008).
- [43] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, *Reviews of Modern Physics*, **84**, 1527 (2012).
- [44] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **41**, 043109 (2012).
- [45] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, *Reviews of Modern Physics*, **88**, 035009 (2016).
- [46] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **45**, 043102 (2016).

- [47] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor (2015). <https://arxiv.org/pdf/1507.07956.pdf>
- [48] P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor and E. Tiesinga, *Metrologia*, **55**, 125 (2018).
- [49] D. B. Newell, F. Cabiati, J. Fischer, K. Fujii, S. G. Karshenboim, H. S. Margolis, E. de Mirandés, P. J. Mohr, F. Nez, K. Pachucki, T. J. Quinn, B. N. Taylor, M. Wang, B. M. Wood, and Z. Zhang, *Metrologia*, **55**, L13 (2018).
- [50] J. Fischer, B. Fellmuth, C. Gaiser, T. Zandt, L. Pitre, F. Sparasci, M. D. Plimmer, M. de Podesta, R. Underwood, G. Sutton, G. Machin, R. M. Gavioso, D. Madonna Ripa, P. P. M. Steur, J. Qu, X. J. Feng, J. Zhang, M. R. Moldover, S. P. Benz, D. R. White, L. Gianfrani, A. Castrillo, L. Moretti, B. Darquié, E. Moufarej, C. Daussy, S. Briauudeau, O. Kozlova, L. Risegari, J. J. Segovia, M. C. Martin, and D. del Campo, *Metrologia*, **55**, R1 (2018).
- [51] J. Terrien, *Metrologia*, **4**, 41 (1968).
- [52] 産業技術総合研究所計量標準総合センター, 「国際文書第 8 版 (2006) 国際単位系 (SI) 日本語版」. <https://www.nmij.jp/library/units/si/R8/SI8J.pdf>
- [53] 山澤一彰, 丹波純, 熱測定, **40**, 158 (2013).
- [54] I. M. Mills, P. J. Mohr, T. J. Quinn, B. N. Taylor, and E. R. Williams, *Metrologia*, **42**, 71 (2005).
- [55] I. M. Mills, P. J. Mohr, T. J. Quinn, B. N. Taylor, and E. R. Williams, *Metrologia*, **43**, 227 (2006).
- [56] J. Fischer, S. Gerasimov, K. D. Hill, G. Machin, M. R. Moldover, L. Pitre, P. Steur, M. Stock, O. Tamura, H. Ugur, D. R. White, I. Yang, and J. Zhang, *International Journal of Thermophysics*, **28**, 1753 (2007).
- [57] D. R. White and J. Fischer, *Metrologia*, **52**, S213 (2015).
- [58] M. R. Moldover, R. M. Gavioso, J. B. Mehl, L. Pitre, M. de Podesta, and J. T. Zhang, *Metrologia*, **51**, R1 (2014).
- [59] 三澤哲郎, 産総研計量標準報告, **9**, 75 (2014).
- [60] 三澤哲郎, 計測と制御, **53**, 444 (2014).
- [61] 山田義郎, 計測と制御, **53**, 758 (2014).
- [62] E. Fasci, M. D. De Vizia, A. Merlone, L. Moretti, A. Castrillo, and L. Gianfrani, *Metrologia*, **52**, S233 (2015).
- [63] G.-W. Truong, D. Stuart, J. D. Anstie, E. F. May, T. M. Stace, and A. N. Luiten, *Metrologia*, **52**, S324 (2015).
- [64] L. Pitre, F. Sparasci, L. Risegari, C. Guianvarc'h, C. Martin, M. E. Himbert, M. D. Plimmer, A. Allard, B. Marty, P. A. Giuliano Albo, B. Gao, M. R. Moldover, and J. B. Mehl, *Metrologia*, **54**, 856 (2017).
- [65] C. Gaiser, B. Fellmuth, N. Haft, A. Kuhn, B. Thiele-Krivoi, T. Zandt, J. Fischer, O. Jusko, and W. Sabuga, *Metrologia*, **54**, 280 (2017).
- [66] J. Qu, S. P. Benz, K. Coakley, H. Rogalla, W. L. Tew, R. White, K. Zhou, and Z. Zhou, *Metrologia*, **54**, 549 (2017).
- [67] Consultative Committee for Thermometry, "Recommendation T1 of the 28th Consultative Committee for Thermometry (CCT) meeting." <https://www.bipm.org/utils/common/pdf/CC/CCT/CCT28.pdf>
- [68] E. Gibney, *Nature*, **550**, 312 (2017).

著者略歴



多田 康平 (Kohei TADA)

京都大学 大学院工学研究科附属桂インテックセンター 技術職員
(兼) 京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門

2010 年 神戸大学理学部化学科卒業

2015 年 神戸大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了 博士 (理学)

2014 年 神戸大学大学院理学研究科化学専攻 学振特別研究員

2015 年 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 学振特別研究員

2015 年 京都大学大学院工学研究科 技術職員 (現職)
京都大学低温物質科学研究センター 兼務

2016 年 京都大学環境安全保健機構低温物質管理部門 兼務 (現職)

第 17 回 物性科学センター講演会・研究交流会 開催報告書

Report on LTM Center Workshop 17

佐藤 智

Satoshi B. Sato

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Annual meeting for researchers and students working on low temperature and materials sciences was held on February 18, 2019 at Kyoto University Clock Tower Centennial Hall. More than 80 attendants (including 55 students) enjoyed three lectures on geo- and astro-physics. More than 50 posters were presented.

2019年2月18日(月)に、京都大学百周年時計台記念館国際交流ホールII, IIIにて第17回物性科学センター講演会・研究交流会が開催されました。講演会に約80名、研究交流会には約70名の参加があり、そのうち約55名が学生参加者でした。

まず、吉村一良センター長が挨拶しセンターの現況を紹介しました。つづいて講演会が行われました。本年度は、「低温技術を利用した地球宇宙科学の発展」というテーマであり、3名の先生をお招きしました。

最初のご講演は、京都大学理学研究科の福田洋一教授による“重力をはかる”で、地球重力と四圏(岩石圏、水圏、大気圏、生物圏)の活動とのかかわりを軸に、地球規模の重力変化ダイナミクスとその測定にいたるお話とを解説されました。地球重力は、引力と自転に由来する遠心力とのバランスの上であり、地殻、潮汐、水の大気循環等々様々な要因による固有の大きさで変動し、それを解析する意義を示されました。これらの測定には絶対重力計と相対重力計とが活用され、前者を基準に後者を各地に設置し地球内部構造、さらに時間変化をもとに地球の質量移動や形状変化を知ることができません。この相対重力計の重要な例の1つが超伝導重力計であり、これは、磁気浮上力(マイスナー効果)をもとにし、極めて低いドリフトレートと超高感度が特徴です。これが、1990年代から現在に続く国際的ネットワーク(Global Geodynamic Projectとそれに続くInternational Geodynamics and Earth Tide Service)に活用されてきたことを紹介されました。この取り組みでは地球深部起源の微小な重力変化から中心核のダイナミクス解明への挑戦が行われ、陸水、大気、海洋、氷床といった地球表層の変化を評価することから、グローバルな地下水や地熱貯



留層の解析などにも成果をあげていることを示されました。さらに現在は、衛星による重力測定から、GPSでは達成不可能な地球大気圏の変化の超精細な解析の成果を紹介されました。そして、ナノスケール精度の測定が地球全体の動的变化を解明することを、鮮やかな動画によりご紹介下さいました。

ついで、京都大学理学研究科の田島治准教授による“宇宙背景放射でみる宇宙のゆらぎと量子のゆらぎ”のご講演がありました。現代物理学は、我々の存在する世界が138.2億年前と計算される宇宙初期の超高温、超高密度状態(ビッグバン)から極めて短時間(10^{-38} 秒)の時空の加速度的な膨張(10^{27} 倍)であるインフレーション過程をへて存在していると考えています。その証拠となる宇宙背景放射(Cosmic Microwave Background CMB)の偏光に対する原始の重力波(未発見)の関与を極めて広範な角度領域における微弱な信号の検出によって明らかにする実験プロジェクトであるSimons Observatory(SO)とGroundBIRDをご紹介されました。

低温技術は、2.7Kという極めて低温の熱放射であるCMBの検出に必須であり、SOでは約1万個もの超伝導検出器をかなりの速さで回転させ運用することを示す印象深い動画が示されました。さらに、測定は大気放射の影響を受けない時間スケールでのスキャンが求められ、GroundBIRDは、0.1Kから0.25Kで作動させる超伝導検出器で信号を読み出しかつ雲などの大気水障害物のない高地(チリ共和国)に設置するための技術開発が続けられています。国内外研究者と実際の現地作業の紹介画像は圧巻でした。

最後に、首都大学東京大学院大橋隆哉教授による“X線マイクロカロリメトリーによる宇宙X線分光”のご講演がありました。宇宙の生成過程の解明において、X線の観測はブラックホールに吸い込まれようとするガスや銀河団を満たすダークマターの重力ポテンシャルを反映した高温のガスなどを検出することで未知の宇宙像を開示します。この観測は、人工衛星によって大気圏外に装置を設置することなしには不可能で、日本では2016年の「ひとみ」まで6機のX線天文衛星プロジェクトが行われました。X線マイクロカロリメトリーは、極低温技術によって非常に高いエネルギー分解能が達成され、従来技



術では不可能だった個々のスペクトル線を驚異的な鮮明さでとらえました。さらに、超新星残骸の広がった放射線を 10keV 以上の高エネルギーまでとらえ、今まで認知されなかった広範なガスが分布していることを示されました。「ひとみ」プロジェクトでは、多くの観測技術の難題にチャレンジし、さらに非平衡状態の解析への取り組みもありました。それによって、ペルセウス座銀河団の高温ガスの乱流速度を測定し、局所的な強い乱流がなかったことなど従来の予想とは異なる発見がなされました。これらの成果等々を踏まえ、新ミッションとして XRISM における Transition Edge Sensor による新次元分解能観測、さらに次世代プロジェクトである ATENA ミッションと Super DIOS を紹介されました。

講演に引き続き、研究交流会が行われました。まず 18 時頃から国際交流ホール III でポスター発表が行われました。今回は 51 件のポスター発表があり、学生発表は新鮮なデータが多く、各所で教員等を交えた活発な議論と情報交換がおこなわれていました。16 時 45 分からは懇親会が始まり、佐々木低温物質管理部門部門長による挨拶では、最近のヘリウム供給事情とセンターの対策が報告されました。その後もポスターを前にしての議論や食事を囲んでの歓談など、例年にも増して意義ある時間が過ごせました。

今回は新組織になって 3 回目、前組織から数えて 17 回目の講演会・研究交流会でした。講演をしていただいた 3 名の先生方やポスター発表を行って下さった方々をはじめとし、歴代のセンター長をはじめ退職後も参加いただいた皆様のご協力により、非常に意義深い催しとなったことを心より感謝申し上げます。今後とも、この講演会・研究交流会ならびに物性科学センターへのご支援・ご協力をお願いいたします。



重力をはかる

福田 洋一^a

^a京都大学 大学院理学研究科 地球惑星科学専攻 地球物理学分野

E-mail : fukuda@kugi.kyoto-u.ac.jp



ここでいう重力とは、地球上の物体に働く重力加速度の鉛直成分のことで、主には地球の万有引力と自転による遠心力の合力である。重力を測定する重力計は大きく 2 種類に分類できる。1 つは物体の落下距離と時間の測定から重力加速度の絶対値を得る絶対重力計で、その精度は $1 \mu \text{ gal}$ ($10^{-6} \text{ gal} = 10^{-6} \text{ cm/s}^2 = 10^{-8} \text{ m/s}^2$) に達しているが、これには有効桁数 9 桁の測定が必要で、必ずしも容易ではない。もう 1 つは重力加速度の相対的な変化だけを測定する相対重力計である。相対重力計は、その多くはバネ秤の原理で、錘に働く重力に釣り合うバネ長の変化だけを測定する。このため、バネ式の相対重力計は比較的小型で簡便に利用できるが、バネ長の変化を重力に換算する係数の校正や、ドリフトと呼ばれるバネ長の経時変化の問題が避けられない。ところで、重力をはかることの主な目的は、重力の空間的な変化から地球内部の密度構造や地球の形状を調べることと、重力の時間的な変化から地球の質量移動や形状変化、また、それらと関連した現象を調べることである。いずれも、すべてに絶対測定が必要な訳ではなく、絶対測定を基準として、相対測定を適切に組み合わせることで目的を達成することができる。

超伝導重力計 (SG: Superconducting Gravimeter) は、1960 年代中頃に UCSD (University of California, San Diego) で開発された相対重力計の一種であるが、物理的なバネの代わりに超伝導磁場による磁気浮上力を復元力とすることで、極めて小さなドリフトレート ($\sim \mu \text{ gal/yr}$) と、高い感度 ($\text{ngal} : 10^{-11} \text{ m/s}^2$) を実現している。他所での SG の開発は、ほとんど成功しておらず、現在 SG を供給しているのは、UCSD の SG 開発者らがベンチャーとして 1979 年に設立した GWR 社だけである。GWR 社の初期の SG は、200L の LHe デュアにセンサーを内包した大型のものであったが、最近のデュアサイズは約 10L と大幅な小型化を達成している。ただ、SG の原理そのものは 1960 年代から基本的には変わっていない。

SG を利用した研究は、1990 年代に GGP (Global Geodynamic Project) が開始された頃から盛んに行われるようになってきた。GGP とは、SG の極めて高い感度を生かし、その国際的なネットワーク観測で、地球深部起源の微小な重力変化を捉え、地球中心核のダイナミクスなどの解明に迫ろうとする意欲的な国際プロジェクトで、その活動は、現在、IGETS (International Geodynamics and Earth Tide Service) に引き継がれている。

GGP では、巨大地震に伴う重力変化の検出など、様々な成果が得られたものの、当初の最大の目的であった地球中心核のダイナミクスに迫るという意味では必ずしも成功した訳ではない。その理由の 1 つは、地表で観測される重力変化が、陸水・大気・海洋・氷床など、地球表層での流体の質量移動に伴う重力変化の影響を大きく受けるためである。しかし、最近の SG を利用した研究では、このことを積極的に利用し、地下水や地熱貯留層変動のモニタリングなど、新しい応用分野が開かれている。

従来、重力測定の主要な目的は重力の空間的な変化から地下構造を調べることであった。このことは今でも変わっていないが、現在では、SG に限らず、衛星による重力測定や絶対重力測定でも、地球上での様々な原因による質量移動を重力の時間的な変化として捉え、現象の解明に役立ることが大きな目的となっている。

本講演では、超伝導重力計の原理や歴史について紹介するとともに、超伝導重力計に限らず、最近の重力測定やその応用研究について紹介する。

宇宙背景放射でみる宇宙のゆらぎと量子のゆらぎ

田島 治^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二分野
高エネルギー物理学研究室

E-mail : tajima.osamu.8a@kyoto-u.ac.jp



現代宇宙論では、宇宙初期の超高温で超高密度な状態・ビッグバンは、時空の加速度的膨張「インフレーション」が種火となって生み出されたと考えられている。インフレーションは、一見すると不思議に思える様々な観測事実を見事に説明すると同時に、量子ゆらぎを源とした宇宙創世の初期条件を与える。宇宙の大規模構造を形成する源である物質密度ゆらぎは、宇宙背景放射（CMB）の温度ゆらぎとして既に観測されている。そして、重力子のゆらぎを源とする「原始重力波」の検出が待望されている。

偏光サングラスをかけると光の水面反射が眩しくなくなる事からもわかるように、CMBは宇宙がイオン化していた時期に散乱されて偏光している。原始重力波は、このCMB偏光に空間非対称なパターン「Bモード」を刻印する。その角度スケールは満月の4倍以上（ $\geq 2^\circ$ ）である。つまり、空の広い領域にわたってCMB偏光を精密に観測することで、原始重力波を検出することが出来る。ただし、とても微弱な信号である。その検出に向けて、超伝導検出器を搭載した様々なCMB観測実験プロジェクトが世界中で凌ぎを削っている。

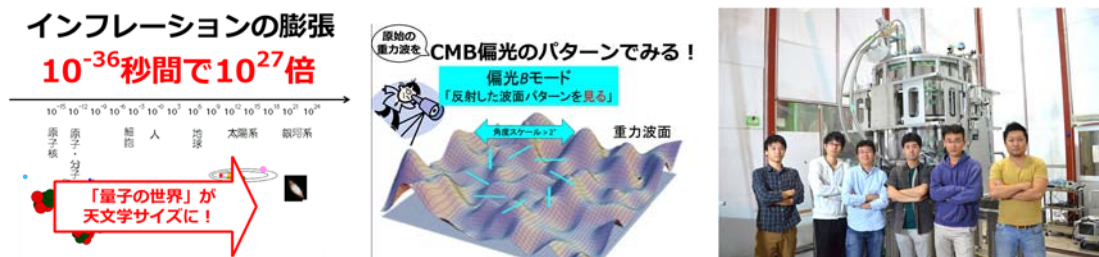


図 1：宇宙創成時の「量子ゆらぎ」がインフレーションによって、天文学的サイズのゆらぎとして残存する（左）。原始重力波は重力子のゆらぎが残存したものであり、CMB偏光の特殊なパターンとして観測される（中）。様々な実験がその信号の検出を目指しており、そのひとつが GroundBIRD である（右）。

本講演では、史上最大規模のCMB望遠鏡“群”プロジェクト・Simons Observatory（略してSO）と、ユニークな戦略で原始重力波に迫るプロジェクト・GroundBIRD（略してGB）を例に、CMBを介した原始重力波の探索実験の現状と、そこで使用している低温技術、超伝導検出器の技術について紹介する。大気放射やCMB（2.7 Kの熱放射）そのものの熱放射ノイズが寄与するため、検出器の数を増やして統計を増やすことが検出感度を向上する有力な手段である。SOでは一台の望遠鏡に約1万個もの超伝導検出器を搭載し、複数台の望遠鏡で観測する。一方で、広い角度スケールを観測するためには、大気放射の時間変化の影響を受けないほど早いスキャンが求められ、GBではこれを追求している。超伝導検出器は0.1 K ~ 0.25 K程度で使用するため、低温技術が必須である。しかしながら、沢山の検出器を冷やして、それらの信号を読みだして、かつ望遠鏡とともにブンブン動く、という非常に特殊なユースケースとなる。これら特殊なユースケースを実現する技術も本講演で紹介する。

X線マイクロカロリメータによる宇宙X線分光

大橋 隆哉^a

^a首都大学東京 理学研究科 物理学専攻

E-mail : ohashi@tmu.ac.jp



日本のX線天文学のあゆみを短く紹介し、X線マイクロカロリメータという新しい分光検出器の進展とそれが明らかにする新しいサイエンスについて述べる。X線という観測手段は、ブラックホールに吸い込まれようとするガスや銀河団を満たすダークマターの重力ポテンシャルを反映した温度数千万度のガスなど、他の波長では見ることのできない宇宙の姿を見せてくれる。その観測には大気圏の外に出る必要があるため、衛星の開発が必須であり、日本は1979年打ち上げの「はくちょう」から2016年の「ひとみ」まで6機のX線天文衛星をあげ、特にエネルギー分解能の優れた検出器を搭載することで特徴のある結果を出してきた。

X線マイクロカロリメータはエネルギー分解能が優れているだけでなく、銀河団や超新星残骸のような広がった放射源が観測でき、10 keV以上の高いエネルギーまで観測できる。このため日米欧で競って開発が進められていて、X線天文の将来計画でもこの検出器にかける期待が大きくなっている。日本の「ひとみ」衛星は、約1ヶ月という短い期間で観測を終えてしまったが、この検出器が初めてもたらした結果は見事なものだった。搭載されたマイクロカロリメータは、素子全体が約5 mm四角、それが6×6のピクセルに分割されているという小さなものである。これを軌道上で3年以上50 mKに冷却し続けるため、断熱消磁冷凍機、液体ヘリウム、ジュールトムソン冷凍機、2段階スターリング冷凍機が搭載され、それら全部を組み込んだ真空断熱容器は約300 kgという重いものであった。これは20年にも及ぶ日米の緊密な協力をもとに、ヨーロッパも加わった大掛かりな実験である。6 keVのX線に対するエネルギー分解能は、要求値の7 eV (FWHM)を上回る4.9 eVという素晴らしいものであり、軌道上の熱入力も小さく、液体ヘリウムの寿命として3年以上を期待できるレベルであった。開発の過程では数え切れないほどの問題が発生したが、特に機械式冷凍機の振動がmicro-vibrationとなりエネルギー分解能を著しく劣化させるという問題は深刻であった。これを回避するために冷凍機を真空断熱容器から浮かすisolatorの導入やその試験に大きな精力が注がれた。信号処理も、単にX線光子がつくるパルス信号の大きさを測るというものでなく、一つひとつの波形を最適フィルターによって解析してはじめて優れた性能が得られた。詳しくはJATIS誌2018年第4巻の特集を参照のこと。

「ひとみ」の出した重要な結果の一つが、ペルセウス座銀河団の中の高温ガスの乱流速度を、輝線のドップラー広がりを用いて有意に検出し、視線速度が約160 km/sと意外に低い値であることを示したことである (Nature, 2016, 535, 117)。プラズマを5千万度以上に加熱維持するためには、強い乱流が局所的におきているだろうという予想に反するもので、銀河団の高温ガスの加熱過程を考える上で極めて重要な結果である。こうした新しい観測を日本の主導によりもう一度実現させるために、JAXA, NASAをはじめとする関係者の努力によりXRISM衛星計画が2021年度の打ち上げを目指して進められている。関係者すべての皆様の努力に感謝させていただきたい。



「ひとみ」衛星に搭載された、マイクロカロリメータ検出器の真空断熱冷却容器

P1 回転希釈冷凍機の製作

松原 明, 佐々木豊

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



超低温下で存在する超流動ヘリウム4や超流動ヘリウム3は、試料セル全体に広がるようなコヒーレント状態になっており、そこでは位相欠陥として量子渦が存在する。量子渦の研究には、液体中に設置したワイヤーやグリッドによって発生させた乱流を研究するものと、試料の回転下で生じる渦や渦格子を研究するものがある。今回、回転下での超流動ヘリウム3の量子渦を研究すべく、回転希釈冷凍機の製作を行っている。

今回は、希釈冷凍機の低温部分をデュワーごと回転させることで試料を回転させる。そのため、デュワーはエアベアリングを用いて保持し、スムーズな回転につなげている。また測定器も同時に回転させることで、低温環境下での物性測定を可能にしている。一方で、希釈冷凍機では、 ^3He - ^4He 混合気体を循環させるために真空ポンプを含むガスハンドリング系 (GHS) が必要である。GHS は大きさや重量の観点から回転系とは独立して接している。そのため、回転下でも気体の排気が行えるように、磁気シールを用いて配管を希釈冷凍機内部に引き込んでいる。それにより 1 回転/sec という高速での回転を実現している。



P2 Stability of the Domain Wall in Superfluid $^3\text{He-A}$ Confined in a Parallel Plate.

Grytsenko Ivan^a, Fukube Syota (福部翔太)^b, Nagaoka Tomoki(長岡知己)^c, Sasaki Yutaka (佐々木豊)^{a,b}

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

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

^c Faculty of Science, Kyoto University

E-mail: grytsenko.ivan.8m@kyoto-u.ac.jp



Superfluid $^3\text{He-A}$ confined in well-defined mesoscopic structure provides unique opportunity to study spatial variation of macroscopic wave function near the boundary due to its long coherence length, which is as long as 100 nm. To study this property magnetic resonance imaging (MRI) with cryogenic ultra low noise preamplifier was used. This technique allowed us to visualize texture in single sheet of superfluid ^3He , whose thickness is 100 μm . We presented the results of studying stability of the domain wall in $^3\text{He-A}$ at pressure 2.25MPa in wide temperature range. It was found that above some temperature (T^*), which is lower than superfluid transition temperature (T_C), the domain wall become unstable. The progress of our research and future work would be reported.

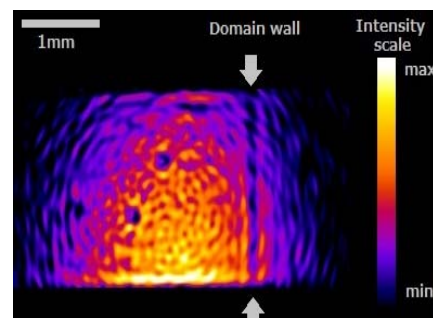


FIG1. MRI picture of the domain wall in $^3\text{He-A}$.

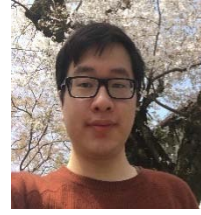
P3 Quartz Tuning Fork による量子渦糸線密度の測定

Xu Zeju^a, 田口 凌^a, Ivan Grytsenko^c, 鈴木 裕貴^b, 長岡 知己^b,
早尾 真由^b, 北條 真之^b, 佐々木 豊^{a,c}

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
物理学第一分野 低温物理学研究室

^b京都大学 理学部 ^c京都大学 物性科学センター

E-mail : xu.zeju.32x@st.kyoto-u.ac.jp



超流動ヘリウム 4 の中で、振動している quartz tuning fork(QTF) を利用して、大量の量子渦からなる乱流を作ることができる。その量子渦は常流動成分 ρ_n と衝突して、二流体間の相互摩擦力を引き起こす。そのため、QTF が ρ_n から受ける摩擦力は量子渦の密度を反映したものとなる。図 1 に示されるように、QTF の振動により量子渦が生成されるとき、摩擦力 F と QTF の振動速度 v の依存関係も変化し、 $T=1.7\text{K}$ では臨界速度 $v_c=78\text{mm/s}$ で渦が生成していることがわかる。

今後は乱流中で微小振動する独立した QTF を用いて 渦糸線密度の空間時間変化を測定したいと考えている。

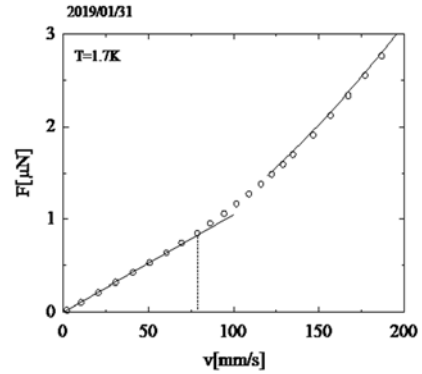


図 1 QTF に働く摩擦力 F と振動速度 v の関係。

P4 平行平板中の超流動 $^3\text{He-A}$ 相において観測された Standing spin wave

福部翔太^a, Grytsenko Ivan^b, 長岡知己^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 物性科学センター

^c京都大学 理学部

E-mail: .fukube.syota.85e@st.kyoto-u.ac.jp



厚さ $100\ \mu\text{m}$ の平行平板中に入れた超流動 $^3\text{He-A}$ 相において、磁場勾配をかけた NMR 測定を行うことで、容器端の dipole-unlocked 領域にできるスピン波の satellite 信号を検出した。この satellite は必ず高周波側に現れ、低圧で顕著に現れることがわかった。Fig1 に 2bar で得られた結果を示す。Satellite が高周波側に現れるのは、スピン波が存在するポテンシャルの形状が高周波側と低周波側で異なるからだと考えている。また低圧で顕著に現れるのは、スピン波ができた領域の大きさを表す dipole coherence length ξ_D が低圧で大きくなるからだと考えている。本研究では試料内の圧力を 2bar, 15bar, 22.5bar にして実験を行ない、satellite は 2bar, 15bar で顕著に見られた。そこで、2bar, 15bar での satellite の信号強度を ξ_D の圧力依存性から評価した。

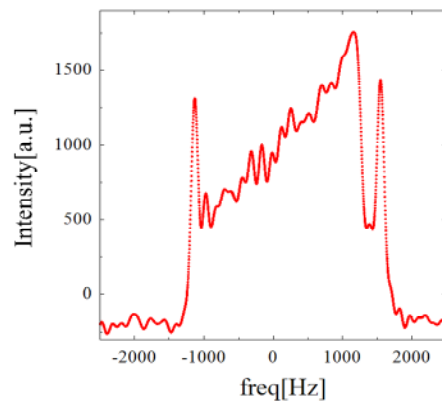


Fig1 : 磁場勾配をかけて得られたスペクトル。高周波側に大きな satellite が出ていることがわかる。試料内の圧力は 2bar。

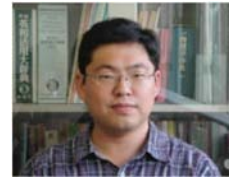
P5 InSb 系量子ホール効果における高次ランダウ準位でのスピン転移

福田 昭^a, 寺澤大樹^a, 佐々木 豊^b, 増田貴史^c, 平山祥郎^c, M. B. Santos^d

^a 兵庫医科大学医学部物理学教室, ^b 京都大学大学院理学研究科,

^c 東北大学理学研究科, ^d オクラホマ大学

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



動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) は, ENDOR などの二重共鳴を利用したものなどが一般的であり, 電流誘起DNP は一部の半導体など特殊な系においてのみ利用可能である. 我々はこれまで, GaAs 系量子ホール効果の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流誘起DNP を実現させてきた[1,2]. 近年, GaAs 系以外においても電流誘起DNP が生じる可能性が指摘され, 極めて有効g 因子の大きいInSb 系の量子井戸構造においては $\nu=2$ 整数量子ホール状態で電流誘起DNP が実現されている[3,4]. この系では, 整数量子ホール域での電流誘起のため, 数K 程度の比較的高温でもDNP とそれに伴う抵抗検出NMR (RDNMR) が観測可能である. 本研究では, InSb 系量子井戸試料を無冷媒冷凍機で冷却し, 磁場中で試料を傾斜角 θ 回転させて面内磁場を印加して量子輸送特性を観測した (図). この結果から, $\nu=6$ や7といった高次ランダウ準位が占有される量子ホール状態において, スピン転移と思われる面内磁場による磁気抵抗変化を観測した. 今後この試料を希釈冷凍機で冷却し, マイクロ波によるRDNMR を行う実験計画と合わせて報告する.

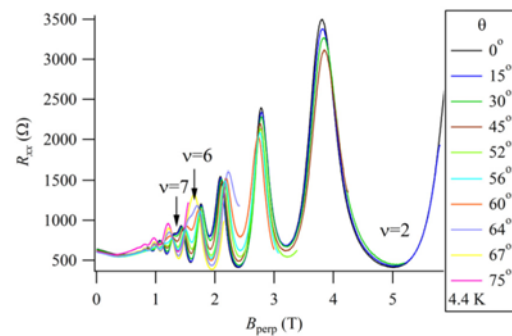


図 磁気抵抗 R_{xx} のさまざまな回転角に対する垂直磁場 B_{perp} 依存性

[1] S. Tsuda *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 205103(2013).

[2] S. Tsuda *et al.*, Phys. Rev. B **93**,125426 (2016).

[3] K. Yang *et al.*, Nat.Comm. **8**, 15084 (2017).

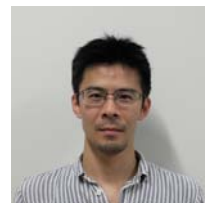
[4] H. W. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 241304(R) (2010).

P6 層間距離を制御した2層系グラフェンデバイスの開発とその系に現れる物理

寺澤大樹^a, 福田 昭^a, 藤元 章^b, 佐々木豊^c, 谷口 尚^d, 渡邊賢司^d, 塚越一仁^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 京都大学理学研究科,

^d 物質・材料研究機構 E-mail : terasawa@hyo-med.ac.jp



グラファイト 1 層のみのグラフェンが単離されてから, グラフェンデバイスの移動度向上が課題であった. その方法として, グラフェンと格子定数の近い h-BN (六方晶窒化ボロン) の上にグラフェンを載せる方法[1]が主流となっており, さらに様々な層状物質を積層させて新たな機能を持たせたデバイスの研究が行われている. 我々はグラフェンとグラフェンの間に障壁層として h-BN を挟んだ 2 層系グラフェン試料に現れる様々な物理現象の解明を目指して, デバイス作製と実験を行っている.

図 1 は, 俗にスタンプ法と呼ばれる積層法で h-BN の上に数層のグラフェンを重ねたところを撮影した光学写真である. 今後さらに h-BN, グラフェンと重ねて行き, 試料作製する予定である. 試料の完成後, 京都大学理学部佐々木研にある希釈冷凍機によって超低温・高磁場での実験を行い, 2 層系量子ホール効果に現れるエキシトン超流動状態やソリトン格子相の研究を行う計画である.

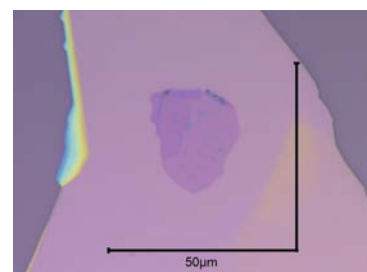


図 1 h-BN 上に積層した数層グラフェンの光学顕微鏡写真. 1 辺が $20\mu\text{m}$ 程度の大きさを持つ数層のグラフェンが得られた.

[1] C. R. Dean *et al.*, "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics" Nat. Nanotech. **5**, 722 (2010)

P7 強磁場下における Ca_2RuO_4 の電流誘起反磁性の変遷

米澤 進吾^a, Chanchal SOW^a, Giordano MATTONI^a, 沼崎 凌^a, Han-Shu XU^a,
木村 尚次郎^b, 淡路 智^b, 中村 文彦^c, 前野 悦輝^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b東北大学 金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター

^c久留米工業大学 工学部 教育創造工学科

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



最近、我々は層状ペロブスカイト型構造を持つモット絶縁体 Ca_2RuO_4 が数 mA の DC 電流印加の下で巨大な反磁性を示すことを発見した[1]。この現象は、電流によって誘起されたキャリアによるランダウ反磁性として理解されている[1]。この反磁性状態が強磁場の下でどのように振る舞うのかは非常に興味深く、電流誘起反磁性現象の理解を深め起源を明らかにするために重要である。そこで我々は東北大金研の強磁場センターにおいて Ca_2RuO_4 の電流印可下での強磁場磁化測定実験を行ってきた。この研究では、15 T 無冷媒超伝導マグネットを用い、電流を印加しながら低温 vibrating-sample magnetometer (VSM) で磁化の測定を行った。 Ca_2RuO_4 単結晶試料は典型的に 10 mg 以下の大きさしかなく、15 T の磁場下でも 10^{-2} emu オーダーの磁化しか持たないが、実験条件を詳細にチューニングすることによって S/N 比を大幅に向上させ、電流印加下での単結晶磁化測定に成功した。その結果、電流によって反強磁性秩序が消失し反磁性が生じることが、SQUID 磁束計以外の装置では初めて再現できた。本発表では電流誘起反磁性が磁場や温度に対してどのように振る舞うかを紹介し、その起源を議論する。

なお、本研究は、東北大学金属材料研究所における共同研究（課題番号 17H0031, 18H0069）により実施されたものである。

[1] C. Sow *et al.*, *Science* **358**, 1084 (2017).

P8 Imaging the current-driven metal–insulator transition in Ca_2RuO_4

Giordano Mattoni^a, Yukie Takasuka^a, Ryo Numasaki^a, Chanchal Sow^a,
Shingo Yonezawa^a, Fumihiko Nakamura^b, Yoshiteru Maeno^a

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

^bDepartment of Education and Creation Engineering, Kurume Institute of Technology, Fukuoka 830-0052, Japan

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



Controlling the properties of quantum materials by external parameters is a fast-growing research field in condensed matter physics. It has been recently demonstrated that the flow of direct current is a powerful control parameter to trigger metal–insulator transitions and strong diamagnetism in single-crystal ruthenates [1–3]. However, the microscopic mechanism and the physical quantities responsible for these phase changes have not been clarified yet. In this work, we perform thermal imaging on single-crystal Ca_2RuO_4 while controlling its metal–insulator transition by direct current. Our measurements are performed at several sample temperatures with a thermal infrared microscope and uncover the dynamics of a delicate equilibrium of formation of metallic and insulating islands. Our technique provides a fundamental step towards understanding the mechanism regulating current-induced phenomena in quantum materials.

[1] Okazaki R. *et al.*, Current-induced gap suppression in the Mott insulator Ca_2RuO_4 , *J. Phys. Soc. Jap.* **82**, 10 (2013).

[2] Nakamura F. *et al.*, Electric-field-induced metal maintained by current of the Mott insulator Ca_2RuO_4 , *Sci. Rep.* **3**, 2536 (2013)

[3] Sow C. *et al.*, Current-induced strong diamagnetism in the Mott insulator Ca_2RuO_4 , *Science* **358**, 1084 (2017).

P9 コンストリクションを用いた Sr_2RuO_4 ジョセフソンデバイス

安井 勇氣, 米澤 進吾, 寺嶋 孝仁, 前野 悦輝

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻物理学第一分野

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



ミュオンスピン緩和測定, カー効果測定などによって超伝導状態での自発的な内部磁場が観測されたことなどから, Sr_2RuO_4 では時間反転対称性を破ったカイラル超伝導状態が実現していると考えられている[1]. このようなカイラル状態では基底状態が縮退しており, ドメイン構造を形成すると考えられる. しかし, このようなドメイン構造を直接的に観測した例はなく, その詳細については未解決の点も多い.

そこで我々は, 新たなアプローチを用いたカイラル状態の観測を目指している. カイラル p 波超伝導体を用いて超伝導体/絶縁体/超伝導体(SIS)ジョセフソン接合を作ること, 臨界電流が温度に対して異常な増大を示すという理論的提言がされている[2]. そこで, 我々はバルク単結晶を集束イオンビームで削り出すことによりジョセフソン接合の実現を目指している. そして, 図にあるようにおよそ 200 nm の幅のコンストリクションをもつ微小デバイスを作製し, その低温測定を行っている.

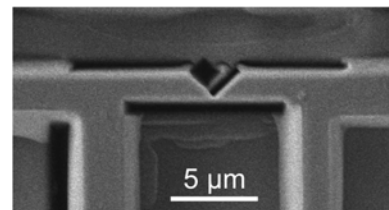


図 京都大学低温センターで作製した Sr_2RuO_4 微小デバイス.

[1] A. P. Mackenzie *et al.*, npj Quantum Materials **2**, 40 (2017).

[2] Y. Asano and K. Katabuchi, JPSJ **71**, 1974 (2002).

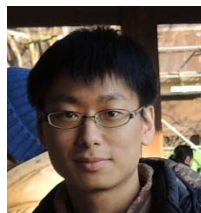
P10 逆ペロブスカイト酸化物超伝導体 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ に対する μSR 実験

池田 敦俊^a, ググチア ズーラブ^b, オーダ モハメッド^a, 鯉淵 駿^a,
米澤 進吾^a, ルエトケンス フベルタス^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 ポール・シェラー研究所 ミューオンスピン回転研究室

E-mail : a.ikedada@scphys.kyoto-u.ac.jp



逆ペロブスカイト酸化物 A_3BO (A : 2 族元素, B : 14 族元素)とは, 結晶構造は通常のペロブスカイト酸化物と同様だが, 酸素イオンに金属イオンが八面体配位した物質である. この物質群では, 価電子帯と伝導帯のエネルギー反転によって電子の波動関数にある種のねじれが生じたトポロジカル結晶絶縁体状態が理論的に予想されている[1, 2]. また, キャリアドーピングによって超伝導が発現した場合はトポロジカル超伝導の可能性もある[3, 4].

我々は Sr 欠損を持つ逆ペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ に対してミュオンスピン回転実験(μSR)を行った. この物質は我々が発見した逆ペロブスカイト酸化物初の超伝導体である[3]. μSR では超伝導転移温度である 5 K 以下でミュオンの緩和率に増大が見られ, バルク超伝導が観測された. 緩和率から計算した磁場侵入長は約 800 nm と転移温度が低い割には長く, 超伝導を示す電子の密度が小さいことを意味する. この傾向は鉄系超伝導体で観測されており[5], この物質における非従来型超伝導の可能性を提示している.

[1] T. Kariyado and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 083704 (2011).

[2] T. Hsieh, J. Liu, and L. Fu, Phys. Rev. B **90**, 081112(R) (2014).

[3] M. Oudah, A. Ikeda *et al.*, Nat. Commun. **7**, 13617 (2016).

[4] T. Kawakami *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 041026 (2018). [5] Z. Guguchia *et al.*, Nat. Commun. **8**, 1082 (2017).

P11 人工超格子 Nb/V/Ta 超伝導体の NMR

仲嶺元輝^a, 北川俊作^a, 石田憲二^a, 安藤冬季^b, 塩田陽一^b, 森山貴広^b, 小野輝男^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 化学研究所

E-mail : nakamine.genki.88v@st.kyoto-u.ac.jp



空間反転対称性が破れた系ではラシュバ型のスピン - 軌道相互作用が誘起され、その影響で特異な超伝導状態が実現することが期待されている。例えば、singlet-triplet 混合状態 [1], トポロジカル超伝導状態[2]などが理論から予想されている。近年、3 種類の金属 Nb, V, Ta を順番に積層させた人工超格子 Nb/V/Ta が作製された。これらは金属の単体で超伝導体を示す。表にこれらの金属の超伝導に関連する物理量を示す。この超格子はグローバルに反転対称性を破った構造を持ち、超伝導転移温度 T_c は 4 K 程度でどの単体より低い、上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}$ はこれらの単体より大きい。したがってこの人工超格子で実現している超伝導状態は単体金属と異なったものであることが期待される。

我々はこの人工超格子の電子状態を、NMR を用いて調べている。NMR はサイト選択のできる微視的測定手段であり、過去の実験では人工超格子内の各層の情報だけでなく、界面層と内部層の情報を区別して得ることに成功している[3]。Nb, V, Ta は NMR 可能な核であり、超格子内の各層の情報を得ることができると期待している。

[1] L. P. Gor'kov & E.I.Rashba, Phys. Rev. Lett. **87**, 037004(2001).

[2] Y. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 060505(R)(2009).

[3] T. Yamanaka *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 241105(R)(2017).

P12 Magnetic and Transport Properties of Single crystal

$\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ under DC current

Han-Shu Xu^a, Chanchal Sow^a, Giordano Mattoni^a, Shingo Yonezawa^a,

Zhiqiang Mao^b, and Yoshiteru Maeno^a

^a Dept. of Physics, Grad. School of Science, Kyoto Univ., Kyoto 606-8502, Japan

^b Dept. of Physics, Penn. State Univ., University Park, PA 16802, USA

E-mail: xu.shu.63r@st.kyoto-u.ac.jp



Non-equilibrium steady state (NESS) in strongly correlated electron materials can generate novel phenomena under DC electric current. For example, the DC current in the Mott insulator Ca_2RuO_4 induces the largest diamagnetism among the known non-superconducting materials [1]. In the present work, we systematically study the magnetic and electronic properties of the Mott insulator antiferromagnet $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0.1$) under various DC currents. With increasing current, the G-type antiferromagnetic (G-AFM) spin structure below 120 K is almost unaffected, while a diamagnetic signal appears around 15 K for $J \geq 0.5 \text{ A/cm}^2$. The source of the diamagnetism in this sample should be attributed to the light-mass carriers generated in the NESS [2]. Moreover, the transport properties of this material gradually change from insulating to semimetallic as the current increases. These findings suggest that DC current can be used as an effective means to regulate the properties of materials in the vicinity of a Mott insulating transition.

[1] “Current-induced strong diamagnetism in the Mott insulator Ca_2RuO_4 ”, C. Sow, S. Yonezawa, S. Kitamura, T. Oka, K. Kuroki, F. Nakamura, and Y. Maeno, Science 358, 1084-1087 (2017).

[2] “In-situ control of diamagnetism by electric current in $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ ”, Chanchal Sow, Ryo Numasaki, Giordano Mattoni, Shingo Yonezawa, Naoki Kikugawa, Shinya Uji, and Yoshiteru Maeno, Submitted to PRL.

P13 Sr_2RuO_4 の電気抵抗測定における超伝導一次相転移 H_{c2} の面内二回対称性の観測

諏訪 春輝^a, 安井 勇気^a, 米澤 進吾^a, 前野 悦輝^a,

Esteban Ignacio PARADES AULESTTIA^b, King Yau YIP,

Kwing To LAI^b, Swee Kuan GOH^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

^bThe Chinese University of Hong Kong, Department of Physics

E-mail : suwa.haruki.28w@st.kyoto-u.ac.jp



Sr_2RuO_4 はスピン三重項超伝導体であると有力視されている。しかし一方で、 Sr_2RuO_4 にはいくつかの未解決問題がある。特に、結晶の ab 面に平行な磁場下では、上部臨界磁場 H_{c2} が通常の磁束量子侵入に伴う超伝導破壊（軌道対破壊効果）の場合に期待される振る舞いと比べて大幅に抑制される。さらに近年、この条件下では超伝導転移が一次転移になることが磁気熱量効果測定などから観測されている。これらはパウリ常磁性効果によるクーパー対の破壊と似通っているが、スピン磁化率が超伝導転移前後で不変であることから、パウリ対破壊効果は起こりえない。したがって、通常のパウリ常磁性効果や軌道対破壊効果以外の未知の対破壊メカニズムが存在していると考えられる。

そこで我々は、 Sr_2RuO_4 の超伝導転移に関するより詳しい情報を得るため、 $H \parallel ab$ での電気抵抗測定を行った。今回の発表では、さらに電流に起因すると思われる H_{c2} の ab 面内二回対称性についても報告する。

P14 NMR study on the Knight-shift of FeSe in the superconducting state

M. Hoffmann^a, G. Nakamine^a, S. Kitagawa^a, K. Ishida^a, T. Wolf^b,

C. Meingast^b

^aDepartment of Physics, Kyoto University, ^bKarlsruhe Institute of Technology

E-mail: hoffmann.marco.56r@st.kyoto-u.ac.jp



FeSe is an unconventional iron based superconductor with simple atomic structure but truly peculiar properties nonetheless. While showing a nematic state below its structure transition at $T_S = 90$ K, bulk FeSe becomes superconductive at $T_C \sim 9$ K without any magnetic order [1]. Due to the large superconducting (SC) gap to Fermi energy ratio $\Delta/E_F \sim 0.5$ FeSe is supposed to be situated in the BCS-BEC crossover region [2], making studies on this compound particularly interesting. Despite several years of research, the exact mechanism of the SC pairs and their relation to the electronic correlations in FeSe remain to be understood [1]. A pseudogap behavior was observed in the temperature dependence of several thermodynamic and magnetic properties [3] and $(T_1 T)^{-1}$ [4] at temperatures below $1.5 T_C$ motivating the further investigation of the spin structure and density of states near T_C .

Therefore, we performed measurements of the Knight-shift which is sensitive to the aforementioned quantities on SC FeSe. In the poster we present the results of this study mainly including the behavior of the NMR spectra with varying temperature.

[1] Böhmer, A. E. *et al. J. Phys.: Condens. Matter.* **30**(2018).

[2] Kasahara, S. *et al. PNAS* **111**, 16309(2014).

[3] Kasahara, S. *et al. Nat. Commun.* **7**, 12843(2016).

[4] Shi, A. *et al. J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 013704 (2018).

P15 核磁気共鳴による Pt ナノ粒子の研究

奥野 友則^a, 真砂 全宏^a, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a,
草田 康平^b, 小林 浩和^b, 北川 宏^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 理学研究科 化学専攻

E-mail : okuno.tomonori.77s@st.kyoto-u.ac.jp



単純金属の物性はバンド理論で説明される．一方，粒子径の小さなナノ粒子では電子は離散準位を持つ．理論的には Kubo らにより指摘され [1]，その正当性は Kobayashi らの銅ナノ粒子の実験[2]などで確認された．これに対し， d 電子が物性を支配する強相関金属ナノ粒子ではどのような離散性の影響が見られるだろうか．粒子表面と内部の性質の違いにも興味が集まる．我々は表面と内部の電子状態を分離できる NMR を測定手段とし，試料は NMR 測定に適した Pt (核スピン $I = 1/2$) のナノ粒子を選んだ．

我々は酸化防止のため表面をポリビニルピロリドン (PVP) で覆った Pt ナノ粒子について NMR スペクトル，ナイトシフト (K) と核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ のサイズ，温度依存性を調べた．図にスペクトルの粒径依存性を示す． $K \sim 3.4$ % の内部の信号と $K \sim 0$ % の表面の信号が分離して観測された．

交流会では $1/T_1$ の結果や離散準位との関係も議論する．

[1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).

[2] S. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 1234 (1972).

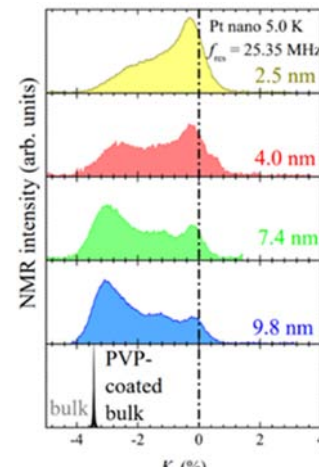


図: Pt-NMR スペクトル

P16 逆ペロブスカイト酸化物超伝導体 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ のメスバウアー測定

鯉渕 駿^a, 池田敦俊^a, 北尾真司^b, オーダ・モハメッド^a,
ハウスマンヤン・ニクラス^{a, c}, 米澤進吾^a, 瀬戸 誠^b, 前野悦輝^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 複合原子力科学研究所 ^cフンボルト大学化学

E-mail : koibuchi.shun.84x@st.kyoto-u.ac.jp



逆ペロブスカイト酸化物 A_3BO は，第一原理バンド計算によると， B 金属が特殊な陰イオン状態をとっており，バルクの電子状態に Dirac 分散を持つ Dirac 半金属であると指摘されている[1]．その逆ペロブスカイト酸化物の中で，我々は初めて超伝導を示す $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ を発見した[2]．母物質の欠損のない Sr_3SnO は，上述のように Dirac 半金属であり，超伝導性は示さない． $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ に関しては， Sr の欠損によるホールドープが超伝導の発現に重要である．Dirac 点の付近で p 軌道と d 軌道が混成しているので，電子が異なる軌道間で Cooper 対を形成すれば，トポロジカル超伝導体になりうると理論的に予想されている[2, 3]．

我々はこの超伝導物質 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ に対して， Sn のメスバウアー効果の測定を行った．特に， Sr 欠損のほとんどない試料と Sr を欠損させた試料での比較を行った．その結果，いずれの試料でも Sn が確かに異常な Sn^{4+} 状態をとっていることを実験的に明らかにした．本発表ではメスバウアー効果の温度依存性やそれらの欠損量との関係について発表する．

[1] T. Kariyado and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 083704 (2011); **81**, 064701 (2012).

[2] M. Oudah *et al.*, Nat. Commun. **7**, 13617 (2016).

[3] T. Kawakami *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 041026 (2018).

P17 Sr_2RuO_4 と偶パリティ超伝導体薄膜を用いた接合の微細加工と特性



三好 拓人^a, 安井 勇気^a, Angelo Di Bernardo^b, 小森 祥央^b,
Rosalba Fittipaldi^c, Antonio Vecchione^c, Jinkwon Kim^d, Eun-Kyo Ko^d,
Bongju Kim^d, 石黒 亮輔^c, 米澤 進吾^a, Jason W. A. Robinson^b,
Tae-Won Noh^d, 前野 悦輝^a

^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野,

^b Univ. of Cambridge, ^c CNR-SPIN, Univ. of Salerno, ^d IBS-CCES, Seoul National Univ.,

^e 日本女子大学 理学部 数物科学科

E-mail : miyoshi.takuto.82x@st.kyoto-u.ac.jp

Sr_2RuO_4 は奇パリティ対称性を持つカイラル p 波超伝導体の候補物質であり, その超伝導対称性は多くの関心を集めている. その検証方法の一つに超伝導物質同士を接合させて電気輸送特性を測定する手法がある. 例えば, カイラル p 波超伝導体と偶パリティ超伝導体との接合では, その対称性の違いから臨界電流の温度依存性に異常が見られることが提案されているが[1], 一般に Sr_2RuO_4 の劈開面と他物質の界面での導電性は低く, また Sr_2RuO_4 単結晶には Ru 単体や $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ などの析出物が含まれることがあるため, 超伝導接合を作製するのは容易ではない. これらの問題を解決し, 異常臨界電流の有無を観測するには, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ や $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ など, Sr_2RuO_4 と同じペロブスカイト型の基本構造を持ち, エピタキシャル薄膜成長が可能な偶パリティ超伝導体を用いる必要がある.

本研究では Sr_2RuO_4 単結晶に, パルスレーザー蒸着法で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ あるいは $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜をエピタキシャル成長させて微細加工を行った. これらの試料の低温下での特性を測定し, 接合特性を明らかにする研究を進めている.

[1] C. Honerkamp and M. Sigrist, Prog. Theor. Phys. **100**, 53 (1998).

P18 Fiber Bragg Grating を用いた低温ひずみ測定

谷口 諒^a, 米澤 進吾^a, 諏訪 春輝^a, 前野 悦輝^a

^a 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : taniguchi.ryo.83x@st.kyoto-u.ac.jp



Fiber Bragg Grating (FBG) は, 光ファイバー上に設けられた周期的な屈折率変調による回折格子であり, ブラッグ条件を満たす波長 (ブラッグ波長) の光のみを強く反射する. FBG を用いたひずみ測定では, FBG に接着した試料のひずみによる回折格子の間隔の変化をブラッグ波長の変化として検出する. FBG を用いたひずみ測定には, 間隔の異なる FBG を 1 本の光ファイバーに設けることで多点計測が可能であるという利点がある. この利点を用いて, 2 軸同時測定やバックグラウンドの同時測定が可能である.

我々は, FBG を用いて SrTiO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ および Sr_2RuO_4 のひずみを低温で測定した. また, 希釈冷凍機や PPMS でのひずみ測定を可能とするためのプローブの設計を行った. SrTiO_3 に関しては, 2 軸のひずみを同時に測定し, 各方向のひずみの温度依存性の違いから構造相転移を確認できた. 本発表では, 実験の詳細および得られたデータを紹介する.

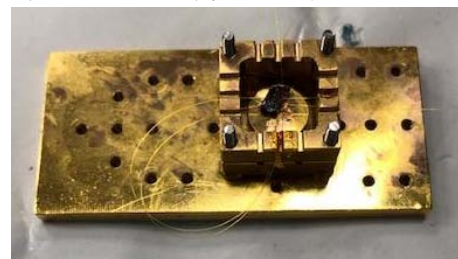


図 1 希釈冷凍機用ひずみ測定プローブ

P19 新奇超伝導体 CeRh_2As_2 の NMR による研究

木船 茉悠^a, 金城 克樹^a, 真砂 全宏^a, 谷口 貴紀^a, 北川 俊作^a,
石田 憲二^a, Seunaghyun Khim^b, Christoph Geibel^b

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一教室
固体量子物性研究室

^bMPI-Dresden

E-mail: kibune.mayu.32x@st.kyoto-u.ac.jp



CeRh_2As_2 は最近発見された超伝導転移温度 T_c が約 350 mK の超伝導体である[1]. ゾンマーフェルト係数が $1.29 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^2$ と大きな値を持ち, T_c での比熱の大きな飛びが見られることから CeRh_2As_2 は重い電子系超伝導体であると考えられる.

CeRh_2As_2 は CaBa_2Ge_2 型の結晶構造(空間群 $P4/nmm$)を持っている. CaBa_2Ge_2 型では Ce サイトが並びの違う Rh,As 層にはさまれた構造をしている. 一方, 同じ重い電子系超伝導体である CeCu_2Si_2 (ThCr_2Si_2 , 空間群 $I4/mmm$) では Ce サイトは同じ並びの Rh,As 層にはさまれた構造をしており, 対照的である.

我々は, 超伝導及び常伝導相の電子状態について, ^{75}As 核の核磁気共鳴(NMR)・核四重極共鳴(NQR)を用いて微視的に調べている. As は $I = 3/2$ のため核四重極相互作用によって磁場中で 3 本に分裂する.実験で得られた NMR スペクトルは計算でよく再現でき, それぞれの As サイトの帰属に成功した.

[1] S. Kihm *et al.*, ICM 2018 Y9-01.

P20 部分的に一軸性圧力をかけた Sr_2RuO_4 結晶の伝導特性

川口 真世, 安井 勇氣, 米澤 進吾, 前野 悦輝

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : kawaguchi.mayo.82x@st.kyoto-u.ac.jp



Sr_2RuO_4 は 1994 年に前野らによって発見された非従来型の超伝導体(転移温度 1.5 K)であり[1], 現在様々な研究が行われている. 最近, この物質を[100]方向に張長したり圧縮したりすると, 転移温度が上がるということがわかった[2][3]. この転移温度が上がったものは, もとの Sr_2RuO_4 が 1.5K 相と呼ばれているのに対し, 3K 相と呼ばれている.

そこで我々は, ピエゾ素子を用いて Sr_2RuO_4 に対し部分的に一軸圧をかけることで, 1.5K 相と 3K 相の接合を実現することを目指し研究を行っている. 本発表では, このように部分的に圧力を印加した結晶の低温での伝導輸送特性について紹介する.

[1] Y. Maeno *et al.*, Nature, **372**, 6506 (1994).

[2] C. W. Hicks *et al.*, Science. **344**, 6181 (2014).

[3] A. Steppke, *et al.*, Science. **355**, eaaf9398 (2017).

P21 CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子における反強磁性揺らぎの 2次元超伝導への影響

中村 聡史, 成塚 政裕, 笠原 裕一, 寺嶋 孝仁, 松田 祐司
京大院理

E-mail : nakamura.satoshi.83c@st.kyoto-u.ac.jp



我々はこれまでに, CeCoIn₅ と常圧では反強磁性を示す CeRhIn₅ を交互に積層させた CeCoIn₅/CeRhIn₅ ハイブリッド超格子を作製してきた. 常圧では超伝導層と反強磁性層が交互積層した状態が実現する. 一方, 加圧により CeRhIn₅ 層の反強磁性転移が消失した量子臨界点近傍では CeCoIn₅ 層における超強結合超伝導状態の実現を確認した. これは CeRhIn₅ 層の磁気揺らぎが CeCoIn₅ 層に注入された結果だと考えられる.

本研究では反強磁性層として CeRhIn₅ の代わりに CeIn₃ を用いた CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子を作製した. CeIn₃ の反強磁性転移温度 (10 K) は CeRhIn₅ (3.8 K) に比べて高く, 圧力で誘起される T_c (300 mK) は CeCoIn₅ (2.3 K) に比べて低い. さらに CeIn₃ の反強磁性が消失する臨界圧力は CeRhIn₅ と同程度 (~2.5 GPa) である. したがって, CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子では臨界圧力近傍ではより強い量子揺らぎが期待される. 我々はこの超格子の圧力中での上部臨界磁場測定を行い, 超伝導特性の変化を調べた. 当日はそれぞれの物質の層数依存性や圧力依存性を調べた結果も交えて議論する予定である.

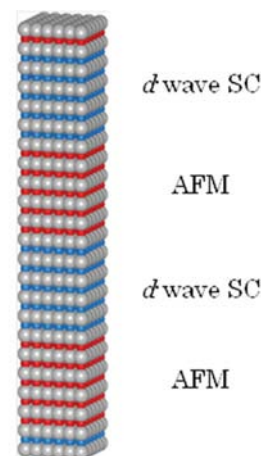


図 ハイブリッド超格子の模式図

P22 STM による正方晶 Fe(Se, S) の測定

佐野 大樹^a, 末松 知夏^a, 成塚 政裕^a, 土師 将裕^a, 谷口 智哉^a, 笠原 成^a, 笠原 祐一^a, 芝内 孝禎^b, 花栗 哲朗^c, 松田祐司^a

^a京大院理, ^b東大新領域, ^c理研 CEMS

E-mail : sano.daiki.47n@st.kyoto-u.ac.jp



通常の超伝導物質では, フェルミエネルギーが電子対形成のための引力相互作用よりも極めて大きいことが知られている (BCS 状態). 一方, 引力相互作用が大きな極限では, 強く束縛された分子状の対がボース凝縮する (BEC 状態). 引力相互作用がフェルミエネルギーと同程度となる中間状態は BCS-BEC クロスオーバー領域と呼ばれ, この領域では電子間距離とコヒーレンス長は同程度となり, 対同士が強く相互作用した興味深い超伝導状態が出現する. しかし, この領域の実験的研究はこれまで冷却原子系に限られていた.

そのようななか, 近年, 鉄系超伝導体 FeSe が BCS-BEC クロスオーバー領域にある超伝導体であることが明らかとなってきた. 実際, 超伝導転移温度 T_c より高温において巨大超伝導ゆらぎが観測され, クロスオーバー領域において期待される T_c 以上での前駆的対形成の存在を示唆する結果も報告されている. 一方, Se を S に置換した S 濃度 17% 以上の正方晶相の Fe(Se, S) はより BEC 極限に近づくことが報告されているが, 前駆的対形成による擬ギャップ形成の証拠は得られていない.

高いエネルギー分解能をもつ STM/STS は, 擬ギャップ形成を調べる上で強力な手法である. そこで我々は正方晶 Fe(Se, S) において STM/STS 測定を行い, 擬ギャップ形成を調べたので, その結果を報告する.

P23 $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ の隠れた秩序状態における四回回転対称性の破れ

栗原 遼^a, 村山 陽奈子^a, 佐藤 雄貴^a, 笠原 茂^a, 笠原 裕一^a,
G Cao^b, 松田 祐司^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^bUniv. of Colorado at Boulder

E-mail : kurihara.ryo.37m@st.kyoto-u.ac.jp



5d 系遷移金属酸化物である Sr_2IrO_4 は、銅酸化物高温超伝導体の母物質と非常によく似た結晶構造・電子構造を持つことから注目をされている。近年、 $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ の常磁性相において、隠れた秩序状態の存在が議論されており、光学測定からは結晶のもつ四回回転対称性の破れた電子状態が、中性子散乱実験からは時間反転対称性の破れが報告されている。この隠れた秩序は、銅酸化物超伝導体の擬ギャップ状態とよく似た特徴を持ち、関連に興味を持たれている[1, 2]。

そこで我々は、正方晶の $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ について面内磁気トルク測定を行った。磁気トルクは磁化率の異方性と密接に関係する熱力学量であるため、隠れた秩序状態における電子系の回転対称性の変化や、相転移の有無を調べるのに有効な手法である。その結果、ネール温度 T_N 以上の常磁性相において、特異な二回対称性が発達することを検出した。これは面内の回転対称性が自発的に破れた状態への相転移が起きていることを示している。

References

[1] L. Zhao, et al., Nat. Phys. 12, 32-36 (2017).

[2] J. Jeong, et al., Nat. Commun. 8, 15119 (2017).

P24 極低温におけるダイヤモンドの紫外吸収スペクトル

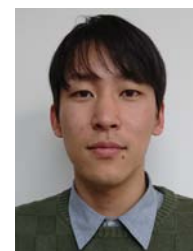
久保 佳希^a, Temgoua Solange^b, Issaoui Riadh^c, Barjon Julien^b, 中 暢子^a

^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ベルサイユ大学 GEMaC, CNRS

^cパリ第13大学 LSPM, CNRS

E-mail : kubo.yoshiki.87c@st.kyoto-u.ac.jp



ダイヤモンドはワイドギャップ半導体に分類され、高い熱伝導率や両極性の高移動度など優れた物理特性を多く有することから次世代電子デバイスへの応用が期待されている。中でも、不純物としてホウ素を添加したものは、唯一 p 型の伝導性を示すダイヤモンドとして重要である。このホウ素ドーピングダイヤモンドにおいて、光励起された電子正孔対はクーロン力により束縛した励起子と呼ばれる準粒子を形成し、励起子はさらに中性ホウ素アクセプタに束縛されて束縛励起子を形成する。束縛励起子はダイヤモンドの光学特性において非常に重要であり、これまで様々な発光測定が行われてきた。一方、光吸収スペクトルは深紫外域の実験が困難なこと、高い試料品質が求められること、極低温を必要とすることからこれまで測定されなかった。そのため、束縛励起子の物理的な理解は不十分であった。

本研究では、プラズマ化学気相成長法により作成された高品質のホウ素ドーピングダイヤモンド試料において深紫外領域における精密な分光測定を行った。超流動ヘリウムを用いることで極低温(2 K)を実現し、ボロンドープダイヤモンドによる光吸収の測定に初めて成功した。本発表では、吸収スペクトルの詳細な解析に基づき束縛励起子の再結合過程やエネルギー構造について議論する。

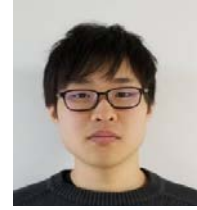
P25 van der Waals 強磁性体 CrBr₃ 薄膜における強磁性秩序

大庭 健嗣^a, 草場 哲^a, 有川 敬^a, 田中 耕一郎^{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 物質 - 細胞システム統合拠点

E-mail : ooba.kenji.56r@st.kyoto-u.ac.jp



近年, 単層グラフェンの剥離法による作製成功に端を発し, 原子層が van der Waals 力により積層した構造を持つ van der Waals 物質が注目を浴びている. 中でも磁性や超伝導を示す物質は, 低次元系での秩序状態の性質を議論する上で重要となる. 最近では, van der Waals 強磁性体 CrI₃ や Cr₂Ge₂Te₆ の原子層単層から数層の薄膜での強磁性秩序の観測が報告され, それぞれバルク状態の秩序状態とは大きく異なることが判明した[1][2]. 本研究では, バルク状態とは大きく異なる磁気秩序が期待される CrBr₃ 薄膜の磁性を, 磁気光学測定によって調べた.

図 1 に, 300nmSiO₂/Si 基板上に転写した CrBr₃ 薄膜 (膜厚 ~ 50 nm) におけるカー回転角の磁場依存性を示す. これは磁気トルクにより計測されたバルク CrBr₃ の磁化 - 磁場曲線[3]とまったく異なる振る舞いを示しており, 薄膜における磁気秩序がバルク状態と大きく異なっていることを示唆している. 講演では CrBr₃ 薄膜における磁気秩序をバルク状態と比較しながら, 温度依存性と合わせて議論する.

[1] C. Gong *et al.*, Nature **546**, 265-269 (2017)

[2] B. Huang *et al.*, Nature **546**, 270-273 (2017)

[3] I. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 1664-1668 (1960)

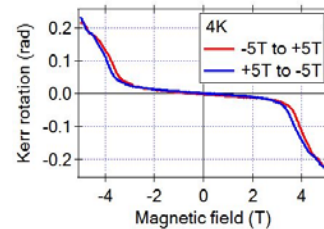


図 1. CrBr₃ 薄膜 (膜厚 ~ 50 nm) におけるカー回転角の磁場依存性. 測定温度は 4K. 赤線が磁場を -5T から +5T, 青線が +5T から -5T へ掃引したものを示す.

P26 籠状構造を有する 3-4-13 系化合物の磁場中電気抵抗

森山 広大^a, 村川 謙一^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, Swee K. Goh^b,

吉村 一良^a

^a京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

^b香港中文大

E-mail : moriyama@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



$A_3T_4Sn_{13}$ ($A = \text{Sr, Ca, La}$, $T = \text{Co, Rh, Ir}$) は bcc の格子点に位置する Sn 原子が 12 個の Sn 原子によって取り囲まれた籠状構造を有する超伝導体である (図 1). 超伝導転移のほか, $\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ などは構造相転移を示し^[1], $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ においては低温での電気抵抗率の非フェルミ液体的な挙動が確認されており^[2], これらと超伝導との関わりが注目を集めている.

本研究では, Sn 自己フラックス法により $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ の単結晶試料を合成し, 非フェルミ液体的挙動の起源の解明を主な目的として磁場中で電気抵抗測定を行った.

発表では, 電気抵抗測定の結果を元に, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ の磁気抵抗の磁場依存性とその起源などについて議論する予定である.

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

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

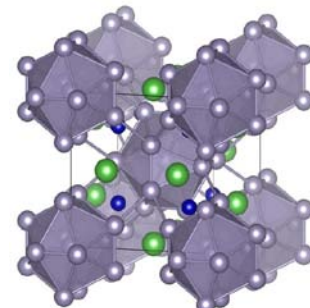


図 1 $A_3T_4Sn_{13}$ の結晶構造

P27 秩序型または無秩序型の構造を持つ $S=1$ フラストレート磁性体 $A_2B V_3F_{12}$ の物性

今西 茂^a, 後藤 真人^b, 植田 浩明^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 京都大学 化学研究所

E-mail : imanishi@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



カゴメ格子は三角形を頂点共有させることで得られる格子であり、その格子点上に位置するスピン間に反強磁性的な相互作用がはたらく場合、非常に強いフラストレーションを有する。我々はそのような格子を持つ物質群として、 $A_2BV_3F_{12}$ に着目して研究を行っている。 $A_2BV_3F_{12}$ は、変型パイロクロア AM_2F_6 の M サイトを $B^+V^{3+}=1:3$ で秩序化させた構造を持つ。ここで、 A^+, B^+ がアルカリ金属イオンであり、磁性イオンである V^{3+} ($S=1$) がカゴメ格子を形成している[1]。

これまでに我々は、この物質群に関して 3 つの新物質合成に成功しており、その物性を報告してきた[1]。いずれの化合物も高温から大きな磁気異方性を示し、強磁場磁化過程においては飽和磁化の 1/3 及び 2/3 程度でプラトー領域が現れる。

我々はこれらの物質群における新物質の合成を試みたところ、 $Cs_2LiV_3F_{12}$ と $Rb_2LiV_3F_{12}$ について、 B^+ と V^{3+} が無秩序化した構造を持つ物質が得られた。これらは無秩序化によりカゴメ格子を持たないが、局所的な電荷バランスからパイロクロア格子の各四面体内で $B^+V^{3+}=1:3$ を維持していると考えられる。当日はこれらの物性測定の結果を示し、カゴメ格子を持つ秩序型と比較・議論を行う予定である。

[1] M. Goto *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 134436 (2017).

P28 イッテルビウム化合物 Yb_4TGe_8 ($T: Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) の低次元物性

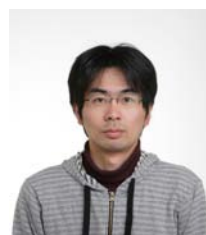
山中 俊介^a, 引地 将仁^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 松尾 晶^b,

金道 浩一^b, 吉村 一良^b

^a 京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

^b 東京大学 物性研究所

E-mail : yamanaka@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



イッテルビウム積層化合物 Yb_4TGe_8 ($T: Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) は空間群 $Cmcm$ に属し、 Yb が Ge のジグザグ鎖と、遷移金属 T を含む Ge の正方ネットによって挟まれた構造をもつ。先行研究[1]によりこの特異な構造に由来する異常熱膨張が報告されているが、その詳細な物性については明らかになっていない。そこで我々は In フラックス法によって 5 種類の単結晶試料を育成し、各種物性測定を行った。

物性の一例として、 Yb_4FeGe_8 の磁化率と逆磁化率の温度依存性を図 1 に示す。高温領域における Curie-Weiss 則に従う挙動、低温領域における近藤効果による磁化率の抑制、低次元構造に由来すると考えられる強い磁気異方性などが観測されている。

当日は電気抵抗測定、比熱測定、強磁場下での磁化測定の結果も加えて、5 物質の系統的な低次元物性について議論する。

[1] Sebastian C, Peter *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **133**, (2011).

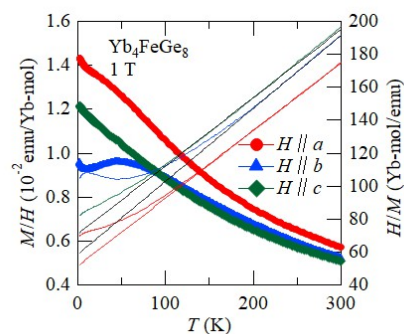


図 1. 磁化率と逆磁化率の温度依存性.

P29 M型Baフェライト単結晶のBaサイト置換による磁気特性の変化

奥津 陽太^a, 増田 順一^a, 植田 浩明^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : okutsu@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



六方晶のM型フェライト $A^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{12}\text{O}_{19}$ ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$) は c 軸を磁化容易軸とする強い一軸磁気異方性を持ち、永久磁石材料として幅広く研究されている。これらは保磁力が大きいこと・比重が小さいこと・電気抵抗が大きいこと・化学的に安定であること・高価な金属を含まないことなどの長が認められ、世界中で量産されている。

我々はこれまで、Srフェライトを中心に研究を行ってきた。その中で、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の元素置換により残留軌道モーメントを持った Fe^{2+} が生じ、これが磁気異方性を向上させる可能性を見出した。そこで、SrフェライトとBaフェライトそれぞれの中での Fe^{2+} の働き方の違いとその原因を究明するため、Baフェライトの研究を開始した。本研究では、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ のBaサイトをLaまたはCeで置換した系列についてその磁気特性を評価するため、TSFZ法による単結晶の育成、キュリー温度及び磁気特性の測定を行い、元素置換による影響を考察した。

当日は元素置換Baフェライトの測定結果を元素置換Srフェライトの測定結果と比較することにより、磁気特性に対する Fe^{2+} の働きとイオン半径がそれに与える影響について考察する予定である。

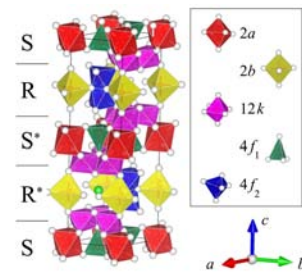


図1 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の結晶構造及び Fe^{3+} の配位環境

P30 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ の単結晶育成と物性

奈良 建佑^a, 森山 広大^a, 村川 譲一^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 太田 寛人^a, 香取 浩子^a, 吉村 一良^b

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

^b東京農工大学 物理システム工学科 香取研究室

E-mail : nara@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



$\text{A}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ ($A=\text{Ca}, \text{Mg}$, 希土類) は $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ 型の六方晶系(空間群 $P\bar{6}$) に属し、 ab 面内において Co 原子が三角状に並んだ構造を持つ。多結晶試料については詳細に構造解析がなされているが、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ および $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ についてこれまで単結晶の合成や物性に関する報告はない。リンの代わりにヒ素を用いた $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{As}_7$ は、同構造を持ち、転移温度が 38 K の強磁性であることが報告されている。

今回我々は、Snを用いたフラックス法により、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ と $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ の単結晶試料を合成した。磁気特性およびその起源を調べることを目的として、磁化の温度依存性と磁化過程を測定したところ、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ が約 60 K で強磁性に転移することを確認した(図1)。

発表では、磁化測定などの結果をもとに、本系における遍歴電子由来の磁性について議論する予定である。

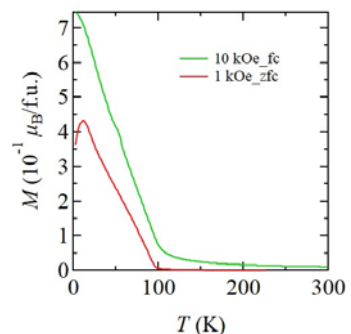


図1 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ の磁化の温度依存性

P31 ヨウ素結合ドナー, アクセプターを用いた電荷移動錯体の開発

中野 義明^{a,b}, 石田 耕大^a, 高橋 佑輔^a, 石川 学^b, 大塚 晃弘^{a,b},
矢持 秀起^{a,b}, 売市 幹大^c, 春木 理恵^d, 熊井 玲児^d, 足立 伸一^d,
前里 光彦^a, 北川 宏^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^b京都大学 環境安全保健機構
物性科学センター, ^c分子科学研究所, ^d高エネルギー加速器研究機構

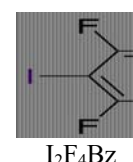
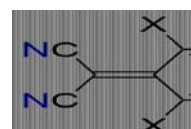
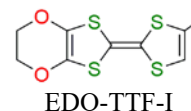
E-mail : nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp



ヨウ素結合は, ヨウ素上の電荷分布の強い異方性のために指向性が強く, 結晶中の分子配列制御において重要な超分子相互作用として注目されている. 本研究では, このような相互作用を利用した配列制御や物性発現を目指して, ヨウ素結合ドナーEDO-TTF-I, ヨウ素結合アクセプター部位であるシアノ基を有する TCNQ 類の電荷移動錯体の構造と物性を検討した.

(EDO-TTF-I)₂ClO₄ は, 室温付近で半導体的挙動を示すが, 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していく. この相転移挙動と構造との関係を調べたところ, EDO-TTF-I 分子の 2 量体が 4 量体へと変化し, その際, EDO-TTF-I 分子と ClO₄ との間のヨウ素結合が 4 量体の電荷分布を安定化していることが分かった.

(MDABCO)₂(TCNQ)₃, (MDABCO)(F₄TCNQ)はともに半導体的導電性を示し, MDABCO 同士の水素結合から成る 1 次元鎖と TCNQ, F₄TCNQ の積層カラムの間に水素結合が形成されていた. また, (MDABCO)₂(TCNQ)₃ と I₂F₄Bz を混合磨砕し, 赤外スペクトルを測定したところ, C=N 伸縮モードが高波数側へシフトしたことから, ヨウ素結合の形成が示唆された.



P32 全 TTF 型ラジカル塩の分子および電荷配列構造の解析

石川 学^a, 中野 義明^{a,b}, 大塚 晃弘^{a,b}, 矢持 誘起^{a,b}

^a京都大学 環境安全保健機構 附属物性科学センター

^b京都大学 理学研究科 化学専攻 分子性材料分科

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



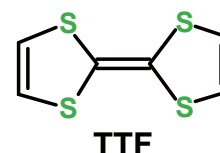
平面形π共役分子であるテトラチアフルバレン(TTF)は, 電子を放出して安定な陽イオンラジカルになるドナー分子であり, その誘導体は分子性機能固体の成分としてしばしば用いられる. TTF 骨格の 4 つのビニル位には, 化学修飾によって様々な置換基を導入することが可能であるため, 陰イオン性の置換基を持つ TTF 誘導体を用いることで, アクセプター分子を用いた電荷移動錯体や, 閉殻陰イオンを用いた従来のラジカル塩のみならず, TTF 誘導体のみによる全 TTF 型ラジカル塩を得ることが可能である. カルボキシル基とカルボキシラート基を 2 つずつ持つ TTF 誘導体, [TTF(CO₂)₄H₂]ジアニオン(以下 TTF ジアニオン)は, TTF, およびそのテトラメチル誘導体(TMTTF)やオクタメチレン誘導体(OMTTF)との全 TTF 型ラジカル塩を形成すると報告されている. [1-3] 上記の塩では, 化学的に誘起された電荷秩序状態が発達しており, 本研究では, これらのラジカル塩における分子配列および電荷配列について比較することで電荷不均化の機構について考察した. 当日は, 各結晶中の分子および電荷配列構造, さらに観測された構造的な共通点について紹介する.

references

[1] N. Mercier *et al.*, *Chem. Commun.*, 2001, 2722-2723

[2] 上中 敬太 修士論文 京都大学 2016

[3] 村上 賢太郎 修士論文 京都大学 2018



P33 ハロゲン結合供与性有機半導体 X₂BTBT の合成と物性

福島 太陽^a, 中野 義明^{a,b}, 石川 学^b, 矢持 秀起^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

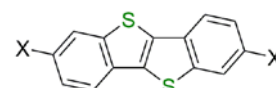
^b 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : h2s@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp



「持続可能な社会」に向けての取り組みの重要性が叫ばれる今、孤立電子機器の電源として、軽く、無害で、作りやすく、フレキシブルな有機電子材料は最適である。一方、熱電材料はフォノンにとってはガラスのように乱れていながら、電子にとっては結晶のように規則正しい高導電性物質であればよいという指針(Phonon Glass Electron Crystal [1])に基づいて開発が行われてきた。本研究では、熱電材料として理想的な構造を構築するためにハロゲン結合に着目し、有機半導体

BTBT にハロゲンを導入した Br₂BTBT, I₂BTBT について検討した。これらの分子では、ハロゲン上の電荷分布が異方的になっており、C-X (X = Br, I) 結合方向に σ ホールと呼ばれる正電荷の領域が存在し、この部分とルイス塩基の間で指向性の強いハロゲン結合が形成されると考えられる(図 1)。2-クロロベンズアルデヒドとジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとの反応で BTBT [2]を合成し、鉄触媒存在下、臭素で臭素化して Br₂BTBT [3]を合成した。さらに Br₂BTBT をヨウ化銅(I), およびヨウ化ナトリウムでヨウ素化して I₂BTBT を得た。当日は、それらの合成、および物性の詳細を報告する。



BTBT: X = H
Br₂BTBT: X = Br
I₂BTBT: X = I

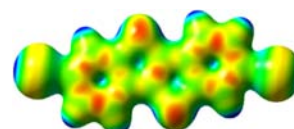


図 1 I₂BTBT の静電ポテンシャル。青が正電荷、赤が負電荷の領域。

[1] G. A. Slack, In *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe Ed., CRC Press, 1995.

[2] 東工大, DIC(株), 特開 2015-30727, 2015-2-16.

[3] V. S. Vyas *et al.*, *CrystEngComm*, 2014, 16, 7389.

P34 アニオン部位を持つ TTF 誘導体[EDO-TTF(CO₂)₂H]を用いた新規電荷秩序物質の作製

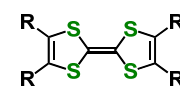
平原 蒼士^a, 石川 学^b, 大塚 晃弘^{a,b}, 矢持 秀起^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

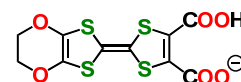
^b 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : hirahara.takashi@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp

分子性結晶は、化学構造自由度を始めとする多様な内部自由度を持つ分子が凝集した系であり、分子内および分子間自由度の競合と協奏による多彩な物性発現が期待されている。中でも、ドナー分子であるテトラチアフルバレン(TTF)とその誘導体を用いた電荷秩序物質には、温度変化のみならず光照射によって顕著な相転移を引き起こすものが知られており、学術的、応用的な関心が寄せられている[1]。我々は、分子形状や酸化還元電位が十分に異なる複数種の TTF 誘導体に周期的



TMTTF: R=CH₃
OMTTF: RR=(CH₂)₄



[EDOTTF(CO₂)₂H] (A)

な積層を形成させることによる電荷秩序物質の構築を試みてきた。この手法により、既に分子全体としてジアニオンとなる TTF 誘導体を用いて相転移を起こす電荷秩序物質を得ている[2]。本研究では、新たにモノアニオンである標題化合物(A)を合成し、従来型 TTF 誘導体(D = TMTTF, OMTTF)との周期的混晶として 1:1 組成のものを 2 種得ることに成功した。D = TMTTF ではジアニオン系では見られなかった[D, D, A, A]型積層が、D = OMTTF では[D, A, D, A]型の積層様式が観測された。当日はこれら錯体の合成と結晶構造について報告する。

[1] K. Onda, H. Yamochi, S. Koshihara, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 3494-3503 (2014) など

[2] 平原ら 第 12 回分子科学討論会, 3D13 (2018).

P35 ハロゲン結合性陽イオンラジカル塩(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄の合成と構造

村上 才門^a, 中野 義明^{a,b}, 石川 学^b, 矢持 秀起^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

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



有機導電体は多様な物性を発現する強相関電子系の舞台として研究されている。一方、所望の物性を発現するためには、結晶中の分子配列を制御することが大きな課題である。本研究では、ハロゲン結合を構造制御や特異な物性発現に利用するため、含臭素ドナー分子 EDO-TTF-Br₂ を用いて陽イオンラジカル塩を作製し、その構造を調べた。

EDO-TTF-Br₂ と(Bu₄N)ReO₄ を含む溶液中で電解結晶成長を行ったところ(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ の単結晶を得た。EDO-TTF-Br₂ 分子は結晶学的に 2 種類(A(赤)とB(青))になっており、それらが交互に積層していた(図 1)。分子 A, B の中央の C=C の結合長は、1.353(7), 1.371(6) Å であり、分子 B の方が A よりもよりイオン化していると考えられる。また、分子 A, B と ReO₄ の短距離接触(図 2)に着目すると、相互作用している角度から分子 B の方がより強く ReO₄ と相互作用しており、分子 B の正電荷を安定化していることが示唆された。

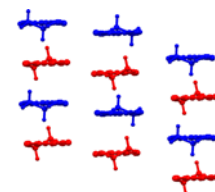
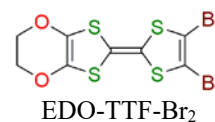


図 1 分子配列

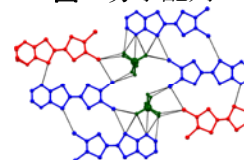


図 2 短距離接触

P36 ヨウ素結合供与部位を導入した EDO-TTF-I₂ の陽イオンラジカル塩の電解合成と構造

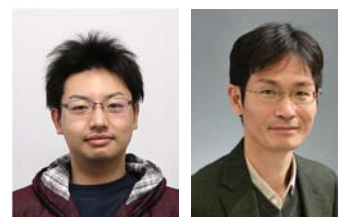
小野田 祥太郎^a, 中野 義明^{a,b}, 石川 学^b, 石田 耕大^a,

矢持 秀起^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : onoda.shotaro.58c@st.kyoto-u.ac.jp



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指向性の強い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。これまでに我々は、ヨウ素を 1 つ導入したドナー分子 EDO-TTF-I の陽イオンラジカル塩の構造と物性について報告してきた[1]。本研究では、ヨウ素を 2 つ導入した EDO-TTF-I₂ と ReO₄ 陰イオンからなる陽イオンラジカル塩を作製し、構造を調べた。

EDO-TTF-I₂ と(Bu₄N)ReO₄ を含む溶液中で電解結晶成長を行ったところ複数種の黒色結晶が得られた。X 線構造解析の結果、得られた結晶の 1 つは、(EDO-TTF-I₂)ReO₄ の組成をとっていることが分かった(図 1)。結晶中で EDO-TTF-I₂ 分子は Head-to-Tail 型で積層した 2 量体を形成し、2 量体間は ReO₄ 陰イオンの存在により、分子長軸方向に大きくずれていた。また、EDO-TTF-I₂ 分子の積層方向だけでなく、短軸方向に隣り合った分子間にも短距離接触が見られた。

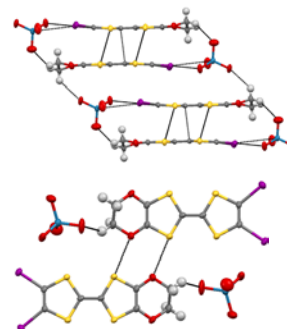
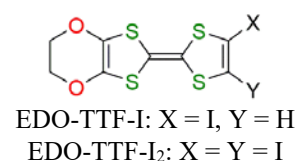


図 1 (EDO-TTF-I₂)ReO₄ における短距離接触

[1] Y. Nakano *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2, 752

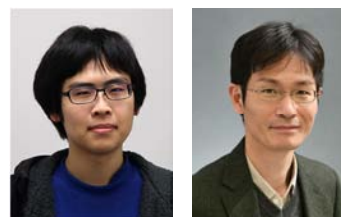
P37 ヨウ素結合供与, 受容部位の両方を有するオリゴチオフェンの合成と構造

橋本 墨人^a, 中野 義明^{a,b}, 石川 学^b, 矢持 秀起^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

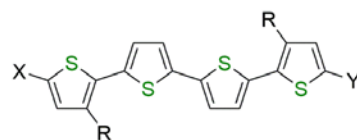
^b 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : ruito@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp



熱電材料の開発は, 持続可能な社会を実現する上で重要な課題であるが, 実用レベルの熱電材料の多くは希少・毒性元素が含まれた無機材料である. 一方, 資源的に豊富な高性能有機熱電材料を開発するためには, 分子配列を精密に制御する必要がある. そこで我々は指向性の強い超分子相互作用であるヨウ素結合に着目してきた. 本研究では, 有機熱電材料の構成分子としてヨウ素結合供与・受容部位の両方を有するオリゴチオフェンを設計・合成し, その構造を調べた.

DFT 法により計算した PM-IDEt4T⁺ の静電ポテンシャルを図 1 に示す. ヨウ素上の電荷分布については, C-I 結合軸方向に σ ホールと呼ばれる正電荷, それと垂直な方向に負電荷の領域が分布している. また, ピリミジンの窒素上は負電荷の領域となっており, ヨウ素結合受容部位となることが期待される. PM-DHex4T は, DHex4T をヨウ素化して I₂DHex4T [1]を得た後, I₂DHex4T と 5-エチニルピリミジンとを菌頭カップリングで反応させることにより合成した. また X 線構造解析により, R 値 37.93%ながら I...N の短距離接触が確認できた.



DHex4T: X = Y = H, R = Hexyl

I₂DHex4T: X = Y = I, R = Hexyl

PM-IDHex4T: X = PM, Y = I, R = Hexyl

PM-IDEt4T: X = PM, Y = I, R = Ethyl

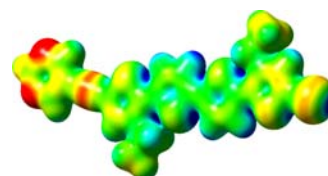
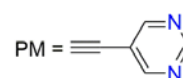


図 1 PM-IDEt4T⁺ の静電ポテンシャル. 青が正, 赤が負電荷の領域.

[1] P. F. Xia *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, 47, 137.

P38 三角格子スピン液体 κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ の一軸性歪み効果

留野慎也^a, 前里光彦^a, 吉田幸大^{a,b}, 平松孝章^b, 斎藤軍治^{a,b}, 北川 宏^a

京都大学理学研究科化学専攻固体物性化学研究室^a,
名城大学農学部^b

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



κ -(ET)₂M₂(CN)₃ (M = Cu, Ag) は伝導面内の ET ダイマー上にスピンの局在する三角格子 Mott 絶縁体であり, 常圧ではスピン液体的振る舞いを示す[1,2]. また, κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ は 4 kbar 程度の静水圧下で Mott 転移する一方, κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ は転移に 10 kbar の静水圧を必要とし, 圧力誘起超伝導転移温度 T_{sc} は加圧とともに単調減少することがわかっている. 我々は T_{sc} と三角格子の異方性の関係を調べるために, κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ の一軸歪下での伝導度測定を行った. 詳細は当日紹介する.

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

[2] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 107203 (2016).

P39 ロジウム炭化物の電極触媒活性評価

脇坂 拓生^a, 草田 康平^a, Dongshuang Wu^a, Xie Wei^b, 古山 通久^c,
北川 宏^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 九州大学 稲盛フロンティア研究センター 次世代エネルギー研究部門

^c 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点

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



元素周期表において 118 種の元素が存在する内、安定で我々が使用できる元素は 80 種程度である。これらの元素を混ぜ合わせることで様々な機能・物性を有する材料が創出されている。しかしながら、原子レベルで混合できる元素の組み合わせは限られている。近年、ナノサイズ化することで、バルクでは相分離する元素対からなる固溶合金が作製され、ナノ物質における材料開発の可能性が広がっている^[1]。しかし、その多くは金属元素の組み合わせであり、特に触媒として有用な白金族元素と地球上で豊富に存在する窒素、炭素等の軽元素の組み合わせは十分に研究されていない。この組み合わせはバルクでは安定な合金を形成しにくく、実験的に報告されている例は極めて稀である。我々は、このような組み合わせの一つであるロジウム炭化物の合成に世界で初めて成功した^[2]。今回我々は、得られたロジウム炭化物を電極触媒に用い、水素発生反応に対する活性評価を行った。

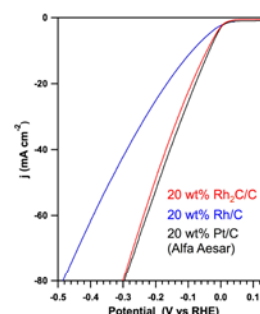


図 HER polarization

[1] K. Kusada and H. Kitagawa, *Adv. Mater.* **28**, 1129 (2016)

[2] 脇坂拓生 他, 第14回LTM講演会・研究交流会 (2016)

P40 電子アクセプター性の配位子を用いた新規白金四角形錯体の合成

青木 健太郎, 大坪 主弥, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性科学研究室

E-mail : kentaro_aoki@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp



環状金属錯体はこれまでに多く合成されてきており、その選択的な分子吸着特性や反応場などの機能についても研究されている^[1]。しかし、環状金属錯体に対して置換基修飾を施すことで機能開拓を行った例はほとんどない。今回我々は、電子アクセプター性を有する dpndi (*N,N'*-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalene diimide) を配位子に用いて環状四角形錯体の合成を行った。dpndi と Pt 錯体 Pt(en)(NO₃)₂ (en = ethylenediamine) を溶液中で三週間加熱攪拌して環状四角形錯体 [Pt(en)(dpndi)]₄(NO₃)₈ を合成し、対アニオン交換を行って [Pt(en)(dpndi)]₄(SO₄)₄·20H₂O (錯体 **1**) の単結晶を得た。単結晶 X 線回折からは、錯体 **1** が Pt-Pt 距離 19.445(3) Å の明瞭な四角形構造を有することが確認された (Figure)。サイクリックボルタンメトリーからは、フリーの配位子である dpndi と比較して第一波、第二波ともに低電位側にシフトしており、錯体 **1** がより容易に還元されることが明らかとなった。詳細は当日報告する。

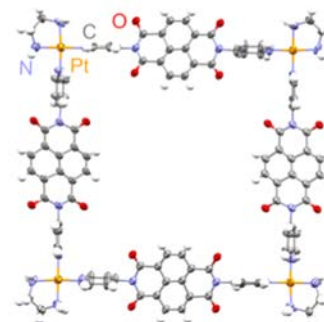


Fig. 錯体 **1** の 100 K における結晶構造。対アニオンおよび結晶水は省略。

Reference

[1] a) P. J. Stang *et al.*, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7001.

b) A. Kumar *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 922.

P41 新規白金三価複核錯体の合成と物性

森山 隼人, 大坪 主弥, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

E-mail : moriyama.hayato.54m@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp



一次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX-chain 錯体)は、複核化した金属とハロゲンが交互に並んだ一次元鎖状の骨格を持つ。配位子としてジチオ酢酸系を用いた MMX-chain 錯体は中性の一次元鎖状構造を持ち、ハロゲン架橋型の錯体として初の金属的伝導性を発現する系である^[1]。配位子のアルキル鎖の炭素数を系統的に変化させた錯体は報告されてきたが、配位子に金属との配位サイトを持たせて次元性の拡張を実現した例はない。この観点から我々は、アルキル鎖に配位能を有するジチオ酢酸系配位子(4-Cyanodithiobenzoic acid: Hcdtb)を用いて新規 MMX-chain 錯体の合成を目指した。本研究では、水熱合成法を用いることで MMX-chain 錯体の前駆体である新規白金三価複核錯体 $\text{Pt}_2(\text{cdtb})_4\text{I}_2$ を得た。単結晶 X 線回折測定の結果、明瞭な白金の二核構造が確認された(図 1)。詳しい合成法と物性については当日報告する。

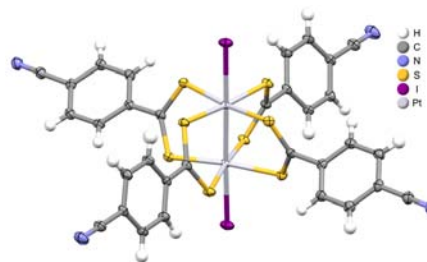


図 1 新規白金三価複核錯体 $\text{Pt}_2(\text{cdtb})_4\text{I}_2$ の構造

[1] M. Mitsumi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11179 (2001)

P42 Si(111)表面上の In 単原子層金属の構造 : LEED と STM による研究

寺川 成海, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : terakawa@surf.kuchem.kyoto-u.ac.jp



半導体表面上に単原子層の金属を吸着させた系は究極に薄い金属とみなせ、2 次元電子系の物性を探索する上で興味深い。しかし、実際に 2 次元的な電子状態をもつ単原子層金属の例は非常に少ない。最近、我々は Si(111)表面に In を吸着させたときにできる ' $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex' と呼ばれる相がそのような単原子層金属であることを明らかにした^[1]。しかしその真の原子構造は未解明である。そこで、この相の原子構造を低速電子回折(LEED)および走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて調べた。

hex 相は $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 周期を持つと考えられていた^[2]。しかし、hex 相の LEED パターンのスポット位置は $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 逆格子からずれており、その位置から求めた $[1\bar{1}0]$ 方向の周期は 8.9 Å であった。これは $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ の場合の 93% に相当する。STM 実験では、hex 相は $[11\bar{2}]$ 方向に沿った鎖状構造として観察された。この原子鎖にはジグザグ型と直線型の 2 種類が見られ、原子鎖間の平均間隔は LEED で得られた周期と一致した。これらの実験結果は、In 原子と下地の Si 原子との位置関係を考慮した束縛条件を用いた簡単なモデルで再現でき、hex 相が $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 周期から 1 方向 ($[1\bar{1}0]$ 方向) に 2.1% 収縮した不整合構造をもつことがわかった。

[1] S. Terakawa, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 365002 (2018).

[2] A. A. Saranin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 035436 (2006).

P43 LaFeAsO_{1-x}H_x の第二反強磁性相における NMR

藤原直樹^a, 桑山昂典^a, 中川悟志^a, 飯村壮史^b, 松石聡^b, 細野秀雄^b

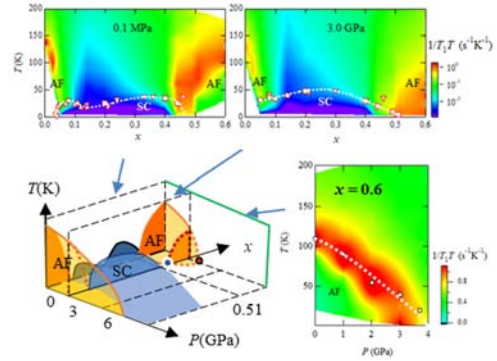
^a 京都大学 人間・環境学研究科

^b 東京工業大学 フロンティア・応用セラ研

E-mail : takeuchi.masayoshi.54e@st.kyoto-u.ac.jp

1111 系超伝導体 LaFeAsO_{1-x}H_x は、H ドープ量が増えると、反強磁性(AFM)相に続いて二つの超伝導ドームが現れ、さらに高ドープ領域で再び AFM 相 ($x \geq 0.49$) が現れる[1-4]. 高压下では、二つのドームが一つになり、磁気揺らぎは常圧の場合とほとんど変化がないにもかかわらず、超伝導転移温度 T_c は大幅に上昇する[3]. 一方、第二 AFM 相では加圧によりネール点 T_N が減少する [4].

今回、我々は $x=0.6$ の試料において最大 4.0 GPa の圧力下で核磁気共鳴測定を行った結果、反強磁性がほぼ消滅し、4.0 GPa が圧力誘起の量子臨界点であることが明らかになった.



- [1] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 097002 (2013).
- [2] R. Sakurai *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 064509 (2015).
- [3] N. Kawaguchi *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 161104(R) (2016).
- [4] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 140507 (R) (2017)

P44 FeSe_{1-x}S_x ($x = 0.12$)における高压下 ⁷⁷Se - NMR 測定

桑山 昂典^a, 松浦 康平^b, 水上 雄太^b, 笠原 成^c, 松田 祐司^c,

芝内 孝禎^b, 上床 美也^d, 藤原 直樹^a

^a 京都大学 人間・環境学研究科, ^b 東京大学 新領域創成科学研究科,

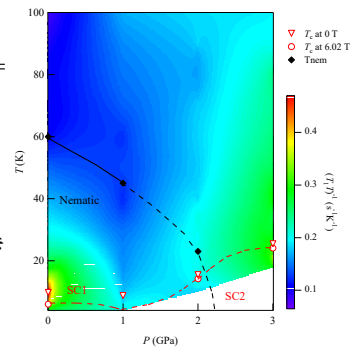
^c 京都大学 理学研究科, ^d 東京大学 物性研究所

E-mail : kuwayama.takanori.55e@st.kyoto-u.ac.jp



FeSe は常圧で反強磁性を伴わないネマティック転移を生じ、圧力を加えると 2-6 GPa の範囲で反強磁性を示し、磁気秩序の消失とともに 6 GPa 付近で超伝導転移温度 $T_c \sim 37$ K の超伝導ピークを持つ。また、Se サイトを S で置換することによりネマティック転移温度は抑制され、ネマティック相と圧力誘起反強磁性相の間にピークを持つ超伝導ドームが現れる。 [1] この超伝導領域において磁気ゆらぎと T_c との関連を探ることは、FeSe 系、ひいては Fe 系超伝導一般における超伝導発現機構を解明するために重要な役割を果たすと考えられる。

我々は、 T_c と各種ゆらぎの関連を調べるため、FeSe_{1-x}S_x ($x = 0.12$) において ⁷⁷Se-NMR を行い、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度・圧力依存性を調べた。その結果、磁気秩序を示さない常圧の方が反強磁性相近傍の 3.0 GPa よりも磁気揺らぎが小さいことがわかった。今回の発表では、この反強磁性揺らぎの異常な圧力変化が Fermi 面のトポロジー変化で説明できることを議論する。



- [1] K. Matsuura *et al.*, Nat. Commun. **8**, 1143 (2017).

図 $1/T_1T$ の圧力変化

P45 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の低磁場ホール抵抗測定

渋谷見 雄貴, 田畑 吉計, 和氣 剛, 中村 裕之
京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : shibutami.yuki.87s@st.kyoto-u.ac.jp



シャンダイト型遷移金属化合物 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (Co シャンダイト) は、磁性原子である Co がカゴメ格子を形成する強磁性体であり、キュリー温度は $T_C \approx 172$ K である。近年の研究の結果、Co シャンダイトには転移温度近傍の低磁場領域において磁化の異常や交流磁化率における遅いスピンドイナミクスといった特徴が見られることから、未知の磁気相が存在していると考えられている[1]。磁化や交流磁化率の特徴がスカーミオン格子相に見られる特徴と類似していることなどから、Co シャンダイトにおいても低磁場領域にスカーミオンのようなトポロジカルな性質を持ったカイラルスピントクスチャが発現している可能性がある。

本研究では、ホール抵抗測定からカイラリティに由来するトポロジカルホール抵抗を見積もり、Co シャンダイトにおけるカイラル構造の有無について調べた。その結果、未知の磁気相内にあたる T_C のごく近傍で、磁化に比例する自明な異常ホール抵抗以外の正の寄与 $\Delta\rho_{xy}(>0)$ が観測された他、未知相の外の強磁性領域においては負の寄与 $\Delta\rho_{xy}(<0)$ が観測された。観測された付加項がカイラルなスピントクスチャの出現を示すものかどうか、現在検討中である。

[1] M. A. Kassem et al., Phys. Rev. B 96, 014429 (2017).

P46 η -カーバイド型酸化物 $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$ の磁性

堀川滉貴, 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: horikawa.koki.73e@st.kyoto-u.ac.jp



η -カーバイド型化合物は空間群 $Fd-3m$ に属しており、一般には $\text{T}_3\text{M}_3\text{X}$ という組成式で表される。遷移金属 T はパイロクロア格子と四面体格子が組み合わさった星型四面体副格子を形成している。この格子は四面体を基調としているため、低温まで秩序状態が不安定化し、ゆらぎの大きな状態が残る幾何学的フラストレーションの効果が期待される。

これまでの η -カーバイド型化合物の研究は、主に Fe を磁性元素とした $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ や $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ を中心に行われていた。本研究ではより反強磁性的な相関を期待し、Cr を含む化合物に注目した。これまでの $\text{T} = \text{Cr}$ の η -カーバイド型化合物の報告は $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$ のみで、詳細な物性報告はなされていない。そこで本研究では $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$ の物性探索を行った。現状では $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$ の純良試料合成の条件の検討を行っている。今後は $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$ の磁性などを解明し、新奇な物性の探索を行う。

P47 La-Co 置換 SrM 型フェライトの Al, Cr, Mn 添加による磁気異方性に対する影響

西田 浩紀, 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 磁性物理学研究室

E-mail : nishida.hiroki.63x@st.kyoto-u.ac.jp



M 型フェライト ($AFe_{12}O_{19}$, $A=Ca, Sr, Ba, Pb$) は化学的に安定で、また安価であることから永久磁石として幅広い用途に用いられており非常に高い普及率を誇る。Fe³⁺の一部をCo²⁺に置換し電荷補償としてSr²⁺にLa³⁺を置換することで、磁気異方性が向上することが知られている。5種類のFe³⁺サイトのうち四面体サイトである4f₁サイトに置換したCo²⁺のみが磁気異方性の向上に寄与することが近年の研究で明らかになった。我々は八面体サイト(12k, 2a, 4f₂)への志向性がある三価の金属 (Al³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺)を同時に置換することによってCo²⁺のサイト選択を4f₁に集中させ、Co置換による磁気異方性増加の効率を向上させることを試みた。セルフフラックス法を用いて様々な仕込み組成の単結晶 Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yA_z(A=Al³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺)を作成した。これらの単結晶の組成分析及び磁気異方性の評価を今後行っていく予定である。

P48 六方晶ラーベス相Zr(Fe, Sb)₂の磁性

三浦 瑞生^a, 和氣 剛^a, 田畑 吉計^a, 中村 裕之^a
^a京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室
E-mail : miura.tamaki.56x@st.kyoto-u.ac.jp



現在の永久磁石の市場は、磁気特性に優れ高価な希土類磁石と、廉価なフェライト磁石の両極端に二分されており、これらの間を埋める磁石は新たな市場を開拓する可能性がある。安価なZrを用い、比較的飽和磁化が大きいラーベス相化合物ZrFe₂はその候補の一つである。構造は等方的な立方晶C15型であり永久磁石には向かないが、高温相として一軸異方性のある六方晶C36型が存在しており、この相を室温で安定化できれば永久磁石への応用が期待できる。

本研究では2つの方法を用いて室温で六方晶を得ることを試みた。一方はZrFe_{2+δ}を高温から急冷する方法であり、もう一方はSbを添加することで六方晶相を室温で安定化する方法である。これまでの結果、前者の方法は半分以上が六方晶相の試料が得られ、後者の方法では六方晶相が大部分を占める試料が得られた。後者の試料の磁化測定を行ったところSbが含まれていても室温で強磁性を示すことがわかった。

P49 トポロジカル絶縁体の表面状態におけるスピン流—電流変換

安藤 裕一郎^a, 白石 誠司^a

^a 京都大学 工学研究科 電子工学専攻 電子物理工学講座

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

トポロジカル絶縁体 (TI) の表面状態では伝導電子の運動量によりスピンの向きが一意に決まるスピン運動量ロックにより, 高効率なスピン流電流変換が期待されている. 本研究では銅を用いた横型スピバルブを用いて純スピン流を生成し, TI に注入することにより, スピン流電流変換効率を評価した.

Figure 1(a)に実際に作製したスピデバイス走査型電子顕微鏡像を示す. $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (Py) から Cu チャネルに電流を印加することにより, Cu 中にスピン蓄積を生成する. Cu チャネルに TI を接合することにより蓄積したスピンの一部が流入し, Cu 中に残留するスピンが減少することが期待される. 実際にスピン蓄積量を評価したところ (Figure 1(b)), スピン蓄積信号の明瞭な減少を確認した. 発表ではスピン流電流変換の実験結果および変換効率を評価した結果についても報告する.

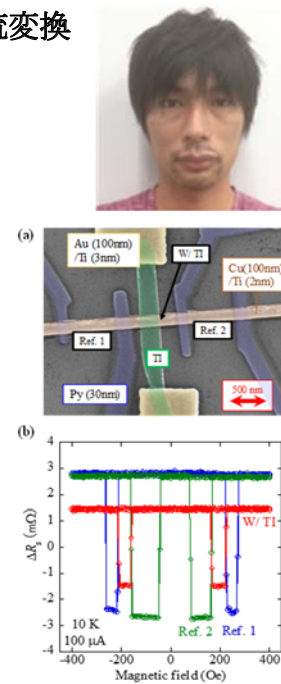


Figure 1 (a) A SEM image of fabricated Cu-based lateral spin valve with TI. (b) Nonlocal magnetoresistance for Ref.1, Ref.2 and W/TI device at 10 K.

P50 高温超伝導体テラヘルツ光源における円偏光特性の精密評価

前田 慶一郎, 中村 恵大, アセム エルアラビ, 藤田 秀眞, 掛谷 一弘

京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学講座

E-mail : maeda.keiichiro.63m@st.kyoto-u.ac.jp

テラヘルツ波と呼ばれる振動数が0.1から10テラヘルツ (THz) の領域の電磁波については, 分析や通信などの応用を目的として, 光源の開発が進められている. その中でも, 高温超伝導体Bi-2212を用いたテラヘルツ光源は, ジョセフソン接合を用いた新しいデバイスである. 高温超伝導テラヘルツ光源から連続的に放射された電磁波における発振周波数は, 高温超伝導体単結晶上に形成されるメサ構造の形状によって決定されることが知られている[1]. これまでに我々は, 正方形から角を切り取った切対角正方形のメサ構造を作製し, 0.4 THz付近の周波数において, 99.7%に及ぶ円偏光度の電磁波の放射を報告した[2]. また, 図1のような円盤の周囲の一部を切り取った形状のメサ構造でも, 円偏光の放射を報告した[3]. しかし, これまでの測定は偏光子の透過率のみであり, 円偏光の重要なパラメータである電場のカイラリティ (回転方向) については測定されていなかった.

カイラリティを測定するためには, テラヘルツ領域で使用可能な QWP (4 分の 1 波長板) を光学系に挿入し, 透過強度測定を行うことで, ストークスパラメータを算出することが必須である. 今回, 図 1 に示した円形状メサからの放射電磁波におけるカイラリティを, ストークスパラメータの算出により, 測定したので報告する.

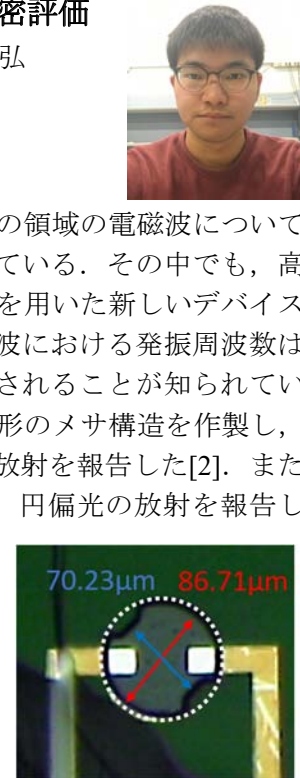


図 1 測定したデバイス

[1] I. Kakeya and H. -B. Wang, Supercond. Sci. Technol. **29**, 073001(2016).

[2] A. Elarabi et al., Phys. Rev. Appl. **8**, 064034(2017).

[3] A. Erarabi et al., Appl. Phys. Lett. **113**, 052601(2018).

P51 On the energy splitting in the Jahn-Teller $E \otimes E$ system

Kohei Tada

Graduate School of Engineering, Kyoto University

E-mail : tada.kohei.6c@kyoto-u.ac.jp



An $E \otimes E$ molecular system is possible to distort its molecular structure from an equilateral-triangle to an isosceles-triangle by the Jahn-Teller (JT) effect. Assuming the potential barriers are high enough to localize the wave function of this system at three minima of the potential energy surface (corresponding to the isosceles-triangular structure), the Schrödinger equation for this system can be converted into the equation for a hindered rotor, i.e. the equation for a particle on a circle with trigonometric circumferential potential functions. The quantum condition for hindered rotors based on the Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) method has already reported in Ref. 1. I numerically solved this condition equation and obtained the relationship between the energy splitting due to the JT effect and the height of the circumferential potential barriers for the vibrationally ground state. Based on this calculation, the observed discrete features of the vibronic bands of nitrate radical (NO_3), reported in Refs. 2 – 4, can be explained to be due to the JT effect.

[1] W. H. Miller, *Science* **233**, 171 (1986).

[2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 297 (1996).

[3] K. Tada, W. Kashihara, M. Baba, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).

[4] K. Tada, K. Teramoto, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **142**, 114302 (2015).

運営状況

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成30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	721	816	966	404	788	683	4,378
理学研究科・物理学第一	7,880	7,842	7,746	7,982	8,349	7,411	47,210
理学研究科・その他	0	0	0	0	74	0	74
人間・環境学研究科	88	757	469	593	582	454	2,943
工学研究科	211	405	0	0	212	78	906
医学研究科	516	629	400	584	394	414	2,937
薬学研究科	198	28	30	198	41	33	528
農学研究科	74	0	74	34	94	68	344
エネルギー科学研究科	1,706	0	0	484	255	0	2,445
物質－細胞統合システム拠点	0	42	0	0	0	49	91
環境安全保健機構 (低温物質管理部門及び物性科学センター)	1,626	2,183	2,568	1,579	1,366	926	10,248
合計	13,020	12,702	12,253	11,858	12,155	10,116	72,104

液体窒素供給量

平成30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)	4,792	4,559	4,259	4,079	4,520	5,068	27,277
理学研究科・物理学第一	2,482	2,246	2,669	2,938	2,358	2,010	14,703
理学研究科・その他	807	555	686	522	786	585	3,941
人間・環境学研究科	737	438	442	408	515	283	2,823
工学研究科	639	551	662	769	757	517	3,895
医学研究科	957	797	757	703	744	496	4,454
医学部附属病院	40	29	50	31	31	11	192
薬学研究科	301	499	0	0	0	0	800
農学研究科	2,338	2,084	2,481	2,303	1,970	1,816	12,992
エネルギー科学研究科	781	774	750	856	404	301	3,866
情報学研究科	0	0	0	0	10	0	10
生命科学研究所	807	996	923	801	720	785	5,032
地球環境学堂	50	44	33	8	16	45	196
ウイルス・再生医科学研究所	1,998	1,902	2,067	1,593	1,700	1,741	11,001
国際高等研究院	31	147	62	0	0	0	240
放射性同位元素総合センター	114	128	130	121	173	192	858
物質－細胞統合システム拠点	618	810	794	758	512	660	4,152
外部機関との連携研究室	346	349	233	348	347	329	1,952
環境安全保健機構・低温物質管理部門	782	506	622	656	421	250	3,237
合計	18,620	17,414	17,620	16,894	15,984	15,089	101,621

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成 30 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
エネルギー理工学研究所	449	96	385	290	495	213	1,928
産官学連携本部	54	130	74	142	105	0	505
化学研究所	1,652	1,961	1,393	1,672	1,641	1,474	9,793
生存圏研究所	0	0	163	0	0	0	163
合 計	2,155	2,187	2,015	2,104	2,241	1,687	12,389

液体窒素供給量

平成 30 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
農学研究科・農学部	448	428	443	250	210	360	2,139
工学研究科・工学部	390	280	120	130	194	136	1,250
エネルギー理工学研究所	1,546	1,528	1,466	1,262	1,158	1,382	8,342
産官学連携本部	0	61	8	35	18	0	122
化学研究所	2,863	3,153	2,598	2,607	2,300	1,976	15,497
生存圏研究所	460	415	454	548	534	388	2,799
合 計	5,707	5,865	5,089	4,832	4,414	4,242	30,149

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成 30 年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・電子工学	359	493	502	295	362	287	2,298
工学研究科・材料化学	239	324	299	182	253	285	1,582
工学研究科・物質エネルギー化学	414	422	386	470	386	396	2,474
工学研究科・分子工学	96	129	137	119	79	78	638
工学研究科・高分子化学	47	98	36	56	44	35	316
工学研究科・合成・生物化学	118	85	95	146	78	76	598
合 計	1,273	1,551	1,455	1,268	1,202	1,157	7,906

液体窒素供給量

平成 30 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	37	69	30	7	0	6	149
工学研究科・機械理工学専攻	115	79	96	74	69	45	478
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	88	76	109	68	86	48	475
工学研究科・原子核工学専攻	119	111	85	120	79	79	593
工学研究科・電気工学	582	2,473	946	2,923	2,042	2,022	10,988
工学研究科・電子工学	12,071	12,194	10,198	10,821	10,740	11,132	67,156
工学研究科・材料化学	1,669	1,619	1,608	1,874	1,842	985	9,597
工学研究科・物質エネルギー化学	1,070	990	832	1,185	1,147	581	5,805
工学研究科・分子工学	739	605	785	721	766	573	4,189
工学研究科・高分子化学	1,172	1,689	1,190	1,208	1,128	982	7,369
工学研究科・合成・生物化学	1,337	1,538	1,085	1,292	1,162	1,081	7,495
工学研究科・化学工学	189	275	253	254	173	185	1,329
合 計	19,188	21,718	17,217	20,547	19,234	17,719	115,623

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	極低温物性化学実験室	市川 能也(宇治 4550)
桂	Aクラスター・液体窒素 CE	西崎 修司(桂 7407, 桂 2136) 多田 康平(桂 2881, 桂 2136)、掛谷 一弘(桂 2265) 中村 武恒(桂 7353)、小林 洋治(桂 2509)
	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 (2019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	北川 俊作	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	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
3	大学院農学研究科	農 学 部	農学部総合館地階 S-014室	寺本 好邦	森林科学 6 2 5 7
4	大学院理学研究科	理 学 部 6 号 館	6号館南校舎 地階B08室	道岡 千城	化学 3 9 9 1
5	大学院理学研究科	総合研究5号館	総合研究5号館 地下B04室	佐々木 豊	物理学・宇宙物理学 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	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
7	大学院工学研究科	材 料 工 学	工学部総合校舎地階 008号室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
8	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階015室	和氣 剛	材料工学 5 4 8 6
9	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	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
10	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	関連環境学 6 7 9 7
11	総合人間学部	総合人間学部棟	地階1B02室	大槻 太毅	関連環境学 6 7 9 5
12	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	関連環境学 2 9 1 6
13	大学院医学研究科	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	てんかん・運動異常 生理学講座(病)4346
14	物質-細胞統合 システム拠点	iCeMS 研究棟 Complex2	iCeMS 研究棟 地階009号室	辻本 将彦	iCeMS 解析センター 9 7 7 2
15	大学院薬学研究科	医薬系総合研究棟	地下1階B116 ヘリウム回収室	井貫 晋輔	医薬創成情報科学 4 5 6 1

環境安全保健機構 低温物質管理部門 / 附属物性科学センター 併任教員名簿

平成 31 年 4 月 1 日

氏 名	職	部屋番号	所属・連絡先
吉 村 一 良	教 授	理学研究科 6 号館 281	TEL 3989 kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	教 授	総合研究 5 号館 307	TEL 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢 持 秀 起	教 授	総合研究 5 号館 410	TEL 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺 嶋 孝 仁	教 授	総合研究 5 号館 407	TEL 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松 原 明	准教授	ダークマター実験棟	TEL 3787 akirai@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐 藤 智	准教授	総合研究 5 号館 303	TEL 7755 sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
大 塚 晃 弘	准教授	総合研究 5 号館 403	TEL 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中 野 義 明	助 教	総合研究 5 号館 310	TEL 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
北 川 俊 作	助 教	理学研究科 5 号館 140	TEL 3752 kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

環境安全保健機構 低温物質専門委員会委員名簿

平成 31 年 4 月 1 日

委員名	所 属	T E L	連 絡 先
佐々木 豊	理学／ LTM 1号委員	3755	sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢 持 秀 起	理学／ LTM 2号委員	4069	yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺 嶋 孝 仁	理学／ LTM 2号委員	9521	terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松 原 明	理学／ LTM 2号委員	3787	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐 藤 智	国際高等教育院／ 理学／ LTM 2号委員	7755	sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp
大 塚 晃 弘	理学／ LTM 2号委員	4062	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
吉 村 一 良	理学／ LTM 3号委員	3989	kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
松 田 祐 司	理学 4号委員	3790	matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp
石 田 憲 二	理学 4号委員	3752	kishida@scphys.kyoto-u.ac.jp
竹 腰 清乃理	理学 4号委員	4015	takeyan@kuchem.kyoto-u.ac.jp
奥 山 弘	理学 4号委員	3977	hokuyama@kuchem.kyoto-u.ac.jp
植 田 浩 明	理学 4号委員	3991	weda@kuchem.kyoto-u.ac.jp
朽 尾 豪 人	理学 4号委員	4215	tochio@mb.biophys.kyoto-u.ac.jp
松 橋 眞 生	医学 4号委員	19-4346	matuhasi@kuhp.kyoto-u.ac.jp
白 石 誠 司	工学 4号委員	15-2272	mshiraishi@kuee.kyoto-u.ac.jp
陰 山 洋	工学 4号委員	15-2506	kage@scl.kyoto-u.ac.jp
中 村 裕 之	工学 4号委員	5440	nakamura.hiroyuki.2w@kyoto-u.ac.jp
掛 谷 一 弘	工学 4号委員	15-2265	akeya@kuee.kyoto-u.ac.jp
谷 口 幸 雄	農学 4号委員	6331	tyukio@kais.kyoto-u.ac.jp
藤 原 直 樹	人環 4号委員	6786	naoki@fujiwara.h.kyoto-u.ac.jp
白 井 康 之	エネ研 4号委員	3328	shirai@pe.energy.kyoto-u.ac.jp
小 野 輝 男	化研 4号委員	17-3103	ono@scl.kyoto-u.ac.jp
島 川 祐 一	化研 4号委員	17-3110	shimak@scl.kyoto-u.ac.jp
富 田 大 志	施設部長 5号委員	2301	akiyama.akihiro.4e@kyoto-u.ac.jp

平成 31 年 4 月 1 日～令和 2 年 3 月 31 日

「京都大学物性科学センター誌 (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, ²京都大学物性科学センター

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

「京都大学物性科学センター誌 (通称: LTM センター誌, 英文名: Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))」では、環境安全保健機構が提供する寒剤・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, 京都大学物性科学センター誌 **30**, 26 (2016).

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

[†] 京都大学物性科学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

低温物質科学研究センターを改組して、環境安全保健機構低温物質管理部門・附属物性科学センターに主業務を移し、共同利用業務の一部を理学研究科低温物質科学研究支援室に移し、教員は理学研究科に異動して研究教育業務を継続しつつ、前述の各業務を兼務して行うという複雑な体制に移行して以来、はや3年が経過致しました。元センター教員にとっては、いくつにも分断された組織と会議を渡り歩き、時間の浪費を強いられるという点で、決して好ましい改組ではありませんでしたが、なんとかこの3年を大禍なく乗り切れたことをご協力いただいた皆様方に感謝いたします。

筆者が駆け出しの若造であった頃には、液化機の重篤なトラブルで液体ヘリウムを大量に使う実験が継続不能となり、他キャンパスの液化装置を頼りに、ボンベに充填した蒸発ガスをトラック一杯につんで運んでは液体ヘリウムを持ち帰るという、今では考えられないようなこともしました。そんな無茶な行動も笑顔で支えてくれた先人たちの慧眼のおかげで、本学吉田地区には総延長5kmにもものぼる回収配管と二重化された液化設備が完備しております。さらには、関係者の並々ならぬ努力と啓発活動に支えられた高回収率利用により、3地区あわせて年間18万リットルにもものぼる液体ヘリウム利用を継続して安定運用しております。昨今、世間を賑わせておりますヘリウム不足は、我々のところにも押し寄せ、損失ヘリウムを補充することも儘ならぬ状況にあります。なんとかこれまでは学内で必要とされる量の液体ヘリウムを必要な時に供給し続けることができました。今後どこまで持ちこたえられるか自信を持って推定することはできませんが、利用者各人が100%回収を守ってくださることが、持続的な研究環境の維持への鍵であることは断言できます。

そこのアナタ、“ちょっとだけだから”と逃さないでください！

Y. S

京都大学 物性科学センター誌 (LTM センター誌)

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第34号 2019年6月 Volume 34, June 2019

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, 藤田 晃司

事務局：〒 606-8501 京都市左京区吉田本町
京都大学環境安全保健機構 物性科学センター
Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

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

印刷：創文堂印刷株式会社