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

Yoonseok Lee

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

E-mail: yoonslee@phys.ufl.edu



One of the most distinct properties of unconventional superfluids/superconductors is the extreme fragility of Cooper pairs against any types of impurity or disorder. The surface scattering in these systems readily breaks Cooper pairs and consequently induces quasiparticle bound states near the surface within the coherence length, often called Andreev surface bound states. This generic nature of the unconventional order parameter near the boundaries becomes prominent in a film. This property combined with the exotic symmetries in the superfluid phases of ³He with *p-wave* spin triplet pairing is at the

heart of many fascinating phenomena in confined geometry: crystalline superfluid phase, Majorana fermionic excitations, and helical spin current in the Bphase, and the edge current and the chiral edge state in the A-phase, many of which are of topological origin. Superfluid ³He in confined geometry is indeed a treasure box that only a few groups have just started to probe experimentally. However, it has been an experimental challenge to form thin films and to make sensitive measurements on them. We have developed a Micro-Electro-Mechanical System (MEMS) based probe for this purpose. Using a commercial micro-machining process, **MEMS** oscillators were designed, manufactured, and characterized. Each device consists of a pair of parallel plates with a well defined gap which

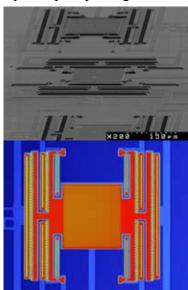


Fig.1 SEM image (Top) and Topography of a MEMS device.

defines the thickness of the film when immersed in liquid. The top mobile plate (orange), suspended above the bottom substrate (blue) by serpentine springs, can be actuated for shear motion through a set of comb-drive electrodes. The property of the surrounding liquid is investigated by studying the resonant behavior of the top plate. We will discuss the design and the operation of the device, and will present results obtained using these devices in air, liquid ³He [1] and also in liquid ⁴He [2] in a wide range of temperature down to submillikelvin range. Our work demonstrates great potential of the device in a wide range of experiments in quantum fluids.

- [1] M. Gonzalez et al., Rev. Sci. Instr. 84, 025003 (2013).
- [2] M. Gonzalez et al., J. Low Temp. Phys. 171, 200 (2013).

MEMS 技術の応用: SQUID に迫る原子磁気センサー

辻本和也,平井義和,<u>田畑 修</u>

京都大学大学院 工学研究科 マイクロエンジニアリング専攻

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



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

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

図 2 にガスセル作製プロセスフローを示す。まずソースホルダー内の AMST から生成したアルカリ金属を、センサヘッド内の天井に付着させ、アルカリ金属生成中のアウトガスは接合界面の犠牲マイクロ流路から排気する。AMST は、比表面積の大きい多孔質アルミナに、400°C 以下でアルカリ金属を生成する BaN₆ と KC1 の混合試薬を析出させて形成する。120-150°C で BaN₆が Ba と N₂に分解し、200-300°C で Ba が KC1 から K を還元する。続いてバッファガスを犠牲マイクロ流路からガスセル内に充填した後、接合界面の Si 製ヒータによりガラスフリットをリフローさせて犠牲マイクロ流路を封じ切り、ガスセルを気密封止する。犠牲マイクロ流路封止は 10^{-12} Pam³/s の気密性能を有していた。カリウム吸収波長770.108nm における吸光度測定から推定したガスセルのカリウム蒸気密度(180°C)は4.2× 10^{-19} m³ であった。磁気ノイズは約 50 pT/ $\sqrt{}$ Hz を達成した。今後、理論限界磁気ノイズである fT/ $\sqrt{}$ Hz の実現に向けてプロセス、構造の改善を進める。

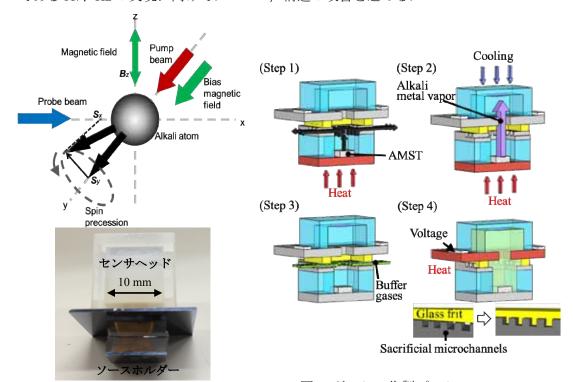


図1 測定原理(上)とガスセル(下)

図2 ガスセル作製プロセスフロー

ナノ構造制御による物質創製の新領域への挑戦

寺嶋孝仁

京都大学低温物質科学研究センター E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp



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

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

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

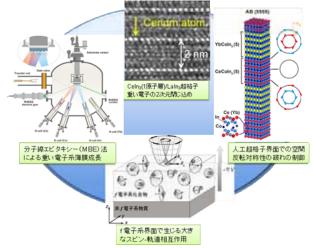
現在,原子層単位での薄膜成長が可能な分子線エピタキシー (MBE) 法により重い電子系においてエピタキシャル薄膜や人工超格子を作製し,新奇な電子状態・超伝導現象の創製を目指した研究を行っている.

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

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



LTM センタークリーンルームと設備



重い電子系におけるナノ構造・界面制御 と新奇電子状態・超伝導状態の創製

P1 エアロジェル中液体 ³He の熱伝導に関する研究

<u>笠井 純</u> ^a, 木崎 泰英 ^a, 金本 真知 ^a, 本田 弦 ^a, Yoonseok Lee^c, 佐々木 豊 ^{a,b} ^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

- ^b京都大学 低温物質科学研究センター
- [°]米国フロリダ大学 物理教室

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

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

エアロジェルという物質は液体 3 He に対して不純物として振る舞うことが知られる. その内部に 3 He を充填し、液体 3 He の熱伝導率 κ を測定した. エアロジェルの糸表面には少

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

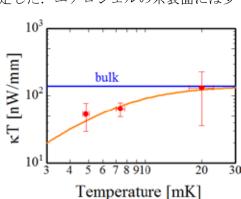


図:熱伝導率の温度変化

P2 MRI を用いた超流動 ³He テクスチャーの研究

金本 真知 ^a, 笠井 純 ^a, 木崎 泰英 ^a, 本田 弦 ^a, 佐々木 豊 ^{a,b} ^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 ^b京都大学 低温物質科学研究センター

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

超流動 ³He は p 波スピン 3 重項の対凝縮体であり、その状態を表す秩序変数はいくつかの自由度を持つ. A 相の秩序変数は *l,d* という特徴的な 2 つのベクトルの向きによって表され、その空間分布をテクスチャーと呼ぶ. 秩序変数は基本的にその内部エネルギーを最小とするよう空間分布するが、場合によってはドメインウォールと呼ばれるトポロジカルな欠陥が発生する. 我々は MRI の手法を利用し、欠陥形成あるいは安定化のメカニズムについて研究したいと考えている. NMR では秩序変数の情報を観測される共鳴周波数のシ

フトとして得る. 通常の MRI では勾配磁場によって空間 550 情報を周波数に置き換えて得る. そのため, 周波数シフトのある超流動 3He に MRI 法は適用できない. この問題を Final MR A を開発した。 平行平板中液体 final を開発した。 平行平板中液体 final を開発した。 平行平板中液体 final を用いてセル内の磁場分布を MR A MR A を開発したものが図 1 で,横と奥行きが空間方向で縦が周波数になっている. この測定では MR I マグネットによって xyz3 軸の 1 次の磁場勾配を打ち消しており,残留する 2 次の鞍型磁場分布が示されている.

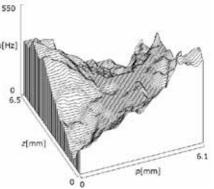


図 1

P3 省ヘリウム大型希釈冷凍機の開発

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

*京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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

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

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

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

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

P4 バルク超伝導体を用いた革新的アンジュレータの開発

<u>紀井 俊輝</u>^a,全 炳俊^a,大垣 英明^a ^a京都大学 エネルギー理工学研究所

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

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

この限界を打破するために、我々はバルク超伝導体を応用する革新的な新方式を考案し、原理検証、磁場生成試験を継続して行ってきた. 図 1 に新方式アンジュレータの原理図を

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

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

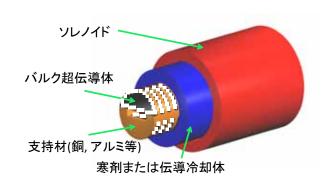


図1 新型アンジュレータ模式図



P5 第5回冷却試験での冷却過程と長時間通電実験

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

a中部大学 超伝導・持続可能エネルギー研究センター

^b核融合科学研究所 高温プラズマ物理研究系

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

超伝導送配電システムは自然エネルギーと組み合わせたスマートグリッド構築の基盤技術となるものであるため、強く実用化が求められている。そこで、我々は 200 m 級超伝導直流送電実証実験装置(CASER-2)を用いて、熱侵入低減のための各種パラメータを評価してきた。本講演では、システム安定性の観点から長時間通電実験での熱侵入測定結果を議論する。また、冷却時の各種環境を考慮したコミュニケーションシステムについても述べる。初期冷却時は、圧力・温度をモニターしながらクライオスタットの中央部から液体窒素を導入した。図に示すようにシステム情報のモニターを的確に行い 3 日程の冷却期間で

超伝導状態を達成した.一方, CASER-2 の端末 A, B に対して冷 凍機側とケーブル配管側の温度差 は端末部の熱侵入量を与える.また,配管の両端の温度差が断熱配 管部の熱侵入量を与える.第5回 冷却試験では,超伝導ケーブルに 長時間通電を行い温度差のデータ を取得した.その結果,長時間通 電時でも安定した温度差を保ち, システムが安定稼働していること が分かった.

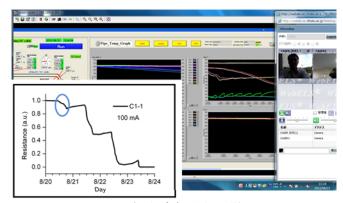


図1 初期冷却過程の様子

P6 v=2/3 量子ホール状態における動的核スピン偏極の影響

<u>寺澤 大樹</u>^a, 津田 是文^b, 福田 昭^a, 澤田 安樹^c,

"兵庫医科大学 物理学教室 b京都大学 大学院理学研究科

°京都大学 低温物質科学研究センター

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



Landau 準位占有率vが 2/3 の量子ホール状態では、磁気抵抗に大きなヒステリシスを伴う抵抗増大が観測され、同時に 2 次元伝導層を構成する原子が動的核スピン偏極(DNP)を起こす.この現象は異なるスピン状態(スピン偏極状態と非偏極状態)を持つドメインが

形成されるために起こると考えられて いたが、ドメインの形状と核スピンの 偏極率など、未確認の事柄も多かった.

図 1 は磁気抵抗 R_{xx} およびホール抵抗 R_{xy} の $1/\nu$ 依存性である. DNP により R_{xx} が増大し、それと同時に R_{xy} もプラトーからずれることが分かった.また、 R_{xx} の温度変化は絶縁体的であることも観測された.発表では、詳しい実験結果をもとに、DNP の R_{xx} と R_{xy} への影響と、内部磁場の変化について議論する.

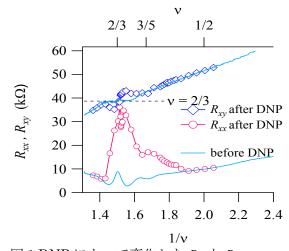


図1DNPによって変化した R_{xx} と R_{xy} .

P7 量子ホール系の動的核スピン偏極におけるエッジの役割の解明

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 津田是文^b, 澤田安樹^c, 橋本義昭^d, 勝本信吾^d ^a 兵庫医科大学物理学教室, ^b 京都大学大学院理学研究科,

°京都大学低温物質科学研究センター, d東京大学物性研究所

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



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

P8 量子スピンホール絶縁体における光学応答

遠藤 伸明起, 吉田 恒也, 川上 則雄

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



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

- [1]A. Shitade et al., Phys. Rev. Lett. 102, 256403 (2009).
- [2]T. Morimoto et al., Phys. Rev. Lett. 103, 116803 (2009).
- [3]Y. Ikebe et al., Phys. Rev. Lett. 104, 256802 (2010).
- [4]R. Shimano et al., Nat. Commun. 4, 1841 (2013).

P9 磁気スキルミオンの合体過程に伴う電磁現象

高嶋 梨菜,藤本 聡

京都大学 理学研究科 物理学 • 宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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

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

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

P10 磁壁移動の電界制御に関する研究

<u>柿堺悠</u>A, 山田貴大 A, 河口真志 A, 島村一利 A, 千葉大地 B, C, 小野輝男 A

A京都大学 理学研究科 化学専攻 ナノスピントロニクス分科 B東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

C JST さきがけ

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

ゲート電極/絶縁体/材料というコンデンサのような構造を用い

て材料に電界を印加することによって材料中の電子密度を変調し、その結果、材料の物性 が変化する効果を電界効果という. 電界効果の研究は今日の電界効果トランジスタ等への

応用にもつながっており、大きな成功を収めてきた. 近年、強磁性金属においても電界効果によって磁性 が変化することが発見された.

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

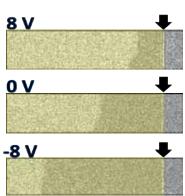


図 1. 異なるゲート電圧の印加下において 下向き矢印の位置から磁壁が移動し始め て等しい時間経過後に撮影した画像

P11 Co 超薄膜における磁気異方性の電界変調

<u>山田 貴大 a </u>, 柿堺 悠 a , 河口 真志 a , 島村 一利 a , 千葉 大地 b , 小野 輝男 a

^a京大化研, ^b東大院工

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

材料に印加された電界がその物性を変化させる現象は一般に電界効果と呼ばれ、身近なところでは電界効果トランジスタ(FET)等で応用されている。磁性における電界効果は希釈磁性半導体において初めて報告され、近年その舞台は強磁性金属まで広がりを見せている。本研究では、強磁性金属 Co を用いた系である MgO/Co/Pt を対象にして磁気異方性の電界変調に関して調査を行った。 $MgO(2\ nm)/Co(0.4\ nm)/Pt(1.1\ nm)$ をホールバー状に加工を行い、

細線上には絶縁層 $HfO_2(50 \text{ nm})$ とゲート電極層 Au(53 nm)/Cr(3 nm)を積層した. 細線部分はコンデンサ構造になっており,ゲート電圧を印加することで Co 層の電子密度を変調することができる. 異常ホール効果を利用した電気的な測定により,200 K - 320 K の温度範囲でゲート電圧 V_G = $\pm 10 \text{ V}$ 印加時における MgO/Co/Pt の磁気異方性を定量評価した(図 1). 磁気異方性エネルギーが,低温領域(250 K 以下)では正の電界で減少し,高温領域(250 K 以上)では正の電界で増加するという大変興味深い結果が得られた. 当日は,各温度領域における磁気異方性の変調とその逆転の起源について議論を行う予定である.

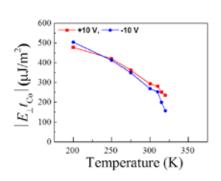


図1 (ゲート電圧は Co の電子密度が 増加する符号を正として定義した.)

P12 フェリ磁性体 SrFe₁₂O₁₉ における磁場勾配誘起スピン流による逆スピンゼーベック効果の観測とその評価

<u>妹尾 岳彦</u>, 山田 広信, 田畑吉計, 和氣 剛, 中村 裕之 京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

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

スピン角運動量の流れであるスピン流は、絶縁体中を熱損失なく流れることが可能、量子情報を伝達できる、といった電流にはない有用な性質を持つため、将来の情報技術や省エネルギー技術への応用が期待されている。我々は、絶縁体中におけるスピン輸送現象の一般的な理解を目的として、スピンに対する共役な外場である「磁場勾配」を利用した実験を行ってきた。本発表では逆スピンゼーベック効果(磁場勾配による温度差の誘起)について紹介する。現在は、フェリ磁性体である $SrFe_{12}O_{19}$ での測定を行っている。図 1 は、磁場勾配をかけた際に発生した温度差の、磁場勾配に対する比例係数 η (熱スピン係数 $(dT/dx) = \eta(dB/dx)$)の一様磁場依存性を示したものである。どの温度でも熱スピン係数 η は

一様磁場 1 T以上でほぼ飽和しており、磁化とよく似た振舞をしている。各温度における η を 10 K の磁化とその温度 T における磁化との差 $\Delta m_T = m_{10K} - m_T$ に対してプロットすると、 η が Δm_T の増大に対応して上昇していることが分かった。 Δm_T は、磁化の熱ゆらぎの大きさに対応した量であるので、これは、観測された温度差が磁化の熱ゆらぎ、即ち、温度上昇により生じるマグノンをキャリアとするスピン流によって誘起されたものであることを示している。

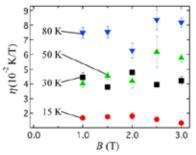


図1: ηの一様磁場依存性

P13 長距離相互作用イジングスピングラス Dy(Ru_{0.5}Co_{0.5})₂Si₂の臨界現象

松岡駿介, 高尾健太, 田畑吉計, 和氣剛, 中村裕之 京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室 E-mail:matsuoka.shunsuke.57w@st.kyoto-u.ac.jp

スピングラスの数ある未解明な問題の一つに,スピングラス秩序が 平均場理論によって示されたレプリカ対称性の破れた(RSB)状態なのか, (強磁性や反強磁性同様の)レプリカ対称(RS)な状態なのかという問題が



ある.これまでのところ,短距離相互作用系のイジングスピングラスに関しては,有限磁場中におけるスピングラス相の不安定さから,RSスピングラス状態が実現しているという結果が実験 [1] および数値計算 [2] によって得られている.一方,我々は最近,長距離のRKKY相互作用が働くイジングスピングラス $R_xY_{lx}Ru_tSi_t(R=Dy,Tb,Gd)$ において,磁場中スピングラス相の存在からRSB状態が実現している事を示す結果を得た [3].

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

P14 高温超伝導 THz 光源の温度分布イメージング

<u>辻本</u>学,神原仁志,前田 圭穂,吉岡佑介,中川裕也,掛谷一弘京都大学工学研究科電子工学専攻集積機能工学講座

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



 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+8}$ 固有ジョセフソン接合を用いたテラヘルツ(THz)光源は、開発が遅れている THz 帯の光源素子の候補として注目されている[1]. 最近、低温走査レーザー顕微鏡による電磁場応答の実験から、素子内の局所的温度上昇(ホットスポット)が固有接合間の位相同期を引き起こしていることが指摘された[2]. 発振機構の理解を深めるためには素子の温度分布を計測することが必要であり、また分布を最適化することで、素子性能の大幅な向上も期待できる.

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

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

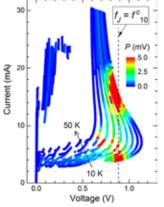


図:電流電圧特性の熱浴温度依存性. カラープロットはTHz光検出強度.

P15 鉛ビスマス系新規高温超伝導薄膜の成長と評価

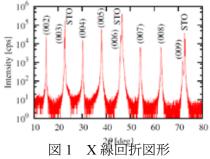
小森 祥央^a, 掛谷 一弘^a

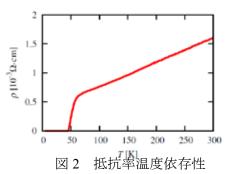
a京都大学 工学研究科 電子工学専攻

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

Pb 系高温超伝導体 Pb_{1-y}Bi_ySr₂Y_{1-x}Ca_xCu₂O₇ (PbBi1212) は,低異方性高温超伝導線材として用いられている YBa₂Cu₃O₇ と類似した 90 K 級の超伝導転移温度が期待できる結晶構造を有しており,毒性が少なく安価な元素で作製できる物質である.この物質は合成が難しく単結晶作製の報告がなかったが,我々はスパッタ法と熱処理を組み合わせることで SrTiO₃(100)基板上へのエピタキシャル成長に成功した.図 1 および図 2 にPbBi1212 薄膜の X 線回折図形と抵抗率温度依存性を示す.現段階では 50 K 以上で超伝導転移する薄膜が得られている.本研究会では PbBi1212 エピタキシャル薄膜の元素置換による特性変化,磁場中での輸送特性,固有ジョセフソン特性などの基礎的な性質について報告したい.







P16 f 電子系における異方性の大きい量子スピン

小山田 明 a, 前川 覚 a,

芳賀 芳範^b, 加藤 健一^c, 北澤 英明^d, 落合 明^c ^a京都大学 人間•環境学研究科, ^b原子力研究開発機構, ^c防衛大応物, ^d物質•材料研究機構, ^e東北大理,

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



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

現在、明らかな量子性を示す f 電子系化合物として、スピンのダイマー形成によるスピンギャップを示す三角格子ハイゼンベルグ系 YbAl $_3$ C $_3$ 、XY 型の三角格子 CeZ $_3$ P $_3$ 、Ising 型の YbCuGe について、核磁気共鳴を中心に実験を進めている。CeZ $_3$ P $_3$ では、量子揺らぎとフラストレーションの影響を強く受けた磁気構造が実現していることがわかってきたが、スピンの大きさは半分以下に縮んでおり、量子効果を取り入れた理論的アプローチが必要であることを示している。YbCuGe でもスピンはかなり小さくなっている。

P17 NMR による人工超格子 CeCoIn₅/YbCoIn₅ の研究

<u>山中 隆義 a</u>, 石田 憲二 a, 下澤 雅明 a, 水上 雄太 a, 芝内 孝禎 a, 松田 祐司 a, 宍戸 寬明 b, 寺嶋 孝仁 c

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 b 大阪府立大 工学研究科 電子・数物系専攻 量子物性 研究グループ ^c京都大学 低温物質科学研究センター

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

非従来型超伝導は強相関電子系において見られ、中でも f 軌道の電子を持つ重い電子系化合物はとりわけ強い電子相関を持つが、通常の結晶ではおおむね 3 次元的な電子状態をとり、より電子相関が増強されると期待される低次元系重い電子化合物の報告はなかった。しかし近年、重い電子系超伝導体 $CeCoIn_5$ と典型金属 $YbCoIn_5$ を c 軸方向に単位格子でそれぞれ n 層、5 層ずつ積層した人工超格子が作成された。この積層構造により重い電子が $CeCoIn_5$ 層で 2 次元的な状態をとると期待されている[1]。ところがこれまで報告されてきたのは巨視的な測定に基づいた実験結果のみであり、微視的な観点からの報告はなかった。

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

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

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

<u>遠藤 僚太 a</u>, 下澤 雅明 a, Swee K. Goh a, b, 小林 遼 a, 戸田 琳太郎 a, 吉川 正基 a, 水上 雄太 a, 宍戸 寛明 c, 池田 浩章 a, 柳瀬 陽一 d, 寺嶋 孝仁 e, 芝内 孝禎 a, 松田 祐司 a a 京大院理, bUniversity of Cambridge, c 阪府大工, d d 新潟大理, c 京大低温セ

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

従来の超伝導体は結晶構造の空間反転対称性が保たれているが、近年空間反転対称性の破れた超伝導体が見つかっており[1,2]、その超伝導状態は特異な性質を示す事が理論的に示唆されている[3]、そこで今回分子線エピタキシー法を用いて超格子を作り、人工的に空間反転対称性の破れの度合いを制御することを試みた、我々が作製した超格子は、超伝導体 $CeCoIn_5$ 層 $(A \ B)$ の厚みnを5原子に固定し(n=5)、非磁性金属 $YbCoIn_5$ 層 $(B \ B)$ の厚みm に空間変調を加えた ABAB'型(nmnm'型)超格子である。この超格子は超伝導層を基準に見ると空間反転対称性が破れている (\boxtimes) .この



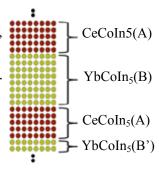


図: ABAB'型(5852型) 超格子の模式図

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

ADAD 主他们 1 (C主向) X #AM #M L V MX V V 等八 C C C C C で N

- [1] E. Bauer et al., Phys. Rev. Lett. 92, 027003 (2004).
- [2] N. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. 95, 247004 (2005).
- [3] S. Fujimoto, JPSJ 76, 51008 (2007).

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

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

*京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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

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

重い電子系化合物 URu_2Si_2 では $T_{HO}=17.5$ K で二次相転移が観測されるが, T_{HO} 以下の相は未だに秩序変数が定まっていないことから「隠れた秩序相」と呼ばれている。この隠れた秩序相内において $T_{SC}=1.4$ K 以下で時間反転対称性の破れた異常な超伝導状態が実現していると示唆されており[1], 非常に興味が持たれている。我々はこの系における超伝導状態を研究するため,残留抵抗比(RRR)が先行研究($RRR\sim20$)[2]と比べて 50 倍程度大きな URu_2Si_2 の超純良単結晶($RRR\sim1000$)を用いたネルンスト係数測定を行った。測定の結果, $3T_{SC}$ 以下で先行研究では見られていない急激なネルンスト係数の増大が観測された。この振舞いはゼロ磁場極限で T_{SC} に向かい発散することから,超伝導揺らぎが原因であると考えられる。

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

- [1] Y. Kasahara et al., Phys. Rev. Lett. 99, 116402 (2007).
- [2] R. Bel et al., Phys. Rev. B 70, 220501 (2004).

P20 STS 測定から見た FeSe 純良単結晶の超伝導ギャップ構造

編重達哉^{1,2}, 花栗哲郎², 幸坂祐生², 岩谷克也², 付英双², 笠原成¹, 池田浩章¹,渡辺大樹¹, 水上雄太¹, 三上拓也¹, 川本雄太¹, 蔵田聡¹, 芝内孝禎¹, 松田祐司¹,A. Böhmer³, T. Wolf³, C. Meingast³, H. v. Löhneysen³ ¹京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 ²独立行政法人理化学研究所 CEMS

³Karlsruhe 工科大学

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

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

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

- [1] A. E. Böhmer et al., Phys. Rev. B 87, 180505(R) (2013).
- [2] M. Sigrist et al., Phys. Rev. B 53, 2835 (1996).



P21 磁場侵入長からみた $A \operatorname{Fe_2As_2}(A=\operatorname{Cs},\operatorname{Rb})$ の超伝導ギャップ構造

<u>下山 祐介 a</u>, 水上 雄太 a, 川本 雄太 a, 蔵田 聡信 a, Philipp Burger b, Anna Böhmer b, Frédéric Hardy b, Thomas Wolf b, Christoph Meingast b, Hilbert von Löneysen b, 芝内 孝禎 a, 松田 祐司 a a 京大院理, bKarlsruhe Institute for Technology

E-mail: shimoyama.yuusuke.64a@st.kyoto-u.ac.jp

鉄系超伝導体の発見以後、その超伝導発現機構と密接な関わりをもつ超伝導ギャップ構造が精力的に研究されている。中でも KFe_2As_2 はフェルミ面がホール面のみで構成されているなど特異な電子状態を持つことから精力的に研究されており、その超伝導ギャップ構造は磁場侵入長、熱伝導率、光電子分光、比熱測定からゼロ点(ノード)を持つことが報告されている[1-5]。 KFe_2As_2 の Kを同族置換した AFe_2As_2 (A=Rb,Cs)は、 KFe_2As_2 と類似する性質を持っていると考えられ、それらの超伝導ギャップ構造を明らかにすることは KFe_2As_2 の超伝導発現機構を解明する上で有効である。

今回我々は、 $AFe_2As_2(A=Rb,Cs)$ の純良単結晶試料の磁場侵入長測定を 80 mK の極低温まで行った.磁場侵入長測定は低エネルギーにおける準粒子励起を直接観測できるため超伝導ギャップ構造の解明に有効な手法である.その結果どちらの試料の磁場侵入長においても低温で T のべき乗(T^{α} , $\alpha=1.4\sim1.5$)の温度依存性が見られた.これらは超伝導ギャップ構造がノードを持つことを示唆するものである.

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

P22 鉄ヒ素系高温超伝導体 LaFeAsO_{1-x}H_xの電子ドープによる反強磁性― 超伝導―超伝導 一反強磁性相転移

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

- ^a京都大学 人間・環境学研究科,
- ^b東京工業大学 フロンティア・応用セラ研,
- [°]名古屋大学 理学研究科

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

LaFeAs 0_{1-x} H_xは,鉄ヒ素系高温超伝導体の代表物質である LaFeAs 0_{1-x} F_xの姉妹物質であり,H 置換により過剰な電子ドープが可能であることから最近注目されている.図1のように,二つの超伝導(SC)ドームが現れてから,更に H を過剰にドープすることにより,反強磁性(AF)相が逐次的に現れる [1]. この AF 相の核磁気共鳴法による実験結果,及び発現機構の理論について紹介する.

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



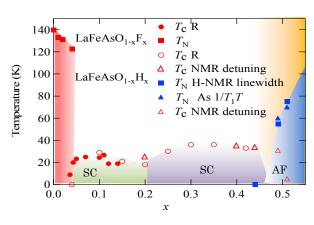


図 1 LaFeAsO_{1-x}H_xの相図

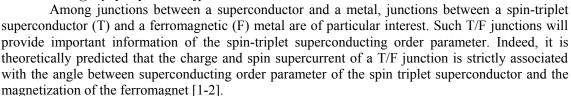
P23 Ferromagnetic epitaxial thin film of SrRuO₃ deposited on the superconducting Sr₂RuO₄ crystal

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

^{a.} Department of Physics, Kyoto University, Japan

b. Department of Physics, Seoul National University, Korea

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



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

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

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

P24 モット絶縁体 Ca₂RuO₄への一軸性圧力効果の面内異方性

<u>谷口睛香</u>^a, 西村佳悟 ^a, 石川諒 ^a, 米澤進吾 ^a, Swee K. Goh^{b, c}, 中村文彦 ^{d, e}, 前野悦輝 ^a 京都大学, ^b Univ of Cambridge, ^c The Chinese Univ. of Hong Kong, ^d広島大学, ^e久留米工業大学

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

反強磁性モット絶縁体 Ca_2RuO_4 では軌道状態が結晶構造と密接に結合しており、等価数元素置換・静水圧・薄膜・電場などの外場によって電子状態が劇的に変化することが知られている。例えば、0.5 GPa 以上の静水圧下では金属相が誘起されるのだが、これは結晶中の RuO_6 八面体の面間方向の収縮歪みが解消され、Ru の4d 電子のxy 軌道とyz,zx 軌道のエネルギー差が縮まるためである。我々はこの関係に着目し、面内方向に一軸性圧力(一軸圧)を印加すれば、伸ばしたい面間方向に結晶がフリーなため静水圧の場合よりも低圧で金属化を起こせるのではないかと考えた。また、一軸圧ならではの利点として、圧力方向によって異なる電子状態を作り出せる可能性もあると考えた。

以上の期待のもと,面内 Ru-O ボンドに平行な方向([100]_T)・そこから 45° ずれた方向([110]_T)の 2 種類の面内一軸圧のもとで Ca_2RuO_4 の電気抵抗および磁化を測定した.その結果,[100]_T,[110]_T 方向の一軸圧を用いるとそれぞれ 0.4 GPa, 0.2 GPa 以上で強磁性金属相を誘起できることを明らかにした.これらの臨界圧力が静水圧の場合よりも小さいことは,一軸圧が軌道自由度を持つ系の電子状態を変えるのに有効であることを示している.また,強磁性・B 型反強磁性の臨界圧力および磁化の強磁性成分の圧力依存性が,面内一軸圧の方向によって異なることも明らかにした.これらの結果は, Ca_2RuO_4 の斜方晶格子歪みと試料中のツインドメインの存在を考慮することで理解できる.



P25 スピン三重項超伝導体 Sr₂RuO₄の高感度比熱測定

米澤 進吾, 梶川 知宏, 前野 悦輝

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 は、平行スピンの電子対が超伝導を示すスピン 三重項超伝導体の最も有力な候補として盛んに研究されている。我々はこの物質の超伝導状態が磁場によって壊されて常伝導状態に戻る際の相転移が、磁場が導電面に平行かつ 0.8~K~ 以下の場合において、水が氷になる場合と同じような一次相転移になっていることを発見した[1]. Sr_2RuO_4 を始めとするほとんどの化合物超伝導体は第 II 種超伝導体であり、磁場中での超伝導-常伝導転移は二次相転移であることが期待される。幾つかの例外は知られているが、本研究で発見された一次相転移はこれらのメカニズムでは理解できない。従って、 Sr_2RuO_4 の一次相転移は、超伝導がこれまで見落とされていた未知の相互作用によって壊されているということを強く示唆している。

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

- [1] S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 0 077003 (2013).
- [2] S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno, in preparation (2014).

P26 Electric double layer transistor based on SrTi¹⁸O₃

M.P. Jimenez S.^a, Y. Sugimoto^a, N. Yoshikawa^a, K. Tanaka^a S. Yonezawa^a, T. Nojima^b, K. Ueno^c, Y. Maeno^a

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

b Institute for Materials Research, Tohoku University.

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

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





Charge carrier accumulation in materials is one of the key for controlling electronic behavior of materials. High carrier accumulation can provoke phase transitions, such as magnetic ordering and superconductivity. High carrier accumulation has been achieved by the electric double layer (EDL) method that consists of a solid-electrolyte interface (see Fig. [1]). Because ions in the electrolyte can be very close to the surface (~1 nm), the electric field in the substrate surface is bigger than the one that could be originated by a parallel plate used in field-effect transistors (FET). Devices based on EDL method using $SrTi^{16}O_3$ have already been studied [1]. It has been revealed that superconductivity in $SrTi^{16}O_3$ is induced by electric field with EDL.

The main goal of our project is to compare the behavior between SrTi¹⁶O₃ and SrTi¹⁸O₃ devices. In this poster we will present our advances in the device fabrication.

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

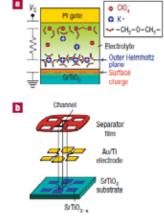


Fig. [1]

P27 Sr₂RuO₄の超伝導状態における磁化の増大

<u> 百田憲二</u> ^a , 杉本大輔 ^a , 軽部皓介 ^a , 山中隆義 ^a , 家 哲也 ^a , 深澤英人 ^a , 毛志強 ^a , 三宅和正 ^b

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 ^bトヨタ理研

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

超伝導体 Sr_2RuO_4 は、 T_c 以下の Knight-shift の測定[1,2]や、偏極中性子散乱実験[3]により、超伝導状態でスピン帯磁率に変化が見られないことから、スピン三重項超伝導体であること考えられている。

我々は今回,希釈冷凍機と横磁場超伝導磁石を組み合わせた装置と単結晶試料を用い,磁場を正確に RuO_2 面に平行に印加した状態で ^{99}Ru 核と ^{87}Sr 核の NMR 測定を行い共鳴線のシフトや広がりを 0.9 テスラ以上の広範囲な磁場領域で測定を行った. ^{99}Ru 核では Ru-4d 電子の影響を受け大きな Knight-shift を示すのに対し, ^{87}Sr 核ではスピン密度が小さいことを反映して Knight-shift の値は小さい.したがって二つの異なる核の結果を比較することより,スピンによる寄与と超伝導電流による反磁性の効果を分離できる.

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

- [1] K. Ishida *et al.* Nature **396**, 658 (1998), [2] K. Ishida *et al.* Phys. Rev B **63**, 060507 (2001).
- [3] J. A. Duffy et al. Phys. Rev. Lett. 85, 5412 (2000).

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

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

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 ^b京都大学 低温物質科学研究センター

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

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

我々は鉄系超伝導体 BaFe₂($As_{1-x}P_x$)₂ ($T_c = 30$ K) について ³¹P 核の NMR を用いて微視的に調べている[1, 2]. 今回我々は BaFe₂($As_{1-x}P_x$)₂ の不純物置換効果について調べた. Fe サイトに 非磁性不純物の Zn, 磁性不純物の Mn をドープした単結晶試料を作製し、NMR 測定を行った. 図 1 のように、Zn が T_c をほとんど抑制しない一方、Mn は T_c を強く抑制することから、2 つの不純物の役割が違うことが示唆される. 本講演では、不純物による磁気励起や超伝導特性の変化について、NMR 測定を通して調べた結果を報告する.

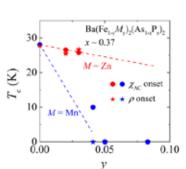


図 1 Tcの不純物濃度依存性.

- [1] Y. Nakai et al., Phys. Rev. Lett. 105, 107003 (2010).
- [2] T. Iye et al., Phys. Rev. B 85, 184505 (2012).

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

<u>軽部 皓介 ª</u>, 服部 泰佑 ª, 石田 憲二 ª, 小松原 武美 °, 木村 憲彰 ^{b,c}

*京都大学 理学研究科 物理学·宇宙物理学専攻 物理学第一分野

b 東北大学 理学研究科 物理学専攻

°東北大学 極低温科学センター

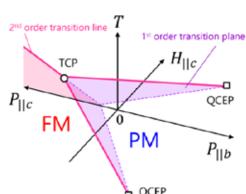
E-mail: karube@scphys.kyoto-u.ac.jp

UCoAl の基底状態は常磁性(PM)であるが、わずかな磁場や圧力で強磁性(FM)に転移す る、非常に不安定な状態に位置する、常圧では c 軸方向に磁場を掛けると強磁性へ一次相 転移(メタ磁性転移)を起こす.一方、c 軸方向に一軸性圧力を加えるとゼロ磁場でも強磁 性が現れることが知られている(図). 我々は、NMR 測定を用いて、先行研究の結果を再

現し、強磁性臨界点の磁気ゆらぎの振舞いを調 べるために、単結晶 UCoAl に対して、c 軸方向 の磁場, および, b, c 軸方向の一軸性圧力を制 御しながら Al 核の NMR 測定を行った. ポス ター発表では、これらの結果を報告する.

> 図. UCoAl の温度(T) - c 軸磁場 $(H_{\parallel c})$ - 一軸性圧力 $(P_{\parallel b,c})$ 相図. ○は三重臨界点(TCP),

> □は量子臨界終点(QCEP)を表す.



P30 UCoGe における強磁性揺らぎが誘起する三重項超伝導

服部泰佑^a, 軽部皓介^a, 井原慶彦^a, 石田憲二^a,

出口和彦b, 佐藤憲昭b, 山村朝雄c

- a 京都大学 理学研究科 物理学宇宙物理学専攻 物理学第一分野
- b名古屋大学 理学研究科 物質理学専攻(物理系),
- c 東北大学 金属材料研究所

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

私たちは磁石であると同時に超伝導にもなる物質 UCoGe を核磁気共鳴法 (NMR) によ り研究しています.まず,通常相反するはずの磁石と超伝導が互いに分離しているのでは なく、混ざり合った新しい量子状態として共存していることを明らかにしました。加えて、

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

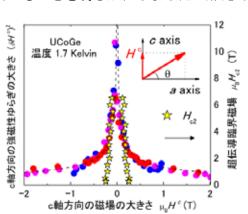
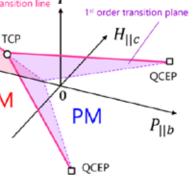


図1. 磁気揺らぎと臨界磁場の磁場依存性



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

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

- *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
- °東北大学 金属材料研究所
- d 兵庫県立大学 物質理学研究科

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

ウラン化合物 UCoGe は強磁性と超伝導が微視的に共存している興味深い物質である. 超伝導と強磁性の関係を調べることで、超伝導の新たな側面が見えてくることが期待できる. 我々は、UCoGe の物性を ⁵⁹Co 核四重極共鳴(NOR)を用いて調べている.

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

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

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

P32 ACo_2P_2 (A = Ca, Sr, La)の ^{31}P -NMR 測定

<u>今井</u> 正樹^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 太田 寬人^b, 吉村 一良^a ^a 京都大学 理学研究科 化学専攻, 東京農工大学 工学部

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



 $ACo_2P_2(A=T\nu)$ 土類金属,希土類金属)は $ThCr_2Si_2$ 型構造(I4/mmm)の層状化合物であり,辺共有した Co_2P_2 四面体層とAサイト層が交互に積層している。A 層を挟んだ Co_2P_2 層間に P-P 結合が生じ,相互作用が三次元的な collapsed tetragonal(cT)構造および P-P 結合が弱く相互作用が二次元的な uncollapsed tetragonal(ucT)構造に分類される(図 1). これらの化合物は Co_2P_2 面内での相互作用が強磁性的であり,A = La (ucT 構造)では強磁性体,A = Ca(cT 構造)では A 型反強磁性体であり,いずれも秩序層では Co_2P_2 面内で磁気モーメントが強磁性的に揃っている[1, 2]. また,A = Sr (ucT 構造)強磁性スピンゆらぎが支配的な

Nearly ferromagnetic metal であり, $60\ T$ の高磁場下で常磁性体から強磁性体へ転移する遍歴電子メタ磁性転移を示す.今回 $A\text{Co}_2\text{P}_2$ (A=Ca,Sr,La)の単結晶試料を合成し, ^{31}P 核の NMR 測定により微視的な物性測定を行った.いずれの物質でも強磁性スピンゆらぎが支配的であった.発表ではそれぞれの物質のスピンゆらぎの大きさや,異方性について比較し,議論する予定である.

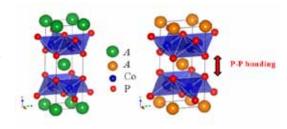


図 1. ACo₂P₂の ucT 構造(左)および cT 構造(右).

- [1] M. Reehuis, W. Jeitschko et al., Journal of Alloys and Compounds 266, 54 (1998).
- [2] M. Reehuis, W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids 51, 961 (1990).

P33 S=1/2 クラスター磁性体 La₃Re₂O₁₀ における逐次相転移と磁気相図

<u>原口 祐哉</u>, 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

の純良な試料を合成し、物性測定を行ったところ、低温で磁場 依存性の強い逐次相転移を示すことが明らかになり、磁化過程 においても二段階のスピンフロップ的な相転移を観測した.こ れらの結果から温度-磁場相図を作成すると、2本の一次転移線 と2本の二次転移線が合わさる非自明な多重臨界点が現れるこ とが明らかになった.この多重臨界点は、通常の二重臨界点や

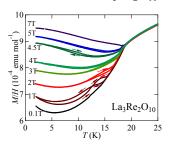


図 1:La₃Re₂O₁₀ の磁化率の 温度依存性.

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

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

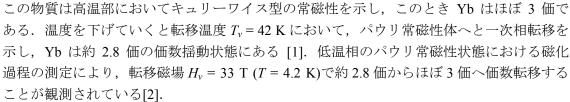
P34 Yb 化合物 Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄の価数転移の x 依存性

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

"京都大学 理学研究科 化学専攻, b 東京大学 物性研究所

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

YbIn Cu_4 は価数転移を示す物質として盛んに研究が行われてきた.



YbInCu₄ は In サイトに Yb が固溶した Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄ が存在することが知られているものの、その物性の詳細については明らかになっていない。そこで、我々は仕込み組成において x=0 から 0.5 までの試料を合成し、磁化率の温度依存および磁化過程について系統的に調べた。固溶量 x の増加に伴い近藤温度に対応すると考えられる磁化率の極大値が高温側にシフトし、一方で転移は不明瞭になった。さらに x を増やした試料では、近藤効果による極大値や転移は消滅し、強磁場パルスマグネットを用いた磁化過程の測定においても磁化率の温度変化における結果と対応するような結果を得た。近藤温度の変化から、固溶量の増加により価数揺動状態が不安定となることが示唆され、このことは転移の挙動とも一致していると考えられる。

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

P35 多重自由度を有するダブルペロブスカイト A_2B TiF $_6$ における 多様な相転移

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

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

ペロブスカイト型化合物は、構成イオン間に隙間が生じることによる格子の不安定性と磁性イオンの軌道の占有の自由度に起因して、強誘電転移や軌道秩序などの興味深い物性を示す。そこで我々は、ペロブスカイトの派生の化合物でスピンの幾何学的フラストレーションも有するダブルペロブスカイト型フッ化物A2BMF6に着目した。A2BMF6はA,BサイトにはNa, K, Rb, Cs の4 種類のアルカリ金属、Mサイトには三価の全ての3d 遷移金属が入る非常に多彩な化合物群であるが、物性の報告はこれまでにほとんどない。

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

P36 秩序型 ReO₃ 構造を有する 3*d* 遷移金属フッ化物 *MZ*rF₆ の フラストレーション効果

田口篤史^a,植田浩明^a,道岡千城^a,松尾晶^b,金道浩一^b,吉村一良^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室 ^b 東京大学 物性研究所

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

ダブルペロブスカイト弗化物 A_2B TiF₆ (A= Cs, Rb, K; B= Rb, K, Na; $A \neq B$) は-40K 程度のワイス温度をもち,面心立方格子のスピンフラストレーションや軌道の自由度,格子の不安定性の競合により多彩な物性を示すことが報告されている^[1]. そこで,我々はダブルペロブスカイト構造の A サイトを取り除いた構造である秩序型 ReO₃ 構造を有する 3d 遷移金属フッ化物 MZrF₆ に着目した.この構造は隙間が大きく,この構造をもつ物質の多くは室温付近で構造相転移を起こすため低温部で格子の不安定性はほとんど存在しないと考えられる.したがって低温ではフラストレーションと軌道の自由度の競合により基底状態が決定していると考えられる.

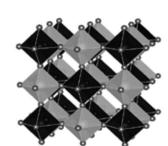


図 1. MZrF₆の結晶構造

我々は秩序型 ReO₃構造を有する 3d 遷移金属フッ化物 $MZrF_6$ のうち,M =Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu の 8 つの化合物の合成に成功した.その中で M =V, Cr, Mn, Fe, Cu はワイス 温度が-10K 以下の弱い反強磁性相互作用を持ち,磁化に異常は見られない.一方,Ni ZrF_6 は-11K のワイス温度を持ち 3K で反強磁性秩序を形成する.また,Ti ZrF_6 および Co ZrF_6 はそれぞれ-75K、-49K のワイス温度を持ちながらも 2K 以上で磁化に異常を示さない.

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

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

P37 異常原子価の Cr をもつ層状物質 CrSe₂ 及び周辺物質の物性

小林慎太郎, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良 京都大学 理学研究科 化学専攻

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



一般に、3 価の Cr は、 t_{2g} 軌道が半閉殻である安定な電子状態をもつが、4 価の Cr は、 不安定な状態であることが知られている.従って,4 価の Cr を含む化合物は,その不安定 な価数状態に由来した特異な電子状態をとり、新奇な物性が期待できる. また、 Cr^{4+} は 3 重縮退した t_{2g} 軌道に 2 個の d 電子を有しており、軌道の自由度をもつ、これらの観点から 我々は、異常原子価の 4 価の Cr をもち、価数不安定性と軌道自由度を合わせ持つ層状物 質 $CrSe_2$ に着目し研究を進めている. これまでの研究で、我々は $CrSe_2$ が逐次構造相転移 を示し、それに伴い磁化率、電気抵抗率が大きく変化することを明らかにした.これらの

挙動は、化合物中の一部の Cr が軌道秩序を起こし、残りの Cr の価数が4価から3価に変化したことを示唆している.

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

れたことを示唆している. 詳細は当日報告する.

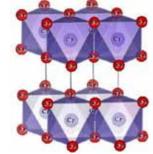


図 1. CrSe₂の結晶構造.

P38 YbCuAs₂の合成と物性

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

E-mail: nakamura.yuuuu@kuchem.kyoto-u.ac.jp

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

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

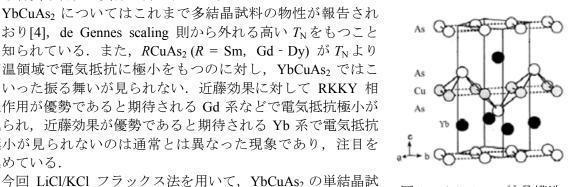


図 1 : YbCuAs₂の結晶構造.

料を合成することに成功した. この試料について電気抵抗測 定を行ったところ, 新たに T = 235~250 K にかけて 1 次転移的な異常を観測した. この高 温における異常が、低温の特異な物性の発現に関わっている可能性がある.

- [1] J.-P. Jemetio et al., J. Alloys. Comp. 338 (2002) 93.
- [2] C. Song et al., Phys. Rev. B 68 (2003) 035113.
- [3] K.D. Myers et al., J. Magn. Magn. Mater. 205 (1999) 27.
- [4] E.V. Sampathkumaran et al., Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 036603.

P39 半導体表面上における金属超薄膜の電気伝導

野間 俊, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学専攻

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

半導体表面上における金属超薄膜は低次元系であり特異な物性を示す.
その例として、スピン軌道相互作用によりゼロ磁場でスピンの縮退が解けることが挙げられる。電子状態についての研究は主に角度分解光電子分光(ARPES)を用いて行われてきたが、その測定の困難さゆえに電気伝導に関する研究はあまり進んでいないのが現状である。そこで、当研究室において超高真空下で作成した超薄膜の電気伝導度を in situ で測定できる装置を開発した。この装置では、広い温度範囲(8.5-370 K)での安定な測定が可能である。スピン分裂した電子構造を有する系(Pb/Ge)の電気抵抗が高温では温度に比例し、低温では残留抵抗に収束する振る舞いを見せた。これは金属的な電気抵抗の温度依存性であり、ARPES 結果を定性的に満足する。一方、その伝導度は(11.2 mS/□)であり、電子構造からドルーデモデルを用いて評価した値(1.1 mS/□)よりも大きかった。この値は Pb 薄膜 8 層分に相当する。これらは Pb/Ge の電子構造に伝導度が高くなる特徴があることを示唆している。そこで、電子格子結合定数 λ を評価することで電子構造と輸送現象の関係性を調べた。ARPES スペクトルのバンド幅の温度依存性から λ PES=0.3-0.6 を得た。さらに、抵抗の温度依存性から輸送現象における電子格子結合定数 λ υ=0.14 を得た。 λ υ が λ PES よりも有意に小さいことは後方散乱が抑制されていることを示唆しており、電子構造のスピン分裂を反

P40 多孔性配位高分子と多孔性配位高分子被覆ョウ化銀ナノ粒子の合成

<u>山本 貴之</u>^a, 小林 浩和 ^{a, b}, Kosmas Prassides ^c, 北川 宏 ^{a, b} ^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

映している可能性があるという点で非常に興味深い.

^c Department of Chemistry, Durham University

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

金属イオンが有機配位子の架橋により形成される多孔性配位高分子(MOF/PCP)は、規則的なナノ空間を有する多機能材料として盛んに研究が行われている。本研究では最も古くから知られている MOF であるプルシアンブルーの類縁体 $Ag_3[B(CN)_6]$ および $A[Ag(CN)_2]_3$ を合成し、その結晶構造を調べた。

近年、MOF とナノ粒子それぞれの利点を積極的に利用し、複合材料を作製することで機能性が向上することが見出されている。本研究ではヨウ化銀に着目した。バルクのヨウ化銀は常温ではイオン伝導性に乏しい β /γ相として安定に存在しているが、147 $^{\circ}$ C以上の高温では $^{\circ}$ 4相に構造相転移し、1 S cm $^{\circ}$ 5を超える非常に高い銀イオン伝導性を発現する。しかしながら、 $^{\circ}$ 4相は 147 $^{\circ}$ C以上の高温でしか存在できず、実用化には大きな課題となっている。一方、有機ポリマーを保護剤として用いてヨウ化銀を 10 nm 程度までナノサイズ化することで $^{\circ}$ 4相が室温付近まで安定化することがわかってきた。しかし、これまでに数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子の報告例はなく、この粒径範囲での相挙動は明らかになっていない。本研究では MOF で被覆することにより数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子を作製し、ナノサイズ化が物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。



^b JST-CREST

P41 金属ナノ粒子/多孔性配位高分子複合物質の 新規作製法とその物性

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

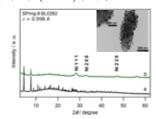
"京大院理, bJST-CREST, c九大 CMS, d阪府大院理, c九大院工

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

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

【実験と結果】前駆体として Ni イオンを含む MOF, Ni₂(dhtp)(H₄dhtp = dihydroxyterephthalic acid)を用い、真空下で加熱して熱分解反応により複合化を行った. 粉末 X 線回折(XRD)測定により、得られた複合体の構造を調べたところ、Ni₂(dhtp)と Ni ナノ粒子の両方に由来する回折パターンが観測された(図). 透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査

型透過電子顕微鏡(STEM)観察およびエネルギー分散型 X 線分光(EDX)により、粒径 $2\sim5$ nm 程度の Ni ナノ粒子が MOF の内部に高分散化していることがわかった. さらに、加熱温度や時間によって Ni ナノ粒子のサイズや Ni ナノ粒子と MOF の組成比を制御できることが明らかとなった。また磁化率測定から、得られた複合体は Ni のナノ粒子に特徴的な磁性を有することがわかった。当日は詳細な物性について議論する.



Ni ナノ粒子/MOF 複合体の XRD パターン ((a)Ni₂(dhtp), (b)Ni ナノ粒子/MOF 複合体)と TEM 像

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

<u>橋口 良太</u>, 大坪 主弥, 北川 宏 京都大学 理学研究科 化学専攻

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

一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体, MX-chain は遷移金属イオンがハロゲンにより架橋され交互に並んだ一次元構造をしている金属錯体である. 近年では2本鎖 MX-ladder, 4本鎖 MX-tube などの一次元,二次元,三次

元の境界領域(次元交差領域)にある MX 型金属錯体が合成され、その特異な電子状態が注目を集めている. しかし現在までに合成されている次元交差領域の MX 型金属錯体は Pt 錯体のみでありスピンを持たない.

今回我々は次元交差領域の MX 型金属錯体にスピンを導入し新奇の磁気物性を探索することを目的として、Ni を用いた 2 本鎖 MX-ladder の構築を目指し研究を行った. 現在まで

に出発物質の溶液に Br_2 を拡散させることで,2 本鎖 MX-ladder の基盤となる 2 種類の新規のニッケルニ核 錯 体, [(dien)Ni(H_2O)2]2(azpy) Br_4 (dien: diethylenetriamine,azpy: 4,4'-azopyridine,

図 1) と $[(dien)NiBr(H_2O)]_2(ppda)Br_4$ (ppda: p-phenylenediamine, 図 2)の合成に成功した. 今回はこれらのニッケル二核錯体の合成と,これらを鋳型とした 2 本鎖 <math>MX-ladder 合成の展望について紹介する.



図 1 [(dien)Ni(H₂O)₂]₂(azpy)Br₄の構造

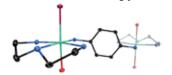


図 2 [(dien)NiBr(H₂O)]₂(ppda)Br₄の構造

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

<u>原口 知之</u>^a, 大坪 主弥 ^{a,b}, 坂田 修身 ^c, 藤原 明比古 ^d, 北川 宏 ^{a,b} ^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^b JST-CREST, ^c NIMS/SPring-8, ^d JASRI/SPring-8



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

多孔性配位高分子はゲスト分子の吸脱着などの様々な物性を示すことが知られ、基板上に薄膜として構築することで吸蔵や触媒といった複数の機能を集積させた新規材料の開発が期待されている。これまでに我々は、三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子: $Fe(pz)M(CN)_4$ (pz=pyrazine; M=Ni, Pd, Pt)について、結晶配向性のナノ薄膜を金基板上に構築することに成功している[1]. 今回我々は、種々のゲスト分子を対象に吸着挙動

と構造変化について検討した. Fe(pz)Ni(CN)4 膜について、水晶発振マイクロバランス測定から得られた重量変化を各ゲスト分子の相対圧に対してプロットすることで図に示す吸着等温線を得た. 比較的分子サイズが小さい EtOH, MeCN, H₂O では可逆的な分子の吸脱着が観測され, EtOH については幅広なヒステリシスが観測された. 一方で、これら 3 種のゲスト分子よりも分子サイズの大きなベンゼンとトルエンでは吸着がほとんど観測されず、分子サイズに応じた吸着の選択性が発現していることが示唆された. 構造変化を含めた詳細は当日報告する.

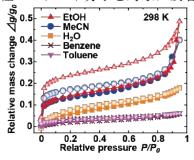


図 Fe(pz)Ni(CN)4 膜の吸着等温線 中塗りは吸着過程,白抜きは脱離過程

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

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

出倉駿^a, 小林浩和^{a,b}, 池田龍一^{a,b}, 前里光彦^a,

Lahcène Ouahab^c, 北川宏 ^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室、^bJST-CREST、

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

Université de Rennes 1

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

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



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

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

a京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室、bJST-CREST,

°長岡技術科学大学 工学部, dNHMFL

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

(DIETSe) $_2$ MX $_4$ [M = Ga, Fe; X = Br, Cl]は、同形構造を有する擬一次元有機導体であり、 π 電子のスピン密度波(SDW)不安定性に加えて、M = Fe の場合には、dスピンの反強磁性 (AF) 秩序が共存する系である.これまでに、M = Fe のハロゲン混晶系(DIETSe) $_2$ FeBr $_4$ xCl $_4$ ($_1$ -x)において、Br 濃度が増加するにつれ、SDW 転移が抑制され、AF 転移温度が上昇することから、Br の増加が π 電子系の2次元性、 π -d相互作用の増大に対応することが明らかとなった。今回、我々は、磁場強度や圧力、温度などをパラメータとして混晶の電子状態について詳細に調べる目的で、FeCl $_4$ 塩と FeBr $_4$ 塩の中間の電子状態にあると考えられる FeBr $_2$ Cl $_2$ 塩と、新たに合成した非磁性対照物質の GaBr $_2$ Cl $_2$ 塩を用いて、45 T までの強磁場物性測定を行った。その結果、両混晶で、約 4 kbar の圧力下、磁場誘起SDW (FISDW) 転移を観測した。さらに、GaBr $_2$ Cl $_2$ 塩では、磁気量子振動が観測され、30 K においても振動が明瞭に見られたことから、この系が非常に小さな有効質量を有することが示唆された。また、FeBr $_2$ Cl $_2$ 塩において、1 K 以下の低温で磁気抵抗、磁気トルクに、混晶特有のヒステリシス現象を見出しており、当日、併せて議論する予定である。

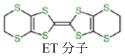
<u>平松 孝章</u> a , 佐藤 健治 b , 清水 康弘 b , 吉田 誠 c , 瀧川 仁 c ,前里 光 $^{\circ}$, 大塚 晃弘 $^{\circ}$, 矢持 秀起 $^{\circ}$, 吉田 幸大 a , 齋藤 軍治 a

^a名城大学 農学部, ^b名古屋大学 理学研究科, ^c東京大学 物性研究所, ^d京都大学 理学研究科, ^c京都大学 低温物質科学研究センター

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

 κ (ET)₂Cu₂(CN)₃ は、32 mK まで磁気秩序化を示さず量子スピン液体の有力な候補の一つである[1]. この錯体では ET 二量体が S=1/2 のスピンを持つ三角格子を形成している. 格子点間の移動





積分は t と t の二種があるがスピンフラストレーションの目安となる t '/t は 1.09 と正三角形格子に近い状態にある。また電子相関の目安となるオンサイトクーロン相互作用とバンド幅の比,UW は 0.93 であった。

P47 コロネンを用いた等方的3次元π伝導体の開発

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

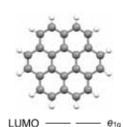
^a名城大学 農学部, ^b京都大学 理学研究科, ^c金沢大学 理工研究域, d名古屋大学 工学研究科, ^c岡山大学 理学部附属界面科学研究施設, f京都大学 低温物質科学研究センター

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

グラフェンの部分構造である D_{6h} 対称コロネン(Cor)は、BCS型高温超伝導が期待される軌道縮重系平面 π 分子である(図 1). その陰イオンラジカル固体は超伝導体 $K_3(\text{Cor}^3)$ を含め数種報告されているが、陽イオンラジカル固体の報告例はない. 本交流会では、 O_h 対称クラスター陰イオン $Mo_6X_{14}^{2-}$ (X: Cl, Br)を用いた電解酸化法により得た初の陽イオンラジカル固体($Cor^{2/3+}$) $_3Mo_6X_{14}$ の結晶構造、分子回転挙動、電荷状態、電子物性について報告する.

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





HOMO # # e2u

図 1 コロネンの分子 構造ならびに分子軌道

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

P48 3 回対称性を利用した有機導電材料の設計と合成

<u>中野 義明 ^a, 髙橋 佑輔 ^b, 矢持 秀起 ^a, 内田 太郎 ^c, 大澤 雅俊 ^c ^a京都大学 低温物質科学研究センター</u>

- b 京都大学大学院 理学研究科 化学専攻
- °北海道大学 触媒化学研究センター

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

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

本研究では、新規有機導電材料として3回対称性分子1、2を設計した. TP-EDTTの錯体では、TP-EDTT分子同士が積層方向、分子短軸方向に加えて、チオピラン環の硫黄原子を介して分子長軸方向にも相互作用できるという知見が得られており、この性質を利用することにより次元性の向上が期待される. 分子1についてB3LYP法による解析を行なったところ、中性状態においてHOMOとLUMOが2重縮退していた. またトリカチオン1³+は、基底四重項状態であり、3つのSOMOが擬縮退状態となっていることが分かった. 当日は、分子





$$S \longrightarrow S \longrightarrow S$$

TP-EDTT

EDO-TTF

1に加えて、特異な相転移を示す有機導電材料であるEDO-TTFの骨格を有する分子2の合成と分子軌道計算の結果について報告する予定である.

結晶性向上のための電解条件検討により得られた新規結晶

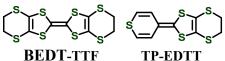
石川 学 a, 中野 義明 a, 大塚 晃弘 a, 矢持 秀起 a

^a京都大学 低温物質科学研究センター

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

有機導電体となるラジカル塩の作製方法として, 導電性成分分子の溶液を電気分解する電解結晶成 長法が用いられている. 図 1 の様に、共通した部 分構造を持つ平面形 π 共役系を持つ電子ドナー, BEDT-TTF および TP-EDTT について、それぞれ 4 面体形陰イオンである CoBr₄²-および ReO₄-との陽



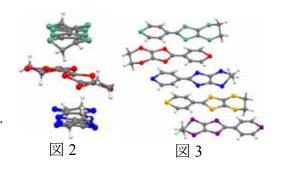


TP-EDTT

図1 用いたドナー分子

イオンラジカル塩が得られていた.これらの既知化合物の結晶構造解析の精度向上のため, より結晶性の高い試料が得られる電解条件の検討を行っていた所、予期しない新規結晶が 得られた、そこで今回、新規結晶が成長した条件および新規化合物の結晶構造について報

告する. 新規結晶(BEDT-TTF)₂CoBr₄ 中では, 図 2 の様に BEDT-TTF の分子長軸が互いにねじれ た積層カラム構造が観測された. また, 新規結 晶(TP-EDTT)₅(ReO₄)₂(C₂H₅OH)中では,図3の様 にドナーの head-to-tail 型と head-to-head 型の積 層形態が混在したカラム構造が形成されていた. 図2および図3において、結晶学的に独立なド ナーの硫黄原子を色分けして示してある.



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

矢持 秀起

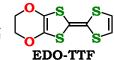
京都大学 低温物質科学研究センター

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

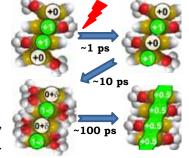
(EDO-TTF),PF6中で EDO-TTF は分子面を重ね合わせた積層構造を形成している.この錯 体は 270 K で 3 種の機構の共同による特異な金属-絶縁体転移を起こす. 高温(金属)相では

総ての EDO-TTF 分子が+0.5 価の電荷を持ちほぼ平面的な形状を示すが、低温相ではほぼ 電荷を持たない湾曲した形状の分子とほぼ+1 価に帯電した平面的なも のが共存し[0110]型の電荷秩序が形成されている.この低温相に時間幅

0.1 ps のレーザーパルス光を照射し、時間分解分光法による測定を行う



と、時間的に位置が揺らぐ[0101]型の電荷秩序を持つ準安定 状態が生成し, その後, 均一な電荷分布を持つ高温相と同等 な状態に至る事が判った(右模式図参照).[1] 一方, 時間分解 電子線回折法を用いてこの光誘起過程を追跡すると、平面的 な EDO-TTF の並進が起きた後に湾曲分子の平坦化が起きる ことが判った.[2] 本発表では、これら発表者所属グループと 東京工大, Toronto 大,名城大の共同研究によって解析された, 光誘起過程での電子状態と結晶構造の変化の詳細を紹介する.



[1] N. Fukazawa et al., J. Phys. Chem. C, 116(9), 5892-5899 (2012). [2] M. Gao et al., *Nature*, **496**(7445), 343-346 (2013).

図 光照射による標題錯体 中のドナー分子上の電荷 分布様式の時間変化.

P51 水の拡散強調信号による脳の機能的 MRI (DfMRI)

麻生 俊彦, 福山 秀直

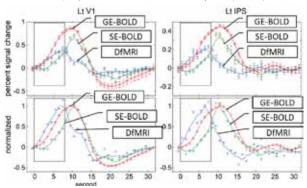
京都大学 医学研究科 附属 脳機能総合研究センター

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

現行の MRI 装置は、水分子の水素の原子核に起こる核磁気共鳴現象を利用しており、水の画像化ということができる. 脳の働きを観察する手段として、す

でにいくつかの機能的 MRI 法があるが、いずれも血液に含まれる水分子が主なターゲットであり、ニューロンの活動そのものではなく代謝現象を測定する間接的なものにすぎなかった。このため細胞代謝や血管の応答性といった介在機構に由来する個体間や部位間でのばらつきが大きく、電気生理などの直接的な手法と同列には扱われていない。例えば最もポピュラーな BOLD 法では、信号変化が最も高くなる部位は脳組織ではなく静脈であることが知られている。そこで我々は拡散強調画像を用いた機能的 MRI の開発研究を行った。これは神経活動に伴って即座に起こる細胞の形態的な変化をターゲットとし、実際に従来法

よりも早い信号変化として脳活動を検出しえた(図は視覚野と頭頂葉の応答.下段は振幅を正規化).こうした微細な形態変化は光学的な手法ですでに知られており、我々の観察は、拡散強調画像法が水のブラウン運動を通して一時的な脳虚血など軽微な病変に極めて鋭敏であるという経験的な知見とよく一致した.



P52 ヒトの随意運動を開始する意思の脳機構

松橋 眞生 a, 文室 知之 b, 美馬 達哉 a, 福山秀直 a

*京都大学 医学研究科附属脳機能総合研究センター

^b京都大学 医学研究科でんかん・運動異常生理学講座

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

【目的】ヒトの随意運動意思の認識に関わる脳部位を明らかにする.

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

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

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

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

趙 賢南 a, 川本 純 a, 栗原 達夫 a

^a京都大学 化学研究所 分子微生物科学研究領域

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

南極海水より単離されたグラム陰性細菌 Shewanella livingstonensis Ac10

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

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

<u>杉浦 美和</u>^a, 水谷 彩乃^a, 川本 純 ^a, 栗原 達夫 ^a 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

ている可能性が示された.

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

高度不飽和脂肪酸の一種であるエイコサペンタエン酸 (EPA) は、細菌からヒトに至る



P55 長鎖多価不飽和脂肪酸による血管内皮細胞の制御

<u>佐藤 智</u>^a, 朴貞河 ^a, 山浦貴之 ^b, 川本純 ^b, 栗原達夫 ^b 京都大学 ^a 低温物質科学研究センター, ^b化学研究所

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

ことを計画している.

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