

## 金属磁性とエキゾチック超伝導の最近の展開

吉村 一良<sup>1\*</sup>, 今井正樹<sup>1</sup>, 松元卓也<sup>1</sup>, 原口祐哉<sup>1</sup>,  
Swee K. Goh<sup>2</sup>, 太田寛人<sup>3</sup>, 道岡 千城<sup>1</sup>, 植田 浩明<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 化学教室

<sup>2</sup>Cavendish Laboratory, University of Cambridge, U. K.

<sup>3</sup>東京農工大学 大学院工学研究院 工学部 システム工学科

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



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

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

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

### References (文献)

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

[2] Lina E. Klintberg, Swee K. Goh, Patricia L. Alireza, Paul J. Saines, David A. Tompsett, Peter W. Logg, Jinhu Yang, Bin Chen, Kazuyoshi Yoshimura, and F. Malte Grosche, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237008/1-5 (2012).

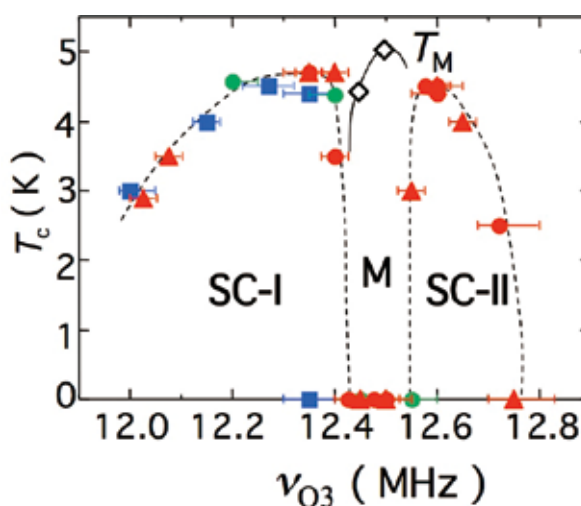


図 1 含水層状三角格子コバルト酸化物超伝導体  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の電子相図 [1]. ここで、縦軸  $T_c$  は超伝導転移温度、または、強磁性転移温度、横軸  $\nu_{Q3}$  は Co の核四重極共鳴 (NQR) の共鳴周波数を表し、SC-I, II は超伝導相を、M は金属強磁性相を表す。

## 2次元空間に閉じ込めたヘリウムの量子物性

福山 寛

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻

東京大学 低温センター

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



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

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

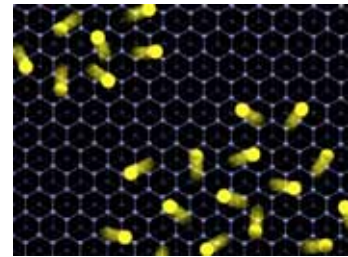


図1 2次元ヘリウム3の自己凝縮。

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

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

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

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

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

## 自然界の三角関係：スピンプラストラーションの物理

前川 覚

京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

京都大学低温物質科学研究センター

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



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

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

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

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

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

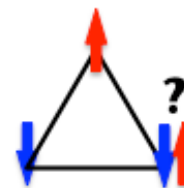


図 1 フラストラーション

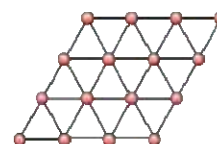


図 2 三角格子

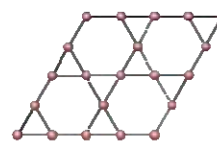


図 3 かごめ格子

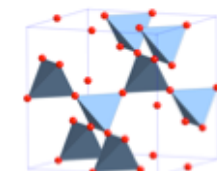


図 4 パイロクロア格子

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

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

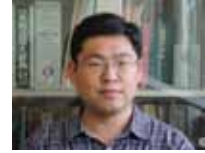
[3] S. Maegawa, A. Oyamada, and S. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011002 (2010).

## P1 ヘリウム4吸着2層グラフェンの磁気輸送特性

福田昭<sup>a</sup>, 寺澤大樹<sup>a</sup>, 大野恭秀<sup>b</sup>, 松本和彦<sup>b</sup>, 澤田安樹<sup>c</sup>, 矢山英樹<sup>d</sup>

<sup>a</sup>兵庫医科大学物理学教室 <sup>b</sup>大阪大学産業科学研究所

<sup>c</sup>京都大学低温物質科学研究センター <sup>d</sup>九州大学理学研究院



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

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

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

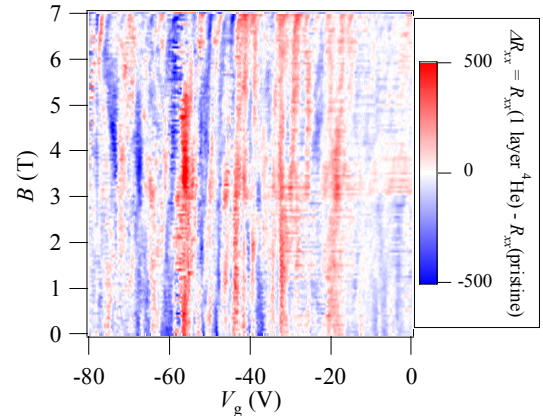


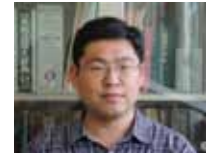
図 <sup>4</sup>He 吸着下での磁気抵抗の変化 $\Delta R_{xx}$ のゲート電圧 $V_g$ –磁場 $B$ 依存性

## P2 動的核スピン偏極による量子ホール効果の絶縁体転移

福田昭<sup>a</sup>, 津田是文<sup>b</sup>, 寺澤大樹<sup>a</sup>, 澤田安樹<sup>c</sup>

<sup>a</sup>兵庫医科大学物理学教室, <sup>b</sup>京都大学大学院理学研究科,

<sup>c</sup>京都大学低温物質科学研究センター



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

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

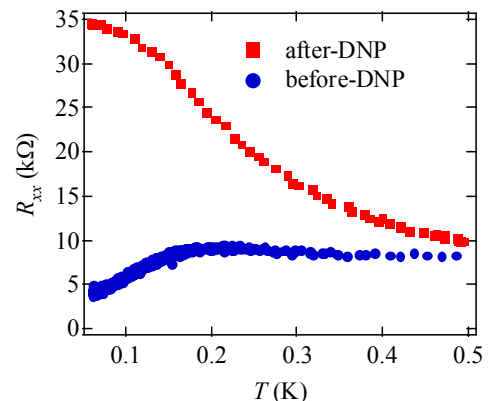


図  $\nu=2/3$  量子ホール状態で DNP を行う前後での磁気抵抗 $R_{xx}$ の温度依存性

### P3 独立 2 層コンタクト素子の測定と今後の展望

寺澤 大樹<sup>a</sup>, 三谷 昌平<sup>b</sup>, 福田 昭<sup>a</sup>, 澤田 安樹<sup>c</sup>,  
<sup>a</sup>兵庫医科大学 物理学教室 <sup>b</sup>京都大学 大学院理学研究科  
<sup>c</sup>京都大学 低温物質科学研究センター  
 E-mail : terasawa@hyo-med.ac.jp



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

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

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

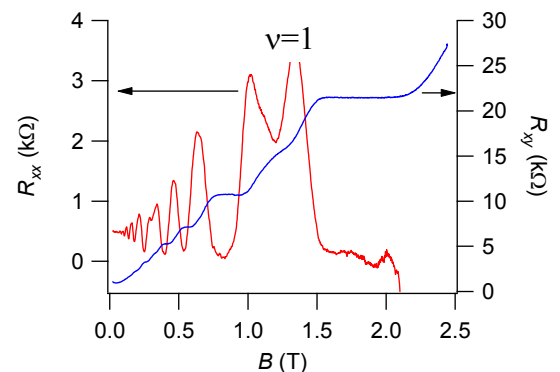


図 1  $R_{xx}$  および  $R_{xy}$  の  $B$  依存性.

### P4 2 層グラフェンにおける弱局在効果

寺澤 大樹<sup>a</sup>, 福田 昭<sup>a</sup>, 大野 恭秀<sup>b</sup>, 松本 和彦<sup>b</sup>, 澤田 安樹<sup>c</sup>, 矢山 英樹<sup>d</sup>  
<sup>a</sup>兵庫医科大学 物理学教室 <sup>b</sup>大阪大学 産業科学研究所  
<sup>c</sup>京都大学 低温物質科学研究センター <sup>d</sup>九州大学 理学研究院  
 E-mail : terasawa@hyo-med.ac.jp



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

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

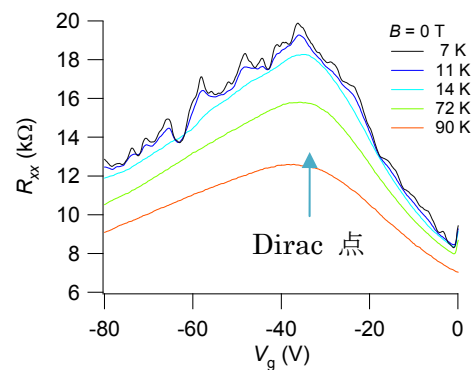


図 1 縦抵抗値のゲート電圧依存性の温度変化.

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

津田是文<sup>a</sup>, 福田昭<sup>b</sup>, 寺澤大樹<sup>b</sup>, 澤田安樹<sup>c</sup>

<sup>a</sup>京都大学大学院理学研究科, <sup>b</sup>兵庫医科大学物理学教室,

<sup>c</sup>京都大学低温物質科学研究センター

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



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

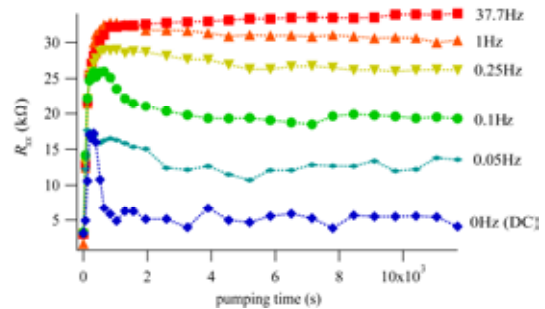


図 量子ホール状態 $\nu=2/3$ においていくつかの周波数の電流を流したときの磁気抵抗値の時間変化.

## P6 分数量子ホール効果における磁気抵抗増大状態の占有率依存性

三谷 昌平<sup>a</sup>, 津田 是文<sup>a</sup>, 寺澤 大樹<sup>b</sup>, 福田 昭<sup>b</sup>, 澤田 安樹<sup>c</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>兵庫医科大学 物理学教室

<sup>c</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

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



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

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

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

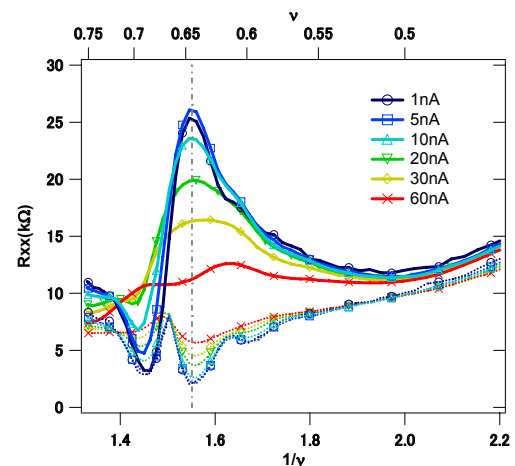


図 1  $\nu=0.64$  での電流ポンプによる偏極前(点線), 後(実線)の磁気抵抗の占有率に対するプロット

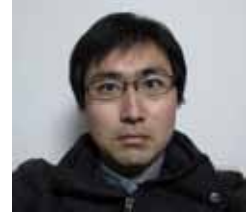
## P7 重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> の面内トンネル接合の作製

中村 昌幸<sup>a</sup>, 下澤 雅明<sup>a</sup>, 安元 智司<sup>a</sup>, 綿重 達哉<sup>a</sup>, 西山 卓也<sup>a</sup>,  
芝内 孝禎<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>b</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

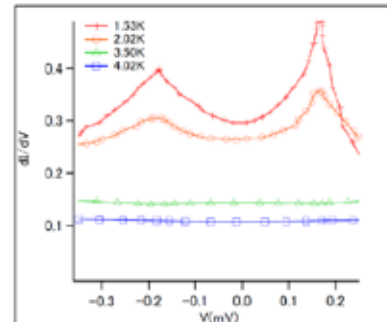
E-mail : nakamura03@scphys.kyoto-u.ac.jp



重い電子系超伝導体であるCeCoIn<sub>5</sub>はT<sub>c</sub> = 2.3Kで超伝導転移を示す。低温高磁場領域では超伝導相内部に2次相転移が観測され、FFLO状態が実現している可能性が指摘されている。FFLO状態では、ゼーマン分裂したフェルミ面間でクーパー対が形成されるため、クーパー対が有限の重心運動量を持ち、実空間において周期的にノードが現れることが理論的に指摘されている。このような特異な超伝導状態を持つ物質を理解する上で、その状態密度を直接測定することは極めて重要である。

超伝導-常伝導体で作製されたトンネル接合の電流-電圧特性からは状態密度のエネルギー依存性を直接的に測定でき、超伝導ギャップ構造やボゾン励起などの重要な情報を得ることができる。我々は、10<sup>-7</sup>Pa程度の高真空中でのCeCoIn<sub>5</sub>のエピタキシャル薄膜作製に成功しており、微細加工技術を確立することで、様々な接合が可能になると期待される。

今回我々はCeCoIn<sub>5</sub>のエピタキシャル薄膜を加工し、面内方向のトンネル接合を作製した。図にその電流-電圧特性を示す。1.53Kで180μV付近に超伝導ギャップを確認できた。当日は作製方法などについて発表する。



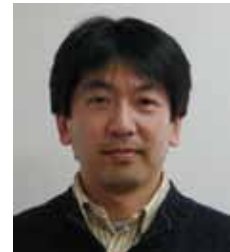
図：面内トンネル接合  
CeCoIn<sub>5</sub>/MgO/MgF<sub>2</sub>/Agの  
電流電圧特性

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

藤井裕<sup>1</sup>, 光藤誠太郎<sup>1</sup>, 水崎隆雄<sup>1</sup>, 田中俊大<sup>1</sup>, 菊池彦光<sup>2</sup>, 上野智弘<sup>3</sup>,  
松原明<sup>4</sup>, 福田昭<sup>5</sup>, SangGap Lee<sup>6</sup>, Minchan Gwak<sup>6</sup>, Soonchil Lee<sup>7</sup>,  
Sergey Vasiliev<sup>8</sup>

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

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



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

## P9 超流動ヘリウム3 テクスチャーの MRI による可視化

金本 真知<sup>a</sup>, 伊藤 良介<sup>a</sup>, 人見 純司<sup>a</sup>, 笠井 純<sup>a</sup>, 佐々木 豊<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 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

<sup>b</sup> 京都大学 低温物質科学研究センター

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



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

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

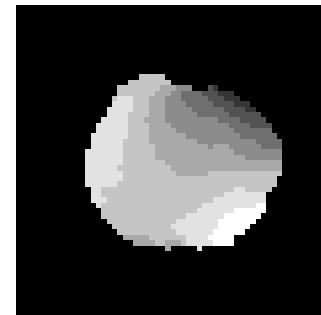


図 1

## P10 エアロジェル中液体ヘリウム3の熱輸送

伊藤 良介<sup>a</sup>, 人見 純司<sup>a</sup>, 笠井 純<sup>a</sup>, 金本真知<sup>a</sup>, Y. S. Lee<sup>b</sup>, 佐々木 豊<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> 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

<sup>b</sup> フロリダ大学

<sup>c</sup> 京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : ito.ryosuke@scphys.kyoto-u.ac.jp



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

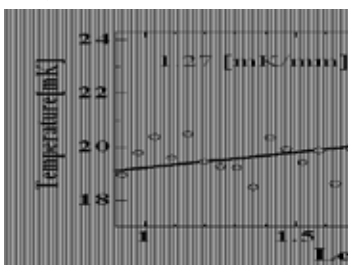


Fig. 1

20mK でのエアロジェル中液体  $^3\text{He}$  の温度分布

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

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

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



## P11 Investigation of superfluid $^3\text{He}$ in networked confined geometry

人見 純司<sup>a</sup>, 伊藤 良介<sup>a</sup>, 笠井 純<sup>a</sup>, 金本 真知<sup>a</sup>, 佐々木 豊<sup>ab</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : junji.hitomi@scphys.kyoto-u.ac.jp



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

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

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

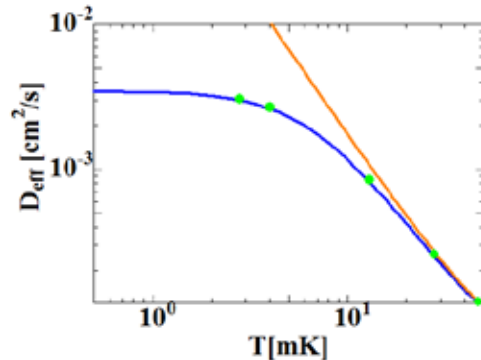


図 1 : 拡散係数と温度. これより細孔径は 260nm と推定される。

## P12 エアロジェル中の $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 混合液

笠井 純<sup>a</sup>, 伊藤 良介<sup>a</sup>, 人見 純司<sup>a</sup>, 金本 真知<sup>a</sup>, 佐々木 豊<sup>ab</sup>

<sup>a</sup>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

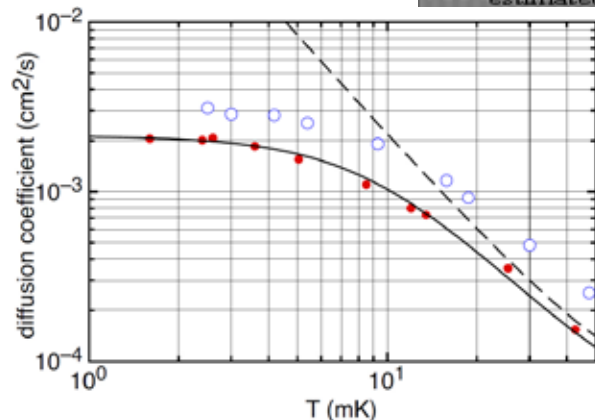
<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

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



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

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



### P13 ドコサヘキサエン酸の乳がん細胞への作用

佐藤 智<sup>a</sup>, 朴貞河<sup>a</sup>, 川本純<sup>b</sup>, 栗原達夫<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 低温物質科学研究センター

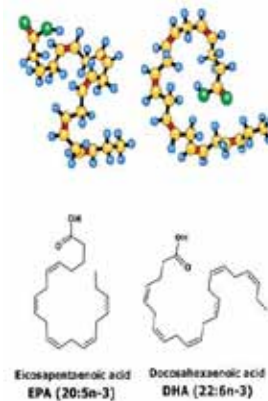
<sup>b</sup> 京都大学 化学研究所

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



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

我々は、脂肪酸や様々な薬品で処理した MDA-MB-453 細胞を N<sub>2</sub> にストックし、タンパク質のリン酸化と脂質代謝を系統的に解析している。我々は、細胞の増殖、糖代謝をポジティブに制御し、細胞周期の進行を高め、細胞死の抑制するタンパク質である Akt のリン酸化異常を確認し、DHA がこの異常を抑制することを見出した。Akt は何種類かのタンパク質によってリン酸化されるが、我々の研究は DHA がこれらに共通して必要な条件を阻害していることを示唆した。さらに、我々は GC-MS によって、DHA がリン脂質アラキドン酸プールを偏させることも見出した。アラキドン酸は Akt リン酸化を制御するホスホイノシチドを構成する脂肪酸であり、従来からその異常が細胞がん化に関係する可能性が指摘されている。我々は、DHA などの脂質作用から、がん細胞制御作用の解明を目指している。



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

Jungha Park (朴貞河)<sup>a</sup>, 佐藤 智<sup>a\*</sup>, 川本純<sup>b</sup>, 栗原達夫<sup>b</sup>

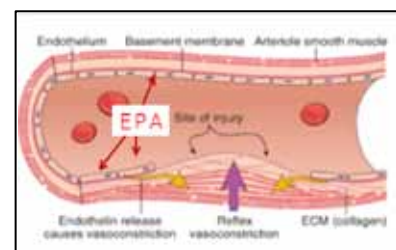
<sup>a</sup> 京都大学 低温物質科学研究センター

<sup>b</sup> 京都大学 化学研究所

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



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



## P15 (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の光誘起相転移過程の時間分解構造解析

矢持 秀起

京都大学 低温物質科学研究センター

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



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

発表者らが開拓した標題物質は、280 K で金属-絶縁体転移を起こす。この時、EDO-TTF 分子上の電荷の再配置と共に、結晶内での分子の位置と形状の変化が起きる(図)。この低温相は高効率・超高速な PIPT を示す。分光学的な研究により、その初期過程で起きる分子間での電子移動やその後の緩和についての知見が得られていたが、構造については情報が無かった。ごく最近、共同研究者によって約 0.4 ps の時間分解能を持つ電子線回折法が開発され、初期状態の構造が決定された[1]。本発表では、この構造解析の結果を紹介する。

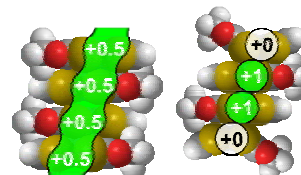


図 標題錯体中での EDO-TTF の電荷と充填様式(左; 室温相, 右; 低温相)

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

## P16 フラーレンアニオン層の構造と磁性

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

<sup>a</sup>京都大学 低温物質科学研究センター, <sup>b</sup>ロシア科学アカデミー  
化学物理研究所, <sup>c</sup>ロシア科学アカデミー 固体物理研究所,  
<sup>d</sup>名城大学 農学部

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



C<sub>60</sub> アニオンを使って様々なタイプのラジカル塩を作成することができる。C<sub>60</sub> アニオンラジカル(C<sub>60</sub><sup>•</sup>)が二次元の層を形成し、かつ、ダイマー化などでラジカルスピンの消失してしまわない状況では、電気伝導性やスピン間相互作用の基底状態に興味を持たれる。

TMP カチオン(図 1), C<sub>60</sub><sup>•</sup>, ベンズニトリルから成る 1:1:1 のラジカル塩 (1) では、C<sub>60</sub><sup>•</sup> が蜂の巣状に配置したアニオン層を形成し、各 C<sub>60</sub><sup>•</sup> は 3 種類の異なる分子間重なり積分により、層内で隣接相互作用を及ぼし合っている(図 2)。金属伝導は示さないが、C<sub>60</sub><sup>•</sup> が層内で比較的密に詰まっているにもかかわらず 1.9 K までダイマー化せず、反強磁性的相互作用を保持する珍しい例である。

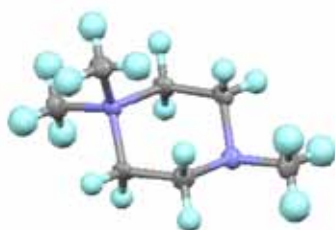


図 1. TMP (*N, N, N'*-trimethyl piperazinium) カチオン

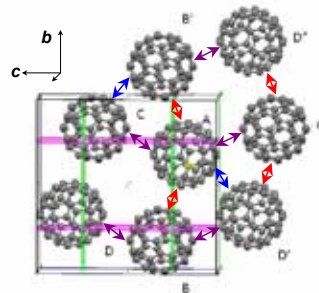
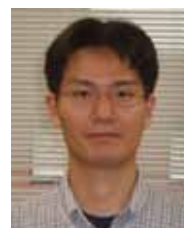


図 2. 120 K の(1)層内における C<sub>60</sub><sup>•</sup> 配置

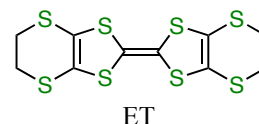
## P17 δ型分子配列を有する有機導電体(ET)<sub>2</sub>C(CN)<sub>3</sub>の相転移

中野義明<sup>a</sup>, 石川学<sup>a</sup>, 吉田幸大<sup>b</sup>, 西駿明<sup>c</sup>, 前里光彦<sup>c</sup>, 矢持秀起<sup>a</sup>,  
齋藤軍治<sup>b</sup>, 売市幹大<sup>d</sup>, 薬師久彌<sup>e</sup>, Loïc Toupet<sup>f</sup>, Eric Collet<sup>f</sup>  
<sup>a</sup>京都大学 低温物質科学研究センター, <sup>b</sup>名城大学 農学部,  
<sup>c</sup>京都大学大学院 理学研究科 化学専攻, <sup>d</sup>分子科学研究所,  
<sup>e</sup>豊田理化学研究所, <sup>f</sup>レンヌ第一大学



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

一般に有機導電体の金属状態は不安定で、電子-電子、電子-格子相互作用に由来する相転移やクロスオーバーを起こして絶縁体状態となる。また一方で、このような不安定性に着目し、微弱的な外部刺激に対して迅速・巨大応答を示す物質の探索が行なわれている。有機導電体(ET)<sub>2</sub>C(CN)<sub>3</sub>は、ET分子がδ型分子配列[1]をとり、約180 Kで金属-絶縁体転移を起こして、非磁性となる。この相転移はパリエルス不安定性によるものと報告されているが、低温相の構造の詳細は明らかになっていなかった[2]。本研究では、将来、本相転移を光により制御することを目的とし、その熱平衡状態を検討した。ラマン分光法により相転移温度以下でET分子のC=C伸縮モードの分裂が観測され、150 KにおいてET分子は+0.7<sub>5</sub>価と+0.2<sub>5</sub>価の不均一な電荷を有していることが明らかになった。また、赤外分光法からも同様の結果を得た。さらに低温相のフル構造解析にも成功し、低温相は、格子変調に加えてET分子の電荷が不均一になった電荷秩序状態であることが分かった。



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

## P18 新規κ型BEDT-TTF塩の結晶構造ならびに電子物性

吉田幸大<sup>a</sup>, 伊東裕<sup>b</sup>, 前里光彦<sup>c</sup>, 平松孝章<sup>a</sup>, 齋藤軍治<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>名城大学 農学部  
<sup>b</sup>名古屋大学 工学研究科 応用物理学専攻  
<sup>c</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻



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

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

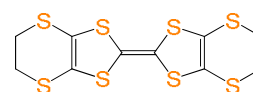


図1 BEDT-TTF分子

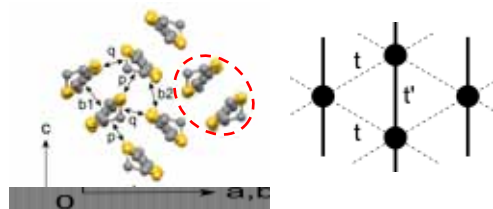


図2 (左) κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>B(CN)<sub>4</sub>の結晶構造(赤点線楕円はBEDT-TTFダイマーを表す), (右) ダイマーモデルに基づいた模式図(黒丸はS = 1/2 BEDT-TTFダイマーを表す)

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

## P19 逆ペロブスカイト型(TSF)<sub>3</sub>[(Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>)X](X=Cl,Br)錯体の結晶構造と磁気秩序の相関

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

<sup>a</sup> 名城大農, <sup>b</sup> 京大低物セ, <sup>c</sup> 名大院理, <sup>d</sup> 名大院工, <sup>e</sup> レンヌ第一大  
E-mail: htakaaki@meijo-u.ac.jp

(TTF)<sub>3</sub>[(Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>)Y] (X = Y = Cl; X = Br, Y = Cl, Br) [1]は, ペロブスカイト型酸化物において酸素が占める位置を+1 価のドナー分子 (TTF<sup>+</sup>) (S = 1/2) が占める逆ペロブスカイト構造 (図1) をとる. 各ドナー分子間の相互作用が同等であれば系全体としてスピントラストレート状態を示すと期待されるが, 実際には 6.3~8.2 K で反強磁性転移を起こす. 本研究では, 各ドナー分子間の相互作用の相対強度を変調し, 同時に全体としてより強い分子間相互作用を持たせるため, セレン誘導体である TSF を含む表題の錯体を作製した.

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

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

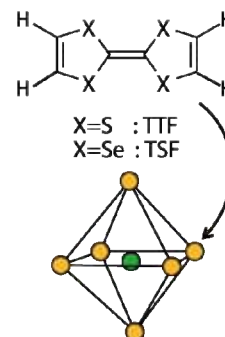


図1. TTF ならびに TSF 分子 (上) と逆ペロブスカイト型構造中のドナー分子 (橙) とハライド (緑) の位置関係 (下)

## P20 (CLEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の相転移挙動と基底状態

石川 学<sup>a</sup>, 中野 義明<sup>a</sup>, 賣市 幹大<sup>b</sup>, 薬師 久彌<sup>c</sup>, 矢持 秀起<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 低温物質科学研究センター

<sup>b</sup> 自然科学研究機構分子科学研究所, <sup>c</sup> 豊田理化学研究所

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

陽イオンラジカル塩(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は, 多重不安定性による金属-絶縁体転移や高効率・超高速光誘起相転移を示す特異な物質である. 本研究ではこの物質に比較的サイズの小さい置換基として塩素原子を導入し, 標題の新規相転移物質を得た.

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

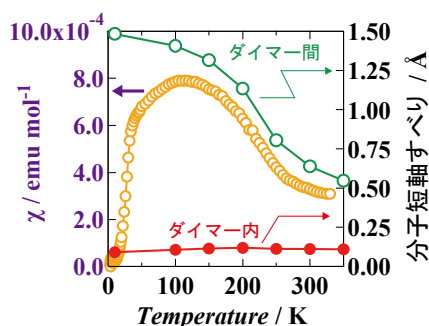
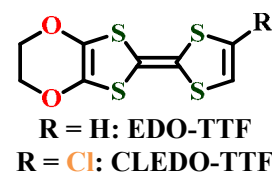


図 (CLEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の隣接したドナー分子間の分子短軸方向へのすべり, および磁化率の温度変化. 磁化率は極低温のキュリー成分を差し引いてある

## P21 混晶[(EDO)<sub>1-x</sub>(CLEDO)]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の相転移挙動における置換基効果

原口知之<sup>a</sup>, 石川学<sup>b</sup>, 中野義明<sup>b</sup>, 大塚晃弘<sup>b</sup>, 賣市幹大<sup>c</sup>, 矢持秀起<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

<sup>c</sup>分子科学研究所

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

(EDO)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は 279 K でパイエルズ転移, 陰イオンの秩序化, 電荷秩序化 (CO) の 3 種の機構が協同した特異な金属-絶縁体転移を起こす. この錯体中のドナーを一部 MeEDO で置換した混晶[(EDO)<sub>1-x</sub>(MeEDO)<sub>x</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

では,  $x \geq 0.06$  で転移機構の分離・抑制が見られた. 一方で CLEDO は, 塩素の強い電子吸引力によりそのドナー性が EDO よりも有意に弱くなっている. そのため, CLEDO を用いた混晶ではその相転移機構, 特に CO 転移の発現に影響することが期待される. 本研究では, EDO の一部を CLEDO で置換した標題の混晶を作製し, 相転移挙動に対する置換基効果について検討した. 4 K におけるラマン分光測定 (図 2) において,  $x = 0.18, 0.46$  では, +0.5 価のドナー分子由来の振動モードに加えて低波数シフトとブロードニングを伴った+1 価と+0 価の振動モードが共存しており, 電荷不均化が生じている. このような電荷不均化は同等の組成比  $x$  の[(EDO)<sub>1-x</sub>(MeEDO)<sub>x</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> では観測されておらず, 置換基の違いによる転移挙動の変化が明らかとなった.

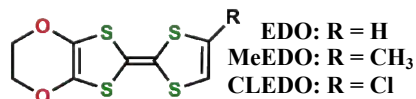


図 1 本発表で扱うドナー分子

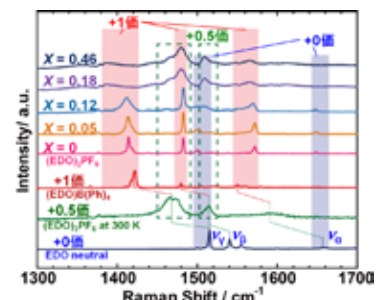


図 2 標題混晶のラマンスペクトル (励起波長 633 nm, 4 K)  $\nu_i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma$ ) は EDO の C=C 伸縮に帰属される振動モード (CLEDO についてもほぼ同じ波数に観測されている)

## P22 熱測定による Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超電導一次相転移の発見

米澤 進吾, 梶川 知宏, 前野 悦輝

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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

層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は, 平行スピンの電子対が超伝導を示すスピン三重項超伝導体の最も有力な候補として盛んに研究されている. 我々はこの物質の超伝導状態が磁場によって壊されて常伝導状態に戻る際の相転移を, 磁気熱量効果および比熱の測定を通じて研究した. 磁気熱量効果とは, 磁場の変化に伴って試料の温度が変化する現象で, エントロピーの磁場微分を求められる実験手法である. 即ち, エントロピーの温度微分を求められる比熱測定と相補的な研究手法である. これらの実験の結果, 磁場が導電面に平行な場合に, 0.8 K 以下において潜熱や過冷却 (過熱) 現象を明確に観測した. これらの結果は, この相転移が, 水が氷になる場合と同じような一次相転移になっていることを強く示している[1].

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> を始めとするほとんどの化合物超伝導体は第 II 種超伝導体であり, 磁場中での超伝導-常伝導転移は二次相転移であることが期待される. 幾つかの例外は知られているが, 本研究で発見された一次相転移はこれらのメカニズムでは理解できない. 従って, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の一次相転移は, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超伝導がこれまで見落とされていた未知の相互作用によって壊されているということを強く示唆している.

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

## P23 Switching in Nb/Ru/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> topological junctions

M. S. Anwar<sup>a</sup>, Taketomo Nakamura<sup>a,b</sup>, S. Yonezawa<sup>a</sup>, M. Yakabe<sup>c</sup>, R. Ishiguro<sup>c</sup>, H. Takayanagi<sup>c</sup>, and Y. Maeno<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dep. Phys. Kyoto Univ.

<sup>b</sup> ISSP Univ. Tokyo

<sup>c</sup> Dep. Appl. Phys. Tokyo Univ. Sci.

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



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

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

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

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

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

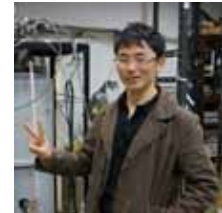
## P24 元素置換によるスピン軌道相互作用の変化と超伝導

江口 学<sup>a</sup>, D. C. Peets<sup>a</sup>, M. Kriener<sup>a</sup>, 包桂芝<sup>b</sup>, 稲田佳彦<sup>bc</sup>, 原田翔太<sup>b</sup>, 鄭国慶<sup>b</sup>, 前野悦輝<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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

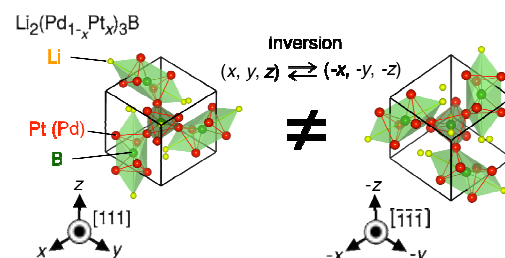
<sup>b</sup> 岡山大学自然科学研究科, <sup>c</sup> 岡山大学教育学研究科

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



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

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



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

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

図1 Li<sub>2</sub>(Pd<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>)<sub>3</sub>B 結晶における空間反転対称性の破れ。

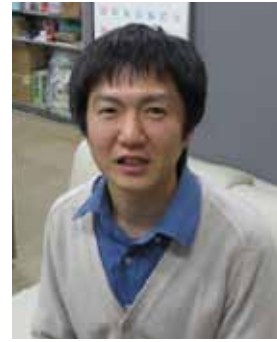
## P25 新奇的強磁性量子臨界性を示す重い電子系 Ce(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PO

北川俊作<sup>a</sup>, 石田憲二<sup>a</sup>, 中村哲郎<sup>b</sup>, 的場正憲<sup>b</sup>, 神原陽一<sup>b</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>慶応大学

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



CeFePO, CeRuPO は鉄系超伝導体 LaFeAs(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)と同じ二次元性の高い結晶構造を持つ物質である. CeFePO は低温の残留比熱係数が 700 mJ/molK<sup>2</sup> と大きな値をもつ重い電子系物質であり, ゼロ磁場中では常磁性体である. 一方, CeRuPO は  $T_{\text{Curie}} = 15$  K, 近藤温度  $T_K \sim 10$  K の強磁性重い電子系物質である.

我々は静的磁化率を検出するナイトシフトと動的ゆらぎを検出するスピン-格子緩和率  $1/T_1$  の測定を用いて重い電子系 Ce(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PO の磁気状態について研究を行っている. 我々はこれまでに Ce(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PO において Fe 置換に伴い, 磁気相関の次元性が低下するとともに強磁性転移温度が減少し,  $x \sim 0.86$  で特異な強磁性量子臨界点を示すことを明らかにした (図1). 当日は詳細な実験結果を示し, その新奇的量子臨界性について議論する.

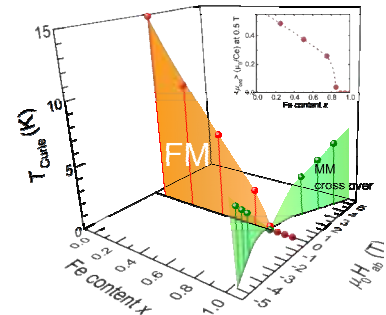


図1 <sup>31</sup>P-NMR からあきらかにした Ce(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PO の磁気相図

## P26 BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> における反強磁性量子臨界点近傍と 磁性-超伝導共存相の研究

家 哲也<sup>a</sup>, 中井 祐介<sup>a</sup>, 北川 俊作<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>b</sup>, 芝内 孝禎<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>b</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

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



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

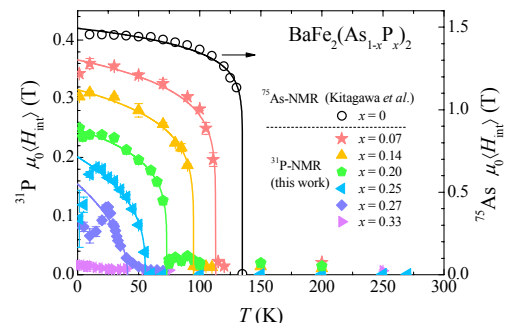


図1. BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> の各 P 濃度における内部磁場の温度依存性. 実線は秩序変数の温度依存性を表す関数でフィッティングしたもの.

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



## P27 ルテニウム酸化物への一軸性圧力効果

谷口晴香<sup>a</sup>, 西村佳悟<sup>a</sup>, 中村壮智<sup>b</sup>, S. K. Goh<sup>c</sup>, 米澤進吾<sup>a</sup>, 中村文彦<sup>d</sup>, 前野悦輝<sup>a</sup>  
<sup>a</sup> 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, <sup>b</sup> 東京大学 物性研究所,  
<sup>c</sup> Univ. of Cambridge, Cavendish Lab., <sup>d</sup> 広島大学 先端物質科学研究科 量子物質科学専攻  
 E-mail : taniguchi@scphys.kyoto-u.ac.jp

スピン三重項超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  やモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の基底状態は、結晶構造に対し敏感に多彩な変化を示す。そのため意図的に結晶構造を制御しうる一軸性圧力を用いた研究が電子状態の解明につながると期待できる。しかし、酸化物においては一軸性圧力実験の技術は世界的に見ても確立途上である。

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

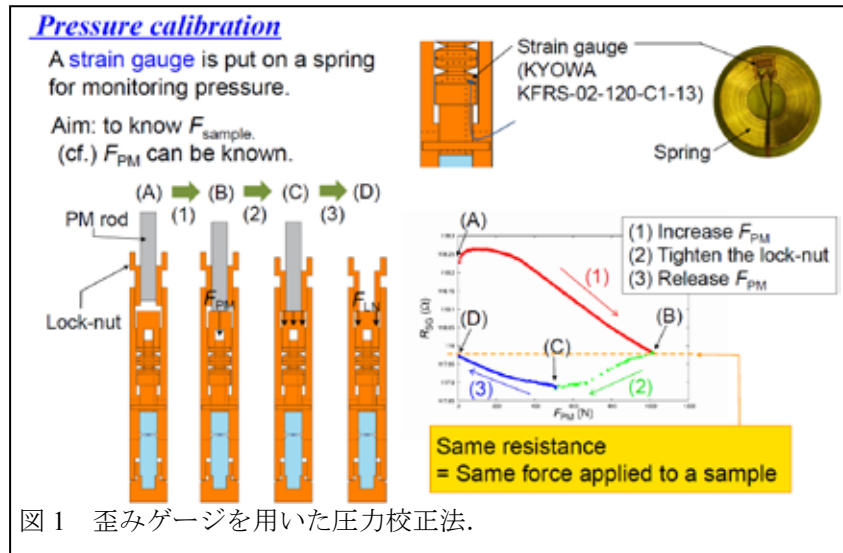
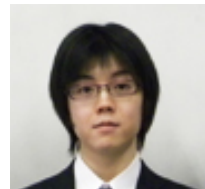


図1 歪みゲージを用いた圧力校正法。

## P28 UCoGe における強磁性縦揺らぎが誘起する超伝導

服部泰佑<sup>a</sup>, 軽部皓介<sup>a</sup>, 井原慶彦<sup>a</sup>, 石田憲二<sup>a</sup>, 多田靖啓<sup>a</sup>, 藤本聡<sup>a</sup>,  
 尾崎英祐<sup>b</sup>, 出口和彦<sup>b</sup>, 佐藤憲昭<sup>b</sup>, 佐藤伊佐務<sup>c</sup>  
<sup>a</sup> 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  
<sup>b</sup> 名古屋大学 理学研究科 物質理学専攻(物理系),  
<sup>c</sup> 東北大学 金属材料研究所



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

我々は磁石であると同時に超伝導にもなる物質 UCoGe を核磁気共鳴法により研究している。まず、通常相反するはずの磁石と超伝導が互いに分離しているのではなく、混ざり合った新しい量子状態として共存していることを明らかにした。加えて、この特殊な超伝導の発現メカニズムは磁石になろうとする性質（磁気揺らぎ）そのものであることを突き止めた。磁気揺らぎと超伝導の関係性については長きに渡り多くの議論がなされていたが、明確な実験的証拠を初めて打ち出した本研究は、今後の超伝導メカニズムの研究において重要な意味を持つと思われる。加えて、本来相反する磁石と融和したこの新奇超伝導は外部磁場に非常に強い性質を持っており、実用的な観点からも今後の発展が期待される。

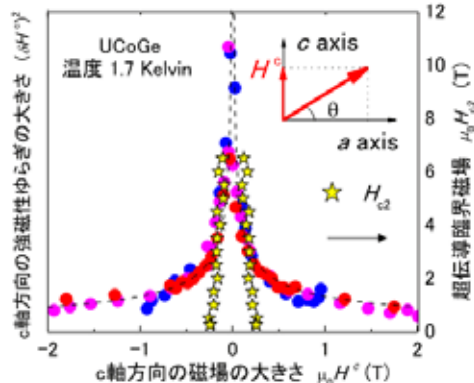


図1. 磁気揺らぎと臨界磁場の磁場依存性

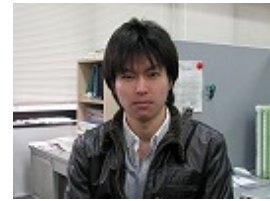
## P29 UCoAl のメタ磁性臨界現象のユニバーサリティ

軽部 皓介<sup>a</sup>, 服部 泰佑<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>, 小松原武美<sup>c</sup>, 木村憲彰<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>東北大学 理学研究科, <sup>c</sup>東北大学 極低温センター

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



UCoAl は,  $c$  軸方向に 1 T 程度の磁場を掛けることによって, 磁化に不連続な跳びが見られるメタ磁性転移を起こす. これは常磁性から強磁性への 1 次転移であるが, 約 12 K で 1 次相転移線は臨界終点を持ち, 臨界終点より高温では常磁性と強磁性が連続的に繋がる領域になる. この振る舞いは気体-液体転移と非常によく似ている.

本研究では UCoAl のメタ磁性転移における臨界現象の静的, 動的性質を定量的に調べるために, UCoAl 単結晶を用いて <sup>27</sup>Al 核の NMR を行った.  $c$  軸方向の磁場と温度を制御しながら,  $c$  軸方向の磁気ゆらぎを見積もると, 図のように, 磁気ゆらぎが臨界終点で発散する結果を得た. また, 臨界指数から UCoAl のメタ磁性臨界現象が, 気体-液体転移と同様の 3 次元イジングユニバーサリティに属することを見出した.

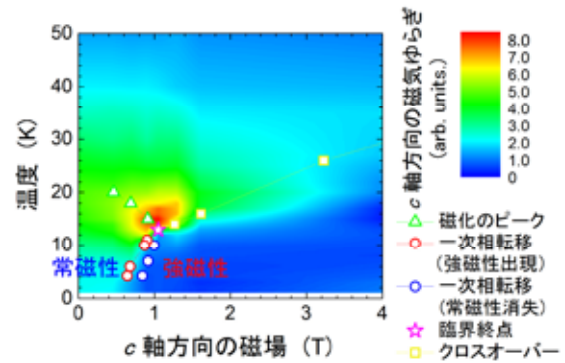


図 : UCoAl のメタ磁性転移の  $c$  軸磁場-温度相図と  $c$  軸磁気ゆらぎの分布

## P30 Guest ion dependence of rattling in $A_xV_2Al_{20}$ ( $A = Ga, Al, La$ ); measurement of the rattling frequency

山中 隆義<sup>a</sup>, 北川 俊作<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>, 小野坂 篤<sup>b</sup>, 岡本 佳比古<sup>b</sup>,

山浦 淳一<sup>b</sup>, 廣井 善二<sup>b</sup>

<sup>a</sup>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,

<sup>b</sup>東大物性研

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



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

$A_xV_2Al_{20}$  ( $A = Ga, Al, Y, La$ )は空間群  $Fd-3m$  に属し, 16 個の Al 原子からなるカゴに  $A$  イオンが内包された構造を持つ. 小さな  $Ga, Al$  が  $A$  イオンの場合は低温域の一部で電気抵抗・比熱の増大が見られ, ラットリングを示唆する低エネルギー励起が報告されている[2].

我々は  $A_xV_2Al_{20}$  におけるラットリングの動的な性質を調べるために様々な  $A_x$  について NMR/NQR 測定を行った. その結果  $Ga$  の系でのみ核スピン-格子緩和率( $1/T_1$ )に異常な温度依存性があることを発見した. さらにこの  $1/T_1$  の異常がラットリングに由来するものと考え, 分子運動に基づくモデルで解析した. その結果  $Ga_{0.5}V_2Al_{20}$  におけるラットリングのダイナミクスは MHz 帯の低周波なものであることを見出した.

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

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

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

川島裕貴<sup>a</sup>, 下田愛子<sup>a</sup>, 家哲也<sup>a</sup>, 北川俊作<sup>a</sup>, 石田憲二<sup>a</sup>, 笠原成<sup>a</sup>, 芝内孝禎<sup>a</sup>, 松田祐司<sup>a</sup>, 寺嶋孝仁<sup>b</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

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



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

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

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

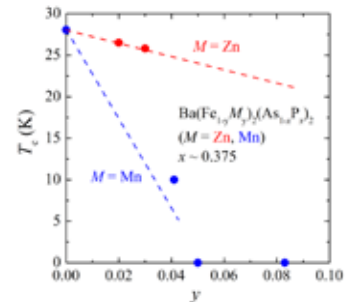


図 1  $T_c$  の不純物濃度依存性.

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

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

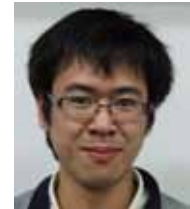
### P32 人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ における上部臨界磁場の異常性

下澤雅明<sup>1</sup>, Swee. K. Goh<sup>1,2</sup>, 水上雄太<sup>1</sup>, 宍戸寛明<sup>1,\*</sup>, 渡邊大樹<sup>1</sup>, 安元智司<sup>1</sup>, 山下 穰<sup>1,†</sup>, 寺嶋孝仁<sup>3</sup>, 柳瀬陽一<sup>4</sup>, 芝内孝禎<sup>1</sup>, A. I. Buzdin<sup>5</sup>, 松田祐司<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>Cavendish Laboratory, University of Cambridge, <sup>3</sup>京大低温セ,

<sup>4</sup>新潟大学, <sup>5</sup>Université Bordeaux I, LOMA

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



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

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

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

### P33 重い電子系超伝導体 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の隠れた秩序相における放射光測定による研究

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

<sup>a</sup>京大院理, <sup>b</sup>原子力機構放射光, <sup>c</sup>JASRI, <sup>d</sup>原子力開発機構,

<sup>e</sup> 阪大院理

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



重い電子系超伝導体URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は $T_h = 17.5$  K で大きな比熱の異常を伴う二次相転移を示すが、未だに秩序変数が明らかではないことから「隠れた秩序相」と呼ばれている。この隠れた秩序相の秩序変数を調べるにあたって重要であるのが、何の対称性が破れているのかを知ることである。最近、磁気トルクとサイクロトロン共鳴実験により、結晶に保たれている四回回転対称性の破れが発見された。これにより、波数空間における回転対称性の破れは明らかとなったが、実空間における破れはこれまで報告されていなかった。

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

### P34 電子線照射により不純物散乱を制御した鉄系超伝導体 BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub>における超伝導ギャップ構造の変化

水上 雄太<sup>a</sup>, 川本 雄太<sup>a</sup>, 橋本 顕一郎<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>,  
芝内 孝禎<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



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

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

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

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

## P35 量子スピン液体の磁気励起の研究

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

<sup>a</sup>京大院理, <sup>b</sup>理研, <sup>c</sup>分子研, <sup>d</sup>Grenoble High Magnetic Field Laboratory,  
<sup>e</sup>Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, <sup>f</sup>NIMS  
E-mail : d.watanabe829@scphys.kyoto-u.ac.jp



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

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

## P36 純良試料 $\text{URu}_2\text{Si}_2$ の隠れた秩序相における

### Giant Nernst Effect

山下 卓也<sup>a</sup>, 利根川 翔<sup>a</sup>, 鶴原 悠悟<sup>a</sup>, 芳賀 芳範<sup>b</sup>, 松田 達磨<sup>b</sup>,  
山本 悦嗣<sup>b</sup>, 大貫 惇睦<sup>bc</sup>, 芝内 孝禎<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京大院理, <sup>b</sup>原子力開発機構, <sup>c</sup>阪大院理

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



1985 年, 重い電子系化合物  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  において, 隠れた秩序相転移温度  $T_{\text{HO}} = 17.5$  K で大きな比熱の飛びを伴う二次相転移が観測された. 17.5 K の相転移については未だその秩序変数について明確な結論は得られておらず, 4 半世紀が過ぎた現在も「隠れた秩序相」として理論・実験の両面から様々な研究が行われている. 近年, この隠れた秩序相において, ネルンスト係数が増大することが Bel らの研究グループによって報告されている.

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

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

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

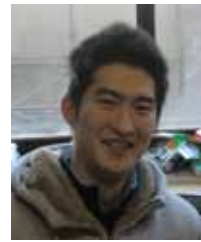
### P37 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の輸送係数測定

綿重達哉<sup>a</sup>, 笠原成<sup>a</sup>, 寺嶋孝仁<sup>b</sup>, 芝内孝禎<sup>a</sup>, 松田祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

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



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

今回我々は、母物質である BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> において PLD 法を用い、10nm 程度の超薄膜から 300nm 程度の薄膜まで厚みを様々に変えて作製した。作製した薄膜の電気抵抗の温度依存性を測定したところ、膜厚が 10nm 程度の超薄膜においてもバルクの試料で見られる  $T_N = 135\text{K}$  での反強磁性・構造相転移を確認することができた。ただこれらの薄膜の場合、 $T_N$  よりも非常に高温の  $T \sim 175\text{K}$  程度から電気抵抗が徐々に落ち始めるような振る舞いが見られ、これはネマティック転移温度  $T^*$  に近い。また、厚みが 100nm 程度の薄膜で輸送係数の測定も行ったが、過去に行われたバルクの BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の輸送係数測定の結果[3]とは、特に  $T_N < T < T^*$  の領域で異なるものとなった。

本講演では、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の輸送係数測定の実験結果の詳細を報告し、この異常な振る舞いについて議論する予定である。

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

[2] 園部竜也 他 日本物理学会 2012 年秋季大会 20aGA-6

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

### P38 一次元フラストレート磁性体 LiCuVO<sub>4</sub> における異方的なスピンのゆらぎ

那波 和宏, 吉村 一良, 吉田 誠<sup>a</sup>, 瀧川 仁<sup>a</sup>, Steffen Krämer<sup>b</sup>, Claude Berthier<sup>b</sup>, Mladen Horvatic<sup>b</sup>

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

<sup>a</sup>東京大学 物性研究所 <sup>b</sup>CNRS グルノーブル強磁場研究所

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



$z$  強磁性的な最近接相互作用と反強磁性的な次近接相互作用が競合する  $S = 1/2$  の一次元フラストレート磁性体ではネマティック状態など特異なゆらぎを示す状態が実現すると予測されている[1,2]。本研究では候補物質 LiCuVO<sub>4</sub> に関して NMR の測定を行い、スピンのゆらぎの磁場変化を研究した。

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

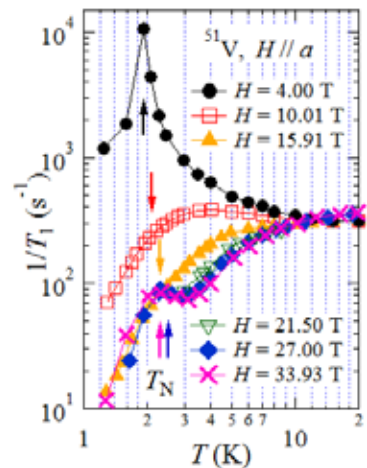


図 <sup>51</sup>V 核の  $1/T_1 (H//a)$

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

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

### P39 混合原子価鉄酸化物 $\text{NaFe}_2\text{O}_3$ の相転移

小林 慎太郎, 道岡 千城, 植田 浩明, 吉村 一良

京都大学 理学研究科 化学専攻

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



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

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

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

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

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

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

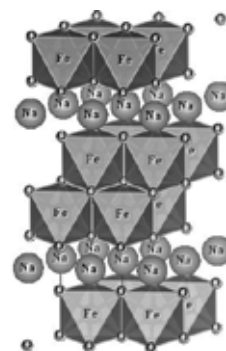


図 1.  $\text{NaFe}_2\text{O}_3$  の結晶構造.

### P40 遍歴電子メタ磁性体 $\text{SrCo}_2\text{P}_2$ の NMR 測定

今井 正樹<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 太田 寛人<sup>b</sup>, 吉村 一良<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻, <sup>b</sup>東京農工大学 工学部

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

$\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型構造の  $\text{ACo}_2\text{P}_2$  ( $A = \text{alkaline earth, rare earth metal}$ ) は  $\text{Co}_2\text{P}_2$  層と  $A$  層が交互に積層した層状化合物である(図 1)。いずれも Co が磁気モーメントをもつ遍歴電子磁性体であり、 $A = \text{La}$  では強磁性体、 $A = \text{Ca, Ce}$  は反強磁性体である[1]。  $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  は強磁性に近い金属であり、磁気秩序を示さないが磁化率が Curie-Weiss 則に従う温度変化を示す。さらに  $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  は高磁場を印加することにより常磁性相から強磁性相に転移するメタ磁性転移を示す。

今回我々は  $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  において  $^{31}\text{P}$  核の核磁気共鳴(NMR)を行った。NMR 測定では NMR スペクトルを通して原子核周りの電子や格子の静的な性質および、核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  を通して電子の動的な性質の情報が得られる。測定の結果、強磁性スピンゆらぎが支配的な物質である事が明らかになった。ポスター発表では NMR 測定の解析結果とスピンゆらぎの詳細について報告する。

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

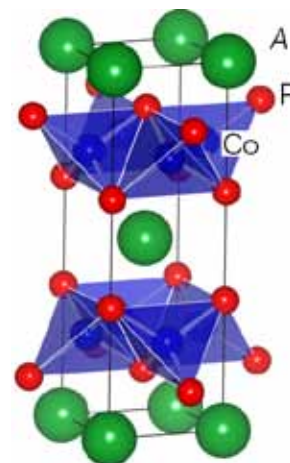


図 1  $\text{ACo}_2\text{P}_2$  の結晶構造

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

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

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



ダブルペロブスカイト弗化物  $A_2BMF_6$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ,  $B = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ ,  $A \neq B$ ,  $M = 3d \text{ metal}$ ) (図1) は, 磁性イオンである  $M^{3+}$  が面心立方格子を形成しており, スピンフラストレーションの存在が期待できる. 一般に  $A_2BMF_6$  は室温では立方晶であるが, 一部の化合物は低温で構造相転移を示す. 構造相転移の有無には,  $A, B, M$  に入る元素のイオン半径の違いによって定まる格子の不安定性が深く関係していると考えられている[1]. 前回の交流会では, 軌道の自由度を有する  $M = \text{Ti}$  の系について報告した[2].  $\text{Ti}$  系の全ての物質は, ワイス温度が  $-40\text{K}$  程度であるが  $2\text{K}$  においても磁気秩序を示さず, そのいくつかでは構造相転移が確認された. 新たに合成した  $\text{V}$  系の全ての物質はワイス温度が  $-70\text{K}$  程度であり, 低温で軌道が関与した特異な磁気秩序が見られた. また  $\text{Rb}_2\text{KVF}_6$  では構造相転移がある.

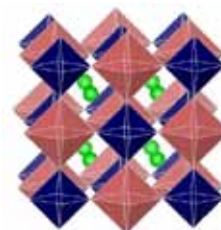


図1  $A_2BMF_6$  の結晶構造

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

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

[2] 後藤真人 他, 第10回 LTM 講演会・研究交流会(2012)

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

原口祐哉, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良  
京都大学 理学研究科 化学専攻

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



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

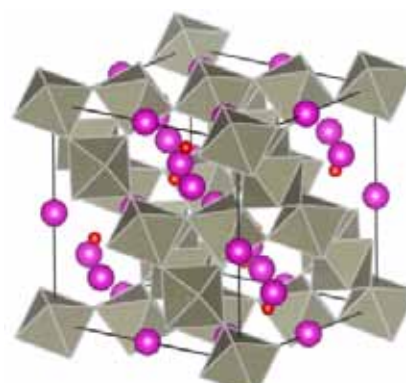


図1  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の結晶構造

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

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



### P43 Ca<sub>3</sub>Ir<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> とその周辺物質の合成と物性

松元 卓也<sup>A</sup>, 道岡 千城<sup>A</sup>, 植田 浩明<sup>A</sup>, 吉村 一良<sup>A</sup>, 楊 金虎<sup>A</sup>, 陳 斌<sup>A</sup>,  
Lina E. Klintberg<sup>B</sup>, Swee K. Goh<sup>B</sup>, F. Malte Grosche<sup>B</sup>  
京都大学 理学研究科 化学専攻, 杭州教育大学<sup>A</sup>, ケンブリッジ大学<sup>B</sup>  
E-mail : matsutaku@kuchem.kyoto-u.ac.jp



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

Ca<sub>3</sub>Ir<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> は電気抵抗率の温度変化において, 低温部で  $\rho - \rho_0 = A^*T^n$  ( $n=2$ ) から外れ,  $n=1$  に近づくような, 非フェルミ流体的な挙動を示す. 我々は, これと超伝導との関係を探るために, 周辺物質における非フェルミ流体的挙動の有無と, 超伝導転移温度, 及び構造について研究を行った.

この物質系は多様な物質群をもつ. 今回, 化学的圧力をかけるために, Ca<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>, Sr<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> を, また, 電荷ドーピングの影響を調べるために, La<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>, La<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> について合成及び物性測定をおこなった結果, 超伝導転移温度に対し構造の不安定性が重要な役割を持つことが明らかになった.

- [1] J. P. Remeika *et al.*, Solid State Commun. **34**, 923 (1980).
- [2] H. Hayamizu *et al.*, Physica C. **470**, 541 (2010).
- [3] J. Yang *et al.*, J. Phys Soc. Jpn. **79**, 113705 (2010).
- [4] L. E. Klintberg *et al.*, Phys. Rev. Lett **109**, 237008 (2012).]

### P44 Cu(110)表面における NO 分子間共有結合の直接観察

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



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

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

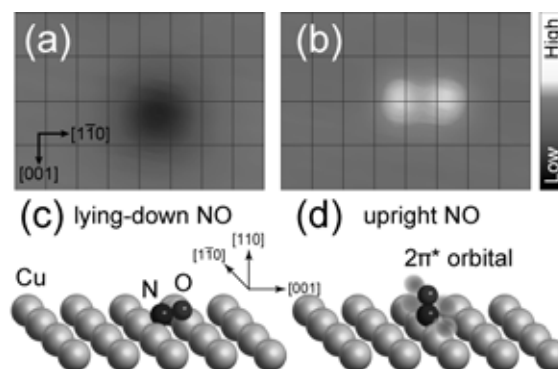


図 1 Cu(110) 上の (a) lying-down NO と (b) upright NO の STM 像 (2.0 nm×1.1 nm) および, (c, d) それらの吸着構造の模式図.

## P45 金属吸着 Ge(111)表面の電気伝導度測定

野間 俊<sup>a</sup>, 八田 振一郎<sup>a,b</sup>, 奥山 弘<sup>a</sup>, 有賀 哲也<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup> JST CREST

E-mail : noma.t@kuchem.kyoto-u.ac.jp3



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

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

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

## P46 Cu(110)表面におけるフェノール単分子による伝導の観測

羽深 智, 北口 雄也, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学専攻

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



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

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

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

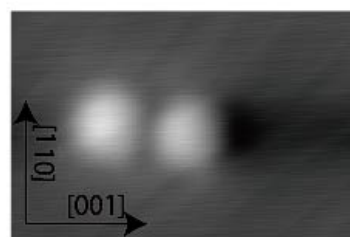


図 1 フェノキシダイマーの STM 像  
Vs=50mV, I=1.0nA, 29 Å × 19 Å

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

Guangqin Li<sup>1</sup>, Hirokazu Kobayashi<sup>1,2</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>JST CREST, Sanbancho 5, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075, Japan

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

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

Figure 1 shows TEM images of metal nanocrystals.

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

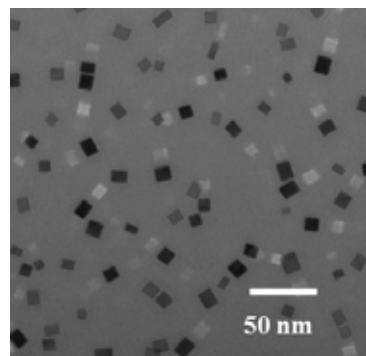


Figure 1. TEM image of metal nanocrystals

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

大竹研一<sup>a</sup>・大坪主弥<sup>a,b</sup>・北川宏<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup>JST-CREST

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

一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)は構成要素の置換により、電子状態を系統的に制御できることが知られている。近年、次元クロスオーバー領域における物性に注目が集まり、複数の一次元鎖を結合した 2 本鎖 ladder 型<sup>1</sup>や 4 本鎖 tube 型<sup>2</sup>の MX 錯体が合成され、鎖の本数に依存した新しい電子状態が報告された。今回我々は、tube を構成する鎖間の相関を強めることを目的として、シアン架橋型四角形ユニットからなる新規 4 本鎖 MX-tube 型白金錯体  $[(dach)PtBr(CN)]_4(NO_3)_4$  (dach = 1,2-diaminocyclohexane) を合成した。単結晶 X 線結晶構造解析 100 K により得られた構造を図 1 に示す。tube 内の最隣接白金-白金間距離が 5.0 Å となり、これまでに報告されている MX-ladder 系や MX-tube 系の中でも最も短い鎖間距離であることから、tube 電子系に強い鎖内相互作用の導入されたことが期待される。当日は構造と電子状態の詳細について報告する予定である。

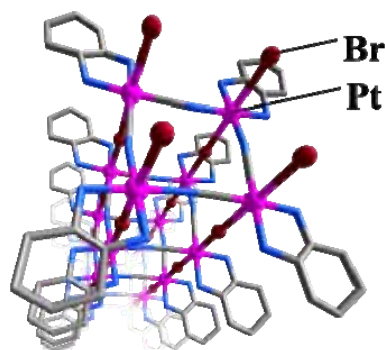


図 1.  $[(dach)PtBr(CN)]_4(NO_3)_4$  の結晶構造

## P49 $\pi$ - $d$ 系有機導体(DIETSe)<sub>2</sub>FeBr<sub>4x</sub>Cl<sub>4(1-x)</sub>における 系統的な電子状態の制御

川口 玄太<sup>a</sup>, 前里 光彦<sup>a</sup>, 北川 宏<sup>a,b</sup>, 今久保 達郎<sup>c</sup>, David Graf<sup>d</sup>,  
Andhika Kiswandhi<sup>d</sup>, James S. Brooks<sup>d</sup>

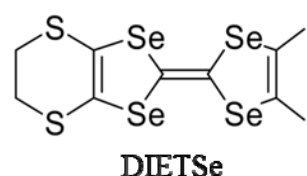
<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室, <sup>b</sup>JST-CREST,

<sup>c</sup>長岡技術科学大学 工学部, <sup>d</sup>NHMFL

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



$\pi$ - $d$ 系有機導体は、伝導性 $\pi$ 電子と局在 $d$ 電子スピンの共存し、 $d$ 電子スピンの磁気秩序に伴って、 $\pi$ 電子系の担う伝導性が大きく変化するなど、磁性と伝導性に相関( $\pi$ - $d$ 相互作用)が見られる系であり、これまでにさまざまな研究が行われている。その中でも、本研究では、巨大な外場応答による新規物性発現を狙って、パイエルス不安定性を内在する擬一次元系の $\pi$ - $d$ 系を用いることとした。さらに、同形構造を有しながら、物性が大きく異なる、擬一次元系の $\pi$ - $d$ 系有機導体(DIETSe)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>と(DIETSe)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>の混晶系を対象とすることで、電子状態を系統的に制御し、磁性と伝導性の相関を詳細に調べることが目的として、研究を行った。



TBA-FeCl<sub>4</sub>とTBA-FeBr<sub>4</sub>を支持電解質として用いた電解合成により混晶の合成に成功した。単結晶X線構造解析から、母物質と同形であることが確認された。得られた混晶の単結晶を用い、磁場・圧力などさまざまなパラメータを変化させて抵抗測定や磁気トルク測定などを行ったところ、混晶化により、電子状態が系統的に制御できていることが明らかとなった。

## P50 多孔性配位高分子ナノ薄膜が示す特異な吸脱着挙動

坂井田 俊<sup>1</sup>, 大坪 主弥<sup>1,2</sup>, 坂田 修身<sup>3</sup>, 藤原明比古<sup>4</sup>, 北川 宏<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

<sup>2</sup>JST-CREST, <sup>3</sup>NIMS/SPring-8, <sup>4</sup>JASRI/SPring-8

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



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

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

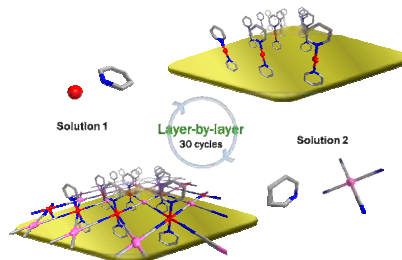


図1 薄膜作製の模式図

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

橋口 良太<sup>a</sup>, 大坪 主弥<sup>a,b</sup>, 大津 英揮<sup>c</sup>, 北川 宏<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻, <sup>b</sup>JST-CREST, <sup>c</sup>京都大学 iCeMS

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



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

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

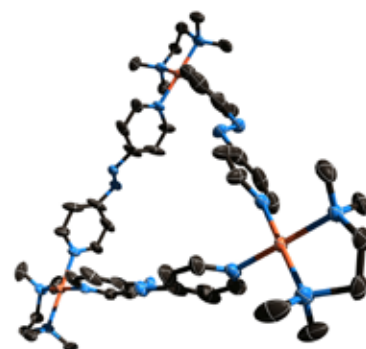


図 2  $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{azp})]_3(\text{PF}_6)_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造

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

## P52 Ni ナノ粒子/多孔性配位高分子複合体の合成とその物性

向吉 恵<sup>a</sup>, 小林 浩和<sup>a,b</sup>, 山田 鉄兵<sup>d</sup>, 前里 光彦<sup>a</sup>, 北川 宏<sup>a,b</sup>,  
久保田 佳基<sup>c</sup>, 山本 知一<sup>b,d</sup>, 松村 晶<sup>b,d</sup>

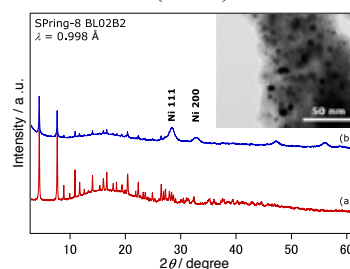
<sup>a</sup>京大院理, <sup>b</sup>JST-CREST, <sup>c</sup>阪府大院理, <sup>d</sup>九大院工

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



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

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



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

## P53 配位高分子で保護されたヨウ化銀ナノ粒子の合成と相挙動

山本 貴之<sup>a</sup>, 山田 鉄兵<sup>b</sup>, 小林 浩和<sup>a,c</sup>, 北川 宏<sup>a,c,d</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

<sup>b</sup>九州大学 分子システム科学センター

<sup>c</sup>JST-CREST

<sup>d</sup>京都大学 物質-細胞統合システム拠点

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



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

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

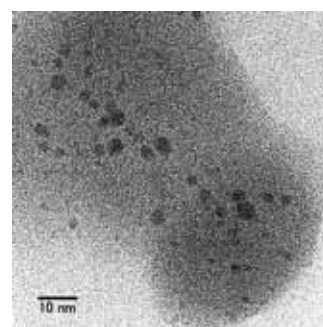


図 AgI/PCP 複合体の TEM 像

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

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

<sup>a</sup>京都大学 人環・環境学研究科, <sup>b</sup>東京大学 工学系研究科,

<sup>c</sup>佐賀大学 理工学部

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



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

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

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

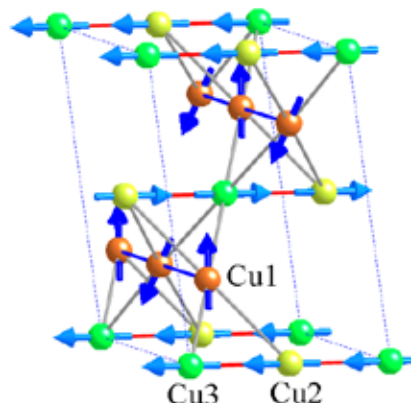


図 1  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$   
矢印は低温相磁気構造, 青および赤線は関連の強い 1 次元鎖を表わす.

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

田代 大志<sup>a</sup>, 西山 昌秀<sup>a</sup>, 伊藤 哲明<sup>b</sup>, 小山田 明<sup>a</sup>, 前川 覚<sup>a</sup>,  
矢野 みどり<sup>c</sup>, 小野 俊雄<sup>d</sup>, 田中 秀数<sup>c</sup>

<sup>a</sup>京都大学 人間・環境学研究科 <sup>b</sup>東京大学 工学系研究科

<sup>c</sup>東京工業大学 理工学研究科 <sup>d</sup>大阪府立大学 理学系研究科

E-mail : tashiro.hiroshi.23w@st.kyoto-u.ac.jp



$\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  は  $s = 1/2$  の磁性イオン  $\text{Cu}^{2+}$  が反強磁性的に結合したかごめ格子反強磁性体である。かごめ格子が風車状に歪み  $J_1 \approx 200 \text{ K} > J_2 > J_3 > J_4 \approx 100 \text{ K}$  の 4 種の最近接交換相互作用を持つために、基底状態はスピンギャップを持つ VBS 状態となっている。またかごめ格子はスピンサイト間に反転対称中心を持たないため、反対称な相互作用である Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用が存在する可能性がある。我々は Cu-NQR におけるスピン-格子緩和率の温度依存性から、磁化率で観測された 20K のスピンギャップ[1]よりも大きなエネルギーギャップを観測し、スピンギャップよりも高いエネルギー領域に、大きな状態密度を持つトリプレット励起状態が存在することを明らかにした[2]。また磁化率が 20 K 以下でスピンギャップの形成に伴い急激に減少する一方で、<sup>19</sup>F-NMR スペクトルシフトの温度依存性から、低温で急激に増大する、磁化率に比例しない内部磁場の存在を見出し、この内部磁場が DM 相互作用によってシングレット基底状態とトリプレット励起状態が混成することで発生する磁場誘起スタッガードモーメントによるものであることを明らかにした。

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

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

## P56 フラストレートしたヘビーフェルミオン磁性体 $\text{UNi}_4\text{B}$ の 新奇秩序状態

猪原崇生<sup>A</sup>, 小山田明<sup>A</sup>, 伊藤哲明<sup>A</sup>, 前川覚<sup>A</sup>, 李徳新<sup>B</sup>, 芳賀芳範<sup>C</sup>

<sup>A</sup>京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

<sup>B</sup>東北大金研, <sup>C</sup>原子力機構

E-mail : inohara.takao.54x@st.kyoto-u.ac.jp



最近フラストレート金属磁性体での異常ホール効果が注目を集めている。実際、スピнкаイラリティを起源とする非従来型のホール効果がいくつかの物質で報告されている。5f 電子系三角格子反強磁性体  $\text{UNi}_4\text{B}$  は金属で、電気伝導性とフラストレーションを併せ持っているために、非従来型の異常ホール効果が期待される物質である。 $\text{UNi}_4\text{B}$  は、磁性イオンである  $\text{U}^{3+}$  イオンが三角格子を形成し、強い容易面型の磁気異方性を持っている。転移温度  $T_N = 20\text{K}$  以下での磁気構造は、三角面上で U モーメントの 2/3 が渦状に秩序化し、残りの 1/3 が渦の中央で常磁性状態のまま存在することが中性子回折により明らかにされている。

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

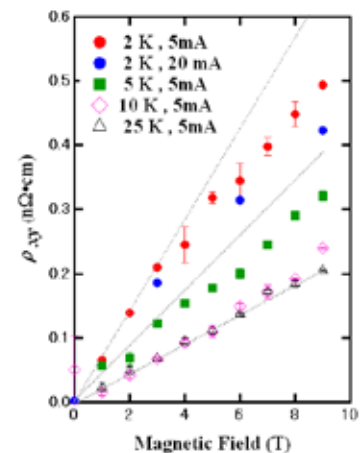


図 3 外部磁場を三角面に垂直に印加し、三角面に平行に電流を流して得られた  $\rho_{xy}$  の温度依存性。

## P57 スピン液体物質の圧力下 $^{13}\text{C}$ -NMR

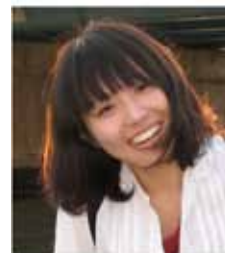
渡辺 恵里<sup>a</sup>, 伊藤 哲明<sup>b</sup>, 前川 寛<sup>a</sup>, 宮川 和也<sup>b</sup>, 鹿野田 一司<sup>b</sup>, 久保 和也<sup>c</sup>, 加藤 礼三<sup>d</sup>

<sup>a</sup>京都大学 人間・環境学研究所 相関環境学専攻

<sup>b</sup>東京大学 工学系研究科 物理工学専攻

<sup>c</sup>北海道大学 電子科学研究所 <sup>d</sup>理化学研究所

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



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

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

## P58 Fe 系 $\eta$ -カーバイド型窒化物の磁性

安藤 拓矢, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学分野

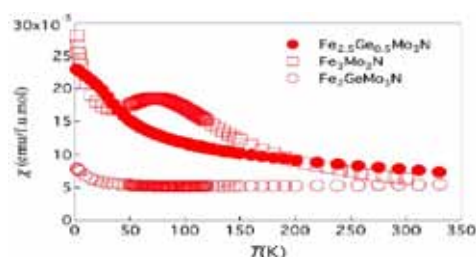
E-mail : ando.takuya.34w@st.kyoto-u.ac.jp



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

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

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



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

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

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



## P59 M型SrフェライトのLa-Co置換系単結晶の合成と物性

下田 愛子, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻

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



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

そこで本研究では, より詳細な情報を得るため, La と Co を置換した  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  単結晶の作製を試みた.  $\text{Na}_2\text{O}$  フラックス法による単結晶育成を行った結果, La と Co を置換した  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  の一連の単結晶を得ることができた. MPMS による測定の結果, マクロな性質として異方性磁界を正確に見積もることができ, 置換とともに増加することを明らかにした. 今後は単結晶試料を用いた微視的な測定から, サイト同定と異方性増大の起源の解明が課題である.

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

山田 広信, 栗山 公威, 田畑 吉計, 和氣 剛, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学

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



近年, 固体中のスピン角運動量の流れとして, スピン流という概念が確立されつつある. スピン流は, 絶縁体中を熱損失なく伝わるなど, 電流にはない性質を持っているため, 様々な応用が考えられている. ここ最近の精力的な研究により, スピン流によって横方向に電圧が誘起されるスピントラック効果[1]や, 温度勾配によってスピン流が誘起されるスピントラック効果[2]といった, スピン流を主役とした新現象が多く発見された.

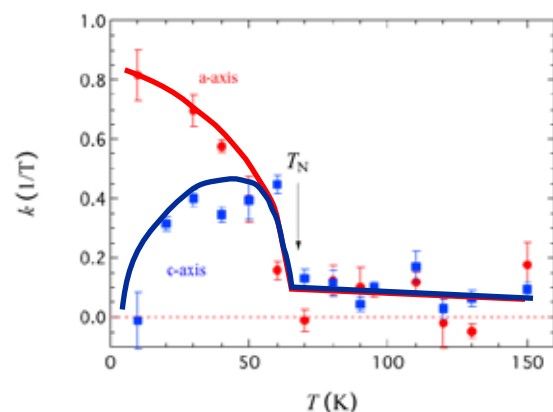
我々は, スピン流により温度勾配が発生するという逆スピントラック効果の観測を目標とした研究を行ってきた. スピン流にとって電場と同じ役割を果たす磁場勾配を電荷自由度の無い磁性絶縁体に印加することで純スピン流を流し, そのスピン流によって発生する温度差を観測する試みである. これまでの研究で, 反強磁性絶縁体である  $\text{MnF}_2$  において, 磁場勾配による温度差の発生を確認している[3]. 下図は,  $\text{MnF}_2$  で観測された温度勾配  $\cdot T/T$  と磁場勾配  $\cdot B$  との比例係数(熱スピン係数  $k$ )の温度依存性を示している.  $\text{MnF}_2$  の反強磁性領域(ネール温度  $T_N = 67.19$  K 以下)では, 常磁性領域に比べての値  $k$  が顕著に大きくなっている. また, 異方性があることも分かる.

今回は, フェリ磁性体である  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $T_C = 733$  K)を試料とした.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  は自発磁化を持っており,  $\text{MnF}_2$  と異なり, 大きな一様磁場を掛けなくても, 温度勾配が見られると期待される.

[1] T. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. 98, 156601 (2007).

[2] K. Uchida et al., Nature 455, 778 (2008); K. Uchida et al., Nature Mater. 9, 894 (2010).

[3] 栗山公威他, 日本物理学会第 67 回年次大会 24aPS-23



## P61 強磁性量子臨界現象を示す遍歴電子磁性体 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N の熱膨張・磁歪測定

井吉悠太<sup>a</sup>, 田畑吉計<sup>a</sup>, 和氣剛<sup>a</sup>, 中村裕之<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

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



$\eta$ -カーバイド型化合物である Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N は立方晶に属し, 空間群は Fd3m である. Fe が 16d 及び 32e サイト, Mo は 48f サイト, N は 16c サイトを占め, 磁性原子である Fe が三角形を基調とした星形四面体格子を組んでいることから, 新たな遍歴電子フラストレート系の候補物質として期待されている. 我々はこれまでに, Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N が圧力などのパラメータ調節なしで 3 次元強磁性量子臨界点近傍の異常な振る舞いを示すことや, Fe を Co 置換することで強磁性が発生することなどを報告してきた[1,2]. (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N はわずか 5% 程度の Co 置換( $x = 0.05$ )で強磁性が発生し,  $x = 0.20$  で最大の  $T_C$  を取り, その後単調に転移温度が減少し,  $x = 0.65$  程度で再び強磁性が消失する. 我々は, Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N が強磁性量子臨界点近傍なのは偶然ではなく, 電子相関が強く本来強磁性になるはずが, 星形四面体格子のフラストレーションによって無理矢理抑えられた結果, と考えている.

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

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

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

[3]山本将貴他, 日本物理学会 2011 年秋期大会 21aPS-49

## P62 低温環境下の生体膜における長鎖多価不飽和脂肪酸の生理機能

川本 純<sup>a</sup>, 水谷 彩乃<sup>a</sup>, 佐藤 智<sup>b</sup>, 江崎 信芳<sup>a</sup>, 栗原 達夫<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 化学研究所 分子微生物科学

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : jun\_k@mbc.kuicr.kyoto-u.ac.jp



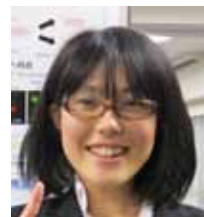
ドコサヘキサエン酸 (DHA) やエイコサペンタエン酸 (EPA) は, 抗炎症作用や抗腫瘍作用など, 人の健康に有益な効果をもたらす生理活性脂質である. これらの脂肪酸はメチル末端から三番目の炭素に二重結合を有することから  $\omega 3$  系多価不飽和脂肪酸と総称される. DHA や EPA は細胞膜を構成するリン脂質のアシル鎖として存在し, 膜の流動性や曲率, 膜圧や弾性など膜の様々な物理化学的特性を変化させることで, 周辺の膜タンパク質の機能を制御していることが予想される. 一方, DHA や EPA の機能発現機構の詳細は明らかでない. 本研究では, EPA 産生性微生物 *Shewanella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

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

永久 由利絵<sup>a</sup>, 青柳 美穂<sup>a</sup>, 川本 純<sup>a</sup>, 江崎 信芳<sup>a</sup>, 栗原 達夫<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 化学研究所 分子微生物科学領域

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



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

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

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



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

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

杉浦 美和<sup>a</sup>, 川本 純<sup>a</sup>, 栗原 達夫<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 化学研究所 分子微生物科学領域

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



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

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

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

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



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

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

本研究は、TMR 素子における電子のトンネル過程の詳細を明らかにすることを目的として、スピネル系バリアを有する TMR 素子について、ショット雑音測定を行った。スピネル  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  は Fe に対して格子不整合が極めて小さいため(1%以下)、欠陥が非常に少ない素子が作製できるとされ、巨大な TMR 効果も報告された。しかし、スピネル系 TMR においてコヒーレントトンネルが起きることはまだ確認されていなかった。本研究では、スピネル系 TMR 素子においてもコヒーレントトンネルが起きていることを示唆する結果を得た。

## P66 電流雑音測定による量子ホール効果ブレークダウン前駆現象の観測

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



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

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

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

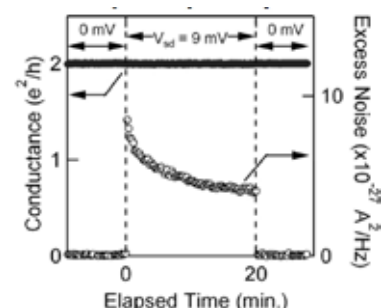


図1 電流雑音の経時変化