

重い電子を2次元空間に閉じこめる

松田祐司

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

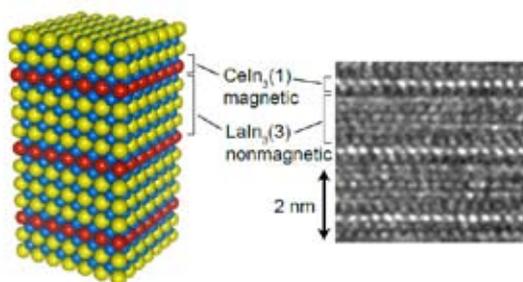
e-mail: matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp



物質には電気を流す金属と流さない絶縁体の2種類存在する。電気を流す金属では自由に動き回ることで電子が多数存在し、お互いにクーロン相互作用と言われる強い反発力がはたらき衝突を繰り返している。このような電子ガスは、超伝導や磁石になる性質を示すなど不思議な性質を内在し、現在にいたるまでホットな話題を提供し続けている。

電子同士にはたらく強い反発力の効果は電子相関と呼ばれている。しかしながら実際には量子力学的な効果により、ほとんどの金属では反発力は互いに遮蔽され、電子は真空中の自由電子のように振る舞うと考えても問題にはならない。ところが電子ガスを低次元空間に閉じこめると、我々の住む3次元空間では顔を現すことのなかった物理現象がしばしば現れる。さらに強相関電子系とよばれる物質では電子間の反発力は十分に遮蔽されず、反発力の無視できる系では観測されなかったようなさまざまな興味ある現象が現れる。このような低次元電子系や強相関電子系がどのような振る舞いを示すかを研究することは、物理学の中心的な課題の一つである。

さて角運動量の大きなf軌道の電子を持つ化合物の中に、金属のように電気を流すことができるにもかかわらず、強い電子間の反発の効果によって伝導電子が自由に動きまわることができず、その結果、伝導電子の有効質量が自由電子の数百倍に達するものがある。このような「重い電子系化合物」では最も電子相関の強い金属状態が実現していると言える。これまで発見されている重い電子系化合物はすべて基本的に3次元的な電子構造を持っていた。もし重い電子を低次元空間に閉じこめることができれば、新しい強相関電子系の舞台を提供するのではないかと期待できる。我々は、分子線エピタキシー法と呼ばれる技術を用いて、人工超格子を作製することに世界で初めて成功し、自然界には存在しない2次元の重い電子系をつくり出すことができた(下図)。2次元空間に閉じこめられた重い電子系は、極低温で自由電子より1000倍近く重くなり、通常の金属が示す振る舞いから大きくはずれた異常な振る舞いを示すことが明らかになった[1]。さらに最近では重い電子系化合物の人工超格子において超伝導も観測された。



図：重い電子の人工超格子

[1] H. Shishido, T. Shibauchi, K. Yasu, T. Kato, H. Kontani, T. Terashima, and Y. Matsuda, *Science* 327, 980-983 (2010).

リニアモーターカーと超電導技術

岩松 勝

財団法人 鉄道総合技術研究所 浮上式鉄道技術研究部

E-mail : iwamatsu@rtri.or.jp



今からちょうど 100 年前の 1911 年に超電導現象が発見された。この現象を使った輸送機関が超電導磁気浮上式鉄道（超電導リニア）である。超電導リニアは、超電導磁石を車上に搭載し、超電導磁石から発生している磁場と地上側に配置したコイルとの相互作用により地上と非接触で走行する新しい輸送機関である。愛知万博でのアクセスに使われたリニモ（愛知高速鉄道東部丘陵線）や上海リニアも同じ浮上式鉄道の仲間であるが、超電導磁石を使っていない点で異なっている。従来の鉄道が鉄の車輪によりレール上を走行するのに対して、磁気浮上式鉄道は電磁力により浮上しながら走行する。したがって、磁気浮上式鉄道用超電導磁石は、従来の鉄道での車輪に相当するということ出来る。

浮上式鉄道の技術開発は、1962 年から開始された。実験車両の変遷を図 1 に示す。開発

のコンセプトは、東京・大阪間約 500km を 1 時間で結ぶことであり、2 年後に開業を控えた東海道新幹線の次の世代を担う高速輸送機関として検討されてきた。したがって、目標とした営業最高速度は 500km/h であった。1997 年から山梨県に建設した実験線により本格的な走行試験が行われており、581km/までの速度向上を達成した。本技術開発は、2005 年 3 月に超電導磁気浮上式鉄道実用技術評価委員会（国土交通省主催）から



図 1 主な超電導磁気浮上式鉄道車両の変遷

「技術開発は大きく前進し、超電導磁気浮上式鉄道について実用化の基盤技術が確立したと判断できる」との総合評価を受けた。

JR 東海は、超電導リニアにより中央新幹線を 2027 年までに実用化する計画を進めている。現在、中央新幹線の営業主体及び建設主体の指名並びに整備計画の決定についての調査審議が、国土交通省交通政策審議会陸上交通分科会鉄道部会中央新幹線小委員会(1)にて進められている。中央新幹線が超電導リニアで実現すると、東京から名古屋まで約 40 分、大阪まで約 1 時間強で結ばれることになる。半世紀以上かけての大プロジェクトが実現に向けて着実に進んでいる。講演では、改めて超電導リニアの走行原理やキーテクノロジーの一つである超電導磁石について説明し、最近の現況について概説する。

(1) http://www.mlit.go.jp/policy/shingikai/s304_sinkansen01.html

量子液体・固体の相転移現象 — その魅力と一般性

福山 寛

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻

東京大学 低温センター

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



量子液体は、大きな量子効果のため絶対零度でも固化せず液体状態に留まる物質で、代表例は液体ヘリウム (He) である。これを圧縮して結晶化した固体ヘリウムでも、量子性が無視できない様々な現象が見られ、量子固体と呼ばれる。本講演では、量子液体・量子固体ではじめて clear cut に観測できる、興味深く一般性の高い相転移現象を3つ紹介する。

(1) 液体 ^4He の超流動転移 (ラムダ転移) は、臨界現象の研究で欠くことのできない実験系である。これは、液体 ^4He が 0.1 ppb レベルで超高純度化でき、転移点近傍でも超流動性のために熱平衡時間が短いからである。一般に相転移点近傍の臨界現象は、秩序変数の自由度で決まるユニバーサリティクラスを指定すれば、繰り込み群理論によって種々の物理量の臨界指数とそれらの間のスケール則が完全に与えられると信じられている。3次元 XY 型のユニバーサリティクラスに属するラムダ転移の比熱異常を、換算温度で 10^9 まで転移点に肉薄して測定した実験が微小重力下で行われ、他の物質系では到底望めない高い定量性をもって、繰り込み群理論の妥当性が検証されつつある[1]。

(2) クーパー対の対称性が p 波スピン三重項状態の場合、最も一般的な秩序変数は空間自由度とスピン自由度を合わせた 18 変数である。実際にゼロ磁場下の超流動 ^3He で実現している p 波スピン三重項状態は、もっと対称性の高い BW 相 (B 相: 低温相) と ABM 相 (A 相: 高温高压相) である (図 1)。両相の対称性は全く異なるだけでなく、秩序変数の空間変調は複雑で長距離にわたる (織目構造)。液体 ^3He は液体 ^4He よりさらに純粋な (恐らく人類が手にした最も純粋な) 実験系なので、これを非常に平滑な内壁をもつ容器に入れて過冷却させると、宇宙線など外来の放射線が核生成する 1 次相転移 (超流動 A \rightarrow B 転移) を観測することができる。また、放射線照射で局所的に急熱・急冷すると、急冷時に超流動転移点を通る際に位相欠陥 (量子渦糸タングル) が発生する。この現象は、ビッグバン後の真空の相転移との類似性の観点からも盛んに研究されている[2]。

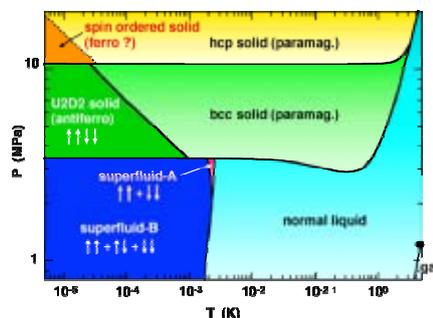


図 1 ヘリウム 3 の低温相図。

(3) 超流動 ^3He と共存状態にある固体 ^3He の純良単結晶は、磁性研究の分野で epoch making な系である。隣接する 2~6 原子がトンネル効果でリング状に多体の位置交換をするために、 ^3He 核スピン間には大きな多体の交換相互作用が働く。この多体力は、約 1 mK の温度で強い 1 次の反強磁性秩序を引き起こす (図 1)。これは、格子変形を伴わない、純粋に磁気相互作用だけが引き起こす 1 次相転移の唯一の例であろう。ところが、 ^3He をグラファイト単結晶子上に物理吸着させて単原子膜を作ると、有限温度の相転移が消滅するだけでなく、基底状態でも磁気秩序が消滅することが分かってきた。さらに、2次元系にも拘わらず磁気励起はギャップレスと考えられており、有機強相関電子系にも類似の現象が見出されるに及び、近年大きな注目を集めている[3]。

[1] M. Barmatz, I. Hahn, J.A. Lipa and R.V. Duncan, Rev. Mod. Phys. **79**, 1 (2007).

[2] A.J. Leggett, J. Low Temp. Phys. **126**, 775 (2002).

[3] H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 111013 (2008).

P1 ヘリウム液面電子エッジ振動励起モードの減衰

新井 敏一^a, 山中 修司^a, 矢山 英樹^b, 澤田 安樹^a, 福田 昭^c

^a 京都大学 低温物質科学研究センター, ^b 九州大学 大学院理学研究院, ^c 兵庫医科大学 物理学教室

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



液体ヘリウム表面に浮かべた電子は面内に拘束されて運動する 2 次元電子系を形成する。通常実験が行われる温度領域 0.1 - 1.0 K では電子間相互作用が平均運動エネルギーの 100 倍以上大きいので、液面電子系は強相関電子液体となる。電子間反発に逆らってこの系を圧縮するには運動エネルギーよりもずっと大きなエネルギーが必要であるため、非圧縮流体のようにふるまうと考えられている。この考え方には異論もあり未解決である。私たちは液面電子系に垂直磁場をかけ、動的ホール効果によって生じるエッジ振動励起モードを観測した。電子系を液面水平方向に閉じこめるポテンシャルを変化させながら振動の減衰率を測定すると、ポテンシャルがある強さのところで減衰率が極小となることがわかった。この変化は、エッジ近傍を伝わる電荷の波が閉じこめが強いときには圧縮性の縦波で、閉じこめを弱くすると非圧縮性の横波に遷移したものと考えられる。この結果は液面電子系が一定の条件のもとでは非圧縮性流体としてふるまうことを支持するものである。研究交流会では、実験の詳細を紹介してデータの解釈について議論する。

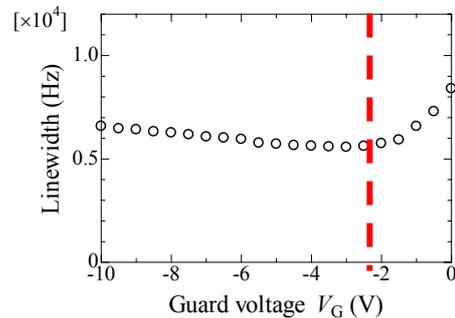


図: 減衰率と閉じこめポテンシャルの関係。左ほど閉じこめが強い。

P2 2層 $\nu=2/3$ 量子ホール系のスピント擬スピン励起状態

鄭 仰東^a, 森川 智喜^b, 福田 昭^c, 津田 是文^b, 新井 敏一^a, 澤田 安樹^a

^a 京都大学低温物質科学研究センター ^b 京都大学 理学研究科
物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野 ^c 兵庫医科大学 物理学教室

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



2層 $\nu=2/3$ 量子ホール系の基底状態は SP-PU、SU-PP と SP-PP 三つの相(SP/PP:スピン/擬スピン偏極、SU/PU:スピン/擬スピン非偏極) からなる実験結果が報告されている[1]。励起状態について Skyrmion、Vortex などの励起モードが考えられるが、研究報告はまだ少ない。

本研究は層間トンネルエネルギー $\Delta_{SAS}=1$ K の GaAs/AlGaAs 2層量子井戸試料を用いて、2層 $\nu=2/3$ 量子ホール状態の磁気抵抗 R_{xx} と活性化エネルギー Δ の総電子密度 n_T 、層間密度差 σ 、面内磁場 $B_{||}$ 及び総磁場 B_{tot} (磁場の傾斜角度 θ) などの依存性の測定によって、基底状態の相と励起エネルギーを調べる。また実験データと理論計算式へのフィッティングに基づいて、特に各領域の活性化エネルギーの特徴から、2層 $\nu=2/3$ 量子ホール系基底状態の相と励起モード及びスピント擬スピンの Skyrmion 励起の可能性について議論する。図は傾斜磁場の場合、各相内の代表的な点の活性化エネルギー Δ の傾斜角度 θ 依存性を示した実験結果である。

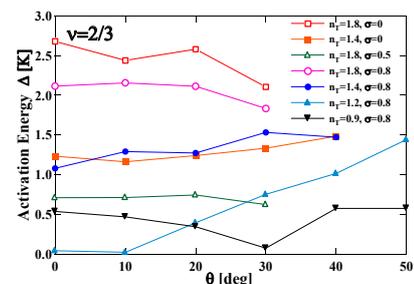


図 活性化エネルギー Δ の磁場傾斜角度 θ 依存性

[1] N. Kumada *et al.*: Phys. Rev. Lett. **89**, 116802 (2002).

P3 A bunched atomic-beam scheme with laser compression to improve the detection sensitivity in a Rydberg-atom dark-matter axion detector

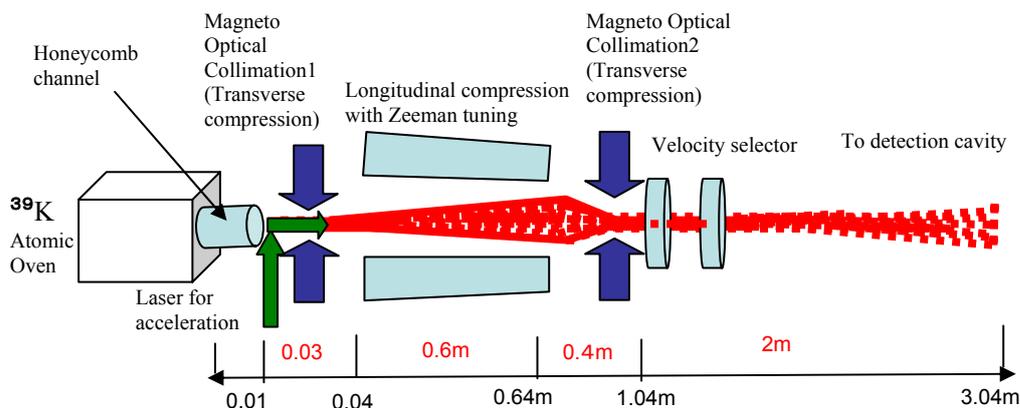
M.Saeed¹, S. Matsuki^{1,2} and A. Sawada¹

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

²Research Organization for Science and Engineering, Ritsumeikan University

Abstract

We propose a bunched atomic-beam scheme with high brilliance to improve the detection sensitivity of a microwave single-photon detector with Rydberg atoms in a resonant cavity for the dark matter axion search. A high brilliance and sharply forward-peaked alkali-atom beam is produced from a honeycomb-type multichannel effusion-source combined with laser compression technique both in the longitudinal and transverse directions. Produced atomic beam is then velocity-selected and bunched in such a way that only one well-collimated bunch with number of atoms 10^3 to 10^5 exists in a microwave cavity in a time at low temperature of 10 mK range. This allows us to manipulate and compensate dynamically the inevitable stray electric-field in the cavity, and also to eliminate the degradation of the detection efficiency due to the pulse duty factor in the following pulsed field-ionization process. Almost ideal 100 % detection efficiency is expected for the detection of axion-converted microwave photons.



P4 半導体物性測定のための無冷媒希釈冷凍機の開発

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 中嶋富夫^b, 澤田安樹^c, 矢山英樹^d

^a兵庫医科大学物理学教室, ^b兵庫医科大学共同研究室,

^c京都大学低温物質科学研究センター, ^d九州大学理学院

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



近年、全世界的にヘリウムガスの需要が高まりその価格も高騰しつつあり、将来超低温における物性研究に深刻な打撃を与える可能性がある。しかしながら、パルス・チューブやGM型等の無冷媒冷凍機が実用化されるに至り、液体ヘリウム・フリーでの超低温環境生成に期待が持たれている。我々は将来半導体物性測定を行うことを目的に、GM型無冷媒冷凍機をベースに、磁場生成も含めた半導体物性測定のための無冷媒希釈冷凍機を開発中である。本研究では、ULVAC CRYOGENICS社製のGM型冷凍機を用いて試運転を行い、約50分で最低到達温度約2.9 K、4.2 Kでの冷凍能力約1 Wの性能を得ることができた。本交流会では、GM型冷凍機の試運転結果について報告するとともに、今後の希釈冷凍機・無冷媒超伝導磁石の整備・開発計画について報告を行う。

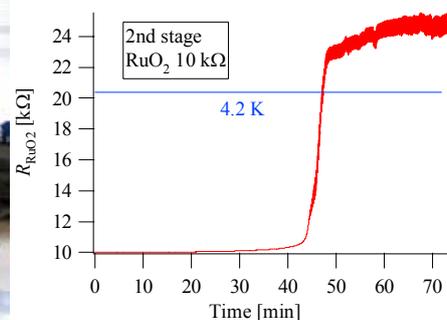


図 開発中の無冷媒冷凍機 (左図) と、冷却過程におけるRuO₂抵抗温度計の抵抗値の時間変化 (右図)

P5 2層系量子ホール状態におけるトポロジカル励起

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 森川智喜^b, 鄭仰東^c, 新井敏一^c, 澤田安樹^c

^a兵庫医科大学物理学教室, ^b京都大学理学研究科,

^c京都大学低温物質科学研究センター

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

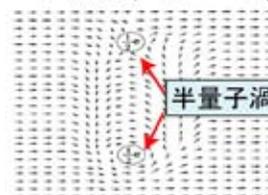


2次元電子面を2枚近接配置した2層系では、層の自由度（擬スピン）により、新奇的な量子現象が期待される。特に、2層系ランダウ準位占有率 $\nu=1$ 量子ホール状態は、層間位相に巨視的なコヒーレンスを持つ複合ボソンのボース凝縮体と考えられる一方、理想的な擬スピンの2次元XY強磁性とみなすことも可能である。本研究では、これまでに観測した2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態とその複合フェルミオン版である2層系 $\nu=1/3$ 量子ホール状態の活性化エネルギーの測定結果から考え得る素励起を報告するとともに、2層系擬スピンXY強磁性状態特有の半量子渦対及びKosterlitz-Thouless転移の検出や、スピン-擬スピンの交錯した複合SU(4)強磁性状態が織り成す2層系量子ホール状態における今後のトポロジカル励起の研究計画について展望したい。

(a) スカームイオン (1層系 $\nu=1$)



(b) メロン対 (2層系 $\nu=1$)



(c) 擬スピン・スカームイオン (2層系 $\nu=1$)

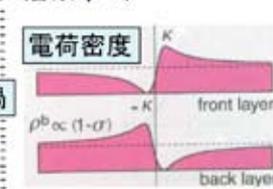


図 $\nu=1$ 量子ホール状態におけるトポロジカル励起

P6 面内磁場下の2層グラフェン量子ホール効果の研究

寺澤大樹^a, 福田昭^a, 大野恭秀^b, 松本和彦^b

^a兵庫医科大学 物理学教室

^b大阪大学 産業科学研究所

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



グラフェンとは炭素が蜂の巣状に格子を組み一層に並んだ物質で、これまで高エネルギーの粒子が持つ物理現象として考えられていた、質量ゼロの準相対論的 Dirac フェルミオンの振る舞いが通常の実験室で観測できる可能性が指摘されている。このグラフェンが2枚重なった2層グラフェンでは、層の自由度が加わることで単層グラフェンより多彩な量子現象を示すと期待できる。我々は強い面内磁場を加えた場合の2層グラフェン量子ホール状態に関する特性を調べる目的で、グラフェントランジスタ試料を作製し、評価した。

図1は作製した2層グラフェン試料の電極部分の拡大図である。導電性のSi基板上にSiO₂を290nm成膜し、Novoselovらの方法[1]でグラフェンを貼り付け、電極としてTi/Auを蒸着した。グラフェン試料はラマン分光法で測定し、2層であることを確認した。また、室温におけるソース-ドレイン電流とゲート電圧の関係を測定したところ、ディラックポイントと呼ばれる特異点を示すことが確認できた。今後、希釈冷凍機中で面内磁場を加えたときの量子ホール効果について測定する計画である。



図1 2層グラフェン試料電極部。

[1] K. S. Novoselov et al., *Science* **306**, 666-669 (2004)

P7 2層独立コンタクト量子ホール素子によるジョセフソン共鳴の探索

寺澤 大樹^a, 福田 昭^a, 澤田 安樹^b

^a兵庫医科大学 物理学教室

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



量子ホール効果とは、2次元電子系を低温・強磁場下に置いたときにホール抵抗が量子化されると同時に磁気抵抗も消失する現象である。この2次元電子系を2枚近接配置した2層系量子ホール効果では、超伝導ジョセフソン効果に類似した、層間位相差のコヒーレンスに伴う超伝導電流が発生すると期待されている[1]。これまでの研究では、2層独立にコンタクトを取った試料において、ゼロバイアスでコンダクタンスのピークが確認されているが、ジョセフソン効果のような位相に関する依存性の検証ができていない。我々は2層系量子ホール状態におけるジョセフソン効果の検証のため、層間コンダクタンスのマイクロ波応答を測定し、ACジョセフソンプラズマ共鳴やシャピロステップを観測することを目標として研究を進めている。現在、希釈冷凍機中へのマイクロ波導入線の整備や2層独立コンタクト試料の準備を進めている。発表ではこれまでの実験結果をもとに、今後の研究計画と期待される結果について展望を述べる。

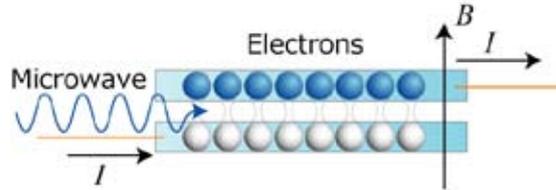


図1 独立2層コンタクト試料によるマイクロ波応答の実験の模式図。

[1] Z. F. Ezawa and A. Iwazaki, *Phys. Rev. B* **47**, 7295 (1993)

P8 2層系を用いた $\nu=2/3$ 量子ホール状態における核スピン緩和測定

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

^a理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b兵庫医科大学 物理学教室, ^c京都大学 低温物質科学研究センター

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



量子コンピューターのデバイスに関わる技術として、半導体中で核スピンを制御する方法が盛んに研究されている。量子ホール系では $\nu=2/3$ 量子ホール状態で起こる核スピン偏極(DNP)等が注目されている。この状態ではスピン偏極状態と非偏極状態が縮退しており、試料内に出来たドメイン間を電流が流れる時DNPが起こる。しかしながら、ドメインの正確な構造やDNPのメカニズムについては不明な点が多い。今回我々はGaAs/AlGaAs二重量子井戸構造の半導体を用いた。前面層と背面層にゲートがついており、各層の電子密度を調節できるようになっている。図は、背面層のみを $\nu=2/3$ 状態にした後、前面層を $\nu=2/3$ 状態に変えた直後の磁気抵抗 $R_{xx,f}$ を、背面層 $\nu=2/3$ 状態での電流に対して示した物である。矢印は実験時 I_b を変化させた順番である。 I_b を増加(減少)させると $R_{xx,f}$ も増加(減少)している。背面層 $\nu=2/3$ で起きたDNPが、拡散によって前面層の磁気抵抗にも影響を与えている事が分かった。発表では $R_{xx,f}$ の I_b 依存性や背面層でDNPを起こす時間に対する依存性と、DNPが磁気抵抗に影響を与えるメカニズムについて議論する。

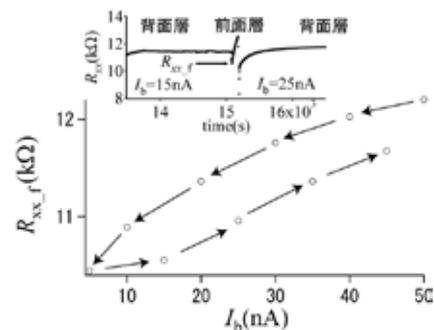


図 $R_{xx,f}$ の I_b 依存性

P9 Nuclear-spin relaxation time at monolayer $\nu=2/3$ and bilayer $\nu=4/3$ Quantum Hall states

Nguyen Minh-Hai^a, 津田 是文^a, 福田 昭^c, 寺澤 大樹^c, 澤田 安樹^b

^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 低温物質科学研究センター, ^c兵庫医科大学 物理学教室

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



At the filling factor $\nu=2/3$ Quantum Hall state, hysteresis and an unusual raise of the magnetoresistance due to slow magnetic field sweep have been observed. These phenomena are believed to be caused by electronic domains formation which is related to nuclear-spin dynamic polarization through hyperfine interaction. Moreover, by irradiating RF around the magnetoresistance peak, NMR is

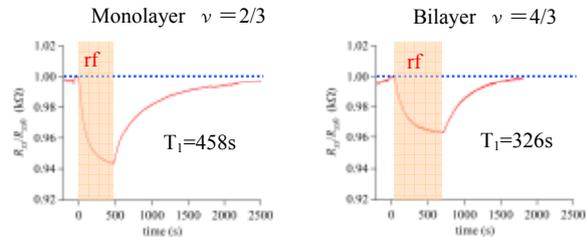


Fig: Nuclear-spin relaxation time in monolayer and bilayer Quantum Hall systems

resistively detected. After the magnetoresistance becomes nearly saturated, we stop applying RF and measure the nuclear-spin relaxation time at monolayer $\nu=2/3$ and bilayer $\nu=4/3$ states [Fig]. The relaxation rates of the two states are slightly different. Thereby we think that the nuclear-spin dynamics is also affected by the Coulomb interaction between two layers.

P10 人工超格子による重い電子系超伝導体 CeCoIn₅ の 2 次元化

宍戸寛明^a, 水上雄太^b, 安本智司^b, 山下穰^b, 渡邊大樹^b, 寺嶋孝仁^b,

芝内孝禎^a, 松田祐司^a

^a京都大学 低温物質科学研究センター

^b京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



f 電子を持つ Ce 化合物は強相関電子系の典型物質の一つであり, 低温で電子の有効質量が自由電子の 1000 倍程度にも達する「重い電子系」を形成する. 我々は分子線エピタキシー (MBE) 法をもちいて重い電子系超伝導体 CeCoIn₅ と非磁性通常金属である YbCoIn₅ が交互に積層した人工超格子薄膜のエピタキシャル成長に成功した. 図 1 に CeIn₃(n)/LaIn₃(4) ($n = 7, 5, 3, 1$) の X 線回折の結果を示す. (004) メインピークに加え, 超格子構造を反映したサテライトピークが明確に表れている. 人工超格子では CeCoIn₅ 層の厚みの制御により系の次元性が 3 次元から 2 次元に変化することが期待され, 次元性の変化に伴い異方的超伝導がどのように変化するかに興味を持たれる. 我々は人工超格子について電気抵抗測定を行い, CeCoIn₅ 層が 1 層まで薄くなっても重い電子の超伝導が表れるのを明らかにした.

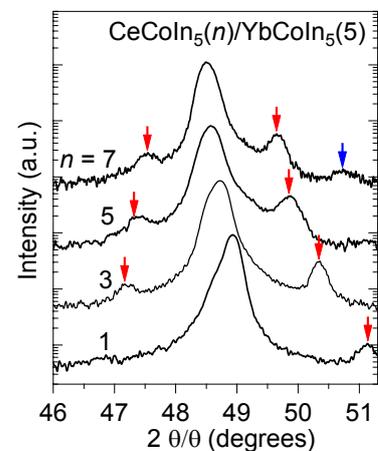


図 1 (004)ピークまわりでの X 線回折

P11 鉄系超伝導体 $AFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ にみる異常常伝導相

笠原 成^a, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^c, 寺嶋 孝仁^a,

^a 京都大学 低温物質科学研究センター

^b 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



鉄砒素系高温超伝導体では、As サイトを等原子価の P 元素で置換することにより、結晶格子の変形、即ち、化学的圧力効果によって母物質から系統的な基底状態の制御が可能である。価数操作を介したキャリアドープを伴わずに、キャリア系が補償金属条件を保つこの系は、鉄ニクタイトにおける高温超伝導を理解する上での極めて重要なモデル物質となる。我々は、いわゆる“122”系や“111”系の鉄系超伝導体において、その純良単結晶の系統的な育成に成功し、電子輸送現象における非フェルミ液体的振る舞い[1,2]、鉄砒素系超伝導体の固溶域として初となる dHvA 振動の観測、及び有効質量、フェルミ面の変化[3]、反強磁性揺らぎの変化[4]などを明らかにしてきた。当日は、これらの系をモデル物質に、鉄系超伝導体におけるスピン、或いは軌道の揺らぎと、その秩序転移に起因する異常な振る舞いを議論したい。尚、本研究は物理学第一分野・固体電子物性研究室の諸氏との共同研究による。

[1] S. Kasahara, *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010).

[2] S. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 060505(R) (2011).

[3] H. Shishido, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057008 (2010).

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

P12 Influence of inhomogeneous distribution of ^3He on NCRI response of solid ^4He

戸田 亮^{a,b}, 尾上 わかな^a, 金本 真知^a, 角田 智幸^a, 田中 佑輔^a, 佐々木 豊^{a,b}

^a 京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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



近年、固体 ^4He の回転慣性が数百 mK 以下の低温で減少する(NCRI)という現象を解明するために様々な研究がなされている。この現象の解釈として、固体中に超流動状態があるというものも含めて様々な提案がなされているが、全ての実験結果をよく説明する理論はまだできていない。NCRI 応答は、系に含まれる微量の ^3He 不純物によって大きく影響をうける。この応答の温度変化および ^3He 濃度依存性が、固体のせん断弾性係数の変化と一致するという実験結果から、この現象は、固体 ^4He 中の転位線の周囲における ^3He 濃度が低温で上昇し、 ^3He が転位線の動きをピン止めすることと大きく関連していると考えられている。一方、我々が行った 10ppm 程度の ^3He を含む ^4He 固体における NMR 実験の結果、 ^3He 原子は固体中の結晶粒界のようなマクロな欠陥にも、一ヶ月程度の長い時間をかけて凝縮することがわかった。この凝縮のために、作成直後の固体と、低温で長時間待機した固体とでは、 ^3He の濃度分布が大きく異なり、転位線上の ^3He 濃度も異なると考えられるが、測定された NCRI 応答には明瞭な変化が現れなかった。また応答の温度依存性は、転位線上の ^3He 濃度から予想される温度依存性よりもブロードであった。我々は、固体中で ^3He の移動が遅いために、温度掃引によって系の ^3He 濃度が常に非平衡な不均一状態になっているというモデルで、この結果を説明できるのではないかと考えている。

P13 超流動ヘリウム3の秩序変数の空間分布

金本 真知^a, 佐々木 豊^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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



³He はスピン 1/2 を持つフェルミオンであり 2mK 以下の低温においては超伝導体中の電子と同じく Cooper 対を形成し, Bose-Einstein 凝縮を起こして超流動状態へと転移する. 超流動 ³He の Cooper 対はスピン $S=1$, 軌道角運動量 $L=1$ という内部自由度を持つため, 秩序変数は複素数の 3×3 行列で表される. そのため, 様々な超流動状態を持つことが考えられ, 実際にエネルギーギャップが非等方的な A 相と, 等方的な B 相の存在が確認されている. また, 各超流動相での秩序変数の内部分布はテクスチャーと呼ばれ, これも様々な分布を示す. 超流動相での自由エネルギーは, 秩序変数の空間変化によって生じる超流動流による運動エネルギー, 外部磁場とスピン間の相互作用及び Cooper 対内のスピン間のダイポール相互作用によるエネルギーなどがある. 容器の壁面では秩序変数は厳しく制限され, 境界条件が与えられる. テクスチャーはこれらのエネルギーが全体で最小となるようにして決まるため, 容器形状や外部磁場に強く依存する. 核磁気共鳴(NMR)によって得られる信号の周波数スペクトルから, テクスチャーの情報を得ることができるが, 普通に測定したのでは試料容器全体を積分した信号の情報しか得られない. そこで, MRI を応用した周波数分解 MRI を用いることによって, テクスチャーの詳しい空間分布を明らかにしたい.

まず手始めに, 比較的良好に知られている薄い平行平板間での超流動 ³He のテクスチャーを用いて, 周波数分解 MRI のテストを行う. テクスチャーが空間的に変化している部分であるドメインウォールの形状を明らかにすることで, 超流動 A 相 B 相間の相転移のメカニズムについての知見が得られる可能性がある.

P14 Simultaneous Measurement of Torsional oscillator and NMR of extremely diluted ³He in Solid ⁴He

尾上わか奈^a, 戸田亮^{a,b}, 金本真知^a, 田中佑輔^a, 佐々木豊^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 京都大学 低温物質科学研究センター

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



図1 測定装置

捩れ振り子測定による NCRI(非古典回転慣性)応答を根拠とする, 固体 ⁴He の超流動的振る舞いが注目を集めている. この応答では極微量の不純物 ³He に対する特異な濃度依存性が報告されており, 我々は捩れ振り子測定と不純物 ³He に対する NMR を同時に行うことでこの現象の解明を目指している.

複数の ³He 濃度の異なる(10~300ppm)試料に対する測定から, 100mK 弱の相分離温度以下で ³He は緩和時間の異なる二種類のクラスターを形成し, 更に 100ppm 以下の ³He は結晶中の特定領域にトラップされることがわかった. 同時測定

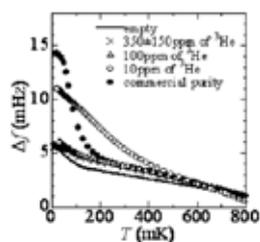


図2 捩れ振り子測定 NCRI 応答とその ³He 濃度依存

の結果, ³He の 9 割近くの特定期域への移動やクラスターの形成/解散による NCRI 応答の変化は観測されず, 全慣性の数%にあたる NCRI 応答が実効的にはたった数 ppm の ³He によって抑制されていること, ³He の局所濃度変化に応答しないことがわかった. 以上からこれは超流動的現象ではなく結晶中の例えば dislocation といった極小さい領域が ³He 濃度に応じて形成され, そこに ³He が作用することで現れる現象ではないかと推測する.

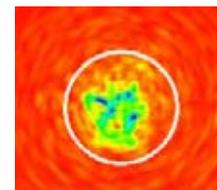


図3 2次元 MRI 測定 ⁴He 結晶中の ³He の分布

P15 NMR/MRI Study of Superfluid ^3He in Aerogel

田中佑輔^a, 嘉戸隆介^{ac}, 伊藤良介^a, Simon Feat^a, 戸田亮^{ab}, 佐々木豊^{ab}

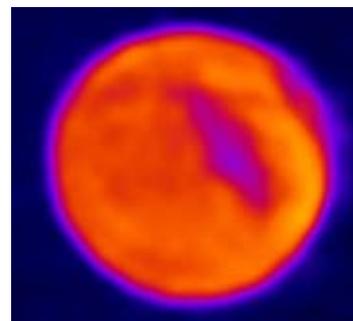
^a京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 低温物質科学研究センター, ^c大阪市立大学理学研究科



空孔率 97.5%エアロジェル中の超流動 ^3He に対して、NMR/MRI を用いた研究を行った。適切な量の ^4He を吸着させたエアロジェルを用いることで、全温度領域でエアロジェル鎖の表面固体 ^3He による影響を排除して、磁化率や周波数シフトを測定することができた。測定された B 相の帯磁率は Sauls ら [1] による理論モデルにスピン拡散測定で決定したエアロジェル中の平均自由行程や実測された τ_c などを与えることで計算された値よりも有意に大きな値を示し、モデルで想定されている準粒子生成機構は不十分であることを示している。

Bulk の ^3He では安定に存在できない A 相と B 相の共存状態が、エアロジェル中では有限幅の温度領域で安定化する。世界初の 2 相共存状態の MRI 測定を行い図のような画像を得た。試料の円形断面の内部に暗く写っている部分が B 相である。B 相は冷却時に同じ場所から現れ、昇温時には同じ場所に向かって消滅する。このことよりエアロジェルの不均一性が関与していると考えられるが、冷却時昇温時にヒステリシスが見られ、温度を一定に保つ限り界面の移動が見られない点は興味深い。



[1] J. A. Sauls *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 024507 (2005).

P16 高分子膜に組込んだ(BEDO-TTF) $_2\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_3$ の湿度依存挙動

羽根田 剛^a, Adam Tracz^b, 齋藤 軍治^c, 矢持 秀起^d

^a 京都大学 理学研究科 化学教室, ^b ポーランド科学アカデミー, ^c 名城大学 総合研究所, ^d 京都大学 低温物質科学研究センター

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



標題の錯体は金属的導電挙動を示し、また、試料周りの湿度に応じて電気抵抗が変化する事が知られている。しかし、湿度変化、特に乾燥による結晶性の劣化が激しく、構造・物性の湿度依存性が十分に検討される事は無かった。

今回、この錯体の微結晶を配向性を持たせて組込んだ高分子膜を作製し、その表面抵抗と X-線回折の同時測定を行った。前者は錯体の伝導層に沿った方向の導電性、後者は伝導層間の距離に対応するデータを与えた。何れも、湿度に対してほぼ可逆的な変化を示し、乾燥条件下では電気抵抗が大きく、伝導層間距離が短くなる事が判った(図 1)。また、X-線の回折ピークは湿度に応じた連続的な変化に加え、相対湿度が 5.4 - 8.6% の範囲で 2 種類の結晶構造が共存する事を示すパターンを与えた。即ち、標題の錯体は乾燥雰囲気下では通常の大気下とは異なる結晶構造を持つ事が判った。

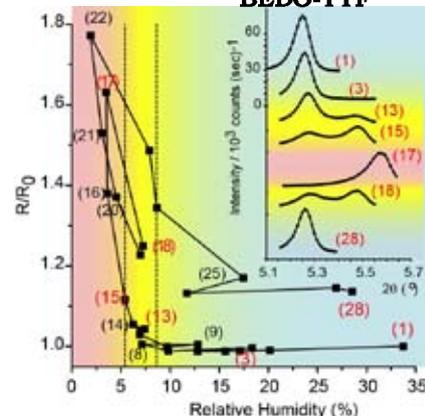
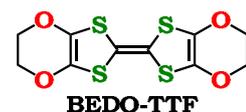


図 1 標題試料の表面抵抗の湿度依存性。挿入図は、同時に測定した (001) 反射の X-線回折パターン。測定番号は両図で共通。

P17 金属的導電性を示す TP-EDTT 陽イオンラジカル塩

中野 義明^a, 西 駿明^a, 石川 学^a, 売市 幹大^b, 薬師 久彌^b,
白井 正伸^c, 田中 耕一郎^c, 矢持 秀起^a

^a京都大学 低温物質科学研究センター

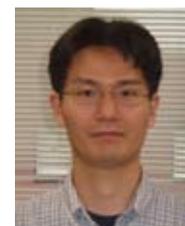
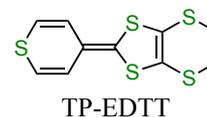
^b分子科学研究所

^c京都大学 物質-細胞統合システム拠点

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

分子面に垂直な方向と分子短軸方向に加えて、分子長軸方向への有効な分子間相互が期待される TP-EDTT と支持電解質として (TBA)ReO₄ を含む溶液を電解酸化することにより (TP-EDTT)₂ReO₄ (**1**) の単結晶を得た。結晶中では、2 分子の TP-EDTT 分子が結晶学的に

独立であり、各々が別々に head-to-tail 型で積層し均一なカラムを形成していた。また、TP-EDTT 分子は、分子積層方向、分子短軸方向、分子長軸方向の全ての方向に短い原子接触を持つことが分かった。抵抗率の温度依存性を測定したところ、**1** は室温から 137 K まで金属的挙動を示した。**1** のラマンスペクトルを測定したところ、ダイマーマット絶縁体と考えられる (TP-EDTT)₂SbF₆ のスペクトル[1]に酷似していることが分かった。したがって、TP-EDTT 分子は均一の電荷(+0.5 価)を有していると考えられる。ラマンスペクトルは 300 K から 100 K 付近までは、スペクトルの先鋭化が見られるのみであるが、それ以下の温度で、相対強度に変化が見られた。現在のところこれらの変化が起きる詳細な原因は不明であるが、何らかの構造変化を示唆しており、低温での絶縁化と関連していると考えられる。
[1] Y. Nakano *et al.*, Physica B **405**, S49 (2010)



P18 C₆₀ イオン錯体結晶の構造と磁性

大塚 晃弘^a, Dmitry V. Konarev^b, Salavat S. Khasanov^c,

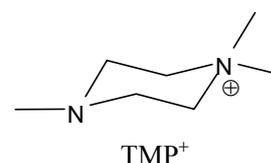
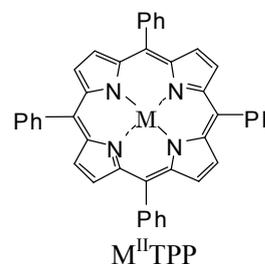
Rimma N. Lyubovskaya^b, 矢持 秀起^a, 齋藤 軍治^d

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^bロシア科学アカデミー化学物理研究所, ^cロシア科学アカデミー固体物理研究所, ^d名城大学 総合研究所

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

C₆₀ 分子は弱い電子受容体ではあるが、LUMO に電子を受け入れて陰イオンラジカル (C₆₀^{•-}, C₆₀³⁻ 等) となり得る。獲得した余剰電子(スピン量子数 1/2)の固体中での振舞いは、C₆₀ 分子の集合状態や共存成分に強く依存する。M^{II}TPP (M = Zn, Mn) は中心金属 M に依り異なる磁性を持つ中性分子である。今回、C₆₀^{•-}、有機閉殻陽イオン TMP⁺ および有機溶媒から成るイオン錯体結晶中に M^{II}TPP が成分として取り込まれることがわかった。

{(TMP⁺)₂·M^{II}TPP}·(C₆₀^{•-})₂·(C₆H₄Cl₂)₂·(C₆H₅CN)₂ (M = Zn, Mn) の結晶中で C₆₀ は層状構造を形成していた。220 K から 150 K の間で C₆₀^{•-} 同士が化学結合 (C-C 単結合) で結ばれた二量体が形成され、これ以下の温度では C₆₀ 由来の磁気モーメントが消失した。この変化に関連して見られる錯体全体の磁性変化、M^{II}TPP と TMP⁺ の配位状態の変化などについて紹介する。



P19 混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ (x = 0.06 – 0.12) の相転移機構

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

^a 京都大学 低温物質科学研究センター, ^b 京都大学 物質-細胞統合システム拠点, ^c 大阪大学 理学研究科, ^d 蘭州大学, ^e 分子科学研究所

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



(EDO-TTF)₂PF₆は約 280 K でパイエルス転移, 陰イオンの秩序—無秩序(AO)転移, 電荷秩序化(CO)転移の機構が協同した多重不安定性に基づく特異な金属—絶縁体転移を起こす. 更に, 表題の組成式で示される MeEDO-TTF を導入した混晶では, x = 0.05 までは x = 0 と



同様の機構で高温相から低温相に転移するが, x = 0.13 では CO 転移の様相が消失した中間相に転移し, ドナー分子上の電荷が極低温まで変化しないことが知られていた.

本研究ではこれまで検討されていなかった CO 転移が消失する近傍の組成を持つ試料を作製し, それらの相転移挙動を精査した. 結晶構造, 導電率, および, ラマンスペクトルの温度変化から, x = 0.06₂ – 0.08₂ では, 冷却に伴いパイエルス転移が起きた後, さらに低温で CO 転移によると考えられる分子変形が見られた. 即ち, 従来見られなかった逐次的な相転移挙動が観測された. 更に, 他の組成の混晶も含め PF₆ 陰イオンについての熱振動の温度変化を解析することにより, AO 転移が CO 転移と協同的に進行していることが明らかになった.

P20 陽イオンラジカル塩(CLEDO-TTF)₂XF₆の構造および物性

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

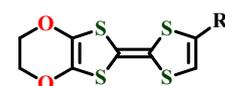
^a 京都大学 低温物質科学研究センター

^b 自然科学研究機構分子科学研究所

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



EDO-TTF は, 超高速・高効率光誘起相転移等, 特異な相転移を示す(EDO-TTF)₂PF₆ を与える π ドナー分子である[1]. 本研究では, この導電性成分分子に置換基を導入し, 新規相転移物質の探索を行っている. 今回, 塩素原子を 1 つ導入した新規化合物 CLEDO-TTF を用いて XF₆⁻ (X = P, As, Sb) と 2:1 の組成比を持つ陽イオンラジカル塩を得た. 図 1 に示す様に, X = P, As は半導体であり, その活性化エネルギーは温度変化を示した. また, X = Sb は金属的挙動を示した. これらの結晶中では, ドナーが head-to-tail 型 2 量体を単位とする積層カラム構造を形成しており, 2 量体間の分子短軸方向へのすべりの大きさが陰イオンや温度によって



R = H: EDO-TTF

R = Cl: CLEDO-TTF

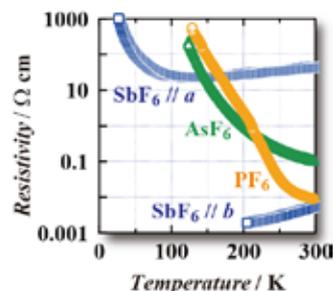


図 1 (CLEDO-TTF)₂XF₆ の導電挙動

変化していた. この 2 量体間の π-π 相互作用の変化の様相が図 1 に示した導電挙動と良く対応することが分かった. 当日は上記に加え, 分光学的性質や磁性についても紹介する.

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

P21 含セレンドナー TP-EDTS 分子の合成 —分子間相互作用の方向性増加を目指して—

御田 尚美^{a,b}, 中野 義明^b, 矢持 秀起^b

^a京都大学 理学研究科化学専攻 分子性材料分科

^b京都大学 低温物質科学研究センター

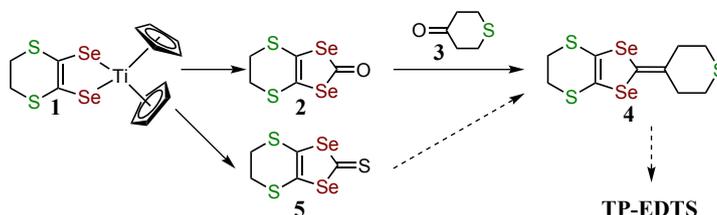
E-mail: onda@kuchem.kyoto-u.ac.jp

有機導電体の成分として多用されている TTF 誘導体は、分子面に垂直な方向と分子短軸方向への分子間相互作用が可能であり、1~2 次元の電子状態を持つ錯体を形成し得る。我々は更に、ドナーと対成分の間や伝導層間での相互作用の発現を目指して、分子末端に硫黄原子を持たせた TP-EDOT や TP-EDTT を検討してきた。

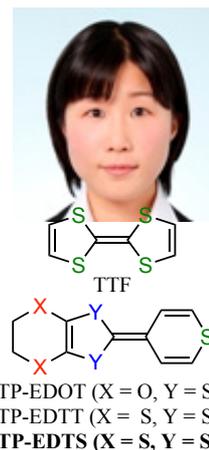
今回は、これら従来化合物では弱くなりがちであった分子短軸方向への相互作用を増強するため、セレン原子を導入した新規化合物、**TP-EDTS** について報告する。図 1 の化合物 **2** までは文献記載の方法を参照して合成した。

2 と **3** とのカップリング反応の条件を検討することで、目的化合物の前駆体 **4** を得た。また、**4** の収率を向上させるために、チオン体 **5** を経由する方法も検討している。

本発表では、上記内容の詳細とともに、今後の展望についても紹介する。



〔図 1〕 TP-EDTS の合成経路



P22 (EDO-TTF-*d*₄)₂XF₆ (X = P, As) の作製を目指して

竹下拓磨^{a,b}, 中野義明^b, 矢持秀起^b

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 分子性材料分科

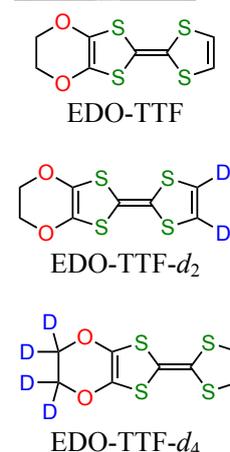
^b京都大学 低温物質科学研究センター

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

一般に金属が温度変化等によって絶縁化する場合、その原因は 1 つの転移機構によって説明される。一方、(EDO-TTF)₂PF₆ はパイエルス、電荷秩序化、陰イオン秩序化の 3 種の相転移機構が協同的に働くことによる特異な金属-絶縁体(MI)転移を起こす。この転移においては際立った分子変形が見られ、強い電子と分子振動の相互作用(振電相互作用)が働いている。

本研究では、EDO-TTF に対する重水素置換がその塩の構造や物性に及ぼす影響を検討している。すでに合成を完了した EDO-TTF-*d*₂ に加え、EDO-TTF-*d*₄ を現在合成中である。*d*₂ 体では重水素が π 共役系に直接導入されているために、C-H(D)伸縮振動だけでなく、C=C 伸縮振動にも同位体シフトが観測された。また、PF₆ 塩は軽水素体と同形構造を持ちながら、MI 転移温度は約 2 K 上昇していた。*d*₄ 体では重水素置換の位置より π 共役系に関わる分子内振動への影響は小さいが、*d*₂ 体より軽水素体からの分子量の増加が大きく、分子全体の並進運動等への影響は大きいと考えられる。これら分子振動への影響が異なる重水素化を施した塩の転移挙動の違いに興味を持たれる。

今回は、主に EDO-TTF-*d*₄ の合成経路と今後の展開について紹介する。



P23 長鎖多価不飽和脂肪酸の制がん作用の背景

佐藤 智^a, 川本純^b, 朴貞河^b, 栗原達夫^b

^a京都大学 低温物質科学研究センター

^b京都大学 化学研究所

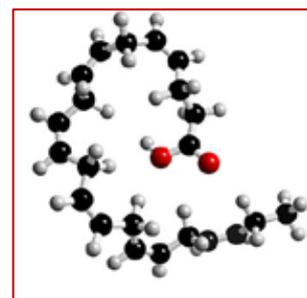
E-mail : sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp



生体膜は、ミクロに見れば、6カテゴリー(グリセリン脂質、スフィンゴリン脂質、ステロール、糖脂質、膜内在タンパク、その他)の分子からなる集合混合系であり、マクロには、温度に依存し分子間の相関性が高い固相状態もほとんど相関のない流動状態もとりうる(温度幅 20°C)が、生存温度(=ほ乳類で 37°C)では、完全流動化する直前の状態にある。

細胞生物学の教科書は、1970 年代以降、生体膜を固体であるタンパク質と個々の脂質の状態が無相関な完全流動状態の脂質とのモザイクとして描いている(流動モザイクモデル)。近年、膜タンパク質の構造理解が進み、そのイメージは飛躍的に革新された。これに対し、脂質集合部分の理解は、いくつかの修正はあるものの、生物学的にも物質科学的見地からも、あるいはミクロ的にもマクロ的にも素朴なままである。膜集合構造体における個々の脂質分子の意義は大部分不明であり、生命生存の必須成分である長鎖多価不飽和脂肪酸(LPUFA=long chain polyunsaturated fatty acid, 右図はドコサヘキサエン酸=DHA, C22:6*all cis*)も例外ではない。

我々は LPUFA の膜構造・機能に対する寄与を物質科学レベルで明らかにすることを目指して来た。その第一段階として、寒剤を利用し種々の LPUFA 化合物を合成することによって材料を準備するとともに細胞にもたらず PUFA の作用を検証し、物質科学的研究に値する現象の特定を目指してきた。現在 LPUFA のがん細胞の増殖シグナル発生系に対する作用の研究によって、その糸口が見えつつある。その一部を紹介したい。



P24 擬一次元有機超伝導体(TMTSF)₂ClO₄の 磁場角度分解比熱測定による超伝導秩序変数の解明

米澤 進吾^a, 前野 悦輝^a, Klaus Bechgaard^b, Denis Jérôme^c

^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^bコペンハーゲン大学 ^cパリ南大学

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



分子性超伝導体(TMTSF)₂X は史上初めて発見された有機物の超伝導体として有名である。また、擬一次元的導電性を持ち電子間斥力効果が重要であるなど、低次元性や電子相関に起因する諸物性に興味を持たれてきた。この系の超伝導状態についても、超伝導秩序変数に符号反転をもつ非従来型超伝導が実現している可能性は早くから指摘されてきた。しかし実験上の制約もありその超伝導状態の詳細はあまり明らかではなかった。

我々は、常圧下で超伝導を示す(TMTSF)₂ClO₄ の純良単結晶の磁場角度分解比熱測定からこの系の超伝導の秩序変数構造の解明を目指してきた(図1)。そのために、数十 μg の試料の熱容量を測定できる高感度熱容量計を開発した。そして、熱容量の磁場強度依存性や磁場方向依存性に超伝導秩序変数のゼロ点の存在を強く示唆する振舞いを観測した。これらの結果から(TMTSF)₂ClO₄ の超伝導秩序変数構造を実験的に明らかにした。

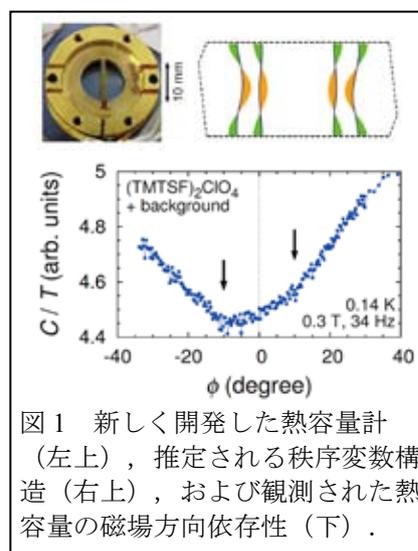


図1 新しく開発した熱容量計(左上)、推定される秩序変数構造(右上)、および観測された熱容量の磁場方向依存性(下)。

P25 NMR/NQR による $A\text{Fe}_2(\text{As,P})_2$ ($A = \text{Ba, Ca}$)の研究

中井祐介^{a,b}, 北川俊作^{a,b}, 家哲也^{a,b}, 石田憲二^{a,b}, 笠原成^c, 芝内孝禎^a, 松田祐司^a, 寺嶋孝仁^c

^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^bJST-TRIP, ^c京都大学 低温物質科学研究センター

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



2008年に発見された鉄系超伝導体は、銅酸化物超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度 T_c を示し、世界的に活発な研究が行われている。銅酸化物超伝導体と同様に鉄系超伝導体でも磁性相と超伝導相が隣接しており、我々はこれまでに $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ ($T_c^{\text{MAX}} \sim 31$ K) (図1右)において磁性と超伝導の相境界付近に量子臨界点が存在することを示唆する結果を報告してきた。しかし、 $\text{CaFe}_2(\text{As,P})_2$ ($T_c^{\text{MAX}} \sim 15$ K)では高P濃度域で他の鉄系超伝導体では見られない、 c 軸長が急激に縮む変化を伴う構造相転移が見られる(図1左)。発表

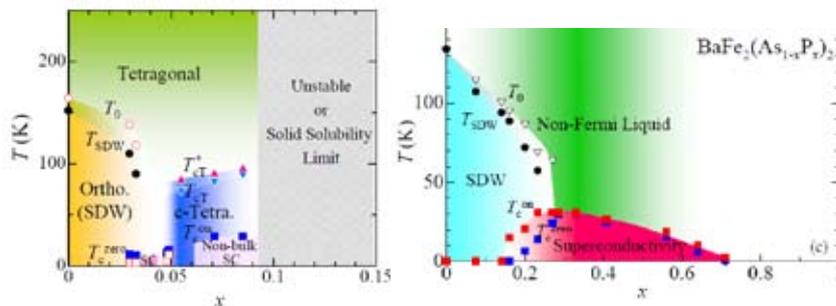


図1: $\text{CaFe}_2(\text{As,P})_2$ (左), $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ (右)のP濃度-温度相図

では、最近の我々の $\text{CaFe}_2(\text{As,P})_2$ の実験結果の詳細を報告し、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ との違いに着目して議論したい。

P26 Superconducting interference in Pb/Ru/Sr₂RuO₄ topological junction

中村 壮智^a, 山岸 達哉^a, 山岸 達哉^a, 鷲見 拓哉^a, 米澤 進吾^a, 寺嶋 孝仁^b, Manfred Sigrist^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

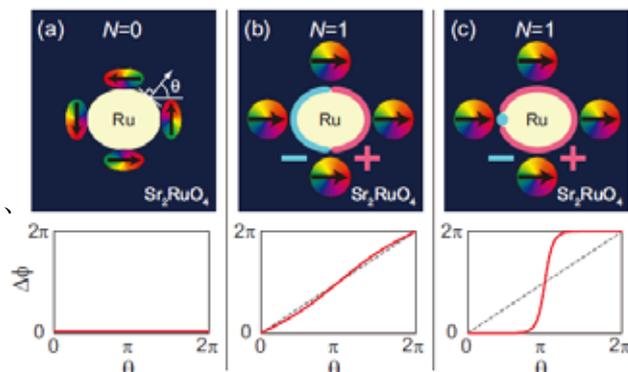
^b京都大学 低温物質科学研究センター, ^cEidgenössische Technische Hochschule Zürich

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



Sr_2RuO_4 は、スピン三重項奇パリティ超伝導体の最有力候補の一つとしてこれまでにさまざまな研究が行われてきたが、トポロジカル超伝導の舞台として近年は再び注目を集めている。我々は Sr_2RuO_4 の超伝導近接接合を用いて、そのトポロジーに起因する新しい超伝導現象の研究を行ってきた。s波超伝導体がトポロジカルp波超伝導で囲まれるような形状の超伝導接合では、2つの超伝導体のトポロジーの違いから界面エネルギーが非常に高くなり、自発磁場を含む新しい基底状態が生まれることが理論的に示唆されている[1]。我々は Sr_2RuO_4 -Ru 共晶と Pb を用いることでそのような形状の接合を作成しその臨界電流の温度依存性を調べた。そして Sr_2RuO_4 の $T_c=1.5$ Kにおいて、臨界電流が急激に抑制されることを確認した。これは Sr_2RuO_4 の超伝導トポロジーの変化に起因すると考えられる。

[1] H. Kaneyasu and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 053706.



P27 空間反転対称性の破れた5d電子系超伝導体 CaMSi₃ (M=Ir, Pt)の合成と超伝導特性



江口学^a, 前野悦輝^a, D. C. Peets^b, M. Kriener^c, 西堀英治^d, 熊澤雄介^d, 真木祥千子^d, 澤博^d
^a 京都大学大学院理学研究科 物理学第一教室固体量子物性研究室, ^bMax Planck Institute for Solid State Research, ^c大阪大学産業科学研究所 量子機能材料研究分野, ^d名古屋大学大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻応用物理分野
 E-mail : geguchi@scphys.kyoto-u.ac.jp

結晶構造の空間反転対称性の破れは、パリティ（偶奇性）の破れとして対象とする系に導入される。これらの結晶構造を持つ物質群は、トポロジカル量子現象と称される一連の新奇現象が起こり得る有力候補として、活発に研究されている。

今回我々は、空間反転対称性の破れに伴って生じるスピン軌道相互作用の中でも特に、Rashba型と呼ばれる相互作用を持つ物質群に注目して物質開発を行い、超伝導体CaMSi₃ (M=Ir, Pt)の合成に成功した。図1に示す超伝導相の温度-磁場相図からわかるように、電気抵抗率、交流磁化率から得られた転移温度に大きな違いがあり、このことから擬二次元の超伝導状態が実現していることが示唆される[1]。詳細は当日報告する。

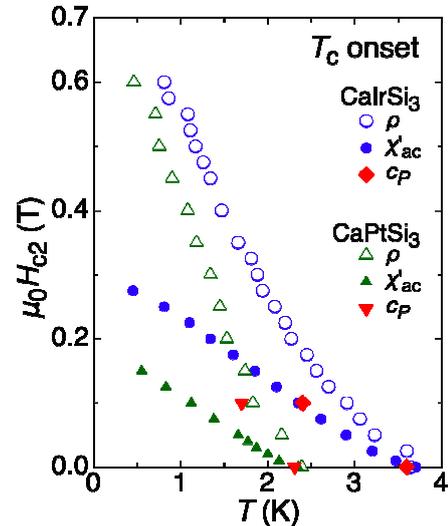


図1. CaMSi₃ (M=Ir, Pt)超伝導相の温度-磁場相図。

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

P28 NMR/NQR でみる鉄系超伝導体 LaFeAsO_{0.85} における Zn 不純物効果



北川俊作^{a,b}, 中井祐介^{a,b}, 家哲也^{a,b}, 石田憲二^{a,b}, Y.F.Guo^{b,c}, Y.G.Shi^{b,c},
 山浦一成^{b,c}, 室町英治^{b,c}
^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野
^bJST-TRIP, ^cNIMS
 E-mail : shunsaku@scphys.kyoto-u.ac.jp

Fe を含む超伝導体は超伝導転移温度 T_c が最高で 55 K と高いことなどからその物性、特に超伝導発現機構に興味を持たれている。超伝導の発現機構を解明するためには超伝導対称性を明らかにすることが重要である。これまでの研究から超伝導対称性の最も有力な候補として Fermi 面間の nesting に由来するスピンゆらぎがクーパー対の引力となっている $\pm s$ 波対称性が考えられている。一方、Fe 面に Co や Ru をドーピングすることによっても超伝導が発現することから不純物に強い s_{++} 波対称性も候補の一つとなっている。

これらの対称性を区別するための有効な実験として非磁性不純物効果があげられる。最近、Zn をわずか 3% ドープすることで超伝導が抑制されることが報告された。これは $\pm s$ 波対称性の有力な証拠と考えられる。一方、Zn をドーピングしても T_c が変化しないとの報告もあり、磁気励起の変化も含めて Zn ドープの影響を詳細に研究する必要がある。

我々は NMR を用いて Zn ドープによる影響を微視的に調べている。NMR 測定ではナイトシフトや核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ 、スペクトルの共鳴線幅から電子状態や磁気励起の変化、不純物による局在モーメントの誘起の有無などを調べることが可能である。発表では実験結果をもとに Zn ドープが電子状態にもたらす影響について報告する予定である。

P29 強磁性超伝導体 UCoGe における新奇な強磁性及び超伝導状態の微視的研究

服部泰佐^a, 軽部皓介^a, 井原慶彦^a, 中井祐介^a, 石田憲二^a,
尾崎英祐^b, 田村暢之^b, 出口和彦^b, 佐藤憲昭^b, 佐藤伊佐務^c
^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野
^b名古屋大学 理学研究科 物質理学専攻(物理系),
^c東北大学 金属材料研究所



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

強磁性と超伝導の共存問題が議論されるようになって既に半世紀ほど経つ。Meissner 効果により内部の磁化がゼロとなる超伝導と自発磁化が発生する強磁性は空間的に共存(微視的共存)しないと考えられる。もし共存する系があれば新奇な超伝導の研究対象として期待される。このような共存の実現が期待されているのが、2000年に圧力下において強磁性状態で超伝導が観測された UGe₂をはじめとするウラン系強磁性超伝導体(UGe₂, UIr, URhGe, UCoGe)である。これらの物質ではU-5f電子が強磁性と超伝導の両方を担うと考えられ両者の微視的共存が期待されている。その中でもごく最近(2007年)発見された UCoGe は、常圧かつ強磁性超伝導体として最も高い0.8 Kで超伝導転移するため、共存問題を検証する絶好の物質である。そこで我々は単結晶 UCoGe の物性について⁵⁹Co NMR/NQRを用いた微視的研究を行っている。これまでに1)強磁性と超伝導が微視的に共存していること、2)強磁性転移が1次転移的であること、3)強いイジング的磁気異方性があることを明らかにした。結果について紹介し、三重項超伝導の可能性について議論する。

P30 鉄系超伝導体 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ の磁性と超伝導

家 哲也^a, 中井 祐介^a, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a,
笠原 成^b, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^a, 寺嶋 孝仁^b
^a京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野
^b京都大学 低温物質科学研究センター



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

近年新しく発見された鉄系高温超伝導体の中でも、我々は特に良質な単結晶試料が得られる BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ に着目して研究を行っている。この物質では正方晶から斜方晶への構造相転移温度 T_S, 反強磁性秩序温度 T_N, 磁気秩序の特性温度 θ が As サイトを P で置換することで図1のように抑制され、θ ~ 0 K 付近において超伝導転移温度 T_{c,max} ~ 30 K を示す。As と P の価数は等しいためキャリアドーピングの効果を考える必要がなく、磁気状態から超伝導への変化、特に超伝導発現機構を考察する上でより適した系といえる。

我々は³¹P核の核磁気共鳴(NMR)を用いて、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂の磁気秩序・超伝導状態、常伝導状態のスピンダイナミクスを広範囲のxについて系統的に調べた。本講演会では、その実験結果の詳細を報告する。

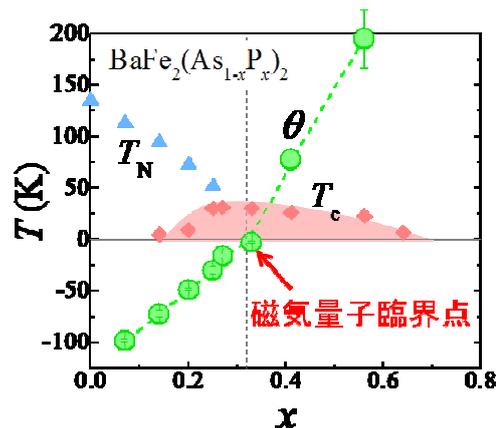


図1. BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂の相図.
θは磁気秩序の特性温度.

P31 ^{59}Co -NQR/NMR を用いた YCoGe, LaCoGe の研究

軽部 皓介^a, 服部 泰佑^a, 石田 憲二^a,
田村 暢之^b, 出口 和彦^b, 佐藤 憲昭^b, 佐藤 伊佐務^c

^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b 名古屋大学 理学研究科, ^c 東北大学 金属材料研究所

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



最近, UCoGe という物質が, 自発的に磁化を出す「強磁性」と外部磁場を排除する「超伝導」という一見相反する性質が共存する不思議な物質として注目されている. 我々は, UCoGe の強磁性と超伝導の起源を調べるために, YCoGe および LaCoGe に着目した. Y, La は f 電子を含まない非磁性元素であり, これらの化合物を調べることで, Co-3d 電子の磁性への寄与を知ることができると考えた.

我々は, この 2 つの物質について, Co 原子核 (^{59}Co) の核四重極共鳴 (NQR) および核磁気共鳴 (NMR) を行った. これらは原子核から周りの電子状態を反映した情報を引き出すことができ, 物質の磁性をミクロな立場から調べることができる有効な方法である. ポスター発表では, ^{59}Co -NQR/NMR スペクトル, 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の結果を示し, UCoGe との比較から Co-3d 電子, U-5f 電子の磁性への寄与を議論する.

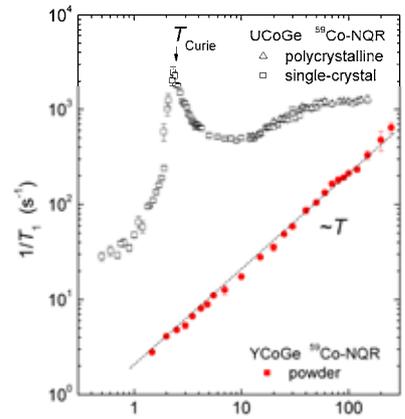


図 : UCoGe と YCoGe の $1/T_1$ の温度依存性の比較

P32 モット絶縁体 Ca_2RuO_4 の超伝導誘起に向けて

石川 諒^a, 谷口 晴香^a, S. K. Goh^b, 米澤 進吾^a, 中村 文彦^c, 前野 悦輝^a

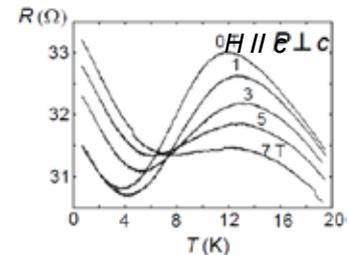
^a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b Cavendish Lab., Univ. of Cambridge ^c 広島大学 先端物質科学研究科

E-mail : ishikawa125@scphys.kyoto-u.ac.jp



モット絶縁体 Ca_2RuO_4 に静水圧を印加すると, 強磁性金属相を経て超伝導相が誘起されることが知られている. Ca_2RuO_4 はスピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 とほぼ同じ結晶構造を持っており, このため Ca_2RuO_4 の高压超伝導相では Sr_2RuO_4 と同様にスピン三重項の超伝導状態が実現している可能性も非常に高い. スピン三重項超伝導が実現している超伝導体は数少なく, 研究対象として面白い. しかし静水圧下で超伝導を誘起するためにはかなり高い圧力が必要(9 GPa)で物性測定手段に制約が多い. そこで我々は Ca_2RuO_4 で超伝導が実現する圧力領域では結晶中の RuO_6 八面体の c 軸方向の収縮と傾斜が解消されていることに着目した. そしてこれらの構造変化をより直接的に引き起こす手段として ab 面内に一軸性の圧力を印加



することを考えた. その効果を実際に調べたところ, 静水圧の場合 (0.5 GPa) よりも低い圧力 (0.2 GPa) で強磁性金属相が誘起されることを明らかにした(図). このことは一軸性圧力を用いれば, 超伝導も静水圧の場合より低い圧力で誘起出来る可能性を示唆しており, 我々はその可能性を引き続き探っている.

図 : R vs T at 0.6 GPa 12 K 付近での電気抵抗の顕著な抑制と負の磁気抵抗効果は 12 K 以下での強磁性秩序の存在を示している.

P33 サイクロトロン共鳴を用いた重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 における隠れた秩序相の Fermi 面の研究

利根川 翔^a, 橋本 顕一郎^a, 井加田 洗輔^a, 宍戸 寛明^b,
山下 穰^a, 寺嶋 孝仁^b, 芝内 孝禎^a, 松田 祐司^a

^a京都大学 理学研究科 物理学第一分野 固体電子物性講座

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 はその発見から四半世紀にわたる長い研究の歴史をもつにもかかわらず、 $T_c=17.5\text{ K}$ で見られる大きな比熱の異常を伴う二次相転移に関して未だに秩序変数が明らかになっていない。この「隠れた秩序相」の秩序変数を解明するためにはまず何の対称性が破れているかを実験的に調べるのが重要である。

この点に関して最近トルクの磁場角度依存性の実験により、隠れた秩序相において結晶構造に保たれている4回対称性が破れていることが明らかにされた。しかし、トルク実験ではこのネマティック電子液体状態が実空間で生じているのか、波数空間で生じているのか区別することが出来ない。

そこで我々はサイクロトロン共鳴を用いて Fermi 面の構造の面内異方性を調べることでより波数空間における電子構造がネマティック状態になっているかを直接的に明らかにすることを試みた。その結果、 $H//[110]$ において軽いホールバンドのサイクロトロン有効質量が分裂していることが明らかとなった。これはサイクロトロン有効質量が波数空間で4回対称性を破るネマティック電子液体状態を実現していることを示唆している。

P34 CeCoIn_5 の人工超格子薄膜の上部臨界磁場

水上 雄太^a, 安元 智司^a, 宍戸 寛明^b, 山下 穰^a, 千秋 義紀^a,
渡邊 大樹^a, 池田 浩章^a, 芝内 孝禎^a, 寺嶋 孝仁^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

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



CeCoIn_5 は重い電子系の超伝導体であり、 $T_c = 2.3\text{ K}$ で超伝導転移を起こす。その結晶構造は重い電子系の中で最も 2 次元性とされている。しかしその電子構造は 3 次元性を示し、上部臨界磁場の異方性も 2 程度であり、異方的 3 次元物質と考えられる。このように重い電子系の電子構造は 3 次元性である。超格子構造により Ce 化合物と非磁性化合物を交互に積層し、Ce 化合物の異なる層間の相互作用を無視できる程度に非磁性化合物層の膜厚を厚くし、なおかつ Ce 化合物層の膜厚を薄くすることで 2 次元重い電子系という新しい強相関電子系を創出することができる。我々は分子線エピタキシー法を用いて CeCoIn_5 を 3 層、非磁性化合物である YbCoIn_5 を 5 層交互に積層した人工超格子薄膜 $\text{CeCoIn}_5(3)/\text{YbCoIn}_5(5)$ の作製に成功した。そして磁場を $H//a$ から $H//c$ へ回転させて行った電気抵抗率測定より上部臨界磁場の角度依存性を決定した。図は $T=1.0\text{ K}$ における上部臨界磁場の角度依存性である。異方的 3 次元超伝導の上部臨界磁場を与える異方的 GL モデルより膜厚がそのコヒーレンス長よりも短い 2 次元超伝導の上部臨界磁場を与えるティンカムモデルとよく一致することが分かる。

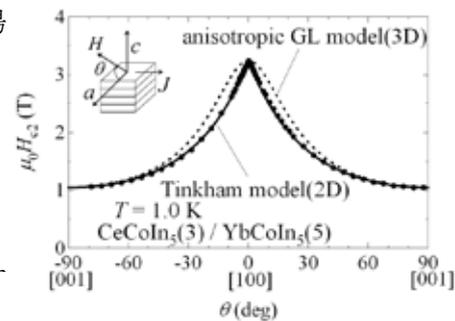


図 上部臨界磁場の角度依存性

P35 Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $ACu_3V_4O_{12}$ の核磁気共鳴

谷澤 篤志^a, 吉村 一良^a, 齋藤 高志^b, 島川 祐一^b

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

^b京都大学化学研究所

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

ペロブスカイト構造 ABO_3 の A サイトが 1 : 3 の比で秩序化した構造を有する A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $ACu_3V_4O_{12}$ ($A = Na^+$, Ca^{2+} , Y^{3+}) は、電気抵抗や帯磁率などの温度依存性がパウリ常磁性金属のような振舞いを示すことが報告されている[1].

我々は高圧合成法により $CaCu_3V_4O_{12}$, $NaCu_3V_4O_{12}$ の多結晶試料を合成し、微視的測定である NMR 測定を行ったところ、Cu, V 核いずれのスペクトルにおいても磁気秩序に伴うようなスペクトルの広がりや確認されなかった。また核スピン格子緩和率 $^{65}(1/T_1)$ の温度依存性を測定したところ、 $CaCu_3V_4O_{12}$ においては温度に対しほぼ一定というコリンハ則に従う温度依存性が得られた。一方で $NaCu_3V_4O_{12}$ においては $CaCu_3V_4O_{12}$ よりも大きな値で低温に向かって増大する振舞いが得られ、磁気増強が大きくなっていると考えられる (図 1)。

[1] H. Shiraki, *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 064705.

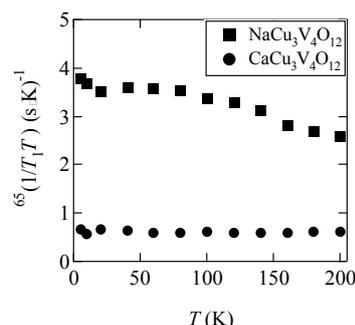


図 1 : $ACu_3V_4O_{12}$ ($A = Na^+$, Ca^{2+}) における $^{65}(1/T_1)$ の温度依存性.

P36 (Sr,Ca)-(Co,Mn,Ni)-Ge 3 元系化合物の合成と物性

那波 和宏, 道岡 千城, 吉村 一良

京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

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

$ThCr_2Si_2$ 型の結晶構造を有する化合物では $(K, Cs)_{1-x}Sr_xFe_2As_2$ における超伝導性 [1] や $Sr_{1-x}Ca_xCo_2P_2$ における組成に応じた基底状態の変化 [2] など興味深い物性が明らかにされ、結晶構造と電子状態との相関に注目が集まっている。一方、同じ結晶構造を有するアルカリ土類金属、遷移金属、ゲルマニウムの 3 元系化合物の物性はほとんど分かっていない。この 3 元系化合物の示す物性を明らかにするため、アーク熔融法による合成、及び磁化測定による磁性の研究を行った。

図に $SrCo_2Ge_2$, $SrNi_2Ge_2$ の磁化率の温度変化を示す。常磁性不純物による寄与を除くといずれの化合物も磁化の温度依存性の小さいパウリ常磁性的な振る舞いを示した。その他の化合物についても磁化測定から相転移を観測することはできなかったことから、これらの化合物はパウリ常磁性体や遍歴反強磁性体の可能性が高いと考えられる。

[1] K. Sasmal, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89** (2009) 107007

[2] S. Jia, *et al.*, Phys. Rev. B **80** (2009) 165107

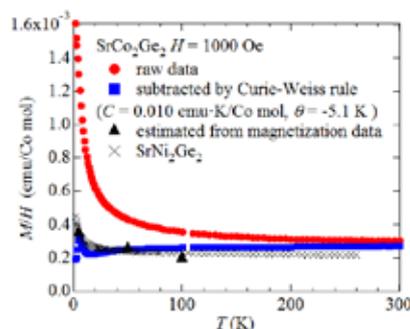


図 $SrCo_2Ge_2$, $SrNi_2Ge_2$ の磁化率

P37 ThCr₂Si₂型 RFe₂X₂ (R = Y, Lu, X = Ge, Si)の合成と物性測定

小林慎太郎, 太田寛人, 道岡千城, 吉村一良
京都大学 理学研究科 化学専攻

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



RFe₂X₂ (R = 希土類金属元素, X = Ge, Si)は ThCr₂Si₂ 型構造をもち, Fe が X 原子に 4 面体配位された FeX 面と R 原子からなる層が c 軸方向に交互に積層した構造をもつ. R 原子が非磁性元素の化合物の物性を調べることで, この系において FeX 面における鉄の遍歴磁性を議論できる.

RFe₂Ge₂ のうち, LuFe₂Ge₂ は 9 K において SDW もしくは CDW 不安定性によると考えられる磁気転移が起きる一方で, c 軸長の長い YFe₂Ge₂ は室温から 2 K まで相転移が現れない^[1]. また, LuFe₂Ge₂ に圧力を加えたところ, 相転移温度が上昇する^[2]. これらの物性は遍歴磁性体における圧力効果によるバンド幅の増減からは説明できない. FeGe 層間距離が縮まり, 3 次元的な相互作用が増加することで, 磁気秩序が現れ, 物性の違いを生み出している可能性がある.

YFe₂Ge₂ 及び LuFe₂Ge₂ の物性の違いの原因を調べるため, FeGe 層間距離が縮まった化合物, YFe₂(Ge_{1-x}Si_x)₂ をアルゴンアーク溶融法を用いて合成し, 磁化測定を行った. それらの結果から, RFe₂X₂ における FeX 面の鉄の遍歴磁性を議論する.

[1] M. A. Avila *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 270, 51(2004).

[2] T. Fujiwara *et al.*, JPSJ 76, 60(2007).

P38 ACo₂P₂ (A = Ca, Sr, Ba, La) の合成と物性

今井 正樹, 太田 寛人, 道岡 千城, 吉村 一良
京都大学 理学部 化学系 金相学研究室

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



ACo₂P₂ は 122 鉄砒素系超伝導体と同じ ThCr₂Si₂ (I4/mmm) 構造を有する層状化合物であり, 磁性サイトを鉄からコバルトに置き換えたものである. ACo₂P₂ は遍歴電子磁性体であり, LaCo₂P₂ は強磁性, CaCo₂P₂ は反強磁性, SrCo₂P₂ は磁化率にピークを持つ増強されたパウリ常磁性を示す. CoP 層の層間距離が与える磁性の変化を測定するため, A サイトの原子サイズを変えた単結晶を育成し, 物性測定を行った. 今回錫フラックス法により, これら ACo₂P₂ (A = Ca, Sr, Ba, La) やその固溶系を合成した¹. c 軸方向に垂直又は平行に磁場をかけて磁化測定を行った. SrCo₂P₂ の磁化率は図 1 のように 110 K 付近に幅の広いピークが見られ, c 軸方向に垂直な磁化の方が大きい低温での落ち幅は小さくなるという結果となった.

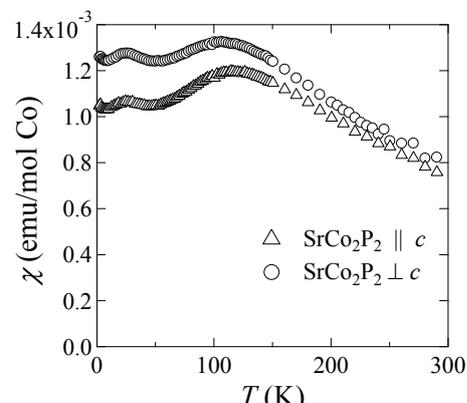


図 1 SrCo₂P₂ 単結晶の外部磁場 1 T における磁化率の温度変化

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

P39 三元系 $\text{La}_{12}\text{Fe}_{57.5}\text{As}_{41}$ の遍歴電子強磁性

竹原 翔^a, 陳 斌^a, 楊 金虎^a, 太田 寛人^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 金相学研究室

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



三元系 $\text{La}_{12}\text{Fe}_{57.5}\text{As}_{41}$ は擬二次元積層構造を有する斜方晶系化合物であり、空間群は $Pm\bar{m}n$ に属する。この化合物の単位格子中には 24 個の Fe サイトが含まれており、それらのうち 13 個のサイトは図 1 に示す擬二次元層をなす。また、Fe 原子は As 原子が作る四面体・四角錐・三角両錐の中心に存在している。

この化合物は、約 125K において強磁性転移を起こすことが報告されているが[1], その他の物性の詳細な報告はない。本研究においては、この物質の遍歴電子磁性の詳細を明らかにするため、Sn フラックス法により純良な単結晶を合成し、物性測定を行った。磁化測定の結果、臨界領域においてアロットプロットの直線性が成立せず、 M^4 が H/M に対して直線的な振る舞いを示した。 M^4-H/M プロットを図 2 に示す。これは Takahashi 等により議論されている遍歴電子強磁性のスピンの揺らぎ理論が示す QCP 近傍での挙動[2,3]に一致する。従って本系は、スピンの揺らぎの強い擬二次元遍歴電子強磁性体であると考えられる。

[1] S. S. Stokyo, *et al.*, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 2325.

[2] Y. Takahashi and T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 1592.

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

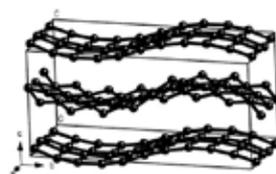


図 1 Fe 原子がなす擬二次元層

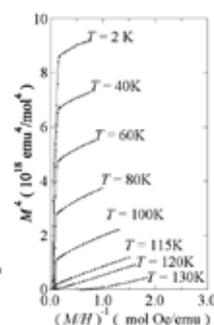


図 2 M^4-H/M プロット

P40 酸性分子を有するシュウ酸架橋配位高分子のプロトン伝導性

貞清 正彰^a, 山田 鉄兵^a, 大川 尚士^b, 北川 宏^{a,b}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 有機物性化学研究室

^b JST-CREST

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



配位高分子は金属イオンと配位子が交互に連なった無限構造を有しており、高い設計性と多様性を持つ物質群である。また、特異なガス吸着挙動や磁性、触媒など様々な物性発現へのアプローチが可能であることから、近年大きな研究領域を形成している。我々は配位高分子の高い設計性を利用した新たな物性として、細孔中でのプロトンの伝導に着目し、新規プロトン伝導体の創製を目指している。本研究では、アニオン骨格 $[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ (ox: oxalate) を用いて、細孔内に酸性分子であるアジピン酸を導入したシュウ酸架橋二次元配位高分子 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (化合物 1) (adp: adipic acid) を新たに合成し、その構造と伝導特性の評価を行った。

合成は水熱合成法により行い、得られた結晶を用いて単結晶 X 線回折測定をおこなった。結果を図 1 に示す。酸性分子はハニカム細孔内に包摂され、層間部分には酸性基及び水分子からなる水素結合ネットワークが存在する構造をもっていた。プロトン伝導度は交流インピーダンス測定により評価した。測定の結果、化合物 1 は $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (25 °C, 98% RH) の高いプロトン伝導性を示すことが明らかとなった。

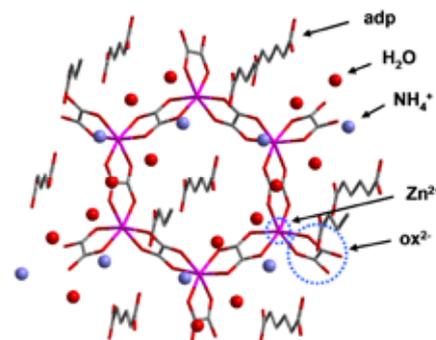


図 1 化合物 1 の結晶構造

P41 AgRh 固溶体型合金ナノ粒子の水素吸蔵特性

草田 康平^a, 小林 浩和^b, 北川 宏^a

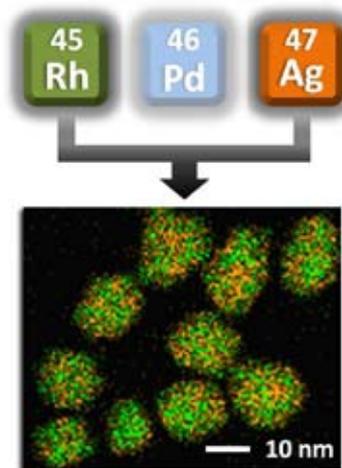
^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 京都大学 iCeMS

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



Pd は最も有能な材料であるレアメタルの一つであり、水素吸蔵材料、電子材料、歯科材料、触媒など幅広く利用されている。しかしながら、その希少性や価格の高騰などの問題から、新たな代替材料が必要とされている。そこで我々は原子レベルで混じり合った Ag と Rh の固溶体型合金に着目した。Rh, Pd, Ag は周期表において順に並んでいる為、Rh と Ag が 1:1 で固溶した場合、その電子状態は Pd に類似すると予想され、化学的、物理的性質も Pd に類似すると考えられる。例えば、水素吸蔵能は Pd の特異な性質の一つであり、Pd はその体積の約 1000 倍もの水素を吸蔵出来る。一方、Rh と Ag は水素を吸蔵することは出来ない。では、Pd に性質が類似すると予想される AgRh 固溶体型合金は水素を吸蔵することが出来るのだろうか？しかし、Rh と Ag は液相でさえ分離する水と油のような関係であり、これまで固溶体型合金は得られていない。我々は特異な相挙動をもたらすナノサイズ効果に着目することで、Ag と Rh を原子レベルで混合することに初めて成功し、その合金が水素を吸蔵することを示した。



P42 M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate)系 配位高分子のアンモニアを媒介としたプロトン伝導性

重松 明仁^{a,b}, 山田 鉄兵^a, 北川 宏^{a,b,c}

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 九州大学 理学府 化学専攻

^c JST-CREST

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



【緒言】アンモニアを伝導媒体としたプロトン伝導体は、水分子とは異なった水素結合ネットワークを構築できるため興味を持たれる。M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate) 系配位高分子 (図 1) は、一般に MIL-53(M)-R と呼ばれ、様々な金属イオンと置換基 R を有するテレフタル酸誘導体で同形構造をとる。今回、置換基 R によるアンモニアの吸着挙動の違いとアンモニア雰囲気下でのプロトン伝導特性について評価した。

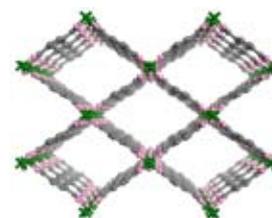


図 1 MIL-53(Al)の構造

【実験】MIL-53 及びその誘導体 (R = NH₂, OH, (COOH)₂) を文献に従い合成した。さらに、NH₃ 吸着組成等温線及び、アンモニア雰囲気下でのプロトン伝導度の測定を行った。

【結果と考察】吸着測定より、これらの配位高分子はアンモニアを可逆的かつ安定に吸脱着し、その吸着量は置換基 R に依存して 1~3 分子変化することがわかった。また伝導度測定の結果、すべての MIL-53 において、298 K とアンモニアガス圧 100 kPa で 10⁻⁶~10⁻¹⁰ Scm⁻¹ のプロトン伝導性を示した。さらに、0~100 kPa の範囲においてアンモニアガス圧力を制御した際の伝導度の変化を測定すると緩やかな伝導度の上昇が観測された。

P43 水素結合ネットワークを有する 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の構造相転移

森川 翔太^a・山田 鉄兵^a・池田 龍一^a・北川 宏^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

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



プロトンドナーであるクロラニル酸は水素結合によりプロトンアクセプターと多様な結晶を形成し、強誘電性やプロトン移動など興味深い物性を発現することで知られている。今回我々は 2-ピロリドンとプロトンアクセプターとしてクロラニル酸との結晶を合成し、単結晶 X 線構造解析、DSC、³⁵Cl NQR(核四極子共鳴)および ¹H NMR(核磁気共鳴)測定により新たに見出した構造相転移の解明を試みた。

図は ³⁵Cl NQR の測定結果である。この結果から合成した錯体は室温からの降温過程において 2 回の相転移が起きていることが明らかとなった。また、降温時にも 200K で転移が起きており、計四つの異なる相が存在することが明らかとなった。また、単結晶 X 線より、それぞれの相の構造を明らかとした。

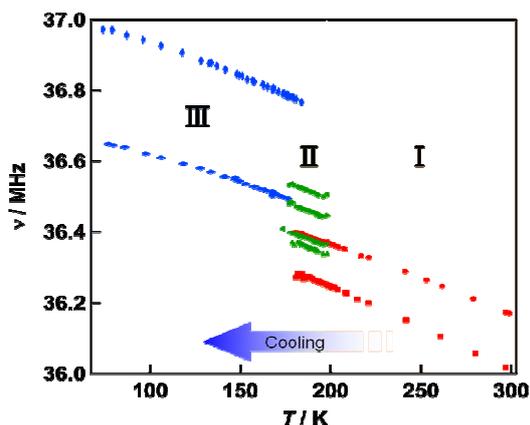


図. ³⁵Cl NQR 共鳴線の温度依存性 (降温)

P44 軸配位子を持たない結晶配向性層状配位高分子ナノ薄膜の構築

本山 宗一郎^a, 牧浦 理恵^{b,c}, 坂田 修身^{b,d}, 北川 宏^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^bJST-CREST,

^c大阪府立大学ナノ科学・材料研究センター, ^dJSASRI/SPring-8



E-mail : motoyama.so@kuchem.kyoto-u.ac.jp

[緒言] 多孔性配位高分子は金属イオンと架橋配位子が配位結合により集積し、無限構造を持ったナノ細孔を有する物質群である。この物質群はナノ細孔に起因して分子ふるい効果やガス吸蔵能、更には触媒作用も示す。このような特性を持つために多孔性配位高分子を薄膜化研究は盛んに行われてきたが、その多くは結晶性や配向性に問題を抱えていた。その中で、当研究グループでは Langmuir-Blodgett (LB) 法と Layer-by-layer (LbL) 法を組み合わせることでシート積層型の結晶配向性配位高分子ナノ薄膜を構築することに成功した。しかし、本手法ではシート積層型の配位高分子薄膜しか構築できず、更にこれまでに報告した系では既に積層方向の配位サイトに強い配位子が結合していることから配位子交換等による系の拡張が困難であった。そこで、本研究ではこの拡張性を持たせるために、軸配位子を持たないシート積層型の結晶配向性配位高分子ナノ薄膜の構築を目指した。

[実験] tetrakis(*p*-carboxyphenyl)porphyrine (TCPP, 図 1) と CuCl₂·2H₂O (II) を用いて LB 法によりシートを構築、LbL 法により積層を行った。

[結果] 紫外可視吸収スペクトル測定によりλ = 420 nm での積層回数に対する吸光度変化を調査した (図 2)。直線的な吸光度増加と、積層一回目の吸光度と理想的一層の吸光度が良く一致することから毎サイクルで単層膜を積層出来ていることが確認できた。その他の結果に関しては当日報告を行う。

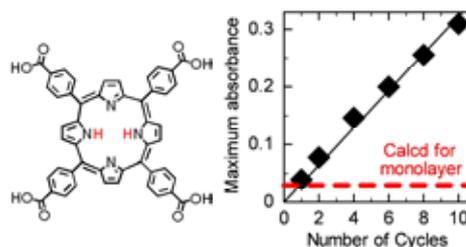


図 1 TCPP 図 2. 積層状態の評価

P45 hcp-Ni ナノ粒子の水素吸蔵による構造転移と磁気転移

細井浩平^{a) b)}, 北川宏^{b) c) d)}, 稲垣祐次^{e)}, 久保田佳基^{f)}, 吉田誠^{g)}, 瀧川仁^{g)}

九大院理^{a)}, 京大院理^{b)}, 九大稲盛フロンティア^{c)}, JST-CREST^{d)}, 九大院工^{e)}, 阪府大理^{f)}, 東大物性研^{g)}



Ni は高圧・高温下では水素吸蔵能を有するが、温和な条件下では水素を吸蔵しない金属である。また、バルクのNi はfcc 構造をとるが、ナノサイズ化することにより、fcc 構造だけではなく、hcp 構造として稀に存在し、室温においてhcp-Ni は常磁性であることが知られている。我々はこのhcp-Ni ナノ粒子に着目し、比較的温和な条件下でも水素吸蔵し構造がhcp 構造からfcc 構造へ相転移することを見出した。【実験と結果】化学的還元法を用いて、純粋なhcp-Ni ナノ粒子（粒径約40 nm）を作製した。この試料をSPring-8 (BL02B2 $\lambda=0.55312 \text{ \AA}$) においてin-situ XRD 測定を行なった。250℃に加熱した試料に水素を導入していくと、水素圧が20kPa 付近からfcc のピークが出現し、101.3 kPa において構造が完全にhcp 構造からfcc 構造へと相転移することが明らかとなった。図1 は水素吸蔵前後のM-H 曲線である。水素吸蔵前(a)は、常磁性的挙動を示し、磁化の大きさも非常に小さいが、水素導入後(b)は非常に大きな磁化を有し、強磁性を示すことがわかった。当日はH-NMR 測定の結果についても報告する。

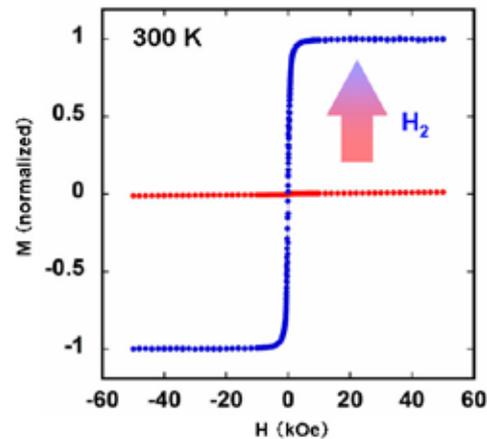


図1. 水素吸蔵前後のM-H 曲線 (300 K)

P46 10 nm 以下の粒径を持つAgI ナノ粒子の合成と相挙動評価

山崎 周平^{a)}, 北川 宏^{b)}

^{a)}九州大学 理学府 化学専攻

^{b)}京都大学 理学研究科 化学専攻



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

ヨウ化銀は150℃以上の高温下(相)で極めて高いイオン伝導性を示すため、超イオン伝導体と呼ばれており、全固体電池の電解質材料としての実用化が期待されている。バルクの物質はナノサイズ化することで異なる物性を示すことが知られている点に着目し、本研究では室温以下でのヨウ化銀の超イオン伝導相の安定化のため、粒径が10 nm以下のヨウ化銀ナノ粒子合成を種々の条件で行い、得られたナノ粒子の相転移挙動を評価した。

平均粒径6.6 nmヨウ化銀ナノ粒子の超イオン伝導相由来の(002)面のピーク強度とDSCの温度依存性を調べると、図1のようになり、冷却過程において超イオン伝導相は37℃まで安定であることが分かった。

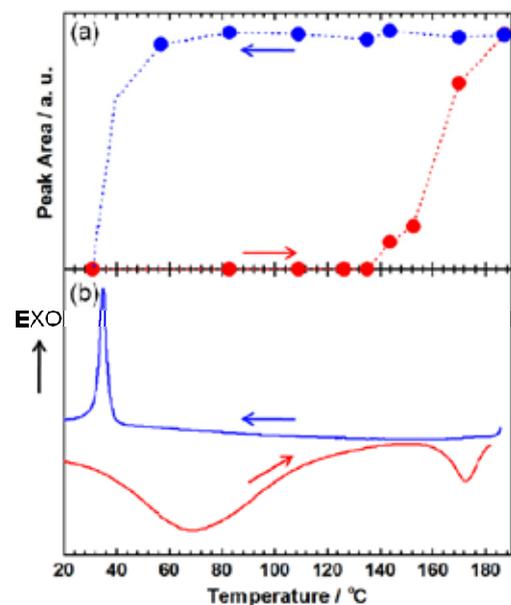


図1 ヨウ化銀ナノ粒子の超イオン伝導相由来(002)面ピーク強度(a)とDSC(b)の温度依存性

P47 Cryocoil MAS プロープによるリチウム二次電池正極材料の局所構造解析

野田 泰斗^a, 水野 敬^b, 竹腰 清乃理^a

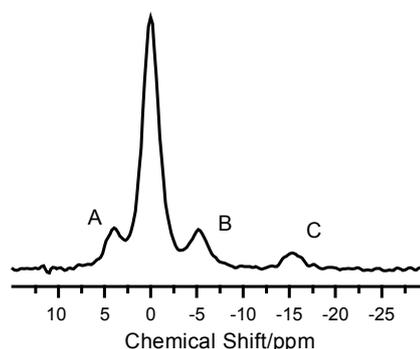
^a 京都大学大学院理学研究科化学専攻

^b 日本電子株式会社

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



リチウムイオン電池の特性向上には構成材料である正極材の静的・動的な構造の微視的な理解が重要である。固体 NMR 法は原子レベルの局所構造とダイナミクスに関する情報を得る有用な手段であるが検出感度が低いという問題があった。そこで、近年開発された検出系の冷却により高感度化した Cryocoil MAS プロープ^[1]を用いて、分解能はよいが感度が低いために測定が困難であった ⁶Li の NMR 測定を行った。図 1 は Cryocoil MAS プロープにより測定したコバルト酸リチウムの一次元 ⁶Li MAS NMR スペクトルである。従来のプロープだと 2 時間かかるところ 15 分で欠陥周囲の Li サイトからの信号 A, B, C が分離観測された。従来では困難であった ⁶Li-⁶Li の二次元 NMR が現実的になり、Li サイト間の相対距離を二次元 NMR を用いて求めることで局所構造を研究した。本研究は JST-CREST の支援を受けて行われた。



[1] T. Mizuno, K. Hioka, K. Fujioka, K. Takegoshi, Rev.

Sci. Instrum. **79**, 044706 (2008).

図 1 一次元 ⁶Li MAS NMR スペクトル。測定時間は 8 分（従来プロープは 2 時間）。

P48 ²H MAS NMR を用いた電気伝導性錯体(EDO-TTF)₂PF₆の研究

松永 達弥^a, 水野 敬^{b,c,d}, 中野 義明^e, 矢持 秀起^e, 今城 文雄^a, 竹腰 清乃理^{a,c,d}

^a 京都大学大学院理学研究科化学専攻, ^b 日本電子株式会社,

^c JST, ^d CREST, ^e 京都大学 LTM センター

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



(EDO-TTF)₂PF₆ は電気伝導性有機錯体の 1 つで約 280 K において分子変形を伴って金属絶縁体転移を示すことが知られている。EDO-TTF は ethylenedioxy-tetrathiafulvalene の略称である。本研究ではその分子変形と伝導性の関係を調べるため、ビニル水素を重水素置換した(EDO-TTF-d₂)₂PF₆ についていくつかの温度でマジック角回転法 (MAS) を用いた ²H NMR 測定を行った。得られた ²H NMR スペクトルは 2 つのピークから成り (図 1), それぞれ異なる温度依存性を示した。温度依存性から 2 つのピークは金属相と絶縁体相それぞれにおけるビニル重水素と帰属でき、ピーク強度の変化から温度変化に伴う 2 相の割合の変化が分かった。パーコレーション理論を用いることで本研究の結果から(EDO-TTF)₂PF₆ の電気伝導性を定性的に説明することができる。

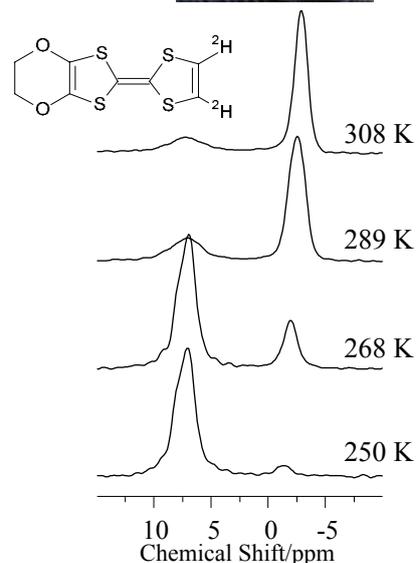


図 1 ²H MAS NMR スペクトルの 0 ppm 付近での温度依存性。左上は (EDO-TTF-d₂)₂PF₆ の分子式。

P49 Cryocoil MAS (検出系冷却型-固体高分解能 NMR プローブ)の開発

水野 敬^{a,c,d}, 野田 泰斗^{b,c}, 竹腰 清乃理^{b,c,d}

^a 日本電子株式会社, ^b 京都大学大学院理学研究科化学専攻,

^cCREST/JST, ^dSENTAN/JST

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

固体高分解能 NMR は非晶質の系でも局所構造を決定できる機器分析法として様々な分野で活躍しているが、NMR の弱点である低感度のために、測定に制約が加えられている。NMR の感度はこれまで高磁場化により改善されてきたが、現在の最高磁場 (21.8 Tesla) より高い 1 GHz 磁場を開発しても S/N は 1~2 割向上されるに過ぎない。そこで我々は、NMR 装置の感度改善のために、その検出系 (送受信コイル、プリアンプ) のみを冷却し、試料温度を室温付近に設定することのできる “Cryocoil MAS (検出系冷却型-固体高分解能 NMR プローブ)” の開発を行った。開発要素技術のひとつ、

低温利用可能な送受信切替装置は、高出力 (0.1-1 kW) RF 磁場の照射時にプリアンプへのリーク電力を 1 mW 以下に低減するもので、GaAs HEMT 素子を設置温度 50 K 以下で安定的に利用できる [1]。作成した 2 台のプロトタイプ機により、市販機との S/N 比較で 4.0 倍以上を実現できることを確かめた (図 1)。この感度向上は、わかりやすく言うと信号の積算に 1 週間を要する測定が半日以内で終わるということである。今後、本機をより使いやすい形で実用化し、多くの研究者の役に立ちたい。

[1] T. Mizuno, K. Takegoshi, Rev. Sci. Instrum. **80**, 124702 (2009).

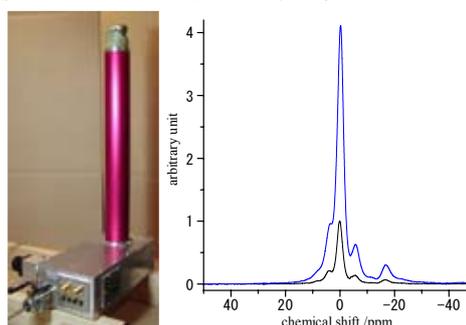


図 1. (左)写真: Cryocoil MAS 試作機. (右) LiCoO₂ の ⁶Li NMR スペクトルによる同一測定時間での感度比較. 黒線:市販機. 青線:Cryocoil MAS 試作機. 外部磁場:7.05 Tesla,搬送周波数:44 MHz, 試料回転速度 10 kHz.

P50 Cu(110)表面におけるメタノールと脱水素化物の STM 観測

北口 雄也^a, 塩足 亮隼, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

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

メタノールはさまざまな産業分野で利用され、メタノールの酸化反応の機構を分子レベルで明らかにすることは重要である。この反応において銅は高い触媒活性を示す。本研究では Cu(110)表面に吸着したメタノールとその解離生成物を、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて 6 K において測定を行った。

メタノールの多くはクラスターを形成しており、その間に孤立分子が動いている様子が観察された。次に STM 探針からのトンネル電子注入によってメタノールの脱水素反応を誘起した。その結果メトキシ (CH₃O)、ホルムアルデヒド (CH₂O)、一酸化炭素 (CO) の順に生成物を同定し、単一分子レベルで吸着構造を明らかにすることに成功した (図 1)。

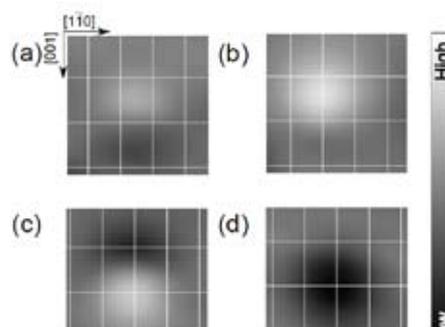


図 1 メタノールの解離生成物の STM 像 (1.1 × 1.1 nm²)。 (a) メトキシ (CH₃O)、 (b,c) 2 種類のホルムアルデヒド (CH₂O)、 (d) 一酸化炭素 (CO)。 白線は Cu(110) 表面第一層の格子を表す。



P51 f 電子系化合物における部分無秩序状態

小山田 明^a, 海淵 朋未^a, 西山 昌秀^a, 伊藤 哲明^a, 前川 覚^a,
北澤 英明^b, Andreas Dönni^b, 芳賀 芳範^c

^a京都大学 人間・環境学研究科、^b物質・材料研究機構、

^c原子力研究開発機構

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



f 電子系化合物では、近藤効果とフラストレーションの共存によって新しい量子状態が実現することが期待されている。この典型例は、磁気モーメントが部分的に近藤効果によって消失している部分無秩序状態であり、これまでに CePdAl と UNi₄B でこのような部分無秩序状態が見つかった。このような系のスピンドYNAMIXがどのように振る舞うかは不明な点が多く、興味を持たれている。我々はこのスピンドYNAMIXを調べるために NMR と比熱測定を中心に実験を行っている。CePdAl は、Ising 型の強い異方性を持ち、2.7 K で部分無秩序相に転移する [1]。一方、UNi₄B は XY 型の強い異方性を持ち、20K で部分無秩序相に転移する [2]。比熱測定や、すでに報告されている中性子回折の結果から、これらの転移は既存のユニバーサリティクラスに属さないことが示され、新奇な秩序パラメータの存在が示唆されている。その原因としては部分無秩序構造に起因する自由度や、電荷自由度の関与が可能性として考えられる[3]。

[1] A. Oyamada et al.: Phys. Rev. B77 (2008) 064432.

[2] A. Oyamada et al.: J. Phys.: Conf. Series 145 (2009) 012044.

[3] Y. Motome et al.: Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 036403.

P52 かごめ格子反強磁性体 Cr-Jarosite の NMR

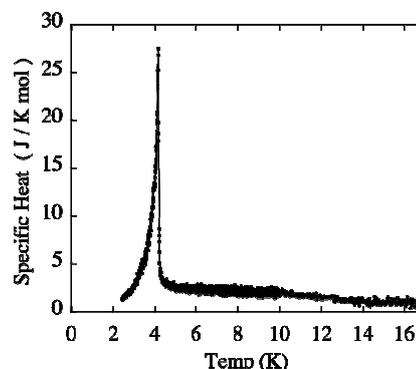
西山 昌秀^a, 小山田 明^a, 伊藤 哲明^a, 前川 覚^a, 奥田 浩司^b, 佐藤 博彦^b

^a京都大学大学院人間・環境学研究科、^b中央大学理工学部

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



ジャロサイト化合物は歪みのないかごめ格子を組む数少ない物質であり、中でも $s=3/2$ の Cr^{3+} が互いに反強磁性結合をした Cr ジャロサイトはフラストレート磁性体として興味もたれる。これまでに、粉末試料での実験により $T_N \sim 4\text{K}$ で反強磁性相転移をし、スピン構造は $q=0$ 型 120 度構造であり、かごめ面内からのスピンの立ち上がりによる弱強磁性成分を持つことを明らかにした。最近、単結晶試料が合成され、微少結晶を用いて NMR 実験及び比熱測定を行った。図に示すように、比熱測定において $T_N=4.18\text{K}$ で明確な転移が観測され、比熱の増大は 13K 付近まで裾を引いている。この原因を調べるために、かごめ面に垂直方向と平行方向に磁場をかけた NMR 実験を行った。かごめ面に平行に磁場をかけた NMR ではスピン-格子緩和率は高温から徐々に増大し、 T_N において臨界発散が見られるが、垂直にかけた場合には発散が抑制され、13K 付近から緩和率が一定となる。NMR スペクトルからは T_N 以下で内部磁場の増大が見られるが、4~13K 付近でスペクトルは構造を持つ。この結果は、常磁性相でありながら異方的である特異なスピン状態が存在していることを示している。



図; Cr-ジャロサイトの比熱

P53 $S=1/2$ XY 型三角格子反強磁性体 CeZn_3P_3 の ^{31}P -NMR

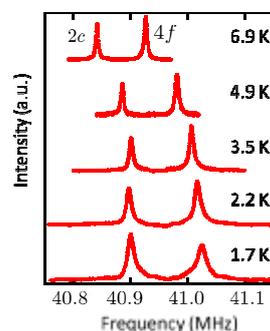
大前陽一^a, 小山田明^a, 西山昌秀^a, 伊藤哲明^a, 前川覚^a, 松田沙織^b, 原克哉^b, 落合明^b

^a京都大学人間・環境学研究科, ^b東北大学 理学研究科

E-mail : y.omaec@ax8.ecs.kyoto-u.ac.jp



古典的な積層 XY 型三角格子反強磁性体においてはフラストレート性を反映した新しいユニバーサリティクラスが理論的・実験的に示されている. 量子スピン XY 型三角格子反強磁性体ではこのようなフラストレート性に加え, 古典的な場合とは異なる量子性の反映が期待される. CeZn_3P_3 は Ce 原子が正三角格子を組むフラストレート反強磁性体である. 磁化率に強い異方性を持ち, XY 型の相互作用を持つ. 比熱は $T_N=0.8\text{K}$ で強い発散を示し, その高温側に広い裾を持ち, 高温域からスピン相関が発達していると考えられる. 我々はこの系の磁気的な詳細を明らかにするために, 単結晶試料を用いて, 三角格子面(容易面)内及び垂直(困難軸)方向に磁場を印加した ^{31}P -NMR 実験を行った. 図に NMR スペクトル($H//c$ 軸)の温度変化を示す. P 原子は結晶学的に 2 サイトあり, それに対応した二つのピークが観測された. 低温まで構造相転移や磁気相転移が起こっていないことが分かる. また, 低温になるにつれて共鳴ピークがシフトする. このシフトは磁化率に比例している. 超微細相互作用は双極子相互作用によるものであると考えられる.



P54 有機三角格子 Mott 絶縁体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の量子スピン液体状態の今

久保田 健朗^a, 伊藤 哲明^a, 小山田 明^a, 西山 昌秀^a, 前川 覚^a, 久保 和也^b, 加藤礼三^c

^a京大人間・環境学研究科, ^b北大電子科学研究所, ^c理化学研究所

E-mail : k.tatsuro@kt5.ecs.kyoto-u.ac.jp



量子スピン液体状態は, 量子揺らぎにより古典的磁気秩序を持たない新奇な状態である. これは金属中の電子の超伝導やヘリウムにおける超流動といったような, 不確定性によって古典的秩序が起こらない量子液体状態の一種である. 我々は, スピン $1/2$ 三角格子 Mott 絶縁体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ において ^{13}C -NMR 実験を行い, スピン-格子緩和率 T_1^{-1} および共鳴スペクトルの測定を行った. この物質は磁化測定から交換相互作用 J は $220\text{K}\sim 250\text{K}$ と見積もられているにも関わらず, 19mK に至っても磁気秩序に特有の急激なスペクトル線幅の増大は観測されないことから, 古典的秩序が起こっておらず量子揺らぎが顕著に現れている量子スピン液体状態が実現していると言える. 緩和率 T_1^{-1} の温度変化には磁場 7.6T で 1.0K , また 1.8T では 0.6K に折れ曲がりが存在することを発見した. この折れ曲がりには二次相転移であると考えられ, 対称性の破れが示唆されるが, 古典的な磁気秩序化の振る舞いは見られない. これらの結果から, この物質の量子スピン液体状態が新奇な対称性の破れを伴った新たな量子状態を実現しているのではないかと考えられる. 当日では現在測定中の単結晶データも含めて ^{13}C -NMR 実験からの見解を報告する.

P55 パイロクロア格子フラストレート反強磁性体の新奇な中間相

佐藤衆一^a, 小山田明^a, 西山昌秀^a, 伊藤哲明^a, 前川覚^a, 萩原雅人^b, 鄭旭光^b

^a京都大学人間・環境学研究科 ^b佐賀大学理工学部

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



Ni^{2+} イオンが正四面体の頂点に位置するパイロクロア格子反強磁性体 $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は、3d 電子系で構成される 3 次元フラストレート物質の数少ない例である。磁化率や比熱, NMR の結果からこの物質は 4 K において反強磁性秩序相に転移することが知られている。一方, 比熱は 20 K 付近にも小さなピークを示し, 4 K と 20 K の間で何らかの中間相が存在することを示しているが, 磁化率には何の異常も見られず, 常磁性的であるように見える。この比熱のピークは磁場とともに増大し, 通常の磁気転移とは異なる。

我々はこの逐次相転移と中間相のスピンの状態を明らかにするために ^1H -NMR による実験を行った。磁場 0.7 T での測定ではスペクトル, 緩和率ともに 20 K 付近に異常は見られなかった。比熱の異常が顕著になる高磁場 4.3 T でも, 20 K 付近で磁気秩序に伴うスペクトルの形の顕著な変化は見られないが, 右図のようにスペクトル幅が 20 K 付近から降温とともに磁化に比例しなくなり, スピンの磁場誘起磁化に異方性が生じてきたためと考えられる。高温相で等方的であったスピン揺らぎが異方的なものへ変化するスピンネマティック秩序が起こっている可能性が考えられる。

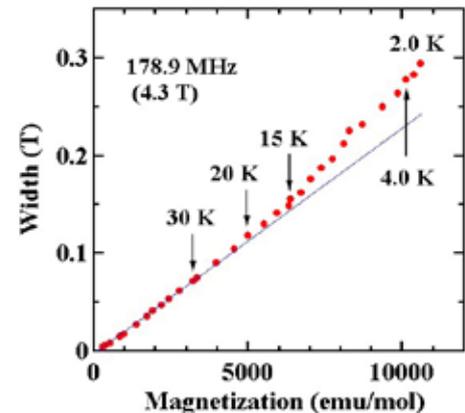


図 4.3T でのスペクトル幅 vs 磁化

P56 4f 電子系パイロクロア格子磁性体におけるイジング系とハイゼンベルク系のスピンダイナミクスの相違

海瀧朋未^a, 田代大志^a, 伊藤哲明^a, 西山昌秀^a, 小山田明^a

前川覚^a, 松平和之^b

^a京都大学人間・環境学研究科 ^b九州工業大学工学研究科

E-mail: tomomi.k@aw2.ecs.kyoto-u.ac.jp



4f 電子系パイロクロア格子磁性体である $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ は, 磁性イオン Dy^{3+} , Gd^{3+} が四面体の頂点を共有した構造をもつ。イジングスピン系 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ などのスピンアイス物質においては, 交換相互作用のエネルギースケールより遅いスピン揺動が観測されており, その要因としてフラストレーション効果とイジング性が議論されている。本研究はフラストレーション効果を無視できる温度域で, イジング系 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ とハイゼンベルク系 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ について ^{119}Sn -NMR を行い, スピン-格子緩和率 $1/T_1$, スピン-スピン緩和率 $1/T_2$ を測定した。その結果, イジング系では $1/T_1 \approx 1/T_2$, ハイゼンベルク系では $1/T_2 \approx 6(1/T_1)$ であることがわかった。これはイジング系では四面体重心方向 [111] の異方的なスピン揺らぎ, ハイゼンベルク系では, 本来等方的なスピン揺らぎが, 磁場印加により垂直揺らぎが NMR 周波数に比べ無視できるほど速いため, NMR においては平行方向に強い異方的な揺らぎとして観測される事を示している。

図は $1/T_1$ から求めた電子スピンの自己相関時間である。その温度依存性から, ハイゼンベルク系では交換相互作用による直接的スピン反転, 一方イジング系ではそのような反転が抑制されるため, 励起準位を介した熱励起型の間接的スピン反転が起こっているという相違を明らかにした。

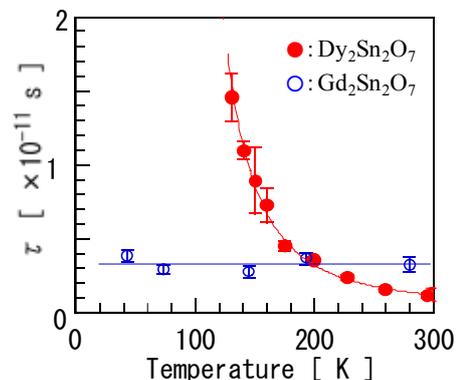


図 自己相関時間の温度依存性

P57 スピングャップ系三角格子反強磁性体 YbAl_3C_3 のスピン状態

田代 大志^a, 西山 昌秀^a, 小山田 明^a, 伊藤 哲明^a, 前川 覚^a, 松田 沙織^b,
落合 明^b

^a京都大学人間・環境学研究科, ^b東北大学理学研究科

E-mail: h.tashiro@fs7.ecs.kyoto-u.ac.jp



YbAl_3C_3 は三角格子上的磁性イオン Yb^{3+} が隣接スピンと反強磁性的に結合した三角格子反強磁性体である。 Yb^{3+} の結晶場基底状態はクラマース 2 重項であり, 低温で有効スピン $S = 1/2$ のハイゼンベルグスピン系として振る舞うことが期待される。 80 K で六方晶から斜方晶に構造相転移し[1], 系の基底状態が 15 K のスピングャップを持ったシングレットであることが明らかになっている[2]。 我々は単結晶試料を用いて ^{27}Al -NMR(スピン $I = 5/2$) を行い, シングレット形成やスピングャップ系の磁性についての知見を得ることを試みている。 常温で ^{27}Al サイトには核四重極相互作用 eqQ の大きい 2d サイトと小さい 4f サイトが存在する。 スペクトルのサテライトの角度依存性から, 構造相転移温度以下でも常温と同様に 2d サイトの eqQ の主軸は c 軸と一致していることがわかった。 また, 2d サイトのセンターピークのシフトからスピン磁化を微視的に求めた。 スピン磁化の温度依存性は 15 K のスピングャップを持った 2 スピンのダイマーモデルで説明できる。 このことは, 80 K の構造相転移により正三角形が歪むことで複数の交換相互作用 J が生じ, 基底状態では一番強い J でシングレットを形成すると理解されるが, X 線回折実験から歪みは非常に小さいことがわかっており, シングレット形成の原因についてはさらに詳細な研究が必要である。

[1] T. Matsumura et al.: JPSJ, **77**, 103601(2008)

[2] A. Ochiai et al.: JPSJ, **76**, 123703(2009)

P58 手の鏡像観察による両側一次運動野の興奮性変化 -脳磁場計測による検討-

富永 渉^a, 松林 潤^a, 松橋 眞生^b, 美馬 達哉^b,
福山 秀直^b, 三谷 章^a

^a京都大学 医学研究科 人間健康科学系専攻 リハビリテーション科学コース

^b京都大学 医学研究科附属 脳機能総合研究センター

E-mail : tominaga@m06.mbox.media.kyoto-u.ac.jp



自身の手の鏡像を観察する鏡治療は, 痛みの軽減や運動機能改善に用いられている。 本研究では, 左右の一次運動野 (M1) の興奮性が手の鏡像観察によって変化するのかを明らかにすることを目的とした。 右利きの健常成人 22 名が, 以下の 4 条件 a) 右手に鉛筆を持ちその手を直接見る b) 右手に鉛筆を持って鏡に映して見る c) 左手に鉛筆を持ち直接見る d) 左手に鉛筆を持って鏡に映して見る, で自身の手を観察し, その間の脳磁場を 306 チャンネル全頭型脳磁計を用いて計測した。 M1 の興奮性を定量化するため, 正中神経を両手首で電気刺激し, M1 近傍に発生する 20Hz 律動波を Temporal spectral evolution (TSE) method を用いて処理し, その信号の大きさを条件間で比較した。 その結果, 左半球 M1 の興奮性は, 鉛筆をどちらの手に持っているかに関わらず, 右手のように見える手を観察する時に高まった。 一方, 右半球 M1 の興奮性は, 右手に鉛筆を持って鏡に映して見る条件で高まった。 鏡像の観察による M1 興奮性の変化は, 左右半球で異なることが示された。

P59 High resolution 3D images and NMR spectra of chick embryo and medaka by 14.1 T MR microscopy

Tomohiro Ueno^a, Wataru Kuwabara^a, Mai Murashima^b, Masahiro Hiraishi^b, Yoshimi Yamaguchi^a, Takashi Miura^a, Yoshihito Taniguchi^c, Naoya Hatano^d, Shin-ichi Urayama^a, Hidenao Fukuyama^a, Koji Sakai^a, Naozo Sugimoto^a

^a Graduate School of Medicine, Kyoto University, ^b Faculty of Medicine, Kyoto University,

^c School of Medicine, Keio University, ^d Graduate School of Engineering, Kyoto University

E-mail : ueno@hs.med.kyoto-u.ac.jp

We have been developing 14.1 T MR microscope to obtain cellular level spatial resolution. With the chemical fixation, the very high resolution MR images can be obtained in various contrasts. In human autopsy, such MR images would be useful. We applied chemical fixation to medaka and chick embryo and visualized both (voxel: $(20 \mu\text{m})^3$, FOV: $6 \text{ mm} \times 4.2 \text{ mm} \times 4.2 \text{ mm}$). NMR spectroscopy was also applied. 6 kinds of fixatives (10% formalin, 4% PFA, Dent's solution, 70% ethanol, Bouin's fluid, Davidson's fluid) were employed. The water content in NMR spectra of chick embryos increases with the physical size, which is measured after fixation, and its size dependence is strongest in those of the one fixed with 4% PFA and weakest in the case of 70% ethanol. The corresponding differences in the MR images are found in the micro-structures of the chick embryo. Slower fixation process such as in 4% PFA caused dark hollow in the intestine of the MR image of the medaka. The faster process such as in Davidson's solution preserved internal conditions more and produced larger contrasts in the images. In conclusion, the fixative changes contrasts in the MR images and the size dependence of the NMR spectra and therefore the proper choice of the fixative is important.

P60 Tsallis 統計を用いたスピングラス緩和過程の解析

岩崎 寛之, 田畑 吉計, 金田 理史, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻

E-mail : iwsk@ep06.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

特徴的長さを持たないフラクタル構造を持つ系や、長距離相関、超時間記憶を持つ系では、様々な物理量の時間発展の分布が冪乗に従うことはよく知られている。この様な系を記述するために、Tsallis は非加法的エントロピーを導入し、そのエントロピーを最大化することで、冪分布を自然に導出することに成功した。この試みには多くの批判はあるものの、様々な系に対して適用がなされている。その中で、最近スピングラスの緩和現象への適用が行われ、Tsallis の q パラメータが転移温度で丁度、クラスタサイズの分散が発散する $q=5/3$ になる[1]という面白い結果が報告された。

我々は、同様の結果が他の物質でも得られるか調べるために、低温でスピングラス転移を示す希釈反強磁性体 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の交流磁化率測定を行った。その虚数成分 $\chi''(\omega)$ の周波数依存性を左下図に示す。この 1kHz 以下の周波数領域でも $\chi''(\omega)$ の概形が分かるほど系の緩和時間が長く、[1]で議論されている物質(CuMn, AuFe)と大きく異なる。これは、物質よらない普遍的な振る舞いを確かめる上で都合が良い。スピングラス転移温度近傍である 2K から、相互作用より十分大きい熱攪乱を持つと思われる 50K まで、[1]と同様の関数でフィッティングして求めた Tsallis の q パラメータの温度依存性を右下図に示す。緩和時間が比較的長いこの物質でも、高温では $q=1$ の指數的緩和に近づき、転移点近傍では[1]と同様に $q=5/3$ に近づいており、この q パラメータの温度依存性が、スピングラスにおいて普遍的であることを示唆している。

[1] R. M. Pickup, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 102, 097202(2009)

P61 遍歴電子メタ磁性体 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の高磁場物性

山本 将貴^a, 寺澤 慎祐^a, 和氣 剛^a, 田畑 吉計^a, 中村 裕之^a
鳴海 康雄^b, 一ノ倉 聖^b, 野尻 浩之^b

^a京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学分野

^b東北大学 金属材料研究所 磁気物理学研究部門

E-mail : y.masa8170-kkb4299@h18t11.mbox.media.kyoto-u.ac.jp



遍歴電子磁性体 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ はイータカーバイド型の構造を有し、磁性原子のFeが星形四面体格子を形成しているため、新たな遍歴電子フラストレート系の候補物質として期待されている。我々はこれまでに、零磁場における非フェルミ液体的挙動[1]や約14Tという高磁場でのメタ磁性転移[2]等、この $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ が示す興味深い物性について報告してきた。特に、そのメタ磁性は他の遍歴電子メタ磁性体に比べて際立ってシャープであり、磁場によるフラストレーションの解消を伴う格子変形が起こっていることを示唆しており、非常に興味深い。

そこで今回、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ のメタ磁性転移の起源を明らかにするため、メタ磁性転移磁場近傍での比熱測定ならびに磁気抵抗測定を行った。 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の C/T の磁場依存性については、メタ磁性転移が起こる14T付近で、 C/T が不連続に減少することが明らかになった。この磁場では、 C/T は低温でほとんど温度変化しないため、これはエントロピーの磁場に対する不連続な変化を表しており、メタ磁性転移が一次転移であることを示している。また、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の磁気抵抗の磁場依存性については、磁場上昇とともに磁気抵抗は増加し、メタ磁性転移磁場で、 C/T 同様、不連続な減少を示すことが明らかになった。

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

[2] 寺澤慎祐 他：日本物理学会第65 回年次大会 22pGC-3

P62 低温誘導性外膜タンパク質のフォールディング、及び二次構造形成におけるエイコサペンタエン酸含有リン脂質の役割

代 先祝^a, 川本 純^a, 佐藤 智^b, 栗原達夫^a, 江崎信芳^a

^a京都大学化学研究所

^b京都大学低温物質科学研究センター

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



南極海水から単離された低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、低温でエイコサペンタエン酸含有リン脂質 (EPA-PLs) を生産する。本菌の EPA 欠損株は4℃での生育速度が低下し、膜タンパク質組成が変化していることから、EPA-PLs は低温で機能する膜タンパク質の生産、局在、機能に重要な役割を担っていると考えられる。Omp74 は大腸菌の OmpA のホモログで、本菌で低温誘導的に生産される外膜タンパク質である。Omp74 の立体構造形成と EPA-PLs との関連を詳細に解析するために、EPA-PLs を用いた Omp74 の *in vitro* 再構成実験を行った。大腸菌を宿主とし Omp74 を inclusion body の形で高発現させ、精製し、8 M 尿素で可溶化した。可溶化した Omp74 を 5 mol% EPA-PLs を含んだ、もしくは含んでいないリポソーム溶液で希釈し、リフォールディングした。リフォールディングした Omp74 を SDS-PAGE に供した結果、Omp74 は EPA-PLs 存在下で速やかにフォールディングすることがわかった。同様に、CD スペクトル解析、Omp74 中のトリプトファン の蛍光スペクトル解析の結果、EPA-PLs を含むリポソームで、Omp74 が速やかに膜に組み込まれることがわかった。

P63 低温適応細菌の低温誘導性膜タンパク質と エイコサペンタエン酸の生理的役割

朴 貞河、川本 純、栗原 達夫、江崎 信芳

京都大学 化学研究所 分子微生物科学

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



[目的] 低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 は、長鎖多価不飽和脂肪酸の一種であるエイコサペンタエン酸 (EPA) を生産する。EPA 生合成遺伝子を破壊した結果、EPA が低温での生育や細胞分裂に重要であることがわかった。低温で EPA と相互作用する膜タンパク質の探索を目的とし、まず 18°C に比べ 4°C で生産量が増加する膜タンパク質を解析した。その結果、外膜タンパク質のフォールディングや輸送に関わる内膜タンパク質 (DegP)、外部環境や細胞膜ストレスに関わるタンパク質 (PspA, AtoS)、また細胞分裂に関わるタンパク質 (MreB) の生産量が、低温で増加していることがわかった。今回、これらのタンパク質の生理機能の解析を試みた。

[方法・結果] 上記のタンパク質の欠損株を作製した結果、PspA 欠損株の低温での生育速度が低下したことから、PspA は本菌の低温適応に重要であることが示唆された。EPA 欠損株を、ショ糖密度勾配遠心法に供することで内外膜タンパク質の分離を試みた結果、内外膜の密度差が小さく分離が困難であったことから、EPA の欠損は低温での細胞膜成分の適切な輸送に影響していることが示唆された。PspA 高発現ベクターを EPA 欠損株に導入した結果、EPA 非生産株の内外膜が明瞭に分離することがわかり、低温誘導性ポーリンタンパク質 (Omp74) の外膜での生産量が増加することがわかった。以上の結果から、PspA は低温での生育に重要であり、EPA 非存在下での細胞膜成分の輸送、およびポーリンタンパク質の生産性の低下を抑制することが示唆された。

P64 液体ヘリウム供給業務の効率化を目的とした大口径液体 ヘリウムトランスファーチューブの製作

楠田 敏之^b

^a 京都大学 化学研究所 低温物質科学研究センター兼務

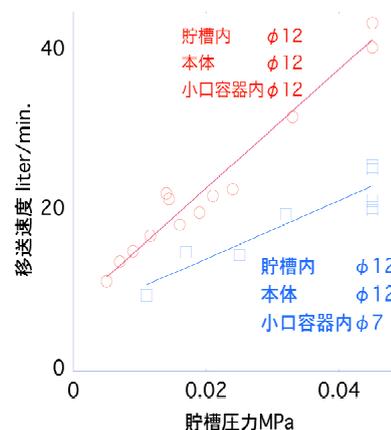
E-mail : kusuda@scl.kyoto-u.ac.jp



液化機で製造した液体ヘリウムは、貯槽に常時貯蔵し、貯槽から小口容器へ小分けすることによりユーザーへ供されている。この貯槽から小口容器への汲み出しは液体ヘリウムの供給業務の中で時間的に大きなウエイトを占める作業であり、液体ヘリウムの移送速度を高速化できれば業務の効率化につながる。通常、100 リットルの小口容器への汲み出しには 30 分以上の時間を要するが、トランスファーチューブの内径を $\phi 7$ に拡大することにより 10 分強程度まで短縮することに成功している。この結果については低温物質科学研究センター誌 10 号 (2007) で報告している。

今回新たにトランスファーチューブを設計・製作し、内径を $\phi 12$ に拡大することにより大幅な移送速度の向上を実現した。

移送速度は貯槽圧力にほぼ比例する関係になっており、全流路の内径を $\phi 12$ とした場合には、貯槽圧力 0.045MPa 時に 430/min. の移送速度が得られた。



P65 垂直磁化 Co/Ni 細線における磁壁電流駆動研究の温度依存性

上田 浩平, 小山 知弘, 千葉 大地, 小野 輝男
京大化研 ナノスピントロニクス分科

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



強磁性体における電流と磁化の相互作用は基礎物理の枠を越えて、次世代磁気メモリ開発の観点から精力的に研究されている。中でも、ナノスケールのスピン構造である磁壁を電流駆動させる研究が注目されている。この現象は、伝導電子と局在モーメントの間で起こるスピントランスファー機構によって生じると考えられている。近年になり、強磁性細線における磁壁電流駆動が実験的に可能になってきたが、同機構のメカニズムに関する理解はまだ完全ではない。我々は垂直磁化 Co/Ni 細線に着目して実験を行い、同機構に関する実験的な知見を深めてきた。今回の講演では、磁気特性 [磁化(M_s), デピニング磁場(H_{dep}), スピン分極率(P)] と同機構の関係を調べるために温度に着目し、磁壁電流駆動実験を行った。その結果、磁壁電流駆動において重要なパラメータである P が温度に依存する量であることを実験的に示した(Fig.1)。

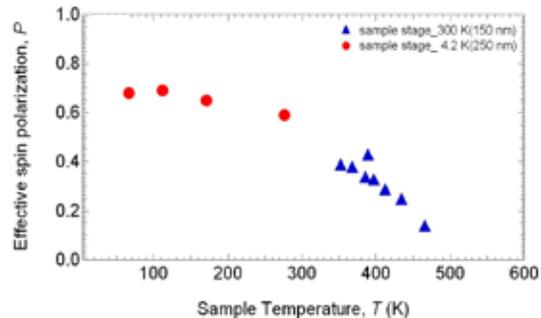


Fig.1. Co/Ni の P の温度依存性

P66 トンネル磁気抵抗素子におけるショット雑音測定

荒川智紀¹, 関口康爾¹, 中村秀司¹, 知田健作¹, 西原禎孝¹, 千葉大地¹, 小林研介¹, 小野輝男¹, 福島章雄², 湯浅新治²

¹ 京都大学 理学研究科 化学専攻 ナノスピントロニクス分科

² 産業技術総合研究所

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



トンネル磁気抵抗(TMR)素子[1]は磁化状態によって電流を制御できる代表的なスピントロニクスデバイスであり、これまでに多くの研究が電流電圧測定によって行われてきたが、ショット雑音[2]の測定はあまり例がない。しかし、ショット雑音を測定することにより、より詳細な電子のダイナミクス、特にスピン散乱の効果の観測が可能になると期待されている。

本研究で用いた試料は CoFeB/MgO/CoFeB ベースのスピンバルブタイプの TMR 素子である。典型的な磁気抵抗曲線を図 1 に示す。試料をクライオスタットに取り付け低温で雑音測定を行い、Fano 因子[2]の導出を行った。

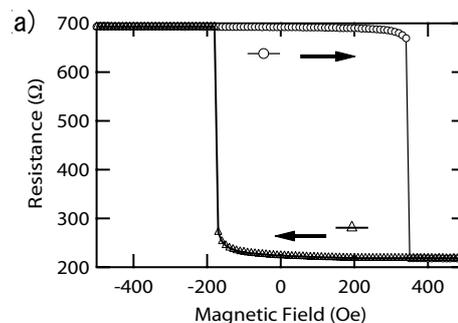


図 1: 2 K における磁気抵抗(MR)曲線

[1] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando: *Nat. Mater.*, **3**, 868 (2004).

[2] Y. M. Blanter and M. Büttiker, *Phys. Rep.* **336**, 1 (2000).

P67 エア・リキード社の極低温技術につきまして

米倉 剛 Pierre CRESPI

日本エア・リキード株式会社 / ジャパン・エア・ガシズ社
工業事業本部 アドバンスドテクノロジー事業部

E-mail : takeshi.yonekura@japanairgases.co.jp

WEB: <http://www.dta.airliquide.com/en/welcome.html>

エア・リキード社はフランスに本社を置く世界最大級の工業ガス会社になります。創業から 100 年以上の歴史を有していますが、空気を液化することから始まった弊社の歴史のなかで、特に極低温領域の研究/開発に関しては、様々な形で研究開発分野に貢献させていただいております。

この中で、ヘリウム液化/冷凍システムにつきましては、全世界で貢献させてもらっている機器の 1 つになります。

こちらにつきましては、静圧式タービンを備えたブレイトンサイクルの液化/冷凍機であり、サイズとしては、15L/hr から 3500L/hr まで。(今後は、7000L/hr 級を納品予定)

また、冷凍用途としては、CERN に設置した、18kW 級の冷凍機およびその供給配管 等、納品させていただきました。

また、宇宙分野においては、ESA(European Space Agency)向けの機器として、Arien5 向け液体水素/窒素タンクや、人工衛星向けの希釈冷凍機など、また、ISS(国際宇宙ステーション)向けの冷凍設備など、様々な特殊冷凍機器等も納品させていただいております。



1) ヘリウム液化機
HELIAL



2) Plank satellite